Les réactions d'oxydation en milieu homogène

Des alternatives durables aux catalyseurs à base de palladium

Naba ABUHAFEZ, Inderpal YADAV[a] et Rafael GRAMAGE-DORIA[b]

Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, CNRS, Université de Rennes.
✉ rafael.gramage-doria@univ-rennes.fr
[a] https://orcid.org/0000-0001-7145-493X ; [b] https://orcid.org/0000-0002-0961-4530

Résumé L'oxydation des oléfines en composés carbonylés, communément désignée sous le nom de réaction de Wacker, constitue une transformation clé pour l'accès à de nombreux produits et intermédiaires à forte valeur ajoutée. Historiquement, cette réaction repose sur l'utilisation de catalyseurs à base de palladium. Or la très faible abondance de ce métal dans la croûte terrestre, son coût élevé et les enjeux géopolitiques associés à son extraction motivent aujourd'hui la recherche d'alternatives plus durables. Cet article propose un panorama des développements récents visant à substituer le palladium par des catalyseurs à base de fer et de cobalt, métaux plus abondants et économiquement plus accessibles.

Mots-clés **Oxydation, palladium, fer, cobalt, porphyrine.**

Abstract **Oxidation reactions in a homogeneous medium: sustainable alternatives to palladium-based catalysts**
The oxidation of olefins to carbonyl compounds, commonly referred to as the Wacker reaction, represents a key transformation for accessing numerous high-value products and intermediates. Historically, this reaction has relied on palladium-based catalysts. However, the extremely low abundance of palladium in the Earth's crust, its high cost, and the geopolitical issues associated with its extraction have driven the search for more sustainable alternatives. This article provides an overview of recent developments aimed at replacing palladium with iron- and cobalt-based catalysts, which rely on more abundant and economically accessible metals.

Keywords **Oxidation, palladium, iron, cobalt, porphyrin.**

https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.520.02

La réaction de Wacker catalysée par le palladium : origines et développements

L'oxydation de matières premières issues de l'industrie pétrochimique demeure l'un des procédés les plus importants pour la valorisation initiale de substrats très faiblement fonctionnalisés. Dans ce contexte, l'introduction de fonctions carbonylées dans les oléfines constitue une stratégie centrale, les cétones et les aldéhydes représentant des plateformes chimiques privilégiées pour l'élaboration de produits et d'intermédiaires à plus forte valeur ajoutée [1]. À titre d'exemple, les réactions d'hydroformylation ou de carbonylation catalysées par des complexes de cobalt, de palladium ou de rhodium conduisent à des composés carbonylés comportant un atome de carbone supplémentaire par rapport à l'oléfine de départ [2]. À l'inverse, le procédé de Wacker, catalysé par le palladium, permet l'oxydation des oléfines sans modification du nombre d'atomes de carbone du substrat initial.

L'oxydation de type Wacker des oléfines a été développée dans les années 1950 par des chimistes de la société allemande Wacker Chemie (*figure 1*) [3]. Le schéma réactionnel repose sur l'association de réactifs simples, tels que l'eau et le dioxygène, réagissant avec une oléfine en présence de quantités catalytiques d'un complexe de palladium et d'un co-catalyseur à base de cuivre [4]. D'un point de vue mécanistique, la réaction suit un cycle catalytique Pd(II)/Pd(0), dans lequel l'eau intervient comme nucléophile, tandis que le cuivre et le dioxygène assurent la réoxydation du palladium, permettant ainsi la fermeture du cycle catalytique et la réalisation de multiples tours catalytiques. À l'échelle industrielle, cette réaction est

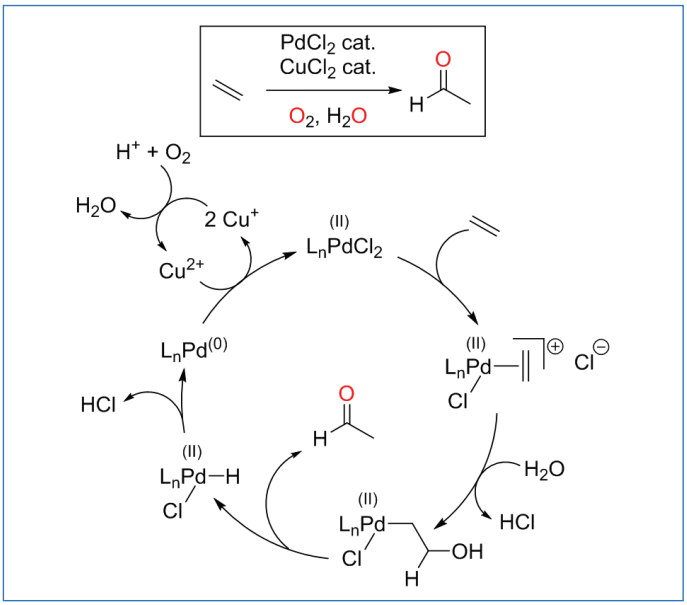


Figure 1 - Oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde catalysée par le palladium, développée dans les années 1950 par Wacker Chemie, et mécanisme réactionnel associé reposant sur des transferts à deux électrons. L = H_2O et/ou Cl^-, cat. : quantité catalytique.

mise en œuvre à très grande échelle pour l'oxydation de l'éthylène, l'oléfine la plus simple, en acétaldéhyde, ce dernier constituant une plateforme chimique majeure. L'acétaldéhyde est notamment un précurseur de l'acide acétique (vinaigre) et un intermédiaire clé pour la production de plastiques, peintures, résines, revêtements, ainsi que de parfums, fragrances et médicaments.

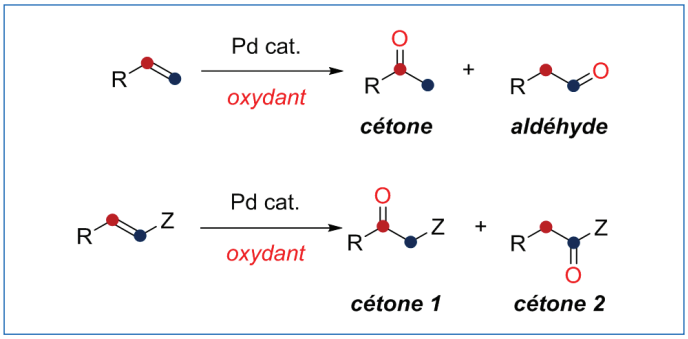


Figure 2 - Considérations de sélectivité lors de l'emploi d'oléfines non symétriques dans les réactions palladocatalysées de type Wacker. cat. : quantité catalytique.

Cependant, l'utilisation d'oléfines plus complexes peut conduire à plusieurs produits, selon le site d'attaque nucléophile de l'eau sur l'oléfine (*figure 2*) [5]. Par exemple, les oléfines terminales peuvent donner des mélanges de cétones, résultant de la sélectivité dite Markovnikov, et d'aldéhydes, issus d'une sélectivité anti-Markovnikov. Aujourd'hui, plusieurs méthodologies permettent d'ajuster précisément la régiosélectivité de la réaction, par l'emploi de ligands spécifiques fixés au palladium, ainsi que par l'utilisation d'additifs favorisant (ou inhibant) l'une ou l'autre des trajectoires réactionnelles. Cette approche est particulièrement pertinente pour l'industrie des produits fins, afin de préparer des cétones prochirales pouvant être transformées en alcools ou amines chiraux selon des protocoles bien établis. Dans le cas des oléfines internes, deux cétones différentes (cétone 1 et cétone 2, *figure 2*) peuvent être obtenues si le substrat de départ n'est pas symétrique. Pour ces composés, la différence de contraintes stériques et électroniques entre les atomes de carbone de l'oléfine est quasi négligeable, ce qui fait du contrôle de la régiosélectivité un défi majeur dans ce domaine.

Bien que les oxydations de type Wacker catalysées par le palladium soient largement mises en œuvre à la fois dans l'industrie et dans les laboratoires académiques, l'utilisation de complexes de palladium comme catalyseur soulève des questions quant à la durabilité de ces procédés [6]. Il convient de rappeler que le palladium est extrait de mines *via* des procédés électrochimiques très énergivores, et que sa répartition géographique sur la planète engendre d'importants enjeux géopolitiques. De plus, la faible abondance de ce métal dans la croûte terrestre (0,015 ppm) contribue à son coût élevé, le rendant difficilement accessible à moyen ou long terme. D'un point de vue pratique, les oxydations de type Wacker catalysées par le palladium nécessitent des pressions élevées d'oxygène sous conditions acides, ce qui pose à la fois des problèmes de sécurité et une faible tolérance aux groupes fonctionnels lorsque les oléfines contiennent d'autres motifs chimiques utiles. Par conséquent, d'un point de vue chimie verte et économique, il apparaît tout à fait pertinent de remplacer les catalyseurs à base de palladium par des systèmes issus de métaux abondants et abordables.

Contributions pionnières avec des catalyseurs à base de fer : oxydation des oléfines en aldéhydes

À cet égard, les complexes de fer semblent adaptés pour remplacer le palladium, car le fer est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 56 300 ppm, soit sept ordres de grandeur de plus que le palladium. Cela se traduit par plus d'un milliard de tonnes de fer extraites chaque année, seulement

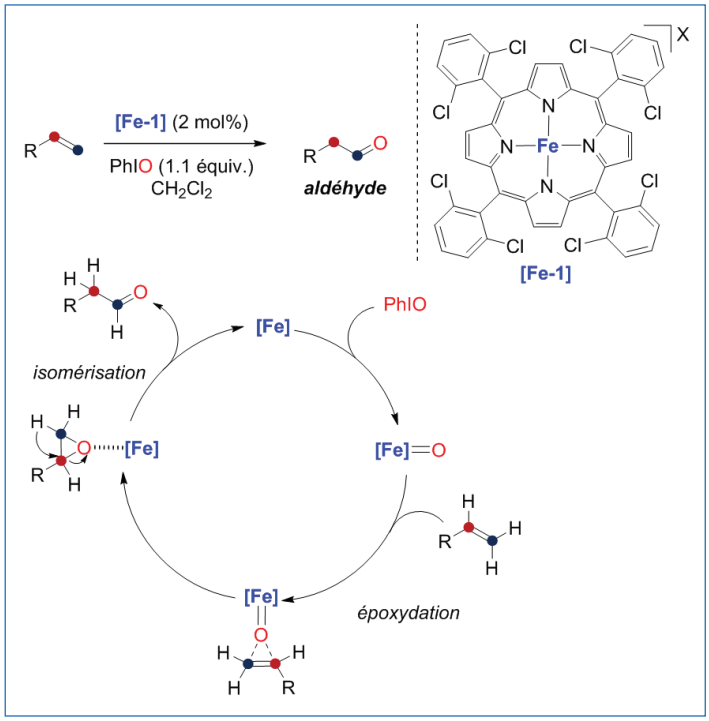


Figure 3 - Premiers exemples d'oxydation de type Wacker des oléfines en aldéhydes catalysée par le fer et considérations mécanistiques expliquant la sélectivité anti-Markovnikov observée. X : anion faiblement coordinant (BArF, OTf, BF_4, PF_6 ou SbF_6).

devancées par le carbone. Cependant, rendre les catalyseurs à base de fer efficaces pour l'oxydation des oléfines n'a été accompli que relativement récemment, en 2011, par le laboratoire de Chi-Ming Che à Shanghai [7]. À cette fin, ils ont développé une série de complexes de fer(III) basés sur des ligands porphyrines (**Fe-1**, *figure 3*). Ces complexes se sont révélés être de puissants catalyseurs pour l'oxydation des oléfines terminales, qu'elles soient aromatiques ou aliphatiques, en aldéhydes correspondants, avec une sélectivité anti-Markovnikov. Les réactions catalytiques nécessitaient la présence de l'iodosobenzène (PhIO) en quantité stœchiométrique comme source d'oxygène pour le produit final, ce qui constitue un oxydant plus puissant comparé à l'eau ou au dioxygène utilisés dans l'oxydation classique de Wacker catalysée par le palladium. D'un point de vue mécanistique, les oxydations anti-Markovnikov catalysées par le fer se déroulent *via* la formation initiale d'espèces fer(IV)-oxo, qui réagissent avec l'oléfine pour donner l'époxyde, lequel subit ensuite une isomérisation pour former l'aldéhyde. Une nouvelle génération de catalyseurs fer-porphyrine a permis l'utilisation de H_2O_2, plus doux que le PhIO, mais uniquement avec des oléfines aromatiques plus réactives, telles que les dérivés du styrène [8].

D'autres études ont montré que d'autres complexes de fer pouvaient également convenir à de tels procédés. Notamment, les catalyseurs enzymatiques de type hème, développés par évolution dirigée par le groupe de Frances A. Arnold, ont montré une excellente sélectivité anti-Markovnikov avec des nombres de turnover très élevés, bien que le mécanisme réactionnel suive une voie différente, dont la discussion dépasse le cadre de cette contribution [9].

Développement de catalyseurs à base de fer pour l'oxydation sélective des oléfines en cétones

Les systèmes catalytiques à base de fer permettant une sélectivité de type Markovnikov, c'est-à-dire la formation de

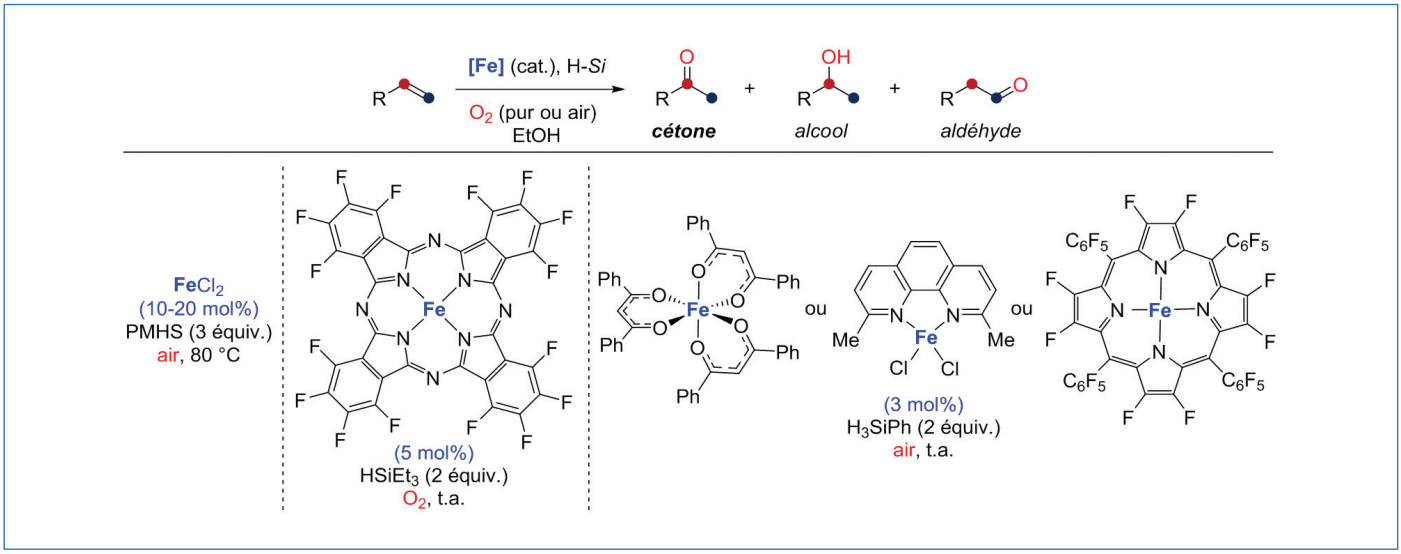


Figure 4 - Exemples d'oxydation de type Wacker des oléfines en cétones catalysée par des complexes à base de fer. t.a. : température ambiante, H-*Si* : hydrosilane.

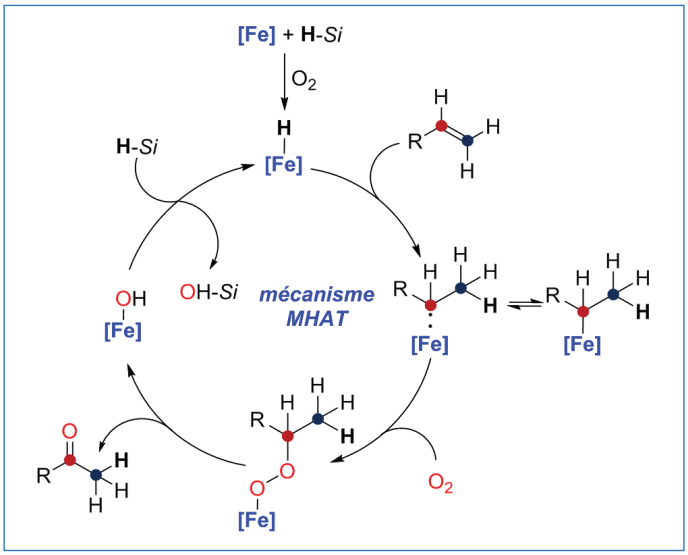


Figure 5 - Considérations mécanistiques expliquant la sélectivité Markovnikov observée lors de l'oxydation de type Wacker des oléfines en cétones catalysée par des complexes à base de fer. MHAT : transfert d'atome d'hydrogène métal-hydrure (« *metal-hydride hydrogen atom transfer* »).

cétones à partir d'oléfines terminales, sont restés longtemps inaccessibles jusqu'à récemment (*figure 4*). En 2017, Wei Han et ses collaborateurs ont montré qu'un simple sel de $FeCl_2$ pouvait agir comme catalyseur pour cette transformation en présence d'air, à haute température, dans un solvant éthanol [10]. Il est important de noter que la réaction nécessitait l'utilisation d'un hydrosilane dont l'atome d'hydrogène était incorporé dans le carbone terminal de la double liaison, tandis que l'oxygène provenant de l'air se retrouvait sur le carbone interne [11]. Cette vision simplifiée est mieux décrite d'un point de vue mécanistique par la formation initiale d'espèces fer(III)-hydrure qui réagissent avec l'oléfine (étape déterminante de la sélectivité Markovnikov), conduisant à la formation d'espèces fer(III)-alkyle *via* un transfert d'atome d'hydrogène métal-hydrure. La présence de dioxygène favorise la formation d'espèces fer-alkyl-peroxo, qui se réarrangent ensuite pour former la cétone méthylique correspondante et générer des espèces fer(III)-hydroxo. Ces dernières réagissent avec l'hydrosilane pour régénérer l'espèce fer(III)-hydrure catalytiquement active (*figure 5*). Han et ses collaborateurs ont démontré que ces réactions étaient compatibles avec un grand nombre de groupes fonctionnels différents présents sur l'oléfine, y compris des produits naturels. Le groupe de Knölker a montré dans une série de travaux que la réactivité du catalyseur à base de fer pouvait être finement modulée par la nature du ligand associé. Cela a permis de réduire la charge en catalyseur de 10-20 mol% à 3-5 mol% en utilisant respectivement des ligands fluorés de type phtalocyanine ou porphyrine, la néocuproïne ou le dibenzoylméthanate [12-14]. Il est également important de souligner que les oxydations, y compris pour les oléfines internes, pouvaient être réalisées dans des conditions douces, à température ambiante. Des expérimentations poussées visant à étudier le mécanisme réactionnel ont été menées, notamment des réactions utilisant des hydrosilanes et du dioxygène isotopiquement marqués, ainsi que des analyses ESI-MS et par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe, démontrant sans ambiguïté le rôle des réactifs et la nature des espèces de fer [11]. Cependant, une formation non négligeable de sous-produits alcool et aldéhyde a été observée dans plusieurs cas. Dans tous ces exemples, les réactions avec des oléfines aliphatiques présentaient des conversions plus faibles que celles avec des oléfines aromatiques.

Dans ce contexte, nos laboratoires ont développé un catalyseur de type porphyrine de fer relativement simple (**Fe-2**, *figure 6*) comportant quatre unités acide carboxylique en périphérie, destinées à augmenter la solubilité du catalyseur dans les milieux alcooliques [15]. De plus, ces fonctionnalités périphériques offrent un environnement électronique approprié pour le centre ferreux, ce qui nous a permis d'observer de manière transitoire des espèces fer-hydrure pertinentes pour la catalyse par spectroscopie RMN. Grâce à ce système, des conversions complètes et une sélectivité remarquable vers la formation de cétones ont été obtenues non seulement pour des substrats aromatiques utiles, mais aussi pour des oléfines aliphatiques et allyliques plus difficiles, y compris l'oléate de méthyle, composé dérivé de la biomasse. Avec ce catalyseur, il a été possible de réduire encore la charge catalytique jusqu'à 1 ppm, conduisant à des nombres de turnovers proches de 200 000 à 50 °C, avec une fréquence de 74 turnovers par heure. Le catalyseur de fer étant très réactif, les réactions pouvaient même être réalisées dans un bain de glace (0 °C). De plus, grâce à un traitement acide/base en fin de réaction, il a été possible de récupérer et de réutiliser le catalyseur

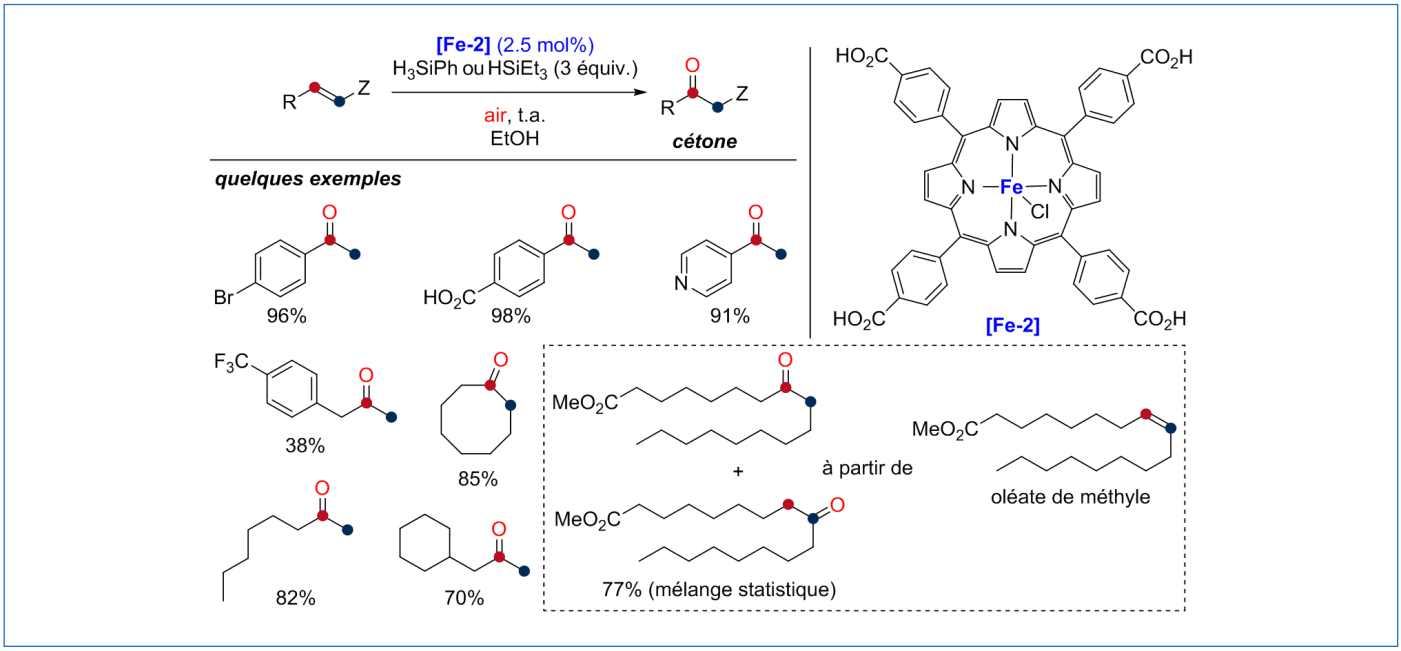


Figure 6 - Oxydation de type Wacker des oléfines en cétones avec la porphyrine de fer **Fe-2**. t.a. : température ambiante.

sur deux cycles. L'ajout de l'hydrosilane en dernier au mélange réactionnel permet une réduction notable de la formation de sous-produits. Il est intéressant de noter que d'autres groupes de recherche ont réussi à encapsuler ce type de catalyseur fer-porphyrine dans des cyclodextrines afin de réaliser ces oxydations dans des conditions de broyage mécanique [16]. Cette approche mécanochimique constitue une alternative encore plus durable aux procédés en batch, conduisant à une réactivité accrue et à une réduction du temps de réaction.

L'essor et les perspectives des catalyseurs au cobalt pour l'oxydation sélective des oléfines en cétones

Un problème fondamental lors de l'utilisation de complexes fer-porphyrine comme catalyseurs réside dans leur forte tendance à se dimériser en présence d'oxygène [17]. L'emploi d'hydrosilanes relativement réactifs tels que $PhSiH_3$ permet de cliver ces espèces di-fer μ-oxo indésirables, conduisant à des complexes mononucléaires catalytiquement actifs. Une alternative au fer est le cobalt, car (1) il est compatible avec les mécanismes MHAT [18], (2) les espèces di-cobalt μ-oxo sont à ce jour inconnues [17], et (3) les groupes de Drago et Matsushita ont montré, indépendamment, au début des années 1980 et 1990, respectivement, que certains complexes de cobalt catalysent l'oxydation des oléfines en cétones, mais de manière non sélective [19,20].

Fort de ces considérations et de la connaissance approfondie acquise en catalyse par le fer, nos laboratoires ont constaté qu'un simple complexe cobalt-tétraphénylporphyrine (**CoTPP**, *figure 7*) présentait une excellente réactivité et sélectivité pour l'oxydation de type Wacker des oléfines terminales en dérivés de cétones méthyliques [21]. Les réactions se déroulaient en présence d'air et en utilisant un hydrosilane plus doux, à savoir Et_3SiH, dans des conditions stœchiométriques atomiquement efficaces, avec des temps de réaction courts (< 1 h) et une faible charge catalytique de 1 mol%. Cela correspond à une fréquence initiale de 864 turnovers par heure, soit près de douze fois plus que pour le catalyseur de fer le plus puissant. Il est important de noter qu'en utilisant seulement 0,001 mol% de catalyseur cobalt, des nombres de turnovers d'environ

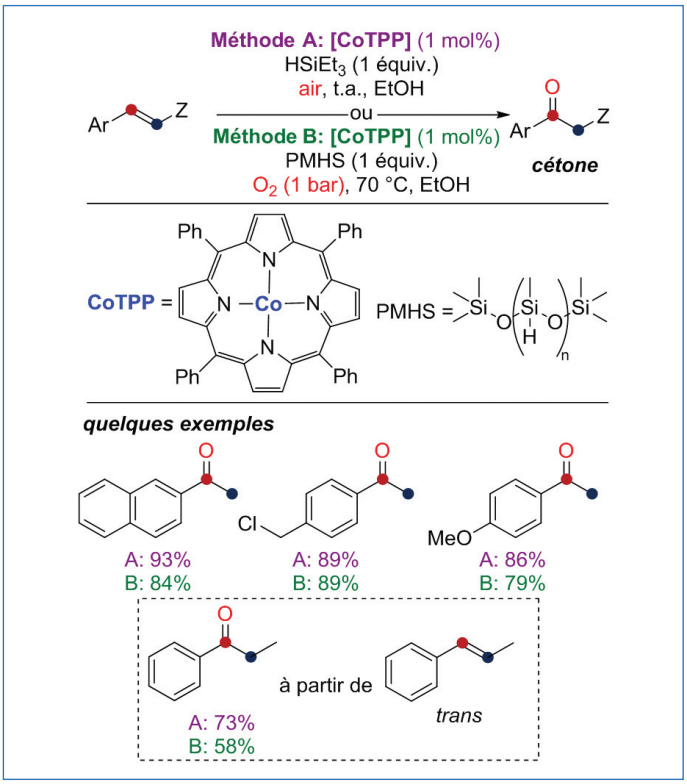


Figure 7 - Oxydation de type Wacker des oléfines en cétones catalysée par la porphyrine de cobalt **CoTPP**. t.a. : température ambiante.

6 000 ont été obtenus. Concernant l'étendue des substrats, les oléfines aliphatiques n'étaient pas compatibles, tandis que des dérivés du styrène portant des groupes complémentaires à ceux testés avec les catalyseurs de fer étaient tolérés. Il a également été possible d'utiliser l'hydrosilane le moins cher possible, le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) – un déchet chimique de l'industrie du silicium –, en présence d'une atmosphère pure de O_2 (1 bar) à des températures plus élevées (70 °C) [22]. Toutefois, les quantités de sous-produits alcooliques ont malheureusement augmenté de 1 % jusqu'à 20 % dans certains cas, révélant une voie compétitive d'hydration type Mukaiyama.

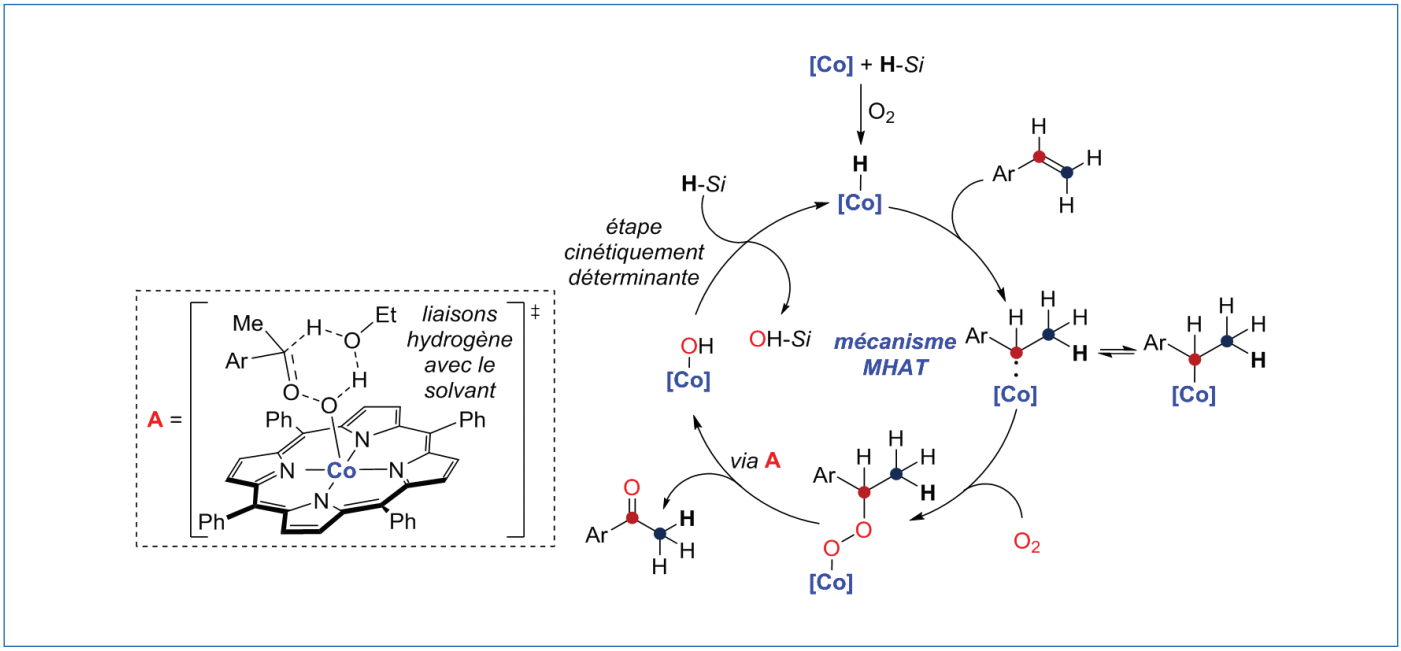


Figure 8 - Considérations mécanistiques expliquant la sélectivité Markovnikov observée lors de l'oxydation de type Wacker des oléfines en cétones catalysée par le cobalt. MHAT : transfert d'atome d'hydrogène métal-hydrure (« *metal-hydride hydrogen atom transfer* »).

Le fait que les oléfines contenant de la pyridine soient non réactives, associé à des études mécanistiques approfondies (cinétique, UV-vis) et à des expériences de contrôle, soutient fortement un mécanisme réactionnel similaire à celui présenté pour le fer, dans lequel la dernière étape du cycle catalytique – la régénération du catalyseur, passant des espèces cobalt-hydroxo au cobalt-hydrure par réaction avec l'hydrosilane – constitue l'étape cinétiquement limitante (*figure 8*) [21]. Cette observation ainsi que la sélectivité de la réaction ont été confirmées par des calculs DFT, qui ont également révélé le rôle unique d'un réseau de liaisons hydrogène médié par l'éthanol (solvant) pour abaisser l'énergie des intermédiaires clés du cycle catalytique. Dans une contribution récente, le niveau de durabilité de ce procédé a été significativement augmenté en encapsulant ces catalyseurs cobalt-porphyrine dans des polymères, permettant de réaliser des oxydations similaires en régime hétérogène et de recycler le catalyseur polymère jusqu'à huit fois [23].

Vers un avenir plus durable et efficace pour les réactions d'oxydation catalytique

Comme résumé dans cet article, la possibilité de remplacer les catalyseurs au palladium par des catalyseurs beaucoup plus respectueux de l'environnement, à base de fer et de cobalt, est aujourd'hui une réalité. Cela pourrait transformer la manière dont les matériaux contenant des groupes carbonyle sont préparés au quotidien dans les laboratoires et ouvrir la voie à un changement de paradigme dans la production industrielle de cétones et d'aldéhydes, tels que l'acétaldéhyde ou l'acétone, produits chaque année à l'échelle de plusieurs millions de tonnes. Ces développements, qui pourraient trouver des applications à court ou moyen terme, ont été rendus possibles grâce à la compréhension fondamentale du fonctionnement des catalyseurs métalliques, permettant de concevoir de manière rationnelle des systèmes catalytiques supérieurs. La conception de nouveaux ligands et la mise en œuvre de systèmes hétérogènes devraient ouvrir la voie à la découverte de catalyseurs plus puissants à base de métaux de transition de la première série, capables de réaliser l'oxydation catalytique durable des oléfines en produits carbonylés à forte valeur ajoutée.

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié d'un support financier du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), de CNRS Innovation (projet pré-maturation), de l'Université de Rennes, de la Région Bretagne (ARED 2020 No. 1715) et du Collège de France (PAUSE, pour le doctorat de Naba Abuhafez).

Les auteurs remercient Jonathan Trouvé, ancien doctorant, Khalil Youssef et Sitthichok Kasemthaveechok, anciens étudiants de master, qui avaient démarré cette thématique au laboratoire.

[1] F. Shi, H. Wang, X. Dai (eds), *Carbonyl Compounds: Reactants, Catalysts and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, **2021**.

[2] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Applied hydroformylation, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, p. 5675-732, https://doi.org/10.1021/cr3001803

[3] J. Smidt *et al.*, Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd, *Angew. Chem.*, **1959**, *71*, p. 176-82, https://doi.org/10.1002/ange.19590710503

[4] J. A. Keith, P. M. Henry, The mechanism of the Wacker reaction: a tale of two hydroxypalladations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 9038-49, https://doi.org/10.1002/anie.200902194

[5] J. J. Dong, W. R. Browne, B. L. Feringa, Palladium-catalyzed anti-Markovnikov oxidation of terminal alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 734-44, https://doi.org/10.1002/anie.201404856

[6] P. Rajeshwaran, J. Trouvé, K. Youssef, R. Gramage-Doria, Sustainable Wacker-type oxidations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202211016, https://doi.org/10.1002/anie.202211016

[7] G.-Q. Chen, Z.-J. Xu, C.-Y. Zhou, C.-M. Che, Selective oxidation of terminal aryl and aliphatic alkenes to aldehydes catalyzed by iron(III) porphyrins with triflate as a counter anion, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, p. 10963-65, https://doi.org/10.1039/c1cc13574k

[8] Y.-D. Du, C.-W. Tse, Z.-J. Xu, Y. Liu, C.-M. Che, [Fe^{III}(TF_4DMAP)OTf] catalysed anti-Markovnikov oxidation of terminal aryl alkenes to aldehydes and transformation of methyl aryl tertiary amines to formamides with H_2O_2 as a terminal oxidant, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 12669-72, https://doi.org/10.1039/c4cc05972g

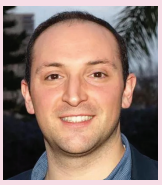
[9] S. C. Hammer *et al.*, Anti-Markovnikov alkene oxidation by metal-oxo–mediated enzyme catalysis, *Science*, **2017**, *358*, p. 215-18, https://doi.org/10.1126/science.aao1482

[10] B. Liu, F. Jin, T. Wang, X. Yuan, W. Han, Wacker-type oxidation using an iron catalyst and ambient air: application to Late-Stage oxidation of complex molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 12712-17, https://doi.org/10.1002/ange.201707006

[11] F. Puls, F. Seewald, V. Grinenko, H.-H. Klauß, H.-J. Knölker, Mechanistic studies on the hexadecafluorophthalocyanine–iron-catalyzed Wacker-type oxidation of olefins to ketones, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, p. 16776-87, https://doi.org/10.1002/chem.202102848
[12] F. Puls, H.-J. Knölker, Conversion of olefins into ketones by an iron-catalyzed Wacker-type oxidation using oxygen as the sole oxidant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 1222-26, https://doi.org/10.1002/anie.201710370
[13] F. Puls, P. Linke, O. Kataeva, H. J. Knölker, Iron-catalyzed Wacker-type oxidation of olefins at room temperature with 1,3-diketones or neocuproine as ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 14083-90, https://doi.org/10.1002/anie.202103222
[14] T. Schuh, O. Kataeva, H.-J. Knölker, μ-Oxo-bis[(octacosafluoro-*meso*-tetraphenylporphyrinato)iron(III)] – synthesis, crystal structure, and catalytic activity in oxidation reactions, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, p. 257-65, https://doi.org/10.1039/d2sc06083c
[15] J. Trouvé, K. Youssef, S. Kasemthaveechok, R. Gramage-Doria, Catalyst complexity in a highly active and selective Wacker-type Markovnikov oxidation of olefins with a bioinspired iron complex, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, p. 4421-32, https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00593
[16] C. Jiang *et al.*, Supramolecular modulation for selective mechanochemical iron-catalyzed olefin oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202413901, https://doi.org/10.1002/anie.202413901
[17] A. B. Sorokin, Recent progress on exploring μ-oxo bridged binuclear porphyrinoid complexes in catalysis and material science, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *389*, p. 141-60, https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.016
[18] S. A. Green *et al.*, The high chemofidelity of metal-catalyzed hydrogen atom transfer, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, p. 2628-40, https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00337
[19] A. Zombeck, D. E. Hamilton, R. S. Drago, Novel catalytic oxidations of terminal olefins by cobalt(II)-Schiff base complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, p. 6782-84, https://doi.org/10.1021/ja00388a051
[20] Y. Matsushita, T. Matsui, K. Sugamoto, Cobalt(II) porphyrin-catalyzed oxidation of olefins to ketones with molecular oxygen and triethylsilane in 2-propanol, *Chem. Lett.*, **1992**, p. 1381-84, https://doi.org/10.1246/cl.1992.1381
[21] N. Abuhafez, A. W. Ehlers, B. de Bruin, R. Gramage-Doria, Markovnikov-selective cobalt-catalyzed Wacker-type oxidation of styrenes into ketones under ambient conditions enabled by hydrogen bonding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202316825, https://doi.org/10.1002/anie.202316825
[22] N. Abuhafez, R. Gramage-Doria, Cobalt-catalyzed Wacker-type aerobic oxidation of olefins into ketones enabled by PMHS: giving value to a chemical waste with optimal atom-economy, *ChemCatChem*, **2024**, *16*, e202400333, https://doi.org/10.1002/cctc.202400333
[23] B. Boro *et al.*, Navigating the bio-inspired structure-function landscape: spectroscopy driven finding of hidden radical oxidation in co-porphyrinic porous organic polymer, *Small Methods*, **2026**, *10*, e01981, https://doi.org/10.1002/smtd.202501981



N. Abuhafez



R. Gramage-Doria

Ancienne doctorante à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), **Naba ABUHAFEZ** a reçu le ***Prix de thèse 2025***, et **Rafael GRAMAGE-DORIA**, chargé de recherche au CNRS à l'ISCR, a reçu le ***Prix Jeune chercheur 2024 de la division Catalyse (DivCat) de la Société Chimique de France***.

