

L'ajout de *m*CPBA a pour effet la diminution de la bande d'absorption du Fe(II) de départ. La solution passe du jaune au vert. Une bande centrée à 730 nm apparaît et augmente.

Rohde et al.^[9] ont obtenu l'espèce [Fe^{IV}(O)(TMC)(NCCH₃)]²⁺ par ajout de PhIO à une solution de [Fe^{II}(TMC)(NCCH₃)]²⁺ dans l'acétonitrile à - 40°C. L'intermédiaire présente une bande d'absorption à 820 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). D'autres intermédiaires Fe(IV)=O ont été obtenus avec des ligands de type cyclam et amino-pyridine,^[12,13] présentant chacun une bande d'absorption allant de 676 nm à 820 nm (Tableau II-1). La valeur de la bande d'absorption observée en présence de *m*CPBA est proche de celles attribuées à des espèces LFe(IV)=O dans la littérature.

Complexe	Oxydant utilisé	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Références
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(NCCH ₃)] ²⁺	PhIO	820	400	[9]
[Fe ^{IV} (O)(TMC)(CF ₃ SO ₃)] ⁺	O ₂	825	370	[14]
[Fe ^{IV} (O)(TMCS)] ²⁺	<i>m</i> CPBA	850	-	[15]
[Fe ^{IV} (O)(TPA)] ²⁺	CH ₃ CO ₃ H	724	300	[16]
[Fe ^{IV} (O)(cyclam-acetate)] ²⁺	O ₃	676	-	[17]
[Fe ^{IV} (O)(N4Py)] ²⁺	PhIO	695	400	[12]
[Fe ^{IV} (O)(Bn-tpen)] ²⁺	PhIO	739	400	[12]
[Fe ^{IV} (O)(L ₅ ³)] ²⁺	ClO ⁻	742	400	[13]
[Fe ^{IV} (O)(L ₅ ²)] ²⁺	ClO ⁻	756	300	[13]
[Fe ^{IV} (O)(TPEN)] ²⁺	<i>m</i> CPBA	730	380	[18]

Tableau II-1. Données spectroscopiques d'absorption UV-Visibles de quelques intermédiaires Fe(IV)=O décrits dans la littérature.

Des calculs TD-DFT sur le modèle [(NH₃)₅Fe^{IV}O]²⁺ effectués par Balland et al.^[13] ont montré que la bande d'absorption attendue à 600 nm est essentiellement due à une transition d-d de faible intensité. Les calculs effectués pour le complexe [L₅³Fe^{IV}(O)]²⁺ montrent le même résultat. Ces conclusions ont été confirmées par Decker et al.^[19] par des études MCD réalisées sur le complexe [Fe^{IV}(O)(TMC)(NCCH₃)]²⁺.

Par analogie à ces études, la bande observée à 730 nm quand l'espèce verte est formée est attribuée à une transition d-d dans le complexe [(TPEN)Fe^{IV}(O)]²⁺. Le maximum de la bande d'absorption à 730 nm est atteint en 6 minutes à 0°C. Si l'on considère la réaction