



Figure II-6. Mécanisme de tautomérisme oxo-hydroxo proposé pour l'échange isotopique ¹⁸O pour un système modèle hémique (haut)^[6] et pour un système modèle non-hémique (bas).^[21]

Dans les systèmes non-hémiques, comme c'est le cas ici, cet échange s'effectuerait selon un mécanisme similaire par coordination d'une molécule d'eau marquée H₂¹⁸O avec les deux ligands oxygénés en position *cis* autour du centre métallique.^[21] La caractérisation d'un intermédiaire side-on peroxy en coordinence 7 avec le ligand N4Py renforce cette hypothèse.^[23] De plus, le mécanisme de formation des espèces Fe(III)-OOH avec des ligands semblables au TPEN est probablement associatif.^[13,24] Dans un état de transition, le ligand TPEN peut donc se lier à un centre métallique de manière à ce que le complexe adopte une géométrie avec une coordinence 7.

Cet échange isotopique est de plus corrélé avec la quantité de H₂¹⁸O présente en solution (la vitesse d'échange de l'atome d'oxygène augmente avec la quantité de H₂¹⁸O ajoutée) ainsi qu'avec la température de réaction (la vitesse d'échange diminue quand la température est plus basse).^[21]

Nous avons ainsi réussi à détecter l'intermédiaire [(TPEN)Fe(O)]²⁺ par spectrométrie de masse et l'échange du groupe oxo avec l'eau a été mis en évidence par substitution isotopique en présence de H₂¹⁸O.

c. Etude par spectroscopie d'absorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Balland et al.^[13] ont montré par TD-DFT que la bande d'absorption observée dans le visible pour le complexe [(L₅³)Fe^{IV}=O]²⁺ est due à des transitions d-d. Les études par MCD réalisées par Decker et al.^[19] sur le complexe [Fe^{IV}(O)(TMC)(CH₃CN)]²⁺ confirment cette attribution. Les calculs DFT ont aussi montré que la bande de transfert de charge de O²⁻ →