

Synthèse et Caractérisation D'un Nouvel Intermédiaire $Fe^{IV}=O$

Les systèmes mononucléaires $Fe(IV)$ -Oxo sont souvent évoqués dans les cycles catalytiques des systèmes biologiques impliqués dans l'activation du dioxygène, c'est le cas par exemple pour la bléomycine^[1-3] ou le cytochrome P_{450} ^[4-7]. Dans le chapitre 1, nous avons décrit les connaissances actuelles sur quelques systèmes naturels mononucléaires et les modèles d'enzymes et de métalloprotéines à fer.

En ce qui concerne les modèles non-hémiques^[8], les intermédiaires mononucléaires à haut degré d'oxydation $Fe(IV)$ -Oxo sont souvent obtenus par l'ajout d'un donneur d'oxygène (CH_3CO_3H , ClO^- , $PhIO$, *m*-CPBA, etc...) sur un complexe de $Fe(II)$. Le ligand utilisé dans chaque cas a probablement une influence sur la stabilité de ces intermédiaires. Plus une espèce est stable, moins son activité oxydante sur des petites molécules organiques est forte. C'est le cas par exemple du complexe très stable $[Fe^{IV}(O)(TMC)(CH_3CN)]^{2+}$ dont la structure a été obtenue par Rohde et al.^[9] et dont la seule activité oxydante est l'oxydation de la triphénylphosphine.

Le difficile équilibre est alors de synthétiser une espèce suffisamment stable pour être détectée spectroscopiquement et assez réactive pour avoir un réel pouvoir oxydant sur des substrats organiques.

Les ligands utilisés dans la littérature pour former ces modèles non-hémiques sont pour la plupart tétradentes ou pentadentes de type macrocyclique ou aminopyridine (Figure II-1). Les complexes octaédriques de $Fe(II)$ ont ainsi une ou deux positions occupées par des ligands labiles qui peuvent être remplacés par des ligands oxygénés.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse d'un nouvel intermédiaire $Fe(IV)$ -Oxo obtenu avec le ligand hexadente TPEN (TPEN : N,N,N',N' -tetrakis(2-pyridylmethyl)éthane-1,2-diamine) (Figure II-1). L'oxydant principalement utilisé pour cette étude est l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*m*CPBA). L'intermédiaire obtenu a été caractérisé par plusieurs techniques spectroscopiques (absorption UV-Visible, FT-IR,