

solution. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Mattioli au Laboratoire de Biophysique du Sress Oxydant, DSV au CEA/ Saclay.

Pour notre étude, nous avons procédé comme ceci : deux équivalents de *m*CPBA ont été ajoutés à une solution de $[(TPEN)Fe^{II}](PF_6)_2$ (10 mM) en solution dans l'acétonitrile à -25°C afin de former et de stabiliser l'espèce $[(TPEN)Fe(O)]^{2+}$.

Nous avons précédemment montré que le complexe $[(TPEN)Fe(O)]^{2+}$ est capable d'échanger son atome d'oxygène avec l'eau. Le marquage isotopique a donc été réalisé afin d'observer le déplacement de la bande de vibration de la liaison $Fe=O$. Pour cela, 250 équivalents de $H_2^{18}O$ ont été préalablement ajoutés à la solution de $Fe(II)$.

La solution de $[(TPEN)Fe(O)]^{2+}$ ainsi formée a été déposée entre 2 fenêtres de NaCl, le porte-échantillon étant ensuite refroidi à -25 °C à l'aide d'un bain EtOH/azote liquide dans un cryostat à fenêtres optiques. La résolution des spectres obtenus est de 4 cm^{-1} . La Figure II-7 présente les spectres FT-IR obtenus.

Ces spectres montrent tout d'abord que le complexe $[(TPEN)Fe^{II}](PF_6)_2$ en solution dans l'acétonitrile n'a aucune bande de vibration dans la gamme d'énergie de notre étude (l'acétonitrile et le contre-ion absorbant fortement à partir de 780 et 830 cm^{-1} respectivement). Lors de la formation de l'intermédiaire $[(TPEN)Fe(O)]^{2+}$, une nouvelle bande apparaît à 819 cm^{-1} . Cette bande est peu intense et disparaît quand la température de l'échantillon remonte progressivement.

Quand le précurseur de $Fe(II)$ est préalablement incubé avec $H_2^{18}O$, la bande de vibration à 819 cm^{-1} n'est plus détectée et une nouvelle bande de vibration apparaît à 794 cm^{-1} . Au fur et à mesure que la température remonte, cette dernière disparaît également.