



HAL
open science

Activation d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse : quatre études de cas.

Benedikt Lassalle Kaiser

► **To cite this version:**

Benedikt Lassalle Kaiser. Activation d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse : quatre études de cas.. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00555025

HAL Id: tel-00555025

<https://theses.hal.science/tel-00555025>

Submitted on 12 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD ORSAY

par

BENEDIKT LASSALLE-KAISER

Sur le sujet :

« ACTIVATION D'UNE MOLECULE D'EAU COORDONNEE
AU MANGANESE : QUATRE ETUDES DE CAS »

Soutenue le 10 Octobre 2008 devant la commission d'examen
composée de :

P^r. Olivia Reinaud
P^r. Marc Robert
P^r. Johannes Messinger
D^r. Junko Yano
Pr. Jean-Jacques Girerd
D^r. Elodie Anxolabéhère-Mallart
P^r. Ally Aukauloo

Rapporteur
Rapporteur

Remerciements

Je remercie le professeur Tallal Mallah de m'avoir accueilli en thèse au Laboratoire de Chimie Inorganique.

Je remercie le professeur Jean-Jacques Girerd et le docteur Elodie Anxolabéhère-Mallart de m'avoir accueilli et écouté en ce jour de l'hiver 2003. Je remercie encore Jean-Jacques Girerd pour les discussions stimulantes sur la RPE, les états de spin et toutes ces choses qui me restent incompréhensibles. Merci également pour l'introduction aux arcanes de la politique scientifique au bureau de l'institut.

Je remercie les professeurs Marc Robert et Olivia Reinaud, ainsi que les docteurs Johannes Messinger et Junko Yano d'avoir accepté de juger le travail présenté dans ce manuscrit.

Je remercie Ally Aukauloo de la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de cette thèse. Merci pour l'audace synthétique, la foi en la pertinence de l'architecture moléculaire et le domptage de tous les métaux de la création.

Je remercie Elodie Anxolabéhère-Mallart de son enseignement méticuleux et passionné de l'électrochimie de sa relecture attentionnée de ce manuscrit et de ne pas m'avoir tenu rigueur (du moins je l'espère) de n'en faire souvent qu'à ma tête.

Merci à nos collaborateurs, Junko Yano, Vittal Yachandra et Yulia Pushkar à Berkeley pour l'absorption des RX, Dimitrios Pantazis, Frank Neese, et Shengfa Ye pour les calculs DFT à Bonn. Merci aux membres du laboratoire de l'iBiTeC du CEA de Saclay pour leurs discussions enrichissantes, leur bonne humeur et leur patience face à la bureaucratie : Winfried Leibl, Bill Rutherford, Annamaria Quaranta, Christian Herrero et Joe, pour le spectre de manganèse(IV). Merci également à Sophie Lecomte pour les expériences de résonance raman et à Fred Banse pour ses critiques et suggestions sur les études de réactivité et d'activation du dioxygène.

Je remercie les membres de l'ICMMO responsables d'appareils sans lesquels nous ne serions rien: Régis Guillot à la diffraction des rayons-X, Jean-Pierre Balthaze à la RMN,

Emilie Kholodziej à la chromatographie en phase gaz, Guillaume Blain à la RPE et au bricolage, Félix Perez, Karine Leblanc, Yannick Charvet et Delphine Arquier à la spectrométrie de masse et Eric Rivière au SQUID et aux ordinateurs.

Merci à tous les membres du LCI, pour l'ambiance et la science. Je suis particulièrement reconnaissant à mes prédécesseurs dans la chimie du manganèse au LCI : Christelle Hureau, Laurent Sabater, Sihem Groni et aux collègues de paillasse : Christian Herrero, Subhendu Naskar et Fabien Lachaud. Merci également aux stagiaires qui ont travaillé dans notre groupe, vous êtes trop nombreux pour tous vous citer, mais votre travail fut le bienvenu.

Merci à mes familles, mes amis,

Et merci à Cécile et Etienne, pour le soutien et pour l'amour.

Abréviations

Acac : acétylacétonate
AcO : acétate
ATP : adénosine triphosphate
Ar : aryle
BS : bas spin
Bz : benzyle
Cco : cytochrome *c* oxydase
CDO : centre de dégagement du dioxygène
CPET : concerted proton electron transfer
Ddp : différence de potentiel
DMF : diméthyle formamide
DMSO : diméthyle sulfoxide
D.o. : degré d'oxydation
DRX : diffraction des rayons X
Eq : équivalent(s)
ESI-MS : electrospray ionisation mass spectrometry
Et : éthyle
EtOH : éthanol
eV : electron volt
EXAFS : extended X-ray absorption fine structure
His : histidine
HOMO : highest occupied molecular orbital
HS : haut spin
IR : infra-rouge
LUMO : lowest unoccupied molecular orbital
Me : méthyle
MeCN : acétonitrile
MeOH : méthanol
PCET : proton coupled electron transfer
Ph : phényle
PSII : photosystème II
RMN : résonance magnétique nucléaire
RPE : résonance paramagnétique électronique

RX : rayons X

SCE : saturated calomel electrode

TBAP : tétrabutyle ammonium perchlorate

tBu : *tert*butyle

THF : tétrahydrofurane

Tyr : tyrosine

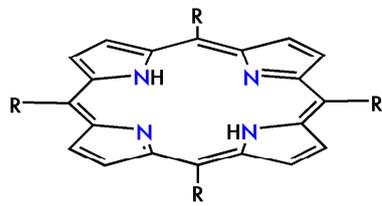
UV-Vis : ultra violet-visible

XANES : X-ray absorption near-edge spectroscopy

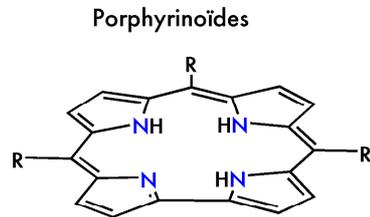
XAS : X-ray absorption spectroscopy

ZFS : zero field splitting

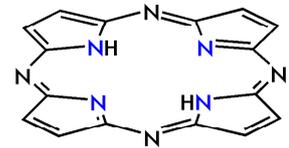
Principaux ligands du manganèse dans ses hauts degrés d'oxydation



Porphyrine

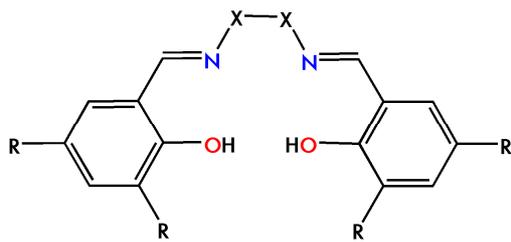


Corrole



Phthalocyanine

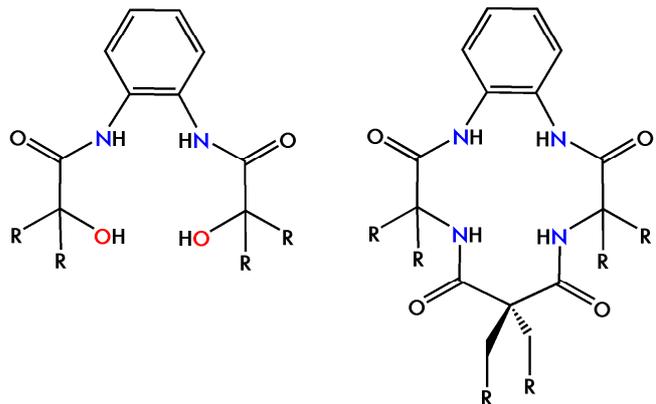
N,N'-bis(salicylyl)ethylene (salen)



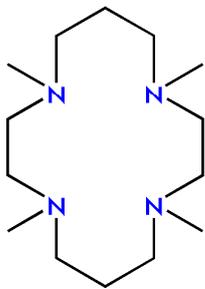
X = CH₂-CH₂,



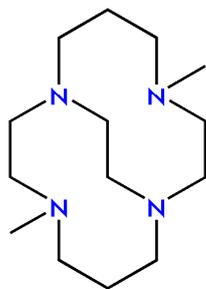
Tetraamide macrocyclic ligands (TAML)



Ligands Cyclam

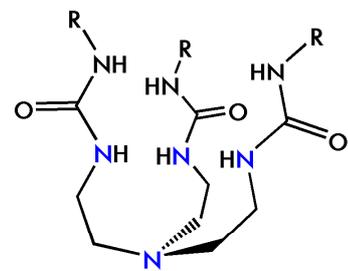


Tetraméthyle cyclam (TMC)



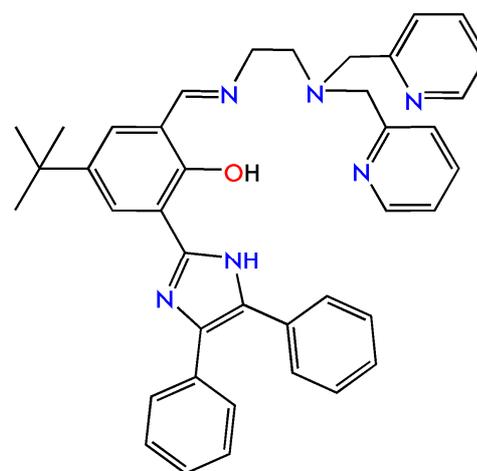
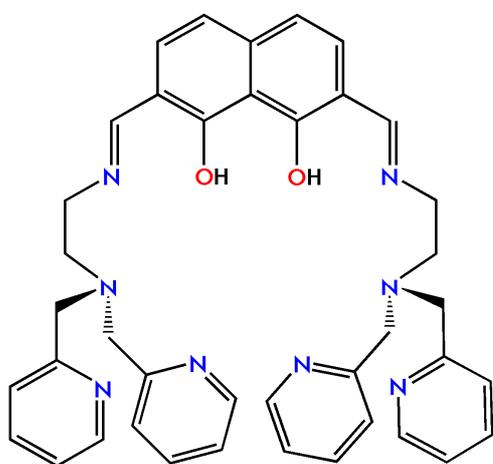
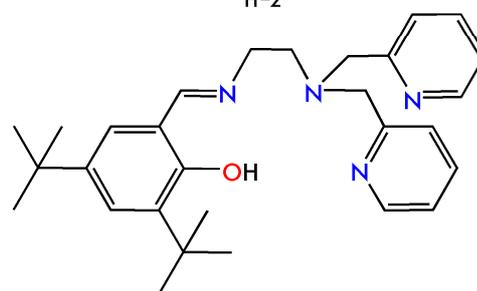
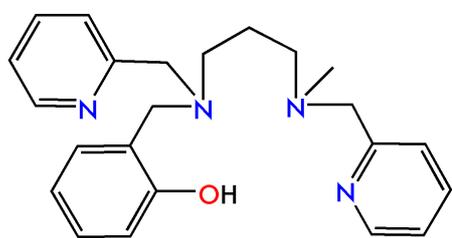
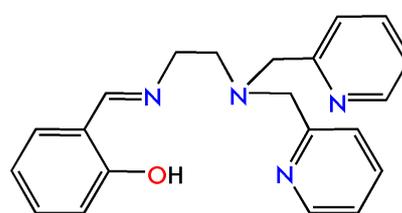
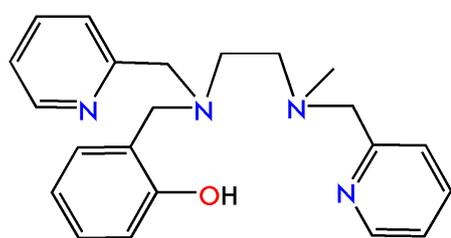
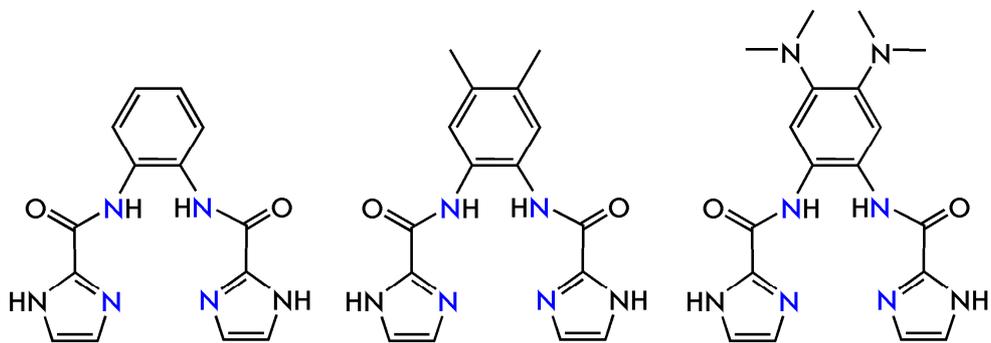
"Cross-bridged" cyclam

Ligands Tripodaux



tris[(N'-*tert*-butylureaylato)-N-ethylene] amine (H₆buea)

Récapitulatif des ligands utilisés dans ce manuscrit



Résumé

Les conséquences économiques, politiques et environnementales de la consommation énergétique galopante de nos sociétés nécessitent le développement d'énergies renouvelables. Le dihydrogène est un des principaux candidats à ce poste. Sa production par électro- ou photolyse de l'eau est réalisée par des catalyseurs métalliques. Dans le processus de la photosynthèse, cette réaction est réalisée par un agrégat d'ions manganèses liés par des ponts oxo, selon un mécanisme qui reste inconnu. Le développement de nouveaux catalyseurs de coût plus faible nécessite la compréhension des mécanismes fondamentaux de la réaction d'oxydation de l'eau. Notre travail de thèse a consisté à étudier les étapes élémentaires de cette réaction, à savoir, l'activation d'une molécule d'eau par des complexes de manganèse. Nous avons étudié pour cela la formation par voie électrochimique de complexes mononucléaires manganèse(IV) et (V)-oxo.

Le premier chapitre traite de la problématique environnementale et énergétique actuelle.

Le second chapitre décrit les éléments fondamentaux de la chimie du manganèse, ainsi que la structure et le fonctionnement de l'enzyme responsable de l'oxydation de l'eau. Une approche générale de la catalyse artificielle d'oxydation de l'eau est également présentée, ainsi que les objectifs de nos travaux.

Le chapitre trois présente la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de ligands tétradente et des complexes de nickel(II) et de manganèse(III) correspondant. La préparation électrochimique de complexes de nickel(III) et manganèse(V) est présentée.

Le chapitre quatre décrit la préparation d'un complexe mononucléaire manganèse(IV)-oxo par oxydation électrochimique d'un complexe manganèse(II)-aqua. Le complexe de manganèse(IV), ainsi que certains intermédiaires de manganèse(III) ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques.

Le chapitre cinq présente la synthèse d'une famille de ligands pentadente et des complexes de manganèse(II) et (III) correspondant. La formation électrochimique de deux complexes de manganèse(IV) mononucléaire et (III/IV) dinucléaire nous renseigne sur les critères régissant la nucléarité au sein d'une même famille de ligands.

Le chapitre six présente la synthèse d'un ligand possédant une double cavité, pour l'élaboration de complexes dinucléaires de manganèse en face-à-face.

Mots-clés : Manganèse / ligands N,O / ligands oxo / photosynthèse artificielle / électrochimie / spectroscopie

Abstract

The daunting energy consumption of western societies calls for the development of renewable energies. Among them, hydrogen stands as a major candidate. The cleanest way of producing hydrogen is water electro- or photolysis. This reaction is carried out in natural photosynthesis by a manganese-oxo cluster, the functioning of which remains unknown. Insight into this mechanism would greatly help the search for low-cost water splitting catalysts. Our contribution to this field is the understanding of the fundamental processes that govern the activation of water by manganese complexes. This manuscript describes our attempts to generate electrochemically mononuclear manganese(IV) complexes bearing a fully deprotonated water molecule (oxo ligand). We have studied four different cases, which reflect different possible coordination spheres capable of stabilizing such species.

In the first chapter, we will give a brief overview of the present energetic challenges faced by western societies.

In the second chapter, we will present general considerations about manganese chemistry and a description of the structure and functioning of the water oxidizing enzyme. We will also describe the basic requirements for the splitting of water and present the goals of our work.

In the third chapter, we will present the synthesis of a new family of tetradentate ligands, together with the synthesis and full characterization of the corresponding nickel(II) complexes. The first results obtained with the manganese analogue will also be shown.

Chapter four presents the formation and the full characterization of a mononuclear manganese(IV)-oxo complex, by electrochemical oxidation of a manganese(II)-aqua complex. We will present different pathways to generate this species and show which intermediates are involved in this $2 e^{-}, 2 H^{+}$ reaction.

Chapter five describes the formation of a mononuclear manganese(IV) complex, by electrochemical oxidation of a manganese(III)-hydroxo complex. The manganese(IV) complex has not been fully characterized yet, but these results provide important information on the criteria for the formation of mononuclear versus dinuclear complexes.

Chapter six presents the synthesis of a new binucleating ligand for the preparation of face-to-face dinuclear manganese complexes.

Keywords: Manganese / N, O ligands / oxo ligands / artificial photosynthesis / electrochemistry / spectroscopy

Sommaire

CHAPITRE 1 : ENJEUX ENERGETIQUES.....	1
1. AVENIR ENVIRONNEMENTAL ET ENERGETIQUE.....	1
2. LE DIHYDROGENE COMME NOUVEAU VECTEUR ENERGETIQUE.....	3
2.1 Méthodes de production du dihydrogène	4
2.2 La réaction de (photo)décomposition de l'eau	5
2.3 Limites technologiques et économiques.....	6
3. PHOTOSYNTHESE ET RESPIRATION : UNE PILE A COMBUSTIBLE NATURELLE	7
4. MODELISATION DE LA REACTION D' OXYDATION DE L'EAU	10
5. REFERENCES.....	11
CHAPITRE 2 : CHIMIE DU MANGANESE.....	12
1. CHIMIE DE COORDINATION DU MANGANESE.....	12
1.1 Degrés d'oxydation et techniques spectroscopiques associées.....	13
<i>Note: L'axe Jahn-Teller.....</i>	14
1.2 De l'eau au dioxygène: un aller-retour coordonné au manganèse	17
1.3 Réactions d'hydroxylation et d'époxydation.....	23
2. OXYDATION DE L'EAU PAR LE PHOTOSYSTEME II.....	26
2.1 Activité	27
2.2 Transferts d'électrons ⁷³	27
2.3 Site actif.....	29
2.4 Mécanismes d'oxydation de l'eau.....	30
3. MODELISATIONS DU CDO	32
3.1 Pré-requis pour l'oxydation de l'eau.....	33
3.2 Systèmes modèles	35
4. PROJET DE RECHERCHE.....	37
4.1 Méthode générale.....	38
4.2 Système étudiés.....	38
5. REFERENCES.....	42
CHAPITRE 3 : CAS D'UNE CAVITE TETRAANIONIQUE.....	50
1. CONTEXTE	50
2. SYNTHESE DES PROLIGAND R_LH_4 (R=H, ME, NME ₂).....	52
3. ETUDE D'UNE SERIE DE COMPLEXES DE NICKEL(II) ET DE LEURS ANALOGUES MONOOXYDES. ...	54
1.1.1. Synthèse des complexes $[R_LNi]H_2$ et $[R_LNi]X_2$ (X = Na ⁺ , NMe ₄ ⁺ , NBu ₄ ⁺).....	54
1.1.2. Etude des complexes $[_H]LNi$, $[_{Me}]LNi$ et $[_{NMe_2}]LNi$ selon l'état de protonation des fonctions imidazole.....	55
1.1.3. Oxydation électrochimique des complexes $[_H]LNi$, $[_{Me}]LNi$ et $[_{NMe_2}]LNi$	64
1.1.4. Oxydation chimique des complexes $[_H]LNi$ ²⁻ et $[_{NMe_2}]LNi$ ²⁻ : phénomènes d'auto-oxydation Erreur ! Signet non défini.	
1.1.5. Conclusion	69
4. ETUDE DU COMPLEXE $[_H]LMn^{III}]NMe_4$	70
1.1.6. Synthèse du complexe $[_H]LMn^{III}]NMe_4$	71
1.1.7. Diffraction des Rayons-X.....	72
1.1.8. Etudes électrochimiques du complexe $[_H]LMn^{III}]NMe_4$	75
1.1.9. Oxydation électrochimique du complexe $[_H]LMn^{III}-OH$	80
1.1.10. Conclusion	83
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	84
6. REFERENCES.....	86

CHAPITRE 4 : CAS D'UNE CAVITE MONOANIONIQUE SOUPLE	88
1. CONTEXTE	88
2. SYNTHÈSE DU LIGAND L_3H ET DES COMPLEXES DE MANGANESE CORRESPONDANTS.....	89
2.1 Synthèse du ligand L_3H	89
2.2 Synthèse et caractérisation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$	90
2.3 Synthèse et caractérisation de complexes de manganèse(III).....	97
2.4 Conformères cis/trans: discussion.....	101
3. ACTIVATION ELECTROCHIMIQUE DE L'EAU	103
3.1 Oxydation électrochimique par voie directe : $2 e^- / 2 H^+$	104
3.2 Caractérisation du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$	106
3.3 Electrosynthèse séquentielle : $2 x (1 e^- / 1 H^+)$	120
3.4 Conclusion	133
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	134
4.1 Bilan et analyse	134
4.2 Perspectives.....	136
5. REFERENCES.....	139
CHAPITRE 5 : CAS D'UNE CAVITE MONOANIONIQUE SOUPLE COMPORTANT UNE	
BASE ADJACENTE.....	143
1. CONTEXTE	143
2. SYNTHÈSE DES LIGANDS.....	146
2.1 Synthèse de la <i>N,N</i> -dipyridyl-éthanediamine	146
2.2 Synthèse du 2-formyl-4,6-di-tertbutyl-phénol et du 2-formyl-4-tertbutyl-6-(4,5-	
diphényl)imidazole-phénol.....	147
3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE MANGANESE(II/III) ET ZINC(II)	148
3.1 Synthèse du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]ClO_4$	148
3.2 Synthèse du complexe $[_{Im}L_2Mn^{II}]ClO_4 \cdot OH_2$	151
3.3 Comparaison des complexes $[_HL_2Mn^{III}-O-Mn^{III}_HL_2]^{2+}$, $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ et $[_{Im}L_2Mn^{III}-OEt]^+$.	
.....	153
3.4 Synthèse du complexe $[_{Im}L_2Zn^{II}]ClO_4$	156
4. ACTIVATION DE LA MOLECULE D'EAU PAR LES COMPLEXES $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]ClO_4$ ET	
$[_{Im}L_2Mn^{II}]ClO_4$	157
4.1 Oxydation électrochimique du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]ClO_4$	157
4.2 Oxydation électrochimique du complexe $[_{Im}L_2Mn^{II}]ClO_4$	160
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	165
6. REFERENCES.....	168
CHAPITRE 6 : CAS D'UNE DOUBLE CAVITE MONOANIONIQUE SOUPLE.....	171
1. CONTEXTE.....	171
2. SYNTHÈSE DU LIGAND $N_{AP}L_2H_2$	173
3. SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE DE MANGANESE(II).....	174
4. CONCLUSION	175
5. REFERENCES.....	175
CHAPITRE 7 : BILAN ET CONCLUSION.....	177
1. BILAN : QUEL LIGAND POUR QUEL OXO ?	177
1.1 Charge du ligand.....	178
1.2 Géométrie, coordinance et conformation.....	179
1.3 Axialité et réactivité	181
2. PERSPECTIVES : DE L'ACTIVATION A L'OXYDATION DE L'EAU	182
2.1 Réactivité avec le dioxygène.....	182
2.2 Formation de la liaison O-O en « single turn-over »	183
2.3 Photooxydation.....	183
3. EPILOGUE	186
4. REFERENCES.....	188

Chapitre 1 : enjeux énergétiques

1. Avenir environnemental et énergétique

La dernière décennie a vu une amplification exponentielle du nombre de sujets dans les médias traitant de l'avenir environnemental et/ou énergétique de notre monde. La communauté scientifique s'est penchée sur ces problématiques il y a 30 ans déjà et a tiré la sonnette d'alarme 10 ans plus tard. Pourtant, les programmes de réduction d'émissions de gaz à effet de serre ne sont pas acceptés par tous les pays (protocole de Kyoto) et les cahiers des charges sont rarement respectés à temps (réduction des émissions de l'UE). Une réflexion à l'échelle mondiale orientée vers des enjeux à long terme paraît nécessaire, qui permettrait de trouver un équilibre entre des besoins énergétiques grandissants et le souci de léguer aux générations futures un environnement viable.

Il est aujourd'hui reconnu que les rejets dans l'atmosphère de gaz à effet de serre induisent une modification des climats à l'échelle de la planète.¹ Malgré la difficulté à mesurer ce fait dans le temps (les plus anciennes données climatiques valables ont à peine plus d'un siècle) et les incertitudes inhérentes aux modèles mathématiques de prédiction, la communauté scientifique s'accorde aujourd'hui sur le fait que des bouleversements climatiques sont à l'oeuvre et qu'il n'ont aucune raison de s'estomper si nos rejets ne diminuent pas. Bien que des cycles climatiques aient été relevés au cours de la longue vie géologique de la Terre, les études des sols et des glaces montrent que la teneur actuelle en gaz à effet de serre (dioxyde de carbone CO₂, méthane CH₄, monoxyde d'azote NO) n'a jamais été atteinte durant les 650 millions d'années passées. De plus, cette concentration augmente de manière exponentielle depuis 50 ans. Finalement, il a été prouvé que la présence excessive des gaz à effet de serre est anthropogénique, la première des sources étant la combustion incomplète des hydrocarbures.

La consommation énergétique mondiale en 2001 était de 12 térawatts (TW). Elle n'a cessé de croître exponentiellement durant les 50 dernières années (Figure 1.1) et les scénarios les plus optimistes prévoient une consommation d'environ 30 TW en 2050. Une vingtaine de TW d'énergie doivent donc être produit d'ici quarante ans si nous ne voulons pas réduire drastiquement notre consommation et considérablement modifier nos modes de vie. A l'heure

actuelle, les carburants fossiles fournissent 75 % de la consommation énergétique globale, ainsi que la totalité de celle utilisée pour les transports. Bien que nous disposions encore de réserves d'hydrocarbures et autres matières premières pour plusieurs décennies, le coût de leur exploitation ira croissant au fur et à mesure qu'elles se feront rares et leur exploitation à long terme (> 50 ans) ne peut constituer une solution viable.

Ces considérations quantitatives, associées aux effets néfastes décrits plus haut, font comprendre le besoin pressant de nos sociétés de se doter de systèmes de production d'énergies renouvelables et propres (qui ne génèrent pas ou peu de gaz à effet de serre) en grandes quantités. De plus, le stockage et le transport de cette énergie nécessitent sa conversion en carburants, également propres et renouvelables. Il apparaît impératif d'agir pour modifier nos approvisionnements énergétiques, qualitativement et quantitativement, si nous voulons éviter d'être confronté à court terme à des problèmes économiques et sociaux majeurs, et fournir aux générations futures du monde entier des conditions de vie décentes.^{2,3}

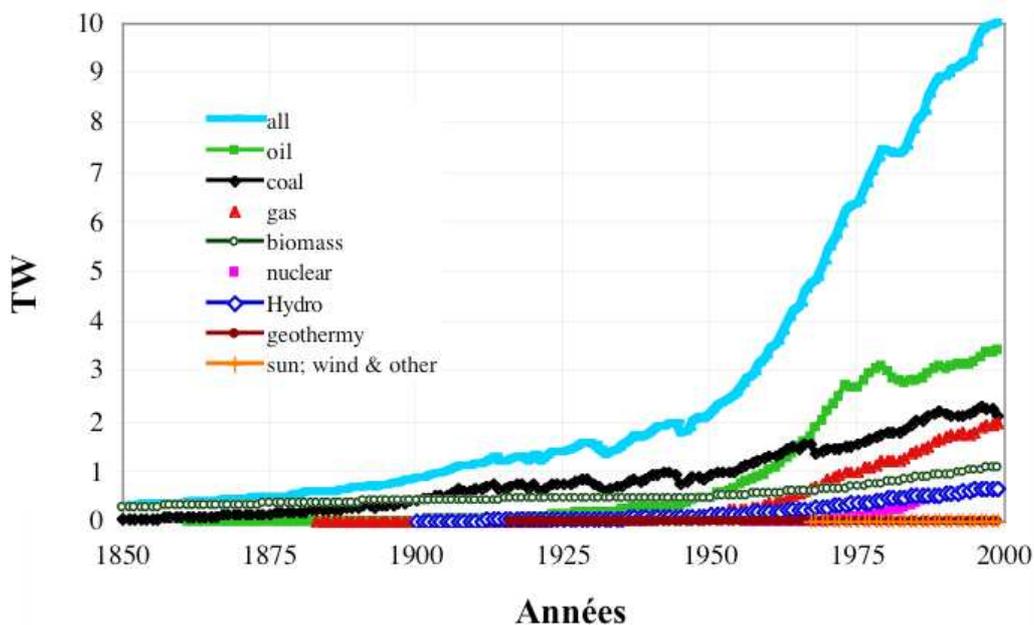


Figure 1.1 Évolution de la consommation énergétique mondiale depuis 1850 jusque 2000. Source : Conférence du Pr. Nathan Lewis « Global Energy Perspective » <http://nsl.caltech.edu/>

Certaines sources d'énergie renouvelables ont quasiment atteint leurs possibilités d'exploitation maximum (hydroélectrique) alors que d'autres sont encore en expansion (solaire, éolienne, biocarburants). Bien qu'avantageux du point de vue de la source d'énergie (en amont de la chaîne, elle est solaire), le développement des biocarburants, à (très) grande

échelle nécessiterait une intense déforestation (qui est une source de CO₂) et représenterait une concurrence vis-à-vis des zones de culture alimentaire. L'énergie éolienne est envisageable, mais elle ne représente qu'un potentiel de 2 à 4 TW. L'énergie solaire semble la plus prometteuse, car son potentiel est d'environ 60 TW (considérant uniquement les zones exploitables de la masse continentale et un taux de conversion énergie électrique/énergie solaire de 10%), ce qui représente chaque jour l'équivalent de la consommation électrique d'une ville comme Paris durant une année entière. La géothermie et l'énergie marémotrice sont également envisageables, mais la technologie actuelle ne les rend pas économiquement viables. La source d'énergie renouvelable la plus prometteuse, du point de vue du potentiel théorique et de la faisabilité technologique et économique est incontestablement l'énergie solaire. La technologie actuelle convertit l'énergie solaire en électricité mais, nous l'avons vu plus haut, nos besoins énergétiques sont variés et requièrent l'utilisation d'un carburant aisément stockable et transportable. Le défi technologique et économique des décennies à venir consiste donc à produire un carburant qui ne posséderait pas les inconvénients des carburants fossiles et qui pourrait être produit par la conversion d'énergie solaire : un carburant propre et renouvelable. Cet objectif peut être atteint, à condition qu'un effort important soit rapidement fait dans cette direction.⁴ Il est du devoir des pays industrialisés d'utiliser leur puissance d'innovation et d'expérimentation pour atteindre ce but, pour leur bénéfice comme pour celui des pays en voie de développement.

2. Le dihydrogène comme nouveau vecteur énergétique

Nous avons présenté dans le chapitre précédant les éléments en faveur d'un remplacement des hydrocarbures, par d'autres carburants plus propres et dont la production puisse être assurée de manière renouvelable.

Un des candidats les mieux placés dans la course à la succession des hydrocarbures est le dihydrogène (H₂).^{4,5} Sa recombinaison dans une pile à combustible avec le dioxygène (O₂) a pour unique produit l'eau. Celle-ci présente l'inconvénient non négligeable d'être un gaz à effet de serre sous sa forme gazeuse, mais elle peut être condensée en eau liquide sans difficulté. Le cycle de production/consommation de H₂ n'implique aucun sous-produit. Outre un faible pouvoir énergétique (rapport de l'énergie produite par unité volumique), le principal problème de l'hydrogène est qu'il n'existe à l'état naturel que sous la forme d'oxydes (eau et

hydrocarbures). L'utilisation de l'hydrogène comme carburant nécessite donc la synthèse de celui-ci. Actuellement, celle-ci est principalement réalisée selon deux techniques, que nous décrirons dans le paragraphe suivant. Nous décrirons ensuite les aspects thermodynamiques de la réaction, avant de nous intéresser aux limites technologiques et économiques des procédés les plus propres de production du dihydrogène.

2.1 Méthodes de production du dihydrogène

La production mondiale de dihydrogène s'élève à l'heure actuelle à 250 millions t/an et représente 1,5 % de la production d'énergie primaire. Il existe deux procédés majeurs de production :

(i) Par reformage d'hydrocarbures (gaz naturel, méthanol, éthanol, essence, etc...): il s'agit de la combustion d'un carburant en présence d'eau (vaporéformage) ou d'oxygène (oxydation partielle), pour fournir du dihydrogène ainsi que des oxydes de carbone (CO, CO₂) et/ou de soufre. Cette technique est actuellement la plus utilisée (95% de la production), principalement du fait de l'existence des infrastructures appropriées pour l'acheminement, le stockage et la distribution du gaz naturel et des dérivés du pétrole. Cependant, le fait que les réserves d'hydrocarbures soient limitées constitue un inconvénient à long terme, alors que la formation d'oxydes de carbone comme sous-produits est un problème à court terme. Ce dernier point implique une étape de purification de l'hydrogène qui s'ajoute au coût et à la complexité du procédé.

(ii) Par électrolyse (décomposition) de l'eau: formation de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode par l'application d'une différence de potentiel (ddp), comme représenté sur le Schéma 1.1. Ce procédé ne représente pas plus de 5% de la production de dihydrogène, principalement à cause du coût élevé et de la rareté des catalyseurs utilisés. Cependant, la pureté du gaz obtenu, l'abondance du carburant utilisé et du produit formé (l'eau) et ses facilités de stockage et de transport en font la solution de choix pour le futur.

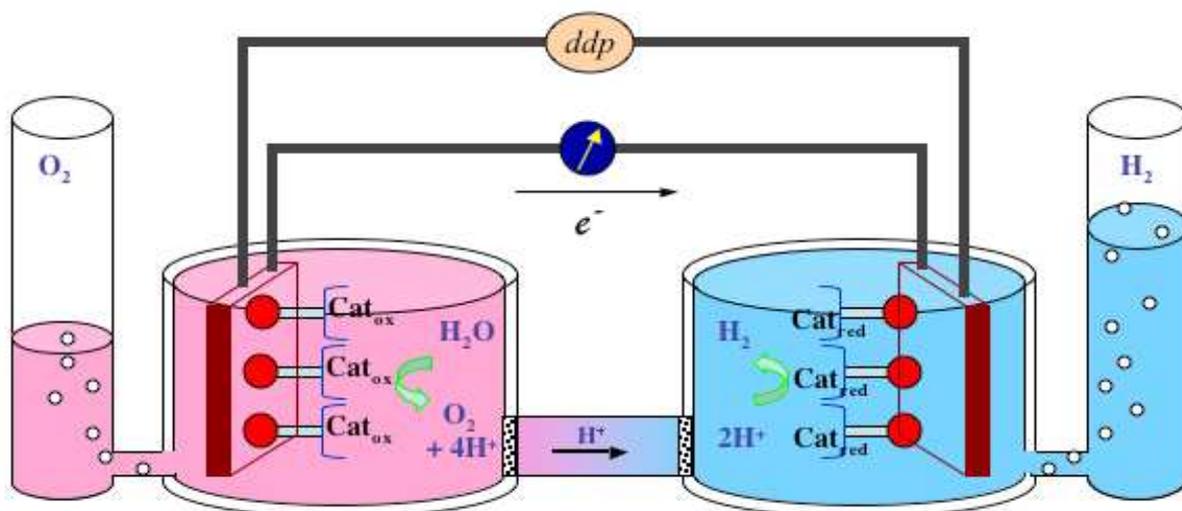


Schéma 1.1 : Principe d'un Electrolyseur. Oxydation de l'eau à l'anode (à gauche) et réduction des protons à la cathode (à droite). Cat_{ox} : catalyseur d'oxydation de l'eau ; Cat_{red} : catalyseur de réduction des protons.

Une troisième voie de production du dihydrogène est envisageable : la biosynthèse par des bactéries. Certains organismes inférieurs sont dotés d'enzymes, appelées hydrogénases, capables de produire du dihydrogène dans certaines conditions de stress (en particulier l'acidité du milieu). A l'heure actuelle, les conditions de vie exigeantes de ces organismes ne permettent pas une production à grande échelle. Des travaux de mutagenèse dirigée sont actuellement entrepris par les biotechnologues pour modifier ces organismes afin de les rendre plus productifs et surtout, moins exigeants en termes de conditions de vie.⁶

2.2 La réaction de (photo)décomposition de l'eau

Bien qu'actuellement marginale, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est la technologie la plus propre. Elle est basée sur la réaction de décomposition de l'eau, laquelle peut avoir lieu:

i) en milieu basique (éq. 1)



ii) en milieu neutre (ou légèrement acide) (éq. 2):

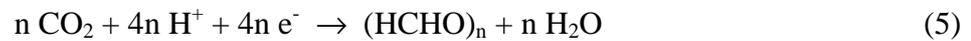


Nous nous concentrerons sur la réaction en milieu neutre, car il existe pour celle-ci un exemple au sein de la nature: la photosynthèse. La formation de H_2 par électrolyse de l'eau en milieu neutre peut être décomposée en deux équations demi-électroniques: l'oxydation de l'eau (éq. 3) et la réduction des protons (éq. 4)



La réaction de décomposition étant endergonique, de l'énergie doit être fournie au système. Le potentiel théorique de la réaction générale est de 1,23 V vs NHE à 25°C. Mais en pratique les potentiels utilisés par les électrolyseurs sont aux alentours de 1,7-1,8 V. Le platine à l'état de nanoparticules (colloïdes) est le principal catalyseur utilisé pour les réactions d'oxydation de l'eau (éq.3) et de réduction des protons (éq.4). Les inconvénients des cellules d'électrolyse sont l'apport important d'énergie dû à la surtension et le coût élevé des catalyseurs.

La réaction d'oxydation de l'eau (éq.3) peut également être couplée à une réaction de réduction du dioxyde de carbone en sucres (éq. 5) :



Ou de réduction du méthanol en méthane (éq. 6) :



La photosynthèse naturelle (éq. 7) associe la synthèse de sucres à partir de CO_2 (éq. 5) à l'oxydation de l'eau (éq. 3)



Les potentiels standard des équations (3), (4) et (5) indiquent que les réactions (2) et (7) sont interdites thermodynamiquement. Leur réalisation nécessite donc un apport énergétique. Dans le cas de la photosynthèse, l'absorption de photons remplit ce rôle alors que pour l'électrolyse de l'eau, cet apport prend la forme d'une différence de potentiel (ddp). Plusieurs cas d'oxydation de l'eau ont également été rapportés faisant usage d'oxydants chimiques, mais l'efficacité de ces réactions est souvent faible et parfois controversée.

2.3 Limites technologiques et économiques

Nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'hydrogène peut être produit en grande quantité avec une pureté suffisante à partir d'hydrocarbures ou d'eau. Aucune des techniques actuelles ne permet cependant d'obtenir un coût de revient concurrentiel avec celui des hydrocarbures classiques. La probable augmentation future du prix du pétrole au niveau de celui de l'hydrogène ne suffirait même pas à entraîner la conversion de l'économie mondiale à la technologie de l'hydrogène. En effet, toutes les infrastructures nécessaires à l'acheminement, le stockage, le raffinage et la distribution du pétrole devraient être au mieux

converties, au pire remplacées, par des infrastructures adaptées à l'hydrogène, entraînant des coûts considérables. Pour cette raison, l'utilisation d'autres carburants de remplacement (méthane, méthanol, éthanol,...), d'exploitation moins complexe, devrait également être envisagée à court terme.

En attendant le jour où les décideurs politiques et les hommes et femmes éclairés oseront se convertir à des énergies propres et renouvelables, le devoir des scientifiques est d'améliorer encore et encore les technologies disponibles, pour augmenter les rendements et diminuer les coûts. Dans la liste des améliorations technologiques nécessaires à la production rentable de carburants propres et renouvelables, figurent les points suivants :

- (i) L'augmentation de l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par les cellules photovoltaïques.
- (ii) Le développement de systèmes photocatalytiques, soit par couplage de cellules photovoltaïques avec des piles à combustibles, soit par le développement de catalyseurs photosensibles.⁷
- (iii) Le remplacement du platine comme catalyseur dans les piles à combustibles, pour les réactions de réduction (protons, dioxyde de carbone) et d'oxydation (eau) aux bornes d'une pile à combustible.

Afin de mener à bien ces tâches, certains chercheurs choisissent de s'inspirer des processus naturels de conversion d'énergie, pour les reproduire en y appliquant les contraintes de temps et d'énergie propres à une vie humaine. Notre laboratoire s'inscrit dans cette voie en travaillant sur les points (ii) et (iii) énoncés ci-dessus. Le paragraphe suivant décrit la source d'inspiration de ces travaux : le cycle photosynthèse-respiration.

3. Photosynthèse et respiration : une pile à combustible naturelle

La nature offre un exemple magnifique aux hommes désireux de convertir l'énergie solaire en énergie chimique: la photosynthèse. Afin de comprendre les équilibres énergétiques régissant ce processus de manière globale, un retour aux origines s'impose.

La vie est apparue sur Terre il y a 3,8 milliards d'années, sous des formes extrêmement rudimentaires. L'atmosphère terrestre était alors essentiellement composée d'azote (partiellement sous forme d'ammoniaque), de dioxyde de carbone et d'eau. Des conditions très réductrices dont aucun organisme supérieur du règne animal ne pourrait s'accommoder. Il

y a 2,5 milliards d'années, les premiers organismes photosynthétiques utilisant l'eau comme substrat ont vu le jour. Ils ont mis en place un procédé de synthèse de sucres (biomasse) à partir de CO_2 et d'eau (paragraphe 2.2, équation 6) en utilisant l'énergie solaire pour accomplir cette réaction énergétiquement coûteuse. Parmi les métaux présents sous forme d'oxydes dans les fonds marins, le manganèse a été sélectionné pour catalyser cette réaction.⁸ Nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'équation-bilan de la photosynthèse implique la formation de dioxygène comme sous-produit oxydé. Au fur et à mesure du développement de ces organismes photosynthétiques, la teneur en dioxygène dans l'atmosphère a considérablement augmentée (O_2 était quasiment absent auparavant). Cette modification a eu un premier effet bénéfique pour la vie sur terre: dans les hautes strates de l'atmosphère, le dioxygène soumis à un rayonnement Ultra-Violet (UV) réagit avec lui-même pour former le trioxygène, ou ozone, lequel absorbe les rayons UV émis par le soleil et en protège ainsi les êtres vivants à la surface de la terre. La concentration en dioxygène (et donc en ozone) augmentant, la vie hors de l'eau devenait plus supportable. A ceci près que l'atmosphère y était chargée en dioxygène, qui a le fâcheux inconvénient d'être, comme son nom l'indique, oxydant.

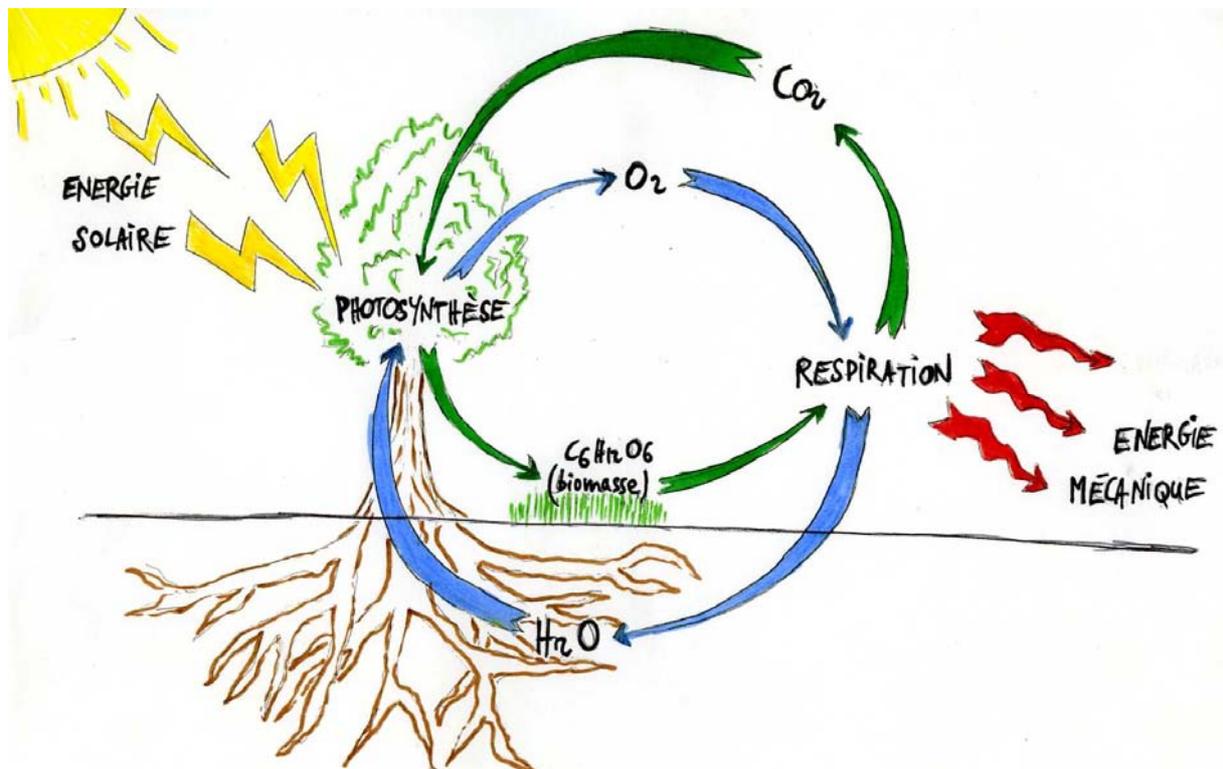


Figure 1.2 Schéma simplifié des cycles de la photosynthèse (vert) et de la respiration (bleu). L'énergie solaire est convertie en énergie chimique sous forme d'ATP puis en énergie mécanique dans le cas des organismes dotés du mouvement.

Mais la Vie s'est adaptée, et certaines bactéries ont grandement innové en utilisant le "déchet" O_2 comme combustible. En l'associant à des protons et des électrons (issus de l'hydrolyse de sucres en dioxyde de carbone), le dioxygène atmosphérique est réduit en eau par un complexe protéinique présent dans la membrane des mitochondries, la cytochrome *c* oxydase. A ce processus est associé le déplacement de protons, de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule, générant ainsi un gradient de protons appelé force protomotrice (théorie chimiosmotique). Cette force motrice est convertie en énergie chimique et stockée sous la forme d'adénosine triphosphate (ATP), laquelle est ultimement convertie en énergie mécanique chez les organismes supérieurs dotés du mouvement. La Figure 1.2 décrit l'imbrication des cycles de la photosynthèse et de la respiration.

La boucle était donc bouclée et elle l'est toujours: les plantes utilisent l'eau et l'énergie solaire pour produire de la matière carbonée réduite et du dioxygène et les animaux utilisent ces produits pour respirer et réaliser un travail mécanique (mouvement). L'énergie solaire est convertie en énergie mécanique, par la succession des réactions de photosynthèse et de respiration. Ces processus couplés offrent un magnifique exemple de pile à combustible naturelle. Il semble légitime pour l'homme de s'en inspirer pour pallier à ses besoins énergétiques, tout en gardant à l'esprit qu'il a fallu à la nature plusieurs milliards d'années pour concevoir, à force de tâtonnements et d'erreurs, ces machines moléculaires que sont les complexes photosynthétiques et respiratoires. Si la réaction de réduction du dioxygène en eau du processus de respiration a été reproduite dans des versions plus⁹ ou moins¹⁰ proches du système naturel, la réaction d'oxydation de l'eau n'a pas encore eu ce privilège. Pour tout dire, elle n'a toujours pas été élucidée, ni dans sa version naturelle, ni dans les rares systèmes artificiels capables de la réaliser. C'est ce point précis, la compréhension du mécanisme de la réaction d'oxydation de l'eau, qui est, à notre avis, un des points névralgiques de la recherche mondiale dans le domaine des énergies renouvelables. Comprendre cette réaction ouvrirait la voie à sa reproduction pour différentes applications, dans des conditions adaptables en termes de coût, de type d'énergie fournie, de support, etc...

4. Modélisation de la réaction d'oxydation de l'eau

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a pour objectif la compréhension des étapes élémentaires de la réaction d'oxydation de l'eau dans les systèmes naturel et artificiels. La connaissance de ces processus fondamentaux devrait permettre l'élaboration de catalyseurs d'oxydation de l'eau dont nous manquons cruellement.

En guise de modèles du site actif de la photosynthèse naturelle, nous avons synthétisé et étudié des molécules relativement simples, associant l'ion manganèse et la molécule d'eau dans différents états de protonation. Ces molécules ne sont pas des reproductions miniatures des protéines photosynthétiques, ni même des sites actifs de ces dernières. Elles ne sont que des espèces de maquettes, que l'on aurait montées rapidement avant le vrai modèle pour être sûr qu'il n'y ait pas d'énorme erreur et tenter de déceler les améliorations à faire. Notre principal souci est que nous ne connaissons pas le modèle que nous reproduisons. Ni le système photosynthétique naturel, ni le système photosynthétique artificiel que nous appelons de nos vœux.

Les molécules présentées dans cette thèse ont été synthétisées et étudiées dans l'objectif de fournir des informations sur la manière dont les molécules d'eau et l'ion manganèse (le catalyseur naturel de l'oxydation de l'eau) interagissent. Comment se comporte l'eau lorsque l'on oxyde le manganèse ? Comment se comporte le manganèse lorsque l'on arrache des protons à l'eau ? Peut-on observer des tendances générales dans une famille de molécules ? Notre objectif principal est de parvenir à préparer, isoler et/ou analyser différents états transitoires des complexes manganèse-eau sur la voie de l'oxydation de l'eau. Nous essaierons de dégager les éléments permettant d'obtenir de telles espèces, tant au niveau de leurs fonctions chimiques que des conditions de leur préparation. Par comparaison avec les informations accessibles sur le système naturel, ces intermédiaires sont précieux pour nourrir la réflexion sur les mécanismes à l'oeuvre lors de cette réaction. De ce fait, nous qualifions les molécules manganèse-eau dans un état intermédiaire sur la voie de l'oxydation de l'eau de *modèles mécanistiques*. Les conclusions obtenues sur les mécanismes et les conditions nécessaires à l'obtention d'intermédiaires Mn-OH₂ ne sont que des étapes vers la conception de catalyseurs d'oxydation de l'eau à base de manganèse.

5. Références

- (1) Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policy Makers, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis* **2007**.
- (2) Lewis, N. S.; Nocera, D. G., Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729-15735.
- (3) Armaroli, N.; Balzani, V., The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52-66.
- (4) Turner, J. A., A realizable Renewable Energy Future, *Science* **1999**, *285*, 687-689.
- (5) Turner, J. A., Sustainable Hydrogen Production, *Science* **2004**, *305*, 972-974.
- (6) Melis, A., Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects *Int. J. for Hyd. Energy* **2002**, *27*, 1217-1228.
- (7) Herrero, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Leibl, W.; Rutherford, A. W.; Aukauloo, A., Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456-468.
- (8) Sauer, K.; Yachandra, V. K., A possible evolutionary origin for the Mn₄ cluster of the photosynthetic water oxidation complex from natural MnO₂ precipitates in the early ocean, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 8631-8636.
- (9) Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Decreau, R. A.; Yang, Y.; Yan, Y. L.; Ebina, W.; Eberspacher, T. A.; Chidsey, C. E. D., A cytochrome c oxidase model catalyzes oxygen to water reduction under rate-limiting electron flux, *Science* **2007**, *315*, 1565-1568.
- (10) Kadish, K. M.; Frémond, L.; Ou, Z.; Shao, J.; Shi, C.; Anson, F. C.; Burdet, F.; Gros, C. P.; Barbe, J.-M.; Guillard, R., Cobalt(III) Corroles as Electrocatalysts for the Reduction of Dioxygen: Reactivity of a Monocorrole, Biscorroles, and Porphyrin-Corrole Dyads *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5625-5631.

Chapitre 2 : Chimie du Manganèse

La masse de manganèse présente dans l'écorce terrestre est de 0,1%. Il est le 12^{ème} élément le plus abondant et le 4^{ème} le plus utilisé (après le fer, l'aluminium et le cuivre). Son prix est faible comparé au platine, au ruthénium ou à l'iridium, qui sont les métaux les plus étudiés jusqu'à présent pour la catalyse d'oxydation de l'eau. Il peut être obtenu sous onze degrés d'oxydation différents, allant de -III ($[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{3-}$) à +VII (MnO_4^-). Sa forte concentration dans l'écorce terrestre ainsi que sa capacité à changer de degré d'oxydation en fait un des métaux les plus utilisés dans les systèmes catalytiques biologiques et artificiels.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons des considérations générales sur la chimie de coordination du manganèse: les techniques spectroscopiques permettant l'étude de ses degrés d'oxydation positifs, les différents adduits rencontrés dans la littérature entre le manganèse et des molécules oxygénées intermédiaires entre eau et dioxygène et les principales utilisations de complexes de manganèse en catalyse d'oxydation. La seconde partie sera consacrée à la description de la protéine responsable de la réaction d'oxydation de l'eau dans les plantes et certaines bactéries, le Photosystème II. Dans une troisième partie nous ferons un état des lieux des travaux réalisés ces vingt dernières années concernant la modélisation du processus photosynthétique. Nous présenterons également une courte revue des éléments *a priori* essentiels à la bonne conduite de la réaction d'oxydation de l'eau. Finalement, nous présenterons les objectifs de ce travail de thèse, ainsi que les axes de recherches suivis pour les atteindre.

1. Chimie de coordination du manganèse

Dans cette partie, nous ferons une revue succincte des différents degrés d'oxydation (d.o.) positifs communément adoptés par le manganèse dans les complexes moléculaires ainsi que les techniques spectroscopiques permettant leur analyse. Nous nous attarderons ensuite sur le cas particulier des complexes dont la sphère de coordination comporte un (ou plusieurs) atome(s) d'oxygène dans un de ses états de protonation et/ou d'oxydation. Nous passerons en revue les intermédiaires de type aqua, hydroxo, oxo, hydroperoxo, peroxo et superoxo et balaierons ainsi le spectre des états de l'atome d'oxygène en allant de l'eau au dioxygène, établissant une base de réflexion pour le reste du manuscrit. Finalement, nous décrirons les

réactions d'époxydation et d'hydroxylation dans leur version artificielle : les catalyseurs utilisés, les mécanismes postulés et l'utilité de leur compréhension pour notre sujet. La majorité des ligands cités dans ce chapitre sont décrits sur la page d'aide « principaux ligands du manganèse dans ses hauts degrés d'oxydation » dans les premières pages de ce manuscrit.

1.1 Degrés d'oxydation et techniques spectroscopiques associées

Certaines techniques spectroscopiques ne peuvent être utilisées pour le manganèse que dans certains d.o. ($^1\text{H-RMN}$ pour le Mn^{III} ou le Mn^{V} , RPE mode perpendiculaire pour le Mn^{II} et le Mn^{IV}), tandis que d'autres peuvent être utilisés pour chaque d.o. Citons les spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge ou d'absorption des RX. Cette dernière est particulièrement utile pour la chimie du manganèse, puisque qu'elle permet de connaître le d.o. de l'espèce étudiée et d'obtenir des informations sur sa géométrie en solution.

d.o. +II (d^5 , $S=5/2$): Le manganèse peut adopter de nombreuses géométries dans ce d.o., en fonction du nombre de ses ligands (de 2 à 8), la plus fréquente étant l'octaèdre. Les règles de Pauli sont satisfaites lorsque le Mn^{II} est haut spin: 5 électrons de valence peuplent la couche $1d$ à moitié. Cette configuration électronique se traduit par les caractéristiques spectroscopiques suivantes: absence de transition d-d et faible intensité des transferts de charge de type métal-ligand (MLCT) ou ligand-métal (LMCT) en UV-Visible. S'ils existent, ceux-ci sont situés entre 250 et 300 nm. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en mode perpendiculaire permet de discerner à l'état solide comme en solution (meilleure résolution) une forme mononucléaire d'une forme bi- ou poly-nucléaire. Un système mononucléaire présente une unique transition centrée à $g = 2$, tandis qu'un système dinucléaire présente de nombreuses transitions¹ dont les intensités relatives varient en fonction de la température.² Le couplage du spin nucléaire du $^{55}\text{Mn}^{\text{II}}$ (isotope largement majoritaire, $S_n=5/2$) avec son spin électronique (couplage hyperfin) peut conduire à l'apparition de raies hyperfines, en particulier sur les spectres de solutions. Leur nombre varie en fonction de la présence et du type de couplage entre les ions manganèse ($N=6$ pour un mononucléaire, $N=11$ pour un dinucléaire faiblement couplé). Le Mn^{II} dans sa forme libre ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{S}_6$, S =solvant) est aisément détecté (signal à $g=2$ modulé par 6 raies hyperfines). Bien que des spectres de Mn^{II} puissent être enregistrés à température ambiante, une meilleure résolution (en particulier de l'hyperfine) est obtenue à basse température (5K).

d.o. +III (d^4 , S=2 (HS) ou S=1 (BS)): Les géométries les plus fréquentes sont l'octaèdre et la (bi)pyramide à base carrée. Cette dernière se rencontre dans des complexes dont les groupes coordonnant sont à champ fort et dont la géométrie est contrainte (porphyrinoïdes, macrocycles). L'état de spin du manganèse dans cet environnement dépend de la force des ligands axiaux (haut spin (HS) pour un champ faible, bas spin (BS) pour un champ fort). Quelle que soit la géométrie, l'existence d'orbitales d vacantes permet, dans certains cas, des transitions de transfert de charge des ligands vers le manganèse, ainsi que des transitions d-d. La valeur du spin étant toujours entière (HS: $S = 2$, BS: $S = 1$), la spectroscopie RPE ne peut être utilisée qu'en mode parallèle (règles de sélection différentes du mode perpendiculaire) ou à très haut champ. La résonance magnétique nucléaire du proton ($^1\text{H-RMN}$) paramagnétique peut être utilisée, la gamme des déplacements chimiques étant alors augmentée d'un ordre de grandeur par rapport à la RMN classique. Notons que les complexes à base de Mn^{III} font partie des catalyseurs d'oxydation les plus efficaces à l'heure actuelle (*cf.* paragraphe 1.3).

Note: L'axe Jahn-Teller

Le manganèse au d.o. + III est un ion d^4 . Afin de lever la dégénérescence des orbitales dz^2 et dx^2-y^2 et minimiser l'énergie du système, les distances entre le métal et les ligands en positions axiales vont se modifier, définissant ainsi un axe ligand-métal-ligand particulier, dénommé axe Jahn-Teller. Deux possibilités se présentent afin de lever la dégénérescence: l'élongation des liaisons métal-ligand selon l'axe z (dz^2 stabilisée, le plus fréquent) ou élongation des liaisons selon les axes x et y (dx^2-y^2 stabilisée). Ce dernier cas revient à une compression de l'octaèdre selon l'axe z. Le Schéma 2.1 représente la configuration électronique simplifiée du bloc d dans le cas où les liaisons ont été allongée selon l'axe z (dz^2 stabilisée).

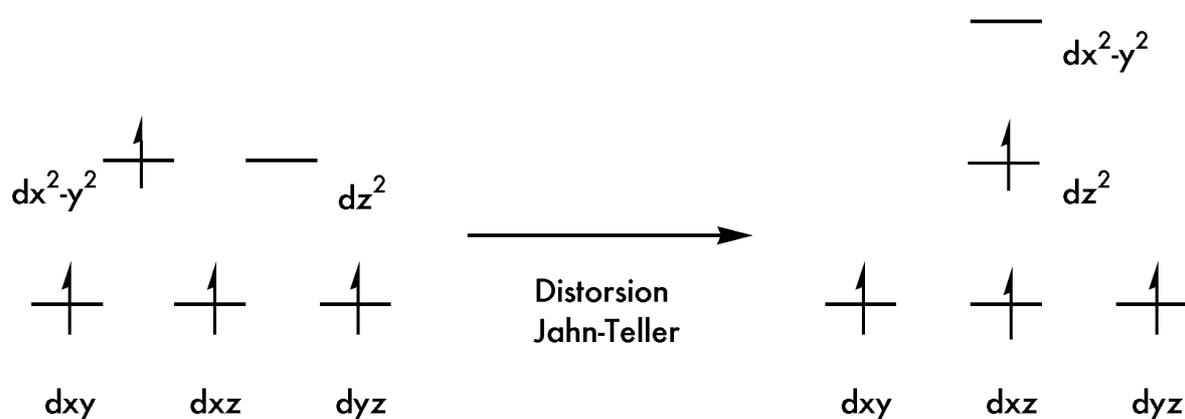


Schéma 2.1 Modification des niveaux énergétiques des orbitales du bloc d suite à une Distorsion de l'octaèdre selon l'axe z par l'effet Jahn-Teller

L'énergie de réorganisation souvent observée lors des transferts d'électron du Mn^{II} au Mn^{III} peut s'expliquer, entre autres raisons, par la présence de l'axe Jahn-Teller. L'élongation des liaisons métal-ligand entraînant une importante modification de la sphère de coordination, elle constitue un coût énergétique élevé et implique un transfert d'électron lent. Il est possible de limiter l'influence de l'énergie de réorganisation en utilisant des ligands à géométrie contrainte, lesquels limitent le réarrangement subséquent au transfert d'électron. Cet effet, que l'on retrouve dans certaines protéines à cuivre (qui est également sujet à la distortion Jahn-Teller dans son d.o. +III) est appelé "effet entatique".³ L'oxydation du Mn^{III} en Mn^{IV} n'est pas sujette au même réarrangement, car les trois électrons restant au d.o. +IV sont répartis dans chacune des orbitales (dégénérées) de plus basse énergie (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Il n'y a donc pas de levée de dégénérescence et pas de réarrangement.

Bien que son origine fasse encore l'objet d'études théoriques et expérimentales^{4,5}, la présence de cet axe particulier au d.o. +III du manganèse doit être prise en compte, autant dans la postulation de mécanismes au niveau du CDO que dans l'élaboration et l'étude de modèles et/ou de catalyseurs. Gageons que cette propriété du manganèse sera un jour mise à profit dans des complexes inorganiques comme un moyen de contrôler un réarrangement moléculaire par transfert d'électron par sphère interne.

d.o. +IV (d^3 , $S=3/2$): l'accès à ce d.o. du manganèse peut être confirmé par RPE à basse température (5K), le signal de cette espèce présentant un fort éclatement en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS). Des espèces mononucléaires ont été isolées avec des ligands anioniques oxygénés,⁶⁻⁹ des macrocycles^{10,11} ou des chélates azotés,¹² des salens^{13,14} ou encore des porphyrines.¹⁵⁻¹⁸ Des espèces Mn^{IV} ont également été observées de manière transitoire dans des réactions d'oxydation catalytique,¹⁹⁻²¹ principalement par spectroscopie RPE. Des transitions de transfert de charge et d-d sont couramment observées en spectroscopie UV-Vis, en particulier pour les complexes comportant des ligands phénolates.^{6,8} Des complexes di-, tri- et tétranucléaires ont également été reportés²² et exploités comme modèles structuraux du CDO. (cf. paragraphe 3.2)

d.o. +V (d^2 , $S=0$): Il n'existe que peu d'exemples de manganèse isolé dans ce degré d'oxydation. Historiquement, le groupe de Terrence J. Collins fut le premier à décrire la synthèse d'un complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$, stabilisé par un ligand macrocyclique tétraanionique.²³ Un autre exemple fut rapporté par Mc Donnell²⁴ avec un ligand similaire, où l'oxydation du

manganèse au d.o. +V était dû à l'oxygène de l'air. Gross rapporta plus tardivement un ion Mn^V stabilisé par une corrole²⁵, analogue de porphyrine à 16 électrons possédant trois fonctions azotées anioniques. Plusieurs exemples de porphyrinoïdes de Mn^V_{oxo} furent ensuite publiés dans les années 2000.²⁶⁻²⁹ Il est important de noter que le Mn^V est considéré comme l'espèce active de catalyseurs d'oxydation réputés, tels que les complexes de Jacobsen. (cf. paragraphe 1.3)

La stabilisation du **d.o. +VI (d^1 , $S=1/2$)** du manganèse par un ligand corrole a été publié par Gross en 2005.³⁰ Cette prouesse technique n'a cependant pas montré de résultats exceptionnels en réactivité ou en catalyse. Le spectre RPE consiste en un signal à $g = 2$ comportant 6 raies hyperfines (différent du signal du manganèse(II)).

Le **d.o. +VII (d^0 , $S=0$)** est rencontré dans l'ion permanganate (MnO_4^-), lequel est connu et utilisé pour son fort pouvoir oxydant. La stabilité de ce d.o. par rapport aux d.o. +V ou +VI peut être attribuée à la déplétion totale des orbitales 3d du manganèse ce qui, d'après les règles de Hund et Pauli, est une situation stabilisatrice. Des études par spectroscopies d'absorption des rayons X³¹ réalisées sur cet ion ont montré le caractère radicalaire des ligands oxo coordonnés. La réactivité observée de type abstraction d'atome d'hydrogène³² s'accommode volontiers d'une telle description des ligands oxo.

Valences mixtes: De nombreux complexes de manganèse à valence mixte ont été rapportés dans la littérature. Les recherches sur ce type de complexes étaient principalement motivées par le besoin de modèles structuraux pour le CDO, à une époque où sa structure n'était pas connue. La grande majorité des cas observés présente des unités di-, tri- ou tétranucléaires Mn^{III}/Mn^{IV} . Le type de couplage magnétique entre les centres manganèse est fonction de leurs dispositions dans l'espace, de la distance les séparant et de la nature chimique des ponts (oxo, hydroxo, acétato, phenolato,...). Les propriétés électroniques de ces complexes (transitions UV-Vis et RPE, potentiels rédox) sont de ce fait dépendantes du type de pont. Les exemples les mieux caractérisés sont les complexes dinucléaires Mn^{III}/Mn^{IV} à ponts mono- et di- μ -oxo. Leurs signatures en spectroscopie RPE ont été étudiés de manière exhaustive,^{33,34} ainsi que les relations entre pKa du (des) pont(s) et potentiel d'oxydation des centres métalliques.³⁵⁻³⁷ Il n'existe à notre connaissance qu'une seule étude de la réaction d'échange d'atomes d'oxygène entre molécules d'eau du solvant et ponts oxo et ce, pour un complexe Mn^{III}/Mn^{IV} à pont di- μ -oxo.³⁸

1.2 De l'eau au dioxygène: un aller-retour coordonné au manganèse

Dans cette partie, nous ferons une revue des complexes dont la sphère de coordination est complétée par une ou plusieurs molécules oxygénées, en allant de la molécule d'eau (forme la plus réduite) au dioxygène (forme la plus oxydée). Nous nous concentrerons sur les espèces mononucléaires possédant des ligands oxygénés terminaux.

Mn-OH₂: De nombreux complexes mononucléaires existent pour lesquels la sphère de coordination de l'ion manganèse est complétée par une ou plusieurs molécules d'eau. Certains ont été caractérisés par diffraction des rayons X, au d.o. +II³⁹⁻⁴¹ et +III.⁴² La coordination de molécule(s) d'eau au manganèse et les réactions d'échange de ligand en solution n'ont été que très peu étudiées pour les d.o. +II et +III. Les complexes aqua de manganèse sont de plus en plus rares au fur et à mesure que le d.o. de celui-ci augmente, car la molécule d'eau devient de plus en plus acide avec la déplétion en électrons du centre métallique. Toutefois, des espèces de type Mn^{IV/V}aqua transitoires ont été proposées dans le cas de réaction d'échange de ligands oxo coordonnés à des porphyrines de manganèse(IV/V).^{26,43}

Mn-OH: La caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX) de complexes de Mn^{III} comportant des ligands hydroxo,^{39,44,42} terminaux a également été décrite. Dans certain cas, bien que le ligand terminal soit une molécule d'eau dans un de ses états de protonation, celui-ci ne provient pas nécessairement d'une molécule d'eau, mais d'une molécule de dioxygène de l'air réduite. Il a été proposé qu'un intermédiaire de type peroxy se forme, suivi d'une rupture homolytique de la liaison O-O et de la formation de deux unités oxo.^{44,24} Un mécanisme général est présenté sur le Schéma 2.2.

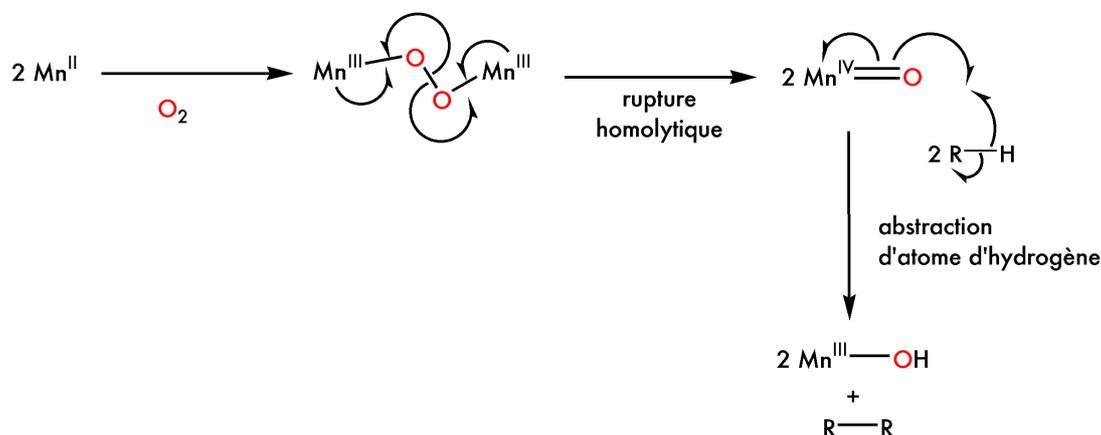


Schéma 2.2 Mécanisme de formation d'un complexe Mn^{III}-OH par réaction d'un complexe de Mn^{II} avec le dioxygène, tel que proposé par Borovik et Al.⁴⁴

Les intermédiaires $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ ainsi formés peuvent être stables²⁴ ou réagir selon un mécanisme de type abstraction d'atome d'hydrogène⁴⁴ avec une molécule de solvant ou avec eux-même pour former un ligand hydroxyde.

Une structure cristalline a également été obtenue pour un complexe mononucléaire $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})_2$.¹⁰ Celui-ci porte un ligand macrocyclique tétraazoté et deux ligands hydroxo, dont les atomes d'hydrogène sont reliés par un ion acétate. Des espèces $\text{Mn}^{\text{III/IV}}\text{-OH}$ ont également été décrites dans des complexes de porphyrine¹⁶ ou de salen.¹³ Ces espèces ont parfois été isolées,¹⁶ simplement caractérisées *in situ*¹³ ou encore postulées dans des mécanismes d'échange de ligand.⁴³

Mn-O: Les ligands oxo sont très répandus dans la chimie du manganèse, puisqu'ils jouent le rôle de ponts dans un grand nombre de complexes polynucléaires synthétiques. Il existe dans la littérature des exemples de complexes di-, tri-, ou tétranucléaires²², dont la formation résulte soit de l'oxydation électrochimique de complexes de $\text{Mn}^{\text{II/III}}$,⁴⁵⁻⁴⁸ soit de la réaction de dismutation de complexes de Mn^{III} en milieu acide.⁴⁹ Dans tous les cas, les ligands oxo sont fournis par des molécules d'eau déprotonées. Nous ne nous attarderons pas sur ces complexes car nos travaux se sont concentrés sur les espèces mononucléaires de manganèse. Nous ferons cependant parfois référence à la chimie des complexes dinucléaires de manganèse à ponts oxo, ceux-ci ayant fait à ce jour l'objet d'études plus poussées que leurs analogues mononucléaires.

La caractérisation d'espèces manganèse oxo mononucléaires remonte à la fin des années 80, notamment avec les travaux de Groves sur les porphyrines de manganèse(IV).¹⁶ Au début des années 90 Collins décrivit une série de complexes manganèse(V)oxo, stabilisés par des ligands tétraanioniques (pseudo-)macrocycliques^{50,23} (ligands TAML). La caractérisation de ces complexes a apporté une nouvelle pierre à l'édifice théorique bâti par Gray et Ballhausen sur les oxides de métaux de transition.⁵¹⁻⁵³ en effet, la description de la liaison M-O comme une liaison multiple pour les métaux du milieu et de la gauche du tableau de Mendeleiev a été confirmé pour le cas du manganèse par la très courte distance Mn-O (1,55 Å) obtenue par DRX sur les complexes de Collins. De nombreux exemples de complexes $\text{Mn}^{\text{IV/V}}\text{-O}$ ont été publiés depuis, principalement dans le domaine des porphyrines et analogues^{54,55,25,15,16} ou des salens.¹³ Il a été montré, dans le cas de porphyrines $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$, que la longueur de la liaison

Mn-O varie significativement en fonction de la présence et de la nature du ligand en *trans* de l'oxo.^{27,17} En effet, l'existence d'un champ fort et d'une géométrie contrainte (porphyrines, salen) autour de l'ion manganèse favorise la modification des liaisons apicales. Les complexes non-porphyriniques sont beaucoup plus rares¹² et la description de leur liaison Mn-O plus sujette à controverse.

D'une manière générale, la liaison Mn-O peut être décrite selon la théorie des orbitales moléculaires (OM). Celle-ci permet de comprendre qualitativement la force de la liaison Mn-O en fonction des modifications apportées au fragment MnL_5 . La Figure 2.1 représente un schéma général des orbitales moléculaires issues de l'association d'un fragment ML_5 et d'un fragment oxo. Seuls les électrons de l'oxygène sont représentés, la nature et la valence du métal définissant le nombre d'électrons à placer dans les orbitales d.

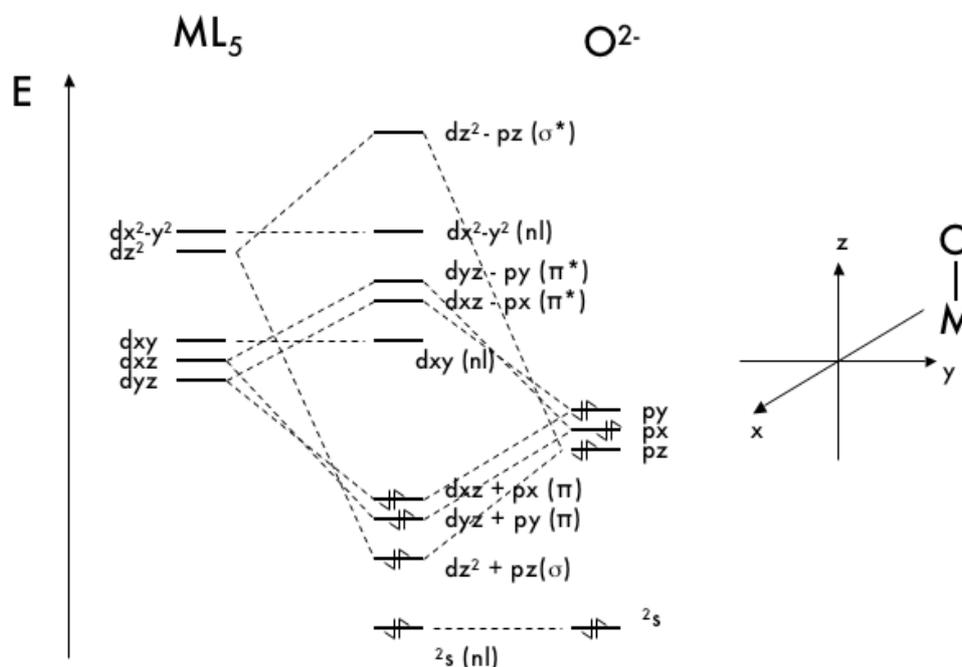


Figure 2.1 Diagramme des OM obtenues par combinaison d'un fragment métallique ML_5 et d'un ligand oxo.

Les diagrammes d'OM des espèces $Mn^{IV}oxo$ et Mn^Voxo en géométries octaédrique (O_h) et pyramide à base carré (C_{4v}), respectivement, sont représentés sur la Figure 2.2 (page 21). Dans le cas du $Mn^{IV}oxo$, les orbitales dxz et dyz antiliantes sont dégénérées et l'orbitale dxy est non-liante. Les exemples de Mn^{IV} (oxo ou non) de la littérature sont sans exception des espèces $S=3/2$. Ceci implique que les trois orbitales dxz , dyz et dxy soient chacune peuplées par un seul électron. Ceci correspond à une dégénérescence de fait et à un écart énergétique faible entre les orbitales dxz et dyz et l'orbitale dxy . Dans ce cas, l'ordre de la liaison (o.l.) est de deux (o.l. = $(n e^- \text{ liants} - n e^- \text{ antiliants})/2$). La littérature fait généralement

état de liaisons Mn-O courtes ($\approx 1,6 \text{ \AA}$) pour les espèces $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$, confirmant le caractère double de la liaison. Il existe cependant quelques exemples pour lesquels la liaison est allongée, du fait de la présence d'un ligand en *trans* du ligand oxo.^{12,17} Cet effet est dû à la localisation de l'orbitale moléculaire résultant du recouvrement entre l'OA pz de l'atome d'oxygène (ou de chlore) du ligand en *trans* et de l'OA dz^2 de l'ion manganèse. Lorsqu'un ion manganèse est coordonné par un unique ligand oxo, l'OM formant la liaison Mn-O n'est délocalisée que sur deux atomes, tandis que la présence d'un atome en position *trans* du ligand oxo conduit à une délocalisation plus grande, donc à des liaisons moins liantes et à des distances plus élevées. La liaison Mn-O des complexes $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ possédant un ligand en *trans* du ligand oxo (hexadentes) est donc mieux décrite par une liaison simple que double. Il en découle qu'une liaison n'impliquant qu'un seul atome coordonné au métal est beaucoup plus polarisée qu'une liaison impliquant trois atomes. Cette polarisation explique la corrélation entre la présence d'un ligand en *trans* de l'oxo, une longue distance Mn-O et une faible électrophilie de l'atome d'oxygène. Le même phénomène peut être observé avec les complexes $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$,^{27,26} l'ordre de la liaison Mn-O passant de 3 à 2 (*vide infra*).

Les orbitales du Mn^{V} sont plus basses en énergie que celles du Mn^{IV} , permettant un meilleur recouvrement avec celles du ligand oxo. L'énergie des orbitales π antiliantes est donc plus haute et celle de l'orbitale dxy est plus basse. La différence d'énergie entre ces orbitales étant plus élevée que dans le cas du Mn^{IV} , les deux électrons du métal s'apparient dans l'orbitale dxy non-liante. Aucune orbitale antiliante n'étant peuplée, l'ordre de la liaison Mn-O passe à trois. Ceci est confirmé expérimentalement par l'observation de distances Mn-O extrêmement courtes dans les composés $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$.⁵⁰ Cette configuration explique la nature diamagnétique des complexes $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$, laquelle permet l'analyse de ces composés par spectroscopie RMN. Nous verrons plus tard (paragraphe 1.3 et 2.4) le type de réactivité associée aux espèces $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$.

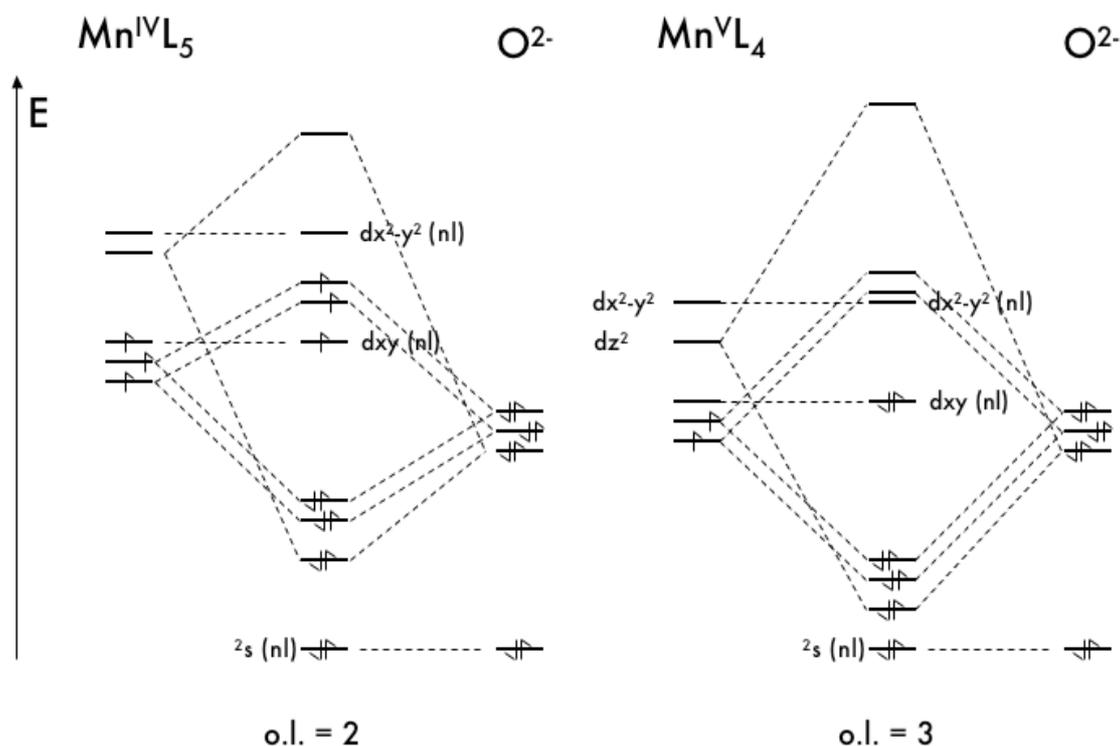


Figure 2.2 Diagrammes simplifiés des OM de complexes $L_5Mn^{IV}=O$ (à gauche) et $L_4Mn^V=O$ (à droite).

Les énergies relatives des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont déterminantes pour leur propre peuplement et de ce fait, pour l'ordre de la liaison Mn-O. Cet ordre est lui-même représentatif de la réactivité de l'espèce oxo, bien que cette description soit quelque peu rudimentaire. Toutefois, la modification du champ de ligand autour du métal (géométrie, ligands σ ou π donneurs, valence, etc...) et donc des énergies relatives des orbitales $d\pi$, influe sur le type de réactivité que l'on peut attendre pour une espèce Mn-oxo.

Les espèces manganèse(IV/V)oxo (et plus généralement métal-oxo) sont quasi-invariablement obtenues par réaction d'un complexe de manganèse(II/III) avec un oxydant oxygéné à deux électrons, tel que NaOCl, PhIO, H_2O_2 , etc... Quelques exemples proviennent de la rupture de la liaison O-O après activation du dioxygène.²⁴ Il n'existe actuellement que deux exemples de $Mn^{IV}-O$ ^{13,16} et un exemple de Mn^V-O ⁵⁵ où le ligand oxo provient de la déprotonation d'une molécule d'eau résiduelle du solvant.

Nous venons de voir que la liaison Mn-O peut être multiple et que sa valence dépend de la structure électronique précise des complexes. Lorsque cette dernière ne sera pas clairement établie, nous utiliserons la notation générique « Mn-O » sans préciser l'ordre de la liaison.

Mn-O-OH: Il n'existe pas dans la littérature d'exemples de complexes isolés ou clairement caractérisés de manganèse(III) portant un ligand hydroperoxido. Ce type d'intermédiaire a cependant été suggéré récemment par notre groupe comme intermédiaire dans une voie de décomposition d'un complexe peroxy en milieu acide.⁵⁶ Très récemment, un complexe en équilibre tautomérique $[\text{LMn}^{\text{III}}\text{-OOH}] \rightleftharpoons [\text{LHMn}^{\text{III}}\text{-OO}]$ a été décrit. Il est obtenu avec un rendement de 50% par réaction d'un complexe de manganèse(II) avec le dioxygène de l'air en présence d'un réducteur (diphénylhydrazine).⁵⁷

Mn-O-O[•]: Trois complexes mononucléaires de manganèse(III) possédant un ligand peroxy coordonné de manière η^2 , également appelé « side-on », ont été rapportés dans la littérature. Il s'agit d'une *meso*-tétraphénylporphyrine (obtenue par réaction d'un complexe de Mn^{III} avec le superoxyde),⁵⁸ d'un macrocycle⁵⁹ et d'un chélate tripodal azoté (obtenus tous deux par réaction des complexes de Mn^{III} avec H_2O_2 en milieu basique).⁶⁰ Chacun de ces complexes possède, outre le ligand peroxy, quatre ligands azotés. La géométrie de ces complexes est toujours distordue par rapport à l'octaèdre, du fait de la contrainte imposée par le ligand oxygéné ainsi que par le ligand azoté dans le cas de la porphyrine et du macrocycle. Un exemple de complexe mononucléaire de Mn^{III} peroxy a également été obtenu dans notre groupe par réaction de KO_2 en milieu basique avec un complexe de Mn^{II} portant un ligand pentadente azoté. Le mode de coordination du ligand oxygéné ainsi que la géométrie du complexe ne sont cependant pas connus.^{56,61}

Deux exemples de complexes portant des ligands peroxy pontant ont été reportés ; un complexe dinucléaire Mn^{IV}_2 portant des macrocycles azotés,⁶² et un complexe trinucléaire Mn^{III}_3 portant des ligands azotés. Dans les deux cas, le ligand peroxy provient de l'oxygène de l'air et est coordonné de manière η^2 , c'est-à-dire que chacun de ses atomes d'oxygène n'est lié qu'à un centre métallique.

L'espèce dinucléaire à pont peroxy proposée sur le Schéma 2.2 n'a pas été isolée ni même caractérisée à ce jour. Cependant, la formation d'une espèce $\text{Mn}^{\text{V}}\text{oxo}$ à partir d'une espèce $\text{Mn}^{\text{III}}\text{peroxy}$ (obtenue par réaction avec le dioxygène en présence d'électrons) a été mise en évidence de manière indirecte.⁶³ Dans ce cas, le mécanisme de dissociation est hétérolytique.

Mn-O-O•: Quelques exemples d'adduit manganèse(III)-superoxyde ont été rapportés,⁶⁴ obtenu par réaction du dioxygène de l'air avec des complexes phthalocyanines-Mn^{III}⁶⁵ ou porphyrines-Mn^{II}.⁶⁶ En fonction des conditions, la fixation du dioxygène peut conduire à la formation d'un complexe dinucléaire Mn^{III}-O-Mn^{III}.⁶⁷

Mn-O₂: Aucun exemple de fixation réversible du dioxygène n'a été rapporté à notre connaissance pour le manganèse. La formation d'espèces mononucléaires oxo ou hydroxo thermodynamiquement stables peut être une explication à cet état de fait.

Du panorama que nous venons de faire des différents adduits Mn-O_x existant, un élément en particulier attire notre attention : la formation des espèces Mn-oxo mononucléaires peut résulter de la déprotonation d'une molécule d'eau *ou* de la rupture de la liaison O-O après réduction du dioxygène. Les complexes manganyles peuvent ainsi être considérées comme la clef de voûte des réactions d'oxydo-réduction impliquant l'eau ou le dioxygène associés au manganèse. Bien que notre travail de thèse ait principalement consisté à générer des espèces Mn-oxo par activation de la molécule d'eau, nous nous sommes également intéressés à la voie oxygénée permettant d'accéder à ces espèces, et aux mécanismes impliqués.

1.3 Réactions d'hydroxylation et d'époxydation

Deux réactions d'importance majeure pour l'industrie peuvent être réalisées par des complexes de manganèse. Il s'agit des réactions d'hydroxylation (insertion d'un atome d'oxygène dans une liaison C-H) et d'époxydation (insertion d'un atome d'oxygène sur une liaison C=C). Le Schéma 2.3 représente les équation-bilans générales de ces réactions.

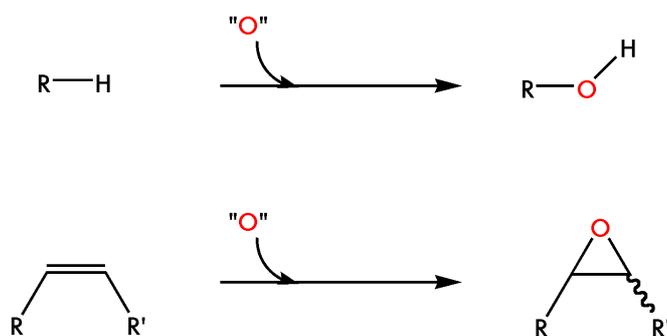


Schéma 2.3 Equation-bilans générales des réactions d'hydroxylation (haut) et d'époxydation (bas)

Ces deux réactions font intervenir des métaux de transition du milieu du tableau dans leurs hauts degrés d'oxydation, principalement le Cr^{IV/V},⁶⁸ le Mn^{IV/V}⁶⁸ et le Fe^{IV/V}. Il est aujourd'hui admis que les formes actives de ces catalyseurs sont des espèces de type M^V≡O. Leurs équivalents au d.o. +IV sont parfois capables d'effectuer les mêmes réactions, mais leur efficacité est souvent moindre (sélectivité, rendements, turn-over). Il a été montré, dans le cas du Mn(salen), par spectroscopie RPE²¹ et études de réactivité¹³ que l'espèce Mn^{IV}=O n'est de loin **pas** aussi réactive que son homologue au d.o.+V. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2, l'espèce Mn^V-O active dans ces réactions est obtenue par l'ajout d'hypochlorite (ClO⁻) d'eau oxygénée (H₂O₂) ou d'un autre oxydant oxygéné sur un complexe de Mn^{III}.

Hydroxylation : L'hydroxylation est une réaction qui suscite beaucoup d'intérêt, car elle peut être utilisée dans les processus de dépollution (dégradation des chloroaromatiques, des dioxines, fonctionnalisation de chaînes alkyles). Cette réaction a été mise en avant dans les systèmes enzymatiques tels que le cytochrome P450 et ses analogues artificiels, les porphyrines de fer.⁶⁹ Le mécanisme d'insertion de l'atome d'oxygène d'une espèce ferryl (Fe^V≡O) sur une liaison C-H d'un composé aliphatique a été décrit par Groves, qui l'a nommé "Rebound Mechanism" (Schéma 2.4).

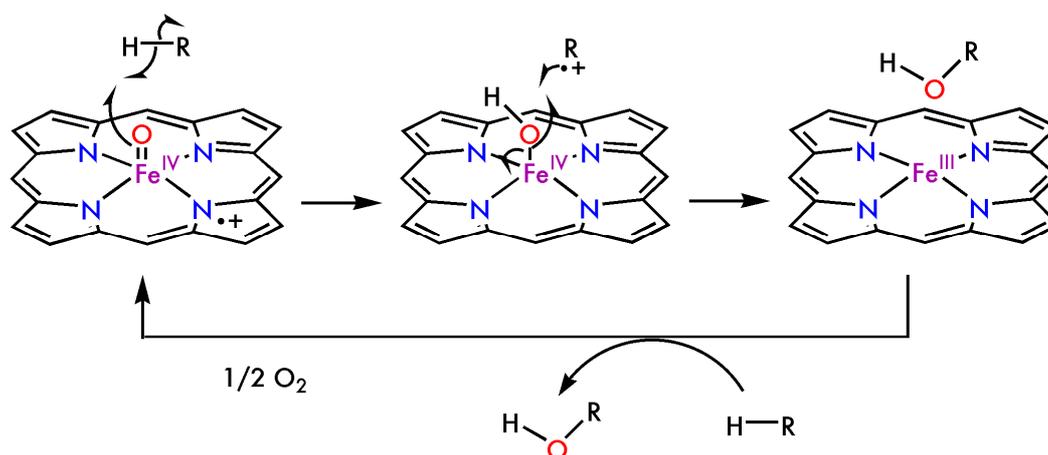


Schéma 2.4 Schéma de principe du "Rebound Mechanism" sur un composé aliphatique rencontré dans les réactions catalysées par le cytochrome P450 et les porphyrines synthétiques de fer et de manganèse.

Ce type de mécanisme est également rencontré dans les réactions de catalyse utilisant des porphyrines ou d'autres macrocycles coordonnés au manganèse.

Époxydation : La formation d'un époxyde sur une double liaison est une étape préliminaire à la synthèse d'alcools substitués en position α . La mise au point de ce type de réactions énantiosélectives représente un énorme potentiel pour l'élaboration de composés thérapeutiques. Actuellement, le catalyseur d'époxydation des oléfines le plus utilisé est un complexe de manganèse(III), connu sous le nom de "catalyseur de Jacobsen". Son activité peut être comparée quantitativement à celle des enzymes naturelles de type cytochrome P450.⁷⁰ Il s'agit d'un complexe dont le ligand tétradente est une di-base de Schiff liée à un phénol, que l'on nomme "salen". Les substituants en positions *ortho* et *para* du phénol ainsi que la nature du pont entre les deux fonctions imines influencent le type de réactivité et l'énantiosélectivité.⁷¹ Une représentation générale en est donnée sur le Schéma 2.5.

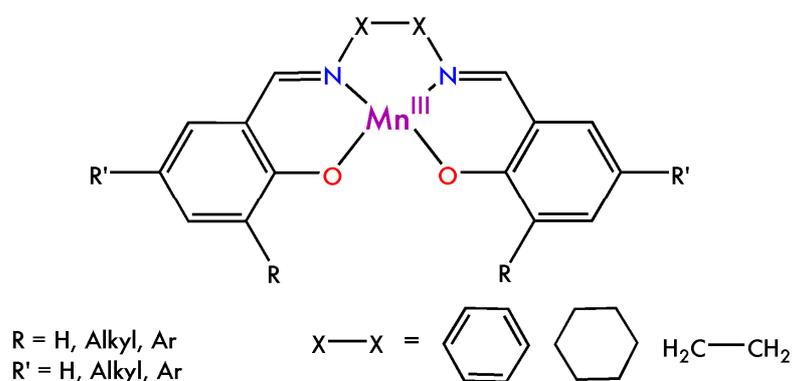


Schéma 2.5 Représentation générale d'un complexe Mn^{III} salen.

Deux mécanismes de formation de l'époxyde à partir de l'espèce transitoire $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ sont actuellement proposés dans la littérature, ils sont représentés sur le Schéma 2.6.

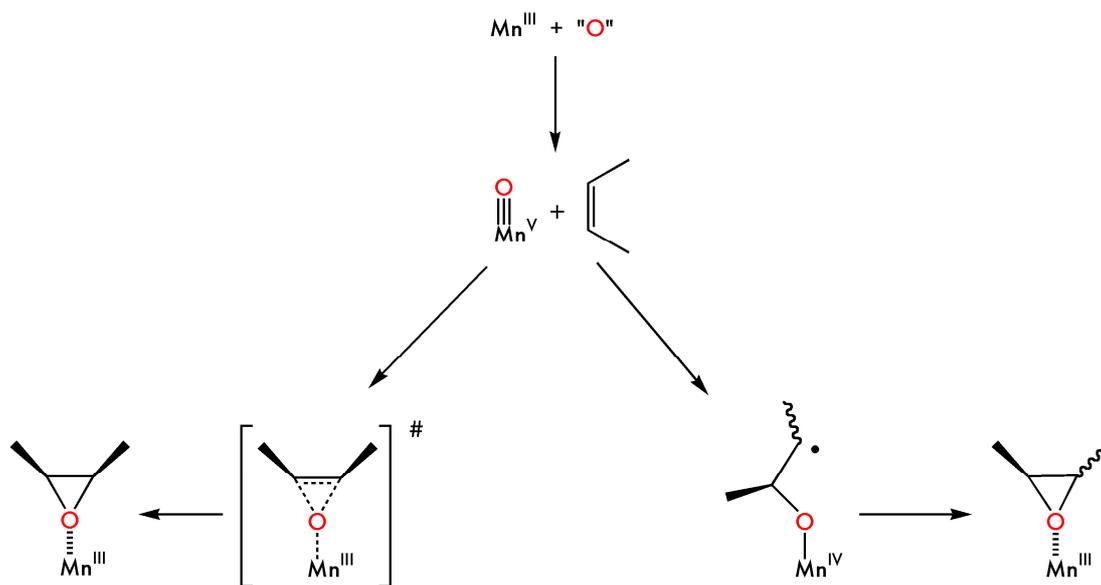


Schéma 2.6 Mécanismes d'époxydation d'une double liaison « concerté » (à gauche) et « séquentiel » (à droite).

Le mécanisme concerté fait intervenir une forme intermédiaire où les électrons de la double liaison C-C et ceux de la liaison Mn-O sont mis en commun, alors que le mécanisme par étapes met en jeu une espèce metalloradicalaire.⁶⁸ Cet intermédiaire, dont la rotation autour de la liaison C-C est possible, est nécessaire pour expliquer la distribution isomérique des produits d'oxydation. Notons que les deux mécanismes proposés peuvent avoir lieu simultanément dans une même réaction.⁷²

Les réactions d'hydroxylation et d'époxydation sont d'une importance majeure pour notre problématique. En effet, ce sont elles qui ont suscité un intérêt pour la préparation, la caractérisation et éventuellement l'isolement d'espèces fugaces de type $M^{IV/V}-O$. D'une manière générale, les espèces isolées et faciles à caractériser ne sont pas les plus efficaces en catalyse, du fait de leur stabilité. Mais leur analyse permet d'améliorer la compréhension des mécanismes régissant les réactions du type de celles décrites plus haut. Nous nous inspirerons et nous référerons donc souvent aux avancées réalisées dans le domaine des catalyseurs d'oxydation à base de manganèse, car si notre but premier est de préparer des espèces intermédiaires, leur destinée finale est de devenir des catalyseurs d'oxydation de l'eau.

Par ailleurs, les mécanismes proposés ou démontrés pour les réactions d'hydroxylation et d'époxydation nous seront précieux, car ils alimentent la réflexion sur le mécanisme d'oxydation de l'eau, dont la compréhension en est encore à ses balbutiements.

Finalement, les réactions décrites plus haut nous seront utiles au cours de notre recherche, car elles peuvent permettre de démontrer l'existence d'une espèce de type $Mn^{IV/V}-O$ transitoire.

2. Oxydation de l'eau par le Photosystème II

Nous avons décrit dans l'introduction le processus naturel de la photosynthèse au sein d'un système de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique et mécanique. Nous précisons dans cette partie les cofacteurs impliqués dans le cycle catalytique du PSII, ainsi que les mécanismes grâce auxquels la protéine oxyde deux molécules d'eau pour produire du dioxygène, des protons et des électrons.

2.1 Activité

Le Photosystème II (PSII) est une sous-unité du complexe photosynthétique, responsable de la réaction d'oxydation de l'eau dans les plantes et certaines bactéries. Il est capable de réduire deux plastoquinones ($PQ_{A,B}$) et d'oxyder deux molécules d'eau. Les PQ migrent vers le Photosystème I (PSI) pour le réduire et permettre la réduction de la nicotinamide diphosphonium ($NADP^+$) en nicotinamide diphosphate (NADPH). L'énergie chimique ainsi stockée est ensuite utilisée pour la synthèse de sucres $(CH_2O)_n$ à partir de CO_2 par la protéine Rubisco. L'oxygène et les protons générés par le PSII au niveau du lumen (intérieur de la cellule) sont expulsés vers le stroma (extérieur de la cellule) par des canaux spécifiques. L'augmentation de la concentration en protons dans le stroma entraîne la formation d'un gradient de protons entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. La force proton-motrice en résultant permet la synthèse d'ATP par l'ATP-synthase, ultime étape de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

2.2 Transferts d'électrons⁷³

Les transferts d'électrons entre les principaux centres fonctionnels du PSII seront décrits dans ce paragraphe et sont représentés sur la Figure 2.3.

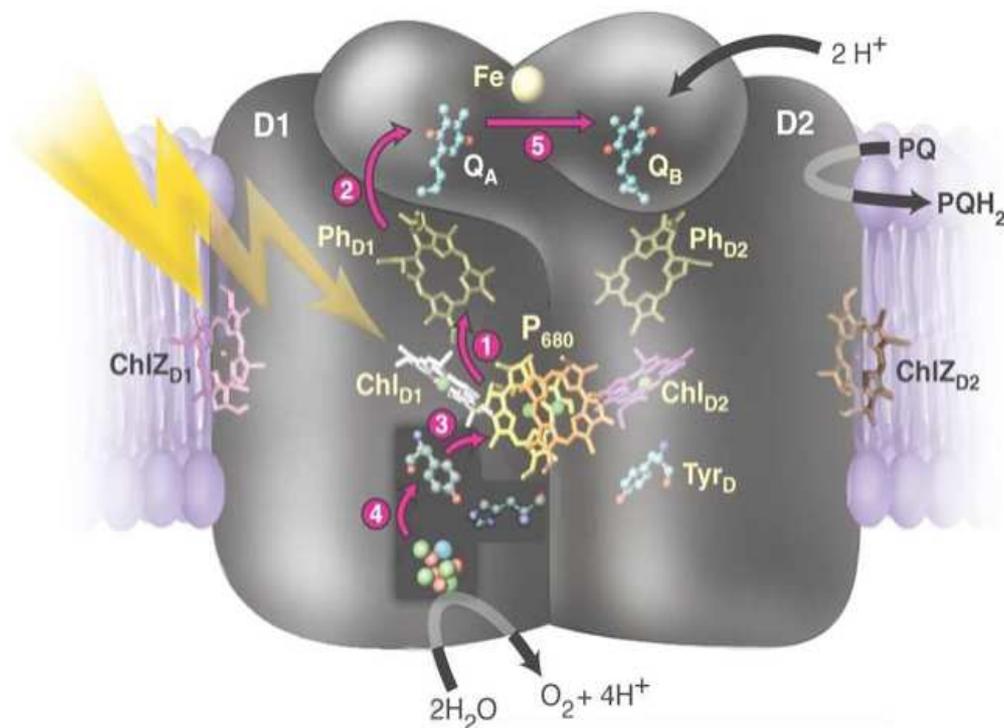


Figure 2.3 Représentation du Photosystème II selon Boussac et al.⁷³ Les flèches violettes représentent les transferts d'électrons entre : ① la paire de chlorophylles P_{680} et la phéophytine, ② la phéophytine et la plastoquinone PQ_A , ③ la tyrosine z et la paire de chlorophylles P_{680} , ④ le CDO et la tyrosine z et ⑤ la plastoquinone PQ_A et la plastoquinone PQ_B .

Les étapes essentielles pour notre problématique se situent entre le chromophore P_{680} (composé de deux chlorophylles), la paire His190-Tyr_z et le site catalytique, dénommé Centre de Dégagement du Dioxygène (CDO). La réaction d'oxydation de l'eau se produit après quatre répétitions de la cascade électronique suivante: sous irradiation lumineuse, le P_{680} passe dans un état excité (P_{680}^*) instable. Celui-ci réduit une plastoquinone PQ_A via une phéophytine pour former la forme oxydée du chromophore (P_{680}^+), lequel est réduit à son tour par la tyrosine z. L'oxydation de celle-ci par le P_{680}^+ est rendue possible par l'existence d'une liaison hydrogène entre le groupe latéral phénol et l'histidine 190. Le radical tyrosinyl ainsi formé est ensuite réduit par le CDO. La répétition de ce processus d'oxydation quatre fois consécutives, associée au départ de quatre protons du CDO (provenant *in fine* des deux molécules d'eau-substrats) a été décrit par Kok et Joliot dans les années 60. Ce cycle catalytique est appelé cycle de Kok (cf. Figure 2.4). Les différentes étapes de ce cycle sont nommées « états S_n », n étant le nombre d'électrons ayant quitté le CDO. Ainsi, l'état S_0 est l'état non-oxydé du CDO, mais l'état stable du cluster (laissé dans le noir) est l'état S_1 . Les degrés d'oxydation des ions manganèse dans les états S_0 , S_1 et S_2 sont maintenant connus,⁷⁴ mais les états S_3 et S_4 sont encore l'objet d'études et d'hypothèses, l'état S_4 n'ayant jamais été observé mais simplement postulé. Il a également été prouvé que le CDO subit un réarrangement structural important lors de la transition de S_2 à S_3 .^{75,76}

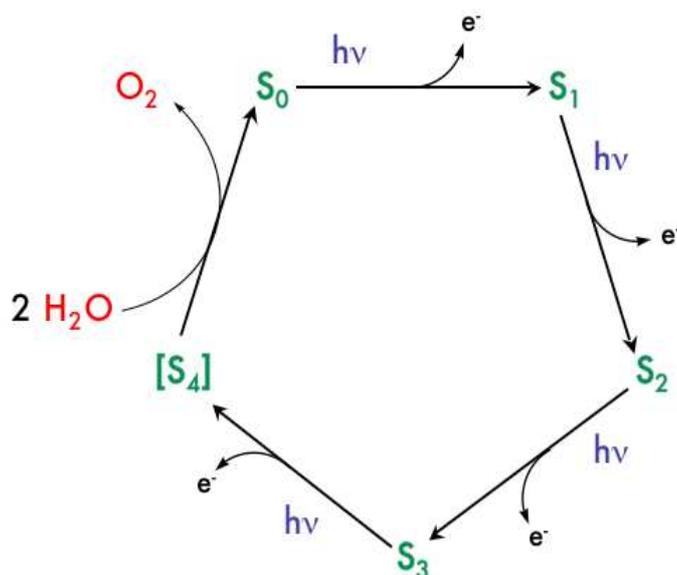


Figure 2.4 Représentation simplifiée du cycle de Kok.

De récents travaux d'absorption des rayons X résolus dans le temps⁷⁷ ont proposé des modifications à ce cycle, en particulier sur l'ordre de départ des protons et des électrons du CDO.

2.3 Site actif

Les techniques de diffraction et d'absorption des RX (DRX et XAS) ont permis de décrire la structure primaire du PSII avec une résolution satisfaisante (3,0-3,5 Å) pour les chaînes d'acides aminés. Cependant, la structure précise du CDO demeure une zone d'ombre et de controverse. Il a été montré que quatre ions manganèse y sont présents, reliés par des ponts oxo. Il est également établi que des ions carbonates, chlorure et calcium sont des cofacteurs essentiels au bon fonctionnement de l'enzyme.⁷³ La Figure 2.1 représente deux des structures publiées ces dernières années. Celle de Ferreira et al.⁷⁸ a été obtenue par DRX. Elle présente un cube dont les sommets sont occupés par trois ions manganèse et un ion calcium. Ces ions sont pontés par des atomes d'oxygène en coordination η^3 et stabilisés par des acides aminés de la poche protéinique. Le quatrième ion manganèse du système est situé à l'extérieur du cubane, auquel il est relié par un pont oxo et à proximité du calcium. Ce quatrième ion manganèse (nous y ferons référence par la suite en tant que « Mn4 ») a été qualifié de « dangler manganese », soit « manganèse pendante ». Il s'est vu attribuer une fonction particulière dans les propositions de mécanismes d'oxydation de l'eau, comme nous le verrons au paragraphe suivant. L'arrangement des ions manganèse au sein du cluster a été modifié par Barber et Murray dans une publication récente,⁷⁹ en utilisant leurs données cristallographiques⁷⁸ ainsi que celles de Loll *et al.*⁸⁰ La nouvelle structure qu'ils proposent se rapproche de celle de Yano *et al.*, que nous allons décrire immédiatement.

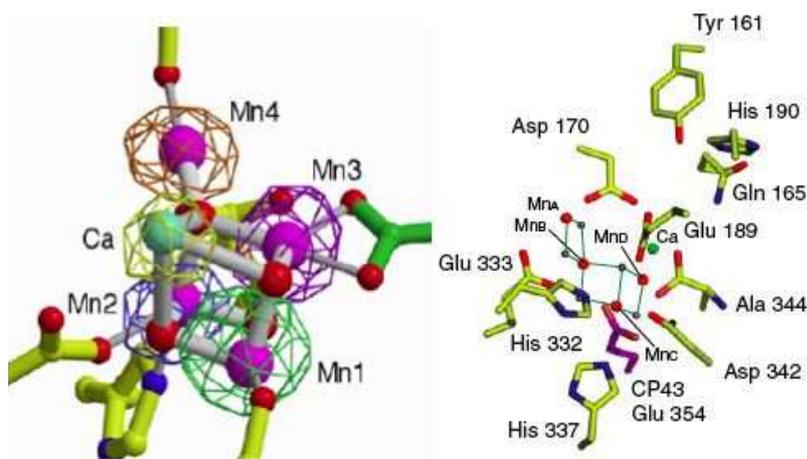


Figure 2.1 Structures tridimensionnelles du CDO déterminées par diffraction⁷⁸ (à gauche) et absorption⁸¹ (à droite) des RX. Sur la figure de droite, le Mn4 est nommé Mn_A.

La structure de Yano *et al.*⁸¹ provient de l'insertion de données XAS dans l'environnement protéinique fourni par les données de DRX du groupe de Zouni,⁸⁰ dont la résolution est actuellement la meilleure disponible (3,0 Å). La structure de type cubane

proposée par barber *et al.* a été « ouverte », en éloignant quelque peu le calcium des ions manganèse. Le Mn^{IV} est toujours excentré par rapport au reste du site, mais il est relié dans ce cas par un pont di- μ -oxo à l'ion manganèse le plus proche.

Il est important de signaler qu'une étude de cas a été réalisée par XAS,⁸² montrant la dégradation du CDO lors des expériences de DRX. En effet, la puissance du rayonnement utilisé est susceptible de réduire les ions Mn^{III/IV} en Mn^{II}. Ce résultat appelle à la prudence concernant les structures obtenues par DRX, la densité électronique observée correspondant probablement à un état réduit du site actif.

2.4 Mécanismes d'oxydation de l'eau

Actuellement, les mécanismes d'oxydation de l'eau par le CDO se divisent en deux grandes classes : les mécanismes radicalaires, et les mécanismes nucléophile/électrophile.^{83,84} Une pléthore de mécanismes d'oxydation de l'eau a été publiée durant les trente dernières années, chaque nouvelle avancée dans la connaissance du site actif et de son activité donnant lieu à de nouvelles spéculations. Nous essaierons de donner un bref aperçu des mécanismes et des tendances considérées actuellement.

Les mécanismes faisant intervenir des atomes d'oxygène radicalaires (oxyles) ont été proposés dans des variantes pontantes ou terminales. Les calculs théoriques réalisés, entre autres par Per Siegbahn, proposent un mécanisme faisant intervenir l'attaque d'un pont oxo par un intermédiaire oxyde, pontant le calcium et un manganèse (Schéma 2.7 à gauche).⁸⁵ Ce modèle est favorisé car il apparaît moins coûteux énergétiquement que les mécanismes de type nucléophile/électrophile. De plus, il rend correctement compte de la modification structurale des distances intermétalliques observées lors du passage de S₂ à S₃. Il n'est cependant pas aisément vérifiable, car aucun exemple de radical oxyde coordonné au manganèse n'a été rapporté dans la littérature à ce jour.

Au contraire, le mécanisme de type nucléophile/électrophile trouve en partie son inspiration dans la chimie des métalloporphyrines et des catalyseurs d'oxydation (cf. paragraphe 1.3). Wydrzinsky et ses collaborateurs ont proposé les premiers un mécanisme faisant intervenir l'attaque d'une molécule d'eau sur une espèce Mn^{IV/V}oxo⁸⁶ tel que représenté sur le Schéma 2.7 à droite. Les dernières propositions favorisant ce mécanisme décrivent l'attaque d'un oxo terminal coordonné à un ion manganèse(IV/V) par une molécule

d'eau (éventuellement sous la forme d'un hydroxyde) coordonnée au calcium.⁸⁴ La discussion sur cette hypothèse a récemment été nourrie par deux études d'absorption des RX sur des complexes modèles portant le motif $\text{Mn}^{\text{V}}\equiv\text{O}$,^{87,88} lesquelles remettent en cause l'existence d'une espèce manganyle avant l'état S_4 .

Le Schéma 2.7 décrit de manière simplifiée les deux états de transitions envisagés pour la formation de la liaison O-O. Les degrés d'oxydation des ions manganèse ne sont pas précisés, de même que l'ordre des liaisons Mn-O (en particulier pour l'espèce Mn-oxo du mécanisme nucléophile/électrophile). Les produits immédiats de la réaction ne sont pas présentés, car il n'y a quasiment aucune donnée disponible. Les mécanismes proposés font état d'espèces « de type (hydro)peroxo ». L'avancement de la réaction dans le sens de la production de dioxygène implique cependant un départ rapide de protons et un retour des ions manganèse impliqués vers des bas degrés d'oxydation.

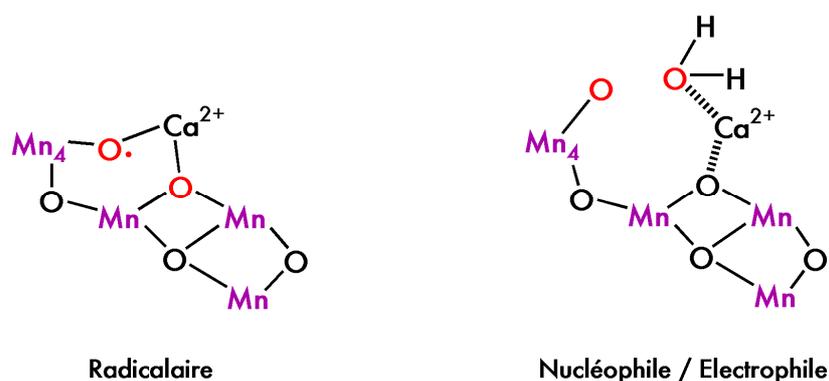


Schéma 2.7 Représentations schématiques des états de transition de l'état S_4 pour les mécanismes radicalaires (à gauche) et nucléophile/électrophile (à droite). Les atomes d'oxygène formant la liaison O-O sont représentés en rouge.

Nous avons vu dans le mécanisme d'époxydation des oléfines présenté au paragraphe 1.3 que les espèces manganyles peuvent réagir sur une double liaison selon un mécanisme concerté et/ou radicalaire. Cet élément peut être avancé pour promouvoir un mécanisme d'oxydation de l'eau selon une réaction entre une espèce oxyle et une espèce manganyle ou encore entre deux espèces manganyles réagissant de manière radicalaire (*cf.* Schéma 2.8).

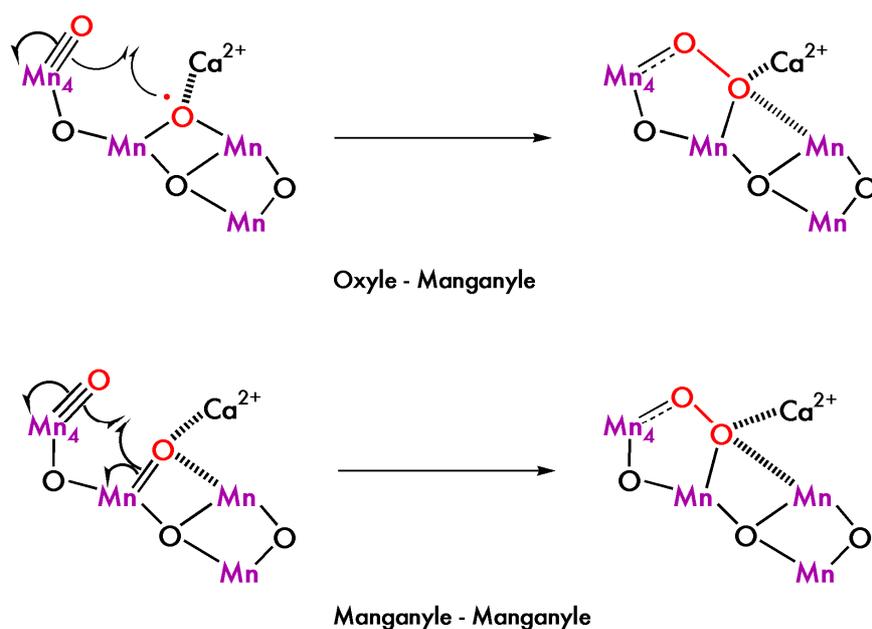


Schéma 2.8 Mécanismes de principe « oxyle-manganyle » (haut) et « manganyle-manganyle » (bas) pour la formation de la liaison O-O dans le CDO. Il sont inspirés de la réactivité des catalyseurs d'oxydation à base de manganèse.

Le lecteur est invité à se référer aux issues spéciales récemment publiées dans les revues *Coordination Chemistry Reviews*⁸⁹ et *Inorganic Chemistry*⁹⁰ pour des informations plus détaillées sur la structure, l'activité et les mécanismes en jeu au sein du CDO.

3. Modélisations du CDO

Les données sur la structure et les mécanismes de fonctionnement du Photosystème II ne permettent pas de fournir aux chimistes un modèle à imiter. Ils sont donc pris entre le désir d'aider à la compréhension du système naturel en proposant des modèles structuraux et celui de préparer des catalyseurs reproduisant son activité. Ainsi, de nombreuses molécules ont été présentées dans la littérature comme modèles du CDO, certains structuraux, d'autres fonctionnels. La première catégorie comprend les molécules comportant jusque quatre ions manganèse, reliés par des atomes d'oxygène pontants. Dans la seconde rentrent divers systèmes mono- ou polynucléaires de métaux de transition capables de réaliser l'oxydation catalytique de l'eau, bien qu'ayant peu de points communs avec le système naturel.

De manière à poser un regard critique sur les travaux visant à réaliser l'oxydation (catalytique) de l'eau, nous exposerons dans un premier temps les pré-requis nécessaires à

l'oxydation de l'eau et plus particulièrement la formation d'*une* liaison O-O (single turn-over). Nous transposerons également ces considérations à une application catalytique.

Nous présenterons ensuite les modèles structuraux puis fonctionnels décrits dans la littérature avant de discuter de leur pertinence. La majorité des systèmes présentés sont à base de manganèse, mais d'autres métaux ont également montré de bons résultats sous forme de complexes moléculaires (Ruthénium, Iridium).⁹¹⁻⁹⁴

Au vu des systèmes existants et des contraintes imposées, nous présenterons les objectifs de ce travail de thèse, ainsi que les axes de recherche suivis pour les atteindre.

3.1 Pré-requis pour l'oxydation de l'eau

Dans ce paragraphe, nous présenterons les éléments que nous pensons être requis pour l'élaboration d'un système moléculaire à base de manganèse pour l'oxydation de l'eau, de manière i) stoechiométrique et ii) catalytique. Ces considérations se veulent plus larges que le champ exploré au cours de cette thèse et nous ne tenterons *pas* d'apporter des réponses à chacune d'elle. En particulier, l'aspect catalytique de l'oxydation n'a pas été abordé, excepté d'un point de vue conceptuel.⁹⁵ Les conditions décrites ici nous serviront de limites latérales à ne pas franchir, à l'intérieur desquelles l'exploration pourra être librement menée.

i) Formation d'une liaison O-O

1. Les molécules d'eau substrat doivent être suffisamment proches pour permettre la formation de la liaison O-O. Les calculs DFT proposent des distances O-O au sein du CDO légèrement inférieures à 2 Å dans l'état S_4^{-1} (état de transition).^{96,85} Des calculs réalisés sur des systèmes artificiels proposent des valeurs entre 2 et 2,5 Å, en fonction du mécanisme envisagé.⁹⁷
2. La labilité du manganèse exclu quasi-certainement un mécanisme de type tautomérie peroxy, observé dans le cas des métaux de transition de la seconde rangée tels que des complexes dinucléaires de ruthénium.⁹⁸ Un mécanisme de type nucléophile/électrophile est favorisé avec ce métal (de même qu'avec le fer), lequel requiert l'existence de deux sites différents pour la formation de deux espèces oxo/hydroxo non-équivalentes. Nous l'avons vu au paragraphe 2.4, le mécanisme d'oxydation de l'eau peut également faire intervenir une/des espèce(s) radicalaire(s)

Mn-O•. Aucun exemple synthétique de ce type n'a été préparé, ni même postulé à l'heure actuelle. Nous considérons donc le mécanisme nucléophile/électrophile comme le plus susceptible d'être **volontairement** réalisé à court terme.

3. Dans l'hypothèse d'une réaction de type nucléophile/électrophile, un décalage "topologique" doit exister entre les deux atomes d'oxygène des entités oxo. De même qu'il existe un "bite angle" (angle optimal d'attaque du nucléophile sur l'électrophile) dans les réactions de substitution nucléophile sur carbone sp^2 , il est raisonnable de penser que les doublets de l'oxygène nucléophile ne peuvent réagir avec l'oxygène électrophile que s'ils sont positionnés selon un angle précis.

Il convient par ailleurs d'observer que tous les ligands peroxy coordonnés au manganèse présentent un angle Mn-O-O inférieur à 180° pour les dinucléaires et inférieur à 90° pour les mononucléaires « side-on » (cf. paragraphe 1.3 de ce chapitre). Ceci suggère qu'un complexe dinucléaire trop rigide ne sera pas favorable à la stabilisation d'une espèce peroxy pontante, subséquente à la formation de la liaison O-O. Une géométrie trop « parfaite » pour l'accommodation d'un ligand peroxy pontant ne serait pas idéale non plus, car une trop grande stabilisation piègerait l'espèce dans un puit thermodynamique.

4. Le catalyseur potentiel doit remplir certaines conditions propres à une chimie de dimère de manganèse. En effet, une distance Mn...Mn trop courte peut favoriser la formation de ponts oxo et ainsi conduire à l'inactivation du catalyseur. Cependant, une trop grande rigidité risquerait de limiter la vitesse de réaction, voire d'empêcher toute réaction. Un compromis doit donc être trouvé entre distance et flexibilité.
5. Les protons issus de la réaction doivent être pris en charge rapidement au niveau du "site actif" à proprement parlé, c'est à dire à proximité des ions manganèse réalisant la réaction de couplage des molécules d'eau. Des groupements basiques liés covalamment au catalyseur à proximité des molécules d'eau-substrat pourraient remplir ce rôle. Cette prise en charge est primordiale dans les premières étapes de l'activation des molécules d'eau car elle permet de compenser les charges générées par l'oxydation des ions manganèse.

ii) *Catalyse d'oxydation de l'eau*

1. Le catalyseur dans son état de "repos" doit être insensible au dioxygène.

2. Les protons générés au niveau de l'ensemble de la réaction doivent être pris en charge, afin de créer une force motrice. Ils peuvent être: soit être pris en charge par une base sacrificielle, soit, idéalement, utilisés dans une réaction de réduction (en hydrogène ou sucres) couplée à la réaction d'oxydation de l'eau.
3. Les conditions énoncées au point i) 4 sont encore plus importantes pour une application catalytique. En effet, l'inactivation de 5% du complexe par formation de pont(s) oxo peut être négligeable en single turn-over, mais dramatique en catalyse (dans ce cas précis moins de 10 turn-over possibles).

D'autres éléments sont également à prendre en compte pour rendre la réaction plus efficace, comme la température, le pH ou la mise en forme des catalyseurs (amorphes, cristallins, adsorbés), qui ne sont pas spécifiques à la réaction d'oxydation de l'eau. La nucléarité du catalyseur est également un sujet de controverse : la nature utilise quatre ions manganèse, mais en théorie un seul ion manganèse peut être suffisant si chaque étape de la réaction est correctement réglée. Cependant, l'utilisation de plusieurs centres métalliques devrait permettre une vitesse de réaction accrue et éviter l'inactivation du catalyseur par copulation intermoléculaire.

Pour la formation de la liaison O-O, la réactivité entre ligands oxo est déterminante. Cette réactivité peut être, *a priori*, contrôlée par l'élaboration de catalyseurs à l'architecture et aux fonctions chimiques appropriées. Il reste que les éléments à intégrer dans ces catalyseurs sont mal connus, car les complexes manganèse-oxo sont rares et manquent de variété. La préparation et l'étude de complexes mononucléaires dans différentes sphères de coordinations est donc une étape préalable à la conception de catalyseurs polynucléaires de manganèse.

3.2 Systèmes modèles

Les quinze dernières années ont vu la publication de nombreux travaux se rapportant à la modélisation du CDO, certains systèmes revendiquant une modélisation structurelle,²² d'autres une modélisation fonctionnelle,^{99,100} aucun n'ayant réussi à ce jour à allier ces deux facettes.

Modèles structuraux: Dans les années 1990, la structure de l'OEC a été décrite par la spectroscopie d'absorption des RX en termes de vecteurs Mn-Mn : trois vecteurs de distance 2,8 Å et un vecteur de distance 3,3 Å.¹⁰¹ Par analogie aux structures RX de complexes

synthétiques, ces distances ont été attribuées respectivement à des ponts mono- et di- μ -oxo reliant les ions manganèse au sein du CDO. De nombreux complexes de manganèse à ponts mono- et di- μ -oxo ont vu le jour et les mécanismes de transferts couplés d'électrons/protons au sein de ces complexes ont été étudiés par plusieurs groupes.^{35,47,36,37} De nouvelles hypothèses de structure pour le CDO et de mécanismes d'oxydation de l'eau associés ont ainsi pu être proposés. C'est dans ce contexte qu'a été décrite dans notre laboratoire la préparation par voies électrochimiques de complexes dinucléaires de manganèse à ponts mono-^{46,102,103} et di-^{33,104} μ -oxo.

Des complexes tri-¹⁰⁵ et tétranucléaires^{106,107,108} ont également été synthétisés et étudiés par plusieurs groupes. Si ces objets présentent un intérêt du point de vue de leurs structures et propriétés magnétiques, leurs activités catalytiques sont quasi-nulles.

Un certain nombre de complexes ont été proposés pour la modélisation du quatrième ion manganèse supposé porter l'espèce oxo réactive,^{13,12,109,50} mais peu^{13,55} ont été préparés par voie électrochimique.

Modèles fonctionnels: L'oxydation de l'eau par des espèces moléculaires discrètes a souffert de sa popularité, laquelle a malheureusement engendré des conclusions hâtives à partir de résultats expérimentaux réels. En particulier, la notion de turnover est très souvent maltraitée^{110,111} (il n'est que rarement précisé si le catalyseur est récupéré après réaction), de même que celle d'oxydation à **quatre** électrons. En vérité, la majorité des systèmes qualifiés de fonctionnels font état d'une oxydation à **deux** électrons,¹¹⁰⁻¹¹³ l'oxydant utilisé fournissant un atome d'oxygène déjà oxydé à deux électrons (*m*CPBA, NaOCl, PhIO, etc...).

Il est à noter que les systèmes les plus dignes de confiance^{114,91,92,99,115,94} (c'est-à-dire ayant été acceptés par la critique et le temps) ont utilisé l'électrochimie comme méthode d'oxydation. Ces systèmes présentent les inconvénients d'utiliser du ruthénium (plus cher que le manganèse),^{116,99,94} de nécessiter un effort de synthèse important¹¹⁴ et de présenter de faibles turn-over. Toutefois, l'approche électrochimique semble être la plus intéressante pour trois raisons principales :

- i) les transferts d'électrons au sein des systèmes naturels (du moins au niveau des sites actifs) sont mieux modélisés par un transfert vers une électrode que par un transfert lors d'une réaction chimique. En effet les oxydants chimiques sont parfois associés à des événements de (dé)protonation et/ou transfert d'atomes, ce qui n'est pas le cas pour une électrode.

- ii) le potentiel d'oxydation peut être réglé avec précision, contrairement aux oxydants chimiques ou à l'irradiation lumineuse.
- iii) les systèmes appliqués existants déjà (électrolyseurs) utilisent la force électromotrice pour réaliser la catalyse d'oxydation de l'eau.

L'engouement actuel semble être orienté vers la conception de systèmes hautement organisés, afin de reproduire les (ou de palier au manque des) interactions secondaires autour du CDO,¹¹⁷ ainsi que vers la fonctionnalisation sur (photo)électrodes.¹¹⁸

4. Projet de recherche

À l'heure de la rédaction de ce manuscrit, la structure de l'OEC est relativement bien connue dans les premiers états S et ce, grâce aux structures obtenues par diffraction^{80,78} et par absorption⁸¹ des RX. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour l'oxydation de l'eau suite à la publication de ces structures, chacun situant les molécules d'eau substrat en différents sites de l'OEC et dans différents états de protonation (pour une revue voir Messinger *et Al.*¹¹⁹). Nous avons vu au paragraphe 2.4 que les mécanismes actuels proposent des espèces de type $Mn^{IV}O$, Mn^VO et/ou $Mn^{IV}-O\bullet$ (le ligand oxo étant terminal).⁸⁴ La principale barrière à la vérification de ces hypothèses est le manque de complexes synthétiques permettant de connaître les signatures spectroscopiques de tels intermédiaires et, plus important, de connaître leur stabilité et leur réactivité. La tâche actuelle des chimistes désireux d'améliorer la compréhension du mécanisme à l'œuvre au sein du CDO est de fournir des modèles *mécanistiques*, reproduisant, au moins partiellement, les étapes d'activation de l'eau antérieures à la formation de la liaison O-O.

C'est dans ce contexte que notre groupe s'est intéressé à la préparation d'intermédiaires de type $Mn^{IV/V}oxo$ à partir de complexes $Mn^{II/III}-OH_2/OH$. Cette réaction consiste à déprotoner la molécule d'eau et à oxyder l'ion manganèse électrochimiquement. Si l'espèce oxo s'avère réactive (par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène coordonné), on peut considérer la préparation de cette espèce comme l'*activation électrochimique d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse*.

Notre premier objectif est de proposer une méthode aussi générale que possible pour l'électrosynthèse d'espèces manganèse-oxo, et de "rationaliser" cette approche en étudiant plusieurs systèmes moléculaires dans des environnements différents.

Notre second objectif, fortement corrélé au premier, est de comprendre les mécanismes de transferts de proton associés aux transferts d'électrons, dans le cadre de l'activation de la molécule d'eau et de la formation des espèces manganèse-oxo.

Cette technique a déjà été utilisée pour la préparation de complexes dinucléaires de manganèse(III,IV) à ponts oxo (mono- ou di- μ -oxo).^{45,46} Des exemples existent également pour l'électrosynthèse de porphyrinoïdes de manganèse(IV)¹⁶ et (V)⁵⁵, de salens¹³ de manganèse(IV) ainsi que d'un complexe mononucléaire de fer(IV) non-hémique.¹²⁰ il n'existe donc que très peu d'exemples de préparation de complexes mononucléaires de manganèse dans ses hauts degrés d'oxydation par voie électrochimique. De plus, l'électrochimie n'est en général qu'une technique complémentaire, venant confirmer les résultats de la synthèse.

4.1 Méthode générale

L'électrosynthèse présente l'avantage de permettre une analyse électrochimique *in situ*, ainsi qu'un contrôle relativement fin des conditions d'oxydation. Le principe consiste à oxyder l'ion manganèse tout en déprotonant la molécule d'eau coordonnée au métal. Les conditions d'électrolyse doivent être réglées pour chaque système, les principales conditions à optimiser étant les suivantes:

- le solvant (nature, quantité d'eau présente)
- la température lors de l'électrolyse
- la nature de l'électrode de travail
- la nature et la quantité de base (si présente)

La concentration en complexe peut également influencer la réussite de l'expérience, une trop forte concentration conduisant plus facilement à la formation de dimères. Toutes ces conditions doivent être optimisées au cas par cas, car la structure de départ de chaque système impose des contraintes différentes telles que l'encombrement stérique, la présence ou non d'une base interne, le degré d'oxydation de l'ion manganèse, la présence ou non d'une molécule d'eau coordonnée et l'état de protonation de celle-ci. De plus la stabilité de l'espèce finale varie en fonction du système et nécessite des précautions plus ou moins drastiques.

4.2 Systèmes étudiés

Nous présentons dans ce manuscrit quatre systèmes auxquels nous avons appliqué la méthode générale décrite précédemment.

Le premier utilise une cavité tétradentate plane comportant deux fonctions amide et deux fonctions imidazole (cf. Figure 2.5). Il s'inspire simultanément des travaux de Terrence J. Collins, Allan Williams et Masa-Haki Haga. Le premier a réalisé la synthèse et la caractérisation complète (y compris par DRX) de complexes Mn^V oxo;^{121,50} les seconds ont étudié l'effet de l'état de protonation de groupements imidazole coordonnés à un ion métallique.^{122,123} Nous avons réalisé une synergie entre les concepts utilisés par ces chercheurs (et d'autres¹²⁴) et avons synthétisé une famille de ligands tétradentate (R_LH_4), aux propriétés modulables grâce à la présence de fonctions imidazole. Nous décrivons dans un premier temps l'effet de l'état de protonation de ces fonctions sur les propriétés électroniques d'une série de complexes de nickel(II). Ce métal a été choisi pour tester les propriétés de ces nouveaux ligands du fait de sa grande stabilité et de ses facilités d'analyse (en particulier par RMN du proton). Nous décrivons ensuite la synthèse d'un complexe de manganèse(III) à l'aide de cette même famille de ligand, ainsi que les premiers résultats obtenus en vue de la préparation par électrolyse de composés $Mn^{IV/V}$ -O.

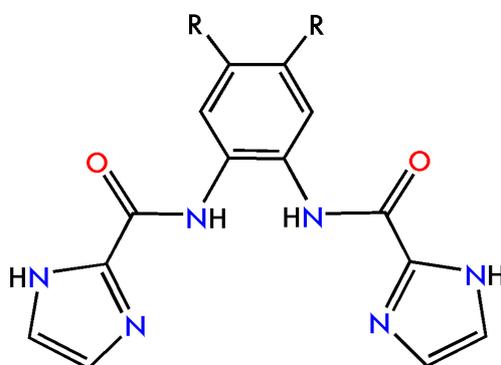


Figure 2.5 Représentation de la structure générale des ligands R_LH_4

Le second système utilise un ligand pentadentate comportant quatre atomes d'azote et un atome d'oxygène chargé négativement (fonction phénolate, cf. Figure 2.6).

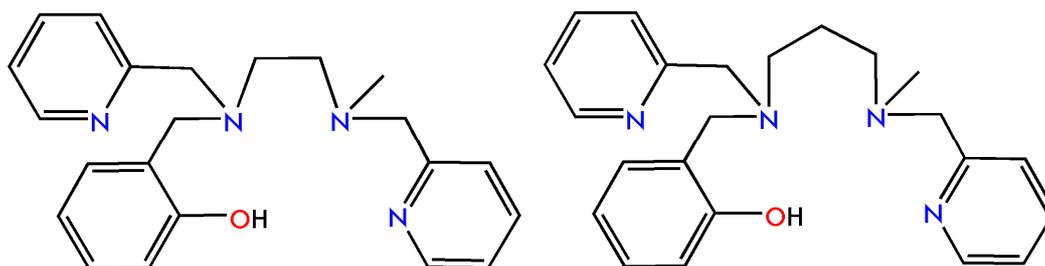


Figure 2.6 Représentation des ligands L_2H (à gauche) et L_3H (à droite)

Ce système est un analogue d'un ligand (L_2H) étudié précédemment au LCI par Christelle Hureau.⁴⁶ Il a été montré que l'oxydation électrochimique du complexe dinucléaire $[L_2Mn^{II}Mn^{II}L_2]$ peut conduire à la formation d'espèces Mn^{IV} mono-¹²⁵ ou di-nucléaires,⁴⁶ en fonction des conditions de l'oxydation. Le ligand L_3H que nous avons utilisé a pour unique différence la longueur du pont entre les fonctions amines (propane au lieu d'éthane). Nous présenterons la synthèse de complexes de Mn^{II} et Mn^{III} à partir de ce ligand, ainsi que l'étude détaillée de l'oxydation du complexe de Mn^{II} en Mn^{IV} . La caractérisation par de nombreuses techniques d'analyse de l'espèce obtenue par électrosynthèse sera présentée. Une discussion permettra d'analyser les différences de comportement en fonction de la nature du pont dans ce type de ligands.

Le troisième système utilise un ligand pentadentate comportant quatre atomes d'azote et un atome d'oxygène chargé négativement (phénolate, cf. Figure 2.7). Ce ligand diffère de celui décrit précédemment, en cela qu'il possède une fonction imine à laquelle est lié la fonction phénol. Cette molécule peut ainsi être assimilée à un ligand de type "demi-salen", tel que décrit au paragraphe 1.3. La chimie des complexes de manganèse utilisant le ligand ${}_H L_2H$ a également été étudié au LCI, par Olivier Horner¹⁰³ à la fin des années 90 et, plus récemment, par Laurent Sabater et Christelle Hureau.¹²⁶ Le premier a montré que le manganèse(II) n'était pas stable dans cette cavité et s'oxydait au contact du dioxygène de l'air pour former une espèce dinucléaire Mn^{III}_2 à pont mono- μ -oxo.¹⁰³ Les seconds ont montré qu'un complexe dinucléaire de Mn^{II} pouvait être préparé en boîte à gants, ont rationalisé le mécanisme de formation de l'espèce $Mn^{III}-O-Mn^{III}$ et ont décrit la formation des complexes mononucléaires $Mn^{II/III/IV}-Cl$.¹²⁷ Nous avons entrepris l'étude d'analogues de ce ligand, modifiés

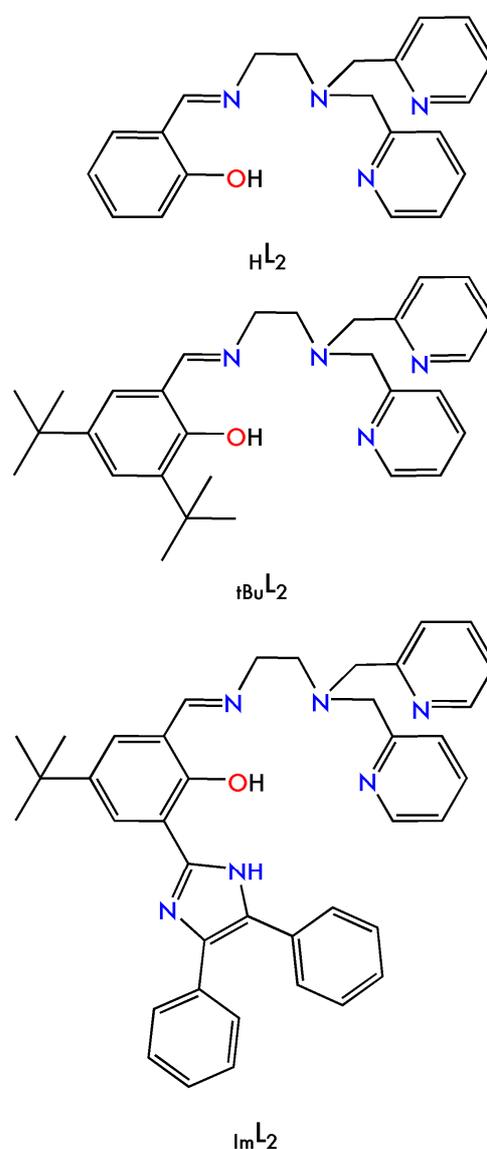


Figure 2.7 La famille de ligands ${}_R L_2H$ ($R = H, tBu, Im$)

par la fixation d'un groupe encombrant (${}_{tBu}L_2$) ou d'une base (${}_{Im2}L_2$), également encombrante, à proximité du manganèse. Le but de cette modification est de limiter la formation de dimères par encombrement stérique (dans le cas du groupe *tert*-butyle) et de faciliter la déprotonation d'une molécule d'eau coordonnée au manganèse (dans le cas de la base). Nous présenterons les résultats obtenus lors de l'oxydation électrochimique d'un complexe de manganèse(II) préparé à partir du ligand ${}_{Im}L_2H$ et d'un complexe de manganèse(III) préparé à partir du ligand ${}_{tBu}L_2H$.

Le dernier chapitre décrit la synthèse d'un ligand comportant deux cavités pentadentates représentées par le ligand ${}_{Nap}L_2H_2$ (cf. Figure 2.8). La formation d'espèces dimériques thermodynamiquement stables à partir de complexes de manganèse du ligand ${}_{H}L_2H$ a conduit notre groupe à synthétiser des ligands permettant d'éviter la formation de telles espèces, en imposant des contraintes géométriques aux unités monomériques de manganèse. Cette approche, également développée par d'autres groupes,^{114,28,128} a été initiée au LCI par Laurent Sabater¹²⁶, qui a réalisé la synthèse du ligand ${}_{Ph}L_2H_2$.¹²⁹ Nos travaux ont consisté à améliorer la topologie de ce ligand, en diminuant la flexibilité des unités monomériques de manganèse. L'espaceur naphthalène a été intégré au ligand en le fonctionnalisant directement par deux groupes hydroxyles et deux fonctions aldéhyde. Nous présenterons les résultats obtenus pour la synthèse du ligand ${}_{Nap}L_2H_2$, ainsi que les premiers essais de synthèse de complexes de manganèse correspondants.

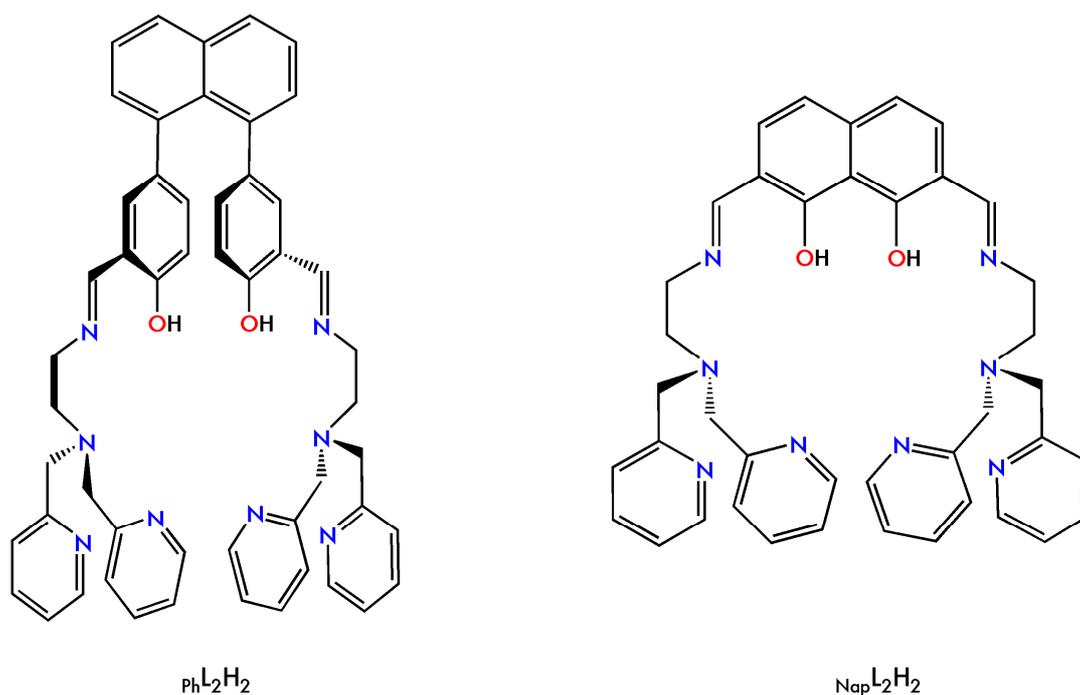


Figure 2.8 Représentation des ligands ${}_{Ph}L_2H_2$ (à gauche) et ${}_{Nap}L_2H_2$ (à droite)

Pour conclure, nous dégagerons les éléments communs aux complexes étudiés pouvant être utiles à la rationalisation de la formation d'espèces Mn-oxo mononucléaires. Nous analyserons les principaux problèmes rencontrés et proposerons des moyens pour y remédier. Enfin nous exposerons les perspectives de recherches susceptibles de compléter ces travaux.

5. Références

- (1) Blanchard, S.; Blondin, G.; Rivière, E.; Nierlich, M.; Girerd, J.-J., X- and Q-Band EPR Studies of the Dinuclear Mn(II) Complex [(Bpmp)Mn₂(•-OAc)₂]⁺. Determination of the Spin Parameters for the S = 1 and S = 2 Spin States *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4568-4578.
- (2) Blanchard, S.; Blain, G.; Rivière, E.; Nierlich, M.; Blondin, G., Temperature Dependence of X- and Q-Band EPR Spectra of the Dinuclear Manganese(II) Complex [(NO₂Bpmp)Mn₂(μ-OAc)₂] : Determination of the Exchange Constant and of the Spin Parameters for the S = 1, 2, and 3 Spin States, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4260-4268.
- (3) Comba, P., Coordination compounds in the entatic state, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 217-245.
- (4) Tregenna-Piggott, P. L. W., Origin of Compressed Jahn–Teller Octahedra in Sterically Strained Manganese(III) Complexes *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 448-453.
- (5) Scheifele, Q.; Riplinger, C.; Neese, F.; Weihe, H.; Barra, A.-L.; Juranyi, F.; Podlesnyak, A.; Tregenna-Piggott, P. L. W., Spectroscopic and Theoretical Study of a Mononuclear Manganese(III) Complex Exhibiting a Tetragonally Compressed Geometry *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 439-447.
- (6) Neves, A.; Erthal, S. M. D.; Vencato, I.; Ceccato, A. S.; Mascarenhas, Y. P.; Nascimento, O. R.; Hörner, M.; Batista, A. A., Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of the New Manganese(III) Complex [Mnm(BBPEN)][PF₆] [HzBBPEN = N,N'-Bis (2-hydroxy benzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl) ethylenediamine] *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4749-4755.
- (7) Chandra, S. K.; Basu, P.; Ray, D.; Pal, S.; Chakravorty, A., A Family of Mononuclear Manganese(IV) Complexes: An Mn(IV)O₄N₂ Sphere Assembled via Phenolate-Iminecarboxylate Coordination *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2423-2428.
- (8) Kessissoglou, D. P.; Li, X.; Butler, W. M.; Pecoraro, V. L., Mononuclear Manganese(IV) Complexes of Hydroxyl-Rich Schiff Base Ligands, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2487-2492.
- (9) Magers, K. D.; Smith, C. G.; Sawyer, D. T., Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tris(3,S-ditert-butylcatecholato)manganese(IV) and Its Dioxygen Adduct *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 492-496.
- (10) Yin, G.; McCormick, J. M.; Buchalova, M.; Danby, A. M.; Rodgers, K.; Day, V. W.; Smith, K.; Perkins, C. M.; Kitko, D.; Carter, J. D.; Scheper, W. M.; Busch, D. H., Synthesis, Characterization, and Solution Properties of a Novel Cross-Bridged Cyclam Manganese(IV) Complex Having Two Terminal Hydroxo Ligands *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8052-8061.
- (11) Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bonvoisin, J.; Corbella, M.; Vitols, S. E.; Girerd, J. J., Synthesis, Crystal Structures, Reactivity, and Magnetochemistry of a Series of Binuclear Complexes of Manganese(II), -(III), and -(IV) of Biological Relevance. The Crystal Structure of [L'M(IV)(u-O)3Mn(IV)L'](PF₆)₂.H₂O Containing an Unprecedented Short Mn-Mn Distance of 2.296 Å *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398-7411.
- (12) Parsell, T. H.; Behan, R. K.; Green, B. J.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., Preparation and Properties of a Monomeric Mn IV-Oxo Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8728-8729.

- (13) Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Tosha, T.; Shiro, Y.; Kitagawa, T.; Fujii, H., Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups: Interconversion between Mn(IV)-Phenolate and Mn(III)-Phenoxy Radicals as an Origin for Unique Reactivity *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1674-1686.
- (14) Kurahashi, T.; Fujii, H., Chiral Distortion in a MnIV(salen)(N₃)₂ Derived from Jacobsen's Catalyst as a Possible Conformation Model for Its Enantioselective Reactions *Inorg. Chem.* **2008**, DOI: 10.1021/ic800443q.
- (15) Ayougou, K.; Bill, E.; Charnock, J. M.; Garner, C. D.; Mandon, D.; Trautwein, A. X.; Weiss, R.; Winkler, H., Characterization of an Oxo(porphyrinato)manganese(IV) Complex by X-ray Absorption Spectroscopy *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 343-346.
- (16) Groves, J. T.; Stern, M. K., Synthesis, Characterization, and Reactivity of Oxomanganese(IV) Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628-8638.
- (17) Bortolini, O.; Ricci, M.; Meunier, B.; Friant, P.; Ascone, I.; Goulon, J., Isolation, Characterisation and Structural Investigation by EXAFS of High Valent Manganese Porphyrin Complexes as Active Species in the NaOCl/Mn (Porphyrin) X Oxygenation System, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 39-49.
- (18) Camenzind, M. J.; Hollander, F. J.; Hill, C. L., Syntheses, Ground Electronic State, and Crystal and Molecular Structure of the Monomeric Manganese(IV) Porphyrin Complex Dimethoxy (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)manganese(IV) *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4301-4308.
- (19) Bryliakov, K. P.; Kholdeeva, O. A.; Vanina, M. P.; Talsi, E. P., Role of MnIV species in Mn(salen) catalyzed enantioselective aerobic epoxidations of alkenes: an EPR study, *J. Mol. Catal.* **2002**, *178*, 47-53.
- (20) Campbell, K. A.; Lashley, M. R.; Wyatt, J. K.; Nantz, M. H.; Britt, R. D., Dual-Mode EPR Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen-Catalyzed Epoxidation of cis-styrene, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710-5719.
- (21) Adam, W.; Mock-Knoblach, C.; Saha-Möller, C. R.; Herderich, M., Are Mn IV Species Involved in Mn(Salen)-Catalyzed Jacobsen-Katsuki Epoxidations? A Mechanistic Elucidation of Their Formation and Reaction Modes by EPR Spectroscopy, Mass-Spectral Analysis, and Product Studies: Chlorination versus Oxygen Transfer *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685-9691.
- (22) Mukhopadhyay, S.; Mandal, S. K.; Bhaduri, S.; Armstrong, W. H., Manganese Clusters with Relevance to Photosystem II *Chem. Rev.* **2004**, *3981-4026*.
- (23) Collins, T. J.; Gordon-Wylie, S. W., A Manganese(V)-Oxo Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511-4513.
- (24) MacDonnell, F. M.; Fackler, N. L. P.; Stern, C.; O'Halloran, T. V., Air Oxidation of a Five-Coordinate Mn(III) Dimer to a High-Valent Oxomanganese(V) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431-7432.
- (25) Gross, Z.; Golubkov, G.; Simkhovich, L., Epoxidation Catalysis by a Manganese Corrole and Isolation of an Oxomanganese (V) Corrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4211-4213.
- (26) Jin, N.; Ibrahim, M.; Spiro, T. G.; Groves, J. T., Trans-dioxo Manganese(V) Porphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12416-12417.
- (27) Song, W. J.; Seo, M. S.; DeBeer George, S.; Ohta, T.; Song, R.; Kang, M.-J.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Solomon, E. I.; Nam, W., Synthesis, Characterization, and Reactivities of Manganese(V)-Oxo Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1268-1277.
- (28) Shimazaki, Y.; Nagano, T.; Takesue, H.; Ye, B.-H.; Tani, F.; Naruta, Y., Characterization of a Dinuclear Mn V=O Complex and Its Efficient Evolution of O₂ in the Presence of Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 98-100.
- (29) Mandimutsira, B. S.; Ramdhanie, B.; Todd, R. C.; Wang, H.; Zareba, A. A.; Czernuszewicz, R. S.; Goldberg, D. P., A Stable Manganese(V)-Oxo Corrolazine Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15170-15171.

- (30) Golubkov, G.; Gross, Z., Nitrogen Atom Transfer between Manganese Complexes of Salen, Porphyrin, and Corrole and Characterization of a (Nitrido)manganese(VI) Corrole *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3258-3259.
- (31) Richert, S. A.; Tsang, P. K. S.; Sawyer, D. T., Ligand-Centered Oxidation of Manganese(II) Complexes *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1814-1818.
- (32) Mayer, J. M., Hydrogen Atom Abstraction by Metal-Oxo Complexes: Understanding the Analogy with Organic Radical Reactions *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441-450.
- (33) Hureau, C.; Blondin, G.; Charlot, M. F.; Philouze, C.; Nierlich, M.; Cesario, M.; Anxolabehere-Mallart, E., Synthesis, structure, and characterization of new mononuclear Mn(II) complexes. Electrochemical conversion into new oxo-bridged Mn-2(III,IV) complexes. Role of chloride ions, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3669-3683.
- (34) Zheng, M.; Khangulov, S. V.; Dismukes, G. C.; Barynid, V. V., Electronic Structure of Dimanganese(II,III) and Dimanganese(III,IV) Complexes and Dimanganese Catalase Enzyme: A General EPR Spectral Simulation Approach *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 382-387.
- (35) Baldwin, M. J.; Pecoraro, V. L., Energetics of Proton-Coupled Electron Transfer in High-Valent Mn2(\bullet -O)2 Systems: Models for Water Oxidation by the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11325-11326.
- (36) Carroll, J. M.; Norton, J. R., Protonation of a Bridging Oxo Ligand Is Slow *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8745-8747.
- (37) Thorp, H. H.; Sarneski, J. E.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H., Proton-Coupled Electron Transfer in [(bpy)2Mn(O)2Mn(bpy)2]3+ *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9249-9250.
- (38) Tagore, R.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., Distinct Mechanisms of Bridging-Oxo Exchange in Di- \bullet -O Dimanganese Complexes with and without Water-Binding Sites: Implications for Water Binding in the O-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *46*, 2193-2203.
- (39) Goldsmith, C. R.; Cole, A. P.; Stack, T. D. P., C-H Activation by a Mononuclear Manganese(III) Hydroxide Complex: Synthesis and Characterization of a Manganese-Lipoxygenase Mimic? *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9904-9912.
- (40) Burdette, S. C.; Frederickson, C. J.; Bu, W.; Lippard, S. J., ZP4, an Improved Neuronal Zn 2+ Sensor of the Zinpyr Family *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1778-1787.
- (41) Bermejo, M. R.; Garcia-Deibe, A.; Sanmartin, J.; Sousa, A.; Aurangzeb, N.; Hulme, C. E.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Watkinson, M., Isolation of a Remarkably Stable Hydrogen Bonded Dimeric Manganese(II) Complex, [MII(L)(OH2)]2(Me2SO)2 from the Reduction of a Manganese(III) Schiff Base Complex [L = the Dianion of N,N'-Bis(3-bromo-5-nitrosalicylidene)-1,2-diamino-(2-methyl)ethane] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 645-646.
- (42) Bermejo, M. R.; Castineiras, A.; Garcia-Monteagudo, J. C.; Rey, M.; Sousa, A.; Watkinson, M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Beddoes, R. L., Electronic and steric effects in manganese Schiff-base complexes as models for the water oxidation complex in photosystem II. The isolation of manganese-(II) and -(III) complexes of 3- and 3,5-substituted N,N'-bis(salicylidene)ethane-1,2-diamine (H2salen) ligands, *Dalton Trans.* **1996**, 2935-2944.
- (43) Bernadou, J.; Meunier, B., 'Oxo-hydroxo tautomerism' as useful mechanistic tool in oxygenation reactions catalysed by water-soluble metalloporphyrins, *Chem. Commun.* **1998**, 2167-2173.
- (44) Shirin, Z.; Young, V. G. J.; Borovik, A. S., Synthesis and structure of a MnIII(OH) complex generated from dioxygen *Chem. Commun.* **1997**, 1967-1968.
- (45) Baffert, C.; Romain, S.; Richardot, A.; Leprêtre, J.-C.; Lefebvre, B.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N., Electrochemical and Chemical Formation of [Mn4 IVO 5(terpy)4(H2O)2] 6+, in Relation with the Photosystem

II Oxygen-Evolving Center Model $[Mn_2^{III,IVO} 2(terpy)2(H_2O)_2]^{3+}$ *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13694-13704.

(46) Hureau, C.; Sabater, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Charlot, M.-F.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex $[Mn_2(mL)_2]^{2+}$: Chemical and Electrochemical Access to a New Mono-m-Oxo Dimanganese Core Unit *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1998-2010.

(47) Baldwin, M. J.; Stemmler, T. L.; Riggs-Gelasco, P. J.; Kirk, M. L.; Penner-Hahn, J. E.; Pecoraro, V. L., Structural and Magnetic Effects of Successive Protonations of Oxo Bridges in High-Valent Manganese Dimers *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11349-11356.

(48) Stebler, M.; Ludi, A.; Burgi, H.-B., $[(phen)_2Mn^{IV}(\mu-O)_2Mn^{III}(phen)_2](PF_6)_3 \cdot CH_3CN$ and $[(phen)_2Mn^{IV}(\mu-O)_2Mn^{IV}(phen)](C_{10}H_8N_2) \cdot CH_3CN$ (phen = 1,10-Phenanthroline) : Crystal Structure Analyses at 100 K, Interpretation of Disorder, and Optical, Magnetic, and Electrochemical Results *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4743-4750.

(49) Philouze, C.; Henry, M.; Auger, N.; Vignier, D.; Lance, M.; Nierlich, M.; Girerd, J.-J., Experimental and Theoretical Investigations of Condensation and Disproportionation of $Mn(bpy)Cl_3(H_2O)$ in Aqueous Solution *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4-11.

(50) Workman, J. M.; Powell, R. D.; Procyk, A. D.; Collins, T. J.; Bocian, D. F., Vibrational and Electrochemical Properties of a Series of Stable Manganese(V)-Oxo Complexes *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1548-1550.

(51) Viste, A.; Gray, H. B., The Electronic Structure of Permanganate Ion *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1113-1123.

(52) Ballhausen, C. J.; Gray, H. B., The Electronic Structure of the Vanadyl Ion, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 111-122.

(53) Gray, H. B.; Hare, C. R., The Electronic Structures and Spectra of Chromyl and Molybdenyl Ions *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 363-368.

(54) Zhang, R.; Newcomb, M., Laser Flash Photolysis Generation of High-Valent Transition Metal-Oxo Species: Insights from Kinetic Studies in Real Time *Acc. Chem. Res.* **2007**, *41*, 468-477.

(55) Lansky, D. E.; Mandimutsira, B.; Ramdhanie, B.; Clausen, M.; Penner-Hahn, J. E.; Zvyagin, S. A.; Telsler, J.; Krzystek, J.; Zhan, R.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Zakharov, L.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties of Manganese(III) and Manganese(V)-Oxo Corrolazines *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4485-4498.

(56) Groni, S.; Dorlet, P.; Blain, G.; Bourcier, S.; Guillot, R.; Anxolabehere-Mallart, E., Reactivity of an aminopyridine $[LMn^{II}](2+)$ complex with H_2O_2 . Detection of intermediates at low temperature, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 3166-3172.

(57) Shook, R. L.; Gunderson, W. A.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., A Monomeric Mn^{III} -Peroxo Complex Derived Directly from Dioxygen *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8888-8889.

(58) VanAtta, R. B.; Strouse, C. E.; Hanson, L. K.; Valentine, J. S., [Peroxtetraphenylporphinato]manganese(III) and [Chlorotetraphenylporphinato]manganese(II) Anions. Syntheses, Crystal Structures, and Electronic Structures *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1425-1434.

(59) Seo, M. S.; Kim, J. Y.; Annaraj, J.; Kim, Y.; Lee, Y.-M.; Kim, S.-J.; Kim, J.; Nam, W., $[Mn(tmc)(O_2)]^+$: A Side-On Peroxido Manganese(III) Complex Bearing a Non-Heme Ligand** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 381-384.

(60) Kitajima, N.; Komatsuzaki, H.; Hikichi, S.; Osawa, M.; Moro-oka, Y., A Monomeric Side-On Peroxo Manganese(III) Complex: $Mn(O_2)(3,5-iPr_2pzH)(HB(3,5-iPr_2pz)_3)$ *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11596.

- (61) Groni, S.; Blain, G.; Guillot, R.; Policar, C.; Anxolabéhère-Mallart, E., Reactivity of Mn II with Superoxide. Evidence for a [MnIII(OO)]⁺ Unit by Low-Temperature Spectroscopies *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1951-1953.
- (62) Bossek, U.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J., [L₂Mn₂(μ-O)₂(μ-O₂)](ClO₄)₂: The First Binuclear (μ-Peroxo)dimanganese(IV) Complex (L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane). A Model for the S₄ - S₀ Transformation in the Oxygen-Evolving Complex in Photosynthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387-6388.
- (63) Horwitz, C. P.; Creager, S. E.; Murray, R. W., Electrocatalytic Olefin Epoxidation Using Manganese Schiff-Base Complexes and Dioxygen *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1006-1011.
- (64) Pecoraro, V. L.; Baldwin, M. J.; Gelasco, A., Interaction of Manganese with Dioxygen and Its Reduced Derivatives, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 807-826.
- (65) Lever, A. B. P.; Wilshire, J. P.; Quan, S. K., A Manganese Phthalocyanine-Dioxygen Molecular Adduct *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3668-3669.
- (66) Hoffman, B. M.; Weschler, C. J.; Basolo, F., The Dioxygen Adduct of meso-Tetraphenylporphyrinmanganese(II), a Synthetic Oxygen Carrier *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5473-5482.
- (67) Lever, A. B. P.; Wilshire, J. P.; Quan, S. K., Oxidation of Manganese(II) Phthalocyanine by Molecular Oxygen *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 761-768.
- (68) McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G., Chromium- and Manganese-salen Promoted Epoxidation of Alkenes *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1563-1602.
- (69) Groves, J. T., Key Elements of the Chemistry of Cytochrome-P-450 - the Oxygen Rebound Mechanism, *Journal of Chemical Education* **1985**, *62*, 928-931.
- (70) Katsuki, T., Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation *J. mol. Catal. A* **1996**, *113*, 87-107.
- (71) Palucki, M.; Finney, N. S.; Pospisil, P. J.; Güler, M. L.; Ishida, T.; Jacobsen, E. N., The Mechanistic Basis for Electronic Effects on Enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948-954.
- (72) Abashkin, Y. G.; Collins, J. R.; Burt, S. K., (Salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction as a Multichannel Process with Different Spin States. Electronic Tuning of Asymmetric Catalysis: A Theoretical Study *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4040-4048.
- (73) Rutherford, A. W.; Boussac, A., Water photolysis in biology, *Science* **2004**, *303*, 1782-1784.
- (74) Kulik, L. V.; Epel, B.; Lubitz, W.; Messinger, J., Electronic Structure of the Mn₄O_xCa Cluster in the S₀ and S₂ States of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Based on Pulse 55Mn-ENDOR and EPR Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13421-13435.
- (75) Messinger, J.; Robblee, J. H.; Bergmann, U.; Fernandez, C.; Glatzel, P.; Visser, H.; Cinco, R. M.; McFarlane, K. L.; Bellacchio, E.; Pizarro, S. A.; Cramer, S. P.; Sauer, K.; Klein, M. P.; Yachandra, V. K., Absence of Mn-Centered Oxidation in the S₂ to S₃ Transition: Implications for the Mechanism of Photosynthetic Water Oxidation *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7804-7820.
- (76) Liang, W.; Roelofs, T. A.; Cinco, R. M.; Rompel, A.; Latimer, M. J.; Yu, W. O.; Sauer, K.; Klein, M. P.; Yachandra, V. K., Structural Change of the Mn Cluster during the S₂-S₃ State Transition of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. Does It Reflect the Onset of Water/Substrate Oxidation? Determination by Mn X-ray Absorption Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*.
- (77) Haumann, M.; Liebisch, P.; Müller, C.; Barra, M.; Grabolle, M.; Dau, H., Photosynthetic O₂ Formation Tracked by Time-Resolved X-ray Experiments *Science* **2005**, *310*, 1019-1021.

- (78) Ferreira, K.; Iverson, T.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S., *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.
- (79) Barber, J.; Murray, J. W., Revealing the structure of the Mn-cluster of photosystem II by X-ray crystallography *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 233-243.
- (80) Loll, B.; Kern, J.; Saenger, W.; Zouni, A.; Biesiadka, J., Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II *Nature* **2005**, *438*, 1040-1044.
- (81) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K., Where Water Is Oxidized to Dioxygen: Structure of the Photosynthetic Mn₄Ca Cluster *Science* **2006**, *314*, 821-825.
- (82) Yano, J.; Kern, J.; Irrgang, K.-D.; Latimer, M. J.; Bergmann, U.; Glatzel, P.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Sauer, K.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K., X-ray damage to the Mn₄Ca complex in single crystals of photosystem II: A case study for metalloprotein crystallography *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12047-12052.
- (83) Betley, T. A.; Wu, Q.; Voorhis, T. V.; Nocera, D. G., Electronic Design Criteria for O-O Bond Formation via Metal-Oxo Complexes *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1849-1861.
- (84) McEvoy, J. P.; Brudvig, G. W., Water-Splitting Chemistry of Photosystem II *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455-4483.
- (85) Siegbahn, P. E. M., O-O Bond Formation in the S₄ State of the Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II, *Chem. Eur. J.* **2006**, 9217-9227.
- (86) Messinger, J.; Badger, M.; Wydrzynski, T., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*.
- (87) Yano, J.; Robblee, J. H.; Pushkar, Y.; Marcus, M. A.; Bendix, J.; Workman, J. M.; Collins, T. J.; Solomon, E. I.; George, S. D.; Yachandra, V. K., Polarized X-ray Absorption Spectroscopy of Single-Crystal Mn(V) Complexes Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12989-13000.
- (88) Weng, T.-C.; Hsieh, W.-Y.; Uffelman, E. S.; Gordon-Wylie, S. W.; Collins, T. J.; Pecoraro, V. L.; Penner-Hahn, J. E., XANES Evidence Against a Manganyl Species in the S₃ State of the Oxygen-Evolving Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8070-8071.
- (89) , Special issue on The Role of Manganese in Photosystem II, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 231-468.
- (90) , Forum on Making Oxygen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1697-1861.
- (91) Zong, R.; Thummel, R. P., A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12802-12803.
- (92) Sens, C.; Romero, I.; Rodriguez, M.; Llobet, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J., A New Ru Complex Capable of Catalytically Oxidizing Water to Molecular Dioxygen *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7798-7799.
- (93) Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P., Water Gas Shift Reaction: Development and Study of Efficient Homogeneous Catalysts Based on Iridium-Diimine Complexes, *New J. Chem.* **1985**, *9*, 395-403.
- (94) Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J., Catalytic Oxidation of Water by an Oxo-Bridged Ruthenium Dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4829-4830.
- (95) Herrero, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Leibl, W.; Rutherford, A. W.; Aukauloo, A., Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456-468.
- (96) Siegbahn, P. E. M., Theoretical Studies of O-O Bond Formation in Photosystem II *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1779-1786.

- (97) Privalov, T.; Sun, L.; Åkermark, B.; Liu, J.; Gao, Y.; Wang, M., A Computational Study of O–O Bond Formation Catalyzed by Monoand Bis-Mn IV–Corrole Complexes *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7075-7089.
- (98) Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, J., Wyatt R. ; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J., Structure and Redox Properties of the Water-Oxidation Catalyst [(bpy)₂(OH₂)RuORu(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855-3864.
- (99) Yagi, M.; Kaneko, M., Molecular Catalysts for Water Oxidation, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21-35.
- (100) Rüttinger, W.; Dismukes, C. G., Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1-24.
- (101) Yachandra, V. K.; Sauer, K.; Klein, M. P., Manganese Cluster in Photosynthesis: Where Plants Oxidize Water to Dioxygen *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927-2950.
- (102) Visser, H.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Bergmann, U.; Glatzel, P.; Robblee, J. H.; Cramer, S. P.; Girerd, J.-J.; Sauer, K.; Klein, M. P.; Yachandra, V. K., Mn K-Edge XANES and KBêta XES Studies of Two Mn-Oxo Binuclear Complexes: Investigation of Three Different Oxidation States Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7031-7039.
- (103) Horner, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Charlot, M.-F.; Tchertanov, L.; Guilhem, J.; Mattioli, T. A.; Boussac, A.; Girerd, J. J., A New Manganese Dinuclear Complex with Phenolate Ligands and a Single Unsupported Oxo Bridge. Storage of Two Positive Charges within Less than 500 mV. Relevance to Photosynthesis *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1222-1232.
- (104) Hureau, C.; Blanchard, S.; Nierlich, M.; Blain, G.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Anxolabehere-Mallart, E.; Blondin, G., Controlled redox conversion of new X-ray-characterized mono- and dinuclear heptacoordinated Mn(II) complexes into Di-mu-oxo-dimanganese core complexes, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4415-4426.
- (105) Auger, N.; Girerd, J. J.; Corbella, M.; Gleizes, A.; Zimmermann, J.-L., Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Stable Triangular {MnIV₃O₄}⁴⁺ Core *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 448-450.
- (106) Hewitt, I. J.; Tang, J.-K.; Madhu, N. T.; Clérac, R.; Buth, G.; Ansona, C. E.; Powell, A. K., A series of new structural models for the OEC in photosystem II, *Chem. Commun.* **2006**, 2650-2652.
- (107) Ruettinger, W. F.; Campana, C.; Dismukes, G. C., Synthesis and Characterization of Mn₄O₄L₆ Complexes with Cubane-like Core Structure: A New Class of Models of the Active Site of the Photosynthetic Water Oxidase *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6670-6671.
- (108) Philouze, C.; Blondin, G.; Girerd, J.-J.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Lexa, D., Aqueous Chemistry of High-Valent Manganese. Structure, Magnetic, and Redox Properties of a New Type of Mn-Oxo Cluster, [Mn^V4O₆(bPY)₆]⁴⁺: Relevance to the Oxygen Evolving Center in Plants *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8557-8565.
- (109) Caudle, M. T.; Pecoraro, V. L., Thermodynamic Viability of Hydrogen Atom Transfer from Water Coordinated to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3415-3416.
- (110) Kurz, P.; Berggren, G.; Anderlund, M. F.; Styring, S., Oxygen evolving reactions catalysed by synthetic manganese complexes: A systematic screening, *Dalton Trans.* **2007**, 4258-4261.
- (111) Poulsen, A. K.; Rompel, A.; McKenzie, C. J., Water Oxidation Catalyzed by a Dinuclear Mn Complex: A Functional Model for the OxygenEvolving Center of Photosystem II, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6916-6920.
- (112) Limburg, J.; Vrettos, J. S.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W., A Functional Model for O–O Bond Formation by the O₂-Evolving Complex in Photosystem II *Science* **1999**, 283.
- (113) Naruta, Y.; Sasayama, M.-a.; Ichihara, K., Functional modeling of manganese-containing O₂ evolution enzymes with manganese porphyrin dimers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *117*, 115-121.

- (114) Gao, Y.; Liu, J.; Wang, M.; Na, Y.; Åkermark, B.; Sun, L., Synthesis and characterization of manganese and copper corrole xanthene complexes as catalysts for water oxidation *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1987-1994.
- (115) Tanaka, K.; Tsuge, K.; Wada, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1479-1482.
- (116) Wada, T.; Tsuge, K.; Tanaka, K., Syntheses and Redox Properties of Bis(hydroxoruthenium) Complexes with Quinone and Bipyridine Ligands. Water-Oxidation Catalysis *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 329-337.
- (117) Liu, S.-Y.; Nocera, D. G., Hangman Salophens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5278-5279.
- (118) Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J., Electrochemical Oxidation of Water by an Adsorbed •-Oxo-Bridged Ru Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446-2447.
- (119) Su, J.-H.; Lubitz, W.; Messinger, J., Probing Mode and Site of Substrate Water Binding to the Oxygen-Evolving Complex in the S₂ State of Photosystem II by 17O-HYSCORE Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 786-787.
- (120) Collins, M. J.; Ray, K.; Que, J., Lawrence Electrochemical Generation of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8009-8011.
- (121) Collins, T. J., TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782-790.
- (122) Stupka, G.; Gremaud, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F., Redox state switching of transition metals by deprotonation of the tridentate ligand 2,6-bis(imidazol-2-yl)pyridine, *Dalton Trans.* **2004**, 407-412.
- (123) Haga, M.-A.; Ano, T.-A.; Kano, K.; Yamabe, S., Proton-Induced Switching of Metal-Metal Interactions in Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bridged by 2,2'-Bis(2-pyridyl) bibenzimidazole' *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3843-3849.
- (124) Hammes, B. S.; Kieber-Emmons, M. T.; Sommer, R.; Rheingold, A. L., Modulating the Reduction Potential of Mononuclear Cobalt(II) Complexes via Selective Deprotonation of Tris[(2-benzimidazolyl)methyl]amine *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1351-1353.
- (125) Hureau, C.; Sabater, L.; Gonnet, F.; Blain, G.; Sainton, J.; Anxolabéhère-Mallart, E., Chemical access to the mononuclear Mn(III) [(mL)Mn(OMe)]⁺ complex (mLH = N,N'-bis-(2-pyridylmethyl)-N-(2-hydroxybenzyl)N'-methyl-ethane-1,2-diamine) and electrochemical oxidation to the Mn(IV) [(mL)Mn(OMe)]²⁺ species *Inorg. chim. acta* **2006**, *359*, 339-345.
- (126) Sabater, L., Synthèse et études physico-chimiques de complexes de manganèse modèles du centre de dégagement du dioxygène des plantes, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2005**.
- (127) Sabater, L.; Hureau, C.; Blain, G.; Guillot, R.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Aukauloo, A., Chemical and Electrochemical Behaviours of a New Phenolato-Bridged Complex [(L)MnIIMnII(L)]²⁺. Pathways to Mononuclear Chlorido [(L)MnII/III/IVCl]0/1/2⁺ and Dinuclear Mono-•-Oxido [(L)MnIII(•-O)MnIII/IV(L)]^{2+/3+} Species *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4324-4337.
- (128) Watkinson, M.; Whiting, a.; McAuliffe, C. A., Synthesis of a Bis-Manganese Water Splitting Complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2141-2142.
- (129) Sabater, L.; Guillot, R.; Aukauloo, A., Pillared salicylaldehyde derivatives as building blocks for the design of cofacial salen-type ligands *Tet. Lett.* **2005**, *46*, 2923-2926.

Chapitre 3 : Cas d'une cavité tétraanionique

Nous présentons dans ce chapitre nos travaux relatifs à l'obtention par voie électrochimique de complexes de nickel et de manganèse dans des hauts d.o., stabilisés par une cavité tétraanionique. Nous introduirons cet exemple par une courte revue des travaux existants sur ce type de cavités, puis poursuivrons par la description de la synthèse d'une nouvelle famille de ligands pseudo-cycliques. Les résultats obtenus avec l'ion nickel seront ensuite présentés, suivis de ceux obtenus pour le manganèse.

1. Contexte

Le groupe de Terence J. Collins a apporté une énorme contribution à la chimie des hauts degrés d'oxydation de métaux de transition¹⁻³ et en particulier du manganèse⁴. Dans le but de développer des catalyseurs d'oxydation robustes, son équipe a synthétisé une famille de macrocycles tétraanioniques, dont les propriétés complexantes et la résistance aux phénomènes d'auto-oxydation ont été optimisés sur une période de près de 20 ans.⁵ Nous nous intéresserons ici aux exemples de complexes de type Mn^V -oxo publiés par ce groupe au début des années 90.^{4,6,7}

Les premières générations de ligands développés par Collins et ses collaborateurs étaient pseudo-cycliques et possédaient deux groupements coordinants amidates et deux groupements alcoolates.⁷ Les dernières générations étaient cycliques et uniquement composées de groupes coordinants amidates⁴ (les structures de certains de ces ligands peuvent être consultées sur la fiche récapitulative en début de manuscrit). Le fort champ de ligand des fonctions amidates permit l'isolement de plusieurs complexes manganèse(V)oxo, par la réaction *in situ* d'un oxydant oxygéné (« donneur d'atome d'oxygène ») sur un complexe de manganèse(II/III). Les complexes formés ont pu être caractérisés par diffraction des RX, indiquant des liaisons Mn-O de l'ordre de 1,6 Å. Récemment, la comparaison des données de diffraction avec celles de l'absorption des RX de deux espèces $Mn(V)O$ synthétisées par le groupe de Collins a permis d'établir une corrélation entre la distance Mn-O et l'intensité du pré-seuil observé dans la région XANES du spectre d'absorption des RX.^{8,9} Les données spectroscopiques obtenues ont été utilisées pour débattre de l'existence d'un intermédiaire de type Mn^V -oxo au sein du CDO dans les états S_2 ou S_3 du cycle de Kok. L'activité catalytique de ces complexes n'a pas été rapportée en détail dans la littérature académique, mais le nombre élevé de brevets en découlant atteste de leur efficacité.

A la même époque, le groupe de McDonnell rapporta la préparation et la caractérisation complète d'un complexe Mn^V oxo, obtenu par oxydation aérobie d'un complexe de manganèse(III) comportant deux groupes amidates et deux groupes alcoolates.¹⁰ Les caractéristiques de ce complexe (vibrations IR, distance Mn-O) sont comparables à celles des complexes de Collins.

Dans chacun de ces systèmes, le ligand oxo provient soit d'un oxydant oxygéné, soit du dioxygène de l'air. Par opposition, notre objectif est la génération d'une espèce $Mn(IV/V)$ -O par oxydation électrochimique d'un complexe de manganèse(III) et déprotonation d'une molécule d'eau coordonnée. Le ligand utilisé s'inspire conjointement des travaux de Collins et Mc Donnell, ainsi que de Williams et de Haga. Ces deux derniers auteurs ont respectivement étudié la chimie de coordination des ligands imidazole^{11,12} et benzimidazole¹³⁻¹⁵ avec différents métaux de transition (Fe, Ru, Co, Os, Mn). Ils se sont intéressés en particulier à l'effet de l'état de protonation de ces cycles azotés sur les propriétés électroniques du centre métallique. Notre objectif consiste à effectuer une synergie entre une cavité tétraanionique fortement stabilisatrice, et les fonctions imidazoles dont l'état de protonation permet la modulation des propriétés coordinantes du ligand. Par ailleurs, les fonctions imidazoles ont été très peu étudiées dans le contexte des hauts degrés d'oxydation de métaux de transition. Nous présenterons dans une première partie la synthèse de trois membres d'une nouvelle famille de ligands tétradente bisamido-bisimidazole présentés sur le Schéma 3.1.

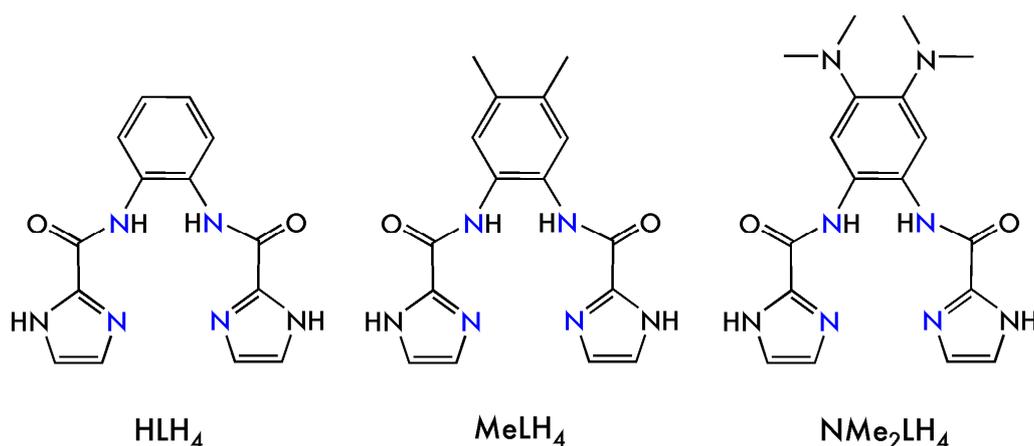


Schéma 3.1 Les trois membres de la famille de ligands $R LH_4$ utilisée dans ce chapitre.

Afin de connaître les potentialités de ces ligands, nous avons choisi d'étudier tout d'abord les complexes de nickel(II) correspondant. Ce métal présente une labilité moins grande que le manganèse, est beaucoup moins sensible au dioxygène et permet les analyses

par RMN du fait de sa nature diamagnétique (en géométrie plan carré). Nous présenterons l'étude complète des complexes de nickel(II) correspondants dans une seconde partie, avant de décrire les résultats obtenus pour l'ion manganèse(III) dans la dernière partie.

2. Synthèse des proligand ${}_R\text{LH}_4$ ($R=\text{H, Me, NMe}_2$)

La synthèse du proligand ${}_H\text{LH}_4$ et de deux complexes de nickel(II) correspondants a fait l'objet d'une publication.¹⁶ Les analyses précises (RMN, IR, UV-Vis, ESI-MS, analyse élémentaire) des molécules décrites dans cette partie peuvent être consultées en annexe 1.

La synthèse des ligands ${}_H\text{L}$, ${}_{\text{NMe}_2}\text{L}$ et ${}_{\text{Me}}\text{L}$ est réalisée selon le Schéma 3.2.

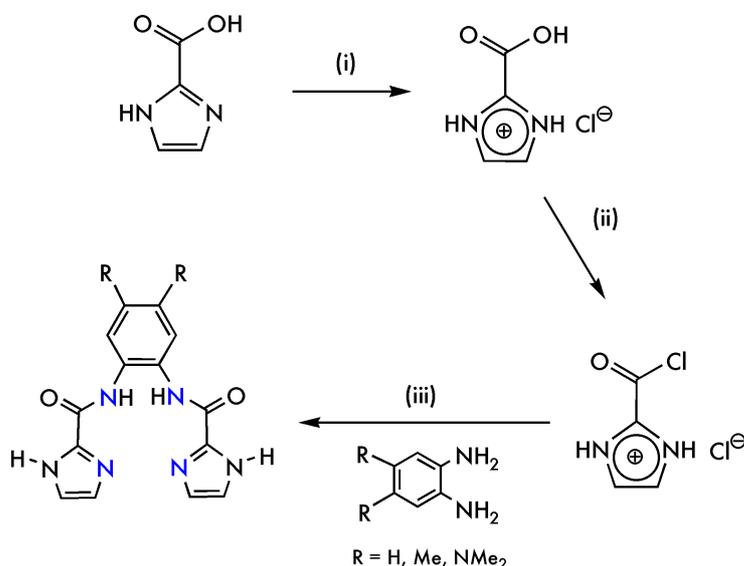


Schéma 3.2 Synthèse des proligands ${}_R\text{LH}_4$ ($R = \text{H, Me, NMe}_2$). (i) HCl , reflux, $\frac{1}{2}$ h. ; (ii) 3 éq. Chlorure d'oxalyle, MeCN , reflux, $\frac{1}{2}$ h. ; (iii) $\frac{1}{2}$ éq. 1,2-diaminobenzène, 1 éq. NEt_3 , THF, reflux, 3h.

L'étape principale est la synthèse du chlorure d'acyle de l'acide carboxylique en position 2 d'un imidazole. Cette synthèse est adaptée d'une publication du groupe de Collman¹⁷, qui utilisa les chlorures d'acyle d'imidazole pour fonctionnaliser et introduire des interactions secondaires dans la chimie de coordination des métalloporphyrines. La chloration ne peut s'effectuer correctement qu'après la protection de l'azote iminique de l'imidazole en un chlorure d'imidazolium. Le chlorure d'acyle obtenu après traitement par le chlorure d'oxalyle est relativement stable : il peut être isolé, pesé et analysé avant d'être réutilisé. Il n'est cependant pas stable plus de quelques heures. La synthèse du ligand ${}_H\text{L}$ et de ses analogues se fait par condensation, dans le THF et en présence de triéthylamine, de deux équivalents de chlorure d'acyle sur l'*ortho*-phénylènediamine, substituée ou non en positions

4,5. Le produit est obtenu sous sa forme neutre avec un rendement d'environ 50%. La présence d'un singulet fin à 10,5 ppm en ^1H -RMN atteste de la formation de la liaison amidique.

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution alcaline de $_{\text{H}}\text{LH}_4$ dans le méthanol. La diffraction des RX (Figure 3.1) présente deux molécules imbriquées l'une dans l'autre par un réseau de quatre liaisons hydrogène ($d \text{H}\cdots\text{N} = 2,23 \text{ \AA}$) entre les fonctions amide et imidazole. Chaque bras amide-imidazole est plan, mais présente une torsion vis-à-vis du cycle benzénique ($46,5^\circ$). La présence des liaisons hydrogène concorde avec la faible solubilité du composé (soluble dans le DMSO ou le DMF), ainsi qu'avec les structures de bandes fines observées en spectroscopie IR entre 3130 et 2430 cm^{-1} .

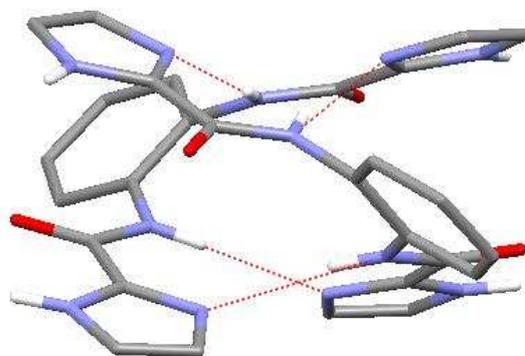


Figure 3.1 Représentation de la structure obtenue par DRX du pro-ligand $_{\text{H}}\text{LH}_4$. Deux unités sont représentées, les lignes rouges pointillées décrivent les liaisons hydrogène.

L'*ortho*-phénylènediamine et la 4,5-diméthylphénylène-1,2-diamine sont disponibles dans le commerce (Sigma-Aldrich[®]), tandis que la 4,5-diméthylaminophénylène-1,2-diamine doit être préparée au laboratoire (cf. annexe 1). Les synthèses effectuées à partir de 4,5-diméthoxy-, 4,5-dinitro- et 4,5-dichlorophénylène-1,2-diamine se sont avérées infructueuse. La synthèse du proligand $_{\text{H}}\text{LH}_4$ (et des autres proligands) à l'aide d'un agent de couplage (DMTMM) s'est également montrée inefficace, cet échec étant imputé à l'acidité de l'acide-2-carboxylique de l'imidazole lequel est susceptible d'inactiver l'agent de couplage.

3. Etude d'une série de complexes de nickel(II) et de leurs analogues monooxydés.

L'étude spectroscopique réalisée sur les complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$, $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$ et $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-\text{ox}}$ ainsi que les calculs DFT associés font l'objet d'une publication.¹⁸

1.1.1. Synthèse des complexes $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Na}^+, \text{NMe}_4^+, \text{NBu}_4^+$)

La procédure suivie est identique quel que soit le pro-ligand utilisé. Le complexe R^-LNi peut être isolé sous sa forme neutre, $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{H}_2$, ou dianionique, $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Na}^+, \text{NMe}_4^+$ ou NBu_4^+).

Le Schéma 3.5 décrit de manière générale la synthèse de ces deux complexes. La soude et le sel de nickel doivent être ajoutés alternativement, pour éviter un milieu trop alcalin et la formation d'hydroxides de nickel. Dans le cas où le contre-cation est un ammonium quaternaire, les complexes formés avec les ligands H^-L et Me^-L sont hygroscopiques. Le ligand NMe_2L ne présente pas cet inconvénient, mais nous verrons plus tard que le complexe $[\text{NMe}_2\text{L}^-\text{Ni}]\text{X}_2$ est sensible à l'oxygène en milieu alcalin.

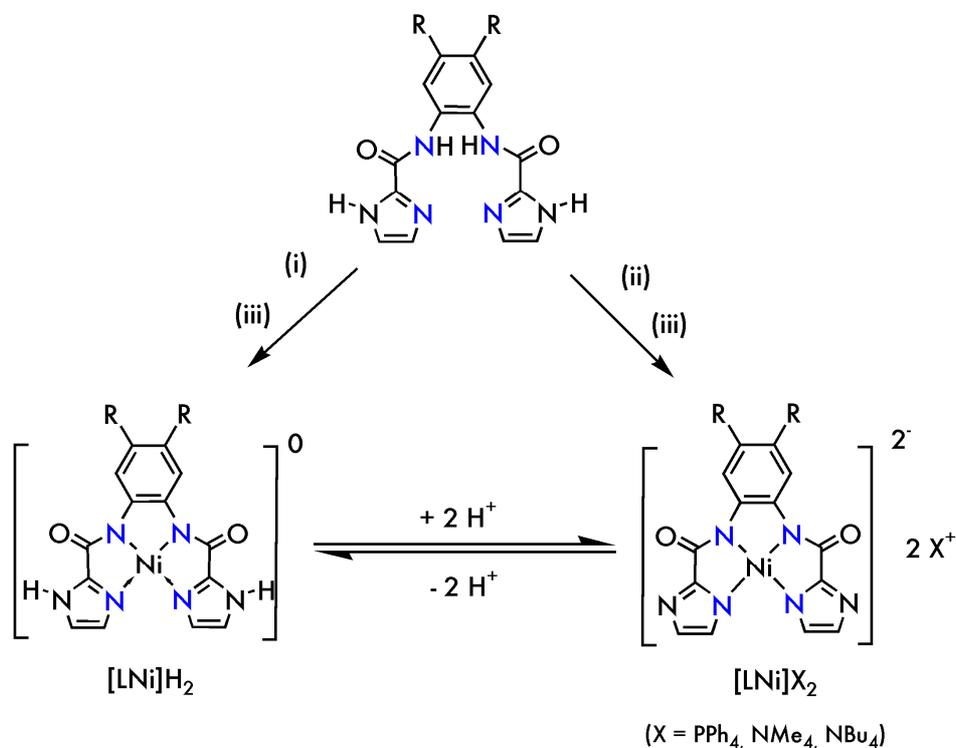


Schéma 3.3 Synthèse des complexes $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{X}_2$ dans le méthanol. (i) 4 éq. NaOH ; (ii) 6 éq. XOH , $\text{X} = \text{Na}, \text{NMe}_4, \text{NBu}_4$; (iii) 1 éq. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

La complexation de l'ion nickel(II) est observée par spectroscopie IR, laquelle indique une diminution de la fréquence de vibration de la liaison C=O (voir tableau 3.1). La présence de signaux fins en ^1H -RMN prouve la nature diamagnétique – et donc la géométrie plan carré – des complexes $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{X}_2$. La disparition des signaux des protons amidiques à 10.5 ppm est une preuve de la coordination de ces fonctions.

D'une manière générale, les complexes $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ sont très peu solubles (DMSO, DMF), alors que les complexes de type $[\text{R}^-\text{LNi}]\text{X}_2$ sont solubles dans la majorité des solvants organiques usuels (DCM, MeOH, EtOH, MeCN). Cette différence de solubilité peut s'expliquer par des liaisons intermoléculaires fortes dans le cas du complexe totalement protoné. Nous avons observé que les complexes sous leur forme déprotonée sont susceptibles de se protoner spontanément lors d'une trop longue exposition à l'air en solution. Ceci se traduit par l'insolubilité dans l'acétonitrile d'un complexe ayant été caractérisé comme dianionique. La responsabilité du CO_2 semble être engagée dans ce processus, nous aborderons ce sujet plus précisément ultérieurement.

1.1.2. Etude des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]$, $[\text{Me}^-\text{LNi}]$ et $[\text{NMe}_2^-\text{LNi}]$ selon l'état de protonation des fonctions imidazole.

Dans cette partie, nous décrivons les observations réalisées à l'aide de plusieurs techniques d'analyse en phase solide (DRX et spectroscopie IR) et en solution (UV-Vis, ^1H -RMN et voltamétrie cyclique) sur trois complexes de nickel en fonction de l'état de protonation des groupements imidazole. Les complexes dérivés du ligand H^-LH_4 ont fait l'objet d'une étude systématique, tandis que celle des deux autres complexes en est encore au stade préliminaire. Des conclusions générales sur le comportement de ce type de complexe et sur les modifications induites par la substitution du cycle benzénique pourront toutefois être tirées.

3.2.1 *Caractérisations en phase solide*

Diffraction des Rayons X

Des monocristaux ont été obtenus pour les complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ (DMSO/ H_2O) et $[\text{H}^-\text{LNi}](\text{NMe}_4)_2$ (EtOH/ Et_2O). La forme doublement protonée est obtenue par diffusion d'eau dans une solution du complexe déprotoné dans le DMSO. Nous avons déjà mentionné la protonation des complexes anioniques au contact de l'air, nous discuterons plus loin de cette

observation. Les données cristallographiques ont été acquises et les structures résolues par Régis Guillot à l'ICMMO. Les facteurs d'accord sont respectivement de 6,34 %, 4,39 %. Les diagrammes ORTEP de $[\text{HLNi}]\text{H}_2$ et $[\text{HLNi}]^{2-}$ sont représentés sur la Figure 3.2, ainsi que les principales distances et angles autour de l'ion nickel.

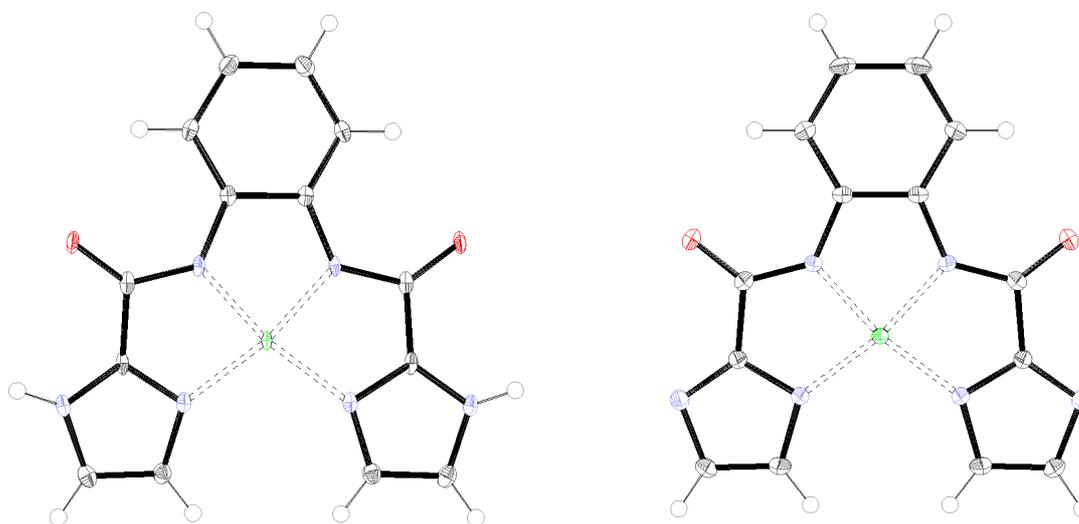


Figure 3.2 Diagrammes ORTEP des complexes $[\text{HLNi}]\text{H}_2$ (gauche) et $[\text{HLNi}]^{2-}$ (droite). Les ellipsoïdes sont représentés à 50%. Ni: vert, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: gris.

Nous utiliserons la notation suivante dans la suite de ce chapitre: Les atomes d'azote coordinants des fonctions amide et imidazole sont respectivement nommés N_{am} et N_{im} . L'atome d'azote du cycle imidazole non-coordinant est appelé N_{ex} et l'atome de carbone en position 2 de l'imidazole est nommé C_2 .

Le complexe $[\text{HLNi}]$ est plan dans ses deux états de protonation, on peut cependant relever quelques différences notables. Les distances $\text{N}_{\text{am}}\cdots\text{Ni}$ varient peu (0,007Å) alors que les liaisons $\text{N}_{\text{im}}\cdots\text{Ni}$ sont sensiblement raccourcies (0,03Å). On peut également noter une modification de la symétrie au sein des cycles imidazole : les liaisons $\text{C}_2\cdots\text{N}$ sont quasiment identiques dans la forme protonée (1,336Å ; 1,339Å) alors que la forme déprotonée montre une différence plus marquée entre double (1,333Å) et simple (1,355Å) liaison. La liaison $\text{C}=\text{O}$ est un autre marqueur de la force du champ de ligand produit par le ligand HL : elle est allongée de 0,02 Å lorsque les fonctions imidazole sont déprotonées. Les principales distances de liaison des complexes $[\text{HLNi}]\text{H}_2$ et $[\text{HLNi}]^{2-}$ sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Principales distances de liaison (Å) au sein des complexes $[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$.

Liaison	$[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$	Δ	$[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$
Ni-N _{am}	1,862	-0,007	1,855
Ni-N _{im}	1,907	-0,02	1,877
C ₂ -N _{im}	1,336	-0,003	1,333
C ₂ -N _{ex}	1,339	+ 0,016	1,355
C=O	1,244	+ 0,009	1,253

La structure secondaire des deux complexes présente de nombreux motifs de liaison hydrogène, représentés sur la Figure 3.3. Pour chacun des complexes, les molécules sont arrangées tête-bêche selon un réseau linéaire. Dans le cas du complexe protoné les liaisons H sont formées entre les fonctions carbonyles et les protons aminiques des fonctions imidazole d'une autre molécule. La longueur de ces liaisons ($d[\text{H}\cdots\text{O}] = 1.86(1) \text{ \AA}$) ainsi que l'angle formé ($\theta[\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}] = 169^\circ$) les place dans la catégorie des liaisons hydrogène de force moyenne, selon la définition de Steiner.¹⁹ Lorsque le complexe est déprotoné, des molécules d'eau s'insèrent entre les fonctions imines des imidazole et les fonctions carbonyle, toutes deux étant acceptrices de liaison H. L'arrangement en tête-bêche est conservé, mais il existe un décalage selon l'axe perpendiculaire au plan formé par chaque complexe.

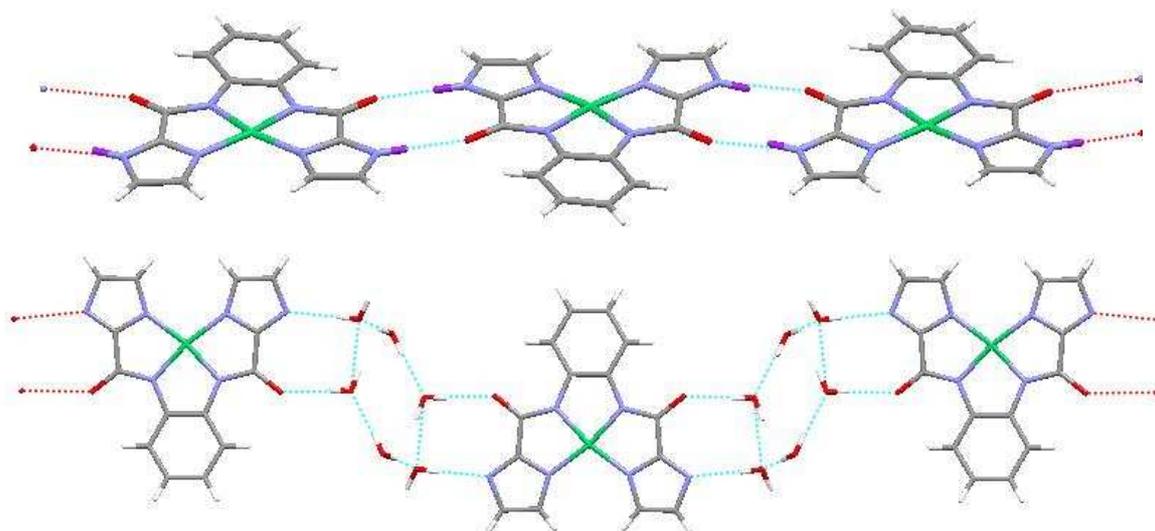


Figure 3.3 Structures au second ordre de $[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$ (haut) et $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bas)

La forme intermédiaire mono-protonée n'a été obtenue qu'à partir du complexe $[\text{Me}^-\text{LNi}](\text{NBu}_4)_2$. Ce dernier, mis en solution dans l'acétonitrile à l'air, précipite après

quelques jours. Le solide ainsi obtenu est dissous dans un minimum de DMSO. La diffusion lente d'eau dans cette solution fournit de longues aiguilles orange clair, dont la structure moléculaire est représentée sur la Figure 3.4.

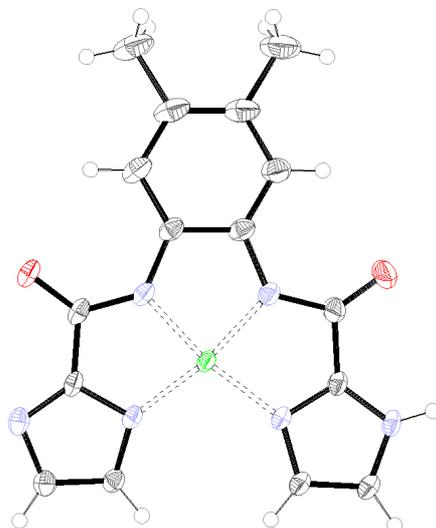


Figure 3.4 Diagrammes ORTEP du complexe $[M_cLNi]H$ *vis de face* (haut) et *de profil* (bas). Les ellipsoïdes sont représentés à 50%. Ni: vert, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: gris.

On observe une dissymétrie dans les liaisons $N_{im}-Ni$ ($\Delta = 0.02 \text{ \AA}$) et $C=O$ ($\Delta = 0.03 \text{ \AA}$) alors que les liaisons $N_{am}-Ni$ restent symétriques. La dissymétrie observée dans le cas de liaison $C=O$ est accentuée par la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre les fonctions carbonyle et imidazole (protoné) de deux complexes ($d[H \cdots O] = 1.84(0) \text{ \AA}$, $\theta[N_{ex}-H \cdots O] = 175^\circ$). De même que précédemment, cette liaison H est de force moyenne.¹⁹ Contrairement aux deux structures obtenues avec $[H_LNi]^{0/2-}$, les unités ne sont pas disposées en tête-bêche. Ce manque d'ordre peut être attribué à la présence de contre-cations plus volumineux que dans le cas de $[H_LNi]^{2-}$ (NBu_4 au lieu de NMe_4), défavorisant les interactions entre plans et conduisant ainsi à moins d'organisation.

Mécanisme postulé de protonation à l'air des fonctions imidazoles

La voie particulière d'obtention des cristaux de $[M_cLNi]H, NBu_4$ suggère l'implication d'un des éléments de l'air. La dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans l'acétonitrile en présence d'eau génère des ions hydrogénocarbonate selon l'équation 1:



Une hypothèse est que la basicité des fonctions imidazole est suffisamment élevée pour déprotoner l'hydrogénocarbonate et ainsi déplacer l'équilibre de telle sorte que toute la quantité de complexe en solution soit protonée. L'espèce monoanionique formée n'est pas soluble dans l'acétonitrile, d'où la formation du précipité. Le complexe mono-protoné est stable à l'air car il est moins basique et peut donc être re-dissout dans un meilleur solvant (DMSO) pour former les cristaux dont la structure a été présentée. Les cristaux du complexe $[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$ ont également été obtenus par protonation à l'air de la forme totalement déprotonée. La forme mono-protonée n'ayant pas été obtenue, nous suggérons que celle-ci soit encore suffisamment basique pour se protoner une seconde fois selon le mécanisme décrit plus haut. Cette hypothèse est contradictoire à l'effet que l'on pourrait attendre de la substitution du ligand par des groupements méthyles, à savoir un effet électrodonneur favorisant la basicité des fonctions imidazole.

Pourtant, nous n'avons pas été en mesure d'isoler le complexe $[\text{Me}^+\text{LNi}]\text{H}_2$, même sous la forme de poudre. Ceci suggère une acidité des fonctions imidazole conduisant dans tous les cas à la forme totalement déprotonée, ce qui n'est pas le cas du complexe $[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$.

Spectroscopie FT-IR

La modification des liaisons sous l'effet de la déprotonation est également observable par spectroscopie Infra-Rouge. Le Tableau 3.2 rassemble les modifications de la liaison C=O lors de la complexation de l'ion nickel et lors de la déprotonation des fonctions imidazole dans les complexes. On observe que la complexation entraîne une diminution de la fréquence de la liaison pour les trois substituants, ce qui correspond à un affaiblissement de cette liaison. Ceci est cohérent avec une diminution de la densité électronique dans le groupe carbonyle, au profit de la liaison $\text{N}_{\text{am}}\text{-Ni}$.

Tableau 3.2 Fréquences de résonance de la liaison C=O dans les proligands R^+LH_4 et les complexes $[\text{R}^+\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[\text{R}^+\text{LNi}]^2$. X : données indisponibles.

R	N C=O ligand	$\Delta \nu$	ν C=O $[\text{R}^+\text{LNi}]\text{H}_2$	$\Delta \nu$	ν C=O $[\text{R}^+\text{LNi}]$
H	1660	-46	1614	+39	1653
Me	1662	X	X	X	1618
NMe ₂	1653	-49	1604	-111	1493

3.2.2 Caractérisations en solution dans le DMSO

Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La Figure 3.5 montre la modification du spectre d'absorption du complexe $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ dans le DMSO lors de l'ajout d'une base forte ($t\text{BuOK}$). L'absence de points isosbestiques indique la présence concomitante des trois formes $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$, $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}^-$ et $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$ en solution. La bande d'absorption observée à 420 nm ($5230 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pour le complexe doublement protoné est déplacée vers le bleu d'environ 20 nm et voit son intensité quasiment doublée (400 nm ; $9130 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La bande à 385 nm ($1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est également déplacée (379 nm) et son intensité augmentée ($13460 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), bien que dans des proportions moindres.

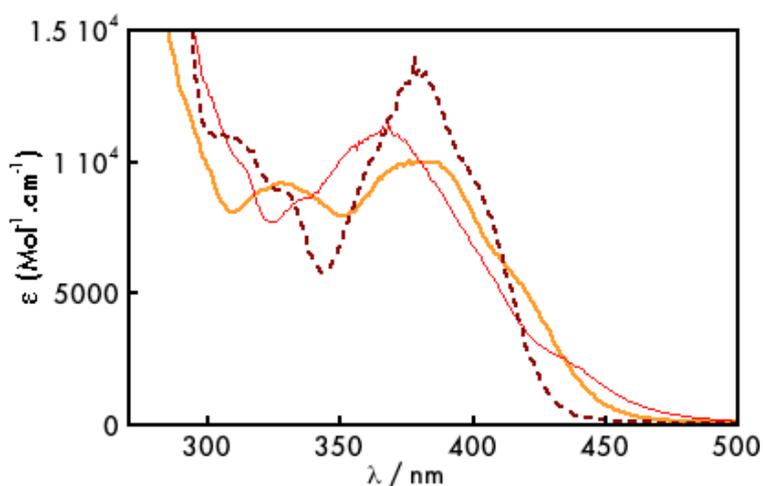


Figure 3.5 Spectre d'absorption du complexe $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ dans le DMSO avant ajout de base (trait orange plein), après ajout d'un équivalent (trait rouge fin) et après ajout de deux équivalents (tirets brun). La base utilisée est le tertbutylate de potassium. $C = 2 \text{ mM}$.

Ces modifications observées lors de la déprotonation suggèrent l'attribution de ces bandes à des transferts de charge du ligand vers le métal. La déprotonation conduit à l'augmentation de la densité électronique du ligand et donc à des transferts plus énergétiques.

Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN donne un aperçu des modifications de la structure électronique du squelette carboné. Le Tableau 3.3 donne les déplacements chimiques des protons du cycle benzénique, des substituants R et des fonctions imidazoles pour les complexes sous leurs formes totalement protonées et déprotonées.

Pour les trois complexes, le déplacement chimique du proton H_c (cf. Figure 3.6) ne varie quasiment pas en fonction de l'état de protonation des imidazoles, contrairement à ceux des fonctions imidazoles (H_a et H_b) et de H_d .

On observe un important déplacement des protons H_a et H_b vers les hauts champs lors de la déprotonation des complexes $[_H\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[_{\text{NMe}_2}\text{LNi}]\text{H}_2$, qui correspond très probablement à une augmentation de la densité électronique sur ces positions. A l'inverse, le déplacement vers les bas champs du proton H_c lors de la déprotonation correspond à une diminution de la densité électronique sur cet atome.

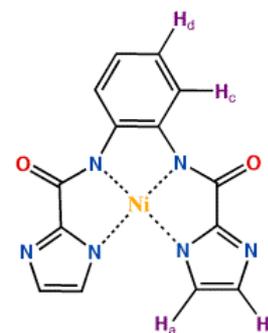


Figure 3.6 Dénomination des protons des complexes $[_R\text{LNi}]^n$. Pour $R = \text{Me}$ ou NMe_2 , H_d correspond aux protons méthyle.

Tableau 3.3 Déplacements chimiques (en ppm) des protons des complexes $[_R\text{LNi}]\text{H}_2$ et $[_R\text{LNi}]^{2-}$ dans le $\text{DMSO}-d_6$. X : données indisponibles.

R	H_a			H_b			H_c			H_d		
	$[_R\text{LNi}]\text{H}_2$	$[_R\text{LNi}]$	Δ									
H	7,37	6,68	-0,69	7,25	6,58	-0,67	7,97	8,01	+0,04	6,70	6,43	-0,27
Me	X	7,25		X	7,13		X	7,78		X	2,07	
NMe ₂	7,71	6,68	-1,03	7,33	6,59	-0,74	7,21	7,81	+0,60	2,65	2,60	-0,05

Voltamétrie cyclique

La Figure 3.7 présente les voltamogrammes du complexe $[_H\text{LNi}]\text{H}_2$ enregistrés dans le DMSO avant et après ajout de base. On observe un processus cathodique quasi-réversible ($i_{pc}/i_{pa} < 1$) à $E_{p1} = -1,760 \text{ V vs SCE}$ ($E_{p1} = -1,740 \text{ V}$) (toutes les références de ce manuscrit seront données par rapport à l'électrode au calomel saturé, SCE) et un processus anodique à $E_{p2} = 0,830 \text{ V}$ (irréversible). Ce dernier processus est attribué à l'oxydation du ligand et son irréversibilité à la formation de copules entre les radicaux générés sur le cycle benzénique. L'observation d'une plus grande intensité de courant pour la partie anodique que pour la partie cathodique soutient cette hypothèse. L'ajout d'une base forte ($t\text{BuOK}$) à la solution conduit aux modifications suivantes : i) disparition du processus cathodique et ii) apparition d'une nouvelle vague réversible en oxydation à $E_3^{1/2} = 0,225 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$). Deux processus irréversible d'oxydation sont observés à $E_{p4} = 0,760 \text{ V}$ et $E_{p5} = 0,860 \text{ V}$. De même que la vague 2, ils sont attribués à des phénomènes d'oxydation du ligand. La disparition du

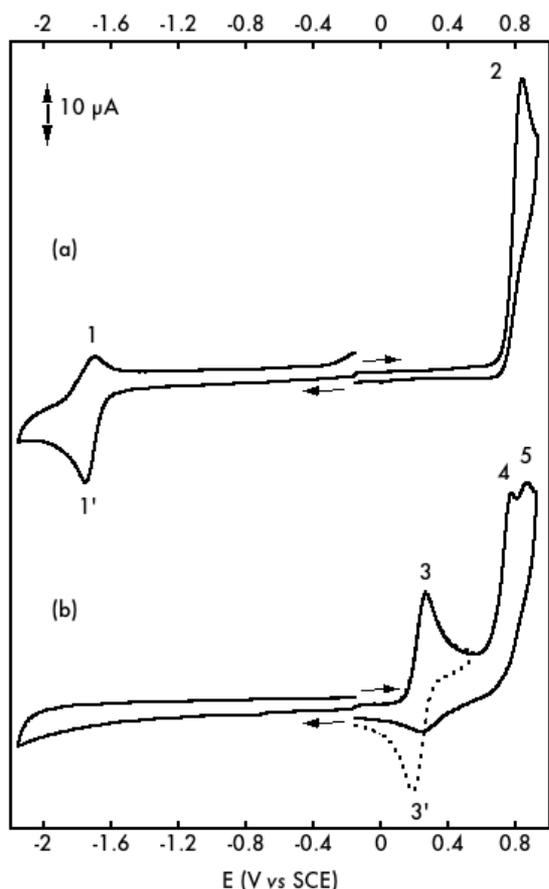


Figure 3.7 Voltammogrammes des complexes $[H_2LNi]H_2$ (a) et $[H_2LNi]^{2-}$ généré *in situ* par ajout de 2 équivalents de $tBuOK$ (b). DMSO, 20°C, C = 2mM, 0,1 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

Aucun signal n'est observé en réduction avant l'ajout d'acide. Les potentiels d'oxydation observés pour le complexe $[MeLNi]^{2-}$ sont inférieurs de 190 mV à ceux du complexe $[H_2LNi]^{2-}$. Cet abaissement des potentiels traduit l'effet donneur des substituants méthyles en positions 4 et 5 du cycle benzénique. De plus, la vague 4/4' observée dans le cas du complexe méthylé est quasiment réversible, au contraire de celle observée pour le complexe non-substitué. L'hypothèse de la formation de radicaux en positions 4 et 5 du cycle benzénique lors de l'oxydation du complexe $[H_2LNi]^{2-}$ semble confirmée. La substitution de ces positions par des groupements méthyles empêcherait les réactions de couplage et conduirait à la réversibilité de la vague 4 pour le complexe $[MeLNi]^{2-}$.

L'ajout d'un équivalent de protons à la solution conduit à la disparition de la vague 3/3', au profit d'une vague à $E^{1/2}_2 = 0,570$ V ($\Delta E_p = 80$ mV). La mauvaise définition de la partie anodique de cette vague est due à la présence d'un second processus d'oxydation à plus haut

processus cathodique et l'apparition d'une nouvelle vague anodique sont cohérents avec l'augmentation de la charge du complexe lors de la déprotonation des imidazoles, facilitant ainsi son oxydation et rendant plus difficile sa réduction. La diminution du potentiel de première oxydation d'environ 600 mV (soit 300 mV par proton) est cohérente avec les (rares) données de la littérature.¹²

L'expérience « inverse » a été réalisée avec le complexe $[MeLNi](NBu_4)_2$. Les voltammogrammes enregistrés dans le DMSO avant et après ajout d'un acide fort ($HClO_4$) sont représentés sur la Figure 3.8. Le complexe $[MeLNi]^{2-}$ présente un processus d'oxydation réversible ($\Delta E_p = 73$ mV) à $E^{1/2}_3 = 0,035$ V, attribué au couple formel $[MeLNi^{II}]^{2-} / [MeLNi^{III}]^-$. Un second processus quasi-réversible est observé à $E_{p4} = 0,570$ V ($E_{p2'} = 0,460$ V, $\Delta E_p = 110$ mV), attribué au couple

potentiel. Bien que cette vague se situe exactement au même potentiel que la vague 4/4', nous la faisons correspondre à la vague 2/2' du complexe $[\text{H}^+\text{LNi}]\text{H}_2$. On observe un abaissement de potentiel de 260 mV par rapport à la vague analogue du précédent système. Sa réversibilité soutient l'hypothèse de la stabilisation des radicaux en positions 4 et 5 du benzène par les groupements méthyles. Finalement, une vague de réduction irréversible est observée après protonation à $E_{p1'} = -1,97 \text{ V}$, valeur inférieure de 200 mV à celle relevée pour le complexe non substitué.

Le voltamogramme du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$ enregistré dans le DMSO est présenté sur la Figure 3.9. Il présente une vague de réduction irréversible à $E_{p1} = -1,83 \text{ V}$ et une vague d'oxydation à $E^{1/2}_2 = 0,173 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$). Les intensités comparées des vagues 1' (5,2 μA) et 2/2' (13,8 μA) suggère une oxydation à deux électrons pour le processus d'oxydation. Il est fort probable

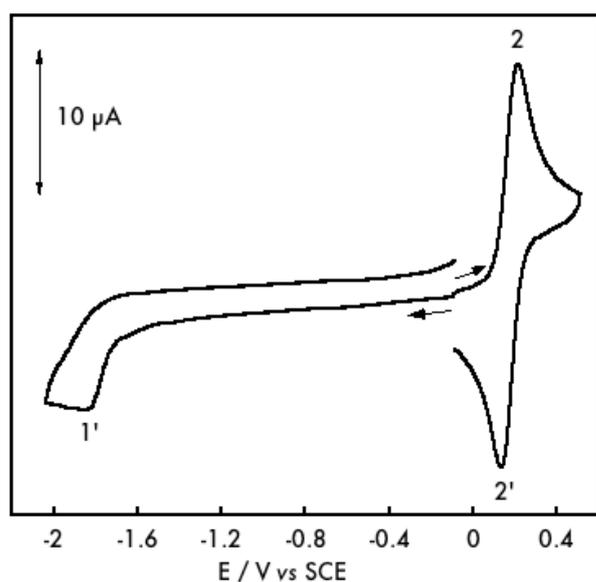


Figure 3.9 Voltammogrammes du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$. DMSO, 20°C, $C = 2 \text{ mM}$, 0,1 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

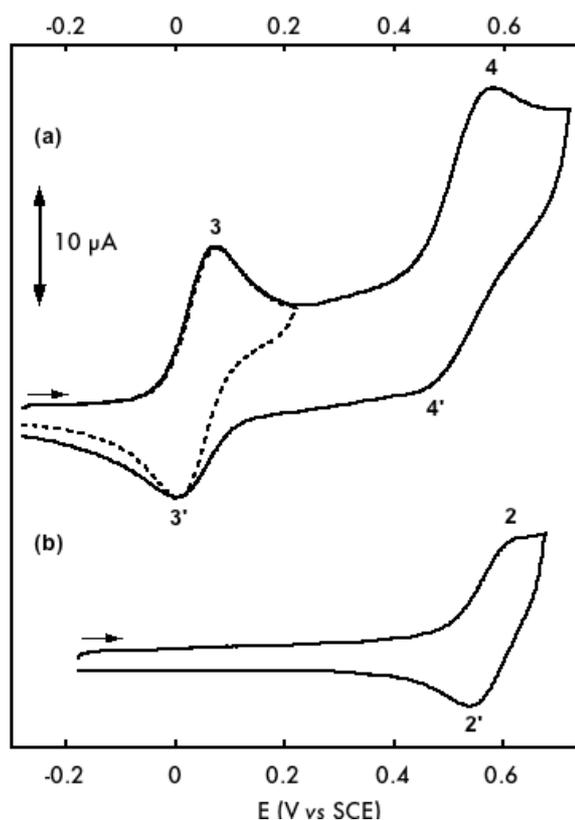


Figure 3.8 Voltammogrammes des complexes $[\text{MeLNi}]^{2-}$ (a) et $[\text{MeLNi}]\text{H}_2$ généré in situ par ajout de 2 équivalents d' HClO_4 (b). DMSO, 20°C, $C = 2 \text{ mM}$, 0,1 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

qu'un tel processus implique le ligand plutôt que l'ion métallique. Le très bas potentiel d'oxydation de la première vague par rapport aux dérivés non-substitués (-660 mV) ou méthylés (-400 mV) est comparable aux résultats obtenus dans notre laboratoire sur des systèmes similaires²⁰ (groupes NMe_2 en positions 4 et 5 du benzène) et dénote le fort effet donneur des groupes diméthylamino.

1.1.3. Oxydation électrochimique des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]$, $[\text{Me}^-\text{LNi}]$ et $[\text{NMe}_2^-\text{LNi}]$

Electrolyse des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]$ et $[\text{Me}^-\text{LNi}]$

L'oxydation par électrolyse préparative des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ (à 0,4 V) et $[\text{Me}^-\text{LNi}]\text{H}_2$ (à 0,2 V) a été réalisée dans le DMSO à 20°C, **après ajout de base** ($t\text{BuOK}$). L'oxydation est donc réalisée sur les complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$ et $[\text{Me}^-\text{LNi}]^{2-}$, générés *in situ*. Les tentatives pour oxyder les complexes sous leurs formes protonées ont conduit à la formation d'espèces diamagnétiques indéterminées. Le transfert d'un électron fait passer les solutions de l'orange au vert sapin. Pour les deux complexes, l'espèce oxydée présente une vague de réduction réversible, correspondant au couple formel $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ observé avant électrolyse.

L'oxydation à un électron des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$ et $[\text{Me}^-\text{LNi}]^{2-}$ peut également être réalisée par réaction avec l'iode. La spectroscopie des produits formés est identique à celle des espèces obtenues par oxydation électrochimique. Nous n'avons toutefois pas été en mesure d'isoler les complexes sous leur forme oxydée, ceux-ci se dégradant rapidement au contact de l'air.

Spectroscopie UV-Visible

Les modifications des spectres d'absorption sont représentées sur la Figure 3.10. La présence de plusieurs points isobestiques exclut l'existence de réactions annexes telles que celle observée pour $[\text{NMe}_2^-\text{LNi}]\text{H}_2$. Pour les deux complexes, on note l'apparition de transitions intenses dans la région 600-1000 nm, que l'on attribue à des transferts de charge intra-ligand (ILCT).¹⁸ On observe une diminution d'intensité de la transition à 390 nm, attribuée à un transfert de charge entre le métal et le ligand. Cette diminution lors de l'oxydation favoriserait l'attribution de la transition à un transfert de type MLCT.

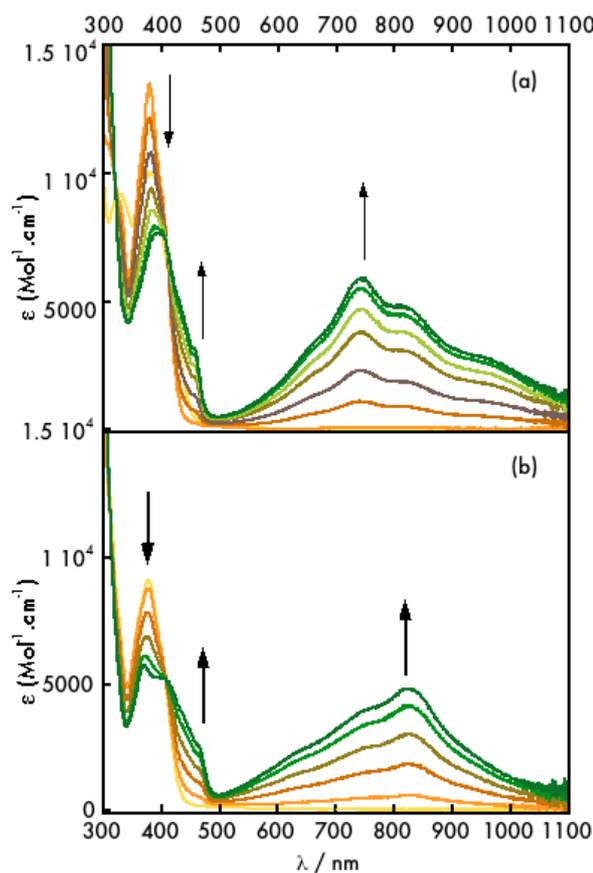


Figure 3.10 Spectroélectrochimie UV-Visible des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]_{\text{ox}}$ (a) et $[\text{Me}^-\text{LNi}]_{\text{ox}}$ (b). DMSO, 20°C, $C = 2 \text{ mM}$.

On note également l'apparition de transitions de faible intensité vers 480 nm, que l'on attribue à des transitions $d \rightarrow d$ du Ni(III).

Spectroscopie RPE

Le spectre RPE du complexe $[\text{HLNi}]^{\text{ox}}$ enregistré dans le DMSO à 77K en mode perpendiculaire est présenté sur la Figure 3.11, a. Il s'agit à première vue d'un signal isotrope centré à $g = 2,02$. On remarque cependant que la largeur et l'aspect inhabituels de la transition à haut champ semblent dissimuler plusieurs transitions. Pour cette raison, un spectre a été enregistré en bande Q à 77K, de manière à résoudre l'anisotropie. Le spectre obtenu (Figure 3.11, c) présente trois transitions à $g_x = 2,08$, $g_y = 2,02$ et $g_z = 2,00$. Bien que l'aspect des transitions soit similaire aux exemples de complexes de Ni(III) publiés jusqu'à présent^{20,1,21}, la valeur de $g_{\text{iso}} = 2,06$ est inhabituelle. Cette valeur oscille traditionnellement pour des systèmes plan carrés entre 2,15 et 2,25.^{20,21} La valeur observée dans notre cas est proche de la valeur de 2,00, caractéristique d'une espèce radicalaire.²⁰ Cette observation suggère que l'espèce générée possède un caractère partiellement métallique et partiellement radicalaire.

L'ajout d'un excès de pyridine sur le complexe $[\text{HLNi}]^{\text{ox}}$ conduit à une modification drastique des spectres RPE en bande X, comme le montre la Figure 3.11, b. Premièrement, le système passe d'isotrope à axial ($g_{\perp} = 2,19$ et

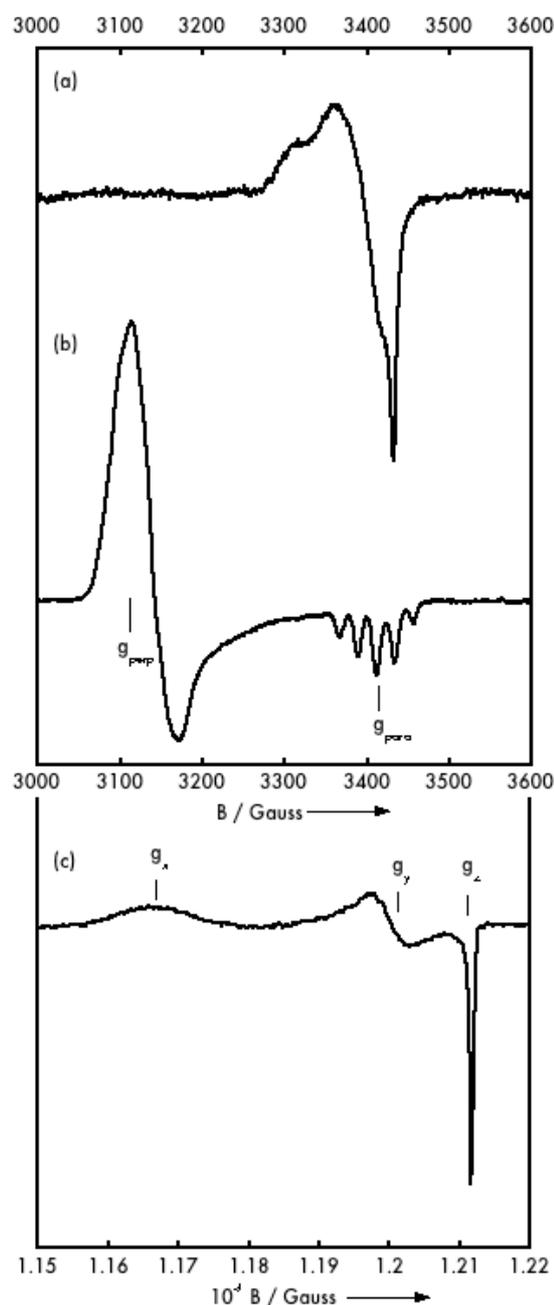


Figure 3.11 Spectres RPE en mode perpendiculaire bande X ($\nu = 9,3$ GHz) du complexe $[\text{HLNi}]^{\text{ox}}$ avant (a) et après (b) ajout de pyridine et spectre en bande Q (c) ($\nu = 33,1$ GHz) du complexe $[\text{HLNi}]^{\text{ox}}$. T = 80 K, C = 2mM, Power = 2 mW, Att = 20 db., Mod. Amp. = 5 G

$g_{\parallel} = 2,02$) et deuxièmement, la raie parallèle est modulée par cinq raies superhyperfines, provenant de l'interaction du spin nucléaire de l'azote des pyridines ($I_N = 1/2$) avec le spin électronique de l'ion nickel(III). La présence de cinq raies indique la coordination de deux pyridines ($N(\text{raies}) = 2 \times (I_N + n \text{ atomes d'azote})$) en positions apicales. Le fait que ces raies ne s'observent que sur la transition parallèle indique que l'électron célibataire de l'ion Ni^{III} est situé dans son orbitale dz^2 .

La spectroscopie RPE du complexe $[\text{MeLNi}]^{\text{ox}}$ présente des caractéristiques tout à fait similaires à celles observées pour le complexe non substitué.

Electrolyse du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$

Une électrolyse préparative a été réalisée à 0,5 V sur le complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$ en solution dans le DMSO, à 20°C. On observe le transfert d'un électron, mais peu de changements dans le spectre d'absorption. La Figure 3.12 présente les voltamogrammes enregistrés avant et après électrolyse. Le potentiel de la solution d'électrolyse après oxydation est quasiment identique à celui observé avant l'oxydation. La partie cathodique du voltamogramme présente deux processus irréversibles à $E_{p3'} = -1,57$ V et $E_{p4'} = -1,82$ V, lesquels ne correspondent aucunement à la vague 2/2' observée avant électrolyse. En revanche, deux vagues d'oxydation quasi-réversibles sont observées à $E_{p5} = 0,32$ V et $E_{p6} = 0,56$ V. Toutes ces observations suggèrent l'existence d'une réaction de l'espèce $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_{2\text{ox}}$ lors de l'électrolyse. La spectroscopie RPE (bande X) à 77K ne présente aucun signal significatif, révélant la nature diamagnétique de l'espèce générée. Cette observation confirme la présence d'une réaction, que nous suggérons être une réaction de couplage entre deux complexes oxydés. On peut supposer que les groupements

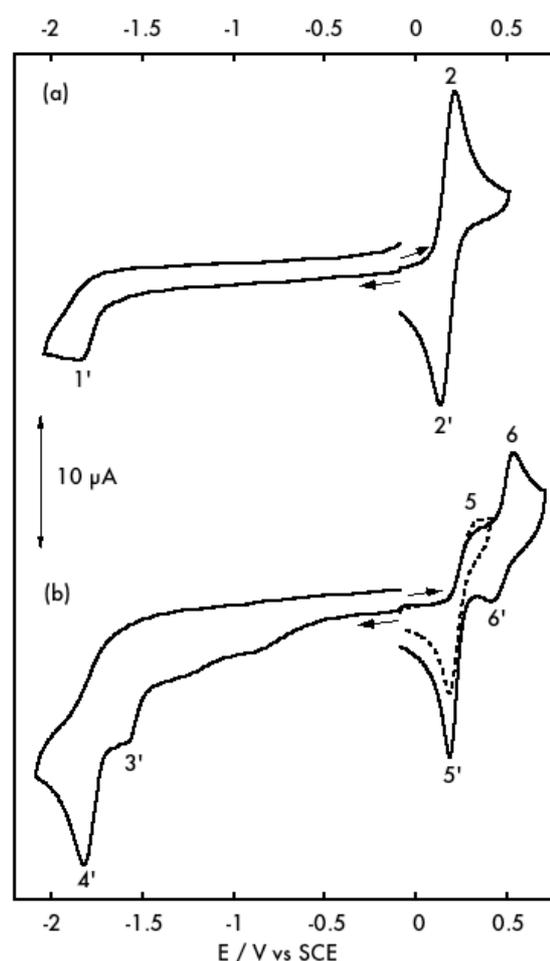


Figure 3.12 Voltamogrammes du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$ avant (a) et après (b) électrolyse à 0,5 V. DMSO, $C = 2\text{mM}$, 0,1 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

diméthylamino soient dégradés pour former des radicaux aux positions 4 et 5 du cycle benzénique.

1.1.4. Oxydation chimique des complexes $[\text{H}^-\text{LNi}]^{2-}$ et $[\text{NMe}_2\text{LNi}]^{2-}$: phénomènes d'auto-oxydation

Des monocristaux ont été obtenus de manière fortuite, lors d'une tentative de cristallisation du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]^{2-}$. La diffusion d'éther dans une solution éthanolique de $[\text{NMe}_2\text{LNi}]\text{H}_2$ en milieu aérobie et en présence d'hydroxyde conduit à la formation de cristaux rose sombre. La structure obtenue par diffraction des RX du complexe modifié $[\text{Q}^-\text{LNi}]^{2-}$ est représentée sur la Figure 3.13 (à droite), ainsi que certaines longueurs caractéristiques. Une représentation du complexe est donnée sur le Schéma 3.4 (à droite).

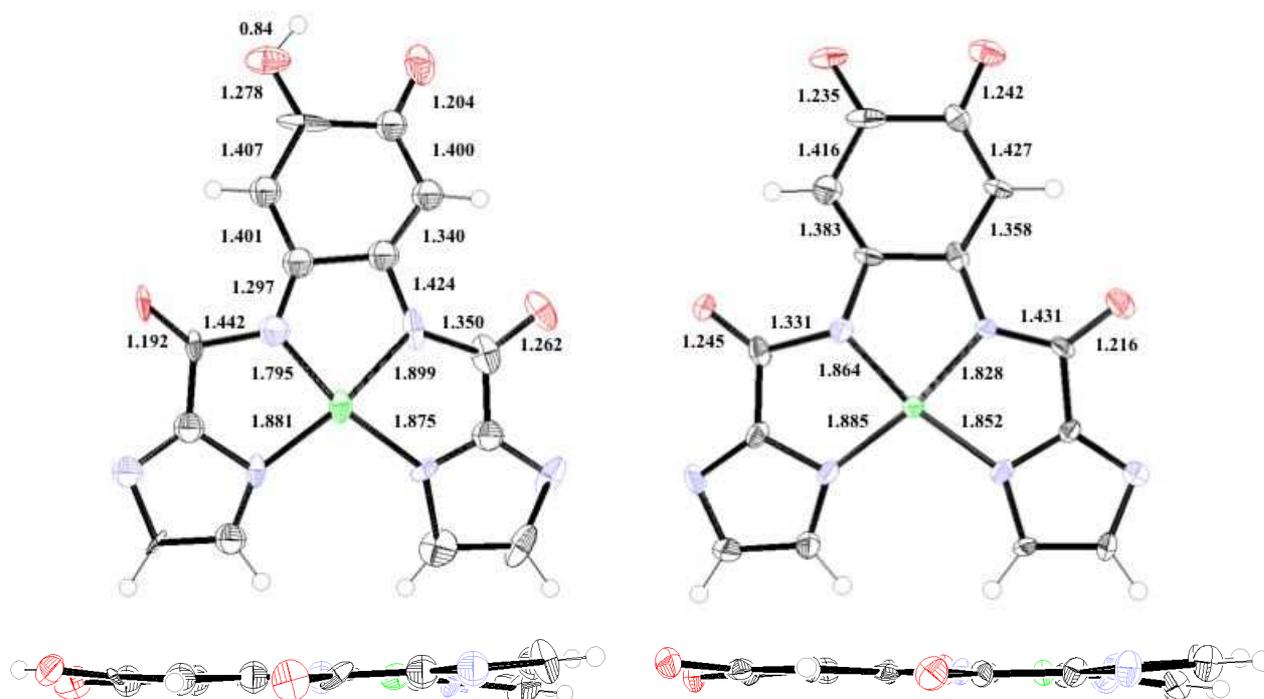


Figure 3.13 Diagrammes ORTEP des complexes $[\text{sQ}^-\text{LNi}]^{2-}$ (gauche) et $[\text{Q}^-\text{LNi}]^{2-}$ (droite). Vues de face (haut) et de profil (bas). Les ellipsoïdes sont représentés à 50%. Ni: vert, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: Gris.

Dans ce complexe, les groupes diméthylamino en positions 4 et 5 du ligand NMe_2L ont été substitués par des atomes d'oxygène. Les longueurs de liaison observées dans le cycle benzénique décrivent une structure de type *ortho*-quinonique. On observe cependant une certaine dissymétrie dans la structure, dont l'expression la plus frappante est la différence de longueur entre les deux liaisons amidiques N-CO ($\Delta(d) = 0,1 \text{ \AA}$). Cette dissymétrie se

retrouve au niveau de l'ion nickel(II), dont une des liaisons Ni-N_{am} est raccourcie pour l'amide dont la liaison N-CO est la plus longue (1,828 vs 1,864 Å).

Afin de tester la réactivité du complexe [H₂LNi]²⁻ avec des oxydants oxygénés, nous avons étudié la réaction entre ce complexe et l'eau oxygénée. L'addition d'eau oxygénée (2,5 équivalents) à une solution de [H₂LNi](NBu₄)₂ dans l'acétonitrile à -20°C en présence d'ions hydroxydes (NBu₄OH) conduit à la formation rapide d'une espèce rose, similaire à celle décrite précédemment, caractérisée par l'apparition d'une transition à 530 nm. La solution est stable plusieurs semaines. De fines plaquettes roses ont été obtenues par diffusion lente d'éther. La structure obtenue par diffraction des RX est présentée sur la Figure 3.13 (à gauche), ainsi que quelques longueurs caractéristiques.

Il s'agit d'un complexe de nickel(II), [L₂LNi]²⁻ dont le ligand HL a été modifié par l'insertion de deux atomes d'oxygène en positions 4 et 5 du cycle benzénique. Nous allons procéder dans les lignes qui suivent à la description de cette structure, dont la nature para-quinonique est représentée sur le Schéma 3.4 (au centre). L'atome d'oxygène en position 5 est protoné, le proton formant une liaison hydrogène (d H⁺...O = 2,28 Å) avec l'autre atome d'oxygène du cycle. La différence de longueur entre les deux liaisons C=O permet de discriminer une simple (dC-O = 1,278 Å) et une double (dC-O = 1,204 Å) liaison. Les distances C-N_{am} en position *para* des liaisons C-O sont corrélées à celles-ci (respectivement dC-N = 1,424 Å et dC-N = 1,297 Å). L'alternance de liaisons courtes (1,34 Å) et longues (≈ 1,40 Å) en allant de l'atome d'oxygène en position 4 à l'atome d'azote en position 1 permet de considérer le cycle benzénique comme une para-quinone. On note également une différence importante de longueur de liaison entre les deux fonctions carbonyle. En effet, celle en *para* de la liaison C-O courte est courte (1,192 Å) et correspond bien à une double liaison, tandis que celle en *para* de la liaison C-O longue est plus longue de 0,070 Å (1,262 Å) et correspond à une liaison simple. Cette différence trouve son corollaire dans la distance N-CO, qui est longue lorsque la distance C-O est courte et inversement (Δ(dN⁺...Ni) = 0,1 Å).

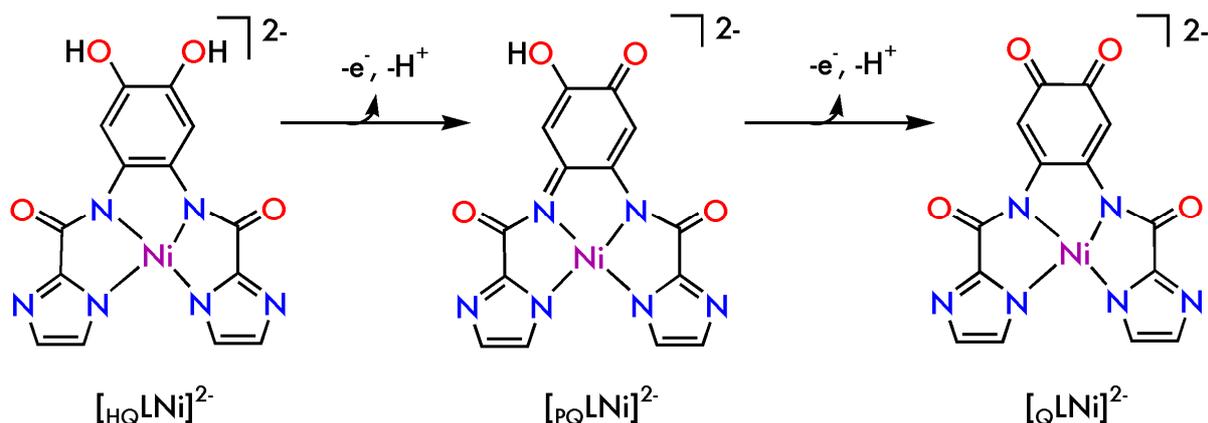


Schéma 3.4 Trois états redox du complexe $[ortho\text{-}QuinoneLNi]^{n-}$: hydroquinone (à gauche), para-quinone-imine (au centre) et ortho-quinone (à droite).

La formation de $[QLNi]^{2-}$ à partir de $[NMe_2LNi]^{2-}$ correspond à une oxydation à deux électrons, tandis que celle de $[sQLNi]^{2-}$ à partir de $[HLNi]^{2-}$ est une oxydation à cinq électrons. La forme la plus réduite (hydroquinone) de cette série de complexes n'a pas été obtenue à ce jour. Il subsiste par ailleurs de nombreuses inconnues quant au mécanisme de formation de ces complexes à partir de leurs précurseurs de Ni^{II} . Il serait particulièrement intéressant de démontrer l'implication (ou non) du métal dans cette réaction, ce qui impliquerait la formation d'un intermédiaire oxygéné (oxo, peroxy, ...) du nickel dans un haut d.o. formel (+IV). Des études préliminaires sur le composé $[MeLNi]^{2-}$ montre que ce complexe n'est *pas* réactif dans les mêmes conditions. Il semblerait que la substitution des positions 4 et 5 par des groupes méthyles ait efficacement empêché la dégradation du ligand.

Les complexes quinoniques décrits présentent un nouveau site de coordination bidentate sur le cycle benzénique, dont la mise à profit pourrait permettre l'élaboration de complexes hétéro-polynucléaires aux propriétés intéressantes.

Finalement, des essais de catalyse d'oxygénation de substrats aromatiques ont également été entrepris, en collaboration avec le Dr. Mike Watkinson de la Queen's Mary University à Londres.

1.1.5. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les membres de la famille de ligand R_LH_4 étaient capables de coordonner l'ion nickel(II) dans une géométrie plan carré. La substitution du cycle benzénique en positions 4 et 5 par des groupes donneurs (méthyles ou diméthylamino)

entraîne l'abaissement du potentiel d'oxydation du complexe. La déprotonation des fonctions imidazoles conduit dans tous les cas à une augmentation de la densité électronique sur l'ion nickel, ce qui se traduit par une diminution du potentiel d'oxydation.

Tableau 3.4 Potentiels (en V vs SCE) d'oxydation et de réduction des complexes présentés dans ce chapitre sous leurs formes totalement protonées et déprotonées. La nomenclature des vagues utilisée au paragraphe 4.1.c est donnée entre parenthèses. X : données indisponibles.

Complexe R =	Protoné		Déprotoné	
	E _{pc} (1/1')	E _{pa} (2/2')	E ^{1/2} _{al} (3/3')	E _{pa2} (4/4')
H	-1,760	0,830	0,225	0,760
Me	-1,970	0,570	0,035	0,57
NMe ₂	-1,830	0,173	X	X

Pour les complexes non substitués ou substitué par des groupes méthyles, cette oxydation est réversible et l'espèce générée est stable plusieurs heures sous atmosphère inerte. Le produit d'oxydation est décrit par les spectroscopies d'absorption et RPE comme une espèce metallo-radicalaire. L'oxydation du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]^{2-}$ n'est pas réversible et le produit d'oxydation n'est pas stable, puisque la spectroscopie RPE indique une espèce diamagnétique. Si le caractère métallo-radicalaire est également présent dans la forme oxydée de ce complexe, on peut supposer que les groupes diméthylamino soient sensibles à la présence de ce radical et que celui-ci porte préjudice à leur stabilité.

La fragilité des groupes NMe₂ dans ce complexe est démontrée par l'obtention à partir du complexe $[\text{NMe}_2\text{LNi}]^{2-}$ d'une espèce dont les groupes diméthylamino ont été substitués par des atomes d'oxygène, formant une structure *ortho*-quinonique. Un complexe modifié a également été obtenu par réaction du complexe $[\text{H}\text{LNi}]^{2-}$ avec H₂O₂ dont la structure est *para*-quinonique. Ces observations soulignent la susceptibilité des positions 4 et 5 dans cette famille de complexes, laquelle est imputée au caractère non-innocent du cycle benzénique du ligand.

4. Etude du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour la synthèse et l'étude d'un complexe de manganèse(III) coordonné par le ligand HL^{4-} .

1.1.6. Synthèse du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$

La synthèse du complexe $[\text{HLMn}(\text{III})]\text{X}$ est réalisée sur le Schéma 3.5.

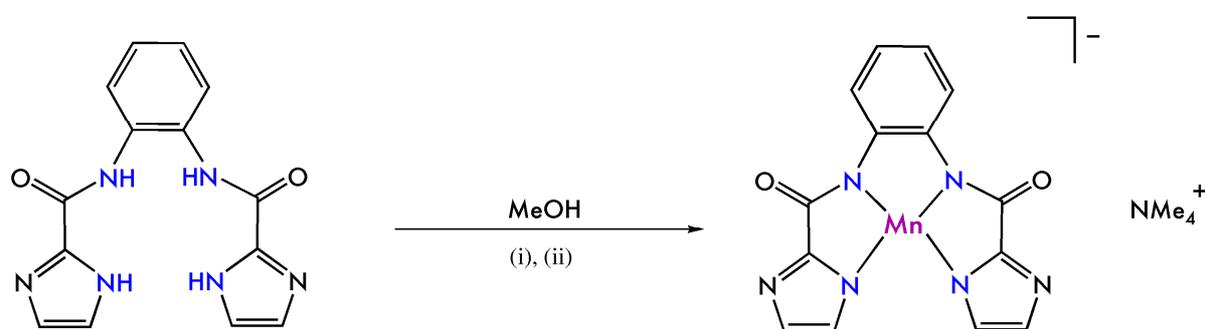


Schéma 3.5 Réaction de complexation du manganèse(III) par HL^{4-} . (i) 4 éq. NMe_4OH , (ii) $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Y})_3$ ($\text{Y} = \text{OAc}$, Acac). Rendement = 46%.

La source de manganèse utilisée peut être l'acétate de manganèse(III) ou le manganèse(III) acétylacétonate (acac), préparé par nos soins.²² Le sel de manganèse doit être ajouté en défaut afin d'éviter la formation de réseaux de coordination. Il est possible d'isoler le complexe comme sel de tétraphénylphosphonium en utilisant la soude comme base et en ajoutant un équivalent de BrPPh_4 après la complexation du manganèse. Les complexes sont isolés comme des poudres vertes (NMe_4) et ocre (PPh_4). La spectrométrie de masse en ionisation négative présente un pic majoritaire pour l'espèce $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ à $m/z = 347,2$. La spectroscopie infra-rouge indique le déplacement de la vibration du groupe $\text{C}=\text{O}$ des amides de 1660 à 1630 cm^{-1} , confirmant la coordination des fonctions amides au manganèse. Aucune vibration de type N-H n'est observée, excluant une forme protonée des fonctions imidazole. La spectroscopie RPE en modes perpendiculaire et parallèle ne montre aucun signal, ce qui est cohérent avec un complexe mononucléaire de manganèse(III). La spectroscopie UV-Visible de $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$ dans le DMSO présente une transition intense à 325 nm ($11750 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et deux transitions (sous forme d'épaulements) à plus basse énergie (411 et 436 nm , 1240 , $773 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) probablement dues à des transferts de charge entre ligand et métal.

Nos tentatives de synthèse d'un complexe similaire à partir des ligands ${}_{\text{Me}}\text{LH}_4$ et ${}_{\text{NMe}_2}\text{LH}_4$ n'ont abouti qu'à de très faibles rendements (${}_{\text{Me}}\text{LH}_4$) ou à un mélange de produits non-identifié (${}_{\text{NMe}_2}\text{LH}_4$).

1.1.7. Diffraction des Rayons-X

La très faible solubilité des complexes obtenus rend la cristallisation difficile. Des cristaux verts ont cependant pu être obtenus après évaporation lente (9 mois) d'une solution de $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$ dans un mélange de méthanol et de diméthylformamide (DMF). La structure de l'unité $([\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-DMF}])_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{DMF})_2$ et du réseau étendu de la maille sont représentés sur la Figure 3.14.

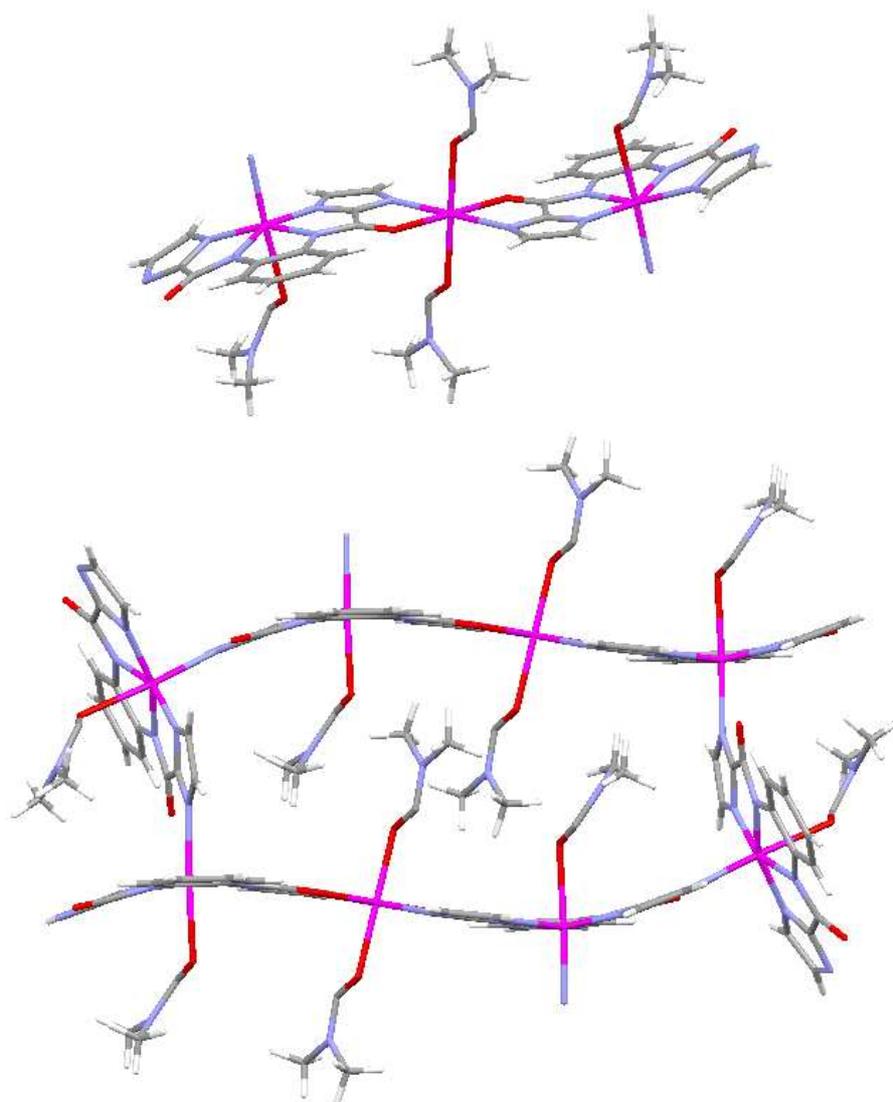


Figure 3.14 Représentations de la structure unitaire $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-DMF}-(\text{Mn}^{\text{II}}\text{DMF}_2)\text{-Mn}^{\text{III}}\text{-DMF}_\text{HL}]$ (haut) et de la structure secondaire observée au sein de la maille (bas).

L'élément unitaire du cristal est un assemblage trinuéculaire de deux complexes $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ disposés en tête-bêche et pontés par un ion manganèse(II). La sphère de coordination de ce dernier est composée dans le plan des groupes carbonyle et imidazole de deux complexes $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ et en positions axiales de deux molécules de DMF. Les liaisons autour de l'ion manganèse peuvent être consultées dans le Tableau 3.5. On remarque une symétrie parfaite entre le mode de coordination de deux complexes $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ au Mn^{II} . Ce type de coordination d'un ion métallique par les fonctions externes d'un complexe a été décrite et exploitée par Yu Pei au Laboratoire de Chimie Inorganique, il y a 15 ans.²³ Nous avons également tenté de mettre à profit cette idée de « complexe comme ligand » pour l'élaboration de réseaux organiques-inorganiques fonctionnels. Nous avons pour cela synthétisé des briques élémentaires²⁴ pouvant être utilisées pour la formation de tels réseaux. Cependant, dans le cadre de la préparation électrochimique d'intermédiaires réactionnels, la formation de ces complexes polynucléaires est un handicap. La cristallisation ayant été réalisée en milieu aérobique, la présence d'un ion manganèse(II) dans cette structure peut s'expliquer par une réaction rédox parallèle ayant conduit à la réduction de l'ion manganèse(III) et l'oxydation d'un substrat, dont la nature ne nous est pas connue.

Comme nous venons de le décrire, chaque unité $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ possède une fonction imidazole coordonnée à l'ion manganèse(II) pontant, tandis que la seconde est coordonnée en position apicale d'un autre complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$. Cette coordination est une interaction moléculaire de plus, qui conduit cette fois-ci à la formation de « cages », telles que représentées en bas de la Figure 3.14.

Tableau 3.5 Principales longueurs de liaison du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ et de l'ion manganèse(II) pontant (distances en Å). Les numéros attribués aux atomes se réfèrent au côté du ligand coordonné au manganèse pontant (1) et à celui coordonné à une autre unité $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ (2).

Liaison	$[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$	Liaison	Mn^{II} pontant
Mn-N _{am1}	1,974	Mn-N _{im1}	2,240
Mn-N _{am2}	1,958	Mn-N _{im1}	2,240
Mn-N _{im1}	2,023	Mn-O _{carb}	2,188
Mn-N _{im2}	1,978	Mn-O _{carb}	2,188
Mn-O	2,462	Mn-O _{DMF}	2,232
Mn-N _{ext}	2,184	Mn-O _{DMF}	2,232

La structure du complexe monomère $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ est présentée en haut à gauche de la Figure 3.15 et les principales distances entre l'ion manganèse et ses ligands sont données dans

le Tableau 3.5. L'ion manganèse est situé légèrement à l'extérieur du plan formé par le cycle benzénique, comme c'est le cas pour les porphyrines ou les macrocycles de métaux de transition. Pour s'accommoder de cette géométrie, les fonctions amides présentent une torsion selon la liaison entre le carbone aromatique et l'atome d'azote amidique. La torsion est moins importante du côté où la fonction imidazole est coordonnée au manganèse pontant (10° au lieu de 14° pour l'autre côté). Cette observation peut s'expliquer par la contrainte supplémentaire imposée au groupe amide-imidazole puisque chacun de ses quatre atomes potentiellement coordinant est lié à un métal. Les fonctions imidazoles du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$ restent coplanaires aux fonctions amides du côté coordonné au Mn^{II} tandis qu'on observe une légère torsion (6°) dans le cas de l'imidazole coordonné à un autre complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$. La sphère de coordination du manganèse est complétée en position distale (où l'ion manganèse est hors du plan du cycle benzénique) par un ligand imidazole appartenant à une autre unité $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$ et en position proximale par une molécule de DMF. L'axe Jahn-Teller est allongé selon l'axe formé par l'atome d'oxygène du DMF et l'atome d'azote de l'imidazole exogène.

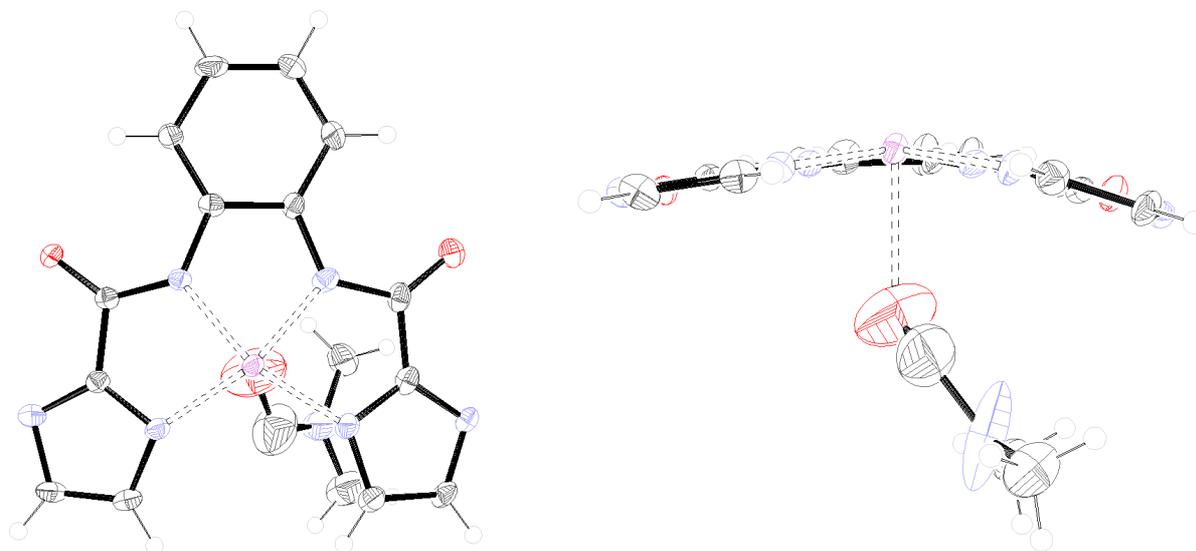


Figure 3.15 Diagrammes ORTEP du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-DMF}]$. Vues de haut (gauche) et de face (droite). Les ellipsoïdes sont représentés à 50%. Mn: violet, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: Gris.

La structure décrite ci-dessus présente plusieurs inconvénients vis-à-vis de nos projets d'électrosynthèse. Premièrement, l'existence d'un réseau diminue considérablement la solubilité de cette espèce, ce qui limite la concentration et les solvants disponibles pour les études électrochimiques. Deuxièmement, les fonctions imidazoles sont coordonnées à des

ions manganèse, ce qui rend impossible la modification des propriétés rédox du métal central par protonation des imidazoles. Enfin, la coordination d'une fonction imidazole en position distale de l'ion manganèse dans le complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$ peut porter préjudice à la formation d'une espèce oxo dans cette position. Tout n'est pas perdu pour autant. En effet, la structure obtenue ne reflète probablement pas la structure du complexe en solution, ni même sous forme de poudre. La présence de DMF (lequel est absent de la synthèse et n'intervient qu'en tant que solvant de cristallisation) en tant que ligand soutient l'hypothèse d'une modification de la structure lors du processus de cristallisation. Il nous faut tout de même garder à l'esprit que les modes de coordination intermoléculaires observés dans cette structure sont des arrangements thermodynamiquement stables, susceptibles d'être rencontrés au cours des études en solution du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$.

1.1.8. Etudes électrochimiques du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus peu de temps avant la rédaction de ce manuscrit. De ce fait, plusieurs hypothèses seront parfois invoquées pour expliquer nos observations.

Les voltamogrammes du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$ dans le méthanol sont présentés sur la Figure 3.16.a. La partie anodique du voltamogramme présente deux processus irréversibles (vagues 2 et 3) à des potentiels très proches ($E_{p2} = 0,56 \text{ V}$ et $E_{p3} = 0,74 \text{ V}$). Le profil de ces vagues semble correspondre à l'oxydation successive de deux ions manganèse dans des environnements très proches. La présence d'interactions moléculaires fortes (liaisons de coordination) entre les unités $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$ en phase solide peut expliquer ce profil. Dans

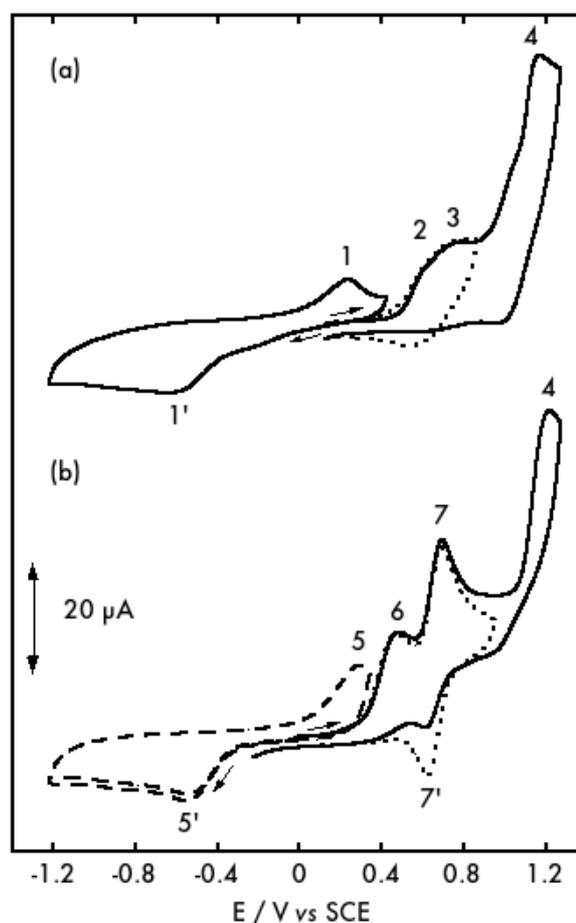


Figure 3.16 Voltamogrammes du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$ avant (a) et après (b) ajout de deux équivalents d'ions hydroxydes. MeOH, 20°C, $C = 1,7 \text{ mM}$, 0,1M NaClO_4 , carbone vitreux, 100 mV/s

l'hypothèse d'une structure dimérique en solution, l'oxydation d'une première unité conduirait à la modification du potentiel d'oxydation de la seconde unité. Selon cette hypothèse, la vague **2** correspondrait au couple $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^- - [\text{HLMn}^{\text{III}}]^- / [\text{HLMn}^{\text{IV}}] - [\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ et la vague **3** au couple $[\text{HLMn}^{\text{IV}}] - [\text{HLMn}^{\text{III}}]^- / [\text{HLMn}^{\text{IV}}] - [\text{HLMn}^{\text{IV}}]$.

Un troisième processus irréversible d'oxydation (vague **4**) est observé à $E_{p4} = 1,12$ V. Par analogie avec ce qui a été observé pour les complexes de nickel, cette vague est attribuée à une oxydation centrée sur le cycle benzénique.

La partie cathodique du voltamogramme présente un pic irréversible (vague **1'**) à $E_{p1'} = -0,64$ V, correspondant au couple $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$. Le scan retour présente un pic irréversible (vague **1**) à $E_{p1} = 0,19$ V, que l'on attribue à la ré-oxydation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{II}}]^{2-}$. L'augmentation du potentiel peut être attribuée à la destruction de la structure dimérique en solution, c'est-à-dire à la dé-coordination d'un ligand anionique ($[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$). L'augmentation du potentiel de ré-oxydation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{II}}]^{2-}$ est cohérente avec une diminution des charges négatives sur ce complexe. L'observation d'un pic non-dédouble en réduction suggère une vitesse très élevée pour ce processus de dé-coordination.

Les voltamogrammes enregistrés après l'ajout de deux équivalent d'ions hydroxydes (NMe_4OH) sont présentés sur la Figure 3.16.b. La vague de réduction observée précédemment à $E_{p1'} = -0,64$ V a été déplacée vers les hauts potentiel à $E_{p1'} = -0,54$ V, ce qui représente une augmentation de 100 mV pour le couple $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$. Cette modification est cohérente avec la substitution du complexe-ligand $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ coordonné en position apicale au complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ par un ligand hydroxyde moins riche en électrons, tel que représenté sur la Figure 3.17.

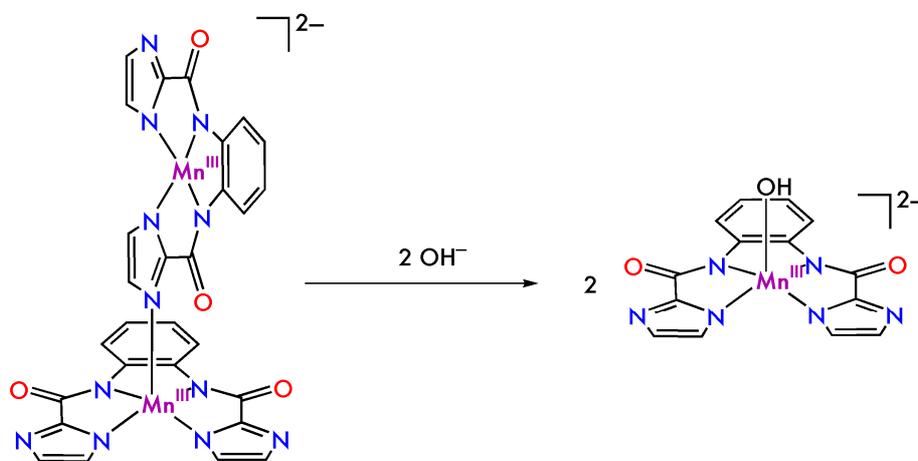


Figure 3.17 Réaction proposée de déplacement du complexe-ligand $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ par un ligand HO^- en position apicale du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$.

Bien que nous ne disposions pas, à l'heure actuelle, de donnée permettant de décrire sans ambiguïté la structure en solution du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ après ajout des ions hydroxydes, nous utiliserons la formule $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]^{2-}$ dans la suite de ce paragraphe. Nous verrons que cette formulation est soutenue par d'autres expériences. Le retour de la vague **5** est observé à $E_{p5} = 0,30$ mV, ce qui suggère l'existence d'un processus chimique entre la réduction du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]$ et la ré-oxydation du complexe de manganèse(II) associé. Nous discuterons plus loin de la nature de ce processus.

La partie anodique du voltamogramme présente trois pics bien définis. Le premier processus irréversible (vague **6**) à $E_{p6} = 0,48$ V est attribué à l'oxydation à un électron du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$. Le second processus, réversible, (vague **7**) à $E^{1/2}_7 = 0,65$ V ($\Delta E_p = 70$ mV) correspond à une oxydation à un électron. Enfin, le dernier processus irréversible (vague **4**) à $E_{p4} = 1,21$ V est attribué à l'oxydation du cycle benzénique, par analogie aux complexes de nickel (cf. Figure 3.16).

Les vagues **6** et **7** correspondent *a priori* à la formation successive des complexes $[\text{HLMn}^{\text{IV}}]$ et $[\text{HLMn}^{\text{V}}]^+$. Cependant, le faible écart de potentiel ($E_{p7} - E_{p6} = 220$ mV) entre ces deux vagues suggère un processus de compensation de charge au niveau du manganèse(IV).

L'étude des vagues **5** et **6** semble confirmer cette hypothèse. La Figure 3.18 présente les voltamogrammes des vagues **5/5'** et **6/6'** du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$. On observe que le retour de la vague **6** (vague **6'**) se fait à un potentiel plus bas (≈ 700 mV) que ce que l'on attendrait

pour un transfert d'électron rapide ($\Delta E_p = 69$ mV). Cette diminution de potentiel correspond à une diminution de la charge positive du complexe formé au-delà de 0,47 V. Un phénomène similaire est observé pour la vague **5/5'**. Elle présente une différence de potentiel d'environ 800 mV entre le pic **5** et le potentiel théorique attendu pour un transfert d'électron rapide. Dans ce cas, l'augmentation du potentiel correspond à l'augmentation de la charge positive sur le complexe généré en deçà de -0,58 V. L'observation de valeurs analogues lors des

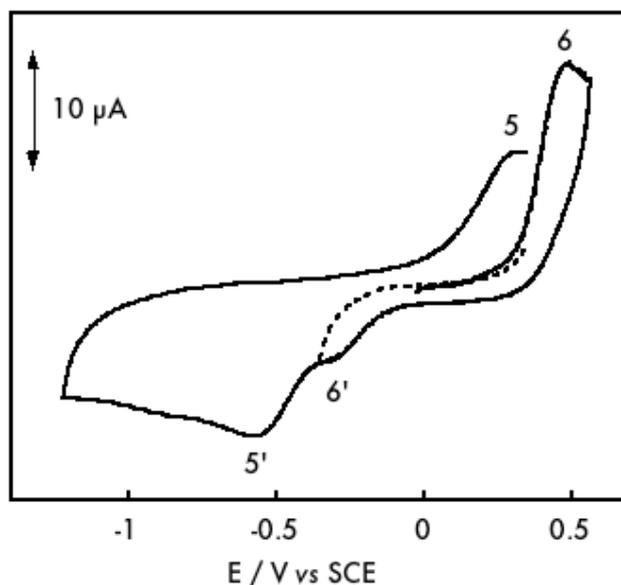


Figure 3.18 Voltammogrammes du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ après ajout de deux équivalents d'ions hydroxyde. MeOH, 20°C, $C = 1,7$ mM, 0,1M NaClO₄, carbone vitreux, 100 mV/s

processus d'oxydation et de réduction suggère des évènements chimiques de même nature. Considérant le complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]$, nous proposons d'attribuer ces différences de potentiel à des étapes de protonation (lors de la réduction, vague 5') et de déprotonation (lors de l'oxydation, vague 6). La Figure 3.19 récapitule les données et les évènements que nous proposons être associés aux vagues 5/5' et 6/6'. L'abaissement de la température (jusque -20°C) et/ou l'augmentation de la vitesse de balayage (jusque 1V/s) ne permet pas d'observer une meilleur réversibilité des vagues. Cependant, nous verrons plus loin que la vague 5/5' est modifiée à basse température (cf. Figure 3.21).

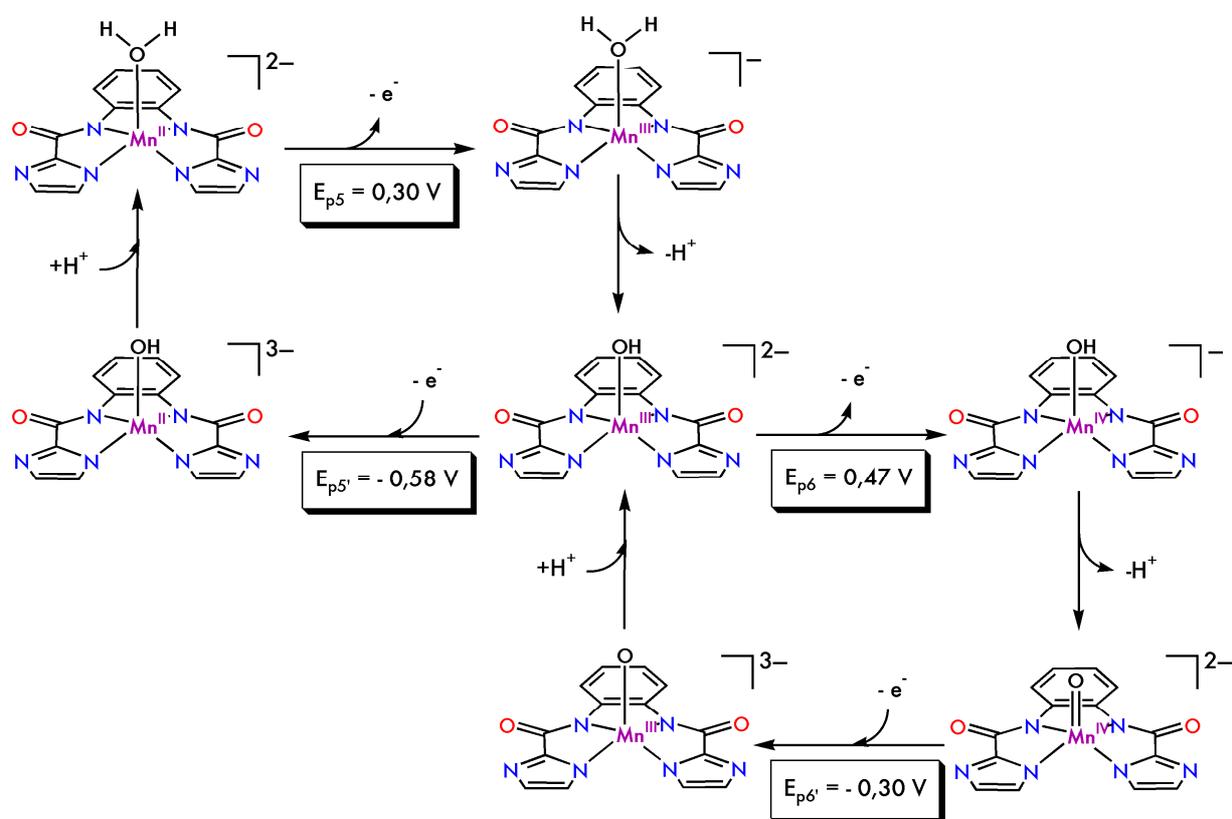


Figure 3.19 Schéma récapitulatif des processus rédox et acido-basiques probablement impliqués dans les vagues 5/5' et 6/6'.

Il n'existe dans la littérature qu'un seul complexe de manganèse(III) dans un environnement similaire caractérisé par voltamétrie cyclique. Il s'agit d'un complexe mononucléaire manganèse(III)corrolazine.^{25,26} Une corrolazine est un macrocyle porphyrinoïde issu de la fusion d'un corrole et d'une phthalocyanine, abrégé « Cz ». Il possède quatre ligands azotés, dont trois sont déprotonés lorsqu'un métal est introduit dans la cavité. Les complexes de manganèse(III) et (V) obtenus à partir de ce ligand sont représentés sur la Figure 3.20.

Lansky *et al.*²⁵ rapportent pour le complexe $[\text{CzMn}^{\text{III}}]$ deux processus réversibles d'oxydation à $E_{p1} = 0,78 \text{ V}$ et $E_{p2} = 1,24 \text{ V}$ et un processus réversible de réduction à $E_{p3} = -0,91 \text{ V}$ (les potentiels sont mesurés dans le benzonitrile *sec* par rapport à l'électrode au calomel saturé). Les potentiels des deux processus d'oxydation sont plus élevés que ceux observés dans notre cas (+ 300 mV et +550 mV pour les couples $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ et $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{V}}$, respectivement), ce qui est cohérent pour un complexe possédant deux charges négatives de moins. Au contraire, le potentiel du processus de réduction de ce complexe est plus négatif que celui que nous avons mesuré, ce qui est à l'opposé de ce que l'on attend pour un complexe possédant une charge négative moins élevée. Ceci peut éventuellement être attribué au caractère électrodonneur des nombreux (8) substituants *para-tertbutylphényl* de la corrolazine.

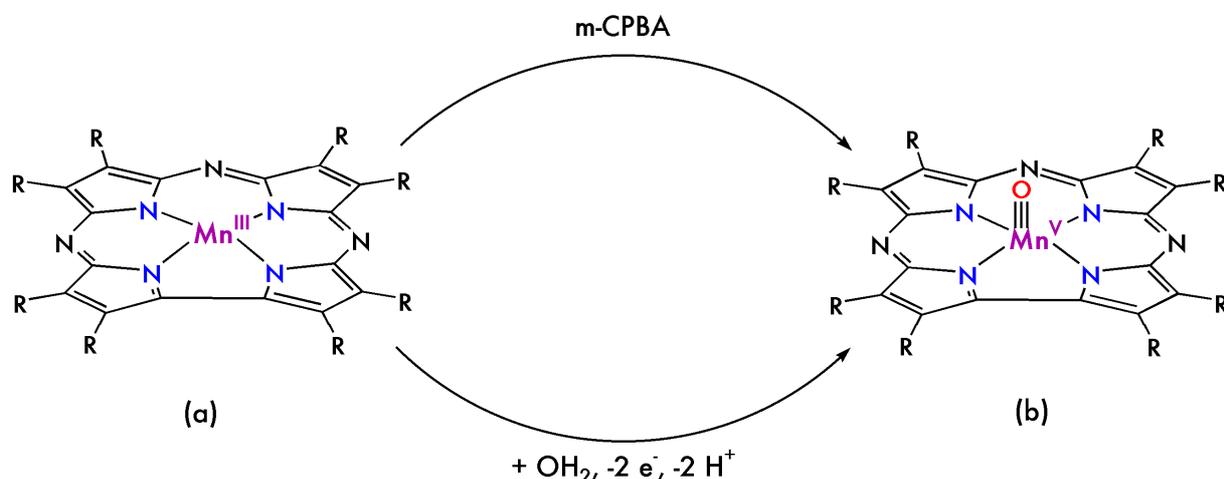


Figure 3.20 Représentation des complexes $[\text{CzMn}^{\text{III}}]$ (a) et $[\text{CzMn}^{\text{V}}\text{-O}]$ (b) décrits par Mandimutsira *et al.*,²⁶ ainsi que leurs voies d'obtention chimique et électrochimique. R = *para-tertbutyle-phényl*.

Ces auteurs n'ont pas observé de phénomènes de compensation de charges dans le benzonitrile, puisque chaque processus qu'ils observent est réversible. Ceci n'a été rendu possible, selon nous, que par l'utilisation de conditions extrêmement anhydres, sans quoi les degrés d'oxydation +IV et +V devraient entraîner la coordination d'une ou deux molécules d'eau déprotonées. Ceci est confirmé par les voltamogrammes enregistrés dans la pyridine, laquelle est beaucoup plus difficilement rendue anhydre que le benzonitrile. Les deux processus à un électron observés à 0,78 et 1,24 V se confondent en un seul processus irréversible à deux électrons à $E_{p4} = 0,90 \text{ V}$. Une électrolyse au delà de cette vague génère le complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-oxo}$, dont les caractéristiques spectroscopiques sont connues de ces auteurs.²⁶ Dans ces conditions, il semblerait que la pyridine joue le rôle de base et permette la

compensation de charge nécessaire à la stabilisation du complexe manganèse(V)-oxo à un potentiel relativement bas.

Ces observations fournissent un précédent aux mécanismes proposés ici. Ceux-ci restent cependant à confirmer, par exemple par la préparation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{IV}}\text{-O}]^{2-}$ proposé par électrolyse préparative. La formation de ce complexe pourrait aisément être confirmée par spectroscopie RPE.

1.1.9. Oxydation électrochimique du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]$

Si les hypothèses proposées ci-dessus s'avèrent correctes, la vague réversible ($\Delta E_p = 70$ mV) 7/7' devrait correspondre au couple $[\text{HLMn}^{\text{IV}}\text{-O}]^{2-}/[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]^-$.

Nous avons réalisé une électrolyse préparative à 0,7 V à -20°C , en l'absence d'une base externe. Les voltamogrammes enregistrés à -20°C avant et après électrolyse sont représentés sur la Figure 3.21.a. Comme nous l'avons indiqué plus haut, les vagues 6 et 7/7' ne sont pas affectées par la diminution de la température. La vague 5' est déplacée vers les bas potentiels, à $E_{p5'} = -0,90$ V. Cette diminution de potentiel de plus de 300 mV est surprenante, nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène jusqu'à présent.

Au cours de l'électrolyse, la solution initialement jaune prend une teinte brun-vert. La coulométrie indique le transfert de deux électrons par ion manganèse. Les voltamogrammes enregistrés après électrolyse sont

représentés sur la Figure 3.21.b. On peut y observer les vagues 7', 6' et 5'. L'intensité de chacune de ces vagues est diminuée par rapport aux voltamogrammes enregistrés avant

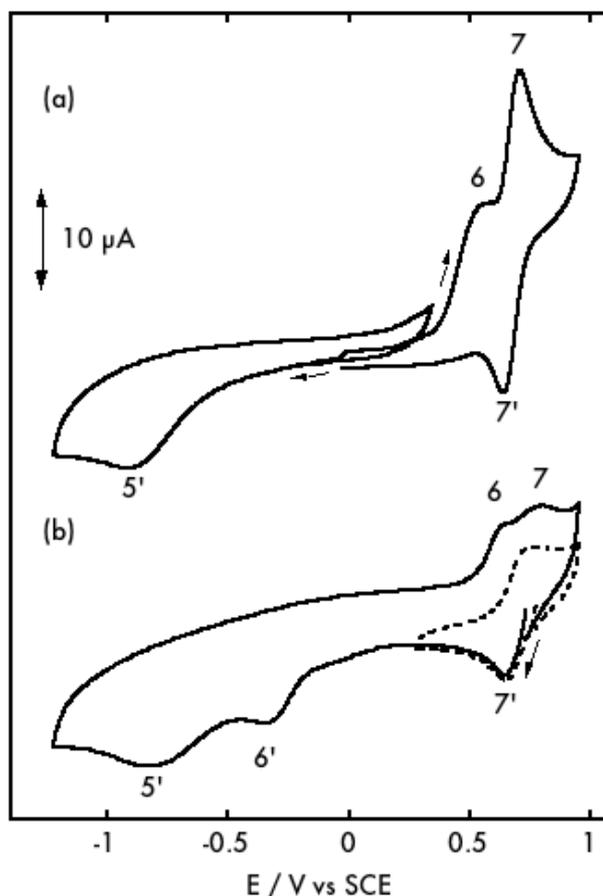
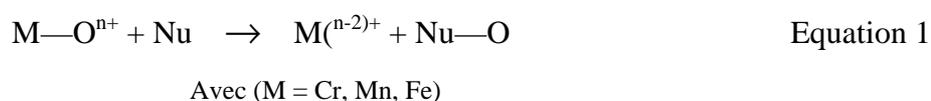


Figure 3.21 Voltamogrammes du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]$ après ajout de deux équivalents d'ions hydroxyde avant (a) et après (b) électrolyse à 0,7 V. MeOH, -20°C , $C = 1,7$ mM, 0,1M NaClO_4 , carbone vitreux, 100 mV/s

électrolyse. Cette observation est généralement associée à la formation de complexes dinucléaires, mais elle est également accompagnée d'une modification des potentiels rédox des espèces générées. Dans notre cas, les potentiels après électrolyse sont strictement identiques à ceux observés avant. D'autre part, la nature diamagnétique de l'ion manganèse(V) (du fait de sa configuration électronique d^2) augmente sa stabilité sous une forme mononucléaire. Il n'existe à notre connaissance aucun exemple de complexe dinucléaire de manganèse(V), tandis que plusieurs espèces mononucléaires ont été caractérisées et isolées,^{27,26,28} parfois même cristallisées.^{10,7} Nous attribuons la perte de matière observée à une réaction du complexe électrogénéré, avec le solvant ou avec lui-même. En effet, selon nos hypothèses, la conversion à deux électrons du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]^{2-}$ en $[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]^-$ entraîne la libération d'un proton dans le milieu. Il se peut que celui-ci n'ait aucune influence au niveau de la voltamétrie cyclique (d'où la réversibilité des vagues avant électrolyse) mais joue un rôle lors de l'oxydation quantitative du complexe de manganèse(III). D'après ce que nous avons vu avec les complexes $[\text{HLNi}^{\text{II}}]^{0/2-}$ et $[\text{MeLNi}^{\text{II}}]^{0/2-}$, la protonation des fonctions imidazole conduit à une augmentation du potentiel rédox du complexe. Dans le cas du complexe $[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]^-$, cette déstabilisation conduirait à une réactivité accrue, induisant des réactions de dégradation.

Le complexe électrogénéré présente également une vague d'oxydation irréversible à 1,23 V, que l'on attribue une fois de plus à une oxydation centrée sur le ligand. Cette valeur diffère peu de celle observée avant électrolyse (1,21 V).

Ces données électrochimiques sont favorables à l'attribution du d.o. +V au complexe formé lors de l'électrolyse. L'ion manganèse(V) étant diamagnétique il n'est pas possible de l'observer par spectroscopie RPE. La spectroscopie RMN permet de la faire, mais par manque de temps et dans le doute de la stabilité de l'espèce formée, nous avons préféré mettre en évidence la présence d'un ligand oxo par une réaction de transfert d'oxo. Cette réaction à deux électrons a lieu entre un atome d'oxygène électrophile (un ligand oxo porté par un métal dans un haut degré d'oxydation) et un substrat nucléophile, généralement un alcène ou une phosphine (Equation 1).



La formation de l'époxyde ou de l'oxyde de phosphine correspondant est une preuve de la présence d'un ligand oxo électrophile.

Les spectres UV-visible enregistrés sur la solution avant et après électrolyse sont représentés sur la Figure 3.22. L'espèce obtenue après électrolyse présente trois nouvelles

transitions à λ_{max} (nm) (ϵ mol⁻¹.cm⁻¹) = 555 (1150), 680 (945) et 950 (474). Des transitions similaires (560 (700), 750(250)) ont été rapportées par McDonnell pour un complexe Mn^V-oxo dans un environnement tétraanionique.¹⁰

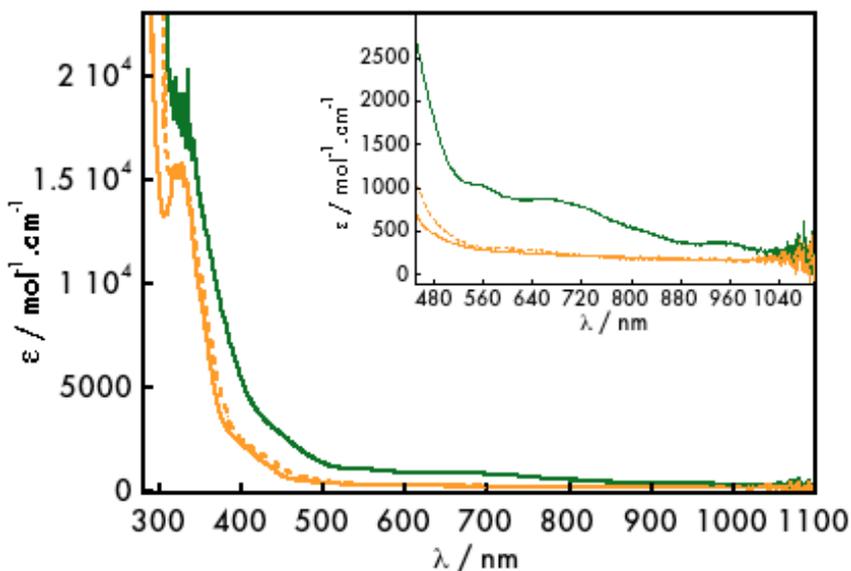


Figure 3.22 Spectres UV-Visible enregistrés après ajout de deux équivalent d'ions hydroxyde sur une solution du complexe $[HLMn^{III}]$ avant (orange) et après (vert) électrolyse à 0,7 V et après ajout de cinq équivalents de triphénylphosphine sur la solution d'électrolyse (orange pointillé). MeOH, 20°C, C = 1,7 mM.

L'ajout de cinq équivalents de triphénylphosphine à la solution d'électrolyse ne

conduit à aucune modification à -20°C. Cependant, lorsque la température est augmentée (jusque 20°C), la solution reprend la coloration jaune observée avant électrolyse. Le spectre UV-visible obtenu est représenté sur la Figure 3.22. Il est quasiment superposable à celui enregistré avant électrolyse, ce qui suggère la réduction à deux électrons du complexe obtenu après électrolyse. La formation de l'oxyde de phosphine est confirmée par la RMN du phosphore 31 réalisée sur la solution après ajout de triphénylphosphine et évaporation des solvants. On observe un pic à 33 ppm, caractéristique de l'oxyde de triphénylphosphine, ainsi que le pic à -5 ppm, caractéristique de la triphénylphosphine. L'intégration de ces pics et la comparaison à un échantillon référence de cinq équivalents de triphénylphosphine indiquent la présence de 3,5 équivalents de triphénylphosphine, et de 0,4 équivalents d'oxyde de triphénylphosphine après réaction avec la solution d'électrolyse. Le rapport de ces intégrations indiquent un rendement d'environ 50% pour la réaction de transfert d'oxo. Bien que préliminaires, ces résultats semblent indiquer la présence d'un ligand oxo électrophile sur le complexe généré après électrolyse. La capacité à transférer un atome d'oxygène du

complexe généré après électrolyse associée aux données électrochimiques et de spectroscopie UV-Visible suggère la formulation $[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]^-$ pour cette espèce.

1.1.10. Conclusion

Nous avons décrit dans ce paragraphe la synthèse d'un complexe de manganèse(III) coordonné par le ligand HL^{4-} . La structure cristallographique ainsi que les voltamogrammes en solution dans le méthanol indique une structure polynucléaire en phase solide et en solution. La présence de fonctions coordinantes (les azotes externes des fonctions imidazole) sur le complexe conduisent à la formation de liaisons de coordination intermoléculaires. En présence de deux équivalents d'ions hydroxyde dans le méthanol, ce complexe présente un comportement électrochimique que nous avons décrit comme celui d'un complexe mononucléaire, coordonné en position apicale par un ligand hydroxyde. Toutefois, la nécessité d'ajouter deux équivalents d'ions hydroxydes pour observer ce comportement suggère la présence de deux ions hydroxydes coordonnés. La formation de porphyrines de manganèse possédant deux ligands oxygénés apicaux a été proposée par Meunier dans les années 90^{29,30} et confirmée récemment par Groves avec la préparation d'une porphyrine de manganèse(V)-dioxo.³¹ Il n'est pas exclu que nous soyons en présence d'un tel système, mais cette hypothèse n'est pas incompatible avec les conclusions que nous avons tirées de nos observations. Il se peut également que la coordination des ions hydroxydes sur le complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ soit en compétition avec la coordination d'une autre unité $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$, ce qui nécessiterait une concentration plus élevée en ions hydroxyde.

Le Schéma 3.6 récapitule les espèces auxquelles nous proposons avoir accès à partir du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ en présence d'ions hydroxyde.

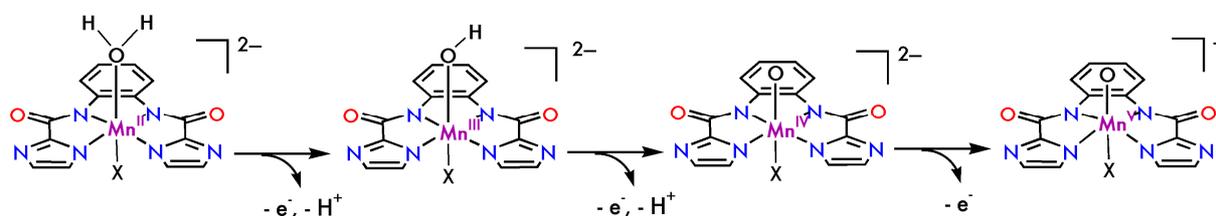


Schéma 3.6 Espèces accessibles par oxydation/réduction du complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]^-$ dans le méthanol en présence d'ions hydroxydes. $X = \text{solvant}$, HO^- (les charges des complexes doivent être diminuées de 1 dans ce cas).

Nous avons présenté les premiers résultats concernant la formation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]$. Ce résultat doit être confirmé par des études de réactivité, de spectroscopie RMN et de spectrométrie de masse. La préparation des complexes de manganèse(II) et (IV) associés et leur caractérisation par les techniques d'analyse appropriées (RPE, spectrométrie de masse, IR) devrait permettre de confirmer les processus de transferts couplés d'électrons/protons proposés.

Les potentiels de pic cathodique et anodique des espèces proposées sur le Schéma 3.6 sont rassemblés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Potentiels de pic anodique et cathodique (en V vs SCE, mesurés à 20°C) du complexe $[\text{HLMn-OH}_x]$ ($x = 0, 1, 2$) dans ses différents degrés d'oxydation et états de protonation.

Complexe	Charge (X = solvant)	E_p anodique	E_p cathodique
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2$	2-	0,30	X
$\Delta (E_p)$		+ 0,18	X
$\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$	2-	0,48	-0,58
$\Delta (E_p)$		+ 0,21	+ 0,280
$\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$	2-	0,69	-0,30
$\Delta (E_p)$		+ 0,43	+ 0,92
$\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$	-	1,12	0,62

On observe une différence de potentiel proche de 200 mV entre les processus d'oxydation des complexes $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$ et $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$, chacun de ces complexes possédant la même charge. La possibilité d'oxyder deux fois l'ion manganèse dans une gamme de potentiel inférieure à 400 mV suggère effectivement la présence de phénomènes de compensation de charge. En opposition à cela, la réduction du complexe $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ se fait à un potentiel de 900 mV inférieur à celui du complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$. Cet écart beaucoup plus grand suggère dans ce cas une différence de charge entre ces deux complexes.

5. Conclusions et perspectives

A travers l'étude d'une famille de complexes de nickel(II), nous avons montré dans la première partie de ce chapitre les potentialités d'une nouvelle famille de ligands tétradentes aux propriétés coordinantes modulables. Nous avons montré la possibilité de modifier les

propriétés redox du centre métallique, ainsi que la sensibilité au dioxygène des dérivés substitués par des groupes diméthylamino. Le d.o. +III du nickel peut être atteint par oxydation chimique ou électrochimique à des potentiels modestes, pour les dérivés non-substitués et substitués par des groupes méthyles. Les premières études de réactivité vis-à-vis d'oxydants oxygénés (O_2 , H_2O_2) montre la sensibilité des positions 4 et 5 du cycle benzénique lorsque celles-ci ne sont pas substituées ou substituées par des groupes diméthylamino. L'implication du centre métallique dans ces réactions d'auto-oxydation est envisagée, mais des études plus approfondies sont nécessaires pour confirmer ce résultat avec précision.

La synthèse de complexes de manganèse de la même famille s'est avérée plus ardue, principalement du fait d'interactions intermoléculaires, sous la forme de liaisons de coordination. Une espèce moléculaire a toutefois été isolée et étudiée par voltamétrie cyclique. Nous avons proposé la formation d'un complexe $Mn^{III}-OH$ lors de l'ajout d'ions hydroxyde sur le complexe $[_HLMn^{III}]^-$ en solution dans le méthanol. Par comparaison à la littérature, les études électrochimiques ont permis de proposer l'existence de deux processus de compensation de charge sur les états réduits et oxydés à un électron de ce complexe : la réduction du complexe $[_HLMn^{III}-OH]^{2-}$ conduit à la protonation du ligand hydroxo, tandis que son oxydation conduit à la formation d'un ligand oxo sur l'ion manganèse(IV). Le complexe manganèse(IV)-oxo ainsi formé présente une vague réversible à 0,63 V vs SCE, attribuée au couple $[_HLMn^{IV}-O]^{2-}/[_HLMn^V-O]^-$. Nous avons vérifié cette attribution par une électrolyse préparative au delà de cette vague. La caractérisation de l'espèce formée par voltamétrie cyclique et par une réaction de transfert d'atome d'oxygène semble confirmer le d.o. + V du manganèse ainsi que la présence d'un ligand oxo coordonné au métal. Une incertitude reste à lever sur le nombre de ligands hydroxyle coordonnés. Une fois de plus la caractérisation complète des différentes espèces proposées devrait permettre de lever ce doute.

Si ces résultats se confirment, nos prochains travaux s'orienteront prioritairement vers l'étude de la réactivité des complexes manganèse(IV) et (V)-oxo envers des alcènes (réaction d'époxydation). Nous aimerions en particulier étudier l'influence du pH sur cette réactivité. En effet, la protonation des fonctions imidazole en milieu acide conduirait à une charge totale neutre (protonation d'un imidazole) ou positive (protonation des deux imidazoles). Ces modifications de la charge devraient déstabiliser la liaison Mn-O et ainsi augmenter la réactivité du ligand oxo vis-à-vis de substrats nucléophiles.

Bien que ces résultats soient encore incomplets, ils ouvrent des perspectives importantes dans le domaine de l'activation (naturelle et artificielle) de l'eau par l'ion manganèse. La préparation et la caractérisation spectroscopique complète des espèces présentées sur le

Schéma 3.6 constituerait un exemple sans précédent de compensations de charges successives sur le même complexe de manganèse.

6. Références

- (1) Collins, T. J.; Nichols, T. R.; Uffelman, E. S., A Square-Planar Nickel(III) Complex of an Innocent Ligand System, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708-4709.
- (2) Collins, T. J.; Powell, R. D.; Slebodnick, C.; Uffelman, E. S., Stable Highly Oxidizing Cobalt Complexes of Macrocyclic Ligands *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419-8425.
- (3) Anson, F. C.; Collins, T. J.; Richmond, T. G.; Santarsiero, B. D.; Toth, J. E.; Treco, B. G. R. T., Highly Stabilized Copper(III) Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2974-2979.
- (4) Workman, J. M.; Powell, R. D.; Procyk, A. D.; Collins, T. J.; Bocian, D. F., Vibrational and Electrochemical Properties of a Series of Stable Manganese(V)-Oxo Complexes *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1548-1550.
- (5) Collins, T. J., TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782-790.
- (6) Collins, T. J.; Powell, R. D.; Slebodnick, C.; Uffelman, E. S., A Water-Stable Manganese(V)-Oxo Complex: Definitive Assignment of a ν -MnIV=O Infrared Vibration *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 899-901.
- (7) Collins, T. J.; Gordon-Wylie, S. W., A Manganese(V)-Oxo Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511-4513.
- (8) Yano, J.; Robblee, J. H.; Pushkar, Y.; Marcus, M. A.; Bendix, J.; Workman, J. M.; Collins, T. J.; Solomon, E. I.; George, S. D.; Yachandra, V. K., Polarized X-ray Absorption Spectroscopy of Single-Crystal Mn(V) Complexes Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12989-13000.
- (9) Weng, T.-C.; Hsieh, W.-Y.; Uffelman, E. S.; Gordon-Wylie, S. W.; Collins, T. J.; Pecoraro, V. L.; Penner-Hahn, J. E., XANES Evidence Against a Manganyl Species in the S₃ State of the Oxygen-Evolving Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8070-8071.
- (10) MacDonnell, F. M.; Fackler, N. L. P.; Stern, C.; O'Halloran, T. V., Air Oxidation of a Five-Coordinate Mn(III) Dimer to a High-Valent Oxomanganese(V) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431-7432.
- (11) Stupka, G.; Gremaud, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F., Redox state switching of transition metals by deprotonation of the tridentate ligand 2,6-bis(imidazol-2-yl)pyridine, *Dalton Trans.* **2004**, 407-412.
- (12) Carina, R. F.; Verzegnassi, L.; Bernardinelli, G.; Williams, A. F., Modulation of iron reduction potential by deprotonation at a remote site *Chem. Commun.* **1998**, 2681-2682.
- (13) Haga, M.-A., Benzimidazole ligands, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Chuo University, Tokyo, Japan **2004**, *1*, 125-134.
- (14) Isele, K.; Broughton, V.; Matthews, C. J.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G. r.; Franzc, P.; Decurtins, S., 1,2-Bis(2-benzimidazolyl)-1,2-ethanediol, a chiral, tridentate, facially coordinating ligand, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3899-3905.

- (15) Haga, M.-A.; Ano, T.-A.; Kano, K.; Yamabe, S., Proton-Induced Switching of Metal-Metal Interactions in Dinuclear Ruthenium and Osmium Complexes Bridged by 2,2'-Bis(2-pyridyl) bibenzimidazole' *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3843-3849.
- (16) Lassalle-Kaiser, B.; Guillot, R.; Anxolabéhère-Mallart, É.; Aukauloo, A., Imidazole containing ligands for the modulation of physical properties of metal complexes upon (de)protonation *Tet. Lett.* **2006**, *47*, 3379-3382.
- (17) Collman, J. P.; Bröring, M.; Fu, L.; Rapta, M.; Schwenninger, R., Imidazole Acid Chlorides: Preparation and Application in the Syntheses of Biomimetic Heme Models, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8084-8085.
- (18) Lassalle-Kaiser, B.; Guillot, R.; Sainton, J.; Charlot, M.-F.; Aukauloo, A., Proton-Mediated Redox Control in a Nickel(II)-Bisimidazolate Complex: Spectroscopic Characterisation and Density Functional Analysis *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4307-4317.
- (19) Steiner, T., The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- (20) Ottenwaelder, X.; Ruiz-García, R.; Blondin, G.; Carasco, R.; Cano, J.; Lexa, D.; Journaux, Y.; Aukauloo, A., From metal to ligand electroactivity in nickel(II) oxamato complexes, *Chem. Commun.* **2004**, 504-505.
- (21) Kruger, H.-J.; Holm, R. H., Stabilization of Nickel(III) in a Classical N₂S₂ Coordination Environment Containing Anionic Sulfur *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3647-3649.
- (22) Bhattacharjee, M. N.; Chaudhuri, M. K.; Khathing, D. T., Direct Synthesis of Tris(acetylacetonato)manganese(III), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 669-670.
- (23) Stumpf, H.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O., A Molecular-Based Magnet with a Fully Interlocked Three-Dimensional Structure *Science* **1993**, *261*, 447-449.
- (24) Lassalle-Kaiser, B.; Guillot, R.; Aukauloo, A., Dissymmetric binucleating ligand containing a salophen and bisoxamato cavities, *Tet. Lett.* **2007**, *48*, 7004-7006.
- (25) Lansky, D. E.; Mandimutsira, B.; Ramdhanie, B.; Clausen, M.; Penner-Hahn, J. E.; Zvyagin, S. A.; Telsler, J.; Krzystek, J.; Zhan, R.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Zakharov, L.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties of Manganese(III) and Manganese(V)-Oxo Corrolazines *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4485-4498.
- (26) Mandimutsira, B. S.; Ramdhanie, B.; Todd, R. C.; Wang, H.; Zareba, A. A.; Czernuszewicz, R. S.; Goldberg, D. P., A Stable Manganese(V)-Oxo Corrolazine Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15170-15171.
- (27) Song, W. J.; Seo, M. S.; DeBeer George, S.; Ohta, T.; Song, R.; Kang, M.-J.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Solomon, E. I.; Nam, W., Synthesis, Characterization, and Reactivities of Manganese(V)-Oxo Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1268-1277.
- (28) Gross, Z.; Golubkov, G.; Simkhovich, L., Epoxidation Catalysis by a Manganese Corrole and Isolation of an Oxomanganese (V) Corrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4211-4213.
- (29) Bernadou, J.; Meunier, B., 'Oxo-hydroxo tautomerism' as useful mechanistic tool in oxygenation reactions catalysed by water-soluble metalloporphyrins, *Chem. Commun.* **1998**, 2167-2173.
- (30) Bernadou, J.; Fabiano, A.-S.; Robert, A.; Meunier, B., "Redox Tautomerism" in High-Valent Metal-oxo-aquo Complexes. Origin of the Oxygen Atom in Epoxidation Reactions Catalyzed by Water-Soluble Metalloporphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9375-9376.
- (31) Jin, N.; Ibrahim, M.; Spiro, T. G.; Groves, J. T., Trans-dioxo Manganese(V) Porphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12416-12417.

Chapitre 4 : Cas d'une cavité monoanionique souple

1. Contexte

Nous avons cité dans le chapitre 2 de ce manuscrit (paragraphe 4.1) les travaux antérieurs portant sur la préparation par voie électrochimique de complexes dinucléaires à ponts mono ou di- μ -oxo. Dans le cas des ponts di- μ -oxo, des ligands tétradentes ont montré de bons résultats, mais également des ligands pentadentes, dont un des groupes coordinant est décoordiné pour faire place à un pont oxo. De manière similaire, des complexes à ponts mono- μ -oxo ont été obtenus à partir de ligands pentadentes ou hexadentes. Lorsque le ligand ne comporte que des fonctions azotées neutres, la formation de deux ponts oxo semble inévitable lorsque les hauts degrés d'oxydation sont atteints, de manière à compenser les charges formées sur le manganèse. Pour s'orienter vers des complexes comportant un unique pont oxo, des groupements chargés négativement (phénolates) ont été introduits dans les ligands, produisant les résultats escomptés. La suite logique de ce travail de contrôle de la sphère de coordination de l'ion manganèse consistait à éviter la formation d'espèces dinucléaires. L'utilisation de groupes encombrant aurait pu être envisagée, mais la solution la plus simple d'un point de vue synthétique était le remplacement du pont éthylène traditionnellement utilisé dans ce type de ligands par un pont propylène. L'utilisation d'une chaîne pontante plus longue devait induire un repliement des fonctions coordinantes sur le métal et ainsi gêner la formation d'espèces dinucléaires.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre nous présenterons la synthèse du ligand à pont propylène que nous avons utilisé, ainsi que la famille de complexes de manganèse(II) associée. Deux complexes de manganèse(III) seront également décrits, bien que leur synthèse ne soit pas encore totalement rationalisée. La seconde partie sera consacrée à la formation électrochimique d'un complexe de type Mn^{IV} -oxo, par voies directe et séquentielle, ainsi qu'à la caractérisation de ce complexe à l'aide de techniques spectroscopiques, de calculs théoriques et de tests de réactivité. Nous conclurons par un comparatif des données thermodynamiques obtenues pour les différents complexes de manganèse décrits dans ce chapitre avec les données de la littérature.

2. Synthèse du ligand L₃H et des complexes de manganèse correspondants

Nous présenterons dans ce paragraphe la synthèse d'un nouveau ligand, adaptée de celle de l'analogue L₂H, ainsi que la préparation d'un complexe de manganèse(II) et de deux complexes de manganèse(III). Le premier sera la base de notre étude sur l'activation de la molécule d'eau, les seconds serviront de jalons, auxquels nous ferons référence lors de notre étude de l'activation séquentielle de la molécule d'eau.

2.1 Synthèse du ligand L₃H

Cette synthèse procède selon les mêmes étapes que celle de l'analogue HL₂ mise au point dans notre laboratoire,¹ mais les conditions précises ont été quelque peu modifiées (détails à consulter en annexe). Le Schéma 4.1 décrit les quatre étapes de la synthèse.

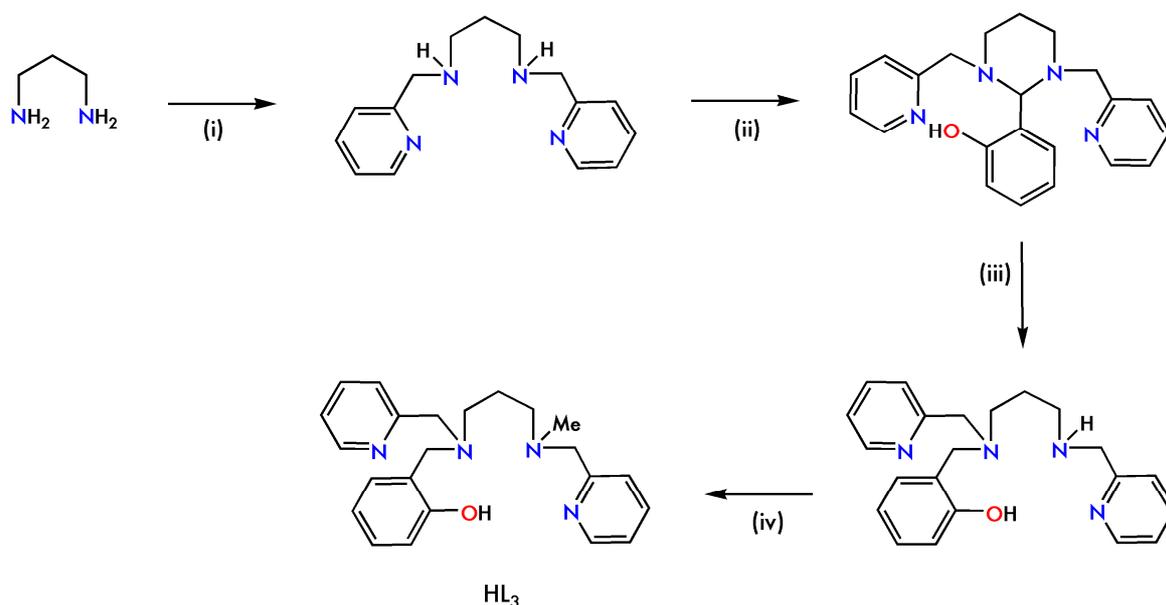


Schéma 4.1 Voie de synthèse du ligand HL₃. Conditions opératoires : (i) 1) pyridine-2-carboxaldéhyde (2 éq.), MeOH, 60°C 30 min. 2) NaBH₄ (6 éq.), 60°C 12 h. $\eta = 75\%$ (ii) Salicylaldéhyde (2 éq.), Et₂O/MeOH (9:1), TA, 1h. $\eta = 61\%$ (iii) NaBH₃CN (4 éq.), MeOH, TFA (cat.), 30 min. $\eta = 60\%$ (iv) 1) Paraformaldéhyde (70% aq., 1,2 éq.), MeOH, reflux 30 min. 2) NaBH₄ (4 éq.), 0°C → TA, 1h. $\eta = 78\%$. Rendement total = 21%.

La condensation de la propanediamine sur la pyridine-2-carboxaldéhyde lors de la première étape fournit la diimine correspondante, laquelle n'est pas isolée mais réduite *in situ* par un hydrure. La condensation de la diamine secondaire sur le salicylaldéhyde dans un

mélange éther/méthanol conduit à la formation d'un aminal, lequel précipite sous forme cristalline. Celui-ci est réduit par le cyanoborohydrure de sodium pour donner l'équivalent non-méthylé de HL₃. Cette étape nécessite une extraction en fin de réaction, laquelle doit être réalisée à une valeur de pH de 6, sans quoi le produit obtenu ne peut pas être méthylé. L'analyse des produits d'extraction à différentes valeurs de pH laissent supposer la formation d'un complexe avec un ion cyanure, inhibant la réactivité de l'amine secondaire. La dernière étape, de formylation de l'amine secondaire est nécessaire pour éviter l'oxydation de cette fonction en imine, tel que cela a pu être observé pour un ligand similaire.² Cette formylation est réalisée par condensation de l'amine sur le formaldéhyde et réduction *in situ* de l'intermédiaire énoamine.

Cette synthèse a également été testée en utilisant le 4,6-di-^{tert}butylsalicylaldéhyde. La formation de l'aminal est moins aisée, probablement du fait de l'inactivation de la fonction aldéhyde par effet donneur des groupements ^{tert}butyles. Les réactions suivantes sont identiques à celles réalisées avec le salicylaldéhyde. Bien que la synthèse ait pu être menée à son terme, les étapes n'ont pas été optimisées (particulièrement la formation de l'aminal) et les rendements sont encore trop faibles pour envisager la synthèse d'un complexe.

2.2 Synthèse et caractérisation du complexe [L₃Mn^{II}-OH₂][ClO₄]

Synthèse

En présence d'un équivalent de base (triéthylamine) dans l'acétonitrile, le ligand L₃⁻ réagit avec un équivalent de Mn(II)(ClO₄)₂•xH₂O pour former le complexe incolore. Celui-ci est précipité sous la forme d'une poudre allant du blanc au beige, par ajout d'une solution aqueuse de perchlorate de sodium (NaClO₄) ou de tétraphénylborate de sodium (NaBPh₄). L'analyse élémentaire indique la présence d'une molécule d'eau par ion manganèse. Les conditions précises de synthèse ainsi que les caractérisations (FT-IR, ESI-MS, analyse élémentaire) peuvent être consultées en annexe.

2.2.1 Analyses en phase solide

Diffraction des rayons X

La diffusion d'éther diéthylique dans une solution anaérobie de $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ conduit à la formation de cristaux incolores. La structure du complexe obtenu dépend de la composition de la solution : une solution d'acétonitrile produit une espèce dimérique à pont di- μ -phénolato, tandis qu'une solution d'un mélange acétonitrile/eau, méthanol ou éthanol produit des complexes monomériques possédant respectivement une molécule d'eau, de méthanol ou d'éthanol comme sixième ligand. Trois des structures obtenues sont présentées sur la Figure 4.1 et les principales distances les caractérisant sont données dans le Tableau 4.1.

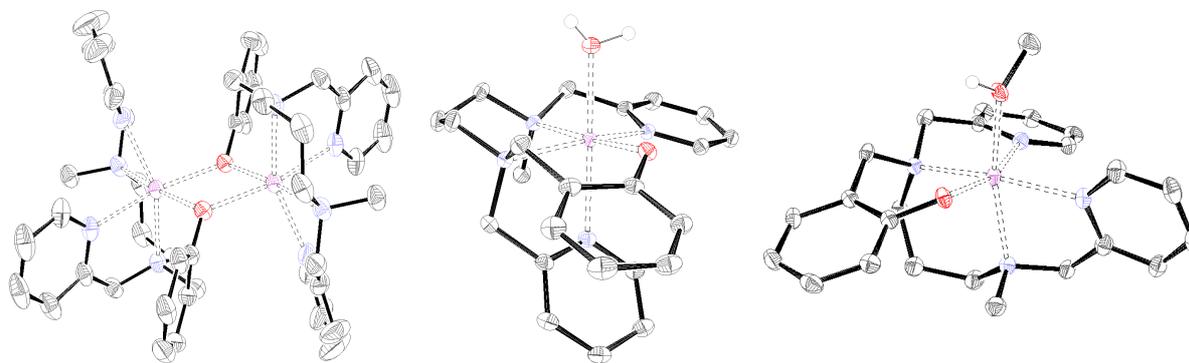


Figure 4.1 Diagrammes ORTEP des complexes $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3]^{2+}$ (à gauche), $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ (au centre) et $[L_3Mn^{II}-OHMe]^+$ (à droite). Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène des ligands omis par soucis de clarté. Mn : violet, O : rouge, N : bleu, C : noir, H : gris.

L'obtention de structures différentes en fonction du solvant utilisé montre la labilité de la sixième position de coordination dans ce complexe. Pour cette raison, la poudre obtenue lors de la synthèse ne peut être précisément décrite. Rien ne permet de distinguer, à l'état solide et amorphe, une espèce dimérique à laquelle s'ajoute une molécule d'eau d'un complexe monomérique coordonné par une molécule d'eau. Pour cette raison, nous utiliserons la nomenclature $[L_3Mn^{II}]ClO_4$ lorsque nous mentionnerons la poudre ou lorsque la nature du ligand exogène ne sera pas clairement établie. Il convient de noter que les structures comportant les ligands méthanol et éthanol n'ont pu être obtenues qu'avec le complexe possédant des contre-ions tétraphénylborate (BPh_4^-), tandis que la structure monomérique coordonnée par une molécule d'eau ne l'a été qu'avec le complexe possédant un perchlorate comme contre-ion. Cela traduit probablement l'affinité des ions tétraphénylborates pour les groupes alkyles et celle des ions perchlorates pour l'eau.

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons la nomenclature suivante pour décrire les structures obtenues à partir du ligand L_3H : L'atome d'azote de l'amine méthylée est appelée

N_{am1} et la pyridine qui lui est rattachée porte l'atome N_{py1} . L'amine à laquelle est liée le phénol est nommée N_{am2} et l'atome d'azote de la pyridine qui la substitue est nommée N_{py2} . Les atomes d'oxygènes du groupe phénolate et du ligand exogène sont respectivement nommés O_{ph} et O_{ex} . Le Schéma 4.2 récapitule cette nomenclature.

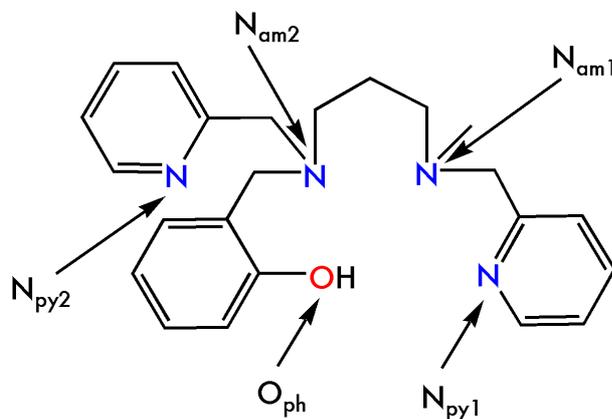


Schéma 4.2 Dénomination des atomes de la sphère de coordination du ligand L_3H utilisée dans ce manuscrit.

L'enroulement du ligand autour de l'ion manganèse se fait de deux manières différentes au sein de ces complexes. Pour les complexes $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3](ClO_4)_2$ et $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$, le groupement phénolate est positionné en *trans* de l'amine portant le groupe méthyle et le ligand exogène est placé en *trans* d'une pyridine. Pour les complexes $[L_3Mn^{II}-OHMe]ClO_4$ et $[L_3Mn^{II}-OHEt]ClO_4$, cet arrangement est inversé, le phénol est en *trans* d'une pyridine tandis que le ligand alcool est en *trans* de l'amine méthylée. Ces enroulements induisent dans tous les cas un arrangement *cis* du groupe phénolate par rapport au ligand exogène.

Les distances des six liaisons autour du manganèse sont classiques pour chacun de ces complexes.³⁻⁵ Les distances Mn-N sont comprises entre 2,25 et 2,35 Å, tandis que la liaison Mn- O_{ph} est sensiblement plus courte (2,06 - 2,13 Å) du fait de la charge négative portée par l'atome d'oxygène du phénolate. Les liaisons Mn- O_x sont comprises entre 2,16 et 2,22 Å, la liaison Mn- OH_2 étant la plus courte des quatre.

Dans chacune des structures monomériques présentées, on observe un arrangement dimérique au second ordre. Cette structure secondaire est générée par des liaisons hydrogène de force moyenne (d'après

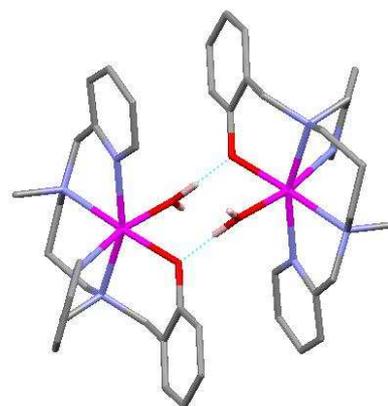


Figure 4.2 Représentation de la structure au second ordre observée pour deux unités monomériques de $[L_3Mn^{II}OH_2]^+$.

Steiner⁶), entre les groupes hydroxyles du ligand exogène d'un complexe et les atomes d'oxygène du groupe phénolate d'un autre complexe. Ce type d'interactions intermoléculaires a déjà été observé pour des complexes de manganèse(II/III) comportant des groupement phénolates coordinants.^{7,8} elles sont représentées sur la Figure 4.2 pour le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$.

Tableau 4.1 Distances intra- et intermoléculaires (Å) pour les complexes $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3]^{2+}$, $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$, $[L_3Mn^{II}-OHMe]^+$ $[L_3Mn^{II}-OHEt]^+$. La distance $Mn-O_x$ représente la distance au ligand exogène ou, dans le cas du dimère, au groupe phénolate d'une autre unité monomérique.

Liaisons intramoléculaires	$[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3]^{2+}$	$[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$	$[L_3Mn^{II}-OHMe]^+$	$[L_3Mn^{II}-OHEt]^+$
Mn-N _{am1}	2,307	2,327	2,312	2,322
Mn-N _{py1}	2,265	2,246	2,249	2,248
Mn-N _{am2}	2,287	2,278	2,290	2,290
Mn-N _{py2}	2,292	2,293	2,324	2,342
Mn-O _{ph}	2,133	2,099	2,062	2,058
Mn-O _{ex}	2,190	2,162	2,196	2,221
Intermoléculaires				
Mn-Mn	3,423*	4,841	5,351	5,373
O...O	X	2,565	2,583	2,626
O-H...O	X	1,683	1,670	1,702
α O-H...O (°)	X	169,97	176,35	173,72

*distance intramoléculaire.

2.2.2 Analyses en solution

Spectroscopie RPE

Le spectre RPE en mode perpendiculaire de la poudre $[L_3Mn^{II}]ClO_4$ présente un signal caractéristique d'un dimère ou d'un monomère de manganèse(II), selon qu'il est réalisé dans l'acétonitrile pur ou dans un mélange acétonitrile/eau, méthanol ou éthanol. Le signal correspondant au dimère est centré à $g = 2$ et présente de nombreuses transitions dans la gamme 500-6000 Gauss. Une étude par en température (6-40K) a été réalisée sur le complexe $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3](ClO_4)_2$ en solution dans l'acétonitrile. La modification du spectre en fonction de la température, représentée sur la Figure 4.3, a, indique l'existence de niveaux énergétiques issus d'un couplage entre deux ions manganèse équivalents. La variation de l'intensité des

transitions reflète les différences de population de chacun de ces états en fonction de la température. Ces observations montrent que la structure dinucléaire est conservée en solution dans l'acétonitrile. Les mesures de magnétisme sur solide indiquent un couplage très faible ($J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$) entre les deux ions manganèse. On observe également sur la série de spectres de $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3](\text{ClO}_4)_2$ la présence de onze raies hyperfines en différentes zones du signal (Figure 4.3, b). Le nombre de raies observées confirme l'existence d'un couplage entre les deux ions manganèse ($N(\text{raies}) = [2(S_{\text{N}1} + S_{\text{N}2})] + 1$, avec S_{N} le spin nucléaire des noyaux 1 et 2 et $S_{\text{N}}(\text{Mn}) = 5/2$). Ces observations sont en accord avec celles réalisées antérieurement pour des complexes dinucléaires à ponts di- μ -phénolato similaires, dans notre laboratoire^{9,2} et ailleurs.¹⁰⁻¹³

Le spectre observé pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$ en solution dans un mélange MeCN/H₂O (9:1) est présenté sur la Figure 4.3, c. Il consiste en une unique transition centrée à $g=2$, caractéristique d'un complexe mononucléaire de manganèse(II).

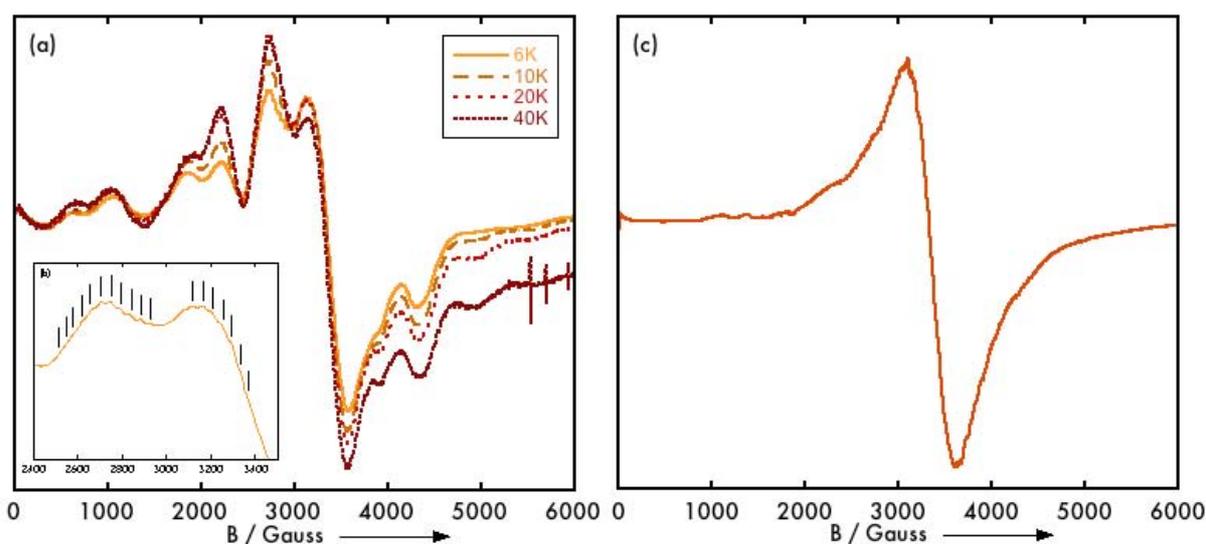


Figure 4.3 Spectres RPE en mode perpendiculaire ($\nu = 9,37 \text{ GHz}$) du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$. (a) Etude en température en solution dans l'acétonitrile; (b) Agrandissement de la zone 2400-3500 Gauss du spectre enregistré à 6K dans l'acétonitrile. Les marques noires désignent les raies hyperfines; (c) Spectre enregistré en solution dans un mélange MeCN/H₂O (9:1). $T = 10 \text{ K}$, $C = 2 \text{ mM}$, $0,2 \text{ M TBAP}$, $\text{Power} = 2 \text{ mW}$, $\text{Att.} = 20 \text{ db}$, $\text{Mod. Amp.} = 5\text{G}$.

Les études en température réalisées sur le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3](\text{ClO}_4)_2$ présentent un spectre dont l'allure dépend de la teneur en eau de l'acétonitrile. Si celui-ci est très sec (ainsi que le sel de fond ajouté dans la solution), le spectre de l'espèce dinucléaire est obtenu, alors qu'une teneur en eau plus élevée conduit à un spectre de mononucléaire. Cette observation confirme le fait que la sixième position de coordination du complexe

$[L_3Mn^{II}]ClO_4$ est occupée par de l'eau lorsque celle-ci est présente dans le milieu (et que le contre-ion est un perchlorate).

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse présente un massif correspondant au cation $[L_3Mn^{II}]^+$. Un fragment $[L_3Mn^{II}OH_2]^+$ peut être détecté en haute résolution lorsque le complexe est mis en solution dans un mélange acétonitrile/eau. L'utilisation d'eau marquée ^{18}O produit un fragment à une valeur de $m/z + 2$. Ces observations indiquent la coordination d'une molécule d'eau sur le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ et ce, dans un mélange MeCN/ H_2O à faible teneur en eau (99:1).

Voltamétrie cyclique

Seules seront présentées dans ce paragraphe les études en voltamétrie cyclique réalisées sur la poudre $[L_3Mn^{II}]ClO_4$. En effet, les anions tétraphénylborates sont électroactifs (oxydation irréversible à 0,85 V vs SCE). Les voltamogrammes de $[L_3Mn^{II}]ClO_4$ enregistrés dans l'acétonitrile et dans un mélange acétonitrile/eau (9:1) sont représentés sur la Figure 4.4.

Le voltamogramme enregistré dans le mélange MeCN/ H_2O présente une unique vague quasi-réversible ($\Delta E_p = 140mV$) à $E_1^0 = 0,44$ V vs SCE (vague 1) que l'on attribue au couple $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+ / [L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$.

La différence de potentiel entre pics anodique et cathodique indique un simple transfert d'électron, ce qui implique la conservation de la conformation *cis* du ligand dans le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$. Le signal obtenu dans l'acétonitrile présente deux processus successifs en oxydation ($E_{p1} = 0,45$ V ; $E_{p2} = 0,55$ V) auxquels correspond une unique vague en réduction à $E_{p3} = 0,35$ V, identique à celle observée en présence d'eau. Le signal obtenu dans

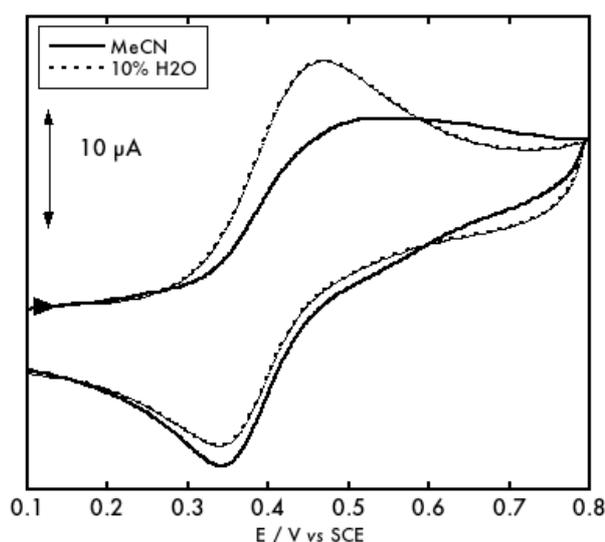


Figure 4.4 Voltamogrammes de $[L_3Mn^{II}]ClO_4$ enregistrés dans l'acétonitrile (trait plein) et dans un mélange acétonitrile/eau (9:1) (trait pointillé). $C = 2mM$, $0,2M$ TBAP, carbone vitreux, $20^\circ C$, 100 mV/s.

l'acétonitrile est attribué à l'oxydation de l'espèce dinucléaire $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3](ClO_4)_2$ selon le mécanisme représenté sur le Schéma 4.3.

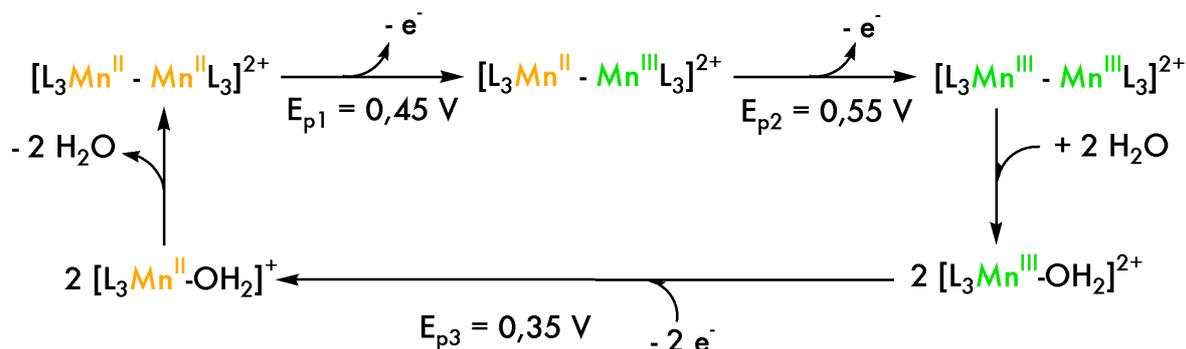


Schéma 4.3 Hypothèse de mécanisme pour l'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile du complexe dinucléaire $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3](ClO_4)_2$ et la réduction du complexe mononucléaire généré.

Un profil similaire a été observé pour le complexe $[L_2Mn^{II}Mn^{II}L_2]^{2+}$ utilisant le ligand analogue à pont éthylène.⁹ Cependant, on observe dans notre cas une diminution de la valeur des pics anodiques de 450 mV et de 200 mV pour le pic cathodique.

Le fait que les vagues de réduction soient identiques dans l'acétonitrile sec ou contenant de l'eau indique que l'espèce $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ générée au-delà de 0,5 V est identique dans les deux cas. L'affinité du complexe $[L_3Mn^{III}]^{2+}$ pour l'eau est donc très forte, même dans l'acétonitrile « sec ».

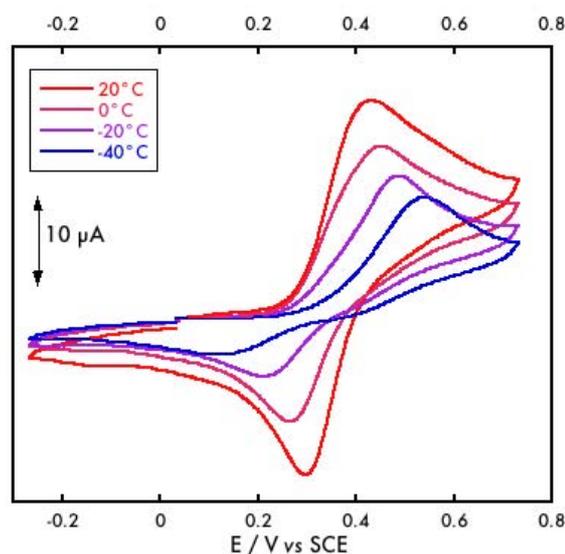


Figure 4.5 Voltammogrammes de $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ dans un mélange MeCN/H₂O (99:1) en fonction de la température. C = 2mM, 0,2M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

Le processus réversible d'oxydation de $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ (vague 1) est modifié en fonction de la température. Le suivi de cette vague à différentes températures est représenté sur la Figure 4.5. On observe un écartement des pics d'oxydation et de réduction, ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic de réduction. La faible intensité du pic de réduction de l'espèce $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ est attribuée à un ralentissement du transfert électronique à basse température, lui-même imputé au ralentissement de la réorganisation du complexe lors de sa réduction.

Le voltamogramme de $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ présente deux vagues supplémentaires lorsque l'on balaye jusque 1,5 V vs SCE. Ces voltamogrammes seront présentés ultérieurement, au paragraphe 3.1.

2.3 Synthèse et caractérisation de complexes de manganèse(III)

La source de manganèse utilisée pour ces synthèses est le manganèse(III) acétate.

2.3.1 *Synthèse du complexe $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ cis*

La réaction de HL_3 avec un équivalent de $Mn^{III}(OAc)_3$ dans l'acétonitrile conduit à la formation quasi-instantanée d'une solution vert pomme. L'ajout d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de sodium ($NaPF_6$) conduit à la formation d'un précipité vert, que l'on isole par filtration. La spectroscopie IR et l'analyse élémentaire indiquent la présence de deux contre-anions hexafluorophosphate par ion manganèse, ce qui nous permet de formuler le complexe obtenu $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$.

Diffraction des rayons X

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution d'un mélange acétonitrile/DMSO (99:1) du complexe $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$. La structure obtenue par diffraction est présentée sur la Figure 4.6. Il s'agit d'un complexe de manganèse(III) formulé $[L_3Mn^{III}-OS(Me)_2](PF_6)_2$, dont la sixième position de coordination est occupée par une molécule de DMSO. Ce sixième ligand provient du milieu utilisé pour la cristallisation et ne reflète donc pas exactement la structure de la poudre obtenue. Cependant, le spectre UV-Visible de la poudre (voir Figure 4.8) et des cristaux sont superposables, ce qui suppose une différence mineure dans les structures (remplacement d'une molécule coordonnée au manganèse par le DMSO lors du processus de cristallisation). L'enroulement du ligand autour de l'ion métallique est identique à celui observé pour le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ et conduit à une position du ligand exogène en *-cis* du groupe phénolate. Les distances des liaisons autour de l'ion manganèse sont données dans le Tableau 4.2. Elles sont inférieures de 0,1 à 0,2 Å à celles observées pour le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ excepté pour les liaisons Mn- N_{Py2} et Mn-

O_{DMSO}. Ces deux liaisons plus longues que les autres définissent ainsi l'axe Jahn-Teller (élongé) de ce complexe.

L'étude du complexe [L₃Mn^{II}-OH₂]ClO₄ en solution présenté au paragraphe précédent suggère l'existence d'une espèce [L₃Mn^{III}-OH₂]²⁺ stable. Cependant, aucune structure de ce type n'a pu être obtenu à ce jour, nous verrons plus loin les causes possibles de cet état de fait.

Tableau 4.2 Principales distances de liaison du complexe [L₃Mn^{III}-OS(Me)₂](PF₆)₂

Liaison	Distances (Å)
Mn-N _{am1}	2,095
Mn-N _{py1}	2,047
Mn-N _{am2}	2,124
Mn-N _{py2}	2,269
Mn-O _{ph}	1,840
Mn-O _{DMSO}	2,146

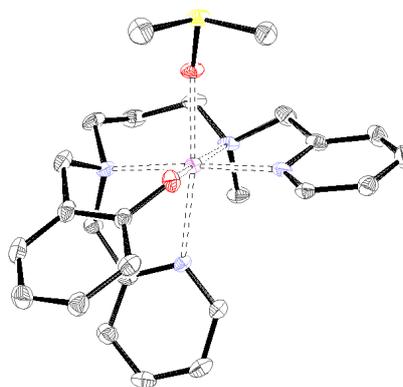


Figure 4.6 Diagramme ORTEP du complexe [L₃Mn^{III}-OS(Me)₂]²⁺. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène des ligands omis par soucis de clarté. Mn : violet, O : rouge, N : bleu, C : noir, H : gris.

Spectroscopie RPE

Aucun signal n'a pu être détecté par spectroscopie RPE en modes perpendiculaire ou parallèle.

2.3.2 Synthèse du complexe [L₃Mn^{III}-OH]ClO₄ trans

L'obtention de ce complexe s'est faite fortuitement. Lors d'une synthèse du complexe [L₃Mn^{III}]²⁺ un vendredi soir, l'alarme incendie de l'ICMMO retentit. Pour des raisons de sécurité, le bâtiment ne pouvait être réintégré ce soir-ci, excepté pour sécuriser les manipulations en cours. Plutôt que d'isoler le complexe vert précipitamment, nous avons laissé la solution à l'air sous agitation durant le week-end, persuadé que nous la retrouverions inchangée le lundi. Mais la thermodynamique ne l'entendait pas ainsi et la solution était rouge vin 48 heures plus tard. Après évaporation des solvants et ajout d'éther, un précipité rouge-brun est obtenu. La spectroscopie IR indique la présence de perchlorates, mais les analyses élémentaires ne correspondent à aucune formulation sensée. La purification de la poudre par recristallisation n'a pas fourni de résultats satisfaisants.

Diffraction des rayons X

Nous n'avons pas été en mesure de produire des monocristaux à partir de la poudre ainsi synthétisée. Cependant, la diffusion d'éther dans une solution de $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ en conditions aérobiques fournit des cristaux incolores, verts et rouges. Le spectre UV-Vis des cristaux rouges (voir Figure 4.8) est qualitativement identique à celui obtenu pour la poudre rouge dont la synthèse a été décrite ci-dessus. La structure obtenue par DRX est présentée sur la Figure 4.7 et les principales distances de liaison sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Principales distances de liaison du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$

Liaison	Distances (Å)
Mn-N _{am1}	2,288
Mn-N _{py1}	2,148
Mn-N _{am2}	2,198
Mn-N _{py2}	2,163
Mn-O _{ph}	1,893
Mn-O _{OH}	1,825

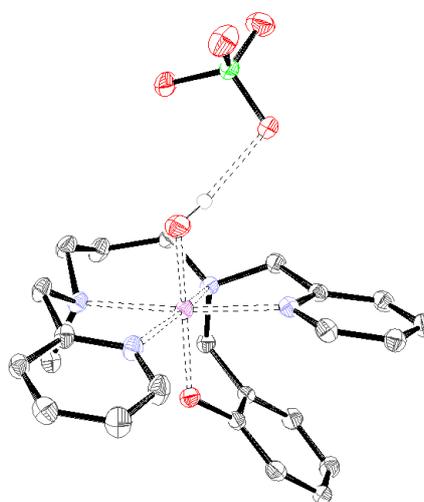


Figure 4.7 Diagramme ORTEP du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène du ligand omis par souci de clarté. Mn : violet, O : rouge, N : bleu, C : noir, H : gris.

Il s'agit d'un complexe de manganèse(III), dont la sixième position de coordination est occupée par un ligand hydroxo. Le complexe obtenu peut donc être formulé $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$. Cette structure diffère de celle du complexe $[L_3Mn^{III}-OS(Me)_2]^{2+}$ par la position en *-trans* du ligand hydroxo par rapport au groupe phénolate. Les distances Mn-N sont significativement allongées par rapport à celles du complexe $[L_3Mn^{III}-OS(Me)_2]^{2+}$ (de + 0,1 à + 0,2 Å). La liaison Mn-OH est courte (1,825 Å) et définit avec la liaison Mn-O_{Ph} l'axe Jahn-Teller (compressé) de ce complexe. Le positionnement des quatre liaisons Mn-N dans le plan et des ligands anioniques dans l'axe favorise cette structure compressée. Notons également que le ligand hydroxo forme une liaison hydrogène avec un contre-ion perchlorate de la maille.

Spectroscopie RPE

Aucun signal n'a pu être détecté par spectroscopie RPE en mode parallèle, mais un signal de manganèse(II) libre relativement important est observé en mode perpendiculaire. Ce signal est attribué à une impureté produite lors de la synthèse, probablement par un mécanisme de dégradation du ligand par activation du dioxygène. (*vide infra* paragraphe 4). Aucun échantillon n'a pu être obtenu sans une quantité significative de cette impureté et nous n'avons pas été en mesure de purifier la poudre *a posteriori*. Pour cette raison, nous n'avons pu réaliser d'études de ce complexe en voltamétrie cyclique, ni quantifier les transitions observées en spectroscopie UV-Visible.

2.3.3 Comparaison des complexes $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ et $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$

Les spectres UV-Visible des complexes $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ et $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$ sont comparés sur la Figure 4.8.

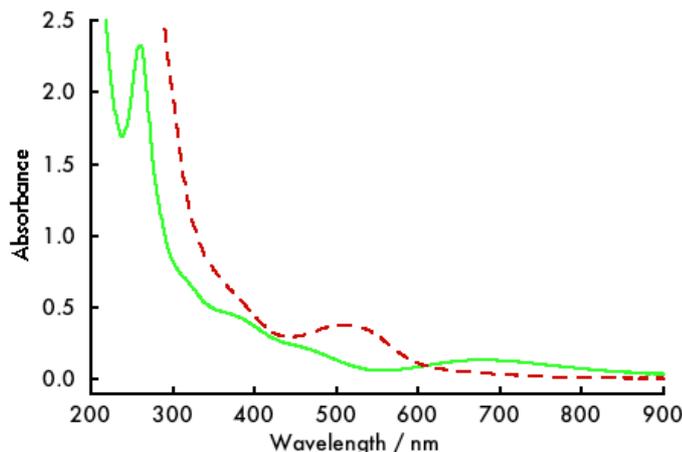


Figure 4.8 Superposition des spectres UV-Visible des complexes $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ (trait vert plein) et $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$ (trait rouge en tirets) enregistrés dans l'acétonitrile.

Nous avons décrit la synthèse de deux complexes de manganèse(III) à partir du ligand L_3^- et de manganèse(III)acétate. Bien que la formulation des poudres ne soit pas définitivement établie, la comparaison de structures cristallographiques avec les spectres d'absorption des poudres nous renseigne sur la nature des espèces synthétisées. Deux formes peuvent être obtenues en fonction des conditions de synthèse. Ces deux formes diffèrent par la conformation *cis* ou *trans* du ligand ainsi que par la nature du ligand exogène. Nous

discutons dans le paragraphe suivant des éléments qui influencent la synthèse de ces complexes. Leur principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Principales caractéristiques des complexes $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ et $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$.

	$[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$	$[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$
Couleur	Verte	rouge
Charge	2+	+
Conformation	<i>Cis</i>	<i>trans</i>
Axe Jahn-Teller	Elongé	compressé
RPE	Silencieux	Silencieux + Mn^{II} libre
Transitions UV-Visible	677 nm ($675 M^{-1}.cm^{-1}$) 460 nm ($1140 M^{-1}.cm^{-1}$) 370 nm ($2300 M^{-1}.cm^{-1}$)	511 nm 380 nm

2.4 Conformères cis/trans: discussion

2.4.1 Produits cinétique/thermodynamique de la synthèse

L'obtention du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$ lors de la synthèse du complexe $[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$ soulève des interrogations. Une première analyse des voies d'obtention de ces composés suggère un produit cinétique ($[L_3Mn^{III}](PF_6)_2$) et un produit thermodynamique ($[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$). En présence d'une telle hypothèse, peut-on établir une relation entre produit cinétique/thermodynamique et conformation *cis/trans*? Peut-on en faire de même entre conformation *cis/trans* et axe Jahn-Teller élongé/compressé? La présence d'une charge négative supplémentaire dans la sphère de coordination du manganèse est-elle déterminante pour le choix de la conformation? En l'occurrence, la charge négative est fournie par un ligand hydroxyde, la formation duquel peut être influencée par le pH de la solution. Le pH pourrait donc jouer un rôle important dans la conformation du complexe. Finalement, l'atome d'oxygène coordonné a-t-il la même origine dans ce cas que pour les monocristaux obtenus par oxydation à l'air du complexe de manganèse(II)? Provient-il de l'eau ou du dioxygène?

2.4.2 Oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ par le dioxygène de l'air

Le mécanisme d'oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ par le dioxygène dans l'acétonitrile doit répondre à un certain nombre d'exigences, dictées par les observations suivantes :

La formation des cristaux du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ *trans* est accompagnée de la formation de cristaux verts. Bien qu'ils n'aient pas été isolés, leur coloration correspond à celle du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}](\text{PF}_6)_2$.

Le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ est en conformation *cis*, alors que son produit d'oxydation est en *trans*. Ceci implique une inversion de configuration qui peut avoir lieu selon deux mécanismes :

- i. La décoordination d'un des ligands, suivi de sa recoordination en *trans* du ligand hydroxo. On s'attend à ce qu'un tel mécanisme soit lent.
- ii. L'attaque d'un ligand oxo en *trans* du ligand phénolate. Cette hypothèse met en jeu un complexe de manganèse(IV) transitoire susceptible de réagir avec un de ses parents $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ selon une réaction inverse de dismutation.

Le Schéma 4.4 propose une hypothèse de mécanisme considérant les points cités ci-dessus ainsi que les exemples de la littérature^{14,15} (voir le paragraphe 1.2 du chapitre 2). L'hypothèse d'une attaque électrophile d'un complexe $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ en *trans* d'un complexe $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ est favorisée, car elle permet la formation concomitante des complexes de manganèse(III) sous leur forme *cis* et *trans*.

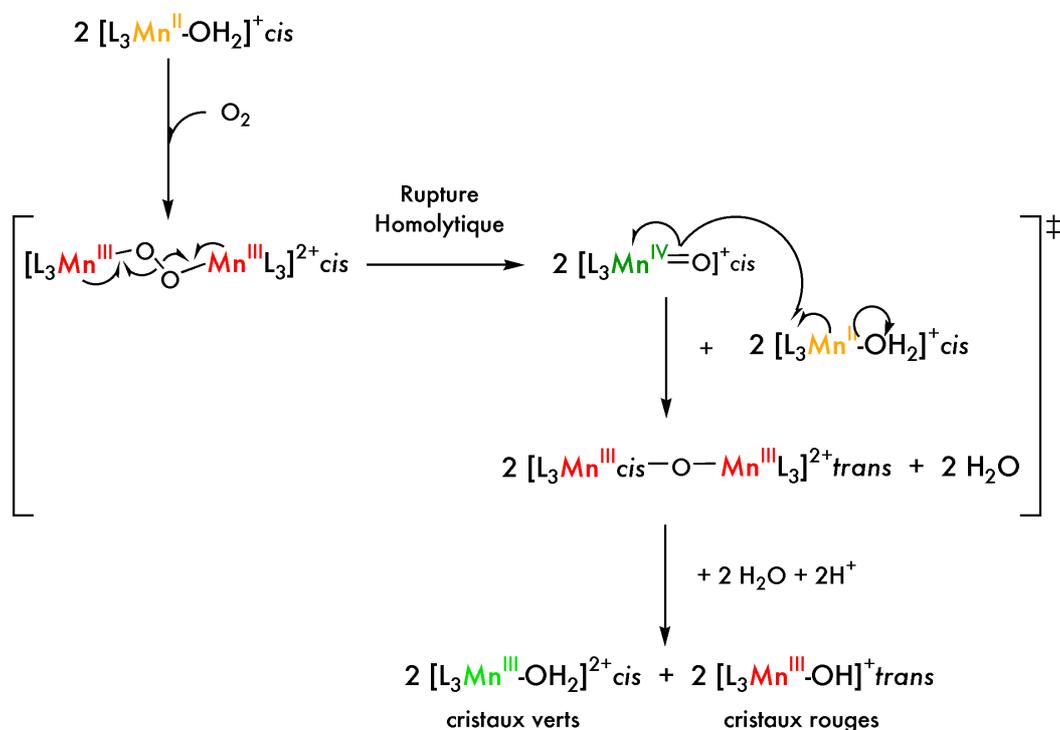


Schéma 4.4 Proposition de mécanisme pour l'activation du dioxygène par le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ et la formation équimolaire des complexes $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{2+}$ *cis* et $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ *trans*.

La seule information commune que l'on puisse tirer sans équivoque de l'obtention des cristaux rouges et de la poudre rouge est la stabilité thermodynamique de l'espèce $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4$.

3. Activation électrochimique de l'eau

Nous présentons dans ce paragraphe les études électrochimiques (préparatives et analytiques) ayant pour but l'obtention et la caractérisation d'un complexe Mn^{IV} -oxo.

La première partie décrit la préparation électrochimique *directe* de l'espèce Mn^{IV} -oxo, impliquant l'oxydation à deux électrons du manganèse et la prise en charge de deux protons de la molécule d'eau.

La seconde partie sera consacrée à la caractérisation du complexe de manganèse(IV) obtenu. Nous présenterons les résultats de spectroscopies RPE, UV-Visible et d'absorption des rayons X. Nous décrirons ensuite la réactivité de ce complexe et proposerons une conformation pour ce dernier avec l'appui de calculs DFT.

La dernière partie décrit l'oxydation *par étapes* du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$, impliquant des processus d'oxydation du manganèse et de déprotonation de la molécule d'eau coordonnée. Nous présenterons la caractérisation d'espèces intermédiaires formées lors de la préparation de l'espèce Mn^{IV} -oxo ciblée. Le Schéma 4.5 représente les différentes espèces présentées dans les deux parties de ce paragraphe, ainsi que leurs voies de préparation.

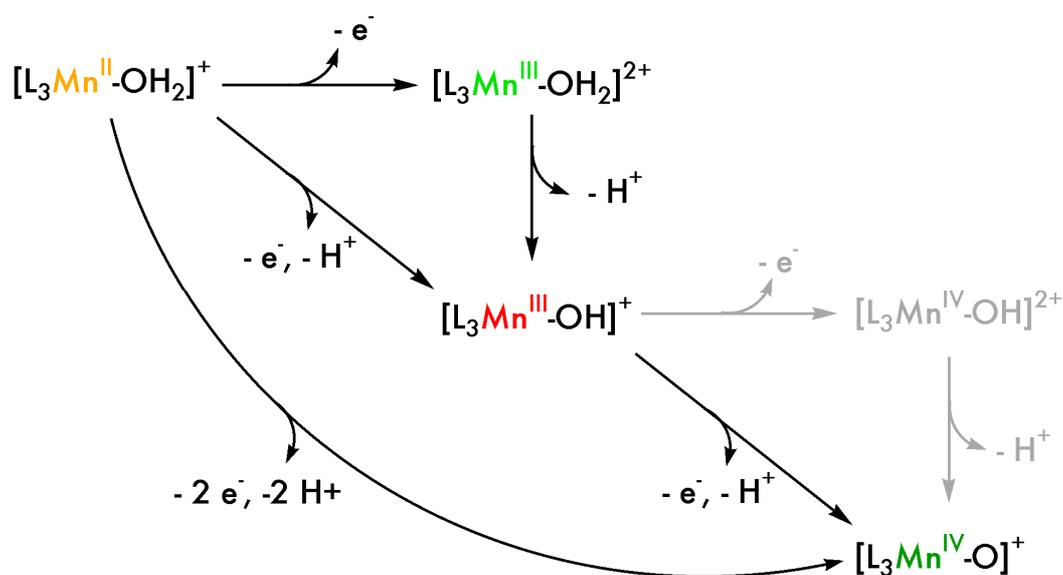


Schéma 4.5 Représentation des différentes espèces décrites dans les première (par étapes) et seconde (directe) parties de ce paragraphe. La partie grisée représente une espèce transitoire postulée.

3.1 Oxydation électrochimique par voie directe : $2 e^- / 2 H^+$

Nous avons vu au paragraphe 2.1 de ce chapitre le comportement électrochimique du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ en solution dans l'acétonitrile et dans des mélanges acétonitrile/eau. Nous ne présenterons dans cette partie que les résultats obtenus dans un mélange acétonitrile/eau (98:2), mais il convient de noter que les mêmes résultats sont obtenus dans l'acétonitrile sec (par « sec » nous entendons distillé sur $CaCl_2$ puis séché sur alumine). L'ajout systématique d'eau s'est avéré nécessaire pour permettre ultérieurement le marquage isotopique.

La Figure 4.9 (a) présente les voltamogrammes de l'espèce $[L_3Mn^{II}-OH_2]$ enregistrés à $-40^\circ C$ dans un mélange acétonitrile/eau (98:2). Le voltamogramme en pointillé (vague 1/1') est identique à celui enregistré à $-40^\circ C$ sur la Figure 4.5. Le voltamogramme en traits pleins présente une seconde vague (vague 2) peu réversible à 0,95 V vs SCE. Celle-ci est attribuée à un processus d'oxydation du Mn^{III} en Mn^{IV} , mais sa faible intensité comparée à la première vague semble indiquer un processus plus complexe qu'un simple transfert d'électron. L'ajout de base au milieu a généralement pour effet d'augmenter l'intensité de la vague 2, tout en diminuant sa réversibilité (figure non montrée).

Une électrolyse préparative a été réalisée à 1,0 V, à $-40^\circ C$ et en présence de deux équivalents de base sur une solution 2 mM de $[L_3Mn^{II}-OH_2]$ dans un mélange acétonitrile/eau (98:2). La base utilisée est la 2,6-diméthylpyridine ($pK_a^{MeCN} = 12,1$),

également appelée lutidine. La coulométrie indique le transfert de deux électrons par manganèse et la solution passe progressivement de l'incolore au vert sombre. Le voltamogramme obtenu après électrolyse (Figure 4.9 (b)) présente deux vagues cathodiques, attribuées aux processus de réduction du Mn^{IV} en Mn^{III} (vague 3', $E_3 = 0,66$ V) et du Mn^{III} en

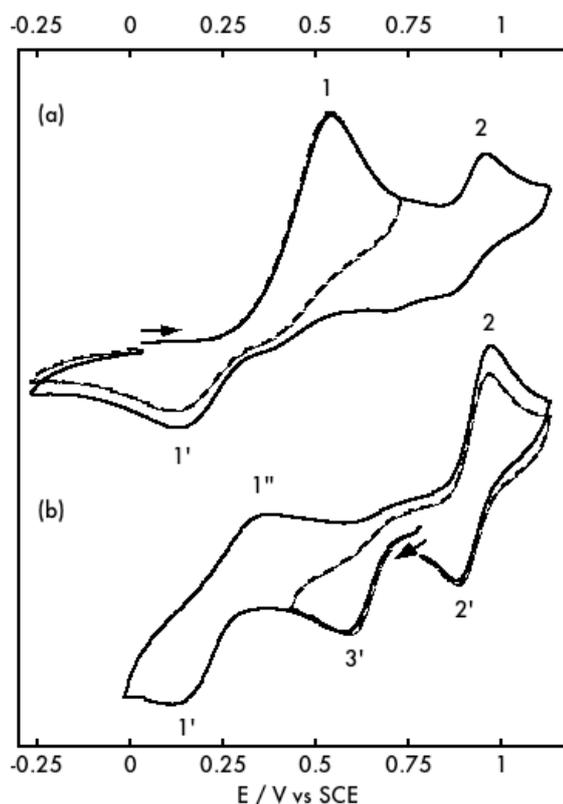


Figure 4.9 Voltamogrammes cycliques du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ avant (a) et après (b) électrolyse. MeCN/eau (98 :2), $T = -40^\circ C$, $C = 2mM$, 0,2M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

Mn^{II} (vague 1'/1'', $E_{1/4}^{1/2} = 0,22$ V, $\Delta E_p = 240$ mV), respectivement. La vague 1'/1'' est attribuée au couple $[L_3Mn^{III}-OH_2]/[L_3Mn^{II}-OH_2]$, bien que la vague 1'' ne soit pas au même potentiel ni ne présente la même allure que la vague 1. Nous n'avons, à ce jour, pas trouvé d'explication à ce phénomène. Il est probable que la réponse se trouve dans la signature du complexe de départ, dont nous avons vu dans la partie précédente que la sixième position était labile et sujette aux équilibres.

La vague 3' est chimiquement irréversible, mais présente une vague lors du scan retour à un potentiel plus élevé, laquelle est réversible. Cette vague retour est située au même potentiel ($E_{p2} = 0,96$ V) que la vague 2 observée pour le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]$. La vague 3' observée après électrolyse ne correspond donc **pas** à l'espèce formée au delà de 0,96 V en voltamétrie cyclique. Ceci qui implique une modification chimique de cette dernière lors de l'électrolyse. Or, le potentiel de la vague 3' est inférieur d'environ 400mV à celui de la vague 2'. Cette diminution du potentiel de réduction est cohérent avec une diminution de la charge du complexe, ce qui peut s'expliquer par la perte d'un ou de plusieurs protons.

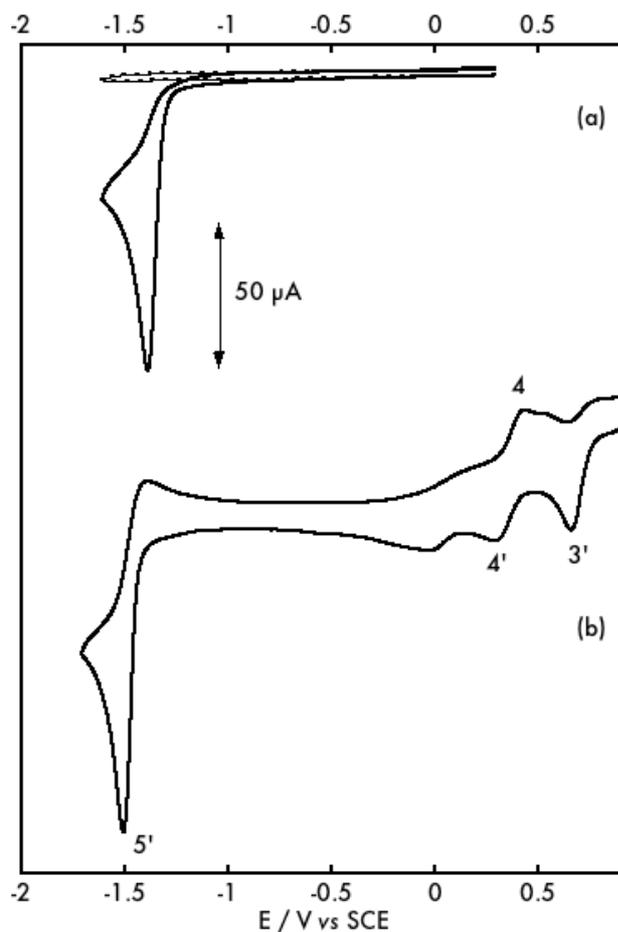


Figure 4.10 Voltammogrammes d'une solution référence ($c=4mM$) de l'ion lutidinium (en haut) et de la solution obtenue après électrolyse (en bas). MeCN/eau (98:2), -40°C, carbone vitreux, 100 mV/s.

On observe après électrolyse une vague de réduction quasi-réversible à -1,5 V (Figure 4.10, b). Ce signal a déjà été observé au laboratoire dans le cadre de travaux sur la formation de ponts oxo par déprotonation d'une molécule d'eau.^{3,16} Pour comparaison, nous avons enregistré le voltammogramme de la lutidine avant et après protonation (par de l'acide perchlorique), dans les mêmes conditions que le voltammogramme de la solution d'électrolyse (Figure 4.10,a) L'ion lutidinium présente une vague de réduction irréversible à -1,38 V. Bien que l'on observe une différence de potentiel d'environ 120 mV, la vague 5' est attribuée à la réduction de l'ion lutinium dans la solution d'électrolyse. La

différence de potentiel et la relative réversibilité sont attribuées à la présence d'interaction intermoléculaires, telles que des liaisons hydrogène. Nous verrons plus tard que cette hypothèse peut être soutenue par d'autres éléments. De plus, l'intensité du pic cathodique de la vague 5' correspond à la formation de deux équivalents d'ions lutidinium par manganèse, ce qui suggère la perte de deux protons par ion manganèse et donc, la déprotonation totale de la molécule d'eau initialement coordonnée au complexe $[L_3Mn^{II}]^+$.

L'observation même de cette vague de réduction est sujette à réflexion. En effet, la réduction des espèces Mn^{IV} puis Mn^{III} à l'électrode (Figure 4.10, b, vagues 3' et 4' respectivement) devrait s'accompagner de la re-protonation de la molécule d'eau (probablement déprotonée) coordonnée. Les protons les plus acides étant *a priori* ceux de l'ion lutidinium, celui-ci ne devrait plus être protoné lorsque le potentiel atteint -1,5 V et la vague de réduction ne devrait pas être observée. Une différence de coefficients de diffusion entre les complexes de manganèse et l'ion lutidinium peut être invoquée pour expliquer la présence de cette vague. Cette vague reste un phénomène qui mériterait une étude plus approfondie (en particulier sa réversibilité). Il serait très utile de pouvoir confirmer sans équivoque l'état de protonation d'une espèce métal-aqua électrogénérée en se basant sur la signature de la base présente dans le milieu.

Nous avons montré dans cette partie l'oxydation électrochimique à deux électrons d'un complexe de manganèse(II), dont le produit a été analysé par voltamétrie cyclique. L'observation d'une vague de réduction correspondant à la base protonée soutient l'hypothèse de la déprotonation de la molécule d'eau coordonnée au manganèse et la diminution du potentiel de réduction de l'espèce obtenue après électrolyse confirme cette hypothèse. Le nombre de protons arrachés à la molécule d'eau reste à déterminer avec certitude.

3.2 Caractérisation du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$

Nous avons vu au paragraphe précédent que la coulométrie indique le transfert de deux électrons lors de l'électrolyse. Nous sommes donc en présence d'un complexe de manganèse oxydé deux fois, son comportement rédox en solution étant cohérent avec la présence d'une molécule d'eau déprotonée une ou deux fois. Le paragraphe suivant a pour but de déterminer :

i) Le site d'oxydation du complexe, à savoir l'ion manganèse ou le groupe phénolate du ligand. Nous utiliserons des données spectroscopiques pour répondre à cette question.

ii) L'état de protonation de la molécule d'eau coordonnée. Pour cela, nous étudierons la nature de la liaison Mn-O ainsi que la réactivité du complexe vis-à-vis de réaction de transfert d'atome d'oxygène (Oxygen Atom Transfer, OAT) ou d'atome d'hydrogène (Hydrogen Atom Transfer, HAT).

Nous utiliserons au cours de cette partie les résultats obtenus en spectroscopie RPE, UV-Visible et d'absorption des rayons X, ainsi que lors de tests de réactivité et de calculs théoriques utilisant la technique de la DFT.

3.2.1 Spectroscopie RPE

Des échantillons du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$ ont été prélevés, congelés puis étudiés par spectroscopie RPE bande X en mode perpendiculaire. Le spectre enregistré à 4K est représenté sur la figure 4.11 a. Il présente une transition principale à $g = 4$ (1510 Gauss) et une transition secondaire à $g = 2$ (1945 Gauss). Le profil de ce spectre est celui qui est attendu pour une espèce $S=3/2$ et correspond à ceux décrits dans la littérature pour des complexes mononucléaires de manganèse(IV).^{17,18,19} On observe également une transition de faible intensité à $g = 6$ (1095 Gauss), au pied de la transition à $g = 4$. Elle est modulée par six transitions hyperfines dont l'espacement de 77 gauss est généralement observé pour des

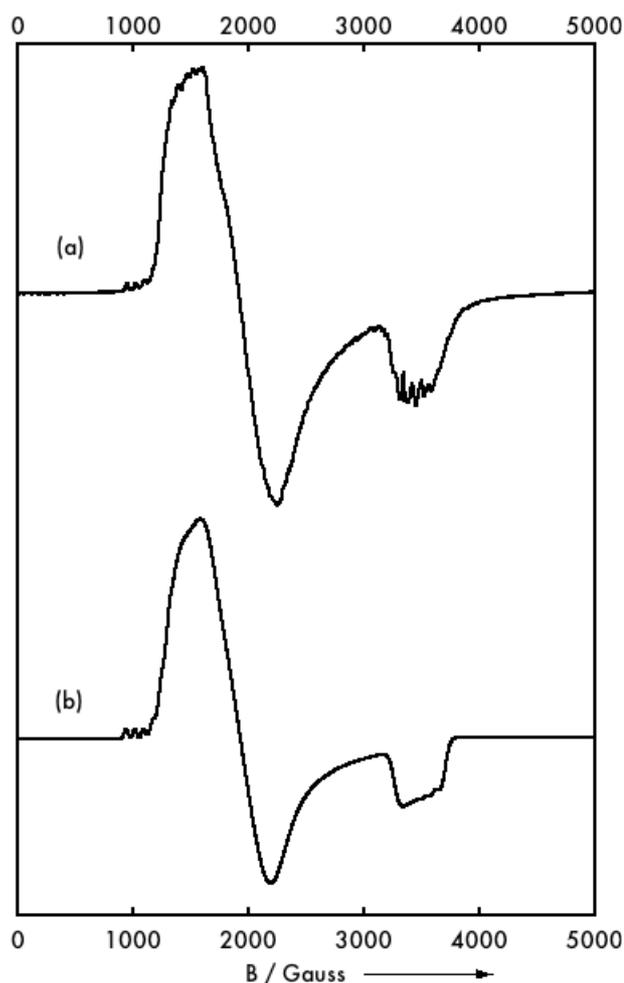


figure 4.11 Spectres expérimental (haut) et simulé (bas) du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$. MeCN, $C = 2 \text{ mM}$, $T = 4K$, $\nu = 9,38 \text{ GHz}$, Power = 2 mW, Att. = 20 db, Mod. Amp. 5G.

complexes mononucléaires de manganèse(IV).^{17,18} Des raies hyperfines sont également présentes sur la raie à $g = 2$, mais leur résolution est moins bonne.

La simulation de ce spectre réalisée à l'aide du programme XSophe est représentée au bas de la figure 4.11. Le jeu de paramètres obtenu est le suivant : $E/D = 0,1 \pm 0,01$; $D = -0,8 \pm 0,1$. Le signe de D a été obtenu par des mesures RPE en fonction de la température. La valeur de E/D correspond à l'axialité du système, que l'on peut assimiler à l'écart par rapport à un octaèdre parfait. Un système purement axial ($E/D = 0$) a une structure octaédrique, et présente deux transitions principales (raies parallèle et perpendiculaire). Un système rhombique ($E/D = 0,3$) est distordu par rapport à un octaèdre et présente trois transitions x , y et z . Cela se produit si sa valence est différente de six ou que les angles et/ou les longueurs des liaisons avec les ligands ont été modifiés par rapport à l'octaèdre. La valeur de E/D trouvée dans notre cas (0,1) correspond à un système relativement axial. La comparaison de ces données avec la littérature n'est pas aisée, car les spectres RPE d'espèces manganèse(IV)-oxo sont peu nombreux. On peut toutefois noter que le complexe $Mn^{IV}-O$ en géométrie bipyramidale trigonale décrit par Borovik²⁰ présente un E/D de 0,22 et que le complexe Mn^{IV} en géométrie octaédrique décrit par Pecoraro¹⁸ possède un E/D de 0,26. Le complexe $salenMn^{IV}-O$ (géométrie pyramide à base carrée) décrit récemment par Kurahashi et ses collaborateurs²¹ possède également un E/D de 0,20. D'autres complexes de manganèse(IV) présentent des spectres à l'allure rhombique, bien que leurs paramètres RPE n'aient pas été déterminés.²²⁻²⁴ Les complexes présentant des spectres axiaux (leurs paramètres n'ont pas été déterminés non plus) sont soit des complexes porphyriniques^{25,26} ou $salen$ ²⁷, soit des complexes formés par deux ou trois ligands tri-²⁸ ou bidentés²⁹⁻³² identiques. Les éléments déterminant le paramètre E/D n'étant pas précisément définis, la valeur que nous obtenons ne nous permet pas de conclure quant à la nature du complexe formé. Cependant, il semble clair qu'il est hexacoordonné et qu'il ne présente pas de contrainte majeure dans sa sphère de coordination.

Partant d'un complexe de manganèse(II) ($S=5/2$), nous avons la confirmation que l'espèce a été oxydée à deux électrons. Il reste cependant une ambiguïté à lever sur le site de l'oxydation : s'agit-il d'une espèce Mn^{IV} mononucléaire, ou Mn^{III} couplée antiferromagnétiquement à un radical phénoxy ?

3.2.2 Spectroscopie UV-Visible

Le suivi par spectroscopie UV-Vis de la formation du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$ par électrolyse nous permet de discriminer une forme Mn^{IV} mononucléaire d'une forme Mn^{III} -radical phénoxy. La Figure 4.12 montre l'évolution du spectre d'absorption UV-Vis de la solution d'électrosynthèse en fonction du temps. On observe l'apparition d'une transition à 620 nm ($\epsilon = 1520 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) et d'un épaulement à 415 nm ($\epsilon = 3400 M^{-1} \cdot cm^{-1}$). La première est attribuée à des transferts de charge entre le ligand phénolate et l'ion manganèse(IV).^{33,24,18}

L'information la plus importante de ce spectre à nos yeux est *l'absence* de transitions dans la zone 900-1000 nm, zone où se trouvent habituellement les transitions caractéristiques des radicaux phénoxyes coordonnés au manganèse(IV).^{21,17} Cette observation exclue la présence d'une espèce Mn^{III} -radical et confirme la forme Mn^{IV} mononucléaire.

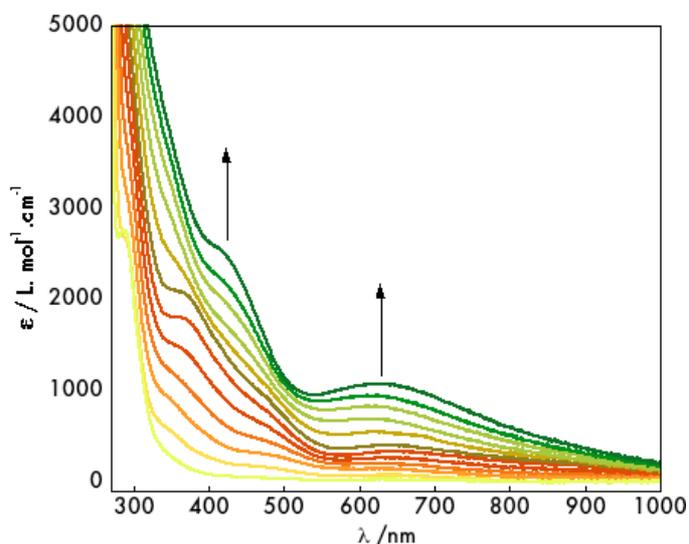


Figure 4.12 Suivi UV-Visible de l'électrosynthèse du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$ en présence de deux équivalents de base. MeCN/H₂O (98:2), $c = 2mM$, 0,2M TBAP.

La meilleure technique spectroscopique pour déterminer l'état de protonation du ligand oxygéné coordonné au complexe $[L_3Mn^{IV}]$ est la spectroscopie vibrationnelle. En effet, il existe un certain nombre de données infra-rouge et de résonance Raman dans la littérature pour des complexes manganèse(IV/V)-(hydr)oxo. Malgré les nombreux essais réalisés en spectroscopie de résonance Raman et infra-rouge, aucune donnée n'a permis l'attribution de vibrations à la liaison Mn-O.

3.2.3 Réactivité

Les espèces métal-oxo sont généralement mises en évidence en les impliquant dans une réaction de transfert d'atome d'oxygène (cf. paragraphe 1.3 du chapitre 2 et paragraphe 4.3 du chapitre 3). Suivant cette méthode, nous avons entrepris de faire réagir le complexe de

manganèse(IV) électrogénéré avec un certain nombre de substrats. Le Tableau 4.5 récapitule les résultats obtenus. Le mode opératoire classique est le suivant : le complexe est généré électrochimiquement (on utilise pour ces expériences du perchlorate de sodium comme électrolyte support pour permettre l'extraction à l'éther des substrats/produits) en présence de deux équivalents de lutidine à -40°C. 5 à 10 équivalents de substrat sont ajoutés à la solution sous agitation, à basse température. Des prélèvements successifs sont réalisés et des spectres d'absorption enregistrés afin de mettre en évidence une modification du spectre de l'espèce manganèse(IV) (Les substrats/produits utilisés ne présentent aucune transition dans la gamme 400-1000 nm). Dans le cas où aucune modification n'est observée, on augmente la température de régulation de la cellule électrochimique, puis on mesure l'absorbance. La température de la solution est ainsi augmentée jusqu'à l'observation d'une modification du spectre d'absorption ou jusqu'à atteindre 20°C. Dans tous les cas, la solution restante est extraite à l'éther pour en isoler les produits organiques de réaction. La phase organique est séchée et analysée par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gaz ou RMN (du proton ou du phosphore) en fonction de la masse molaire et de la nature chimique des substrats et produits. Le Tableau 4.5 présente les différents substrats qui ont été testés. Le type de réactivité est celui *qui est attendu* d'après la littérature, mais ne correspond pas nécessairement à ce qui a été observé.

Tableau 4.5 Réactivité du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH_x]^{(x+1)+}$ avec différents substrats. O : pas de réaction; X : réaction ; OAT : Oxygen Atom Transfer ; HAT : Hydrogen Atom Transfer.

Substrat	Réaction	Type de réaction
Triphénylphosphine	O	OAT
Diméthylphénylphosphine	X	OAT
Diphénylméthylphosphine	X	OAT
Thioanisole	X	OAT, Rédox ?
Cyclooctène	O	OAT, hydroxylation
Cyclohexène	O	OAT, hydroxylation
2,4 cyclohexadiène	X	OAT, HAT, hydroxylation
Dihydroanthracène	X	HAT
Fluorène	X	HAT
Xanthène	O	HAT
Diisopropyléthylamine	X	HAT ? Rédox?

On remarque que les substrats classiquement utilisés pour les réactions de transfert d'atome d'oxygène (cyclooctène, cyclohexène, triphénylphosphine) ne réagissent pas avec le complexe étudié. Bien que le thioanisole réagisse avec le complexe, aucune trace de phénylméthyl sulfoxide (produit d'une réaction de transfert d'atome d'oxygène) n'est détectée par chromatographie en phase gazeuse. On peut invoquer une simple réaction rédox dans ce cas. Les seuls substrats présentant une réactivité de transfert d'atome d'oxygène sont la diméthylphénylphosphine et la diphenylméthylephosphine, dont les oxydes correspondants sont détectés par RMN du phosphore et spectrométrie de masse. Les données ^{31}P -RMN et de spectrométrie de masse des phosphines et de leurs oxydes sont rassemblées dans le Tableau 4.6. Une réactivité similaire (nécessité d'utiliser des phosphines riches en électrons pour observer un transfert d'atome d'oxygène) a été observée par Borovik.²⁰

Tableau 4.6 Données ESI-MS et ^{31}P -RMN pour les phosphines utilisées pour le transfert d'atome d'oxygène et les oxydes de phosphines correspondants.

	PPh ₂ Me	$^{16/18}\text{O}=\text{PPh}_2\text{Me}$	PPhMe ₂	$^{16/18}\text{O}=\text{PPhMe}_2$
^{31}P -NMR (ppm)	-26.83	29.90	-45.30	33.90
ESI-MS (m/z)	201.0	217.0/219.1	139.0	154.9/157.0

Il faut noter que les deux phosphines ne présentent aucune réactivité à -40°C sur une durée de 30 minutes. Lorsque la température est élevée jusque 0°C , la solution se décolore, indiquant la réduction à deux électrons du manganèse(IV) en manganèse(II). Dans le cas de la diphenylméthyl phosphine, le rendement global en phosphine et oxyde de phosphine obtenu après extraction n'est que de 10%, mais avec un rapport phosphine/oxyde de phosphine de 4 pour 1 (rendement et rapport déterminés par intégration des signaux de ^{31}P -RMN). Ayant introduit cinq équivalents de phosphine sur la solution du complexe de manganèse(IV), le rapport trouvé après réaction est cohérent avec un rendement en transfert d'atome d'oxygène proche de 100%. La faiblesse du rendement global après extraction est attribué à la perte de produit lors de l'évaporation des solvants, alors que les phosphines et oxydes de phosphines sont volatiles. La diméthylephénylphosphine semble présenter un rendement et un rapport beaucoup plus faible, mais avec la même incertitude liée à la méthode d'isolement. De plus, cette phosphine s'oxyde à l'air. Bien que les rendements de ces réactions nécessitent d'être déterminés avec plus de précision, la formation d'oxydes de phosphines à partir de phosphines et du complexe de manganèse(IV) électrogénéré indique sans ambiguïté la présence d'un ligand oxo sur le complexe. Les expériences de marquage isotopique appuient ce résultat. En effet, lorsque ce complexe est préparé dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/^{18}\text{OH}_2$ (98:2),

les spectres de masse des produits de réaction présentent un pic pour les oxydes de phosphine à $m/z+2$, ce qui indique que le ligand oxo provient d'une molécule d'eau.

La nécessité d'utiliser des phosphines plus riches en électrons (plus nucléophiles) que la triphénylphosphine pour observer le transfert d'un atome d'oxygène témoigne de la faible électrophilie du ligand oxo.

L'utilisation de substrats appropriés a également permis de mettre en évidence une réactivité de type abstraction d'atome d'hydrogène pour le complexe que l'on peut maintenant formuler $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Les substrats comme le dihydroanthracène (DHA) ou le fluorène réagissent pour fournir respectivement l'anthracène et le bifluorényl. Ces produits sont indicatifs de réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène avec formation d'un radical, lequel va réagir pour conduire à une aromatisation dans le cas du DHA ou à un couplage dans le cas du fluorène.

Une réaction est également observée avec la diisopropyléthylamine (base de Hoenig), mais nous ne sommes pas parvenus à déterminer les produits de réaction. Cependant, la solution du complexe de manganèse(IV) vire rouge vin lors de l'ajout de la diisopropylamine, ce qui se traduit par une modification drastique du spectre UV-Visible. Nous verrons au paragraphe 3.3 quelle espèce correspond à ce spectre. Les résultats des expériences de réactivité sont récapitulés sur le Schéma 4.6.

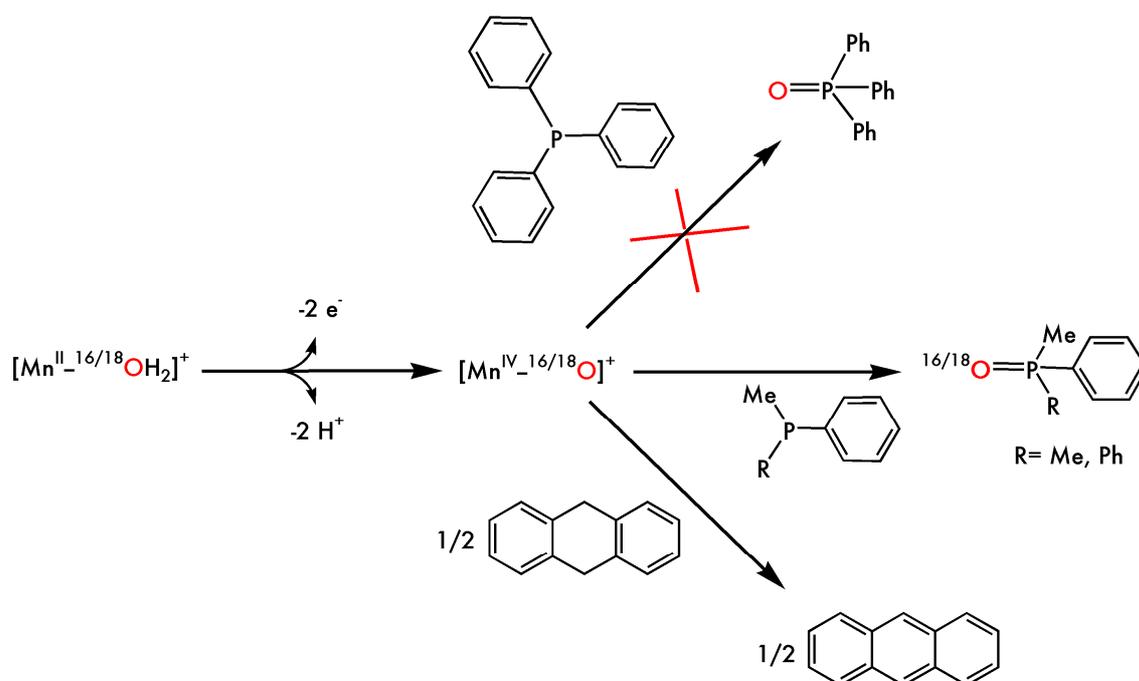


Schéma 4.6 Réactivité du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ avec la triphénylphosphine, la diméthylphénylphosphine, la méthyldiphénylphosphine et le dihydroanthracène.

Par une réaction de transfert d'atome d'oxygène, nous avons pu mettre en évidence la nature doublement déprotonée de la molécule d'eau coordonnée au manganèse(IV). Nous avons également montré que le ligand oxo n'est pas réactif vis-à-vis de la triphénylphosphine, ce qui indique sa faible électrophilie. Le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ est également capable d'arracher un atome d'hydrogène à des substrats dont la force de la liaison C-H (bond dissociation energy, BDE) est relativement faible (77 kcal pour le dihydroanthracène et 79,5 pour le fluorène).

La combinaison des données de spectroscopies RPE, UV-Visible et de réactivité nous ont permis de mettre en évidence la formation d'un complexe manganèse(IV)oxo par voie électrochimique à partir d'un complexe de manganèse(II)aqua. Ce résultat est le premier de la sorte, c'est-à-dire impliquant une réaction à deux électrons et deux protons. Nous avons ainsi atteint notre objectif de préparation d'une espèce $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ avec le ligand L_3H . Cependant, les études de réactivité ont fait apparaître un comportement particulier par rapport aux espèces $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ « classiques » comportant des ligands de type salen ou porphyrine. Les deux prochains paragraphes ont pour but de caractériser plus en détail ce complexe et en particulier, de déterminer la nature de la liaison Mn-O.

3.2.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Nous rappelons ici les principes fondamentaux de la spectroscopie d'absorption des rayons X.³⁴ Elle consiste à mesurer l'intensité des photons émis lorsqu'un rayon X rencontre un élément. Lorsque l'énergie des RX est égale à l'énergie d'ionisation d'un atome, un électron des couches profondes est éjecté de l'élément vers le continuum. Cette énergie est appelée énergie de pic (edge energy), elle est caractéristique d'un élément et est modifiée en fonction de son degré d'oxydation (l'énergie d'ionisation augmente avec le degré d'oxydation). Lors de l'éjection de l'électron, celui-ci est susceptible de rencontrer des atomes voisins. Ces rencontres modifient la trajectoire et la phase de cet électron, ce qui se traduit par des oscillations dans le signal au-delà de l'énergie de pic. Le traitement de ces oscillations par une transformée de Fourier permet d'accéder à des informations sur les premiers voisins de l'ion central, c'est-à-dire sur la sphère de coordination. La partie du spectre d'absorption située au-delà du pic d'absorption est appelée EXAFS (EXtended Absorption Fine Structure).

Lorsque l'énergie des RX est inférieure à l'énergie d'ionisation, elle conduit à la promotion d'électrons des couches profondes de l'élément vers les orbitales des couches

supérieures. La désexcitation de ces électrons promus engendre l'émission de photons, dont la quantité est mesurée (absorbance). Cette partie du spectre est la partie appelée XANES (X ray Absorption Near Edge Spectroscopy). La position et l'intensité des transitions observées dans cette zone du spectre fournissent des informations sur le degré d'oxydation du métal, la symétrie et la géométrie du métal et éventuellement l'état de spin.

Des mesures d'absorption des RX ont été réalisées sur des échantillons gelés de la solution du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ prélevés *in situ*. Elles ont été effectuées au Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) par et en collaboration avec le groupe de Vittal Yachandra du Melvin Calvin Laboratory à Berkeley. L'aide financière pour ce projet a été fournie par le *fond France-Berkeley*. Les conditions précises d'enregistrement peuvent être consultées en annexe 1. La Figure 4.13 présente les spectres d'absorption au seuil K du manganèse enregistrés avant et après électrolyse (à gauche), ainsi qu'un agrandissement de la zone du pré-seuil du spectre (à droite). L'énergie de pic du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ est de 6554,5 eV et celle du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ est de 6563,3 eV. Le déplacement de 8,8 eV vers les hautes énergies est cohérent avec l'augmentation du d.o. du métal et avec les données de la littérature.³⁵ La zone XANES présente un pré-seuil pour le complexe aux d.o. +II et +IV (6540 et 6541 eV, respectivement). L'augmentation de l'énergie du pré-seuil et de son intensité (elle est quasiment doublée) en passant du manganèse(II) au manganèse(IV) est également cohérente avec l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion manganèse. L'interprétation plus poussée de ces spectres – en particulier celui du complexe de manganèse(IV) – est rendue difficile par l'absence de données dans la littérature. Les rares complexes $Mn^{IV}=O$ ayant été étudiés par SAX sont des systèmes dans des géométries pyramidales à base carrée^{36,25,37} (D_{4h}) (ligands porphyrines). Or l'intensité du pré-seuil dépend de la symétrie d'une molécule : plus la symétrie est élevée, plus le pré-seuil sera faible. Le complexe étudié ici présente une intensité relative de pré-seuil inférieure à celle obtenue pour des complexes $Mn^{IV}=O$ dans des ligands porphyriniques, en symétrie C_{4v} ^{36,25,37}. Ceci suggère une symétrie plus élevée pour le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$, c'est-à-dire se rapprochant de l'octaèdre. Cette observation est cohérente avec la valeur de E/D de 0,1 déterminée par RPE, qui correspond à un système relativement axial (proche de l'octaèdre).

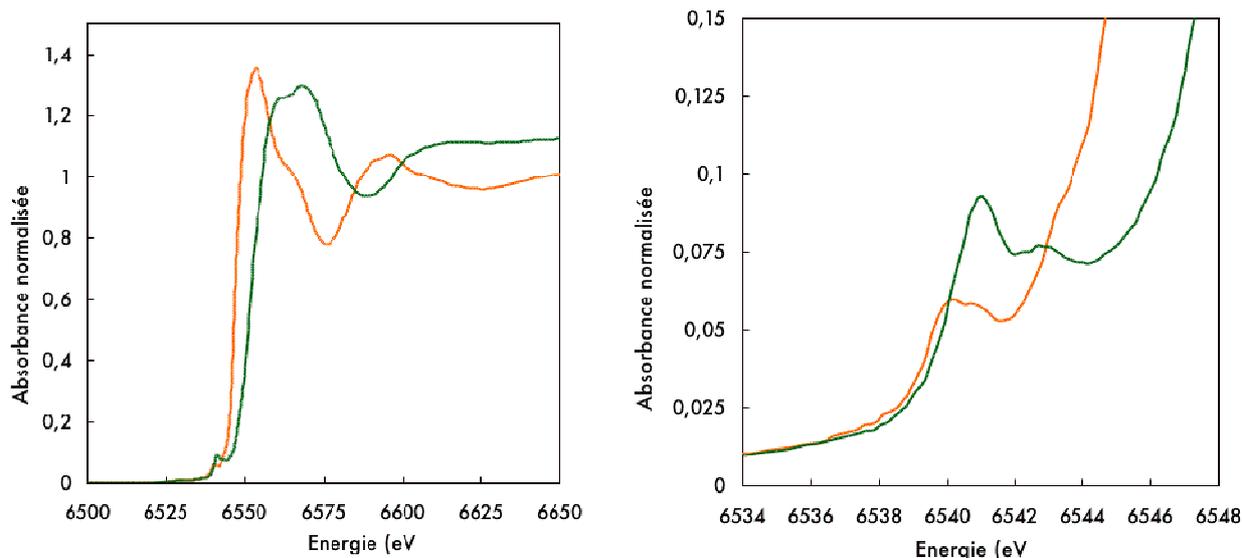


Figure 4.13 Spectres d'absorption des complexes $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ (orange) et $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ (vert). Spectre complet à gauche et agrandissement de la zone du pré-seuil à droite. $T = 80\text{ K}$, $MeCN$, $C = 5\text{ mM}$, $0,2M\text{ TBAP}$.

La partie EXAFS du spectre permet de déterminer les distances Mn-premier voisin pour les complexes de manganèse(II) et (IV) dans la solution électrochimique. La Figure 4.14 présente les distances apparentes obtenues pour une solution du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ avant et après électrolyse à IV. Les distances trouvées pour le manganèse(II) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux (voir la première partie de ce chapitre). Pour le manganèse(IV), une distance plus courte ($1,77\text{Å}$) que les autres apparaît. Elle est logiquement attribuée à la distance Mn-O.

Le Tableau 4.7 rassemble les valeurs obtenues par EXAFS sur des complexes penta- et hexacoordonnés. La valeur de $1,99\text{ Å}$ obtenue par Nam et ses collaborateurs a récemment été controversée et attribuée par d'autres auteurs à une espèce di-oxo porphyrine($O=Mn^{IV}=O$).³⁸ La valeur trouvée pour notre système se situe dans la partie supérieure des valeurs de ce tableau. On remarque que les espèces hexacoordonnées présentent une longueur de liaison plus élevée que les espèces

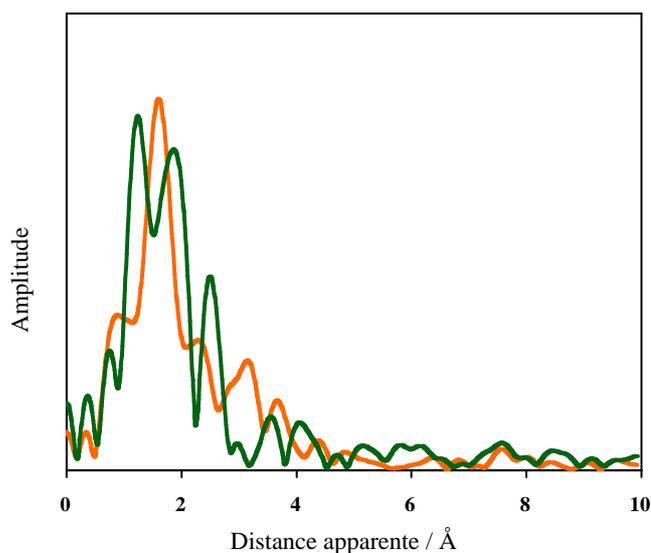


Figure 4.14 Transformée de fourier des fits des données EXAFS enregistrées sur une solution du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ avant (orange) et après (vert) électrolyse à IV. $MeCN$, $C = 5\text{ mM}$, $0,2M\text{ TBAP}$.

pentacoordonnées, ce que nous avons décrit dans premier paragraphe du chapitre 2 (paragraphe 1.2) comme un effet de délocalisation de l'orbitale moléculaire issue de l'orbitale métallique dz^2 . Les liaisons Mn-O de ces espèces ont été décrites comme des liaisons d'ordre inférieurs à 2.^{36,37}

Tableau 4.7 Longueur de liaison Mn-O accessibles dans la littérature. Por = Porphyrine. X = Cl d'après les auteurs originaux³⁶, O d'après Groves *et al.*³⁸

Complexe	Nombre de coordination	Distance Mn-O (Å)	Référence
SalenMn ^{IV} =O	5	1,58	Kurahashi <i>et al.</i> ²¹
PorMn ^{IV} =O	5	1,69	Ayougou <i>et al.</i> ²⁵
[L₃Mn^{IV}-O]⁺	6	1,77	Ce travail
Por(H ₂ OMn ^{IV} =O)	6	1,84	Bortolini <i>et al.</i> ³⁷
[Por(XMn ^{IV} =O)] ⁻	6	1,99	Song <i>et al.</i> ³⁶

La longueur de la liaison Mn-O mesurée par EXAFS, la faible intensité du pré-seuil mesuré par XANES et la faible réactivité électrophile du complexe [L₃Mn^{IV}-O] suggèrent un ordre inférieur à 2 pour la liaison Mn-O. Le corollaire est la présence d'un ligand σ -donneur en *trans* du ligand oxo, rôle qui pourrait être rempli par le groupe phénolate du ligand. Ceci correspondrait à une conformation *trans* du ligand, telle que représentée sur la Figure 4.15.

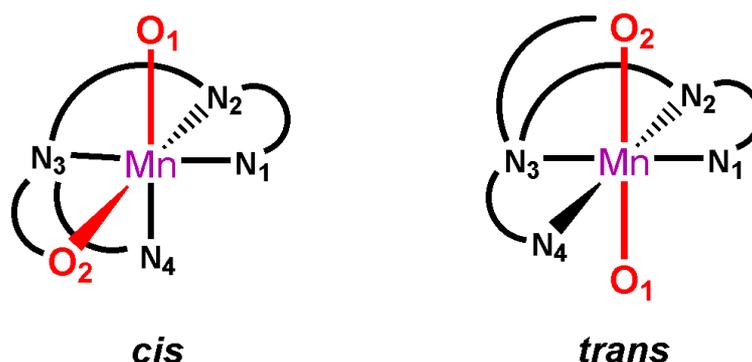


Figure 4.15 Conformations *cis* et *trans* du ligand L₃ autour de l'ion manganèse.

A notre connaissance, aucune technique spectroscopique ne permet d'obtenir de manière simple des informations sur la conformation de ce complexe. Nous nous sommes donc tourné vers les calculs, afin d'obtenir des informations théoriques sur la stabilité thermodynamique les longueurs et les ordres de liaison du complexe de [L₃Mn^{IV}-O]⁺ dans ses différentes conformations.

3.2.5 Calculs DFT

Afin de mener à bien ces recherches théoriques, nous avons entamé une collaboration avec le Professeur Frank Neese et le Docteur Dimitrios Pantazis, de l'Institut für Physikalische und Theoretische Chemie de l'université de Bonn, en Allemagne. Frank Neese et ses collaborateurs ont développé au cours des dix dernières années un programme de calculs utilisant la technique bien connue de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory, DFT).³⁹ Ce programme se nomme ORCA et est accessible sur le web sans frais.⁴⁰ La méthodologie de calcul utilisée est la suivante: dans une première phase, la structure des complexes étudiés est optimisée à partir d'une structure existante (obtenue par diffraction des rayons X). Cette étape consiste à faire relaxer la molécule en la libérant des interactions intermoléculaires, pour modéliser sa structure en phase gazeuse. Une constante diélectrique est incluse au système, de manière à modéliser le solvant (dans notre cas l'acétonitrile). Une fois la structure optimisée, celle-ci peut être utilisée dans un cycle de calculs pour en prédire les signatures spectroscopiques. En toute rigueur, il est possible d'obtenir ainsi des données vibrationnelles (IR, Raman, RMN) et d'absorption (UV-Vis, XANES, RPE). En pratique, les modèles ne sont pas toujours au point pour chaque métal, ni pour chaque degré d'oxydation, ni pour chaque technique. Dans notre cas, nous nous sommes heurtés au manque de connaissance de base de l'ion manganèse(IV) (dû au manque de complexes). Bien que des calculs sur les transitions RPE, UV-Vis et XANES aient été initiés, les résultats se sont révélés inexploitable. Un effort de méthodologie est apparu nécessaire pour franchir cette barrière et de ce fait, seuls les résultats d'optimisation des structures seront présentés et analysés dans cette partie.

Les structures des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ en conformation *cis* et *trans* (désormais notés $[L_3Mn^{IV}-O]^+_{cis/trans}$) ont été optimisées à partir des structures des complexes $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4_{cis}$ et $[L_3Mn^{III}-OH]ClO_4_{trans}$. Ces structures ont été décrites dans la première partie de ce chapitre. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau coordonnées ont été retirés manuellement des fichiers de coordonnées des complexes pour former les ligands oxo. Deux structures analogues mettant en jeu un ion lutidinium en liaison hydrogène avec le ligand oxo exogène ont également été optimisées. Dans ce cas, la molécule de lutinium a été ajoutée à la structure à l'aide du programme MOLDEN.⁴¹ Les bases et les contraintes utilisées pour ces optimisations peuvent être consultées en annexe 1. Le Tableau 4.8 présente les longueurs et les ordres calculés des liaisons Mn-O, ainsi que les densités de spin sur les atomes de

manganèse et d'oxygène exogène des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]_{cis}$ et $[L_3Mn^{IV}-O]_{trans}$ ainsi que leurs analogues en liaison hydrogène avec l'ion lutidinium.

Tableau 4.8 Données calculées pour la longueur de la liaison Mn-O, son ordre (Mayer) et la densité de spin (Mulliken) présente sur les atomes de manganèse et d'oxygène exogène.

Structure	Distance Mn-O (Å)	Ordre de liaison	Densité de spin	
			Mn	O
$[L_3Mn^{IV}-O]_{cis}$	1,69	1,79	2,58	0,53
$[L_3Mn^{IV}-O]_{trans}$	1,70	1,77	2,60	0,55
$[L_3Mn^{IV}-O]_{cis}\dots H-Lut$	1,71	1,60	2,67	0,42
$[L_3Mn^{IV}-O]_{trans}\dots H-Lut$	1,73	1,57	2,71	0,45

Plusieurs tendances se dégagent de ce tableau. Tout d'abord, les distances Mn-O sont plus élevées pour la conformation *trans* que pour la *cis*, ainsi que pour les complexes dont la liaison Mn-O est déstabilisée par une liaison hydrogène. Ces effets sont cumulés pour le complexe en *trans* avec une liaison hydrogène (dernière entrée), qui devient ainsi le meilleur candidat pour la structure en solution du complexe obtenu expérimentalement. L'allongement de la liaison Mn-O s'accompagne logiquement de la diminution de l'ordre de cette liaison, avec un effet beaucoup plus prononcé pour l'introduction d'une liaison hydrogène (Δ o.l. = -0,2) que pour le changement de conformation (Δ o.l. = -0,02). La densité de spin observée dans chacun de ces complexes est intéressante en soit. En effet, quel que soit le complexe, le rapport des densités Mn / O est proche de 2,5 / 0,5. Une espèce dont l'oxydation serait purement localisée sur le manganèse(IV) présenterait un rapport 3 / 0 (le manganèse(IV) est d^3), ce qui indique la nature partiellement radicalaire des structures optimisées. La conformation *trans* présente une délocalisation sur l'atome d'oxygène plus grande que la *cis* (Δ S(O) = -0,02), mais la présence d'une liaison hydrogène produit l'effet inverse, avec une plus grande amplitude (Δ S(O) = -0,1). La délocalisation de l'oxydation sur le ligand oxo est visible sur la représentation de la densité de spin du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+_{trans}\dots H-Lut^+$ sur la Figure 4.16.

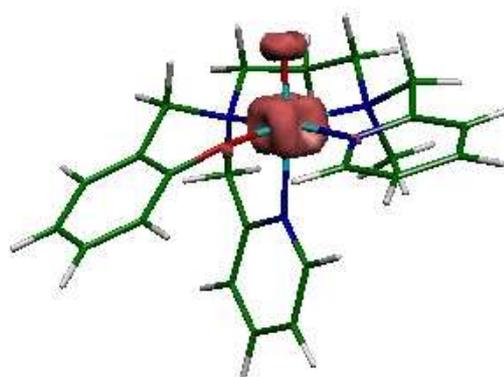


Figure 4.16 Représentation de la densité de spin calculée pour le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]_{trans}\dots H-Lut$. L'ion lutidinium n'est pas représenté par souci de clarté. Valeur du cutoff = 0,2.

La différence entre la distance Mn-O déterminée expérimentalement par EXAFS et celles obtenues par optimisation de géométrie est la plus faible ($\Delta \text{Mn-O} = -0,04 \text{ \AA}$) pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+_{\text{trans}} \cdots \text{H-Lut}^+$. L'hypothèse d'une conformation *trans* postulée au vu de la réactivité et des données d'absorption X est confortée par les calculs. L'écart observé entre l'expérience et la théorie pour la distance Mn-O peut être attribué aux conditions d'électrolyse, à savoir un rapport complexe/sel de fond de 1/100, lesquelles n'ont pas été prises en compte dans les calculs. Finalement, la description de l'espèce oxydée à deux électrons comme une espèce métallo-radicalaire est en accord avec la réactivité de type abstraction d'atome d'hydrogène décrite plus haut.

3.2.6 Conclusion

Les différentes techniques spectroscopiques utilisées nous ont permis de caractériser le complexe de manganèse(IV) électrogénéré de manière précise. L'association des spectroscopies RPE et UV-Vis ont permis de montrer la nature mononucléaire du complexe et son caractère principalement métallique. Les études de réactivité ont permis de mettre en évidence une réaction de transfert d'oxo sur des phosphines riches en électrons, ainsi qu'une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène. La spectroscopie EXAFS a permis de déterminer la longueur de la liaison Mn-O (1,77 Å) en solution. La présence d'un pré-seuil dans la partie XANES témoigne de la distorsion géométrique induite par la présence de cette liaison courte. Néanmoins, la faible intensité de ce pré-seuil associée à la valeur de E/D de 0,1 déterminée par simulation du spectre RPE suggère une géométrie en solution proche de l'octaèdre. Les calculs DFT ont mis en évidence l'influence de la conformation *cis/trans* et des liaisons hydrogène sur la distance Mn-O. Bien que cette dernière n'ait pas été quantitativement reproduite de manière précise. De toutes ces observations, il ressort que la structure la plus probable en solution est un complexe dans une conformation *trans*, avec une (ou plusieurs) interaction(s) intermoléculaire(s) de type liaison hydrogène au niveau du ligand oxo. La liaison Mn-O possède vraisemblablement un ordre compris entre 1,5 et 2 et le ligand oxo présente un caractère radicalaire, responsable de la réactivité de type abstraction d'atome d'hydrogène. La préparation du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ que nous venons de décrire est un des rares exemples de formation de complexes $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-oxo}^{21,26}$ (et plus généralement métal-oxo^{42,43}) par voie électrochimique. De plus, les caractéristiques spectroscopiques et les propriétés chimiques de ce complexe sont atypiques par rapport aux espèces métal-oxo répertoriées dans la littérature. Ce résultat souligne la variété de ce type d'espèces et la nécessité de poursuivre

les recherches afin de mieux comprendre leur formation et leur réactivité. Car ce n'est qu'en disposant d'une large palette de complexes métal-oxo aux propriétés diverses que nous pourrions développer des catalyseurs à façon selon nos besoins.

Le paragraphe suivant est dédié à l'étude de l'oxydation séquentielle du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ et de la déprotonation successive de la molécule d'eau coordonnée. Nous verrons qu'il est possible d'obtenir des informations sur la conformation du ligand grâce à la voltamétrie cyclique.

3.3 Electrosynthèse séquentielle : 2 x (1 e⁻ / 1 H⁺)

Cette partie décrit la préparation et la caractérisation des complexes $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ et $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ par oxydation électrochimique et déprotonation de la molécule d'eau coordonnée, respectivement. Nous verrons ensuite les conditions nécessaires à la formation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par oxydation et déprotonation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$. Le Schéma 4.7 récapitule les différentes étapes et espèces que nous allons décrire dans cette partie.

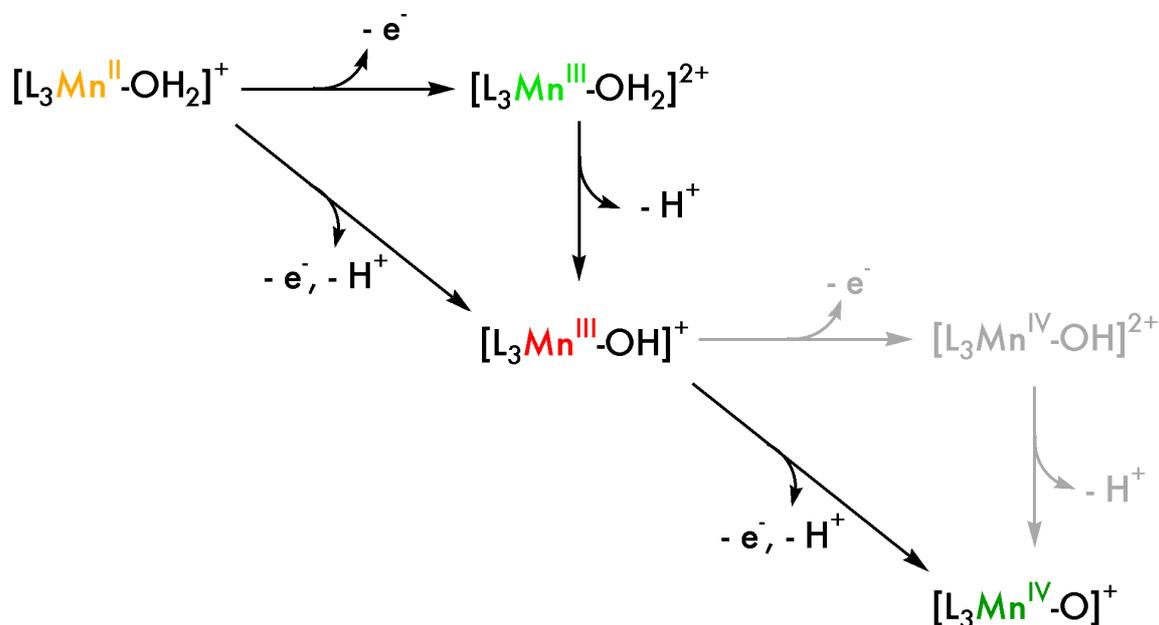


Schéma 4.7 Etapes successives d'oxydation et de déprotonation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ présentées dans ce paragraphe. La partie grisée représente une espèce transitoire postulée.

3.3.1 Electrosynthèse du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$

La Figure 4.17.a représente les voltammogrammes du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ dans l'acétonitrile, enregistrés jusque 1,6 V. On observe la présence de deux vagues à $E_{p1} = 0,44$ V (vague **1**) et $E_{p2} = 0,55$ V (vague **2**) lesquelles sont attribuées à l'oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}Mn^{II}L_3]^{2+}$ tel que précédemment décrit (paragraphe 2.2, figure 2.4). La vague retour observée à $E_{p1'} = 0,35$ V (vague **1'**) correspond à la réduction de l'espèce $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$, bien que le solvant soit l'acétonitrile. On observe deux vagues irréversibles à $E_{p3} = 0,96$ V (vague **3**) et $E_{p4} = 1,05$ V (vague **4**) dont l'attribution n'est pas encore établie. On remarque que la vague **3** est absente du voltamogramme lorsqu'il est enregistré dans un mélange acétonitrile/eau (paragraphe 3.1, figure 4.9). Un cinquième processus irréversible est observé à $E_{p5} = 1,55$ V. Il est attribué à l'oxydation des fonctions phénol, car son intensité et son irréversibilité suggère la présence de réactions de couplage caractéristiques des radicaux phénoxyles. L'oxydation électrochimique du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ à 0,6 V dans l'acétonitrile à 20°C fournit quantitativement un complexe vert pomme et ce, en présence ou en l'absence d'eau dans le milieu. La coulométrie indique le transfert d'un électron par ion manganèse. Notons que la présence d'un équivalent de lutidine ($pK_a^{MeCN}=12,1$) dans le milieu lors de l'électrolyse n'a pas d'influence sur la nature de l'espèce obtenue.

Le voltamogramme enregistré après électrolyse est présenté sur la Figure 4.17.b. On observe la présence de la vague **1'** à 0,35 V, ce qui indique la formation quantitative du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]$. La partie anodique du voltamogramme ne présente pas les vagues **3** et **4** observés avant électrolyse. L'absence de cette vague

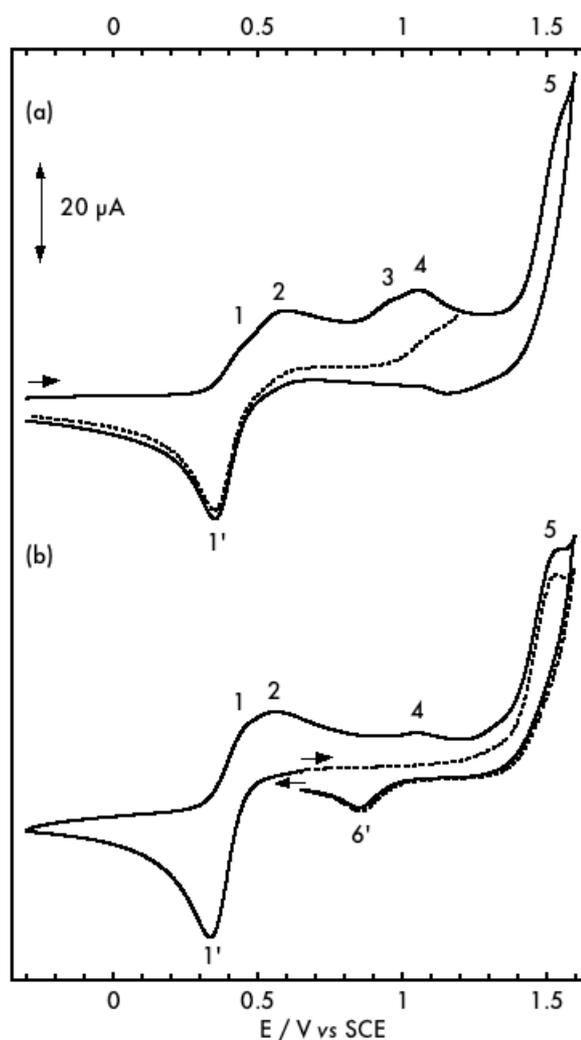


Figure 4.17 Voltammogrammes du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ enregistrés dans l'acétonitrile avant (a) et après (b) électrolyse. MeCN, 0,1 M TBAP, 20°C, carbone vitreux, 100mV/s.

traduit une différence entre le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ et l'espèce présente à l'électrode lors de l'oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ au-delà de 0,5 V. Nous verrons plus loin quelle peut être cette espèce et nous proposerons une explication à ce phénomène. Le complexe dicationique généré par électrolyse est difficilement oxydable, puisque aucune vague n'est détectée jusque $E_{p5} = 1,55$ V. A ce potentiel, la vague **5** observée avant électrolyse et attribuée à l'oxydation du groupe phénolate du ligand est toujours présente. Cette partie du ligand semble peu affectée par l'augmentation de la charge du complexe.

UV-Visible

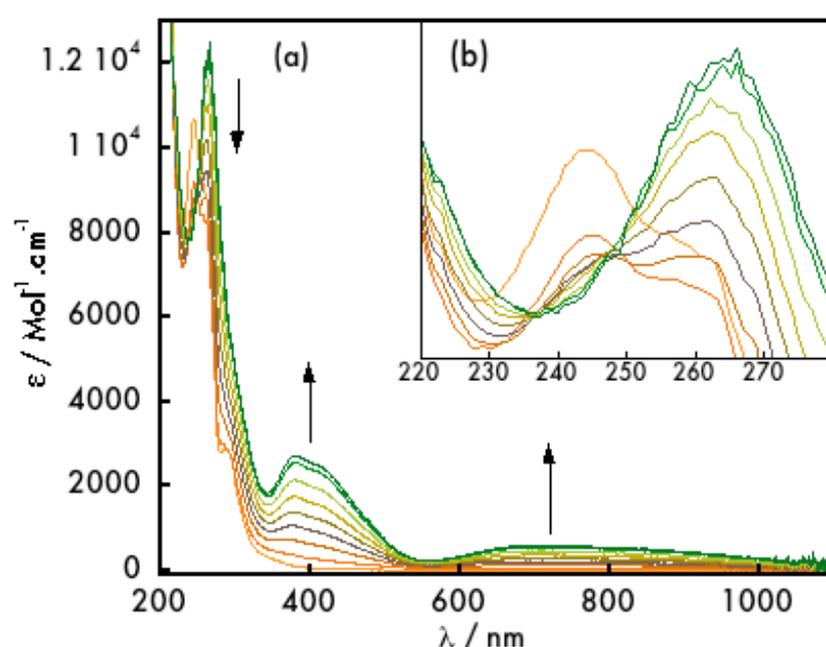


Figure 4.18 Évolution du spectre UV-Visible du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ lors de l'oxydation à 0,5 V vs SCE. En encart l'absorbance entre 220 et 280 nm. MeCN, $C = 2mM$.

Le suivi par spectroscopie UV-Visible de l'électrosynthèse du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ est présenté sur la Figure 4.18. De nombreuses transitions apparaissent sur les gammes 600-1100 nm et 350-500 nm, avec des maxima d'absorbance à $\lambda = 700$ nm ($\epsilon = 525 M^{-1}.cm^{-1}$) et $\lambda = 380$ nm ($\epsilon = 2300 M^{-1}.cm^{-1}$), respectivement. La variation de la transition a haute énergie

caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ du ligand présente un point isobestique. Celui-ci est représenté dans l'encart de la Figure 4.18. On observe que la courbe de départ (rouge) ne passe pas par le point isobestique, ce qui signifie que ce dernier n'apparaît qu'après le transfert d'environ 0,1 électron. Bien que faible, ce décalage dans le temps pourrait être relié à l'anomalie décrite plus haut sur la présence des vagues **3** et **4** avant électrolyse et leur absence après électrolyse. Le décalage observé en UV-Visible pourrait correspondre au temps nécessaire à une forme de passivation de l'électrode. Cette étape ne consommerait qu'une faible quantité de matière, mais empêcherait la formation quantitative de l'espèce présentant la vague à 1,05 V.

Le spectre obtenu en fin d'électrosynthèse est similaire à celui obtenu pour le complexe $[L_3Mn^{III}-OS(Me)_2]^{2+}$ décrit au paragraphe 2.3.1, comme le montre la Figure 4.19. Les deux spectres présentent quatre transitions identiques à 265, 380, 475 et 680 nm. Deux transitions supplémentaires sont observées à 417 et 850 nm pour le complexe électrogénéré $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$. Ces différences peuvent être attribuées à la présence d'une molécule d'eau à la place de celle de DMSO en sixième position de coordination. Par comparaison au spectre du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ trans (Paragraphe 2.3, Figure 4.8) on peut raisonnablement exclure une conformation *trans* pour le complexe électrogénéré. Ces éléments spectroscopiques confirment les données électrochimiques, ce qui nous permet d'attribuer une conformation *cis* au complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ électrogénéré.

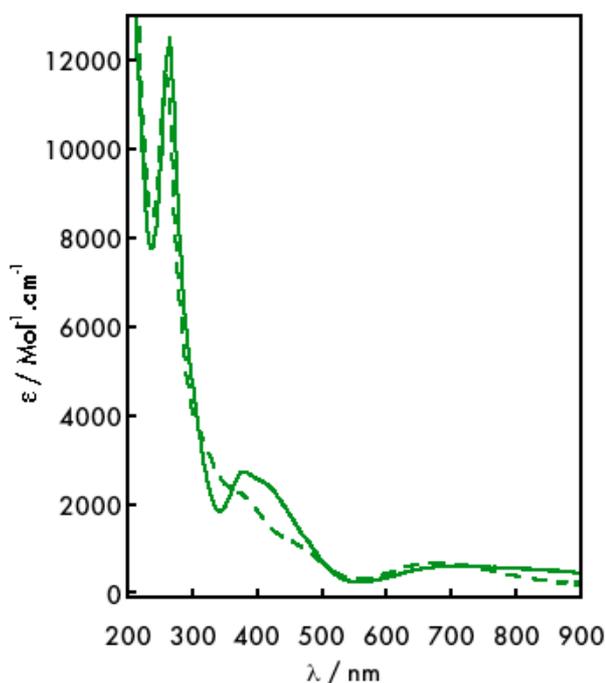


Figure 4.19 Superposition des spectres UV-visible dans l'acétonitrile des complexes $[L_3Mn^{III}-OS(Me)_2]^{2+}$ (trait pointillé) et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ électrogénéré (trait plein).

3.3.2 Préparation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$: déprotonation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$

Nous avons vu au paragraphe précédent que le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ *cis* ne peut être oxydé en deçà de 1,5 V. La diminution de la charge de ce complexe devrait diminuer le potentiel d'oxydation du complexe et éventuellement permettre d'accéder au degré d'oxydation +IV du manganèse.

Lors de l'ajout d'un équivalent de *tert*-butylamine ($pK_a^{MeCN} = 18,1$), le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ *cis* passe du vert clair au rouge vin. Cette réaction peut également être réalisée en utilisant deux équivalents de diisopropyléthylamine (base de Hoenig, $pK_a^{MeCN} = 18,1$) pour déprotoner le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ *cis* ou encore en électrolysant une solution du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ en présence de *tert*-butylamine ou de base de Hoenig.

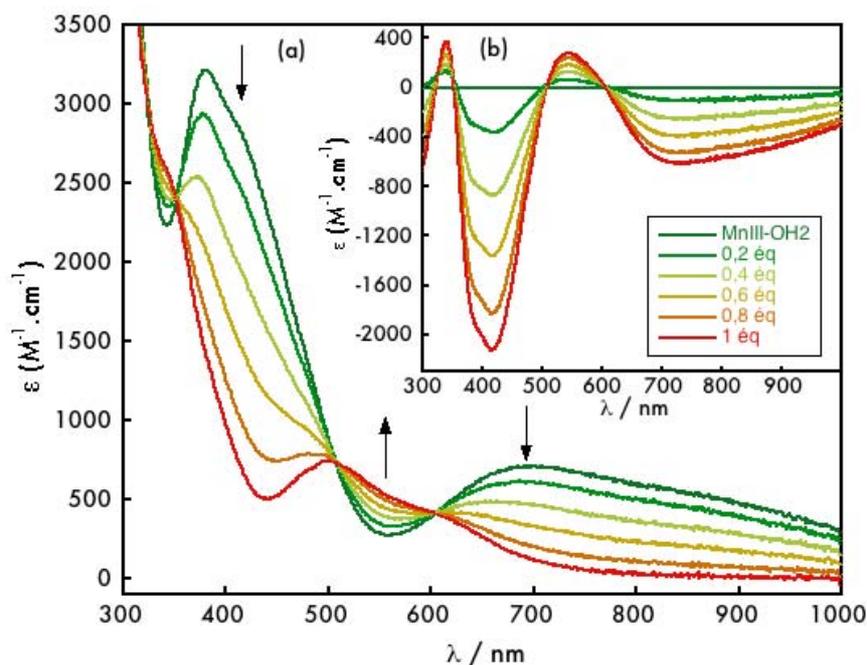


Figure 4.20 Suivi UV-Visible de l'ajout d'un équivalent de ^{tert}butylamine sur le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ dans l'acétonitrile. Le spectre de différence est

Le suivi UV-Visible de la réaction de déprotonation est présenté sur la Figure 4.20. La transition à 700 nm disparaît au profit de transitions moins intenses à $\lambda = 613$ nm ($\epsilon = 400$ M⁻¹.cm⁻¹) et $\lambda = 500$ nm ($\epsilon = 740$ M⁻¹.cm⁻¹), tandis que celle à 380 nm est déplacée d'environ 40 nm vers les hautes énergies ($\lambda = 340$ nm) et perd en intensité ($\epsilon = 2560$ M⁻¹.cm⁻¹). On remarque la présence d'au moins trois points isobestiques, indiquant l'existence de deux espèces en solution. Nous avons présenté au paragraphe 2.3.2 de ce chapitre la structure obtenue par DRX du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *trans*. Le spectre UV-Vis de cette espèce est

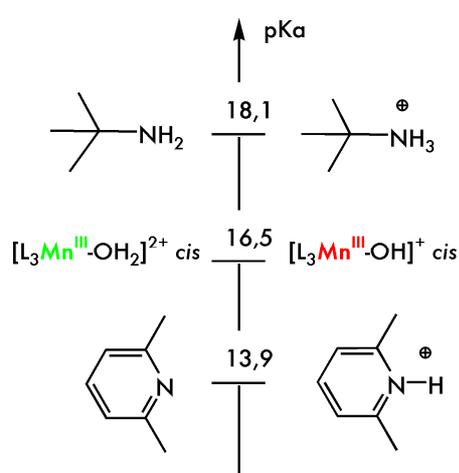


Schéma 4.8 Echelle de pKa comportant les couples acido-basiques de la *tert*butylamine, du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ et de la lutidine dans l'acétonitrile.

différent de celui obtenu par déprotonation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ *cis* (pour une comparaison du complexe $[L_3Mn^{III}-OS(CH_3)_2]^{2+}$ *cis* voir la Figure 4.8, paragraphe 2.3.2). Cette différence de spectre UV-Vis ainsi que la présence de points isobestiques lors de la déprotonation indique que la réaction de déprotonation n'est pas accompagné d'un réarrangement *cis/trans*. L'espèce préparée en solution est donc le complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *cis*.

A partir du spectre différentiel, le pKa du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ *cis* a pu être estimé à $16,5 \pm 0,5$. Cette valeur est proche de valeurs de pKa (14, 16,2

et 13) déterminées pour trois complexes dinucléaires $[\text{LMn}^{\text{III}}-(\mu\text{O})-(\mu\text{OH})-\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}]^+$.⁴⁴ Elle est légèrement inférieure au pK_a *estimé* (19) pour une molécule d'eau terminale coordonnée à un complexe dinucléaire de manganèse(III) $[\text{LMn}^{\text{III}}-\text{LMn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]$ comportant des ligands phénolates.⁴⁵ Le Schéma 4.8 représente le couple acido-basique $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}/[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$ ainsi que les bases utilisées dans cette étude sur une échelle de pK_a .

Les voltamogrammes du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$ *cis* enregistrés à -40°C dans un mélange acétonitrile/eau avant et après déprotonation sont présentés sur la Figure 4.21. Le vague de réduction **1'** est déplacé de 700 mV vers les bas potentiel et n'est plus réversible (vague **7'**, $E_{p7'} = -0,54\text{V}$). Cette valeur est du même ordre que celles observées au chapitre précédent pour la protonation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{II}}-\text{OH}]^{3-}$ (+ 800 mV) et la déprotonation du complexe $[\text{HLMn}^{\text{IV}}-\text{OH}]^-$ (- 700 mV). Des valeurs ont également été reportées pour la (dé)protonation de ponts oxo dans des complexes dinucléaires de manganèse(IV) à pont di- μ -oxo dans un environnement dionionique.⁴⁶ Le système étudié présente une diminution de potentiel rédox de 400 et 680 mV pour la déprotonation de ponts di- μ -hydroxo et μ -oxo- μ -hydroxo, respectivement. La valeur de 700 mV trouvée dans notre cas est également cohérente avec ce système dinucléaire.

La partie anodique du voltamogramme présente une nouvelle vague réversible ($\Delta E_p = 90$ mV) à $E^{1/2} = 1,00$ V. Le pic anodique se situe au même potentiel que la seconde vague d'oxydation observée sur les voltamogrammes du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{II}}-\text{OH}_2]^+$ (vague **2/2'**, Figure 4.21.a et Figure 4.21.b). A présent, cette vague peut être attribuée au couple $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}]^+ \text{cis}/[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}]^{2+} \text{cis}$ lorsqu'elle est réversible. On observe que le pic cathodique de la vague se trouve à un potentiel plus élevé ($E_{p2'} = 0,96$ V) que celui de la vague de

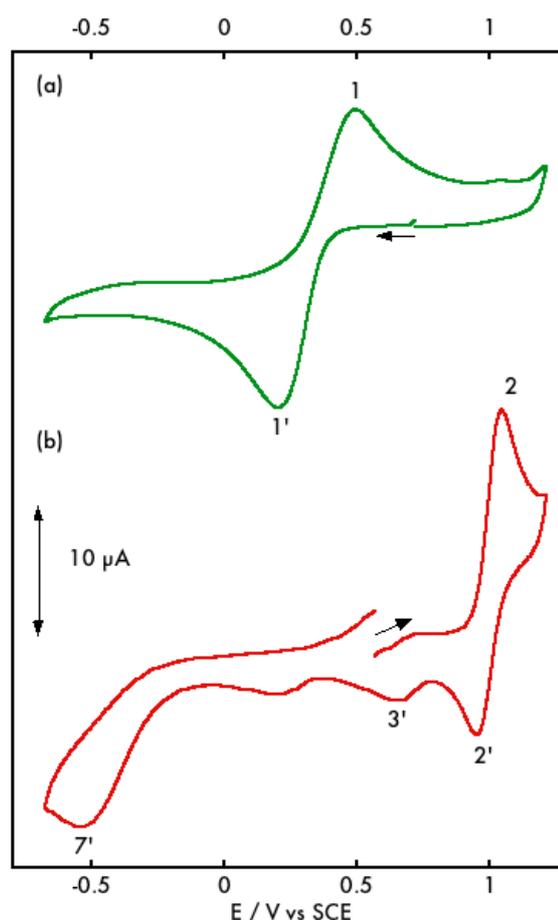


Figure 4.21 Voltammogrammes du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$ avant (a) et après (b) ajout d'un équivalent de tertbutylamine. MeCN/eau (98:2), 0,2M TBAP, -40°C , carbone vitreux, 100 mV/s.

réduction du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}]^+$ (vague **3'**, $E_{\text{p}3'} = 0,66 \text{ V}$). On note toutefois la présence d'un pic de faible intensité sur le scan retour à $0,66 \text{ V}$, correspondant à la vague **3'**.

A partir du pK_a du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$ et du potentiel d'oxydation du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$, il est possible de déterminer la force de la liaison O-H (bond dissociation energy, BDE_{OH}) de la molécule d'eau coordonnée. La détermination de l'énergie de dissociation de la liaison O-H d'un complexe de métal de transition $\text{M}^{\text{n}+}-\text{OH}_2$ ou $\text{M}^{\text{n}+}-\text{OH}$ permet de mesurer la réactivité de l'analogue une fois oxydé et une fois déprotoné, $\text{M}^{(\text{n}+1)+}-\text{O}$ ou $\text{M}^{(\text{n}+1)+}-\text{OH}$. Cette valeur correspond à la « driving force » de la réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène entre un complexe $\text{M}^{(\text{n}+1)+}-\text{OH}$ ou $\text{M}^{(\text{n}+1)+}-\text{O}$ et un donneur d'atome d'hydrogène, selon l'équation-bilan 1 :



Dans notre cas, la détermination de la BDE_{OH} pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$ nous renseigne sur la réactivité du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}]^{2+}$. Un certain nombre d'énergies de dissociation de liaisons C-H et O-H de composés organiques⁴⁷ et inorganiques⁴⁸ ont été déterminées à partir de cycles thermodynamiques. Une formule a été proposée par Tilset pour déterminer la BDE d'une liaison à partir du pK_a et du potentiel d'oxydation d'une espèce.⁴⁹ C'est cette formule que nous utilisons pour déterminer la BDE_{OH} dans le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$:

$$\text{BDE (Kcal.mol}^{-1}\text{)} = 23,06 E_{\text{p}} + 1,37 \text{ pK}_a + 59,5 \quad (2)$$

Avec E_{p} en V par rapport au couple ferrocène/ferrocinium

Nous obtenons une valeur de $94,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($\pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$. Des valeurs similaires (86, 89 et 94 Kcal.mol^{-1} , en fonction des substituants) ont été déterminées par Pecoraro et ses collaborateurs pour une molécule d'eau terminale coordonnée à un complexe dinucléaire $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$.⁴⁵ Busch et ses collaborateurs rapportent une valeur théorique de 83 kcal.mol^{-1} pour un complexe $[\text{LMn}^{\text{III}}-\text{OH}_2]^{2+}$ portant un ligand macrocyclique.⁵⁰ Les mêmes auteurs ont déterminé une valeur très proche ($84,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour l'analogue déprotoné $[\text{LMn}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$. Ces calculs sont confirmés par une réactivité similaire des complexes $[\text{LMn}^{\text{IV}}-\text{OH}]^{2+}$ et $[\text{LMn}^{\text{IV}}-\text{O}]^+$ correspondant.

Cet exemple suggère dans notre cas une réactivité du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}]^+$ proche de celle déterminée théoriquement pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OH}]^{2+}$. Les expériences de

réactivité décrites au paragraphe 3.2 de ce chapitre avec le dihydroanthracène ($BDE_{CH} = 77 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et le fluorène ($BDE_{CH} = 79,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) indiquent une $BDE_{OH} > 79,5$ pour le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$. Par manque de temps, nous n'avons pu effectuer les expériences de réactivité nécessaires à la détermination précise (tout au moins à l'encadrement) de cette valeur de BDE_{OH} . On observera toutefois que la valeur de BDE_{OH} déterminée théoriquement pour le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ ($94,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) correspond à un abaissement de $24,5 \text{ kcal}$ par rapport à une molécule d'eau libre ($119 \text{ kcal.mol}^{-1}$).⁴⁶

3.3.3 Étude du couple $Mn^{III}-OH/Mn^{IV}-OH$ (vague 2/2') par voltamétrie cyclique

Afin de vérifier la stabilité du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$, la température de la solution électrochimique a été augmentée par paliers, jusque 10°C . A cette température, le complexe est toujours stable, mais sa signature électrochimique est quelque peu modifiée. La Figure 4.22 (à gauche) présente la superposition des voltammogrammes enregistrés aux différentes températures.

Lorsque la température augmente, la vague 2' à $0,96 \text{ V}$ diminue en intensité, au profit de la vague 3' à $0,66 \text{ V}$. Il semble que nous soyons en présence d'un mécanisme ECE, dont nous pouvons observer les cas limites dans une gamme de température relativement restreinte (50°C). Par comparaison aux données de la littérature citées précédemment,⁴⁶ la différence de potentiel (300 mV) entre les vagues 2' et 3' suggère la perte d'un proton par l'espèce $[L_3Mn^{IV}-OH]^{2+}$ générée au-delà de $1,05 \text{ V}$.

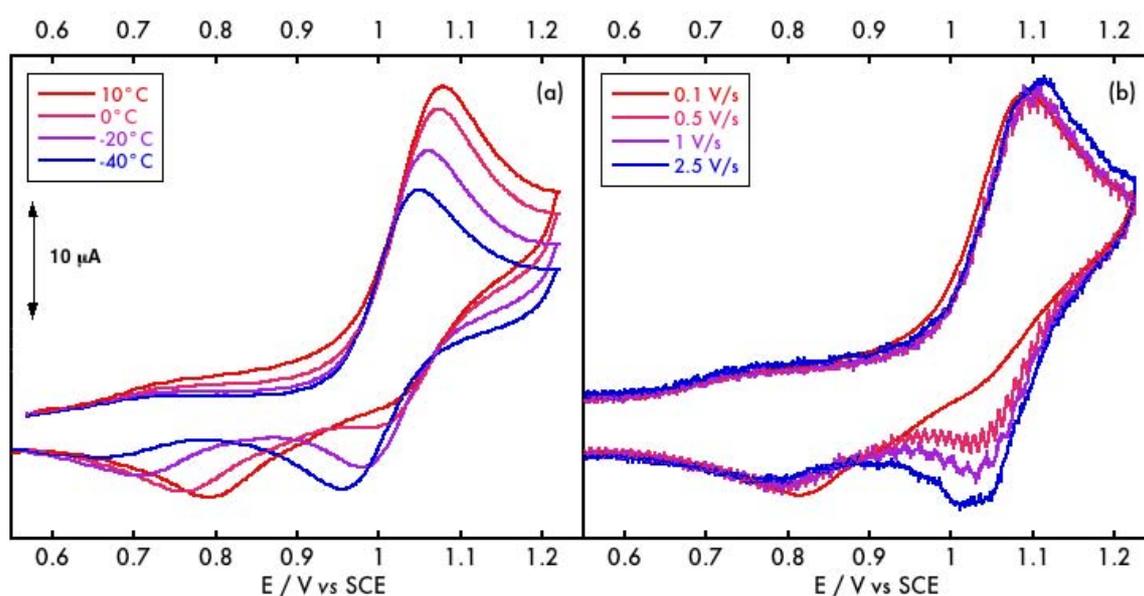


Figure 4.22 Voltammogrammes du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ enregistrés en fonction de la température (a) et de la vitesse de balayage à 10°C (b). MeCN/eau (98:2), carbone vitreux, 100 mV/s (a), 10°C , intensité normalisée (b)

L'étude de la vague 2/2' à 10°C en fonction de la vitesse de balayage (Figure 4.22, à droite) confirme le mécanisme ECE et permet d'extraire une constante k_1 apparente de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} , soit $5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est inférieure de trois ordres de grandeur à celle déterminée dans le cas d'un dimère de manganèse(III) à pont μ -oxo, μ -hydroxo déjà cité plus haut ($5540 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).⁴⁴ Bien que lente, cette réaction de déprotonation est thermodynamiquement favorable, puisque la forme oxo est favorisée à température ambiante.

Nous avons réalisé une étude similaire sur le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ généré par voie directe. La Figure 4.23 présente l'étude de la vague de réduction de ce complexe (vague 3') en fonction de la vitesse de balayage à -40°C dans l'acétonitrile. À partir de 1 V/s, la vague 3' montre une légère réversibilité. L'augmentation de la vitesse de balayage au-delà de 1 V/s conduit à une trop grande déformation des vagues, du fait de la lenteur du système et de l'importance du courant faradique. La vague 2 à $E_{p2} = 1,05 \text{ V}$ est observée lors du scan retour, avec une intensité diminuée lorsque celle de la vague 3 augmente. Ces observations suggèrent également à un mécanisme ECE, dont l'élément chimique peut être attribué dans ce cas à une protonation. Le valeur de la constante k_2 n'a pas pu être déterminée dans ce cas, mais elle doit être supérieure à 10^{-4} s^{-1} (donc à k_1)

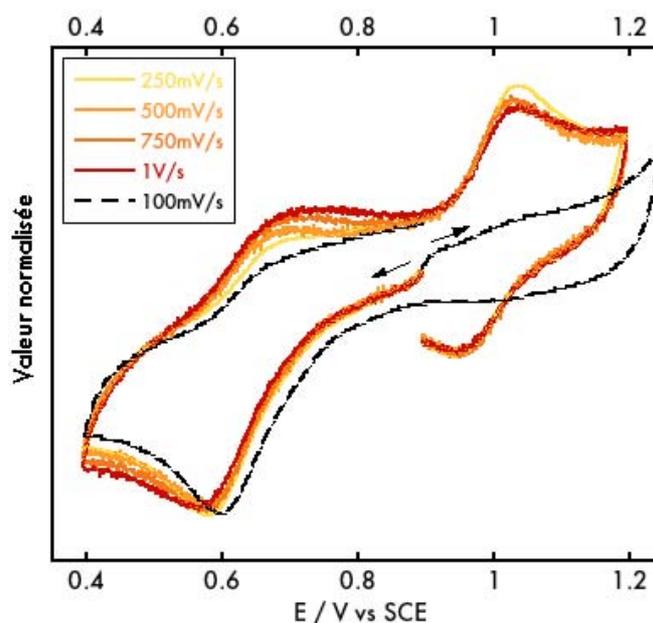


Figure 4.23 Etude en vitesse de la vague de réduction du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}_x]^+$. Intensité de courant normalisée, MeCN/eau (98:2), -40°C, carbone vitreux, $c = 2 \text{ mM}$.

de quelques ordres de grandeurs. Le Schéma 4.9 décrit les espèces et les processus impliqués entre les complexes $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+_{cis}$ et $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$.

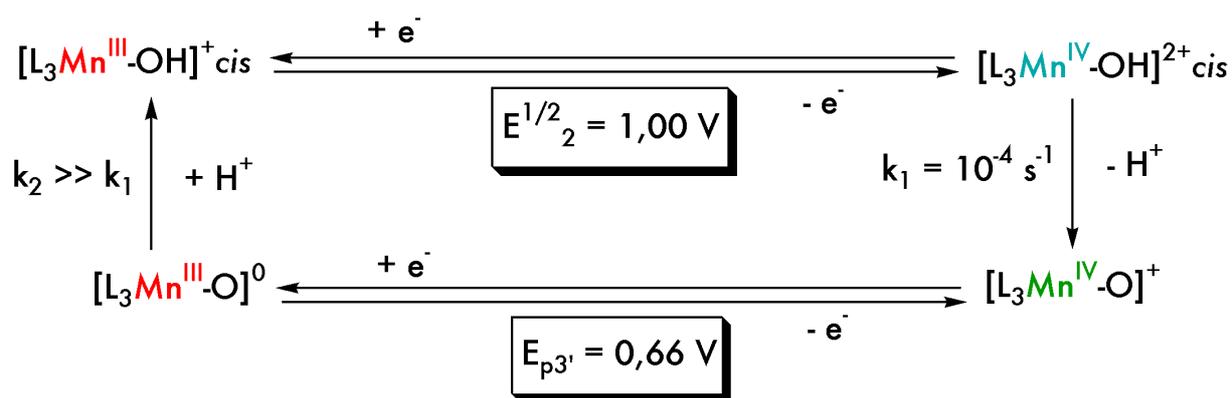


Schéma 4.9 Schéma carré des mécanismes proposés pour le couple $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis} / [L_3Mn^{IV}-O]^+$.

La valeur de k_1 est très faible pour une réaction acido-basique classique (sans coordination à un métal), lesquelles sont de l'ordre de $10^9-10^{12} \text{ s}^{-1}$. Il semble raisonnable d'attribuer cette faible valeur au temps nécessaire pour la réorganisation de la sphère de coordination du manganèse. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette réorganisation:

Hypothèse 1 : La constante apparente ne contient que l'information relative à la perte du proton et à la réorganisation subséquente. La vitesse de déprotonation du ligand hydroxyde est rendue très lente par la réorganisation de la liaison Mn-O, laquelle comporte un fort caractère π . La conformation du ligand est conservée lors de la perte de proton, ce qui revient à attribuer une conformation *cis* au complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$.

Hypothèse 2 : La constante apparente mesurée traduit un autre phénomène. Nous avons vu au paragraphe 3.1 et 3.2 de ce chapitre que les caractéristiques spectroscopiques de l'espèce électrogénérée $Mn^{IV}-O$ favorisent une conformation *trans*. Il n'est pas exclu que la constante k_1 corresponde au réarrangement de l'espèce $Mn^{IV}-OH_{cis}$ en $Mn^{IV}-O_{trans}$. Dans cette hypothèse, le réarrangement est accompagné d'une perte de proton, mais l'étape limitante est le changement de conformation. La question corollaire à cette hypothèse est celle de savoir si le changement de conformation a lieu en premier et induit la perte d'un proton, ou si la perte d'un proton est le premier événement, lequel conduit à un réarrangement. Cette hypothèse implique le processus inverse, c'est-à-dire l'isomérisation *trans* vers *cis* avec re-protonation lors de la réduction du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Ce processus devrait être contenu dans la vague retour de la vague **3'**, ce qui semble peu probable au vu de la valeur élevée de k_2 . Nous avons effectivement vu au paragraphe 2.3.2 que le réarrangement *cis* vers *trans* est un processus lent.

La préparation par électrolyse du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$, à partir du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$, est susceptible de confirmer une de ces hypothèses, c'est ce que nous allons voir au prochain paragraphe.

3.3.4 Préparation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par oxydation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$

Nous avons réalisé l'électrolyse du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ à 1 V dans un mélange CH_3CN/H_2O (98:2) à $-40^\circ C$, en absence de base. Le spectre UV-Vis enregistré après électrolyse ne correspond pas au spectre de l'espèce $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ attendu. La Figure 4.24 présente le spectre enregistré après électrolyse, les spectres des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$, ainsi qu'une combinaison linéaire 1:1 de ces deux derniers spectres.

On observe que le spectre expérimental est plus proche du spectre simulé d'un mélange 1:1 des espèces $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ que des spectres des complexes purs. La spectroscopie RPE montre par ailleurs un signal de manganèse(IV) similaire à celui observé au paragraphe 3.1, mais d'intensité diminuée de moitié. Finalement, l'équivalent d'un seul électron a été transféré lors de l'électrolyse et les voltamogrammes enregistrés après électrolyse présentent une intensité diminuée de moitié pour la vague de réduction de l'espèce $[L_3Mn^{IV}-O]^+$.

Ces éléments, ainsi que ceux fournis par l'étude de la vague $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$, nous conduisent à formuler l'hypothèse suivante : la formation de l'espèce $[L_3Mn^{IV}-OH]^{2+}_{cis}$ à l'électrode est immédiatement suivie de sa réaction avec le complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ présent en solution ce qui conduit à la formation des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$. Or, nous avons vu plus haut que le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ ne

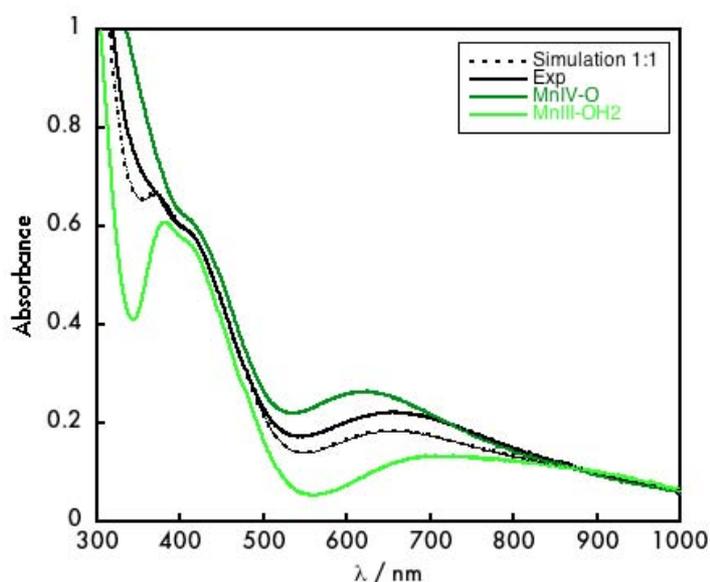


Figure 4.24 Spectres UV-Visible enregistrés après électrolyse à 1V du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ (noir plein), des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ (vert sombre) et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ (vert clair) et simulé pour un mélange 1:1 des complexes $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ et $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ (noir pointillé).

s'oxyde pas à ce potentiel, ce qui conduit *in fine* à un mélange 1:1 des complexes $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ et $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Nous sommes donc en présence d'une réaction père-fils acido-basique, que le Schéma 4.10 récapitule.

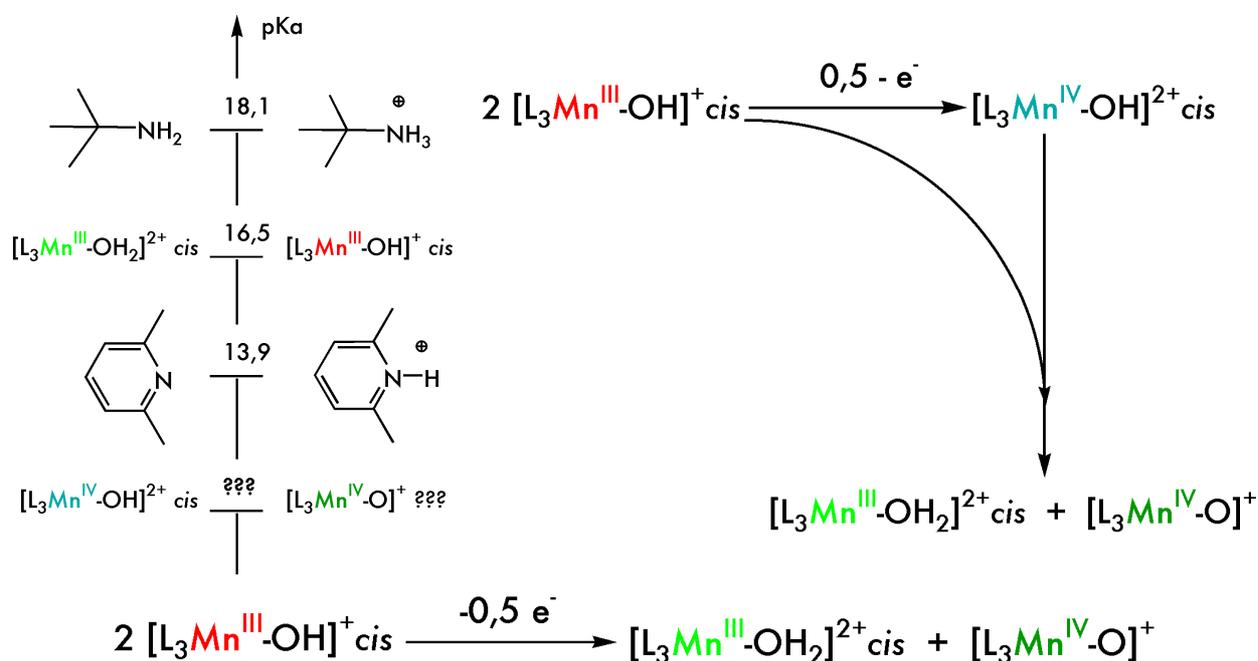


Schéma 4.10 Echelle de pKa représentant les couples acido-basiques de la tertbutylamine, du complexe $[L_3Mn^{III}OH_2]^{2+}$, de la lutidine et du complexe $[L_3Mn^{IV}OH]^{2+}$ (en haut à gauche). Schéma (en haut à droite) et équation-bilan (en bas) de la réaction père-fils entre l'espèce transitoire $[L_3Mn^{IV}-OH]^{2+}_{cis}$ (le fils) et l'espèce de départ $[L_3Mn^{IV}-OH]^{2+}_{cis}$ (le père).

Le même phénomène est observé lorsque l'électrolyse est conduite en présence d'un équivalent de lutidine, car celle-ci n'est pas assez basique ($pK_a^{MeCN} = 12,1$) pour déprotoner le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}_{cis}$ formé au fur et à mesure de l'électrolyse. Des résultats préliminaires semblent indiquer que le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ peut être obtenu quantitativement selon cette voie lorsque une base plus forte (*tert*-butylamine) est utilisée.

La caractérisation de cette réaction père-fils quantitative nous permet d'expliquer la différence observée entre les constantes k_2 et k_1 . En effet, nous savons maintenant que k_1 reflète la vitesse d'une réaction bimoléculaire en plus de la réorganisation de la liaison Mn-O dûe à la déprotonation du ligand oxo du complexe $[L_3Mn^{IV}-OH]^{2+}$ et à la protonation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$. La constante k_2 ne représente, elle, que la réorganisation de la liaison Mn-O lors de la protonation du ligand hydroxo dans le complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$. Le proton est fourni par les ions lutidinium, dont la déprotonation est rapide car le

réarrangement est minime dans les composés organiques.⁴⁴ La constante k_1 contient donc deux éléments « lents », tandis que la constante k_2 n'en contient qu'un.

Ces éléments cinétiques excluent quasi-définitivement la possibilité d'un réarrangement *trans* vers *cis* lors de la réduction du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Nous favorisons donc fortement la conformation *cis* pour ce complexe, bien que nous ne possédions pas de preuves directes.

3.3.5 Réactivité

La préparation électrochimique du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ nous permet de revenir sur des résultats de réactivité que nous avons occultés jusqu'à présent. En effet, nous avons observé la réaction instantanée du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ généré par voie directe ($2e^- / 2H^+$) avec la diisopropyléthylamine (base de Hoenig). La Figure 4.25 présente le spectre UV-Visible enregistré 2 minutes après l'introduction de dix équivalents de base de Hoenig sur la

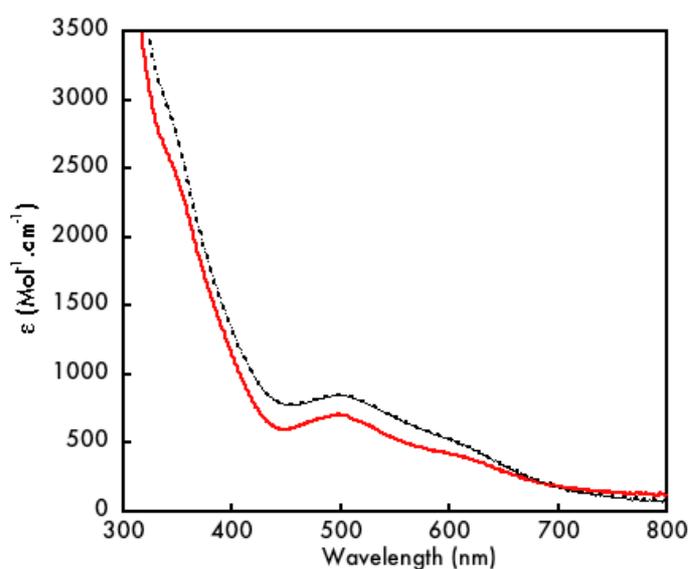


Figure 4.25 Spectres UV-Visible du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *cis* (trait plein rouge) et du produit de réaction entre la base de Hoenig et le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ (trait noir)

solution du complexe de manganèse(IV), ainsi que le spectre du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *cis*. Ces deux spectres sont quasiment identiques, ce qui suggère la réduction et la protonation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ en présence de base de Hoenig. Bien que les produits de la réaction n'aient pas pu être caractérisés, une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène peut être envisagée, les groupes isopropyles de la base de Hoenig pouvant stabiliser un radical cation. Cette réaction apporte un élément essentiel sur la conformation du ligand dans le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. En effet, selon les hypothèses que nous avons formulées au paragraphe 2.4, il semble très peu probable que le complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *trans* (forme thermodynamique) se réarrange vers la forme *cis* (forme cinétique). Par conséquent, la formation rapide du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ *cis* implique une conformation identique pour le complexe parent et ce, quel que soit le type de réaction entre la base de Hoenig et le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Cette expérience favorise une fois de plus la conformation *cis* du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$, mais ne la démontre pas de manière irréfutable.

3.3.6 Conclusion

Bien que les conditions précises de la formation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par oxydation électrochimique du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ ne soient pas encore optimisées, la préparation séquentielle du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ semble pouvoir être réalisée. Deux espèces intermédiaires correspondant aux étapes successives d'oxydation et de déprotonation du complexe de départ $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ ont pu être caractérisées. La formation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$ par électrolyse préparative et sa conformation *cis* ont été montrées par voltamétrie cyclique et spectroscopie UV-visible. La déprotonation de la molécule d'eau coordonnée conduit à la formation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ dont la conformation *cis* a également été démontrée par spectroscopie UV-Visible. Une valeur de pKa (16,5) a pu être extraite pour le complexe $[L_3Mn^{III}-OH_2]^{2+}$, laquelle permet de déterminer une valeur théorique de BDE_{OH} ($94,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour ce complexe. L'existence d'une réaction de type « père-fils » lors de l'oxydation du complexe $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ a été démontrée par voltamétrie cyclique, électrolyse préparative et spectroscopie UV-Visible. Finalement, deux hypothèses ont été avancées concernant la conformation du ligand autour du complexe final $[L_3Mn^{IV}-O]^+$. Les études cinétiques en voltamétrie cyclique ainsi que la réactivité favorisent une forme *cis*. Cette conclusion est en opposition avec celles tirées des observations spectroscopiques présentées au paragraphe 3.2, lesquelles favorisent une conformation *trans*.

3.4 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie la faisabilité de notre projet de départ, à savoir la formation d'une espèce manganèse(IV)-oxo à partir d'un complexe manganèse(II)-aqua. Les caractérisations spectroscopiques associées aux résultats de réactivité décrivent une espèce peu réactive, particulièrement vis-à-vis des réactions de transfert d'atome d'oxygène. La liaison Mn-O est relativement longue ($1,77 \text{ \AA}$) par rapport aux données de la littérature, ce qui suggère un ordre de liaison inférieur à 2. Les données spectroscopiques et théoriques recueillies sur le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ favorisent une conformation du ligand en *trans*, tandis que l'étude de la formation du complexe étape par étape favorise une conformation *cis*. On pourra toutefois attribuer les observations spectroscopiques non pas à une conformation *trans*, mais au caractère monoanionique et souple du ligand. Ces éléments favoriseraient une

géométrie proche de l'octaèdre (ce qui est appuyé par la RPE et le XANES), laquelle conduirait à une faible polarisation de la liaison Mn-O.

Nos tentatives de préparation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par réaction du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ avec des oxydants oxygénés (NaOCl, mCPBA, H_2O_2 , *tBuOOH*) n'ont fourni aucun résultat satisfaisant. Seuls les intermédiaires de manganèse(III) ont pu être obtenus par ces réactions, souvent sous forme de mélanges. Cette observation souligne l'importance de l'utilisation de l'électrochimie comme voie de préparation des espèces manganèse-oxo (et plus généralement métal-oxo). Par opposition aux oxydants oxygénés, nous avons montré qu'il est possible, grâce à cette technique « douce », de former un ligand oxo terminal à partir d'une molécule d'eau *dans son état réduit*.

4. Conclusion et perspectives

4.1 Bilan et analyse

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse d'un nouveau ligand pentadente, dernier membre d'une famille développée au Laboratoire de Chimie Inorganique par Christelle Hureau lors de sa thèse.¹⁶ Ce ligand comporte un pont propylène au lieu du pont éthylène utilisé précédemment. Cette modification a pour effet de modifier dramatiquement le potentiel d'oxydation du complexe dinucléaire de manganèse(II) synthétisé à partir du ligand L_3H . On observe une diminution du potentiel d'oxydation de 450 mV pour les couples $Mn^{II}Mn^{II}/Mn^{II}Mn^{III}$ et $Mn^{II}Mn^{III}/Mn^{III}Mn^{III}$. Par ailleurs, nous avons montré que tous les complexes de manganèse(III) ou (IV) présentés dans ce chapitre sont mononucléaires, contrairement aux complexes formés avec le ligand L_2H .⁹ Cette observation associée aux données de voltamétrie cyclique du complexe de manganèse(II) indique une préférence du ligand L_3 pour les formes mononucléaires.

Nous proposons l'explication suivante à ce phénomène : le remplacement du pont éthylène par un pont propylène augmente l'angle $N_{am1}-Mn-N_{am2}$ jusqu'à une valeur proche de 90° , ce qui augmente le recouvrement entre les orbitales σ des fonctions amines avec l'orbitale dx^2-y^2 et conduit à sa déstabilisation (schéma 4.11).

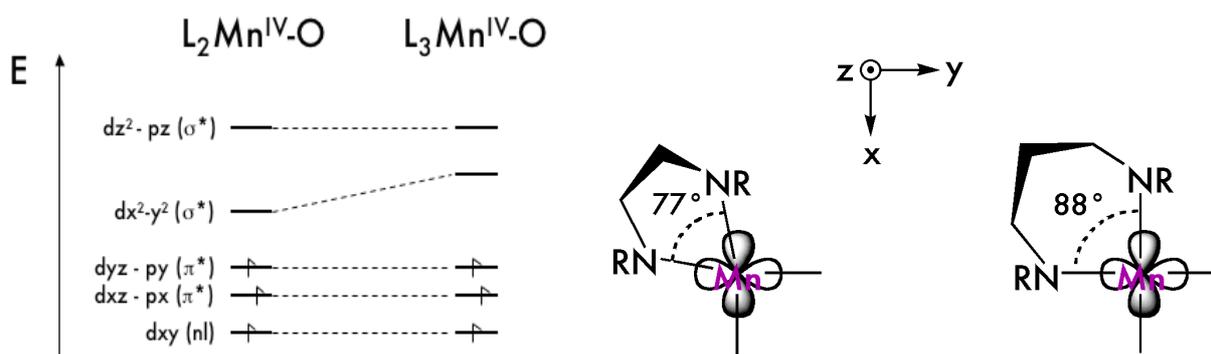


schéma 4.11 Diagramme d'OM simplifié pour les complexes $[L_2Mn^{IV}-O]^+$ et $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ (gauche). Représentation de l'interaction entre le motif $RN-(CH_2)_n-NR$ des ligands L_n ($n = 2, 3$) avec l'orbitale dx^2-y^2 du manganèse (droite). Les valeurs des angles indiqués sont celles observées dans les structures cristallographiques des complexes $[L_nMn^{II}Mn^{II}L_n]^{2+}$.⁹

L'orbitale moléculaire anti-liante issue de cette dernière est donc plus haute en énergie pour le ligand L_3 que pour le ligand L_2 . L'orbitale dx^2-y^2 étant la LUMO, c'est l'énergie de cette orbitale qui va contrôler la réactivité du complexe concerné. Dans le cas du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$, la rupture de la liaison Mn-O (ou l'abaissement de son ordre par la formation d'une espèce dimérique) nécessite plus d'énergie que pour le complexe $[L_2Mn^{IV}-O]$ (non observé mais postulé⁹). Il en découle une réactivité affaiblie pour le complexe possédant le ligand L_3 (que l'on observe expérimentalement), ce qui explique la stabilité de la forme mononucléaire par rapport à la forme dinucléaire.

Cette hypothèse semble confirmée si l'on observe les ligands ayant permis la stabilisation de complexes mononucléaires de manganèse(V)-oxo^{51,15,52}, ainsi que le ligand décrit au chapitre précédent. Comme nous l'avons déjà décrit dans les chapitres 2 et 3, ces ligands sont toujours macrocycliques, et possède de trois (corolle, corrolazine) à quatre (tétraamides) charges négatives dans le plan xy. Ces charges ainsi que la géométrie contrainte dans le plan xy conduisent à une forte déstabilisation de l'orbitale dx^2-y^2 . De plus, certains de ces complexes présentent une réactivité modérée,⁵¹ voire faible^{15,52} vis-à-vis de substrats organiques.

Les résultats que nous avons présentés dans ce chapitre constituent un exemple frappant de la différence de comportement d'un ion métallique suite à une modification *a priori* bénigne du ligand.

4.2 Perspectives

Les perspectives des travaux présentés dans ce chapitre suivent trois axes principaux:

1. Etude de la conformation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par XAS

Nous avons vu à plusieurs reprises dans ce chapitre, que la conformation du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ électrogénéré est incertaine. Nous considérons que la détermination de cette conformation est relativement importante, car le complexe que nous avons présenté est un exemple rare de ligand présentant deux conformations, toute autre chose étant égale par ailleurs (nombre de ligands, nature des ligands). Afin d'étudier cette question, nous envisageons dans un premier temps de réaliser des mesures sur les complexes $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{trans}$ et $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$. Pour cela, il nous faut tout d'abord rationaliser la synthèse du complexe en conformation *trans*. Cette étape réalisée, des mesures d'EXAFS devraient permettre de discriminer entre les conformation *cis* et *trans*, en particulier du fait de la présence de l'axe Jahn-Teller. Si tel est le cas, les résultats obtenus pourraient être extrapolés au cas du complexe de manganèse(IV) pour approcher sa conformation.

2. Activation du dioxygène

Nous avons présenté au début de ce chapitre la structure du complexe mononucléaire $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ obtenue par oxydation à l'air du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ (Figure 4.7). Nous avons également vu au chapitre 2 (paragraphe 1.2) que ce type de complexes résultaient souvent de la rupture homolytique de la liaison O-O d'un intermédiaire dinucléaire à pont peroxy.²⁰ Nous avons mis en avant dans le même paragraphe le fait que les espèces manganèse(IV/V)-oxo sont des intermédiaires de haute énergie aussi bien dans l'activation de l'eau que dans celle du dioxygène.

Les études de réactivité du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$ vis-à-vis du dioxygène auraient pour but de mettre en évidence la formation d'une espèce transitoire manganèse(IV)-oxo. En particulier, nous chercherions à connaître la conformation de cet intermédiaire potentiel. serait-il ou non de même nature que le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ préparé électrochimiquement ? La question sous-jacente est de savoir quelles différences (et similitudes) lient les mécanismes de formation d'une espèce Mn-oxo par activation de l'eau ou du dioxygène. Peut-on mettre en évidence la même espèce par la voie réductrice et par la voie oxydante ? Si tel est le cas, nous aurions en main un intermédiaire potentiel pour la

formation de la liaison O-O. Il « resterait » à appliquer la « driving force » appropriée pour favoriser la formation du dioxygène.

3. Photo-oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$

Deux possibilités s'offrent à nous pour étudier la photo-oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$:

- Le transfert d'électron intermoléculaire. Cette approche a été appliquée dans notre laboratoire pour la formation d'un complexe dinucléaire à pont mono- μ -oxo par photo-oxydation.⁵³ Elle est la plus simple à mettre en œuvre, mais les vitesses de transfert d'électron sont moins élevées que dans le cas d'un transfert intramoléculaire. Cela ne devrait pas être gênant dans notre cas, puisque l'espèce formée est relativement stable à basse température.

- Le transfert d'électron intramoléculaire. Il implique la synthèse d'une macromolécule comportant le motif L_3H , ainsi qu'un photosensibilisateur (porphyrine ou ruthénium(II)trisbipyridine). Ceci peut être envisagé par la fonctionnalisation de la fonction phénol avant la formation de l'aminal (schéma 4.1). Dans le cas où le photosensibilisateur serait le ruthénium(II)trisbipyridine, cette méthode permettrait la métallation séquentielle des deux sites coordinants, comme représenté sur le Schéma 4.12.

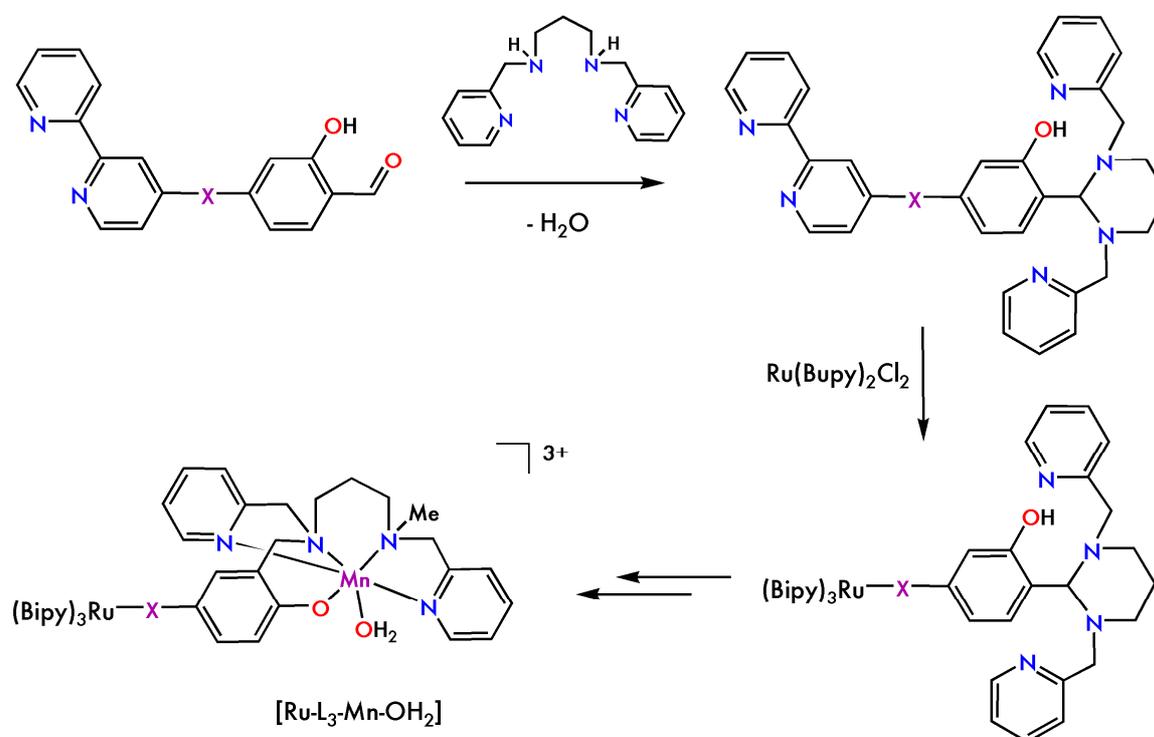


Schéma 4.12 Voie de synthèse envisagée pour la préparation d'un système donneur-photosensibilisateur impliquant le ruthénium trisbipyridine (photosensibilisateur) et le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ (donneur).

Les travaux présentés dans ce chapitre font partie des rares exemples détaillés de préparation électrochimique d'un complexe métal⁽ⁿ⁺²⁾⁺-oxo à partir d'un complexe métalⁿ⁺-OH₂.^{21,43} Nous avons abordé les questions relatives à l'état de protonation de la molécule d'eau coordonnée et à la compensation des charges formées sur le centre métallique. Nous avons montré que la conformation du ligand joue un rôle majeur dans ce système, bien qu'il ne soit pas encore clairement établi.

La famille de ligands utilisée dans le prochain chapitre ne présente qu'une seule conformation possible autour de l'ion métallique. Nous avons délibérément choisi d'éliminer la question de la conformation, afin d'étudier d'autres effets sur la formation d'espèces mononucléaires.

5. Références

- (1) Hureau, C.; Sabater, L.; Gonnet, F.; Blain, G.; Sainton, J.; Anxolabéhère-Mallart, E., Chemical access to the mononuclear Mn(III) [(mL)Mn(OMe)]⁺ complex (mLH = N,N'-bis-(2-pyridylmethyl)-N-(2-hydroxybenzyl)N'-methyl-ethane-1,2-diamine) and electrochemical oxidation to the Mn(IV) [(mL)Mn(OMe)]²⁺ species *Inorg. chim. acta* **2006**, *359*, 339-345.
- (2) Hureau, C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure and Characterisation of New Phenolato-Bridged Manganese Complexes [L₂Mn₂]²⁺ *Eur. J. Inorg. Chem* **2002**, 2710-2719.
- (3) Groni, S., Synthèse et caractérisation de complexes de manganèse modèles d'intermédiaires réactionnels Mn-Oxo et Mn-Peroxo, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2006**.
- (4) Goldsmith, C. R.; Cole, A. P.; Stack, T. D. P., C-H Activation by a Mononuclear Manganese(III) Hydroxide Complex: Synthesis and Characterization of a Manganese-Lipoxygenase Mimic? , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9904-9912.
- (5) Burdette, S. C.; Frederickson, C. J.; Bu, W.; Lippard, S. J., ZP4, an Improved Neuronal Zn²⁺ Sensor of the Zinpyr Family *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1778-1787.
- (6) Steiner, T., The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- (7) Bermejo, M. R.; Garcia-Deibe, A.; Sanmartin, J.; Sousa, A.; Aurangzeb, N.; Hulme, C. E.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Watkinson, M., Isolation of a Remarkably Stable Hydrogen Bonded Dimeric Manganese(II) Complex, [MII(L)(OH₂)₂(Me₂SO)₂] from the Reduction of a Manganese(III) Schiff Base Complex [L = the Dianion of N,N'-Bis(3-bromo-5-nitrosalicylidene)-1,2-diamino-(2-methyl)ethane] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 645-646.
- (8) Ashmawy, F. M.; Beagley, B.; McAuliffe, C. A.; Parish, D. R. V.; Pritchard, R. G., A Novel Manganese(III) Dimer with an Extremely long Mn...Mn Distance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 936-937.
- (9) Hureau, C.; Sabater, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Charlot, M.-F.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex [Mn₂(mL)₂]²⁺: Chemical and Electrochemical Access to a New Mono-m-Oxo Dimanganese Core Unit *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1998-2010.
- (10) Cisnetti, F.; Lefèvre, A.-S.; Guillot, R.; Lambert, R. M.; Blain, G.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Policar, C., A New Pentadentate Ligand Forms Both a Di- and a Mononuclear MnII Complex: Electrochemical, Spectroscopic and Superoxide Dismutase Activity Studies, *Eur. J. Inorg. Chem* **2007**, 4472-4480.
- (11) Romero, I.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Llobet, A.; Perret, E.; Pécaut, J.; Pape, L. L.; Latour, J.-M., A Novel Dimanganese(II) Complex with Two Chloride Bridges *Eur. J. Inorg. Chem* **2001**, 69-72.
- (12) Howard, T.; Telser, J.; DeRose, V. J., An Electron Paramagnetic Resonance Study of Mn₂(H₂O)(OAc)₄(tmeda)₂ (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine): A Model for Dinuclear Manganese Enzyme Active Sites *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3379-3385.
- (13) Kessissoglou, D. P.; Butler, W. M.; Pecoraro, V. L., Characterization of Mono- and Binuclear Manganese(II) Schiff Base Complexes with Metal-Disulfide Ligand *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 495-503.
- (14) MacBeth, C. E.; Golombek, A. P.; Young Jr., V. G.; Yang, C.; Kuczera, K.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., O₂ Activation by Nonheme Iron Complexes: A Monomeric Fe(III)-Oxo Complex Derived From O₂, *Science* **2000**, *289*, 938-941.

- (15) MacDonnell, F. M.; Fackler, N. L. P.; Stern, C.; O'Halloran, T. V., Air Oxidation of a Five-Coordinate Mn(III) Dimer to a High-Valent Oxomanganese(V) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431-7432.
- (16) Hureau, C., Modélisation du centre de dégagement du dioxygène des plantes. Synthèses chimique et électrochimique de complexes du manganèse. Etudes par spectroscopie RPE multifréquence, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2003**.
- (17) Penkert, F. N.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lecomte, S.; Wieghardt, K., Anilino Radical Complexes of Cobalt(III) and Manganese(IV) and Comparison with Their Phenoxy Analogues *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9663-9673.
- (18) Kessissoglou, D. P.; Li, X.; Butler, W. M.; Pecoraro, V. L., Mononuclear Manganese(IV) Complexes of Hydroxyl-Rich Schiff Base Ligands, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2487-2492.
- (19) Camenzind, M. J.; Hollander, F. J.; Hill, C. L., Synthesis, Characterization, and Ground Electronic State of the Unstable Monomeric Manganese(IV) Porphyrin Complexes Diazido- and Bis(isocyanato) (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)manganese(IV). Crystal and Molecular Structure of the Bis(isocyanato) Complex *Inorg. Chem.* **1983**, *22*.
- (20) Parsell, T. H.; Behan, R. K.; Green, B. J.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., Preparation and Properties of a Monomeric Mn(IV)-Oxo Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8728-8729.
- (21) Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Tosha, T.; Shiro, Y.; Kitagawa, T.; Fujii, H., Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups: Interconversion between Mn(IV)-Phenolate and Mn(III)-Phenoxy Radicals as an Origin for Unique Reactivity *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1674-1686.
- (22) Yin, G.; McCormick, J. M.; Buchalova, M.; Danby, A. M.; Rodgers, K.; Day, V. W.; Smith, K.; Perkins, C. M.; Kitko, D.; Carter, J. D.; Scheper, W. M.; Busch, D. H., Synthesis, Characterization, and Solution Properties of a Novel Cross-Bridged Cyclam Manganese(IV) Complex Having Two Terminal Hydroxo Ligands *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8052-8061.
- (23) Quee-Smith, V. C.; DelPizzo, L.; Jureller, S. H.; Kerschner, J. L.; Hage, R., Synthesis, Structure, and Characterization of a Novel Manganese(IV) Monomer, [Mn IV(Me 3TACN)(OMe)3](PF6) (Me3TACN) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane), and Its Activity toward Olefin Oxidation with Hydrogen Peroxide *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6461-6465.
- (24) Chandra, S. K.; Chakravorty, A., Two Manganese(IV) Complexes with Isomeric MnN4O2 Spheres Incorporating Hexadentate Amide-Amine-Phenolate Coordination *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 760-765.
- (25) Ayougou, K.; Bill, E.; Charnock, J. M.; Garner, C. D.; Mandon, D.; Trautwein, A. X.; Weiss, R.; Winkler, H., Characterization of an Oxo(porphyrinato)manganese(IV) Complex by X-ray Absorption Spectroscopy *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 343-346.
- (26) Groves, J. T.; Stern, M. K., Synthesis, Characterization, and Reactivity of Oxomanganese(IV) Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628-8638.
- (27) Kurahashi, T.; Fujii, H., Chiral Distortion in a MnIV(salen)(N3)2 Derived from Jacobsen's Catalyst as a Possible Conformation Model for Its Enantioselective Reactions *Inorg. Chem.* **2008**, DOI: 10.1021/ic800443q.
- (28) Chandra, S. K.; Basu, P.; Ray, D.; Pal, S.; Chakravorty, A., A Family of Mononuclear Manganese(IV) Complexes: An MnIVO4N2 Sphere Assembled via Phenolate-Iminecarboxylate Coordination *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2423-2428.
- (29) Pal, S.; Ghosh, P.; Chakravorty, A., Manganese(IV) in Discrete O3SJ Coordination *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3704-3706.
- (30) Hartman, J. R.; Foxman, B. M.; Cooper, S. R., Higher Valent Manganese Chemistry. Synthetic, Structural, and Solution Studies on [Mn(catecholate)2- (n = 2, 3) Complexes *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1381-1387.

- (31) Magers, K. D.; Smith, C. G.; Sawyer, D. T., Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tris(3,S-di-tert-butylcatecholato)manganese(IV) and Its Dioxygen Adduct *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 492-496.
- (32) Richens, D. T.; Sawyer, D. T., Bis(tetramethylammonium) Tris(sorbitolato)manganate(IV), an EPR-Active Monomeric Complex of Manganese (IV), *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3681-3682.
- (33) Neves, A.; Erthal, S. M. D.; Vencato, I.; Ceccato, A. S.; Mascarenhas, Y. P.; Nascimento, O. R.; Hörner, M.; Batista, A. A., Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of the New Manganese(III) Complex [Mn(BBPEN)]⁺[PF₆⁻] [HzBBPEN = N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine] *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4749-4755.
- (34) Briois, V.; Cartier dit Moulin, C.; Verdagner, M., Seuils d'absorption des rayons X, un outils de caractérisation indispensable en chimie de coordination, *L'Actualité Chimique* **2000**, 31-40.
- (35) Yachandra, V. K.; DeRose, V. J.; Latimer, M. J.; Mukerji, I.; Sauer, K.; Klein, M. P., Where Plants Make Oxygen: A Structural Model for the Photosynthetic Oxygen-Evolving Manganese Cluster *Science* **1993**, *260*, 675-679.
- (36) Song, W. J.; Seo, M. S.; DeBeer George, S.; Ohta, T.; Song, R.; Kang, M.-J.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Solomon, E. I.; Nam, W., Synthesis, Characterization, and Reactivities of Manganese(V)-Oxo Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1268-1277.
- (37) Bortolini, O.; Ricci, M.; Meunier, B.; Friant, P.; Ascone, I.; Goulon, J., Isolation, Characterisation and Structural Investigation by EXAFS of High Valent Manganese Porphyrin Complexes as Active Species in the NaOCl/Mn (Porphyrin) X Oxygenation System, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 39-49.
- (38) Jin, N.; Ibrahim, M.; Spiro, T. G.; Groves, J. T., Trans-dioxo Manganese(V) Porphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12416-12417.
- (39) Neese, F., 2.6-35 ed., *Universität Bonn: Bonn, Germany* **2008**.
- (40) <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>.
- (41) <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>.
- (42) Collins, M. J.; Ray, K.; Que, J., Lawrence Electrochemical Generation of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8009-8011.
- (43) Lansky, D. E.; Mandimutsira, B.; Ramdhanie, B.; Clausen, M.; Penner-Hahn, J. E.; Zvyagin, S. A.; Telsner, J.; Krzystek, J.; Zhan, R.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Zakharov, L.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties of Manganese(III) and Manganese(V)-Oxo Corrolazines *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4485-4498.
- (44) Carroll, J. M.; Norton, J. R., Protonation of a Bridging Oxo Ligand Is Slow *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8745-8747.
- (45) Caudle, M. T.; Pecoraro, V. L., Thermodynamic Viability of Hydrogen Atom Transfer from Water Coordinated to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3415-3416.
- (46) Baldwin, M. J.; Pecoraro, V. L., Energetics of Proton-Coupled Electron Transfer in High-Valent Mn(•-O)₂ Systems: Models for Water Oxidation by the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11325-11326.
- (47) Bordwell, F. G.; Cheng, J.-P.; Harrelson, J., John A. , Homolytic Bond Dissociation Energies in Solution from Equilibrium Acidity and Electrochemical Data *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1229-1231.
- (48) Mayer, J. M., Hydrogen Atom Abstraction by Metal-Oxo Complexes: Understanding the Analogy with Organic Radical Reactions *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441-450.

- (49) Parker, V. D.; Handoo, K. L.; Roness, F.; Tilset, M., Electrode Potentials and the Thermodynamics of Isodesmic Reactions *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7493-7498.
- (50) Yin, G.; Danby, A. M.; Kitko, D.; Carter, J. D.; Scheper, W. M.; Busch, D. H., Understanding the Selectivity of a Moderate Oxidation Catalyst: Hydrogen Abstraction by a Fully Characterized, Activated Catalyst, the Robust Dihydroxo Manganese(IV) Complex of a Bridged Cyclam *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1512-1513.
- (51) Gross, Z.; Golubkov, G.; Simkhovich, L., Epoxidation Catalysis by a Manganese Corrole and Isolation of an Oxomanganese (V) Corrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4211-4213.
- (52) Workman, J. M.; Powell, R. D.; Procyk, A. D.; Collins, T. J.; Bocian, D. F., Vibrational and Electrochemical Properties of a Series of Stable Manganese(V)-Oxo Complexes *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1548-1550.
- (53) Magnuson, A.; Frapart, Y.; Abrahamsson, M.; Horner, O.; Åkermark, B.; Sun, L.; Girerd, J.-J.; Hammarström, L.; Styring, S., A Biomimetic Model System for the Water Oxidizing Triad in Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 89-96.

Chapitre 5 : Cas d'une cavité monoanionique souple comportant une base adjacente

1. Contexte

Afin d'accélérer les réactions catalytiques enzymatiques, la nature cherche à minimiser l'énergie des états de transitions.^{1,2} Un des procédés rencontrés aux abords des sites actifs de protéines consiste à coupler les transferts d'électrons aux transferts de protons. De cette manière, l'accumulation de charges est évitée, et les potentiels d'oxydation/réduction du site (et/ou du substrat) sont conservés dans des gammes raisonnables. La compréhension détaillée des mécanismes de ces transferts concertés d'électrons et de protons a suscité un vif intérêt au cours des dix dernières années. Leur étude au sein des systèmes naturels étant ardue, l'approche théorique^{3,2,4} et l'étude de modèles⁵⁻⁹ s'est montrée très prolifique.

Un exemple particulièrement pertinent dans notre cas est celui du couple Tyr_z-His190 présent dans le photosystème II. Il a été montré que cette paire d'acides aminés associés par une liaison hydrogène fait office de relais entre le chromophore P680 et le site catalytique à proprement parlé, le CDO. En effet, il a été montré qu'après excitation lumineuse, la Tyr_z forme un radical tyrosinyl, lequel est ensuite réduit par le CDO. Les vitesses extrêmement rapides d'oxydation et de réduction de la tyrosine ont été expliquées par un mécanisme appelé « rocking proton » : l'oxydation de la tyrosine est facilitée par l'affaiblissement de la liaison O-H du fait de la liaison hydrogène avec l'histidine, alors que la réduction du radical tyrosinyl est facilitée par la proximité d'un proton lié à un acide aminé chargé positivement. Le Schéma 5.1 décrit les transferts concertés lors des étapes d'oxydation et de réduction du couple Tyr_z-His190 au cours du processus de séparation de charge au sein du PSII.

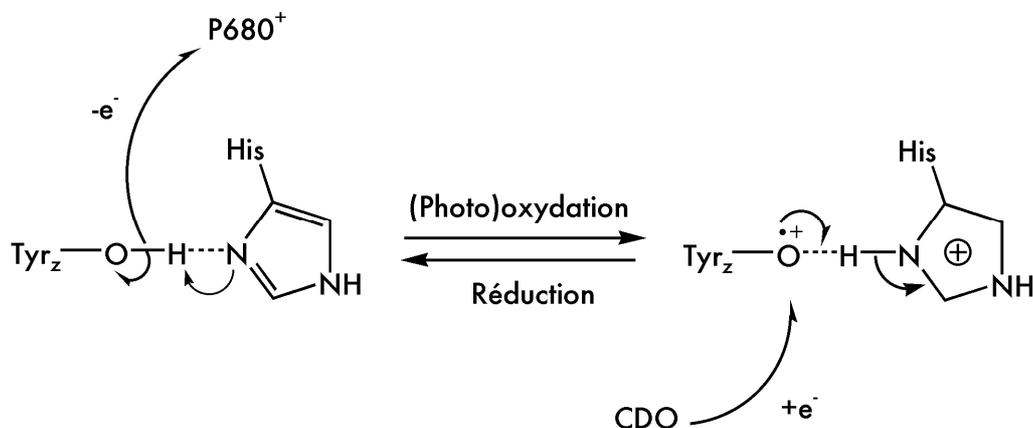


Schéma 5.1 transferts d'électron et de proton couplés entre les résidus Tyr_z et His190 du photosystème II.

D'autres résidus tyrosine ayant des fonctions de transfert d'électron sont présents au sein des sites actifs de nombreuses protéines.¹⁰ La présence de nombreux résidus tyrosine au sein de sites actifs de métalloprotéines explique le fait que la très grande majorité des molécules modèles soient des phénols, modifiés de telle sorte qu'une base joue le rôle d'accepteur d'électron.

Un scénario a été formulé par Babcock et ses collaborateurs pour l'étape d'oxydation du CDO par la Tyr_z à la fin des années 90.^{11,12} Il met en scène l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau-substrat par le radical tyrosinyl. Bien que cette hypothèse ait été plus tard rejetée,¹³ elle eut le mérite de soulever la problématique du couplage des transferts d'électrons/protons dans le mécanisme photosynthétique d'oxydation de l'eau. Alors qu'aujourd'hui notre connaissance de la structure du CDO s'est considérablement améliorée, les questions surgissent sur la position des molécules d'eau-substrat, leur affinité avec le manganèse¹⁴ et leur état de protonation dans les différents états S.¹⁵

Bien que des complexes modèles de manganèse comportant une molécule d'eau (dans différents états de protonation) dans leur sphère de coordination aient été rapportés (voir chapitre 2 paragraphe 1.2), les propriétés de la molécule d'eau coordonnée ont rarement été étudiées dans le détail. Concernant le sujet des transferts couplés électrons/protons, très peu de données ont été publiées sur des systèmes modèles à ce jour. Meyer et ses collaborateurs ont étudié les transferts associés protons/électrons dans le cas d'un complexe mononucléaire de ruthénium(II) coordonné par une molécule d'eau.¹⁶ Un exemple de transfert proton/électron a également été décrit dans le cas d'un complexe d'osmium coordonné par une molécule d'eau et greffé sur électrode.¹⁷ Le but du travail présenté dans ce chapitre est de fournir des éléments pour combler ce manque, afin d'améliorer la compréhension du processus d'activation de la molécule d'eau. Nous avons pour cela préparé et étudié un complexe de manganèse, dont le ligand possède une fonction basique susceptible de jouer le rôle d'accepteur/donneur de proton(s) lors de l'oxydation du manganèse. Cette base, lorsqu'elle est protonnée, peut également favoriser la stabilisation d'un ligand oxo par liaison hydrogène. Les études électrochimiques avancées sur ces transferts couplés sont réalisées en collaboration avec le groupe du professeur Marc Robert du Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire de l'Université Paris VII Denis Diderot.

Nous avons choisi d'exploiter un système déjà étudié dans notre laboratoire,¹⁸ dont il est possible de régler les propriétés électroniques et l'encombrement stérique par des modifications synthétiques relativement simples. La Figure 5.1 présente le ligand ${}_{\text{H}}\text{L}_2$ étudié précédemment,¹⁸ ainsi que les ligands ${}_{\text{tBu}}\text{L}_2\text{H}$ et ${}_{\text{Im}}\text{L}_2\text{H}$ présentés dans ce manuscrit.

Cette famille de ligand comporte invariablement une fonction salicylimine, reliée par un pont éthylène à une amine substituée par deux groupes méthylpyridine. La cavité ainsi formée est pentadente et possède une charge négative lorsque la fonction phénol est déprotonée. Par rapport au ligand L_3H utilisé au chapitre précédent, l'enroulement des ligands ${}_{\text{R}}\text{L}_2\text{H}$ autour d'un centre métallique ne génère pas d'isomères *cis* ou *trans*.

Le ligand ciblé pour l'étude du départ de protons couplés au départ d'électrons est le ligand ${}_{\text{Im}}\text{L}_2\text{H}$, dont la position 2 de la fonction phénol est substituée par un groupe (4,5-biphényl)-imidazole. Le choix de cette base a été guidé par la présence de nombreux résidus histidine dans les sites actifs de protéines, ainsi que par les possibilités synthétiques.

Le ligand ${}_{\text{tBu}}\text{L}_2\text{H}$ nous servira de référence, car il constitue un groupement encombrant de même que la fonction imidazole, mais ne remplit pas le rôle de base.

Nous décrirons dans la première partie la synthèse des ligands utilisés, puis, dans une seconde partie, celle des complexes de manganèse(II/III) associés et de certains de leurs analogues de zinc. Nous présenterons dans une troisième partie les résultats obtenus pour la préparation d'espèces manganèse-oxo à partir de deux complexes de Mn(II/III) et nous conclurons par une analyse des facteurs conduisant à la formation d'espèces mono ou dinucléaires dans cette famille de complexes.

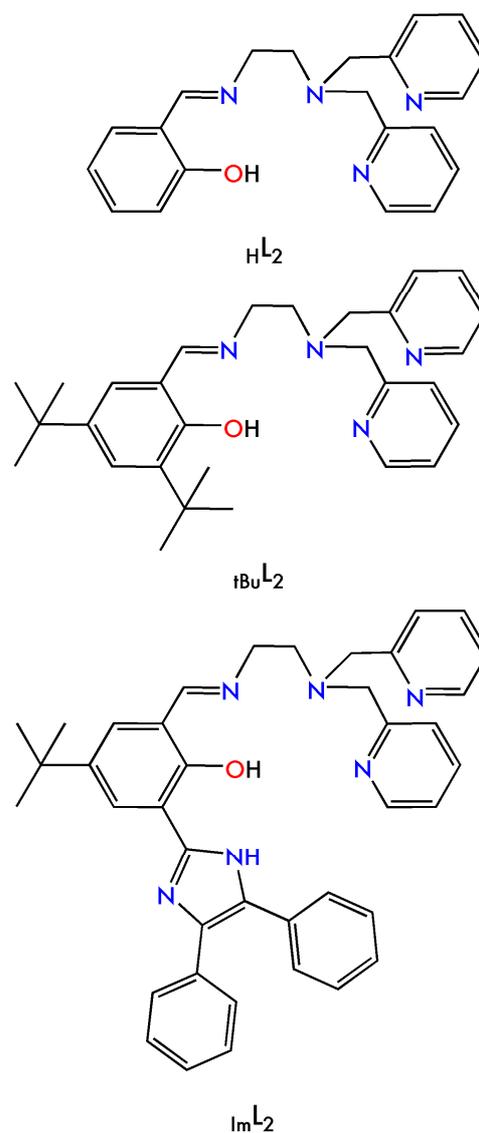


Figure 5.1 La famille de ligands ${}_{\text{R}}\text{L}_2\text{H}$, R= H, tBu, (4,5-biphényl)-imidazole

2. Synthèse des ligands

Nous présentons dans cette partie la synthèse des ligands substitués en position *para* du phénol par un groupe *tertio*-butyl et en position *ortho* par un groupe *tertio*-butyl ($_{tBu}L_2$) ou diphényl-imidazole ($_{Im}L_2$). La voie générale de synthèse suit le Schéma 5.2.

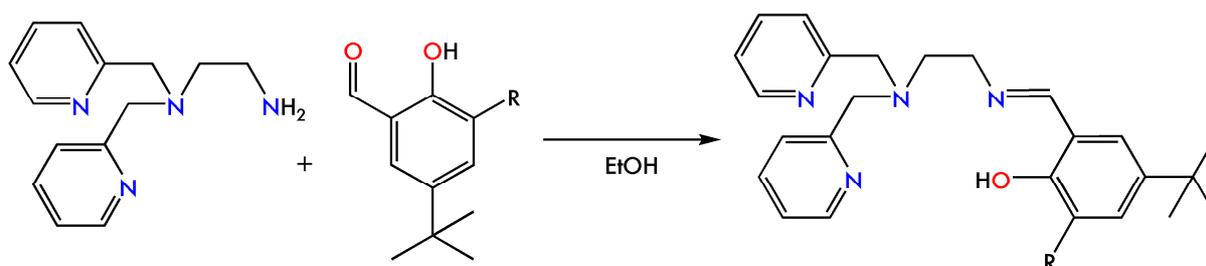


Schéma 5.2 Schéma général de synthèse des ligands de type $R L_2$. $R = H$, *tert*butyl, (4,5-diphényl)-imidazole

2.1 Synthèse de la N,N-dipyridyl-éthanediamine

La synthèse de la N,N-dipyridyl-éthanediamine se fait en trois étapes, avec un rendement global de 17,5%, selon le Schéma 5.3.

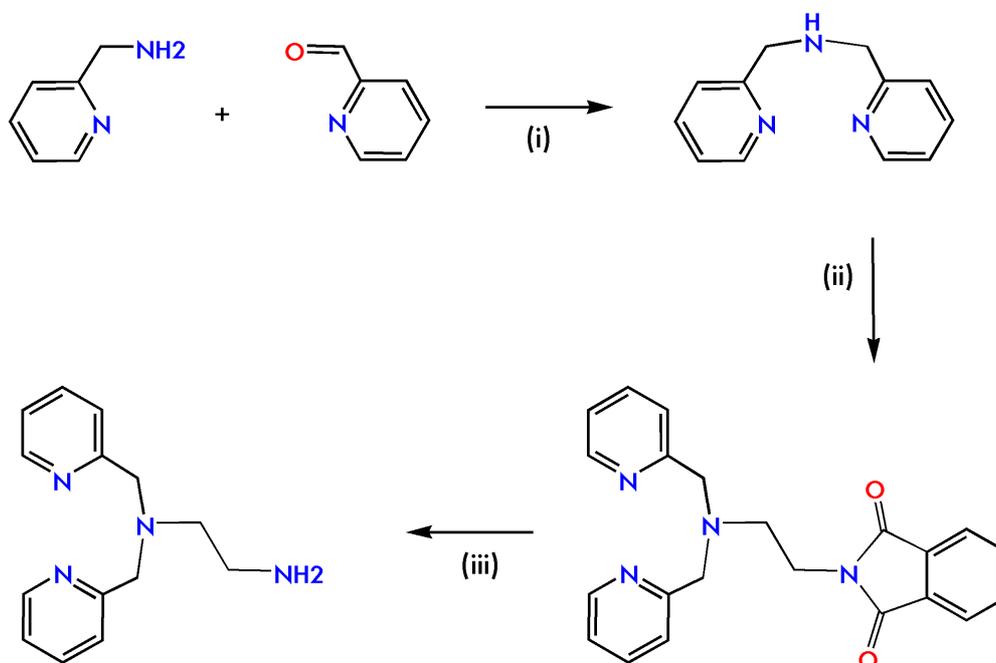


Schéma 5.3 Schéma de synthèse de la N,N-dipyridyl-éthanediamine. (i) H_2 (20 bars), Pd/C, MeOH (ii) 2-bromoéthylphthalimide (1 éq.), NEt_3 (1 éq.), toluène, reflux/Ar, 5h (iii) Hydrazine (1 éq.), EtOH, reflux/Ar 1h30, HCl.

La N,N-dipyridyl-propanediamine a été préparée de manière identique. Le ligand ImL_3 a également été synthétisé, ainsi que le complexe de manganèse(II) et de zinc(II). L'étude de ces complexes étant actuellement au stade préliminaire, ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

2.2 Synthèse du 2-formyl-4,6-di-*tert*butyl-phénol et du 2-formyl-4-*tert*butyl-6-(4,5-diphényl)imidazole-phénol

La synthèse du 2-formyl-4,6-di-*tert*butylphénol (décrite sur le Schéma 5.4 (a)) est réalisée en une étape. Il s'agit d'une réaction de formylation en α du 4,6-di-*tert*butyl-phénol (produit commercial), réaction dite de « Duff ». ¹⁹ Le produit est obtenu avec un rendement de 45% après chromatographie sur silice.

La synthèse du 2-formyl-4-*tert*butyl-6-(4,5-diphényl)imidazole-phénol (décrite sur le Schéma 5.4 en bas) est réalisée en deux étapes : la formation du groupement imidazole sur la fonction aldéhyde du 2-formyl-4-*tert*butyl-phénol (produit commercial) selon la réaction dite de « Steck and Day », suivie de la formylation du phénol obtenu en position 6 par une réaction de « Duff ». On obtient un solide jaune après purification sur silice avec un rendement total de 70 %.

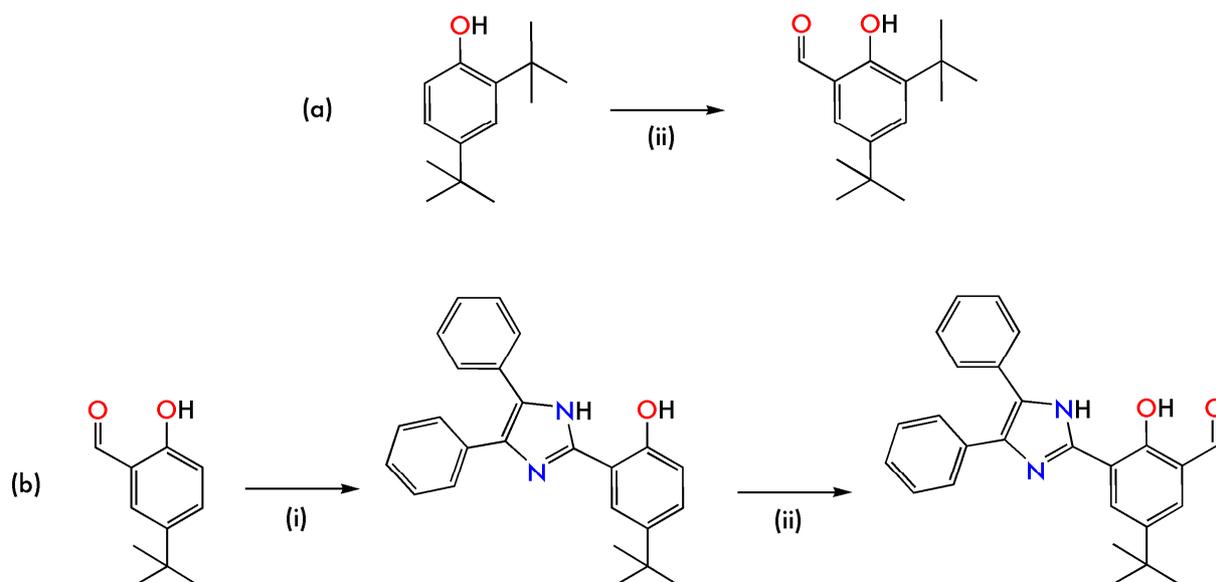


Schéma 5.4 Voies de synthèse du 2-formyl-4,6-di-*tert*butylphénol (haut) et du 2-formyl-4-*tert*butyl-6-(4,5-diphényl)imidazole-phénol (bas). (i) Hexaméthylènetétramine ($C_4H_{12}N_4$), TFA, reflux 12h. (ii) Benzile ($C_{14}H_{10}O_2$) (1éq.), NH_4OAc , $AcOH$, reflux 2h.

Des cristaux de l'aldéhyde substitué en position 2 par le groupement (4,5-biphényl)-imidazole ont été obtenu par Fabien Lachaud au cours de sa thèse.²⁰ La structure résolue par diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 5.2. On remarque la présence d'une liaison hydrogène entre la fonction hydroxyle du cycle phénolique et l'atome d'azote iminique de la fonction imidazole. Un cycle à six chaînons est ainsi formé. Par ailleurs, le

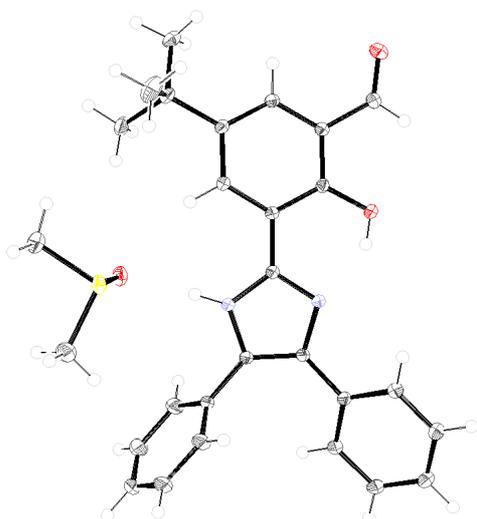


Figure 5.2 Diagramme ORTEP du 2-formyl-4-tertbutyl-6-(4,5-diphényl)imidazolephénol et de la molécule de DMSO associée. Les ellipsoïdes sont représentés à 50%. O : rouge, N : bleu, C : noir, H : Gris.

proton de l'atome d'azote aminique de l'imidazole est en liaison hydrogène avec une molécule de DMSO de cristallisation.

La synthèse des ligands R_2L_2H est réalisée par la condensation équimolaire dans l'éthanol absolu de l'alkylamine décrite précédemment avec l'aldéhyde correspondant ($R = H, 'Bu$ ou Im). Le produit brut obtenu après évaporation est purifié par chromatographie sur alumine pour fournir des solides oranges avec de bons rendements (50-70%).

3. Synthèse des complexes de manganèse(II/III) et zinc(II)

Nous avons réalisé la synthèse de complexes de manganèse(II/III) et de zinc (II) à partir des ligands $tBuL_2H$ et ImL_2H selon la méthode générale suivante : le ligand est mis en solution dans l'éthanol, éventuellement sous argon (pour le manganèse uniquement), un équivalent de base est ajouté et une solution éthanolique de métal(II) perchlorate est ajoutée. Le complexe est ensuite précipité par ajout d'éther. Les recommandations relatives à l'utilisation de sels de perchlorate peuvent être consultées en annexe 1.

3.1 Synthèse du complexe $[tBuL_2Mn^{III}-OH]ClO_4$

De la même manière que ce qui a été observé pour le ligand H_2L_2H , la réaction de complexation du manganèse(II) par le ligand $tBuL_2^-$ dans l'acétonitrile conduit à la formation d'une solution rouge, souvent attribuée aux transferts de charge des fonctions phénolate vers le manganèse(III).^{21,22} La même coloration est observée lorsque la réaction est effectuée sous

argon, et/ou en présence de base. Après ajout d'éther et filtration, une poudre rouge-ocre est obtenue avec un rendement de 40 %. Après une semaine d'évaporation d'une solution éthanolique de la poudre isolée, nous avons obtenu des cristaux rouges dont la structure réalisée par diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 5.3.

Tableau 5.1 Distances de liaison (Å) autour du manganèse dans le complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$.

Liaison	Distance
Mn-Nam	2,168
Mn-Nim	1,994
Mn-Nex	2,195
Mn-Nen	2,245
Mn-Oph	1,912
Mn-O _{OH}	1,867
	1,953*

* distance Mn-O_{OH} sans liaison H

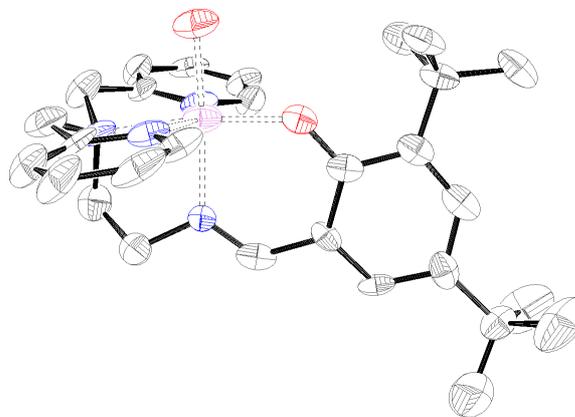


Figure 5.3 Diagramme ORTEP du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène des ligands omis par soucis de clarté. Mn : violet, O : rouge, N : bleu. C : noir. H : Gris.

La structure est celle d'un complexe mononucléaire de manganèse(III), un ligand hydroxyde complétant la sphère de coordination formée par le ligand tBuL_2^- . Deux unités indépendantes sont présentes dans la maille ; l'une d'elles présente une liaison hydrogène entre un ion perchlorate et le ligand hydroxyde. Dans ce cas, la distance Mn-O_{OH} est plus courte d'environ 0,1 Å par rapport au cas sans liaison H. Les distances autour de l'ion manganèse rassemblées dans le Tableau 5.1 sont similaires à ce qui est observé pour le complexe $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$.¹⁸ La conformation du ligand est décrite sur le Schéma 5.5 ; nous y ferons référence ainsi qu'à la nomenclature associée tout au long de ce chapitre.

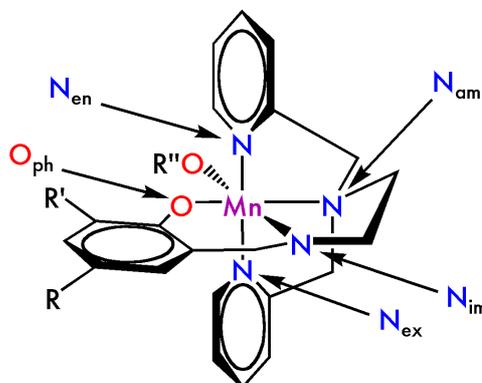


Schéma 5.5 Représentation générale de la conformation du ligand RL_2 autour du manganèse et nomenclature associée.

Les notations N_{ex} et N_{en} correspondent respectivement aux azotes des fonctions pyridines en positions *exo* et *endo* du cycle à cinq chaînons formé par le manganèse et le ligand. Cette conformation présentant les deux fonctions pyridine en *trans* est identique à celle observée pour les complexes obtenus par Olivier Horner.¹⁸ Elle correspond à un minimum de contraintes pour le métallacycle à cinq chaînons et pour les groupements méthylpyridyl. Elle conduit à la présence de l'axe Jahn-Teller (élongé) le long de l'axe N_{ex} -Mn- N_{en} .

Cette conformation confère un large espace libre autour de la sixième position de coordination du manganèse, qui est comblé par la formation d'un complexe dinucléaire dans le cas du ligand $_HL_2H$. La stabilité du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ peut être attribué à la présence du groupe *tert*butyle en position 2 du groupement phénolate, lequel gênerait la formation du dimère et enrichirait l'ion manganèse en électron par un effet électrodonneur. En effet, la distance Mn-OH est allongée de 0,2 Å (0,1 Å lorsque l'hydroxyde présente une liaison hydrogène) par rapport au complexe dinucléaire $[_{HL_2}Mn^{III}-O-Mn^{III}_{HL_2}]^{2+}$. L'allongement de cette liaison suppose une densité électronique accrue sur l'atome d'oxygène du ligand hydroxyde, ce qui conduit à l'augmentation de la basicité de cet atome par rapport à l'analogue sans *tert*butyles. Cette basicité, ainsi que l'encombrement générés par les groupes *tert*butyles semblent être toutes deux à l'origine de la stabilité de la forme mononucléaire du complexe. Nous verrons au paragraphe 3.3 quels mécanismes de formation peuvent être envisagés pour ce complexe.

Le complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ présente une vague d'oxydation réversible ($\Delta E_p = 90$ mV) à $E^{1/2}_1 = 0,70$ V vs SCE et une vague de réduction irréversible à $E_{p2} = -0,55$ V.

Le spectre RPE du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ enregistré en mode parallèle à 4K dans un mélange acétonitrile/méthanol (1:1) est représenté sur la Figure 5.4. Il présente un signal à $g = 8$, modulé par six raies hyperfines espacées de 50 Gauss. Ce spectre est caractéristique d'une espèce mononucléaire de

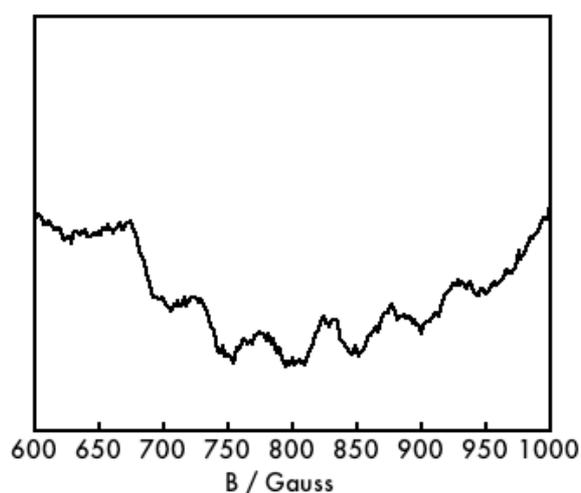


Figure 5.4 Spectre RPE du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ enregistré en mode parallèle dans un mélange MeCN/MeOH (1:1). $C = 1$ mM, 0,1 M TBAP. $\nu = 9,61$ GHz, Power = 32 mW, Att. = 20 db, Mod. Amp. = 10 G.

manganèse(III).²³⁻²⁵ La faible qualité du spectre est due à la faible concentration, ainsi qu'à la nature du solvant.

Nos tentatives pour synthétiser le complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ ont inmanquablement conduit à la formation du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$.

3.2 Synthèse du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4\cdot\text{OH}_2$

La synthèse du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ ne nécessite pas d'atmosphère inerte, car il est insensible au dioxygène même en présence de base (triéthylamine). Cette inertie est en opposition au comportement du complexe transitoire $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$, lequel est oxydé en présence de dioxygène. Nous discuterons plus loin des raisons de cette différence de réactivité.

Le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$ est isolé sous la forme d'une poudre jaune, dont les analyses élémentaires indiquent la présence d'une molécule d'eau par unité de manganèse. La voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile présente un voltamogramme quasi-réversible ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) à $E^{1/2} = 0,29 \text{ V vs SCE}$. L'ajout d'eau au milieu ne modifie pas l'allure des voltamogrammes. Le spectre RPE enregistré en mode perpendiculaire à 10K présente un signal caractéristique d'un complexe mononucléaire de manganèse(II) (figure non montrée).

Toutes nos tentatives de cristallisation du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$ ont été vouées à l'échec. Dans le but de faciliter la cristallisation, nous avons synthétisé le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{BPh}_4$, lequel est obtenu selon la même procédure que pour le sel de perchlorates. L'évaporation d'une solution éthanolique de ce complexe fournit des cristaux bruns, dont la structure résolue par diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 5.5.

Il s'agit d'un complexe mononucléaire de manganèse(III), dont la sixième position est complétée par un ligand éthanolate. L'axe Jahn-Teller est élongé selon l'axe $N_{\text{ex}}\text{-Mn-}N_{\text{en}}$. De même que dans la structure de l'aldéhyde précurseur du ligand ImL_2H , la fonction imidazole est en liaison hydrogène avec l'oxygène du phénol.

La formation de ce complexe est quelque peu surprenante eu égard à l'absence de réactivité observée pour le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$. Nous verrons dans le paragraphe suivant les hypothèses qu'il est possible d'avancer à ce sujet.

Tableau 5.2 Distances de liaison (Å) autour du manganèse dans le complexe $[\text{ImMn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$.

Liaison	Distance
Mn-Nam	2,187
Mn-Nim	2,008
Mn-Nex	2,224
Mn-Nen	2,236
Mn-Oph	1,922
Mn-O _{OH}	1,815

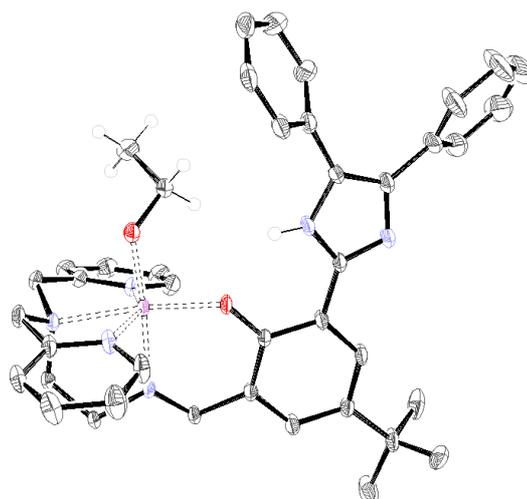


Figure 5.5 Diagramme ORTEP du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$. Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène du ligand omis par soucis de clarté. Mn: violet, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: Gris.

Nous avons réalisé un voltamogramme sur les cristaux du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$, afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon. En effet, la présence du ligand éthanol n'est pas avérée dans la poudre de ce complexe. L'étude par voltamétrie cyclique s'est limitée à la réduction, car les ions BPh_4 sont électroactifs en oxydation (vague irréversible à 0,85 V vs SCE). Les résultats préliminaires présentent une vague de réduction irréversible à -0,33 V dans l'acétonitrile. Une vague de plus faible intensité est observée à 0,35 V lors du balayage retour. Ce potentiel est identique à celui observé pour l'oxydation du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$. La vague observée peut donc être attribuée à la ré-oxydation d'une espèce $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OHR}]^+$, avec R = H ou Et. Dans tous les cas, un processus ECE semble être à l'œuvre, avec une re-protonation du ligand oxygéné lors de la réduction du complexe de manganèse(III) en manganèse(II). Un mécanisme est proposé sur le Schéma 5.6.

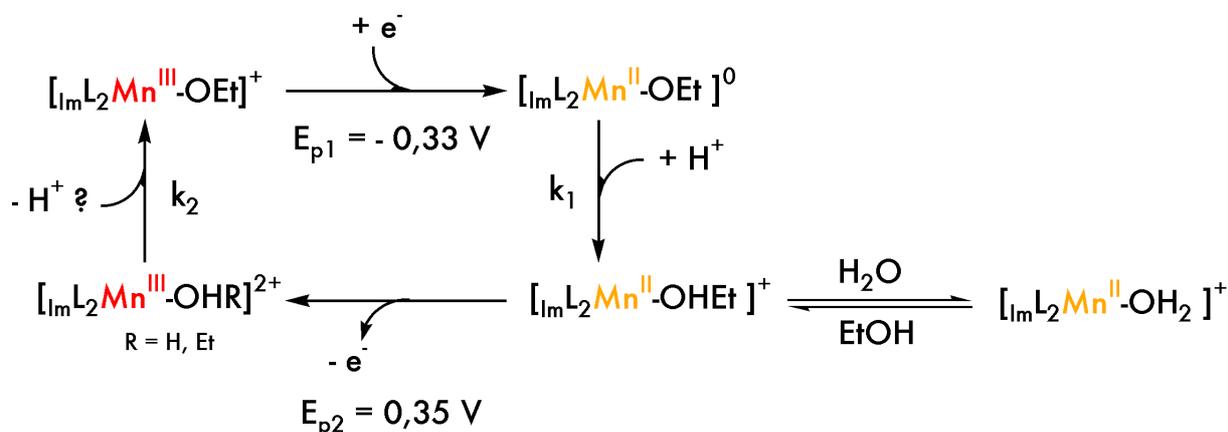


Schéma 5.6 Mécanisme ECE proposé lors de la réduction électrochimique du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$

De nombreuses zones d'ombre demeurent sur ce schéma, notamment la stabilité de l'espèce $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OHR}]^{2+}$, dont les voltamogrammes n'indiquent pas clairement une reprotonation. Des études plus précises sur ce complexe nécessitent la rationalisation de la synthèse de ce complexe.

3.3 Comparaison des complexes $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$, $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$.

3.3.1 *Réaction avec le dioxygène*

Nous avons vu précédemment que les complexes transitoires $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ et $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]^+$ réagissent avec le dioxygène, tandis que le complexe isolé $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ est inerte. Les groupements *tert*butyles et imidazole ne gênant pas l'arrivée du dioxygène au métal, la seule piste quant à l'absence de réactivité du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ réside donc dans la fonction imidazole. Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, celle-ci est capable de réaliser des liaisons hydrogène avec des atomes voisins. La formation d'un cycle à 6 chaînons favorise la formation d'une liaison avec la fonction phénol. Selon ce principe, un des doublets de la fonction phénolate peut former une liaison hydrogène avec le proton de la fonction imidazole. Cette interaction conduirait à l'affaiblissement du transfert de charge du ligand phénolate vers le manganèse, conduisant ainsi à l'augmentation du potentiel d'oxydation du métal. Cette hypothèse expliquerait l'absence de réactivité avec le dioxygène par sphère externe. Cette interaction pourrait également avoir pour effet de stabiliser la coordination de la molécule d'eau sur l'ion manganèse, ce qui éviterait, dans ce cas, la réaction avec le dioxygène par sphère interne. A cela s'ajoute le plus faible effet donneur de l'imidazole par rapport au *tert*butyle.

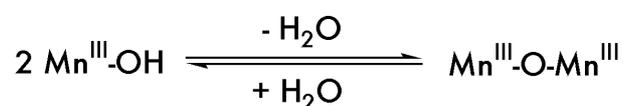
3.3.2 *Mécanismes de réaction avec le dioxygène*

La formation des complexes $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$, $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ (et plus généralement des complexes $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$) à partir de leurs analogues de manganèse(II) et du dioxygène peut être envisagée selon deux mécanismes de sphère interne similaires. Les deux premières étapes de ces mécanismes sont communes, elles ont été décrites dans le paragraphe 1.2 du chapitre 2. Il s'agit (i) de la réaction d'un équivalent de dioxygène avec deux équivalents de complexe de manganèse(II) pour former une espèce

dinucléaire à pont peroxy $\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{O}-\text{O})-\text{Mn}^{\text{III}}$ et (ii) de la formation de deux espèces $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}$ par rupture homolytique. Ces dernières peuvent réagir selon deux voies différentes :

- Réaction rédox de condensation entre un complexe $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ et un complexe Mn^{II} pour former un complexe $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{III}}$.
- Réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène avec le solvant ou un ligand et formation de deux complexes $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}$.

D'une manière générale, les formes mononucléaire $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}$ et dinucléaire $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{III}}$ peuvent être considérées en équilibre selon l'équation 1. La présence de liaisons hydrogène, de groupes encombrants ou d'effets électroniques déplace cet équilibre, dans un sens ou dans l'autre.



Équation 1

Bien que nous n'ayons aucune preuve expérimentale de cet équilibre, celui-ci permet d'expliquer un certain nombre d'observations de la littérature,^{18,26,27} ainsi que le comportement d'un certain nombre de systèmes présentés dans ce manuscrit. Un schéma faisant intervenir cet équilibre a été proposé au chapitre précédent (paragraphe 2.4.2) ; dans ce cas précis, il permet également d'expliquer la formation d'un complexe mononucléaire $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}$ à partir d'un complexe $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{III}}$ avec une inversion de configuration du ligand. Il conviendrait de réaliser une série plus large de ligands, comportant invariablement le groupe *tert*butyle en position *ortho* mais dont la position *para* serait substituée par différents groupements électroattracteur/donneur. Une telle série permettrait de différencier les effets électroniques des effets stériques et ainsi de vérifier l'équilibre proposé ci-dessus.

Finalement, la réaction avec le dioxygène observée dans le cas du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}-\text{OEt}]\text{BPh}_4$ peut raisonnablement être attribuée au caractère réducteur des anions BPh_4^- . En effet, il a été montré dans notre laboratoire que ces contre-ions permettaient l'activation du dioxygène par un complexe de fer(II) en présence de protons.^{28,29} Nous favorisons dans ce cas une réaction avec le dioxygène par sphère externe.

3.3.3 Formes mononucléaires versus dinucléaires

Le Tableau 5.3 rassemble les distances de liaison Mn-Oxoxygène et les potentiels de première réduction pour les complexes $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{H}_2\text{L}_2}]^{2+}$, $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$ et

$[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$. Ces données fournissent des renseignements thermodynamiques sur le déplacement de l'équation 1 vers une espèce mononucléaire ou dinucléaire.

Tableau 5.3 Comparaison des distances Mn-Oexogène (Å) et des potentiels d'oxydation et de réduction (en V vs SCE) des complexes $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$, $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$.

Complexe	Substituants R et R'	Distance Mn-O _{exogène}	E _{pred}	E _{pox}
$[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$	H, H	1,758	-0,69	1,00
$[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$	tBu, Im	1,815	-0,33	> 0,85**
$[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$	tBu, tBu	1,867 ; 1,953*	-0,55	0,75

* Distance Mn-O_{OH} en l'absence de liaison H.

** Potentiel d'oxydation des contre-ions BPh₄⁻

Les distances de liaison Mn-O suivent une tendance nette : la substitution de la fonction phénolate par des groupements de plus en plus électrodonneurs (2 tBu > tBu, Im > 2 H) conduit à un allongement de la liaison Mn-O. Ceci se traduit par une densité électronique plus élevée sur le manganèse, accentuée dans le cas du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ par la présence d'une liaison hydrogène entre le ligand hydroxyde et un contre-ion perchlorate. Cette densité électronique accrue a pour effet d'augmenter la basicité du ligand hydroxyle et ainsi éviter la condensation de deux monomères (équation 1 déplacée vers la droite). L'augmentation de la densité électronique sur le manganèse se traduit également par l'abaissement du potentiel d'oxydation du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ par rapport aux complexes $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]^+$ et $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$. Le potentiel de réduction du complexe $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{HL}_2]^{2+}$ est inférieur à ceux des deux complexes précédents, bien qu'il soit doublement chargé. Ce bas potentiel peut être attribué à la présence de deux ions manganèse dans le complexe.

La gêne stérique occasionnée par les substituants en position 2 de la fonction phénol doit également être prise en compte pour la formation de complexes dinucléaires.

La Figure 5.6 présente les spectres UV-Visible des complexes

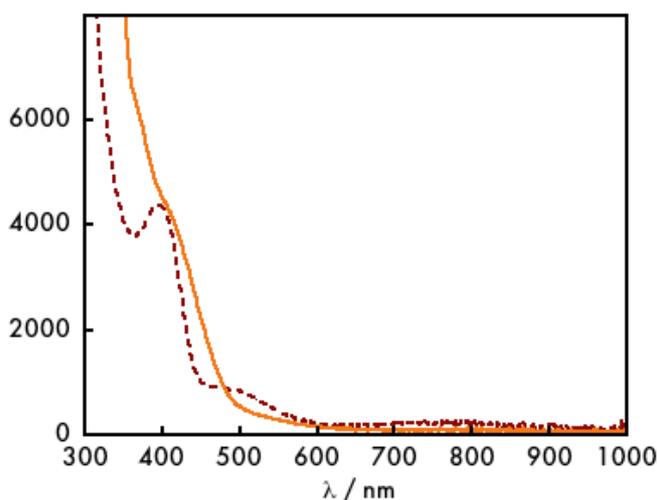


Figure 5.6 Spectres UV-Visible des complexes $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ (tirets) et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$ (plein). MeCN, C = 1 mM.

$[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$ enregistrés dans l'acétonitrile. Les deux complexes présentent une transition d'intensité similaire ($4350 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 400 nm, laquelle est également présente sous la forme d'un épaulement dans le complexe $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ (400 nm, $4800 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). La transition de faible intensité ($850 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) observée à 500 nm pour le complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ est également observée dans le cas du dimère à pont mono- μ -oxo (500 nm, $1000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), mais elle est absente du spectre du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$. Une très faible transition ($250 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est également observée à 780 nm pour le complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$, laquelle est attribuée à des transitions d-d du manganèse(III).

3.4 Synthèse du complexe $[\text{ImL}_2\text{Zn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$

Afin de connaître le potentiel d'oxydation de la fonction phénol du ligand ImL_2H coordonnée à un métal non-électroactif, nous avons synthétisé le complexe $[\text{ImL}_2\text{Zn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$. Il est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement d'environ 40%. La Figure 5.7 présente un voltamogramme enregistré dans l'acétonitrile à 20°C. Deux processus d'oxydation irréversibles sont observés à 0,83 et 1,0 V vs SCE. L'abaissement de la température jusque -40°C n'améliore pas la

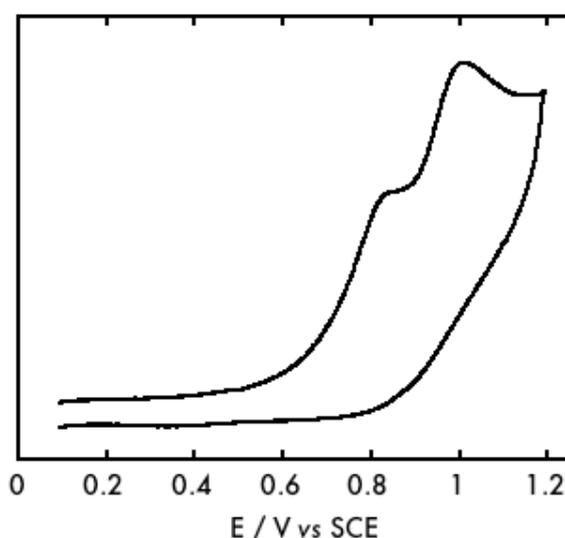


Figure 5.7 Voltamogramme du complexe $[\text{ImL}_2\text{Zn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$. 20°C, MecN, 2mM, 0,2 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

réversibilité de ces vagues et l'ajout d'eau ne les modifie pas non plus. Par analogie à la littérature, le premier processus est attribué à la formation d'un radical phénoxy coordonné au zinc,^{30,31} tandis que le second pourrait correspondre à l'oxydation de la fonction imidazole.

4. Activation de la molécule d'eau par les complexes $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$

4.1 Oxydation électrochimique du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$

4.1.1 Voltamétrie cyclique et oxydation électrochimique

Les voltamogrammes enregistrés à 20°C dans l'acétonitrile avant et après électrolyse sont représentés sur la Figure 5.8. Comme nous l'avons rapidement décrit au paragraphe 3.2, le voltamogramme avant électrolyse présente une vague quasi-réversible ($\Delta E_p = 90$ mV) en oxydation à $E_{1/2} = 0,70$ V, que nous attribuons au couple $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+ / [\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}]^{2+}$. On remarque la présence d'une vague retour (vague 2') de très faible intensité à 0,52 V. Nous avons remarqué la disparition de la vague 2' lorsque la vitesse de balayage est augmentée (1 V/s). Cette observation suggère un équilibre ou un processus chimique au-delà de la vague 1. L'étude plus poussée de cette vague en fonction de la vitesse de balayage et de la température sont actuellement en cours. La voltamétrie cyclique a également révélé la présence d'une impureté dans la poudre du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$, que nous avons attribuée à une espèce dinucléaire $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$. Cette espèce s'oxydant à un potentiel supérieur au complexe étudié, elle ne devrait pas interférer avec les espèces formées lors de l'électrolyse. Elle est estimée d'après l'intensité des vagues à environ 10 % en manganèse.

Une électrolyse préparative a été réalisée à 0,8 V à -40°C sur le complexe dans l'acétonitrile en l'absence de base. La présence de l'impureté nous empêche d'utiliser les données coulométriques avec précision, mais il semblerait qu'un seul électron ait été

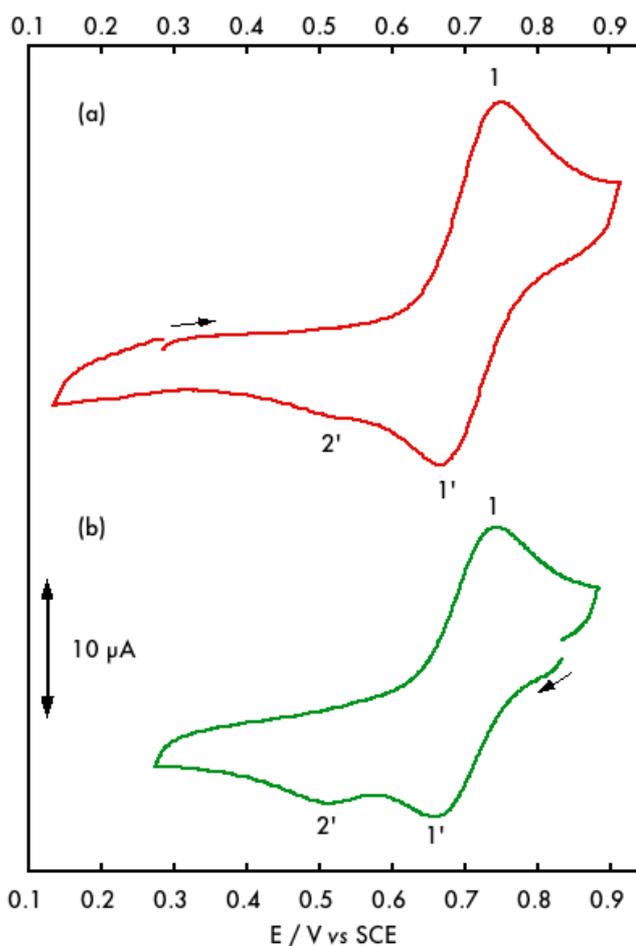


Figure 5.8 Voltamogrammes du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ avant (a) et après (b) électrolyse à 0,8 V. MeCN, C = 2 mM, 0,1 M TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s.

transféré. Le voltamogramme obtenu après électrolyse n'est présenté sur la Figure 5.8 qu'après retour à température ambiante. En effet, le signal obtenu à -40°C est difficilement interprétable tant que les voltamogrammes avant électrolyse n'auront pas été mieux étudiés. Par ailleurs, nous avons pu observer que le spectre UV-Vis de l'espèce formée lors de l'électrolyse ne varie que très peu lors du retour à la température ambiante (*vide infra*). Le voltamogramme de la solution d'électrolyse enregistré à 20°C présente deux processus de réduction, correspondant aux vagues **1'** et **2'**. L'intensité de la vague **1'** est supérieure à celle de la vague **2'**, ce qui suggère la formation majoritaire de l'espèce $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}]^{2+}$. Deux hypothèses sont envisageables pour l'attribution de la vague **2'** :

- La réduction de l'espèce mononucléaire $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ générée par la déprotonation du ligand hydroxo.
- La réduction d'une espèce dinucléaire $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}$, générée par condensation de deux unités $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}$ mononucléaires et perte d'une molécule d'eau (de manière similaire à l'équation 1 présentée au paragraphe 3.3.2 de ce chapitre).

La différence de potentiel entre les vagues **1'** et **2'** est de 150 mV, ce qui est relativement faible pour la perte d'un proton par le ligand hydroxo, mais encore une fois, les données dans la littérature sont trop rares pour permettre une attribution définitive.

4.1.2 Spectroscopiques UV-Visible et RPE

Le spectre RPE enregistré en mode perpendiculaire à 4 K sur la solution d'électrolyse est présenté sur la Figure 5.9 (b). Il présente une transition principale à $g = 4$, ainsi qu'une transition à $g = 2$. La transition à bas champ est accompagnée d'un épaulement à plus bas champ, qui rappelle la transition observée à $g = 6$ dans le cas du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ présenté au chapitre précédent. La transition à $g = 2$ contient très probablement une contribution de l'ion manganèse(II) libre en plus de celle du complexe de manganèse(IV). En particulier, le profil hyperfin observé correspond à celui du manganèse(II). Le profil général de ce spectre correspond bien à celui d'un complexe de manganèse(IV) mononucléaire. Bien que ce spectre soit moins bien défini que celui présenté au chapitre précédent (en particulier, les transitions hyperfines du manganèse(IV) ne sont pas visibles), il est comparable à ceux rapportés dans la littérature pour le complexe $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Cl}]^{2+}$,²⁴ ainsi que pour des complexes $\text{SalenMn}^{\text{IV}}$.^{32,25} Des spectres d'une meilleure qualité devraient pouvoir être obtenus en

augmentant la concentration et en changeant de solvant. En effet, le méthanol est réputé générer des meilleurs spectres pour les systèmes de type salen-manganèse.²⁵

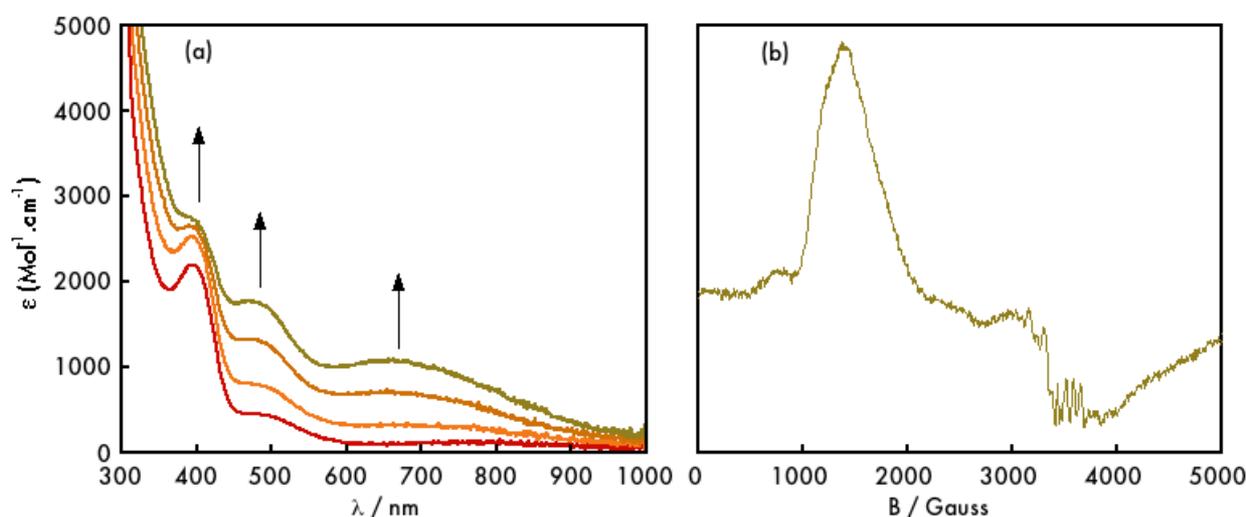


Figure 5.9 Evolution du spectre UV-Visible du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$ lors de l'électrolyse à 0,5 V (a) et spectre RPE enregistré en mode perpendiculaire à 4 K sur la solution d'électrolyse (b). $\nu = 9,61 \text{ GHz}$, Power = 32 mW. MeCN, C = 2mM, 0,1 M NaClO₄.

L'évolution du spectre UV-Visible de la solution lors de l'électrolyse est présentée sur la Figure 5.9 (a). Les transitions à 400 et 370 nm déjà présentes dans le complexe de manganèse(III) augmentent lors de l'électrolyse (2750 et 1760 mol⁻¹.cm⁻¹, respectivement), tandis qu'une nouvelle transition apparaît à 667 nm (1065 mol⁻¹.cm⁻¹). Des transitions similaires sont observées pour le complexe $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Cl}]^{2+}$ à 690 nm (2000 mol⁻¹.cm⁻¹)²⁴, ainsi que pour le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ à 620 nm (1520 mol⁻¹.cm⁻¹) (chapitre précédent, paragraphe 3.2.2). Les analogies entre ces complexes et d'autres exemples de la littérature^{33,34} permettent d'attribuer cette transition à un transfert de charge de la fonction phénolate vers l'ion manganèse(IV).

Ces différentes données spectroscopiques démontrent la nature mononucléaire du complexe généré par électrolyse. Par ailleurs, l'observation majoritaire de la vague **1'** en voltamétrie cyclique après électrolyse suggère la formation du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}]^{2+}$ comme produit principal de l'électrolyse.

4.1.3 Discussion

Nous avons présenté dans ce paragraphe un certain nombre de données démontrant la formation d'une espèce mononucléaire de manganèse(IV), par oxydation électrochimique du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]^+$. Bien que nous n'ayons pas déterminé l'origine du ligand hydroxo

dans le complexe de manganèse(III) et que le complexe de manganèse(IV) nécessite des études plus poussées, la formation de ce complexe est un résultat très enrichissant pour notre projet de recherche. Si ce résultat se confirme, il serait un des rares exemples de complexes mononucléaires de manganèse(IV)-hydroxo.^{32,35} Les effets électroniques et/ou stériques introduit dans le ligand $t\text{BuL}_2$ par les groupes *ter*tbutyles permettent la stabilisation des formes mononucléaires $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$ et $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}$, à *température ambiante*. La stabilité de ces espèces nous ouvre de larges perspectives concernant l'étude des transferts couplés protons/électrons sur un complexe de manganèse à haut degré d'oxydation.

4.2 Oxydation électrochimique du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$

4.2.1 Voltamétrie cyclique et oxydation électrochimique

Les voltamogrammes du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$ dans l'acétonitrile sont présentés en haut de la Figure 5.10. Ils présentent une vague d'oxydation quasi-réversible ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) à $E^{1/2}_1 = 0,22 \text{ V}$ (vague 1/1'), ainsi qu'une vague irréversible à $E_{p_2} = 1,00 \text{ V}$ (vague 2). Les potentiels ainsi que l'allure de ces vagues sont identiques lorsque les voltamogrammes sont enregistrés dans un mélange acétonitrile/eau (98:2). Par comparaison au voltamogramme de l'analogue de zinc(II), le premier processus est attribué au couple $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+ / [\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ plutôt qu'à la formation d'un radical phénoxyyle. Le second processus est attribué à l'oxydation à un électron de l'espèce $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$. On remarque une vague de faible intensité (vague 3') à $E_{p_{3'}} = 0,36 \text{ V}$ lors du

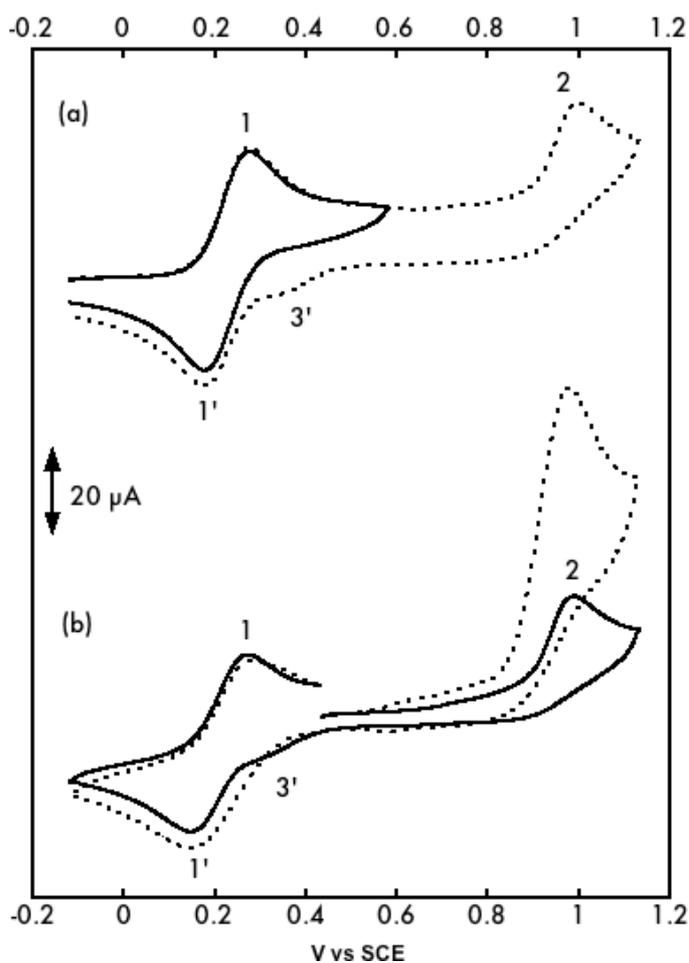


Figure 5.10 Voltamogrammes cycliques du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ avant (a) et après (b) électrolyse à $0,4 \text{ V vs SCE}$. *MecN*, 2mM , $0,2 \text{ M}$. TBAP, carbone vitreux, 100 mV/s .

scan retour de la vague **2**. L'irréversibilité de la vague **2** ainsi que la présence de la vague **3'** suggère un processus de type ECE.

Une électrolyse préparative a été réalisée à 20°C à 0,5 V en l'absence de base. La coulométrie indique le transfert d'un électron par ion manganèse et les voltammogrammes obtenus après électrolyse sont représentés sur la Figure 5.10 (b). On observe les mêmes processus redox qu'avant électrolyse (vagues **1/1'** et **2**) ce qui démontre la stabilité de l'espèce $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ à l'échelle de temps de l'électrolyse préparative. L'ajout d'un équivalent de base (lutidine) à la solution conduit à une augmentation d'intensité de la vague **2**. Cette observation correspond à l'implication de proton(s) dans le processus chimique ayant lieu au-delà de 1 V. Au contraire, la vague **1/1'** n'est aucunement modifiée, ce qui suggère soit qu'aucun proton n'est impliqué dans ce processus, soit que la lutidine n'est pas assez basique pour avoir un effet sur le processus à l'œuvre. L'étude de cette vague en utilisant une base plus forte ou des vitesses de balayage plus élevées devrait permettre de mettre en évidence l'implication d'un proton dans ce processus redox. Les mêmes résultats sont obtenus lorsque l'électrolyse est réalisée dans un mélange acétonitrile/eau (98:2) ou en présence d'un équivalent de lutidine.

4.2.2 Spectroscopies UV-Visible et RPE du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$

La Figure 5.11 (a et b) représente l'évolution du spectre UV-Visible de la solution du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ lors de l'électrolyse à 0,5 V.

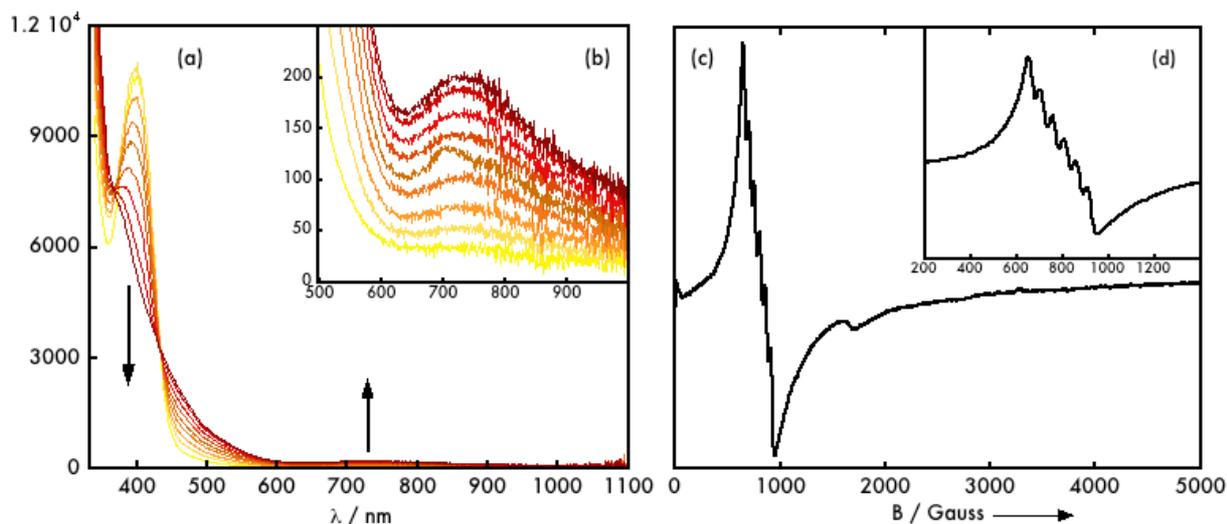


Figure 5.11 Evolution du spectre UV-Visible du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ lors de l'électrolyse à 0,5 V (a), (b). Spectre RPE en mode parallèle à 5 K du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ (c), (d).

La présence de plusieurs points isosbestiques indique qu'il s'agit d'un simple transfert d'électron. La diminution de la bande à 400 nm lors de l'oxydation suggère l'attribution de cette transition à des transferts de charge du métal vers le ligand (MLCT). Une modification similaire est observée lors de l'oxydation électrochimique à un électron du complexe $[\text{H}_2\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}]$.²⁴ La fonction imine étant π -acceptrice, nous proposons pour la transition à 400 nm un transfert de charge de l'ion manganèse(II) vers les orbitales π^* de la fonction imine. Une bande de faible intensité ($\epsilon = 205 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) apparaît à 725 nm lors de l'oxydation du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$. Elle est attribuée à des transitions $d \rightarrow d$ de l'ion manganèse(III).

Le spectre RPE enregistré en mode parallèle à 5K sur la solution d'électrolyse du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ est présenté sur la Figure 5.11 (c et d). Il présente un signal à $g = 8$, modulé par six raies hyperfines espacées de 55 Gauss. Ce type de signal est caractéristique de complexes mononucléaires de manganèse(III).²³⁻²⁵ Notons que les complexes salenMn(III) présentent un signal similaire en RPE mode parallèle.²⁵ Ces observations spectroscopiques indiquent la formation d'un complexe mononucléaire formulé $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ dont la sphère de coordination est identique à celle de son analogue de manganèse(II).

Nous ne possédons à ce stade toujours aucune information sur la coordination d'une molécule d'eau au manganèse. Des expériences de spectrométrie de masse en mode électrospray devrait permettre de déterminer si la coordination a lieu en solution. Toutefois, nous avons vu au chapitre précédent que l'eau résiduelle de l'acétonitrile avait une forte affinité pour le manganèse, particulièrement au d.o. +III. Nous avons supposé le même phénomène pour le présent système et procédé à une électrolyse préparative à 1 V à -40°C pour générer le complexe de manganèse(IV).

4.2.3 Préparation électrochimique du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{IV}}\text{ImL}_2]^{2+}$

Au vu de la Figure 5.10 (b), nous avons proposé que l'oxydation du complexe électrogénéré $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ soit suivi d'une réaction chimique. L'électrolyse préparative réalisée à 1 V sur la solution de $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$ confirme cette hypothèse. En effet, la spectroscopie RPE est éloquent quant à la nature de l'espèce formée. La Figure 5.12 présente le spectre RPE enregistré en mode perpendiculaire à 10 K sur un échantillon de la solution d'électrolyse à 1 V du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$.

Le signal est centré à $g = 2$ et modulé par 18 raies hyperfines. Ce signal est caractéristique d'un complexe dinucléaire à valence mixte $Mn^{III}-O-Mn^{IV}$ ^{36,18} et peut être rigoureusement superposé au signal obtenu pour le complexe $[_{lm}L_2Mn^{III}-O-Mn^{IV}_{lm}L_2]^{3+}$ ¹⁸. A partir de ce résultat, nous pouvons formuler l'hypothèse d'une espèce Mn^{IV} -oxo mononucléaire générée à l'électrode au-delà de 1 V. Celle-ci réagirait très

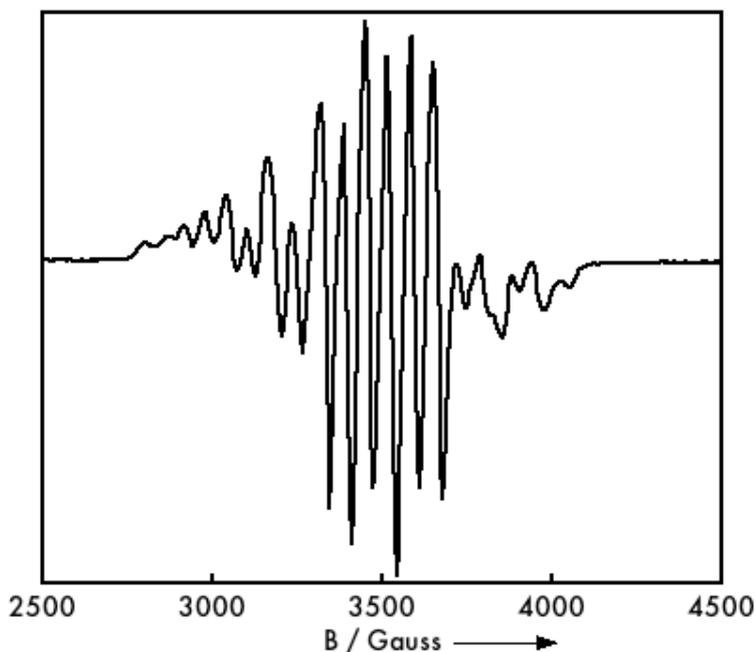
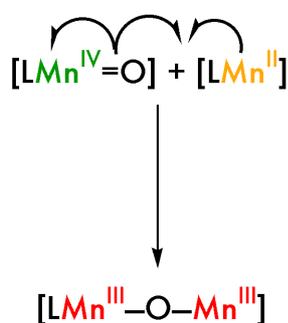


Figure 5.12 Spectre RPE mode perpendiculaire à 100K du complexe $[_{lm}L_2Mn^{III}-O-Mn^{IV}_{lm}L_2]^{3+}$ généré après électrolyse à 1V du complexe $[_{lm}L_2Mn^{III}]^{2+}$. MeCN, C = 2 mM, 80 K, Power = 3,2 mW, Att. = 20 db, Mod. Amp. = 25 G.

rapidement avec son parent $[_{lm}L_2Mn^{III}]^{2+}$ pour former l'espèce à valence mixte observée par RPE. Bien que nous n'ayons pas de preuve directe de la formation d'un complexe mononucléaire Mn^{IV} -oxo, la présence du pont oxo présuppose son existence transitoire. Ce mécanisme est comparable à celui de la formation des complexes $Mn^{III}-O-Mn^{III}$ lors de l'activation du dioxygène, à ceci près que la réaction de couplage n'implique pas de processus rédox. Le Schéma 5.7 décrit les mécanismes proposés pour la formation des espèces dinucléaires à pont mono- μ -oxo $Mn^{III}-O-Mn^{III}$ et $Mn^{IV}-O-Mn^{III}$.

(a) Condensation "redox"



(b) Condensation "acide-base"

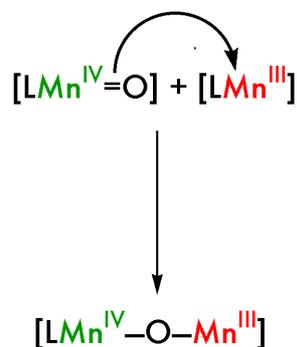


Schéma 5.7 Comparaison des mécanismes de réaction d'un complexe $Mn^{IV}=O$ généré (a) par activation du dioxygène par un complexe de manganèse(II) et (b) par oxydation électrochimique d'un complexe de manganèse(III).

La formation quantitative du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}\text{ImL}_2]^{3+}$ implique le transfert d'un électron pour deux ions manganèse. Or la coulométrie indique le transfert de deux électrons par ion manganèse. Cette observation indique que le complexe à valence mixte est une des espèces générées lors de l'électrolyse, les autres pouvant être le complexe dinucléaire $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}$ ou encore des produits d'auto-oxydation du ligand. La voltamétrie après électrolyse présente de nombreuses vagues en réduction qu'il n'est pas possible d'attribuer correctement au regard des voltamogrammes enregistrés avant électrolyse.

Des cristaux bruns se sont formés lors de l'évaporation à l'air de la solution d'électrolyse. Leur structure obtenue par diffraction des rayons X est présentée sur la Figure 5.13. Il s'agit d'un complexe dinucléaire, dont les deux unités Mn^{III} sont pontées par un unique pont oxo. Le groupement imidazole de chacun des ligands a été endommagé, de telle manière qu'il ne subsiste plus en position 2 de la fonction phénolate qu'un groupement amidine. Cette modification du ligand, ainsi que la réduction d'un des centres manganèse par rapport à l'espèce caractérisée en solution à -40°C suggère une réaction rédox d'auto-oxydation, probablement lors de l'électrolyse. Toutefois, l'arrangement des groupements amidine quasiment orthogonal au plan formé par le cycle phénolique suggère la possibilité d'une forme dinucléaire comportant les fonctions imidazole intactes. La dégradation du ligand interviendrait dans un second temps, éventuellement lors du retour à température ambiante de la solution d'électrolyse.

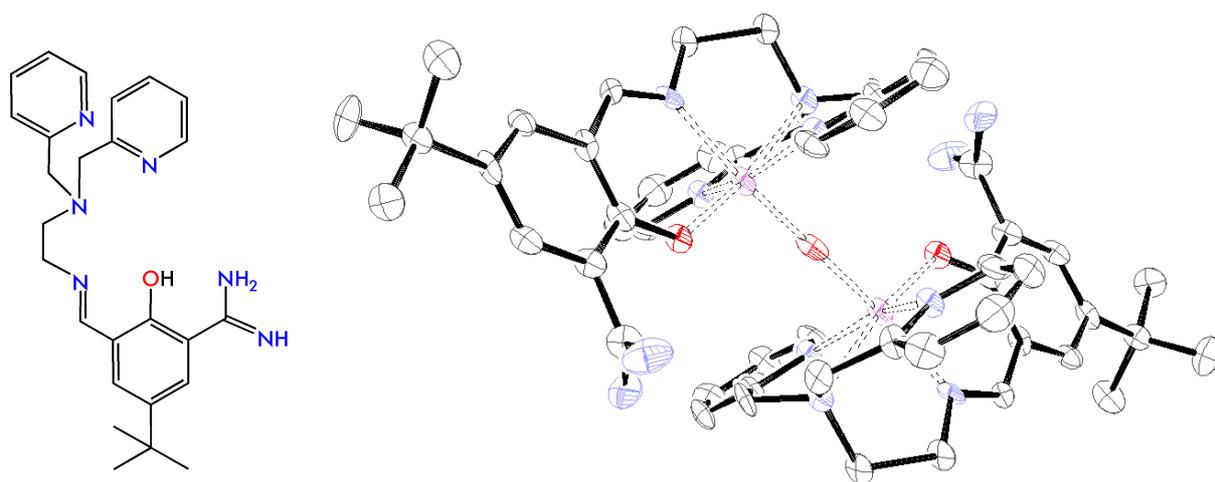


Figure 5.13 Schéma du ligand modifié ImL_2H (à droite) et Diagramme ORTEP du cation $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{ImL}_2]^{2+}$ (à gauche). Les ellipsoïdes sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène des ligands omis par soucis de clarté. Mn: violet, O: rouge, N: bleu, C: noir, H: Gris.

L'obtention de l'espèce dinucléaire à valence mixte lors de l'électrolyse va à l'encontre de nos projets de synthèse de complexes mononucléaires. Cependant, la structure obtenue après électrolyse nous fournit de précieux renseignements pour améliorer les systèmes étudiés. Le premier point est la fragilité des groupements 4,5-biphényl-imidazole, lesquels se sont montrés sensibles à l'oxydation. Le second point, plus important, est l'obtention d'une espèce dinucléaire à pont mono- μ -oxo bien que la fonction phénolate du ligand soit substituée en position 2. D'un point de vue stérique, les groupements amidine ne sont pas beaucoup moins encombrants que les groupements *tert*butyles. Ils ne sont impliqués dans aucune liaison hydrogène susceptible de stabiliser la forme dinucléaire. Cependant, ils constituent des groupes électroattracteurs, tandis que les *tert*butyles sont électrodonneurs. Il semblerait que nous touchions ici à un point crucial de cette famille de ligand (et potentiellement de la chimie de l'eau coordonnée au manganèse), à savoir la dépendance de la nucléarité vis-à-vis de l'effet électronique d'un unique substituant du ligand. Dans le cas du complexe $[\text{Im} \cdot \text{LMn}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Im}} \cdot \text{L}]^{2+}$, les fonctions amidines diminuent la densité électronique du manganèse, ce qui augmente l'acidité de l'atome d'oxygène exogène et déplace l'équation 1 vers la forme dinucléaire. Dans le cas du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}} - \text{OH}]^+$, l'effet électrodonneur des groupements *tert*butyles augmente la densité électronique sur le manganèse, diminuant l'acidité de l'atome d'oxygène et déplaçant l'équation 1 vers la formation de l'espèce mononucléaire. A ces effets s'ajoute la taille légèrement supérieure des groupes *tert*butyle par rapport aux groupes amidines.

5. Conclusion et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse de deux nouveaux membres d'une famille de ligands pentadentes, tBuL_2H et ImL_2H . Par rapport au ligand HL_2H , la position 4 de la fonction phénol a été substituée par un groupement *tert*butyle pour ces deux ligands. La position 2 a été substituée par un groupement *tert*butyle dans le cas du ligand tBuL_2H et par un groupement (4,5-biphényl)-imidazole pour le ligand ImL_2H .

A partir du ligand tBuL_2H , nous avons synthétisé le complexe $[\text{tBuMn}^{\text{III}} - \text{OH}]\text{ClO}_4$, lequel se forme lors de la réaction du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ avec le dioxygène de l'air. La formation de ce complexe a été comparée à celle du complexe $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Mn}^{\text{III}}_{\text{HL}_2}](\text{ClO}_4)_2$, obtenu dans les mêmes conditions à partir du ligand non-substitué HL_2H . A partir du ligand ImL_2H , nous avons synthétisé le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$, lequel est inerte vis-à-vis du dioxygène de

l'air. Son analogue possédant des contre-ions BPh_4 forme le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OEt}]\text{BPh}_4$ par réaction avec le dioxygène.

La différence de réactivité avec le dioxygène de l'air entre les complexes $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$, $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]^+$ a été expliquée par les effets électroniques inductifs générés par les groupements substituant les fonctions phénol des ligands : les groupements les plus électrodonneurs favorisent la formation d'espèces mononucléaires, tandis que les groupements électroattracteurs favorisent la formation d'espèces dinucléaires. Bien que ces observations aient été faites dans le cadre de la réactivité de complexes de manganèse(II) avec le dioxygène, ces considérations sont tout à fait pertinentes vis-à-vis de l'acidité des molécules d'eau coordonnées à ces complexes. Par ailleurs, si la responsabilité du dioxygène lors de la formation des complexes $[\text{tBuMn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ et $[\text{HL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}_{\text{HL}_2}](\text{ClO}_4)_2$ est avérée, l'origine de l'atome d'oxygène coordonné n'a pas été établie. Il n'est pas exclu que celui-ci provienne d'une molécule d'eau (ou d'éthanol), tandis que le dioxygène ne serait qu'un oxydant (en particulier dans le cas du complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{BPh}_4$). Le(s) proton(s) générés par la formation de ligands oxygénés coordonnés au manganèse(III) faciliteraient la réduction du dioxygène.

Finalement, nous avons appliqué la méthode de préparation d'espèces métal-oxo par électrolyse préparative aux complexes $[\text{tBuLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ et $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$.

Le complexe $[\text{tBuLMn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$ présente une vague d'oxydation réversible dans l'acétonitrile à 0,77 V vs SCE. Une électrolyse préparative de ce complexe à -40°C en l'absence de base conduit à la formation d'un complexe mononucléaire de manganèse(IV). Les données électrochimiques et spectroscopiques (UV-Visible et RPE) préliminaires ne permettent pas encore de déterminer l'état de protonation de la molécule d'eau coordonnée. La formation de cette espèce, stable à température ambiante est en nette opposition à ce que nous avons observé au chapitre précédent. Bien que la nature de la liaison Mn-O du complexe $[\text{tBuMn}^{\text{IV}}\text{-OH}_x]^{(x+1)+}$ ne soit pas connue, sa stabilité démontre une nouvelle fois la possibilité de générer des espèces $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ par voie électrochimique pour des complexes possédant des ligands monoanioniques.

Le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$ peut être oxydé à un électron à 0,35 V pour fournir le complexe mononucléaire $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}]^{2+}$, lequel est stable à température ambiante en présence d'eau et/ou de dioxygène. Bien que nous n'ayons pu montrer la coordination d'une molécule d'eau au manganèse en solution, l'oxydation du complexe de manganèse(III) à 1,05 V fournit le complexe dinucléaire à valence mixte $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{IV}}_{\text{ImL}_2}]^{3+}$. La formation de ce

complexe dinucléaire en l'absence de dioxygène prouve l'existence d'un intermédiaire de type $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ dont l'atome d'oxygène provient de l'eau résiduelle de la solution d'électrolyse.

Bien que notre objectif principal – la formation d'un complexe $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ – ait été approché, il nous faut reconnaître que la modélisation de la seconde sphère de coordination des sites actifs n'a pas été aussi fructueuse. En effet, le complexe possédant le groupement imidazole ne permet pas l'obtention d'espèces mononucléaires de manganèse(IV), probablement du fait du trop faible effet électrodonneur de la fonction imidazole. Par ailleurs, ces fonctions se sont montrés peu résistantes face à l'oxydation, ce qui est un problème majeur dans notre cas.

La suite de ce travail peut se décliner selon plusieurs axes :

- Modification de la base : celle-ci doit être suffisamment basique sans modifier le potentiel rédox du manganèse. Une solution consisterait à éloigner la base, ou à la « découpler » de la fonction phénol en la liant par un carbone hybridé sp^3 .
- Modification de la fonction imine : ce groupement joue un rôle essentiel dans cette famille de ligands, car le comportement des complexes de manganèse qui en sont issus est différent de celui des complexes obtenus à partir de ligands *aminés* (tel que ceux du chapitre précédent). Nous supposons également que la présence de cette fonction π -acceptrice en *trans* du ligand exogène oxygéné dans le complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}_x]^{(\text{X}+1)+}$ soit en partie responsable de sa stabilité. Le remplacement de l'imine par un amide génèrerait un effet σ -donneur dont il serait très intéressant d'étudier l'effet sur le comportement du manganèse et du ligand exogène. Cette modification ne représente pas un effort intense, elle peut être réalisée par la condensation de l'acide-2,4-di-*tert*-butylsalicylique avec la N,N-diméthylpyridyl-éthanediamine.
- Couplage des espèces manganèse(IV)oxo. La formation d'espèces $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ transitoires (avec le complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}]\text{ClO}_4$) et stables (avec le complexe $[\text{tBuMn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$) suggère le couplage de ces unités afin de réaliser la formation de la liaison O-O. Le chapitre suivant décrit nos premières tentatives dans cette voie.

6. Références

- (1) Chang, C. J.; Chang, M. C. Y.; Damrauer, N. H.; Nocera, D. G., Proton-coupled electron transfer: a unifying mechanism for biological charge transport, amino acid radical initiation and propagation, and bond making/breaking reactions of water and oxygen, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 13-28.
- (2) Mayer, J. M.; Rhile, I. J., Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: stepwise vs. concerted pathways *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 51-58.
- (3) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Concerted Proton-Electron Transfer Reactions in Water. Are the Driving Force and Rate Constant Depending on pH When Water Acts as Proton Donor or Acceptor? , *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5870-5879.
- (4) Hammes-Schiffer, S., Theoretical Perspectives on Proton-Coupled Electron Transfer Reactions, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 273-281.
- (5) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Electrochemical and Homogeneous Proton-Coupled Electron Transfers: Concerted Pathways in the One-Electron Oxidation of a Phenol Coupled with an Intramolecular Amine-Driven Proton Transfer *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4552-4553.
- (6) Sjödin, M.; Irebo, T.; Utas, J. E.; Lind, J.; Merényi, G.; Akermark, B.; Hammarström, L., Kinetic Effects of Hydrogen Bonds on Proton-Coupled Electron Transfer from Phenols *J. Am. Chem. Soc.* **2006**.
- (7) Lachaud, F.; Quaranta, A.; Pellegrin, Y.; Dorlet, P.; Charlot, M.-F.; Un, S.; Leibl, W.; Aukauloo, A., A Biomimetic Model of the Electron Transfer between P680 and the TyrZ–His190 Pair of PSII, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 1560-1564.
- (8) Benisvy, L.; Bittl, R.; Bothe, E.; Garner, C. D.; McMaster, J.; Ross, S.; Teutloff, C.; Neese, F., Phenoxyl Radicals Hydrogen-Bonded to Imidazolium: Analogues of Tyrosyl DC of Photosystem II: High-Field EPR and DFT Studies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 5314-5317.
- (9) Mayer, J. M.; Rhile, I. J., One-Electron Oxidation of a Hydrogen-Bonded Phenol Occurs by Concerted Proton-Coupled Electron Transfer *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12718-12719.
- (10) Stubbe, J.; van der Donk, W. A., Protein Radicals in Enzyme Catalysis *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705-762.
- (11) Tommos, C.; Babcock, G. T., Oxygen Production in Nature: A Light-Driven Metalloradical Enzyme Process *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 18-25.
- (12) Hoganson, C. W.; Babcock, G. T., A Metalloradical Mechanism for the Generation of Oxygen from Water in Photosynthesis *Science* **1997**, *277*.
- (13) Caudle, M. T.; Pecoraro, V. L., Thermodynamic Viability of Hydrogen Atom Transfer from Water Coordinated to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3415-3416.
- (14) Hillier, W.; Wydrzynski, T., 18O-Water exchange in photosystem II: Substrate binding and intermediates of the water splitting cycle *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 306-317.
- (15) Kulik, L. V.; Epel, B.; Lubitz, W.; Messinger, J., Electronic Structure of the Mn₄OxCa Cluster in the S₀ and S₂ States of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Based on Pulse 55Mn-ENDOR and EPR Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13421-13435.
- (16) Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, J.; Wyatt R. ; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J., Structure and Redox Properties of the Water-Oxidation Catalyst [(bpy)₂(OH₂)RuORu(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855-3864.
- (17) Haddox, R. M.; Finklea, H. O., Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1694-1700.

- (18) Horner, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Charlot, M.-F.; Tchertanov, L.; Guilhem, J.; Mattioli, T. A.; Boussac, A.; Girerd, J. J., A New Manganese Dinuclear Complex with Phenolate Ligands and a Single Unsupported Oxo Bridge. Storage of Two Positive Charges within Less than 500 mV. Relevance to Photosynthesis *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1222-1232.
- (19) Lindoy, F. L.; Meehan, V. G.; Svenstrup, N., Mono- and Diformylation of 4-Substituted Phenols: A New Application of the Duff Reaction, *Synthesis* **1998**, 1029-1032.
- (20) Lachaud, F., Vers l'oxydation de l'eau en dihydrogène: complexes biomimétiques de la paire His 190/Tyr Z du Photosystème II; Systèmes à base de ruthénium et de métaux de la première série de transition, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2007**.
- (21) Müller, J.; Kikuchi, A.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Hildebrandt, P.; Ould-Moussa, L.; Wieghardt, K., Phenoxyl radical complexes of chromium(III), manganese(III), cobalt(III), and nickel(II) *Inorg. chim. acta* **2000**, *297*, 265-277.
- (22) Adam, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Goerdts, B.; Haselhorst, G.; Hildenbrand, K.; Sokolowski, A.; Steenken, S.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., Phenoxyl Radical Complexes of Gallium, Scandium, Iron and Manganese, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 308-319.
- (23) Groni, S.; Blain, G.; Guillot, R.; Policar, C.; Anxolabéhère-Mallart, E., Reactivity of Mn II with Superoxide. Evidence for a [MnIII(OO)]⁺ Unit by Low-Temperature Spectroscopies *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1951-1953.
- (24) Sabater, L.; Hureau, C.; Blain, G.; Guillot, R.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Aukauloo, A., Chemical and Electrochemical Behaviours of a New Phenolato-Bridged Complex [(L)MnIIMnII(L)]₂⁺. Pathways to Mononuclear Chlorido [(L)MnII/III/IVCl]0/1/2⁺ and Dinuclear Mono-•-Oxido [(L)MnIII(•-O)MnIII/IV(L)]₂^{+/3+} Species *Eur. J. Inorg. Chem* **2006**, 4324-4337.
- (25) Campbell, K. A.; Lashley, M. R.; Wyatt, J. K.; Nantz, M. H.; Britt, R. D., Dual-Mode EPR Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen-Catalyzed Epoxidation of cis-styrene, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710-5719.
- (26) Shirin, Z.; Young, V. G. J.; Borovik, A. S., Synthesis and structure of a MnIII(OH) complex generated from dioxygen *Chem. Commun.* **1997**, 1967-1968.
- (27) MacDonnell, F. M.; Fackler, N. L. P.; Stern, C.; O'Halloran, T. V., Air Oxidation of a Five-Coordinate Mn(II) Dimer to a High-Valent Oxomanganese(V) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431-7432.
- (28) Martinho, M.; Banse, F.; Sainton, J.; Philouze, C.; Guillot, R.; Blain, G.; Dorlet, P.; Lecomte, C.; Girerd, J. J., Fe(II) Mononuclear Complexes with a New Aminopyridyl Ligand Bearing a Pivaloylamido Arm. Preparation and Spectroscopic Characterizations of a Fe(III)-Hydroperoxo Complex with Oxygen and Nitrogen Donors *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1709-1717.
- (29) Martinho, M., Complexes de fer mononucléaires non-hémiques. Modèles de catalyseurs d'oxydation biologiques., *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2006**.
- (30) Benisvy, L.; Bill, E.; Blake, A. J.; Collison, D.; Davies, E. S.; Garner, C. D.; McArdle, G.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Rossa, S. H. K.; Wilsona, C., Phenoxyl radicals: H-bonded and coordinated to Cu(II) and Zn(II) *Dalton Trans.* **2006**, 258-267.
- (31) Sokolowski, A.; Müller, J.; Weyhermüller, T.; Schnepf, R.; Hildebrandt, P.; Hildenbrand, K.; Bothe, E.; Wieghardt, K., Phenoxyl Radical Complexes of Zinc(II) *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8889-8900.
- (32) Kurahashi, T.; Kikuchi, A.; Tosha, T.; Shiro, Y.; Kitagawa, T.; Fujii, H., Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups: Interconversion between MnIV-Phenolate and Mn(III)-Phenoxyl Radicals as an Origin for Unique Reactivity *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1674-1686.
- (33) Neves, A.; Erthal, S. M. D.; Vencato, I.; Ceccato, A. S.; Mascarenhas, Y. P.; Nascimento, O. R.; Hörner, M.; Batista, A. A., Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical and Spectroelectrochemical

Properties of the New Manganese(III) Complex [Mn(BBPEN)]⁺[PF₆⁻] [HzBBPEN = N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine] *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4749-4755.

(34) Kessissoglou, D. P.; Butler, W. M.; Pecoraro, V. L., Characterization of Mono- and Binuclear Manganese(II) Schiff Base Complexes with Metal-Disulfide Ligation *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 495-503.

(35) Yin, G.; McCormick, J. M.; Buchalova, M.; Danby, A. M.; Rodgers, K.; Day, V. W.; Smith, K.; Perkins, C. M.; Kitko, D.; Carter, J. D.; Scheper, W. M.; Busch, D. H., Synthesis, Characterization, and Solution Properties of a Novel Cross-Bridged Cyclam Manganese(IV) Complex Having Two Terminal Hydroxo Ligands *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8052-8061.

(36) Hureau, C.; Sabater, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Charlot, M.-F.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex [Mn₂(mL)₂]²⁺: Chemical and Electrochemical Access to a New Mono- μ -Oxo Dimanganese Core Unit *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1998-2010.

Chapitre 6 : Cas d'une double cavité monoanionique souple

1. Contexte

La réaction d'oxydation de l'eau est réalisée au sein de l'OEC par un assemblage de 4 ions manganèse et d'un ion calcium. Quatre électrons sont impliqués dans la réaction ainsi que deux molécules d'eau, très vraisemblablement coordonnées à 2 ions (manganèse ou calcium) différents.² Ces pré-requis ont orienté les recherches de catalyseurs d'oxydation de l'eau vers des molécules polynucléaires.³ Nous avons vu au chapitre 2 les principales réalisations dans ce domaine. Notre laboratoire s'est également impliqué dans la modélisation fonctionnelle du CDO, par le biais de systèmes dinucléaires de manganèse. Une des approches développées consiste à disposer deux ions manganèse en face-à-face. Le premier ligand synthétisé dans cette optique par Laurent Sabater^{4,1} est représenté sur la figure 6.1, à gauche. Il consiste en deux cavités formées par le ligand L₂H (présenté au chapitre 5) et liées via les groupes phénols par un espaceur de type naphthalène.

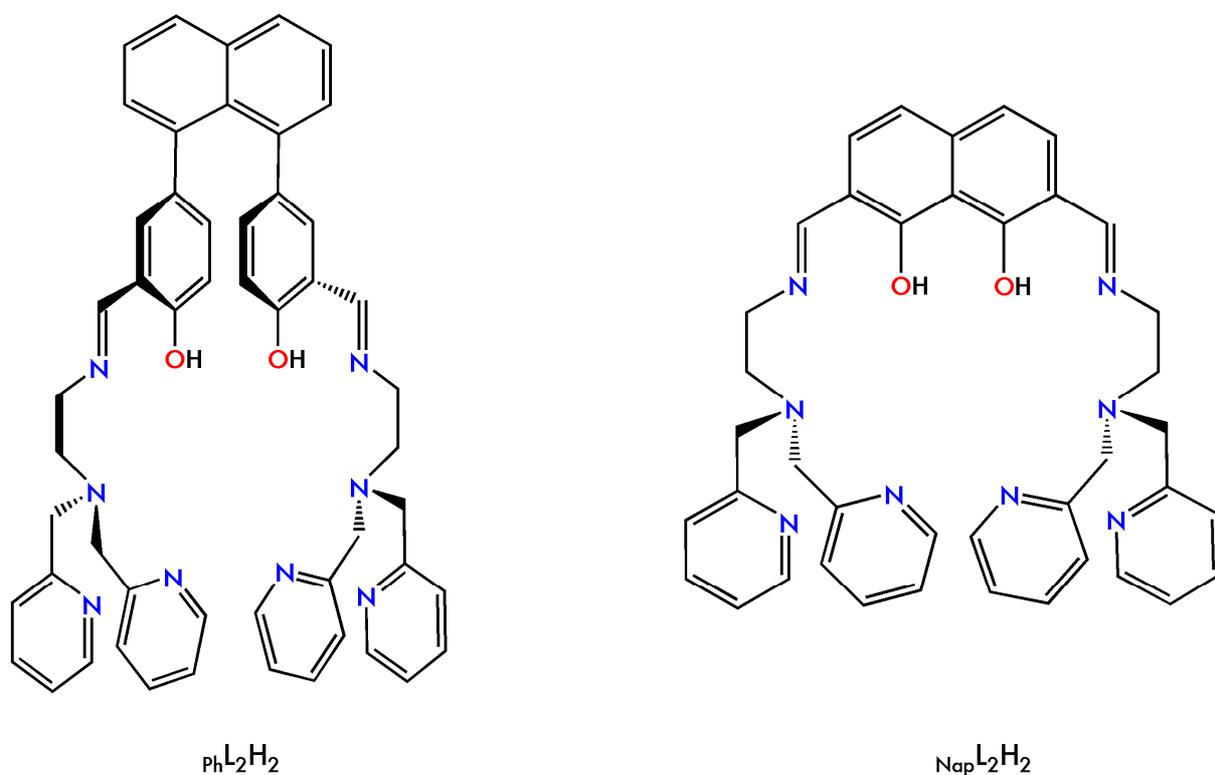


Figure 6.1 Représentation des ligands PhL_2H_2 et NapL_2H_2

La réaction d'un équivalent du ligand PhL_2H_2 avec deux équivalents de chlorure de manganèse(II) (MnCl_2) conduit à la formation d'un complexe dinucléaire $[\text{PhL}_2(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl})_2]^{2+}$,⁴ présenté sur la Figure 6.2. La formation de ce complexe implique l'oxydation de l'analogue de manganèse(II) transitoire $[\text{PhL}_2(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl})_2]$ par le dioxygène de l'air.

L'oxydation

électrochimique de ce complexe conduit à la condensation intermoléculaire de deux unités par un pont mono- μ -oxo.¹ La structure du complexe de manganèse(III) peut expliquer ce comportement. En effet, les ions chlorures coordonnés au manganèse pointent chacun dans des directions opposées, de telle sorte que l'ion manganèse est disposé à former un pont similaire à ceux observés avec le ligand L_2 .⁵ Cette disposition

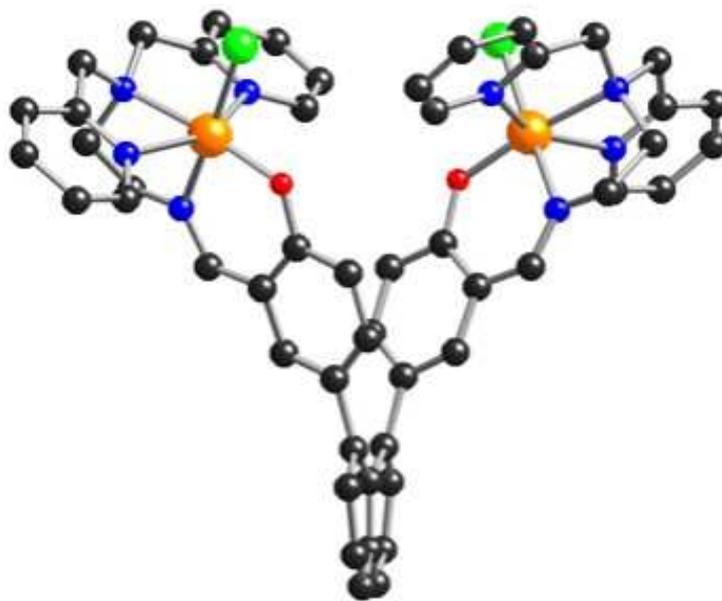


Figure 6.2 Structure obtenue par diffraction des rayons-X du complexe $[\text{PhL}_2(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl})_2]^{2+}$ obtenue par Laurent Sabater au cours de sa thèse.¹ Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. C: noir, N: bleu, O: rouge, Cl: vert, Mn: orange

s'explique par la libre rotation des cycles benzéniques vis-à-vis du groupe naphthalène et par la répulsion des ions chlorures vis-à-vis de leur semblable. Afin de palier à cette flexibilité et d'imposer une disposition en face-à-face aux ions manganèse, la structure doit être rendue rigide. Notre nouvelle cible, le ligand NapL_2H_2 est présentée sur la figure 6.2, à droite. Elle est également basée sur un châssis de type naphthalène, mais ici les fonctions hydroxyles sont directement fixées au bicyclic afin d'éviter toute possibilité de rotation. Nous décrirons dans ce court chapitre la synthèse de ce ligand, ainsi que nos tentatives de synthèse du complexe de manganèse(III) correspondant.

2. Synthèse du ligand $_{Nap}L_2H_2$

Le Schéma 6.1 décrit les étapes de la synthèse du ligand $_{Nap}L_2H_2$. Les conditions expérimentales précises peuvent être consultées en annexe 2.

L'élément clé de cette synthèse est le 1,8-dihydroxynaphtalène. Cette molécule permet la fonctionnalisation du naphthalène en positions *ortho* des groupes hydroxyles. Elle est obtenue par une oxydation de la naphtosultone dans une fondue alcaline (hydroxydes de potassium et de sodium) à 260°C.⁶ Le produit peut être obtenu sous forme cristalline par sublimation, mais il peut également être obtenu beaucoup plus rapidement avec une pureté suffisante par chromatographie sur silice.

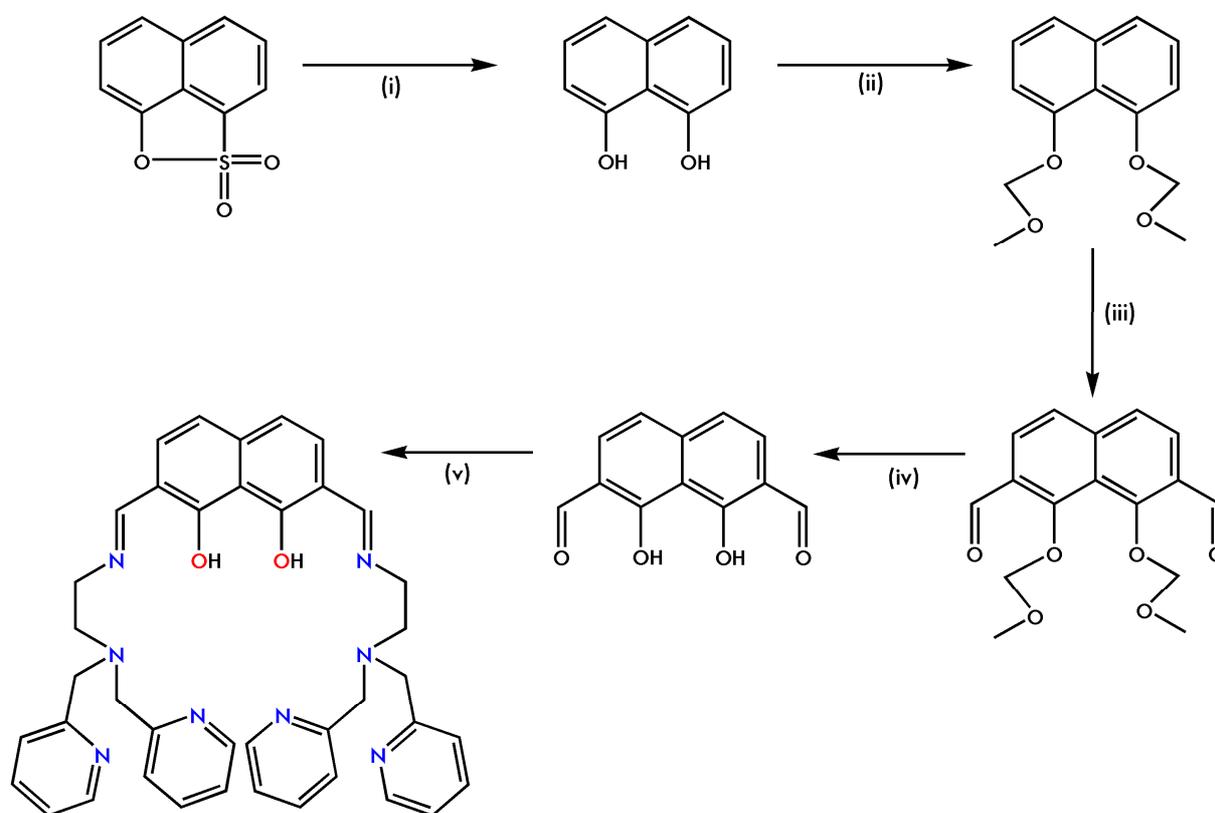


Schéma 6.1 Schéma de synthèse du ligand $_{Nap}L_2H_2$. (i) 1) KOH, NaOH, 260°C, 1h. 2) HCl_{dil.} (ii) 1) NaH, DMF/Et₂O, 0°C, 1h 2) MOMCl (6 éq.), 0°C, 1h (iii) 1) nBuLi (2,5 éq.), TMEDA (6 éq.) hexane, 0°C 2) DMF (6 éq.) 3) HCl_{dil.} (iv) HCl, ⁱPrOH, TA, (v) 2 éq. N,N-diméthylpyridine ethane-diamine, EtOH, RT.

Les fonctions hydroxyles peuvent être substituées par différents groupements protecteurs,⁶ le plus efficace pour l'étape ultérieure de formylation étant le méthoxyméthyle.⁷ Cette formylation est l'étape limitante de cette synthèse, les réactifs et la verrerie utilisée devant être strictement anhydres. L'ordre d'addition des réactifs est également capital : si le naphthalenediol est ajouté sur la solution de butyllithium, le di-lithien sera formé en majorité

(conduisant au dialdéhyde), tandis que la procédure inverse conduira principalement au mono-lithien (conduisant au monoaldéhyde). La séparation des deux produits est effectuée par chromatographie sur silice, puis par recristallisation. Le rendement de cette étape est le plus faible de la synthèse ; nous ne sommes parvenu qu'à 32 %, sans atteindre les 70 % rapportés dans la littérature.⁷ La dernière étape de déprotection des fonctions hydroxyles est quantitative.

Le rendement global de la synthèse du dialdéhyde est de 13,5 %. Cependant, celui-ci n'ayant été obtenu qu'en faibles quantités, la réaction de formation du ligand ${}_{\text{Nap}}\text{L}_2\text{H}_2$ n'a pas été réalisée. Nous avons préféré engager l'aldéhyde dans une synthèse template d'un complexe de manganèse.

3. Synthèse d'un complexe de manganèse(II)

20 mg de naphthalène-1,8-diol-2,7-dialdéhyde et deux équivalents de N,N-diméthylpyridine-N-éthanediamine sont mis en solution dans l'éthanol absolu. Le pH est ajusté à 4 et quelques gouttes de triéthylorthoformate sont ajoutées pour favoriser la formation de la fonction imine. Après un quart d'heure d'agitation, deux équivalents de triéthylamine (NEt_3), puis deux équivalents de chlorure de manganèse(II) (MnCl_2) sont ajoutés. La solution initialement orange s'assombrit et prend une teinte verte. Après une demi-heure d'agitation, un large excès d'éther est ajouté. Un précipité ocre se forme, que l'on isole par filtration.

La spectrométrie de masse indique la présence d'un mélange de produits. L'espèce majoritaire est un complexe mononucléaire comportant une unité $\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}$ et une fonction aldéhyde libre. Un second pic de plus faible intensité indique la formation du ligand ${}_{\text{Nap}}\text{L}_2\text{H}_2$, tandis que le complexe dinucléaire $[\text{}_{\text{Nap}}\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cl}]^+$ est obtenu en très faible quantité.

Les synthèses de type « template » réalisées avec les ligands $\text{R}_2\text{L}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{tBu}, \text{Im}$) ne posent généralement pas de problème. Les résultats préliminaires obtenus avec le ligand ${}_{\text{Nap}}\text{L}_2\text{H}_2$ indiquent une différence de comportement majeure lors des réactions de complexation. D'une part, la formation du complexe dinucléaire semble être défavorable et d'autre part, la réaction d'oxydation par le dioxygène n'a tout simplement pas lieu, puisqu'aucun complexe de manganèse(III) n'est détecté en spectrométrie de masse. La spectroscopie UV-visible confirme ce point par l'absence de transition au-delà de 450 nm. Si

le premier point peut s'expliquer par l'encombrement stérique généré par l'ion chlorure coordonné sur un des ions manganèse complexé, le deuxième point est plus surprenant. La réaction d'oxydation des ions manganèse dans le cas du ligand phL_2H_2 (décrit par Laurent Sabater) a très probablement lieu par sphère externe, puisque l'ion manganèse(II) ne présente aucune position libre ni aucun ligand facilement échangeable. Deux hypothèses peuvent être envisagées : soit la fusion des deux fonctions phénol dans le ligand napL_2H_2 entraîne une augmentation du potentiel rédox des ions manganèse(II), soit les conditions acido-basiques de la synthèse que nous avons réalisée ne permettent pas cette réaction.

Des résultats de cette synthèse, il est évident que la préparation du ligand napL_2H_2 doit être réalisée avant toute autre tentative de synthèse de complexe. L'impossibilité de réaliser une synthèse « template » à partir de ce ligand met en évidence une différence de comportement pour cette cavité ditopique par rapport à ses analogues RL_2H .

4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse d'un nouveau ligand ditopique, issu de la modification d'un ligand précédemment utilisé dans notre laboratoire. La synthèse des briques élémentaires a été réalisée, mais les premiers essais de synthèse « template » de complexes n'ont pas été concluants. La synthèse du ligand s'avère donc nécessaire. Des efforts dans cette direction devraient permettre la préparation de complexes de manganèse(II) et/ou (III) selon les voies de synthèse utilisées pour les analogues mononucléaires RL_2H décrites au chapitre précédent.

5. Références

- (1) Sabater, L., Synthèse et études physico-chimiques de complexes de manganèse modèles du centre de dégagement du dioxygène des plantes, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2005**.
- (2) Su, J.-H.; Lubitz, W.; Messinger, J., Probing Mode and Site of Substrate Water Binding to the Oxygen-Evolving Complex in the S2 State of Photosystem II by 17O-HYSCORE Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 786-787.
- (3) Yagi, M.; Kaneko, M., Molecular Catalysts for Water Oxidation, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21-35.
- (4) Sabater, L.; Guillot, R.; Aukauloo, A., Pillared salicylaldehyde derivatives as building blocks for the design of cofacial salen-type ligands *Tet. Lett.* **2005**, *46*, 2923-2926.

- (5) Sabater, L.; Hureau, C.; Blain, G.; Guillot, R.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Aukauloo, A., Chemical and Electrochemical Behaviours of a New Phenolato-Bridged Complex [(L)MnIIMnII(L)]²⁺. Pathways to Mononuclear Chlorido [(L)MnII/III/IVCl]^{0/1/2+} and Dinuclear Mono-•-Oxido [(L)MnIII(•-O)MnIII/IV(L)]^{2+/3+} Species *Eur. J. Inorg. Chem* **2006**, 4324-4337.
- (6) Poirier, M.; Simard, M.; Wuest, J. D., Synthesis of 2,7-Disubstituted Derivatives of 1,8-Naphthalenediol. Unusual Structure of a Chlorotitanium 1,8-Naphthalenediolate *Organometallics* **1996**, *15*, 1296-1300.
- (7) Glaser, T.; Liratzis, I., A streamlined synthesis for 2,7-Diformyl-1,8-naphthalenediol, *Synlett* **2004**, 735-737.

Chapitre 7 : Bilan et conclusion

Nous avons présenté dans les chapitres 3, 4 et 5 la synthèse et la caractérisation de quatre complexes de manganèse(II) et/ou (III) dans différentes sphères de coordination. Nous avons montré dans le chapitre 3 que le complexe $[\text{HLMn}^{\text{III}}]\text{NMe}_4$ peut être oxydé à un ou deux électrons en présence d'ions hydroxyles. Nous avons fourni des éléments en faveur de la formation du complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$ correspondant par électrolyse préparative. Nous avons présenté dans le chapitre 4 la préparation du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ par des voies électrochimiques directe et séquentielle. Nous avons également décrit au chapitre 5 la formation d'un complexe mononucléaire de manganèse(IV) à partir du complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}]\text{ClO}_4$. La nature du ligand exogène n'est pas encore établie, mais la voltamétrie cyclique semble indiquer un ligand hydroxo. Le quatrième complexe $[\text{ImL}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2]\text{ClO}_4$ conduit quant à lui à la formation d'espèces dinucléaires.

Les différences de comportement de ces complexes lors de leur oxydation électrochimique fournissent de précieuses informations sur les critères régissant la formation d'espèces manganèse-oxo mononucléaires plutôt que dinucléaires. Nous analyserons ces critères dans la première partie de ce chapitre.

Afin de replacer ces travaux dans le contexte de la photosynthèse artificielle, nous développerons dans une seconde partie les pistes pouvant être suivies pour exploiter les résultats que nous avons obtenus au cours de nos travaux.

1. Bilan : quel ligand pour quel oxo ?

Nous avons vu dans le chapitre 2 (paragraphe 1.2) que les complexes Mn-O possèdent des propriétés et des caractéristiques différentes en fonction du d.o. du métal et du nombre, de la nature et de la géométrie des ligands. Les complexes de manganèse(IV) et (V)-oxo que nous avons décrits dans ce manuscrit présentent également une réactivité et des caractéristiques spectroscopiques différentes. Ce paragraphe a pour objectif d'analyser les éléments qui affectent les caractéristiques de chacun de ces complexes.

1.1 Charge du ligand

La stabilisation du d.o. +V du manganèse par le ligand HL^{4-} n'est pas surprenante au regard de la littérature et de la charge de ce ligand. La majorité des complexes manganèse(V)-oxo stables ont été obtenus à partir de ligands tri-^{1,2} ou tétraanionique.^{3,4} Cela correspond à des charges totales pour le complexe de 0 (trianionique) ou -1 (tétraanioniques). Par opposition, les complexes manganèse(V)-oxo efficaces en catalyse (tel que les complexes manganèse salen⁵), donc moins stables, sont généralement obtenus à partir de ligands dianioniques (salen), ce qui correspond à une charge totale de +1. La charge joue donc un rôle majeur dans la réactivité de ces complexes, ce que l'on comprend aisément pour une réaction impliquant une espèce électrophile (le complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$) et un substrat nucléophile (un alcène). Le complexe que nous avons présenté possède l'avantage de posséder un ligand dont la charge est modulable, entre -4 et -2. Il serait extrêmement intéressant de pouvoir isoler un complexe $\text{Mn}^{\text{V}}\text{-O}$ stable lorsque le ligand est sous sa forme tétraanionique (charge totale du complexe de -1) et de le rendre réactif en solution par la protonation externe des deux fonctions imidazoles (charge totale du complexe de +1).

Les complexes $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ et $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}_X]^{(x+1)+}$ possèdent quant à eux des ligands monoanioniques. Il n'existe à notre connaissance qu'un seul complexe de manganèse(IV) mononucléaire comportant un nombre inférieur de charges négatives dans sa sphère de coordination. Il s'agit du complexe $[\text{cyclamMn}^{\text{IV}}\text{-(OH)}_2]^{2+}$, possédant deux ligands hydroxo dans sa sphère de coordination⁶ (le ligand « cross-bridged » cyclam est neutre, voir feuille « principaux ligands du manganèse dans ses hauts degrés d'oxydation »). Par comparaison aux travaux précédemment réalisés dans notre laboratoire,^{7,8} la présence du groupe phénolate est déterminante pour la stabilisation de la forme mononucléaire. En effet, le complexe de manganèse(II) coordonné par l'analogue du ligand L_3H ne comportant que des groupements pyridine forme un complexe dinucléaire à pont di- μ -oxo lorsqu'il est oxydé électrochimiquement.⁷ Dans ce cas, les deux ponts oxo fournissent les charges négatives nécessaires à la stabilisation du d.o. +IV.

Il semblerait que dans le cas du ligand ImL_2H (comme dans celui du ligand HL_2H), la charge portée par le phénol (modulée par les effets électroniques des substituants) ne soit pas suffisante pour stabiliser les formes mononucléaires. Nous rappelons toutefois que dans le cas de la famille de ligand RL_2H , ($\text{R} = \text{H}, \text{tBu}, \text{Im}$), les effets électroniques et d'encombrement stériques jouent également un rôle.

Le Tableau 7.1 rassemble les valeurs des potentiels rédox des couples Mn^{III}/Mn^{IV} pour les complexes décrits dans ce manuscrit, ainsi que pour le complexe $[_HLMn^{III}Cl]^+$.⁹

Tableau 7.1 Potentiels de pic anodique (V vs SCE) du couple Mn^{III}/Mn^{IV} pour les complexes utilisant les ligands $_HL^4$, L_3^- , $_{tBu}L_2^-$ et $_{Im}L_2^-$.

Complexe	Charge totale	$E_{pa} Mn^{III}/Mn^{IV}$
$[_HLMn^{III}-OH]^{2-}$ ^a	2-	0,48 (0,68 ^b)
$[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$	+	1,05
$[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$	+	0,75
$[_HLMn^{III}Cl]^+_{c}$	+	1,20
$[_{Im}L_2Mn^{III}-X]^{2+}$ ^d	2+	1,00

a : après ajout d'ions hydroxydes ; b : pour le couple Mn^{IV}/Mn^V ; c : issu de la référence ⁹ ; d : X = OH₂, MeCN.

La tendance générale de ce tableau est que plus la charge est négative, plus l'oxydation a lieu à un potentiel bas. Toutefois, et bien qu'ils possèdent la même charge, les complexes $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ et $[_HLMn^{III}Cl]^+$ présentent un potentiel de pic pour le couple Mn^{III}/Mn^{IV} largement supérieur (de 300 à 450 mV) à celui du complexe $[_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$. Par ailleurs, le complexe $[_{Im}L_2Mn^{III}-X]^{2+}$ (X = OH₂, MeCN) présente pour ce même couple un potentiel similaire à ceux des complexes $[L_3Mn^{III}-OH]^+_{cis}$ et $[_HLMn^{III}Cl]^+$ bien qu'il possède une charge positive de plus. Ces observations peuvent être attribuées à la présence de groupe(s) tertbutyle sur les ligands $_{tBu}L_2^-$ et $_{Im}L_2^-$, ce qui confirme leur effet électrodonneur important sur les potentiels du couple Mn^{III}/Mn^{IV} .

1.2 Géométrie, coordinance et conformation

Comme le montre la structure aux rayons X, la géométrie plane et contrainte de la cavité du ligand $_HL^4$ favorise une structure en pyramide à base carrée pour le complexe $[_HLMn^{III}]^-$. Cette structure est probablement conservée en solution et ne peut être modifiée qu'en substituant les ligands axiaux par un ligand anionique (HO⁻). Cette géométrie est celle qui est le plus fréquemment rencontrée dans les complexes manganèse-oxo utilisant des ligands macrocycliques plans (tétraamides, porphyrinoïdes).^{1,2,10} Il existe toutefois des exemples de complexes de manganèse(IV) et (V)-oxo en géométrie bypyramidale à base carrée.¹¹⁻¹³ Nous ne possédons pas encore suffisamment d'éléments pour favoriser une de ces deux géométrie pour les analogues du complexe $[_HLMn^{III}]^-$ au d.o. +IV et +V.

Nous avons proposé dans la conclusion du chapitre 4 que la stabilité du complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ par rapport à son analogue à deux carbone était dû à un meilleur recouvrement entre les orbitales σ des fonctions amines du ligand et l'orbitale dx^2-y^2 de l'ion manganèse. Cette hypothèse devrait pouvoir être vérifiée à l'aide de calculs théoriques, en déterminant les énergies des orbitales moléculaires issues de l'orbitale métallique dx^2-y^2 dans les complexes à pont propylène et éthylène. Toutefois, cette observation trouve ses limites dans le fait qu'un complexe de manganèse(IV) mononucléaire a été obtenu avec le ligand à pont éthylène ${}_{tBu}L_2H_2$. Mais nous avons déjà proposé d'autres raisons pour cette stabilisation (électroniques et stériques). Il serait intéressant d'échanger le pont éthylène pour un pont propylène dans les ligands ${}_HL_2$ et ${}_{im}L_2H$ et d'étudier la formation des complexes $Mn^{IV}-O$ correspondant. Ces travaux ont d'ors et déjà été initiés dans notre laboratoire.

Nous avons également vu au chapitre 4 que la conformation du ligand L_3^- autour de l'ion manganèse pouvait conduire à différentes espèces. Nous avons émis l'hypothèse d'une conformation correspondant au produits cinétique (*cis*) et d'une conformation correspondant aux produits thermodynamique (*trans*), mais nous manquons de preuves expérimentales pour le confirmer. En particulier, l'influence de la conformation sur les potentiels rédox et sur la réactivité n'a pas pu être mise à jour dans notre cas. Des comparaisons ont été effectuées avec les données de la littérature sur des complexes manganèse(IV)-oxo en géométrie pyramidale à base carrée. Il a été montré que les caractéristiques spectroscopiques ainsi que la réactivité de ces complexes sont modifiées selon qu'un sixième ligand est présent ou non en *trans* du ligand oxo.^{12,13} Les caractéristiques des complexes hexacoordonnés sont proches de celles que nous avons décrites pour le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$, par opposition aux complexes pentacoordonnés. Selon nous, ces similitudes devraient plutôt être attribuées à la présence de six ligands autour du manganèse qu'à la présence d'un ligand donneur en *trans* du ligand oxo. Si les spectroscopies RPE et XANES nous renseignent sur l'axialité de ces molécules (qui est grande), chaque système est trop différent pour tirer des conclusions générales sur l'effet électronique d'un ligand en *trans* de l'oxo. Pour mieux comprendre ces effets, il serait plus opportun de réaliser une étude exhaustive sur les modifications d'un complexe manganèse-oxo en géométrie bypyramidale à base carrée en fonction de la *nature* du ligand en *trans* de l'oxo plutôt qu'en fonction de sa présence. Il serait ainsi possible de relier les valeurs de E/D et d'intensité du pré-seuil aux effets électronique du ligand en *trans* de l'oxo. Cependant, il se peut que les modifications du paramètre E/D soient si faibles qu'elles nécessiteraient l'utilisation de techniques de RPE plus poussées (RPE à haut champ et haute fréquence).

L'existence de plusieurs conformations pour le ligand L_3^- a considérablement compliqué les études sur le complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]ClO_4$. Elle nous a toutefois permis de mettre en évidence une différence de stabilité thermodynamique entre deux complexes de manganèse(III). La compréhension des relations entre charge (protonation de la molécule d'eau coordonnée), conformation et axe Jahn-Teller est encore au stade des balbutiements. Elle constitue cependant un champ de recherche certainement enrichissant pour la compréhension des processus naturels à l'œuvre dans les sites actifs des protéines à manganèse.

1.3 Axialité et réactivité

Comme nous l'avons vu au chapitre 2 (paragraphe 1.2), la majorité des complexes manganèse-oxo isolés et même postulés sont obtenus dans des géométries (bi)pyramidales à base carrée. Cette géométrie est favorisée par l'utilisation fréquente de ligands présentant un champ fort dans un plan (macrocycles). Elle se traduit par une forte polarisation de la liaison Mn-O, laquelle est généralement double dans le cas du manganèse(IV) et triple dans le cas du manganèse(V). La spectroscopie XANES confirme cette distorsion de l'octaèdre, par des intensités de pré-seuil très importantes dans le cas du manganèse(V).^{14,15} Le cas du manganèse(IV) est moins clair lorsque des ligands plus souples sont utilisés. Sa structure électronique (d^3) étant une couche ouverte, les effets de délocalisation sur le ligand (potentiellement le ligand oxo également) rendent la description de sa structure plus complexe. La spectroscopie RPE nous renseigne sur l'axialité de ces molécules, à travers la valeur de E/D, mais les tendances ne sont pas clairement visibles à travers le peu d'exemples de la littérature. La spectroscopie XANES sur les complexes $Mn^{IV}-O$ est peu représentée dans la littérature,^{12,13} ce qui limite encore la compréhension de ces systèmes. Une fois de plus, l'étude exhaustive par spectroscopies RPE et XANES d'une série *cohérente* de complexes $Mn^{IV}-O$ serait la bienvenue. Ce type d'étude revêt d'autant plus d'importance qu'il y a de plus en plus de preuves *contre* la présence d'une espèce manganèse(V) dans le cycle de Kok du CDO.^{16,15} Le degré d'oxydation formel +V n'est cependant pas exclu, mais plutôt favorisé sous une forme $Mn^{IV}-O\bullet$.¹⁷

Parmi les complexes manganèse-oxo que nous avons préparés au cours de notre travail de thèse, seul le complexe $[L_3Mn^{IV}-O]^+$ a pu être caractérisé de manière exhaustive. Nous avons décrit ce complexe comme une espèce dont l'oxydation est principalement centrée sur le métal, mais avec une contribution non-négligeable sur le ligand oxo. Cette délocalisation

conduit à une diminution de l'ordre de la liaison Mn-O et diminue la réactivité du ligand oxo vis-à-vis de nucléophiles. Par opposition, la mise en évidence de réactions de type abstraction d'atome d'hydrogène suggère une certaine nucléophilie de l'atome d'oxygène exogène. Nous verrons plus loin de quelle manière cette réactivité ambivalente peut-être exploitée.

Afin d'approcher les intermédiaires de type $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}\bullet$ proposés au sein du cycle catalytique du CDO, il faudrait réaliser une synergie entre les complexes de manganèse(V) fortement polarisés (plus réactifs) et les complexes de manganèse(IV) moins polarisés (moins réactifs), mais plus délocalisés. Les travaux présentés dans le chapitre 4 semblent exclure l'accès au d.o. formel +V à partir du ligands L_3^- . En effet, les fonctions phénolate sont susceptibles de se dégrader lors d'une oxydation au-delà du d.o. +IV. Cependant nous avons vu que la substitution de ces groupes coordinants par des fonctions *tert*butyle en position *ortho* et *para* permettaient la diminution des potentiels d'oxydation et la stabilisation d'un complexe mononucléaire de manganèse(IV) portant un ligand oxygéné exogène (complexe $[\text{tBuL}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-OH}_x]$). Les travaux pour la stabilisation d'une espèce $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}\bullet$ devraient donc commencer par la substitution de la fonction phénolate par des groupes *tert*butyle dans le ligand L_3H et/ou le remplacement du pont éthylène par un pont propylène dans le ligand tBuL_2H . Nous ne devons toutefois pas oublier qu'une espèce de type $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}\bullet$ serait extrêmement réactive et donc très difficile à caractériser. Il conviendrait peut-être mieux d'appliquer directement les propositions faites ci-dessus à la conception d'un catalyseur polynucléaire de manganèse pour l'oxydation de l'eau.

2. Perspectives : de l'activation à l'oxydation de l'eau

2.1 Réactivité avec le dioxygène

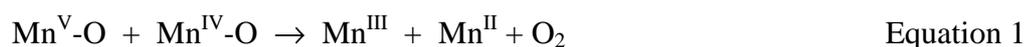
Nous avons vu au cours des chapitres 4 et 5 que le dioxygène est un acteur incontournable de la chimie du manganèse. Plutôt que de préconiser le travail systématique en boîte à gant (ce qui ne serait pas une mauvaise chose), nous suggérons la mise à profit des réactions entre le dioxygène et le manganèse. Nous avons présenté deux exemples de complexes $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$, obtenus par l'oxydation à l'air de complexes de manganèse(II). La littérature fait également état de plusieurs complexes de ce type,^{18,19} sans que les mécanismes ne soient étudiés en détail. Leur étude permettrait la rationalisation de la synthèse de complexe $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}$ et faciliterait ainsi l'obtention et la compréhension des complexes

Mn^{IV/V}-O. Il est également possible que des espèces Mn^{IV/V}-O puissent être volontairement obtenues selon cette voie, comme cela a déjà été décrit dans la littérature.³

Nous avons également vu au chapitre 2 (paragraphe 3.1) qu'un catalyseur d'oxydation de l'eau ne devrait pas être sensible au dioxygène. Ce point pourrait également être traité si la réduction du dioxygène par les complexes de manganèse(II) et/ou (III) était mieux comprise.

2.2 Formation de la liaison O-O en « single turn-over »

Nous avons présenté dans le chapitre 2 (paragraphe 2.4) les mécanismes postulés (schéma 2.7) et possibles (schéma 2.8) pour l'oxydation de l'eau au sein de l'OEC. Suite à nos travaux, nous disposons d'un complexe manganèse(IV)-oxo, d'un complexe manganèse(IV)-(hydr)oxo et probablement d'un complexe manganèse(V)-oxo. Nous sommes donc en mesure de tester certains des mécanismes proposés, en faisant réagir deux des composés cités plus haut selon l'équation 1.



Par exemple, le mécanisme de type nucléophile-électrophile pourrait être testé en faisant réagir le complexe $[\text{HLMn}^{\text{V}}\text{-O}]^-$ avec le complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$. Les expériences de réactivité tendent à assimiler le complexe de Mn^V à l'électrophile, et le complexe de Mn^{IV} au nucléophile. Cependant, les charges de ces complexes suggère l'attribution inverse. Nous avons toutefois montré dans le cas du complexe $[\text{L}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}]^+$ que les deux types de réactivités étaient observées, ce qui laisse les deux cas envisageables. Différentes combinaisons peuvent être réalisées pour cette réaction à partir des trois complexes Mn-O que nous avons préparés. Nous envisageons également cette réaction entre un de ces complexes et un complexe Fe^{IV}-O, dont quelques exemples ont été préparés dans notre laboratoire.^{20,21}

Les résultats de cette réaction devraient être associés aux réflexions faites plus haut sur les espèces de type Mn^{IV}-O• afin de concevoir des complexes dinucléaires, éventuellement hétérotopiques, pour la catalyse d'oxydation de l'eau.

2.3 Photooxydation

Nous avons vu dans le premier chapitre que la source d'énergie renouvelable la plus importante est l'énergie solaire. Nous avons également vu que les plantes ont su développer un système de conversion de cette énergie en énergie chimique. La production renouvelable

de dihydrogène à une grande échelle suppose également la conversion et l'utilisation de cette source d'énergie. Trois options peuvent être envisagées pour la synthèse de dihydrogène à partir d'eau et d'énergie lumineuse :

1. Le couplage d'un électrocatalyseur avec un système de conversion photoélectrique. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est assurée par le système photoélectrique (semi-conducteur, cellule de Graetzel, oxyde de titane) et le catalyseur fonctionne grâce au courant généré par la première unité.
2. La synthèse d'un photocatalyseur : une macromolécule capable de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique et de réaliser la réaction d'oxydation de l'eau. La partie photosensible permet la formation d'un état de charges séparées, lequel conduit, *in fine*, à l'oxydation de l'eau. Cette approche est actuellement poursuivie par un certain nombre de groupes de recherche,²² mais elle représente un effort de synthèse beaucoup trop important à nos yeux pour constituer une solution viable.²³
3. La fixation d'un catalyseur à un matériaux photosensible, par liaisons covalentes ou par adsorption. Des matériaux comme le dioxyde de titane (TiO_2) possède à la fois les propriétés d'une électrode et d'un photosensibilisateur. Un exemple a récemment été décrit pour l'oxydation de l'eau par un complexe de ruthénium greffé sur une telle surface.²⁴ Une solution intermédiaire entre les points 2 et 3 est également envisageable : un

photosensibilisateur serait greffé à une électrode et constituerait une relais entre le catalyseur et l'électrode. Une telle approche a déjà porté ses fruits pour la production catalytique de dihydrogène à partir de glucose et d'énergie lumineuse.²⁵ Un schéma de principe de ce type de cellule photoélectrolytique est représenté sur la Figure 7.1.

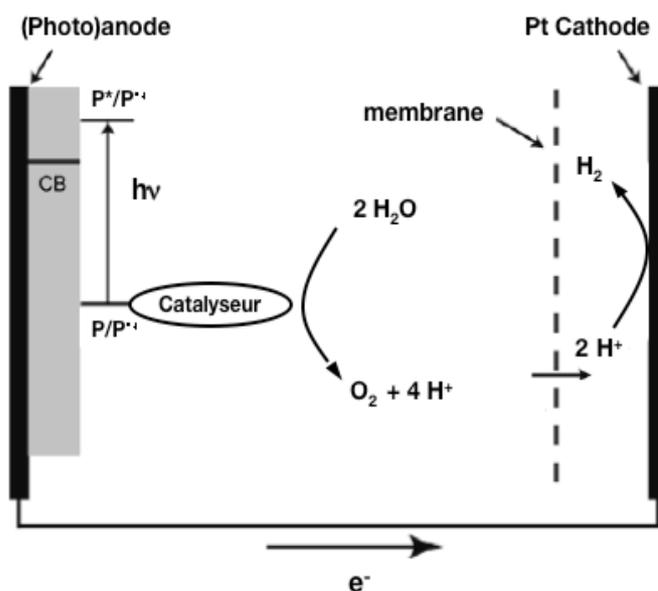


Figure 7.1 Schéma de principe d'une cellule photocatalytique

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont encore loin des applications catalytiques telles que celles décrites ci-dessus. Toutefois l'étude de la formation de composés manganèse-oxo par voie photochimique serait un pas de plus vers la conception de photocatalyseurs. Nous avons proposé dans la conclusion du chapitre 4 une synthèse possible pour l'assemblage du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ à un complexe photosensible de ruthénium. Le même type d'assemblage peut être envisagé pour les ligands ${}_H LH_4$ et ${}_R L_2H$. La Figure 7.2 présente les molécules issues de la fusion d'un centre ruthénium(II)trisbipyridine avec les complexes $[{}_H LMn^{III}-OH]^-$ et $[{}_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$.

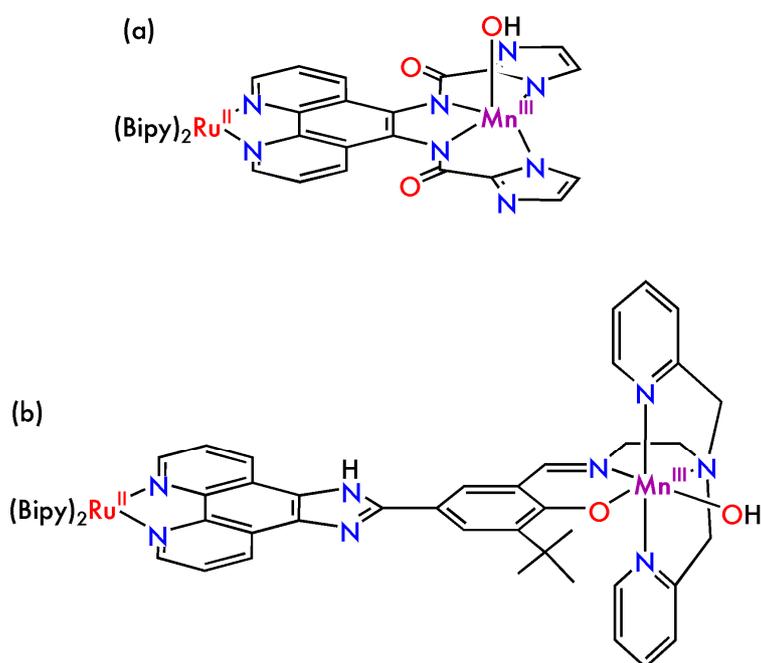


Figure 7.2 Proposition de macromolécules ruthénium-manganèse utilisant les ligands ${}_H LH_4$ (a) et ${}_{tBu}L_2H$ (b).

Les précurseurs nécessaires à ce type de molécule ont été synthétisés et utilisés dans notre laboratoire au cours des dernières années.^{26,27} Le potentiel du couple $Ru^{II}(bipy)_3/Ru^{III}(bipy)_3$ étant de 1,2 V vs SCE, la photooxydation des complexes de manganèse $[{}_H LMn^{III}-OH]^-$, $[L_3Mn^{III}-OH]^+$ et $[{}_{tBu}L_2Mn^{III}-OH]^+$ est thermodynamiquement possible. Les questions de compensation et de recombinaison de charge seront essentielles à la réussite de ces expériences. Il se peut également que le greffage des complexes de ruthénium modifie la force du champ des ligands du manganèse et modifie ainsi les potentiels d'oxydation que nous avons rapportés. Toutefois la comparaison des potentiels du couple Ru^{II}/Ru^{III} et des couples Mn^{III}/Mn^{IV} laisse une marge de manœuvre relativement importante.

3. Epilogue

Nous avons décrit dans ce manuscrit la préparation de deux complexes mononucléaires manganèse(IV)-oxo. Ils constituent les premiers exemples de ce type de complexes dans un environnement non-porphyrinique hexacoordonné. Leurs caractéristiques spectroscopiques et de réactivité élargissent ainsi la compréhension de ces molécules fugaces. La formation de ces complexes mononucléaires a été rendue possible par la modification de ligands utilisés précédemment dans notre laboratoire pour la préparation de complexes dinucléaires.^{28,29,8} Par comparaison, nous avons pu tirer quelques tendances générales sur les effets favorisant la formation d'espèces mono- ou dinucléaires.

Les premiers résultats sur la préparation d'un complexe manganèse(V)-oxo ont également été présentés. Des exemples de ce type d'espèces sont présents dans la littérature¹⁻⁴, mais leur obtention par oxydation électrochimique n'a été rapporté qu'une fois à ce jour.³⁰

Les exemples de la littérature de complexes manganèse(IV) et (V)-oxo – et plus généralement métal-oxo – mononucléaires sont habituellement obtenus par réaction d'un complexe dans un bas degré d'oxydation avec un oxydant oxygéné. Nous avons proposé dans ce manuscrit une méthode alternative, qui est en continuité directe avec les précédents travaux réalisés dans notre laboratoire. Selon cette méthode, la formation de complexes manganèse-oxo (mononucléaires dans notre cas) peut être contrôlée avec une finesse que ne permettent pas les oxydants chimiques ou le dioxygène. En effet, ceux-ci possèdent un potentiel rédox et des voies de réaction propres qui limitent les chemins de réaction possibles. Ceci a été illustré au chapitre 4 de ce manuscrit, avec la caractérisation de deux isomères d'un complexe de manganèse(III)-hydroxo, selon que l'oxydation est réalisée par le dioxygène de l'air ou par voie électrochimique. Nous avons proposé que ces deux isomères correspondent à des produits thermodynamiques (oxydation par le dioxygène) et cinétiques (oxydation électrochimique). L'obtention du produit cinétique n'a été rendue possible que par le réglage fin des conditions de l'oxydation (potentiel et pH). Le Schéma 7.1 présente une représentation simplifiée des chemins de réaction possibles dans le cas de l'oxydation du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$.

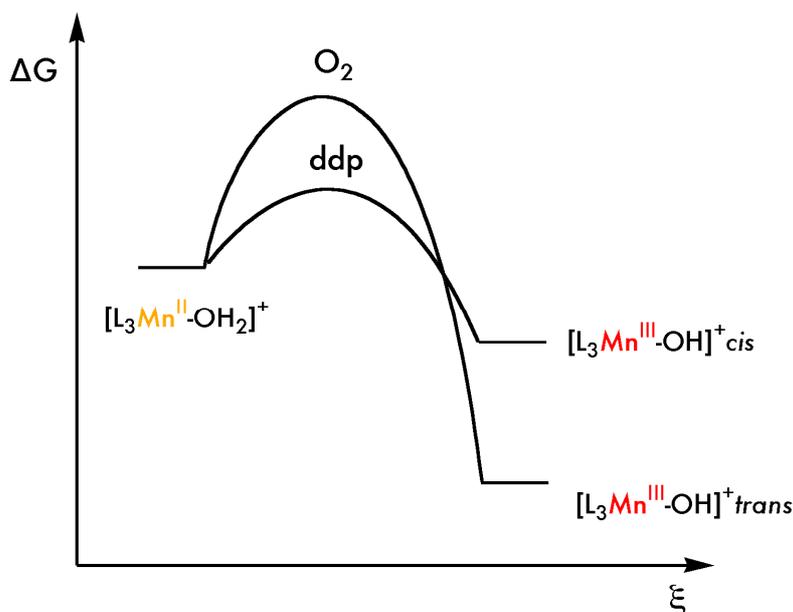


Schéma 7.1 Schéma de principe des voies de réaction du complexe $[L_3Mn^{II}-OH_2]^+$ avec le dioxygène ou par application d'un différence de potentiel (ddp).

Ce schéma de principe peut potentiellement être appliqué à deux espèces proches, mais dont la formation requiert des énergies d'activation différentes. On peut citer les cas de deux complexes métal-oxo dinucléaire (voie chimique) et mononucléaire (voie électrochimique) ou de deux espèces dans des degrés d'oxydation différents Mn^V -oxo (voie chimique) et Mn^{IV} -oxo (voie électrochimique).

Finalement, le regard sur les travaux réalisés ces dernières années sur la modélisation de du CDO nous inspire les réflexions suivantes : du fait de la méconnaissance de la structure de du CDO, les vingt dernières années ont vu la préparation et la caractérisation de modèles *structuraux* de ce site actif.³¹⁻³⁶ La détermination de plus en plus précise de la structure tridimensionnelle de l'OEC³⁷⁻³⁹ a rendu ces modèles caduques. Les nouvelles inconnues de la réaction photosynthétique d'oxydation de l'eau sont les espèces intermédiaires formées dans les différents états S du cycle de Kok. La détermination de la nature de ces intermédiaires serait une avancée majeure vers la préparation de systèmes artificiels de (photo)oxydation de l'eau. Cet objectif passe certainement par la préparation et la caractérisation de modèles *mécanistiques*, à quoi nous pensons humblement avoir contribué à travers nos travaux.

4. Références

- (1) Mandimutsira, B. S.; Ramdhanie, B.; Todd, R. C.; Wang, H.; Zareba, A. A.; Czernuszewicz, R. S.; Goldberg, D. P., A Stable Manganese(V)-Oxo Corrolazine Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15170-15171.
- (2) Gross, Z.; Golubkov, G.; Simkhovich, L., Epoxidation Catalysis by a Manganese Corrole and Isolation of an Oxomanganese (V) Corrole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 4211-4213.
- (3) MacDonnell, F. M.; Fackler, N. L. P.; Stern, C.; O'Halloran, T. V., Air Oxidation of a Five-Coordinate Mn(III) Dimer to a High-Valent Oxomanganese(V) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7431-7432.
- (4) Workman, J. M.; Powell, R. D.; Procyk, A. D.; Collins, T. J.; Bocian, D. F., Vibrational and Electrochemical Properties of a Series of Stable Manganese(V)-Oxo Complexes *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1548-1550.
- (5) Palucki, M.; Finney, N. S.; Pospisil, P. J.; Güler, M. L.; Ishida, T.; Jacobsen, E. N., The Mechanistic Basis for Electronic Effects on Enantioselectivity in the (salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948-954.
- (6) Yin, G.; McCormick, J. M.; Buchalova, M.; Danby, A. M.; Rodgers, K.; Day, V. W.; Smith, K.; Perkins, C. M.; Kitko, D.; Carter, J. D.; Scheper, W. M.; Busch, D. H., Synthesis, Characterization, and Solution Properties of a Novel Cross-Bridged Cyclam Manganese(IV) Complex Having Two Terminal Hydroxo Ligands *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8052-8061.
- (7) Groni, S., Synthèse et caractérisation de complexes de manganèse modèles d'intermédiaires réactionnels Mn-Oxo et Mn-Peroxo, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2006**.
- (8) Hureau, C., Modélisation du centre de dégagement du dioxygène des plantes. Synthèses chimique et électrochimique de complexes du manganèse. Etudes par spectroscopie RPE multifréquence, *Thèse de l'Université Paris-Sud, Faculté des sciences d'Orsay* **2003**.
- (9) Hureau, C.; Sabater, L.; Gonnet, F.; Blain, G.; Sainton, J.; Anxolabéhère-Mallart, E., Chemical access to the mononuclear Mn(III) [(mL)Mn(OMe)]⁺ complex (mLH = N,N'-bis-(2-pyridylmethyl)-N-(2-hydroxybenzyl)N'-methyl-ethane-1,2-diamine) and electrochemical oxidation to the Mn(IV) [(mL)Mn(OMe)]²⁺ species *Inorg. chim. acta* **2006**, *359*, 339-345.
- (10) Collins, T. J.; Powell, R. D.; Slobodnick, C.; Uffelman, E. S., A Water-Stable Manganese(V)-Oxo Complex: Definitive Assignment of a nu-MnIV=O Infrared Vibration *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 899-901.
- (11) Jin, N.; Ibrahim, M.; Spiro, T. G.; Groves, J. T., Trans-dioxo Manganese(V) Porphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12416-12417.
- (12) Song, W. J.; Seo, M. S.; DeBeer George, S.; Ohta, T.; Song, R.; Kang, M.-J.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Solomon, E. I.; Nam, W., Synthesis, Characterization, and Reactivities of Manganese(V)-Oxo Porphyrin Complexes *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1268-1277.
- (13) Bortolini, O.; Ricci, M.; Meunier, B.; Friant, P.; Ascone, I.; Goulon, J., Isolation, Characterisation and Structural Investigation by EXAFS of High Valent Manganese Porphyrin Complexes as Active Species in the NaOCl/Mn (Porphyrin) X Oxygenation System, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 39-49.
- (14) Yano, J.; Robblee, J. H.; Pushkar, Y.; Marcus, M. A.; Bendix, J.; Workman, J. M.; Collins, T. J.; Solomon, E. I.; George, S. D.; Yachandra, V. K., Polarized X-ray Absorption Spectroscopy of Single-Crystal Mn(V) Complexes Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12989-13000.
- (15) Weng, T.-C.; Hsieh, W.-Y.; Uffelman, E. S.; Gordon-Wylie, S. W.; Collins, T. J.; Pecoraro, V. L.; Penner-Hahn, J. E., XANES Evidence Against a Manganyl Species in the S3 State of the Oxygen-Evolving Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8070-8071.

- (16) Siegbahn, P. E. M., Theoretical Studies of O-O Bond Formation in Photosystem II *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1779-1786.
- (17) Siegbahn, P. E. M., O-O Bond Formation in the S₄ State of the Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II, *Chem. Eur. J.* **2006**, 9217-9227.
- (18) Goldsmith, C. R.; Cole, A. P.; Stack, T. D. P., C-H Activation by a Mononuclear Manganese(III) Hydroxide Complex: Synthesis and Characterization of a Manganese-Lipoxygenase Mimic? , *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9904-9912.
- (19) Shirin, Z.; Young, V. G. J.; Borovik, A. S., Synthesis and structure of a Mn(III)(OH) complex generated from dioxygen *Chem. Commun.* **1997**, 1967-1968.
- (20) Thibon, A.; England, J.; Martinho, M.; Young, V. G. J.; Frisch, J. R.; Guillot, R.; Girerd, J.-J.; Münck, E.; Que, L., Jr. ; Banse, F., Proton- and Reductant-Assisted Dioxygen Activation by a Nonheme Iron(II) Complex to Form an Oxoiron(IV) Intermediate, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 9999, NA.
- (21) Martinho, M.; Banse, F.; Bartoli, J. F.; Mattioli, T. A.; Battioni, P.; Horner, O.; Bourcier, S.; Girerd, J. J., New Example of a Non-Heme Mononuclear Iron(IV) Oxo Complex. Spectroscopic Data and Oxidation Activity, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9592-9596.
- (22) Sun, L.; Hammarström, L.; Akermark, B.; Styring, S., Towards Artificial Photosynthesis: Ruthenium-Manganese Chemistry for Energy Production, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36-49.
- (23) Herrero, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Leibl, W.; Rutherford, A. W.; Aukauloo, A., Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456-468.
- (24) Liu, F.; Cardolaccia, T.; Hornstein, B. J.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J., Electrochemical Oxidation of Water by an Adsorbed •-Oxo-Bridged Ru Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2446-2447.
- (25) Hambourger, M.; Gervaldo, M.; Svedruzic, D.; King, P. W.; Gust, D.; Ghirardi, M.; Moore, A. L.; Moore, T. A., [FeFe]-Hydrogenase-Catalyzed H₂ Production in a Photoelectrochemical Biofuel Cell *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2015-2022.
- (26) Pellegrin, Y.; Quaranta, A.; Dorlet, P.; Charlot, M.-F.; Leibl, W.; Aukauloo, A., Heteroditopic Ligand Accommodating a Fused Phenanthroline and a Schiff Base Cavity as Molecular Spacer in the Study of Electron and Energy Transfer *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3698-3710.
- (27) Lachaud, F.; Quaranta, A.; Pellegrin, Y.; Dorlet, P.; Charlot, M.-F.; Un, S.; Leibl, W.; Aukauloo, A., A Biomimetic Model of the Electron Transfer between P680 and the TyrZ-His190 Pair of PSII, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 1560-1564.
- (28) Hureau, C.; Sabater, L.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Nierlich, M.; Charlot, M.-F.; Gonnet, F.; Rivière, E.; Blondin, G., Synthesis, Structure, and Characterisation of a New Phenolato-Bridged Manganese Complex [Mn₂(mL)₂]²⁺: Chemical and Electrochemical Access to a New Mono-m-Oxo Dimanganese Core Unit *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1998-2010.
- (29) Hureau, C.; Blanchard, S.; Nierlich, M.; Blain, G.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Anxolabehere-Mallart, E.; Blondin, G., Controlled redox conversion of new X-ray-characterized mono- and dinuclear heptacoordinated Mn(II) complexes into Di-μ-oxo-dimanganese core complexes, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4415-4426.
- (30) Lansky, D. E.; Mandimutsira, B.; Ramdhanie, B.; Clausen, M.; Penner-Hahn, J. E.; Zvyagin, S. A.; Telsner, J.; Krzystek, J.; Zhan, R.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Zakharov, L.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties of Manganese(III) and Manganese(V)-Oxo Corrolazines *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4485-4498.
- (31) Mukhopadhyay, S.; Mandal, S. K.; Bhaduri, S.; Armstrong, W. H., Manganese Clusters with Relevance to Photosystem II *Chem. Rev.* **2004**, 3981-4026.

- (32) Ruettinger, W. F.; Campana, C.; Dismukes, G. C., Synthesis and Characterization of Mn₄O₄L₆ Complexes with Cubane-like Core Structure: A New Class of Models of the Active Site of the Photosynthetic Water Oxidase *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6670-6671.
- (33) Frapart, Y.-M.; Boussac, A.; Albach, R.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Delroisse, M.; Verlhac, J.-B.; Blondin, G.; Girerd, J.-J.; Guilhem, J.; Cesario, M.; Rutherford, A. W.; Lexa, D., Chemical Modeling of the Oxygen-Evolving Center in Plants. Synthesis, Structure, and Electronic and Redox Properties of a New Mixed Valence Mn-Oxo Cluster: [Mn² III,IVO 2(bisimMe₂en)₂]³⁺ (bisimMe₂en) N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(imidazol-4-ylmethyl)ethane-1,2-diamine). EPR Detection of an Imidazole Radical Induced by UV Irradiation at Low Temperature *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2669-2678.
- (34) Philouze, C.; Blondin, G.; Girerd, J.-J.; Guilhem, J.; Pascard, C.; Lexa, D., Aqueous Chemistry of High-Valent Manganese. Structure, Magnetic, and Redox Properties of a New Type of Mn-Oxo Cluster, [Mn^V4O₆(bPY)₆]⁴⁺: Relevance to the Oxygen Evolving Center in Plants *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8557-8565.
- (35) Auger, N.; Girerd, J. J.; Corbella, M.; Gleizes, A.; Zimmermann, J.-L., Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Stable Triangular {Mn^{IV}3O₄}⁴⁺ Core *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 448-450.
- (36) Sheats, J. E.; Czernuszewicz, R. S.; Dismukes, C. G.; Rheingold, A. L.; Petrouleas, V.; Stubbe, J.; Armstrong, W. H.; Beer, R. H.; Lippard, S. J., Binuclear Manganese(III) Complexes of Potential Biological Significance *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1435-1444.
- (37) Yano, J.; Kern, J.; Sauer, K.; Latimer, M. J.; Pushkar, Y.; Biesiadka, J.; Loll, B.; Saenger, W.; Messinger, J.; Zouni, A.; Yachandra, V. K., Where Water Is Oxidized to Dioxygen: Structure of the Photosynthetic Mn₄Ca Cluster *Science* **2006**, *314*, 821-825.
- (38) Loll, B.; Kern, J.; Saenger, W.; Zouni, A.; Biesiadka, J., Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II *Nature* **2005**, *438*, 1040-1044.
- (39) Ferreira, K.; Iverson, T.; Maghlaoui, K.; Barber, J.; Iwata, S., Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center, *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.