



HAL
open science

Approche électrochimique de l'activation réductrice du dioxygène à l'aide d'un complexe de fer(II) non hémique

Antoine Bohn

► **To cite this version:**

Antoine Bohn. Approche électrochimique de l'activation réductrice du dioxygène à l'aide d'un complexe de fer(II) non hémique. Chimie analytique. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS471 . tel-02018125

HAL Id: tel-02018125

<https://theses.hal.science/tel-02018125>

Submitted on 13 Feb 2019

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.

Approche électrochimique de l'activation réductrice du dioxygène par un complexe de Fe(II) non hémique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 7 décembre 2018, par

M. Antoine Bohn

Composition du jury :

Mme Elodie Anxolabéhère-Mallart Directrice de Recherche - Université Paris Diderot (- LEM)	Présidente du jury
Mme Carole Duboc Directrice de recherche - Université Grenoble-Alpes (- DCM-CIRE)	Rapporteur
M. Nicolas Le Poul Chargé de Recherche - Université de Bretagne Occidentale (- CEMCA)	Rapporteur
M. Frédéric Avenier Maître de Conférences - Université Paris Saclay (- LCBB)	Examineur
M. Frédéric Banse Professeur - Université Paris Saclay (- LCI)	Directeur de thèse
Mme Katell Sénéchal-David Maître de Conférences - Université Paris Saclay (- LCI)	Co-directrice de thèse

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été pour moi très riches, scientifiquement et humainement. C'est pourquoi je souhaite remercier un grand nombre de personnes, celles qui m'ont soutenu, formé, encadré ou qui était simplement avec moi pour passer de bons moments.

Je tiens tout d'abord à remercier Katell et Fred qui ont accepté de me prendre dans leur équipe malgré mon parcours un peu atypique. J'ai eu la chance, grâce à vous, de pouvoir découvrir le monde de la recherche sous son meilleur aspect. Par votre pédagogie, votre disponibilité et votre expérience, j'ai appris énormément pendant ces trois années, un grand merci à vous deux ! Je tiens également à remercier Elodie, pour ton accueil au LEM, ta gentillesse et ta pédagogie, ce qui m'a permis de découvrir et d'apprécier une technique analytique qui ne m'était pas vraiment destinée, la voltampérométrie cyclique.

La liste est longue au sein du LCI et je souhaite remercier mon premier voisin de paillasse, Christian Herrero. Grâce à toi j'ai pu me perfectionner dans l'utilisation de l'entonnoir double en bois, une technique expérimentale qui me servira pour la suite de ma carrière. Après m'avoir côtoyé pendant quelques mois, tu as ensuite craqué pour aller t'installer au bout du couloir. Je suis ensuite revenu à la charge mais avec des centaines de tubes RPE. Par ta patience et ta bonne humeur, j'ai pu obtenir de très jolis résultats et cela malgré le projet de K.C sur le paramagnétisme du méthanol, qui t'as pris beaucoup de temps.

Je souhaite ensuite remercier mon deuxième voisin de paillasse, Jean No. Ton soutien, par tes conseils, tes connaissances et ta bienveillance, m'a été extrêmement précieux. Couplé à l'encadrement de Katell et Fred, j'ai fait d'énormes progrès grâce à vous trois. Il serait un peu léger de ne te remercier que pour la chimie, c'était également un plaisir de découvrir grâce à toi toutes ces musiques et ces films/séries au cours de ma thèse.

Je souhaite ensuite remercier mes deux stagiaires Jonathan Vanoutryve (expert en CCM et en colonnes) et Clémence Chinaud-Chaix (experte en stopped-flow) pour leur motivation, leurs travaux et la bonne ambiance apportée au sein du labo.

Je souhaite également remercier mon ancien tuteur de Master 1, le Docteur Khaled Cheaib qui a été d'une grande aide et de très bons conseils tout au long de ma thèse. Ton calme et ton self-control ont été précieux pendant ces trois années. J'ai également apprécié les nombreuses « nocturnes » sur le thème de la chimie qui ont été une source de motivation dans les moments les plus difficiles. Enfin j'ai été fier d'avoir pu observer tes progrès réalisés au 400 et je sais que tu ne cesseras de t'améliorer par la suite, pour le plus grand bonheur de moi et de Christian.

Je souhaite ensuite remercier les anciens du LCI avec lesquels j'ai débuté ma thèse ; Charlotte, Virgile, Salomé, Alice, Clémence, Benjamin, Marie, Robinson, Lucile, Yiting, Fatima, Feng et surtout Linh, qui m'a soutenu lors des moments difficiles, notamment lors de la rédaction.

Je souhaite ensuite tout le meilleur pour les futurs docteurs ; Axel (charpentier et informaticien), Amanda, Tam, Asma, Laura, Phillipp, Luqiong, Niccolo et Adama. Je transmets bien entendu mon titre de chef de bureau à Axel Labattut. Un grand merci à Etienne et Célia du LEM, pour leur accueil et leur bonne humeur, je leur souhaite bon courage pour la dernière ligne droite.

Également un grand merci à toute l'équipe du LCI ; Zack *alias Jack* (pour sa politesse matinale), Ally, Sandra, Anne, Laure, Anne, Julia, Marie, Amélie, Talal, Marie-Laure, Yu, François, Maria, Vincent, Cyril, Olga et un grand merci à Jean-Jacques pour ses explications.

Je souhaite remercier les personnes qui ont participé à l'analyse de mes échantillons. Au LCI, merci à Éric Rivière pour les analyses de SQUID de mes échantillons hautement paramagnétiques et à Régis Guillot pour la détermination des structures RX. A l'ICMMO, je souhaite remercier Jean-Pierre Baltaze pour la RMN et Tanya Inceoglu et Delphine Arquier pour les analyses de masse. Je continuerai avec Yohann du LCBB qui m'a montré avec patience comment utiliser la GC. Je souhaite également remercier Benedikt Lassalle du Synchrotron SOLEIL pour les analyses de mes intermédiaires.

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer pendant ces trois années, Virginie André, Nelly Lecoeur et Mansoura Messalin qui m'a fait confiance pour fermer le labo après les nombreuses « nocturnes ».

Enfin je continuerai par remercier mes amis, les plus anciens et les plus récents, de Strasbourg, de Paris et d'autres horizons. La dernière année de thèse était prenante et j'ai manqué à l'appel (pendant ces trois ans et avant) de très nombreux événements. Certains seront mécontents de ne pas être cités car ils m'ont vraiment soutenu pendant ces trois années (et pendant mes études), je m'en excuse d'avance. Ils se reconnaîtront et savent à quel point je leur en suis reconnaissant.

Finalement, je souhaite remercier ma famille qui a supporté mon absence, mes sauts d'humeur et mon stress. Ils ont été d'une grande aide pendant ces trois années et pendant mes études. Ils m'ont permis de finir cette thèse en beauté en organisant un pot qui m'a permis de rassembler la plupart des personnes citées ci-dessus.

Un grand merci à tous et j'espère n'avoir oublié personne, si tel est le cas, j'espère que vous ne m'en voudrez pas trop, je vous dis à bientôt !

Liste des abréviations

°C : Degrés Celsius

A : Ampère

Å : Angström

ADN : Acide désoxyribonucléique

AgPF₆ : Hexafluorophosphate d'argent

Arg : Arginine

CV : Voltampérogramme cyclique ou voltampérométrie cyclique

Cys : Cystéine

DFT : *Density functional theory*

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des rayons X

E° : Potentiel standard

E_{1/2} : Potentiel de demi-vague

ECS : Electrode au calomel saturé

EDTA : Éthylènediaminetétraacétique

E_{pa} : Potentiel de pic anodique

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique

eq : Equivalent

ESI-MS : Spectrométrie de masse à ionisation par électronébulisation

et al. : Abréviation du latin « *et alii* », désignée pour tronquer une liste de personnes

EXAFS : *Extended X-ray absorption fine structure*

G : Gauss

g : Tenseur

GC : Chromatographie en phase gazeuse

Glu : Glutamate

His : Histidine

i_a : Intensité anodique

i_c : Intensité cathodique

IR : Infra-rouge

K : Kelvin

M : molaire ou mol.L⁻¹

m-CPBA : Acide *m*-chloroperoxybenzoïque

mL₅² : N-méthyl-N,N',N'-tris(2-pyridylméthyl)éthane-1,2-diamine

MMO : Méthane monooxygénase

MMOB : Méthane monooxygénase régulatrice

MMOH : Méthane monooxygénase hydroxylase

MMOR : Méthane monooxygénase réductase

NAD(P)⁺ : Nicotinamide adénine dinucléotide , sous forme oxydée

NAD(P)H : Nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate), sous forme réduite

NDO : Naphtalène dioxygénase

nm : Nanomètre

ORTEP : *Oak ridge thermal ellipsoid plot*

Ox : Oxydant

PCET : *Proton-coupled electron-transfer*

pH : Potentiel d'hydrogène

PhIO : Iodosobenzène, ou iodosylbenzène

pMMO : Méthane monooxygénase particulaire

ppm : Partie par million

R : coefficient de détermination lors d'une régression linéaire

Red : Réducteur

RH : Substrat organique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RPE : Résonance paramagnétique électronique

s : seconde

S : Spin

SECM : *Scanning electrochemical microscopy*

sMMO : Méthane monooxygénase soluble

SQUID : Superconducting quantum interference device

t : temps

T : Tesla

TauD : Taurine dioxygénase

TBAPF₆ : Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium

tBuOK : tert-Butylate de potassium

TCLM : Transfert de charge du ligand vers le métal

TCML : Transfert de charge du métal vers le ligand

T_f : température de fusion

THF : Tetrahydrofurane

TON : *Turn over number*

TPEN : N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylméthyl)éthylènediamine

TS : *Transition state*

Tyr : Tyrosine

uma : Unité de masse atomique

UV-vis : Ultra-violet-visible

V : Volt

vs : *versus*

XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure*

δ : déplacement chimique (ppm)

ΔE_p : Différence entre les pics anodiques et cathodique

ε : Coefficient d'absorptivité molaire

Table des matières

Introduction générale	3
Chapitre I : Contexte de l'étude, systèmes naturels et modèles synthétiques	5
1. Systèmes naturels à site actif non hémique mono-nucléaires interagissant avec le dioxygène	9
1.1. La naphthalène 1,2-dioxygénase (NDO)	9
1.1.1. Présentation des dioxygénases de Rieske.....	9
1.1.2. Structure de la naphthalène 1,2-dioxygénase (NDO) et fonctionnement général.....	10
1.1.3. Mécanisme catalytique de la NDO	11
1.2. Les dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes.....	13
1.2.1. Présentation des dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes.....	13
1.2.2. Structure de la taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante (TauD).	14
1.2.3. Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par la TauD.....	15
1.2.4. Mécanisme catalytique proposé pour la taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante	18
2. Systèmes naturels à site actif non hémiques binucléaires interagissant avec le dioxygène, les Méthane MonoOxygénases (MMO)	20
2.1. Présentation de l'enzyme	20
2.2. Structure de la sMMO et de son site actif binucléaire à fer	21
2.3. Cycle catalytique de la sMMO.....	23
3. Systèmes bio-inspirés à site actif de fer non-hémique	25
3.1. Approche historique de l'activation réductrice du dioxygène	25
3.2. Mécanisme général des systèmes bio-inspirés non-hémiques	27
3.3. Les intermédiaires des modèles bio-inspirés de complexes de fer non-hémiques.....	28
3.3.1. Les modèles d'intermédiaires Fe^{III} -superoxo ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-O}^\bullet$).....	28

3.3.2.	Les modèles d'intermédiaires mono-nucléaires Fe ^{III} -peroxo (Fe ^{III} -O-O ⁻)	30
3.3.3.	Les modèles d'intermédiaires binucléaires Fe ^{III} -à pont μ -peroxo.....	33
	a) Modèles structuraux d'intermédiaires peroxo binucléaires	33
	b) Modèles fonctionnels d'intermédiaires peroxo binucléaires.....	35
3.3.4.	Les intermédiaires Fe ^{III} -hydroperoxo (Fe ^{III} -OOH)	37
3.3.5.	Les intermédiaires Fe ^{IV} -oxo (Fe ^{IV} =O)	39
	a) Différents modes de synthèse pour la formation des intermédiaires Fe^{IV}=O.....	40
	b) Structure et influence du ligand sur l'état de spin des espèces Fe^{IV}=O.	43
	c) Les intermédiaires Fe^{IV}=O, des oxydants versatiles.....	46
4.	Conclusion et présentation du sujet	47
4.1.	Apport d'électrons par une électrode	47
4.2.	Approche électrochimique du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène	48

Chapitre II : Etude spectroscopique et électrochimique du complexe [Fe^{II}(mL₅²)]²⁺ et de ses espèces oxydantes

1.	Modifications structurales du ligand TPEN, choix du complexe et des conditions de l'étude.....	67
1.1.	Choix du ligand mL ₅ ²	67
1.2.	Choix du ligand exogène	68
1.3.	Choix du solvant de l'étude.....	68
2.	Etude du complexe Fe^{II} par voltampérométrie cyclique	70
2.1.	Etude par voltampérométrie cyclique du complexe Fe ^{II} dans l'acétonitrile en condition anaérobies.....	70
2.2.	Détermination de grandeurs thermodynamiques et cinétiques du complexe Fe ^{II} par voltampérométrie cyclique.....	72
2.2.1.	Détermination du coefficient de diffusion D.....	72
2.2.2.	Détermination de la constante de vitesse standard k° de la réaction électrochimique à l'aide du logiciel DigiElch	74

2.3.	Influence de l'eau sur le complexe, équilibres entre les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$	75
3.	Caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ synthétisées par voie chimique	80
3.1.	Caractérisation des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-hydroperoxo}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxo}$	81
3.1.1.	Synthèse et caractérisation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$	81
3.1.2.	Caractérisation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	82
3.1.3.	Equilibre acido-basique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	84
3.1.4.	Equilibre dimère/monomère $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	85
	a) Mise en évidence par voltampérométrie cyclique	85
	b) Mise en évidence par Spectroscopie UV-visible.....	86
	c) Mise en évidence par RPE	87
3.2.	Synthèse et caractérisation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)	88
4.	Caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ synthétisées par voie électrochimique	90
4.1.	Formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ par voie électrochimique.....	90
4.2.	Formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ par électrolyse	92
5.	Conclusion et récapitulatif des caractéristiques électrochimiques des différentes espèces étudiées.....	96

Chapitre III : Etude électrochimique du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

1.	Formation de l'adduit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{O}_2)]^{2+}$	103
2.	Réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$	105
2.1.	Modification de la vague de réduction du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$	105
2.2.	Comparaison de la pré vague entre les complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$	106
2.3.	Simulation de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à l'aide du logiciel DigiElch	107
2.3.1.	Détermination des constantes thermodynamiques et cinétiques de la réaction du complexe Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$	107

2.3.2.	Equilibre acido-basique Fe-OOH/Fe-OO ⁻	110
2.3.3.	Formation de O ₂ à l'électrode	112
	a) Dismutation des espèces Fe ^{III} -OO ⁻ et Fe ^{II} -OO ⁻	112
	b) Dismutation de l'espèce Fe ^{III} -OOH et formation de O ₂ à l'électrode ..	114
	c) Le superoxyde, une espèce réductrice	118
3.	Etude du retour de la réduction de l'adduit Fe ^{II} -O ₂ et proposition d'un mécanisme global	121
3.1.	Equilibre Fe ^{II} -OH / Fe ^{II} -OH ₂ / Fe ^{II} -NCCH ₃	122
3.2.	Validation du mécanisme	125
3.2.1.	Variation du rapport stœchiométrique O ₂ /Fe ^{II}	125
3.2.2.	Variation de la vitesse de balayage	127
3.2.3.	Etude au retour en oxydation pour différentes valeurs de potentiels sondés en réduction	129
3.2.4.	Interaction du complexe Fe ^{II} avec le couple O ₂ /O ₂ ^{•-}	131
3.2.5.	Influence du potentiel de réduction de l'adduit Fe ^{II} -O ₂ et du Fe ^{III} -OO ⁻ sur la prévalence	132
	a) Variation du potentiel de réduction de l'adduit Fe ^{II} -O ₂	132
	b) Variation du potentiel de réduction du Fe ^{III} -OO ⁻	132
3.2.6.	Analyse du CV de la réduction de l'adduit Fe ^{II} -O ₂ à l'aide des profils de concentration à l'électrode de -0,2 à -1,2 V/ECS	134
3.2.7.	Profils de concentrations des espèces oxydantes au voisinage de l'électrode.....	135
4.	Conclusion : Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe [Fe ^{II} (mL ₅ ²)] ²⁺	136
	Conclusion et perspectives.....	139

Annexe A - Synthèse et caractérisations du complexe

	[Fe ^{II} (mL ₅ ²)(CH ₃ CN)](PF ₆) ₂	145
1.	Synthèse du complexe [Fe ^{II} (mL ₅ ²)(CH ₃ CN)](PF ₆) ₂	147
2.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	148
3.	Caractérisation par ESI-MS	149

4.	Propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$	149
4.1.	A l'état solide, analyse du complexe Fe^{II} par <i>Superconducting QUantum Interference Device</i> (SQUID).....	149
4.2.	En solution, par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ^1H	150

Annexe B - Compléments sur la synthèse et la caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

1.	Synthèse des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$	155
1.1.	Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$	155
1.2.	Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}](\text{PF}_6)_2$	156
2.	Montage utilisés pour la caractérisation spectroscopique et électrochimique des espèces oxydantes du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$	156
2.1.	Spectroscopie UV-visible à basse température	156
2.2.	Spectro-électrochimie à basse température	157
3.	Détection du dioxygène à l'aide d'une sonde à fluorescence	158
4.	Synthèse du superoxyde et dosage par spectroscopie RPE et UV-visible	158

Annexe C - Compléments sur l'étude du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ par voltampérométrie cyclique

1.	La voltampérométrie cyclique : utilisation d'un montage à trois électrodes	165
2.	Lecture d'un voltampérogramme cyclique	166
3.	Equation de Randles-Sevcik.....	167
4.	Détermination des coefficients de diffusion.....	167
4.1.	Détermination des coefficients de diffusion du dioxygène dans l'acétonitrile à +20°C.....	167
4.2.	Détermination des coefficients de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ dans l'acétonitrile à +20°C	168
4.3.	Détermination des coefficients de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ dans le butyronitrile à -70°C	169
5.	Caractérisation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ par voltampérométrie cyclique.....	170

6. Matériel utilisé	172
---------------------------	-----

Annexe D - Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$: Equilibres chimiques et électrochimiques rentrés dans le logiciel DigiElch	173
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

1. Mécanisme n°1.....	175
2. Mécanisme n°2.....	176
3. Mécanisme n°3.....	177
4. Mécanisme n°4.....	178
5. Mécanisme n°5.....	179
6. Simulations des vagues cathodiques des intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	180
6.1. Simulation de la vague cathodique de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$	180
6.2. Simulation de la vague cathodique de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	182

Annexe E - Synthesis and Characterization of Iron(II) Complexes with a BPMEN-Type Ligand Bearing π -Accepting Nitro Groups	185
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Introduction

Introduction générale

Le dioxygène a été découvert le 1^{er} août 1774 par le chimiste anglais Joseph Priestley par la décomposition thermique de l'oxyde de mercure HgO. Pour réaliser cela, il utilisa une lentille de 30 cm de diamètre pour focaliser les rayons du soleil sur l'échantillon qui donna la réaction suivante :



Ce nouveau gaz sera dénommé par la suite « oxygène » par le chimiste français Antoine De Lavoisier en 1778.

En 1772, Antoine De Lavoisier avait réalisé les premières réactions d'oxydoréduction et en proposa une première définition :

Une oxydation est une « *combinaison avec l'oxygène* » alors qu'une réduction est « *l'extraction d'un métal de son oxyde* ». Il a fallu attendre le XX^{ème} siècle avec le modèle atomique de Bohr (1913) pour établir le concept actuel d'oxydoréduction qui s'exprime en termes de transferts d'électrons.

Plus tard, la théorie des orbitales moléculaire nous renseigne également sur l'état de spin triplet (S=1) de la molécule de dioxygène ce qui permet d'expliquer la grande lenteur des réactions chimiques impliquant le dioxygène à température et pression ordinaire. En effet, la réaction du dioxygène avec une autre molécule organique (S=0) est thermodynamiquement favorisée mais cinétiquement difficile car elle se fait sans la conservation du spin total de la réaction.

Le dioxygène est une substance gazeuse dans les conditions normales de température et de pression, incolore, inodore et insipide il est présent à 20,95% en volume dans l'atmosphère terrestre. Il est indispensable à la plupart des formes de vie actuelles, auxquelles il fournit le comburant nécessaire au fonctionnement des cellules.

Pour que le dioxygène puisse réagir dans des conditions douces avec des molécules organiques et donc pour pouvoir l'utiliser en tant qu'oxydant il faut paradoxalement l'activer en lui fournissant des électrons. On parle alors d'**activation réductrice du dioxygène**.

C'est une méthode très largement utilisée par la nature dans un grand nombre de métalloenzymes qui font intervenir des éléments de transition comme le fer. Dans la chimie contemporaine, la préservation des ressources naturelles et de l'environnement est devenue une préoccupation majeure et dans ce contexte, ce type de procédé chimique est devenu un enjeu important que l'homme a rapidement essayé de comprendre afin de s'en inspirer à des fins industrielles.

En effet, les réactions d'oxydation catalytiques ont et auront un rôle important à jouer car elles sont utilisées chaque année pour la synthèse d'énormes quantités de monomères pour l'industrie des polymères. La chimie de l'oxydation ne cesse d'évoluer car elle dépend financièrement de tous nouveaux enjeux ; durabilité, réduction des déchets, utilisation des matières premières renouvelables, économies d'atomes, amélioration de l'efficacité énergétique et également de la sélectivité.¹

Ainsi, de nombreux catalyseurs ont été développés au sein de notre équipe de recherche lors de travaux réalisés précédemment. L'activation du dioxygène par les complexes de Fe^{II} développés au

laboratoire et la formation d'intermédiaires réactionnels ont alors été étudiées. Ce travail s'inscrit dans la continuité de ces recherches : une étude plus détaillée de l'activation du dioxygène a été menée, de nouveaux intermédiaires issus de ces complexes ont été synthétisés et caractérisés dans le but de réaliser de la catalyse électro-assistée.

Parmi les travaux récents réalisés au sein de l'équipe, l'étude électrochimique de l'activation réductrice du dioxygène par des complexes de Fe^{II} a été choisie pour être exposée dans ce manuscrit. Les résultats de ces travaux sont organisés de la façon suivante :

- Le **chapitre I** débute par la description de trois enzymes possédant un site actif à Fe^{II} non-hémique, séparés en deux familles : des enzymes à site actif non hémiques mononucléaires, comme la naphtalène dioxygénase, l'enzyme α -cétoglutarate dépendante (TauD), et une enzyme à site actif non hémique binucléaire, la méthane monooxygénase soluble. Cette étude est ensuite complétée par une présentation des différentes espèces oxydantes, issues des systèmes bio-inspirés et utilisés pour réaliser la catalyse d'oxydation. Ce chapitre se conclue sur la présentation d'une étude antérieure, réalisée au laboratoire, qui a été le point de départ des travaux exposés dans ce manuscrit.
 - Le **chapitre II** débute par une étude complète par voltampérométrie cyclique d'un complexe de Fe^{II} synthétisé au laboratoire. L'ensemble des espèces oxydantes de ce complexe ont ensuite été caractérisées par spectro-électrochimie et par RPE. Les informations récoltées (potentiels redox, structures des espèces, constantes de vitesses,...) ont servi de données fondamentales pour l'étude présentée au chapitre suivant.
 - Le **chapitre III** s'appuie sur les données recueillies au chapitre précédent pour élucider le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène réalisée par le complexe de Fe^{II} en vue de développer des processus de catalyse électro-assistée. Le mécanisme présenté a été essentiellement élucidé à l'aide d'une technique électrochimique ; la voltampérométrie cyclique.
 - Les différentes **annexes**, notées de **A** à **E**, complètent l'étude réalisée aux **chapitres II** et **III**, elles sont regroupées par thématiques de la manière suivante :
 - A.** Synthèse et caractérisations du complexe de Fe^{II} utilisé pour l'étude.
 - B.** Synthèse de ses espèces oxydantes et détails du matériel utilisé lors des études spectro-électrochimiques à basse température.
 - C.** Introduction à la voltampérométrie cyclique, compléments sur l'étude électrochimique réalisée sur le complexe de Fe^{II}.
 - D.** Compléments sur les simulations réalisées avec le logiciel DigiElch pour l'étude du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène.
 - E.** Présentation d'un travail réalisé en parallèle de cette étude mécanistique.
1. F. Cavani; J. H. Teles. Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution?. *ChemSusChem*. **2009**, 2, 508–534

Chapitre I : Contexte de l'étude, systèmes naturels et modèles synthétiques

Chapitre I : Contexte de l'étude, systèmes naturels et modèles synthétiques

Le dioxygène est un acteur majeur dans de nombreux processus biologiques, de la métabolisation des nutriments jusque dans la synthèse d'un grand nombre de biomolécules. L'ensemble de ces réactions peuvent se produire grâce au caractère oxydant du dioxygène. Cependant, à l'état fondamental, la molécule de dioxygène est à l'état triplet ce qui l'empêche d'après les règles de sélection de spin, à réagir avec des molécules organique diamagnétiques.¹

La nature a réussi à surmonter cette barrière cinétique en utilisant des ions de métaux de transitions dont l'état de spin permet d'activer le dioxygène. Pour cela, l'élément Fer est particulièrement intéressant. Présent chez de nombreuses métalloenzymes, il est extrêmement disponible dans la nature et possède un grand nombre de degrés d'oxydation et d'états de spin. Les métalloenzymes à fer peuvent être classées en deux groupes : les métalloenzymes hémiques qui possèdent un site actif porphyrinique et les non-hémiques qui possèdent des sites actifs à résidus d'acides aminés. Les métalloenzymes de ces deux familles arrivent parfaitement à activer le dioxygène en présence de réducteurs pour révéler son caractère oxydant, il s'agit de l'activation réductrice du dioxygène. Au sein de la famille des systèmes naturels non-hémiques on distingue les enzymes mono- ou binucléaires de fer. Dans les systèmes mononucléaires, l'activation réductrice nécessite l'apport d'électrons par un substrat ou une réductase alors que dans les systèmes binucléaires, c'est le deuxième ion Fe^{II} qui fournit l'électron (provenant d'une réductase) nécessaire à la formation de l'espèce active. Le mécanisme général de l'activation réductrice du dioxygène menant à la formation d'intermédiaires oxydants pour les systèmes mono- et binucléaires est présenté sur la **figure I.1** :

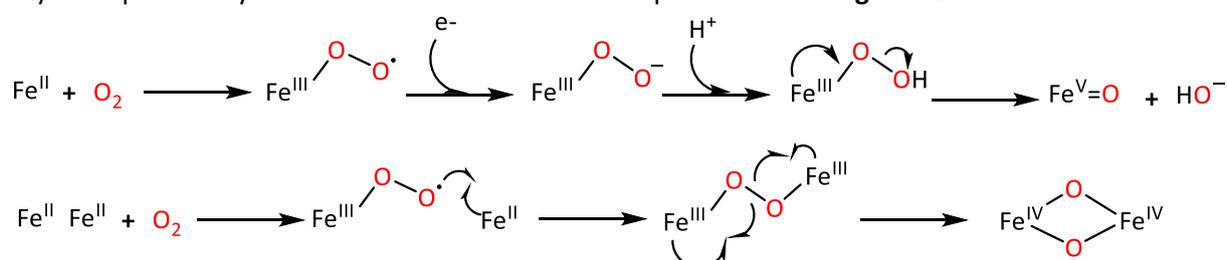


Figure I.1 : Activation réductrice du dioxygène par les systèmes mono- et binucléaires. Les mécanismes proposés sont inspirés du cytochrome P450 et de la Méthane MonoOxygénase.^{2,3}

Cette activation est initiée par la coordination du O_2 sur un centre de Fe^{II} haut spin ($S=2$) pour former un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ après transfert d'un électron du Fe^{II} vers O_2 . Elles partagent également des intermédiaires réactionnels similaires qui sont de type Fe -superoxo, Fe -peroxo, Fe -oxo et Fe -hydroperoxo. Nombreux d'entre eux ont déjà été synthétisés par voie chimique à l'aide de différents oxydants (PhIO , $m\text{-CPBA}$, H_2O_2 , NaOCl , ROOH) et caractérisés.⁴

Les enzymes mononucléaires non-hémiques à fer peuvent être classées en deux familles, en fonction de la stratégie utilisée pour activer le dioxygène. Les enzymes dépendantes d'un cofacteur comme les dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes, les hydroxylases ptérine dépendantes ou encore les dioxygénases de Rieske, utilisent les électrons apportés par le cofacteur pour réaliser l'activation réductrice du dioxygène. Inversement, d'autres enzymes n'utilisent pas de cofacteurs, les substrats eux-mêmes contiennent tous les équivalents réducteurs nécessaires à l'activation du dioxygène. Dans

cette famille, les extradiol dioxygénases utilisent les électrons apportés par les substrats de type catechol pour activer O_2 .⁵ De même, une sous classe des α -cétoglutarates dépendantes possède un cofacteur de type α -céto acide, lié de façon covalente au substrat (HPPD⁶ et HmaS⁷) et qui assure l'apport d'électrons. Ces deux stratégies mécanistiques sont résumées sur la **figure 1.2**.^{8,9}

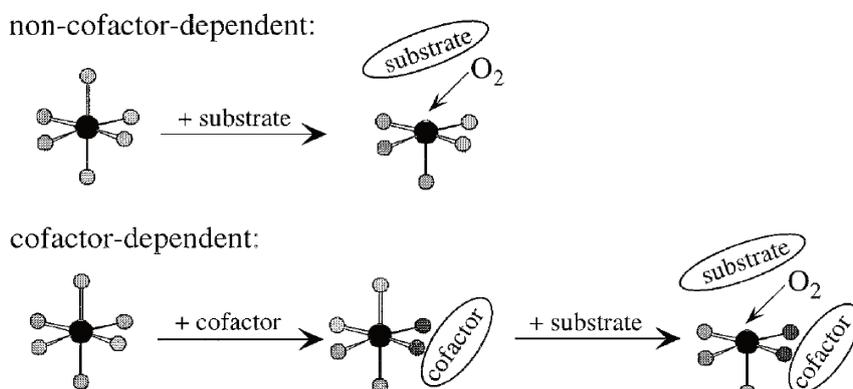


Figure 1.2 : Stratégie générale pour les enzymes non-hémiques mononucléaires en interaction avec le dioxygène.

Ces enzymes catalysent l'oxydation d'un grand nombre de substrats très différents. Une vue générale des différentes réactions qui peuvent être catalysées par les systèmes non-hémiques mononucléaires à fer est présentée sur la **figure 1.3**.¹

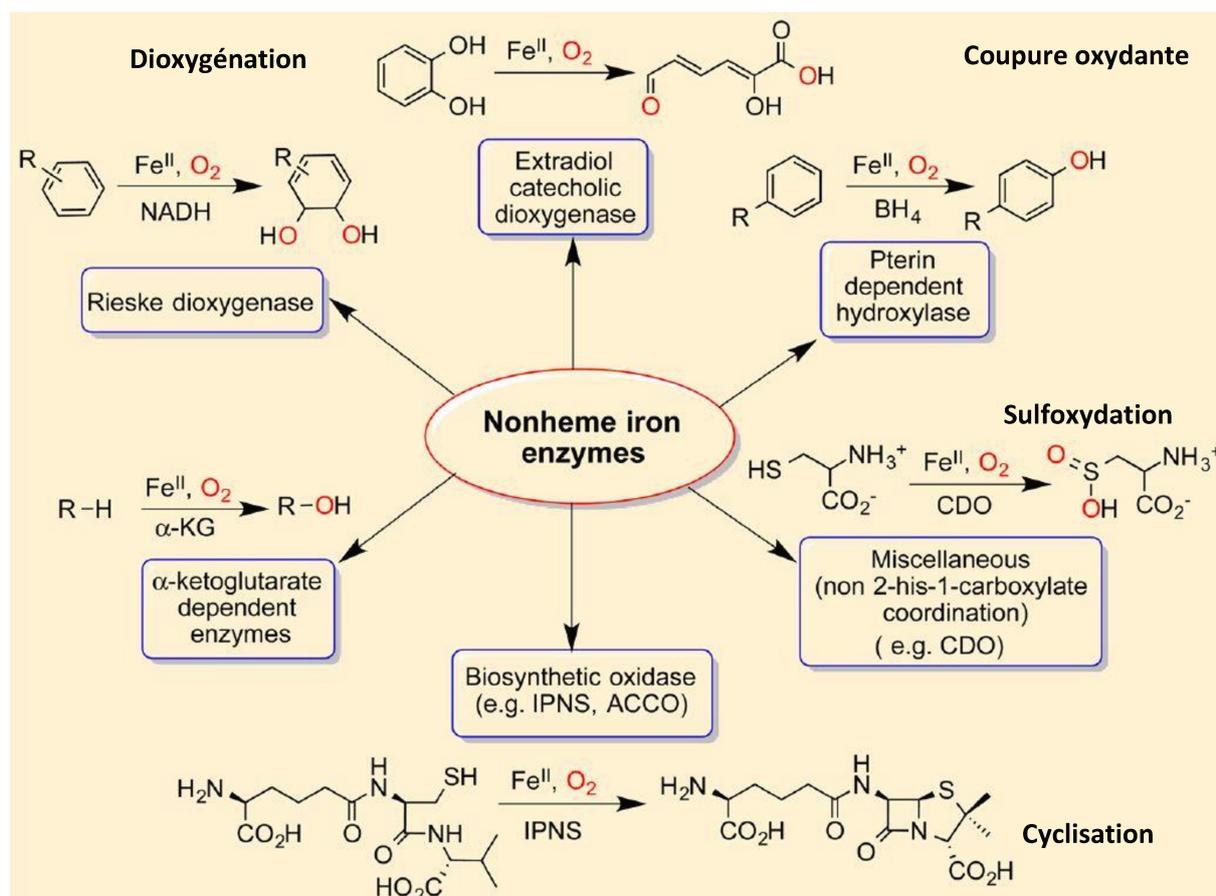


Figure 1.3 : Différentes réactions chimiques catalysées par les enzymes naturelles non-hémiques à base de fer.¹

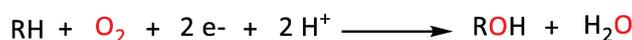
Par la suite, cette étude bibliographique se focalisera exclusivement sur les systèmes naturels ou synthétiques à sites actifs de fer mono- et binucléaires non-hémiques.

1. Systèmes naturels à site actif non hémique mono-nucléaires interagissant avec le dioxygène

1.1. La naphthalène 1,2-dioxygénase (NDO)

1.1.1. Présentation des dioxygénases de Rieske

Les dioxygénases de Rieske sont des ferro-proteines de type oxygénases dont le rôle est d'insérer les deux atomes de la molécule de dioxygène dans une vaste gamme de substrats carbonés, ces enzymes, appartenant à la classe des arènes dioxygénases, s'attaquent essentiellement à des composés aromatiques ou polyaromatiques, des molécules de nature très stables.¹⁰ La réaction nécessite deux électrons apportés par le cofacteur NADPH ainsi que deux protons. Le bilan de la réaction est le suivant :



On trouve ces enzymes chez les plantes, les animaux et chez certaines bactéries. Elles ont été identifiées pour la première fois comme étant responsable de la dégradation de composés aromatiques chez la bactérie *Pseudomonas putida* en 1964 par John S. Rieske.¹¹⁻¹³ Depuis, plus d'une cinquantaine de dioxygénases de Rieske ont été recensées. Elles possèdent des structures différentes et leurs mécanismes catalytiques diffèrent de par la nature du substrat qu'elles oxydent.

Ces dioxygénases sont très intéressantes car elles réalisent des réactions catalytiques spécifiques, régio- et stéréosélectives en générant des molécules chirales qui pourraient être très utiles en synthèse chimique. La spécificité de la réaction est rendue possible grâce à la poche enzymatique qui oriente le substrat par rapport au site actif, par liaisons hydrogènes et interactions hydrophobes.

Les dioxygénases de Rieske les plus étudiées sont les naphthalènes dioxygénases et les toluènes dioxygénases qui dégradent des composés aromatiques en diols par des réactions de cis-hydroxylations régio- et stéréosélectives, des réactions très intéressantes pour la synthèse organique.¹⁴ Cette partie sera exclusivement ciblée sur la naphthalène 1,2-dioxygénase (NDO).

La NDO appartient à une famille d'enzymes bactériennes présentes dans les sols qui possèdent un rôle essentiel dans le recyclage du carbone dans la nature. Elles sont essentiellement spécialisées dans la dégradation d'hydrocarbures aromatiques, des composés polluants. La compréhension de leur mécanisme et de la spécificité de ces enzymes pourrait être utile pour le traitement des sols mais également pour le développement de synthèses en chimie fine. Ce type de problématique entre complètement dans la thématique de la « chimie verte » et intéresse de plus en plus les industriels.

Un autre exemple, qui rentre dans le domaine de la chimie de synthèse, provient des travaux de B. Bhushan *et al.* Ils ont réussi à utiliser la NDO chez *Escherichia coli* pour synthétiser l'indigo depuis l'indole, ce qui montre l'importance économique, scientifique et environnementale de la compréhension du fonctionnement de ce type d'enzyme.¹⁵

1.1.2. Structure de la naphthalène 1,2-dioxygénase (NDO) et fonctionnement général.

La naphthalène 1,2-dioxygénase de la *Pseudomonas putida* est la dioxygénase de Rieske la plus étudiée. Sa structure a été résolue la première fois en 1998.¹⁶

La NDO est constituée de trois composantes ; une réductase, une ferrédoxine et une oxygénase qui se présente sous la forme d'un hexamère $\alpha_3\beta_3$ avec un site actif dans chaque unité α .

La réductase et la ferrédoxine sont deux protéines qui servent de relais électronique entre le cofacteur NADPH et l'oxygénase. Cinq étapes se succèdent lors du transfert électronique. (**Figure I.4**)

Dans un premier temps **(1)** la NAD(P)H s'oxyde en NADP⁺ et cède deux électrons à la flavine réductase **(2)** qui fournit ensuite deux électrons de manière séquentielle à la ferrédoxine dans l'étape **(3)**.

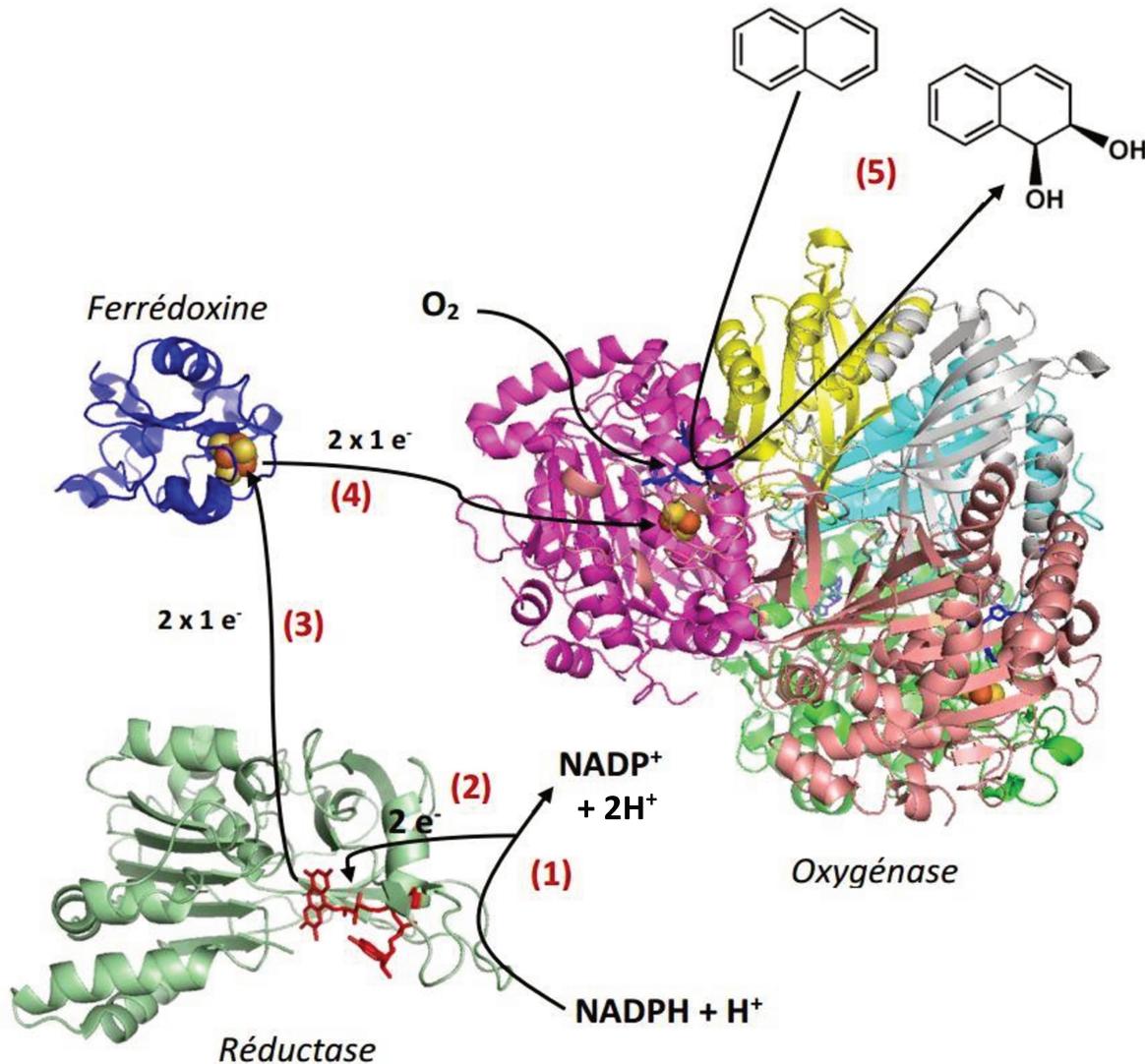


Figure I.4 : Organisation fonctionnelle des différentes composantes de la naphthalène 1,2-dioxygénase. La flavine est représentée en rouge ; les clusters de Rieske par des sphères et le centre mononucléaire de fer est représenté par des traits bleus dans l'oxygénase (PBD : 2BSA, 1NDO, 2FD2) (d'après Ferraro et al.).¹⁷

La ferrédoxine contient un cluster [4Fe-4S] (représenté sous forme de sphères), qui permet le transfert un à un des électrons de la réductase vers l'oxygénase dans une étape **(4)** et provoque la réduction

d'un fer constituant le cluster [2Fe-2S] de l'oxygénase. Cette quatrième étape permet la réduction du site puis par la suite, la fixation et l'activation du dioxygène (**Figure I.4** et **figure I.5**).

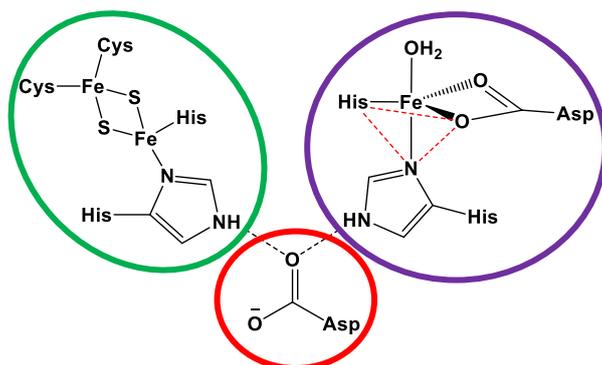


Figure I.5 : Schéma du site actif de la naphthalène dioxygénase adapté de la structure résolue par rayon X.¹⁸

Chaque site actif de l'oxygénase est composé d'un centre de Rieske composé d'un cluster [2Fe-2S] (en vert sur la **figure I.5**), d'un centre métallique de fer non hémique (en violet, sans le feuillet α), et d'un résidu aspartique (en rouge) qui sert de pont entre le cluster et le complexe de fer lors du transfert électronique.

Il existe un grand nombre de cluster fer-soufre dans la nature, ils sont classifiés selon leur composition atomique. Celui de l'oxygénase est directement relié à sa protéine par deux cystéines et deux histidines (**Figure I.5**). Deux soufres pontent les deux ions fer et le cluster adopte ainsi une géométrie en losange.

Le site actif a pour centre métallique un Fe^{II} coordonné par deux histidines (His_{208} et His_{213}), une asparagine (Asp_{362}) et par une molécule d'eau.¹⁶ Les deux histidines et le carboxylate « bloquent » trois sites de coordination sur le fer, ce motif porte le nom de triade faciale 2-His-1-carboxylate (en pointillés rouges sur la **figure I.5**), caractéristique des oxydases à centres métalliques non hémiques.¹⁹

1.1.3. Mécanisme catalytique de la NDO

La NDO réalise une réaction de dihydroxylation énantioselective, son équation bilan ainsi que son mécanisme sont présentés ci-dessous.

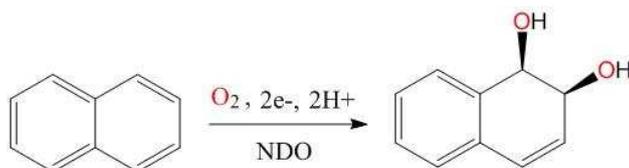


Figure I.6 : Réaction catalysée par la NDO.

Le détail complet du mécanisme catalytique de la NDO n'a pas été élucidé. Le mécanisme proposé ci-après sur la **figure I.7** a été établi en fonction des études réalisées sur cette enzyme et par analogie avec celui du cytochrome P450.

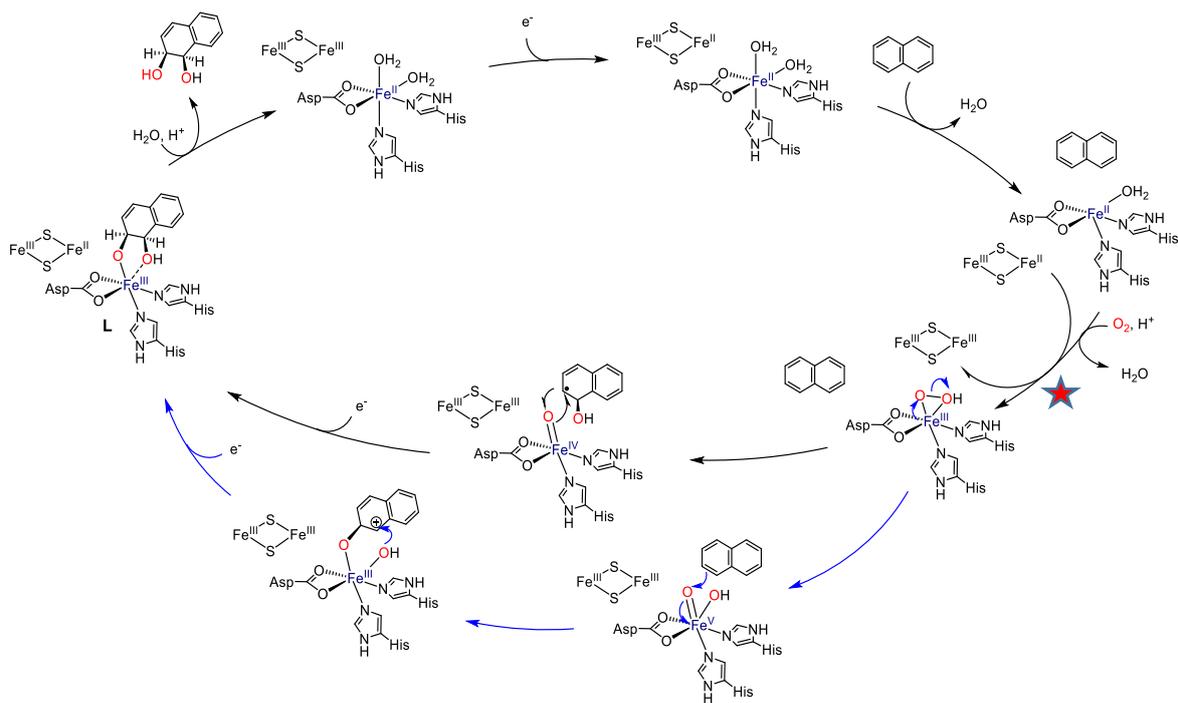


Figure I.7: Proposition de mécanisme d'oxydation catalytique pour la NDO.^{11, 18,20–22}

La première étape du mécanisme débute par le transfert d'un électron de la ferrédoxine sur le cluster de Rieske qui se réduit et devient à valence mixte ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$). Le site actif est toujours hexa-coordiné par deux histidines, deux molécules d'eau et par l'aspartate bidente.

Ensuite, un changement de coordination a lieu avec le départ d'une molécule d'eau lors de l'arrivée du naphthalène. La présence du naphthalène modifie la conformation spatiale de la protéine et laisse une position vacante sur le Fe^{II} permettant au dioxygène de venir se coordiner. La réaction avec le dioxygène est déclenchée par le substrat et sa présence minimise la formation de dommages oxydants sur les ligands. Cette étape est accompagnée par le transfert d'un électron du cluster de Rieske menant à un intermédiaire Fe^{III} -peroxo. Des études cristallographiques sur des cristaux de NDO en présence de substrat ont mis en évidence une chélation de O_2 sur le centre métallique pour donner un $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}(\eta^2\text{-O}_2)$ *side-on*. La structure correspondante a été résolue par diffraction des rayons X (**Figure I.8**).²⁰ Les atomes d'hydrogène ne sont pas visibles sur les structures RX à cause de leur faible densité électronique et la structure de l'intermédiaire obtenu lors de l'étape ★ n'indique pas si l'intermédiaire Fe^{III} -peroxo est protoné ou non.

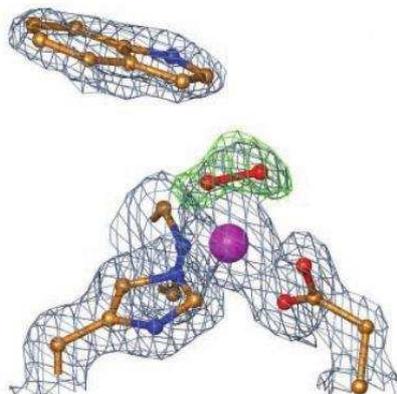


Figure I.8 : Structure RX du complexe oxygéné de la NDO en présence d'un analogue du substrat (l'indole).²⁰

Deux chemins réactionnels différents sont ensuite possibles (**figure 1.7**) :

Pour le premier en noir, il s'agit d'un mécanisme radicalaire avec une coupure homolytique de la liaison O-O. Après attaque du radical hydroxyle, un intermédiaire Fe^{IV} -oxo avec un intermédiaire radicalaire du substrat est obtenu. La formation du produit a lieu lors de la dernière étape qui consiste en l'oxydation de l'intermédiaire radical par le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. La formation du produit a lieu lors de la dernière étape qui consiste en l'oxydation de l'intermédiaire radical par le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. La réduction du dernier intermédiaire de réaction permet de libérer le produit et de boucler le cycle catalytique.

Le deuxième mécanisme en bleu prévoit une coupure hétérolytique de la liaison O-O et l'obtention d'un intermédiaire Fe^{V} -hydroxo-oxo. L'oxydation du substrat par le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ suivie de l'attaque nucléophile par le ligand HO^- permet de former le dernier intermédiaire commun aux deux mécanismes. Il s'en suit un transfert d'un électron de la ferrédoxine sur le cluster, qui redevient à valence mixte.

1.2. Les dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes

1.2.1. Présentation des dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes

Les dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes (ou dioxygénases 2-oxoglutarate dépendantes) constituent une large famille d'enzymes possédant un site actif mononucléaire à Fe^{II} non-hémique.

Présentes chez un grand nombre d'êtres vivants, de la bactérie jusqu'à l'homme, elles interviennent dans un grand nombre de processus biologiques comme la réparation de l'ADN et de l'ARN, la métabolisation des lipides, la biodégradation de composés toxiques, la régulation de la transcription et également dans la biosynthèse d'antibiotiques et de métabolites secondaires.²³⁻²⁶ Un dysfonctionnement de ces enzymes dans le corps humain peut provoquer de graves maladies comme par exemple la cirrhose du foie.²⁷

Ces enzymes réalisent des réactions d'oxydation en utilisant le dioxygène. Pour cela, elles ont besoin d'un co-facteur réducteur, l' α -cétoglutarate (anion 2-oxopentane-1,5-dioate) noté α -CG qui subit une décarboxylation oxydante conduisant à l'anion succinate (anion 1,4-butanedioate) (**Figure 1.9**). Cette enzyme permet ainsi la catalyse d'une grande variété de réactions différentes comme des halogénations, des réductions et expansions de cycles, des réactions d'époxydation et dans la plupart des cas des réactions d'hydroxylation.^{28,29}

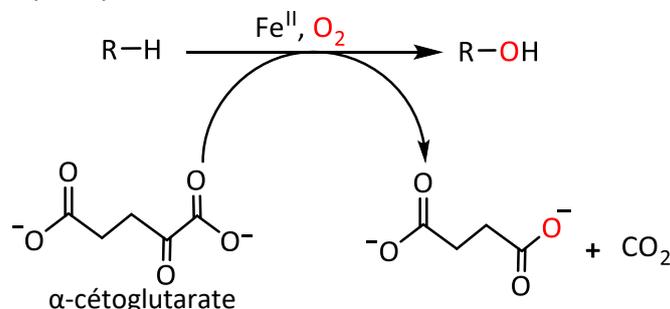


Figure 1.9: Réaction générale d'oxydation réalisée par les enzymes α -cétoglutarates dépendantes avec leur co-facteur α -CG.²²

Les dioxygénases α -cétoglutarates dépendantes peuvent avoir des séquences d'acides aminés différentes et sont donc spécifiques d'un substrat donné mais elles partagent cependant un

mécanisme commun. Un exemple représentatif de cette famille d'enzyme est celui de la taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante (TauD) qui se trouve par exemple chez les bactéries *Escheria coli* (TauD_{Ec}) et *Pseudomonas putida* KT2440 (TauD_{Pp}). La taurine est un dérivé d'acide aminé (acide 2-aminoéthanesulfonique) naturellement présent dans le corps humain. Elle est libérée au cours d'efforts physiques pour réduire l'effet des toxines mais aussi au cours de la digestion. La TauD réalise l'oxydation de la taurine, son mécanisme a été étudié en détail dans la littérature et sert aujourd'hui de modèle pour l'ensemble des enzymes de la même famille. Cet exemple sera conservé pour la suite.

1.2.2. Structure de la taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante (TauD).

La structure de la TauD a été résolue par diffraction des rayons X.^{25,30} Un seul monomère contient 16 feuillets β et 10 hélices α . Parmi eux, 8 feuillets β adoptent un arrangement antiparallèle (**Figure I.10** flèche orange) appelé motif « *jelly-roll* », spécifique à cette famille d'enzyme.

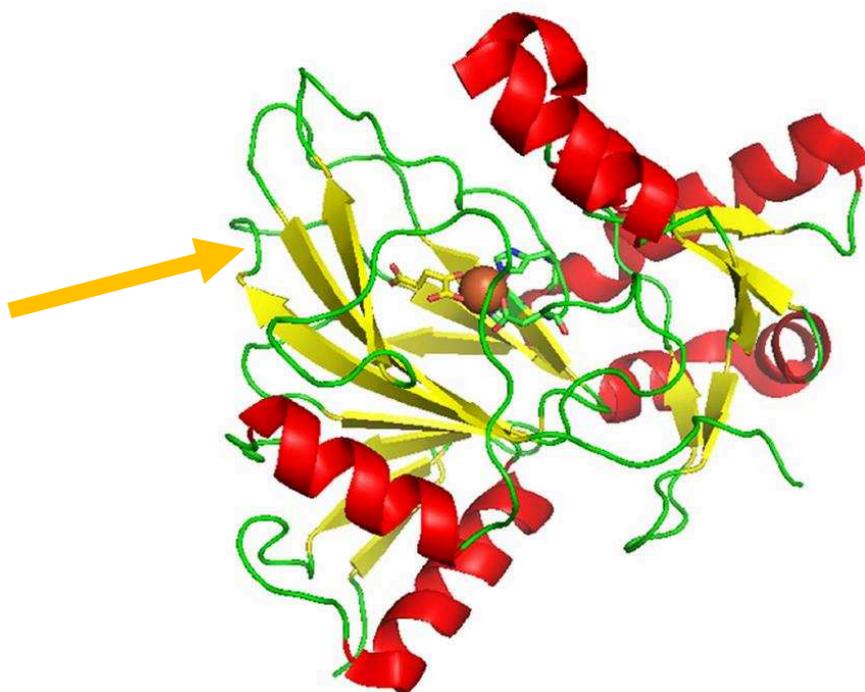


Figure I.10 : Structure de TauD, les hélices α sont représentées en rouge, les feuillets β en jaune et les boucles en vert, le centre métallique de Fe^{II} est représenté sous forme de sphère.

Le site actif se situe à une des extrémités du motif « *jelly-roll* ». Initialement, en l'absence du co-substrat (l' α -cétoglutarate) et du substrat, le centre métallique de Fe^{II} est lié à deux histidines et un aspartate qui forment la triade faciale 2-His-1-coxylate caractéristique avec trois molécules d'eau pour compléter la sphère de coordination. La triade faciale joue un rôle non négligeable puisqu'elle va restreindre le nombre de ligands exogènes et le nombre de co-substrats pouvant se coordonner au fer dans le mécanisme catalytique.

Deux molécules d'eau quittent ensuite la sphère de coordination lors de l'arrivée du co-substrat bidente en position trans de l'His₂₅₁ (et de l'aspartate) dans le plan équatorial. Dans cette famille d'enzyme, c'est le co-substrat qui fournit les électrons nécessaires à l'activation du dioxygène.

Le Fe^{II} est toujours hexacoordiné et les positions verticales sont à présent occupées par une molécule d'eau et une histidine (**Figure I.11**).²⁹

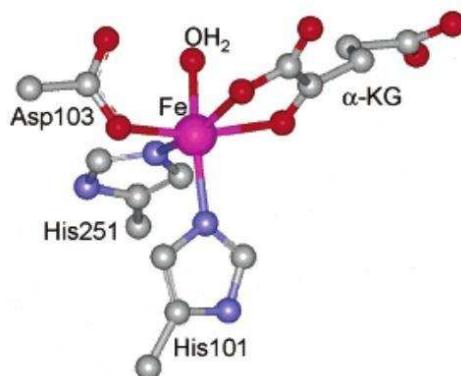


Figure I.11 : Structure résolue par diffraction à RX du complexe de Fe^{II} du site actif de la TauD en l'absence de substrat.²⁹

Enfin, l'arrivée du substrat dans le site actif va éliminer la dernière molécule d'eau de la sphère de coordination. Cette place vacante permet ensuite au dioxygène de rentrer dans la sphère de coordination et d'interagir avec le centre métallique de Fe^{II} , le complexe adoptera la structure présentée sur la **figure I.12** ci-dessous.³¹.

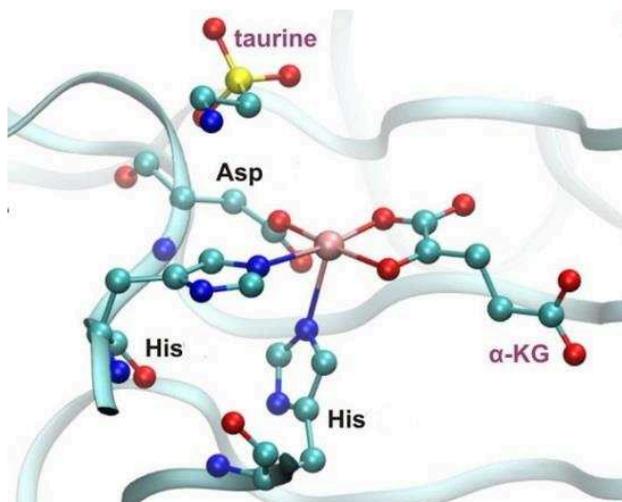


Figure I.12 : Représentation de la triade faciale 2-His-1-carboxylate du site actif de la TauD en présence de la taurine et du co-substrat α -KG (structure cristalline PDB 1OS7).³¹

1.2.3. Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par la TauD

Le mécanisme de la TauD a été étudié en détail ces dernières années car il est représentatif du fonctionnement mécanistique général de cette famille d'enzyme.^{32,33, 42,34-41}

Le rôle de la TauD est de catalyser l'oxydation à deux électrons de l'acide aminé taurine (acide 2-aminoethanesulfonique) en sulfite et en amine acétaldéhyde (**Figure I.13**) en utilisant le dioxygène dont l'activation à deux électrons est rendu possible grâce à la décarboxylation du co-substrat. L'hydroxylation du carbone inactivé de la taurine (★ sur la **Figure I.13**) donne un intermédiaire instable qui va se décomposer pour donner du sulfite et de l'amine acétaldéhyde.

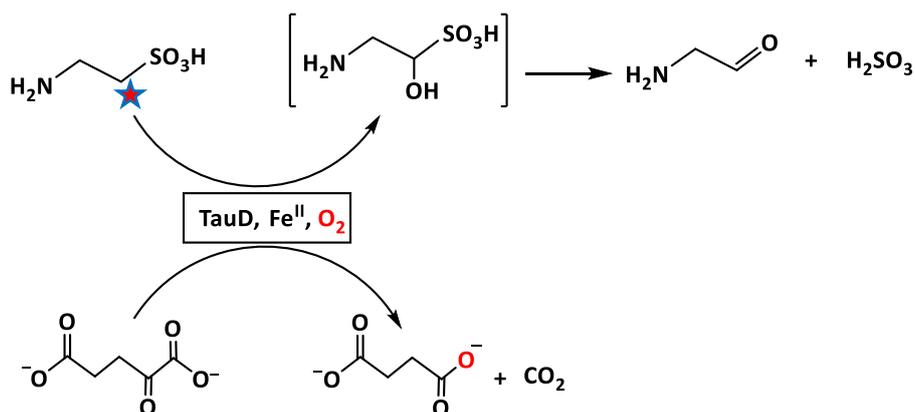


Figure I.13 : réaction catalysée par la TauD.

Il existe aujourd'hui quatre mécanismes obtenus et validés par des études DFT couplées à des structures cristallographiques. Les quatre mécanismes sont présentés sur la **figure I.14** ci-après.³¹

Le point de départ des quatre chemins réactionnels est l'intermédiaire superoxo obtenu après coordination du cofacteur et l'arrivée du substrat dans le site actif.

Au cours de chacun des mécanismes, la triade faciale 2-His-1-carboxylate est conservée. Son rôle est non négligeable dans le cycle catalytique car en bloquant trois positions, elle impose une contrainte géométrique au co-substrat, au substrat et au dioxygène. Cela impose une proximité spatiale à ces réactifs, ce qui leur permet de réagir plus facilement. Cette caractéristique du site actif est présente chez un grand nombre d'enzymes mononucléaires non hémiques comme la naphthalène dioxygénase, la tyrosine hydroxylase ou encore la superoxyde dismutase.^{43,44}

En 2004, Borowski *et al.* montrèrent à l'aide d'optimisations de géométrie par DFT que les profils d'enthalpie libre obtenus permettaient de valider le **mécanisme A** c'est-à-dire une activation réductrice du dioxygène en passant par un état quintet.⁴⁵

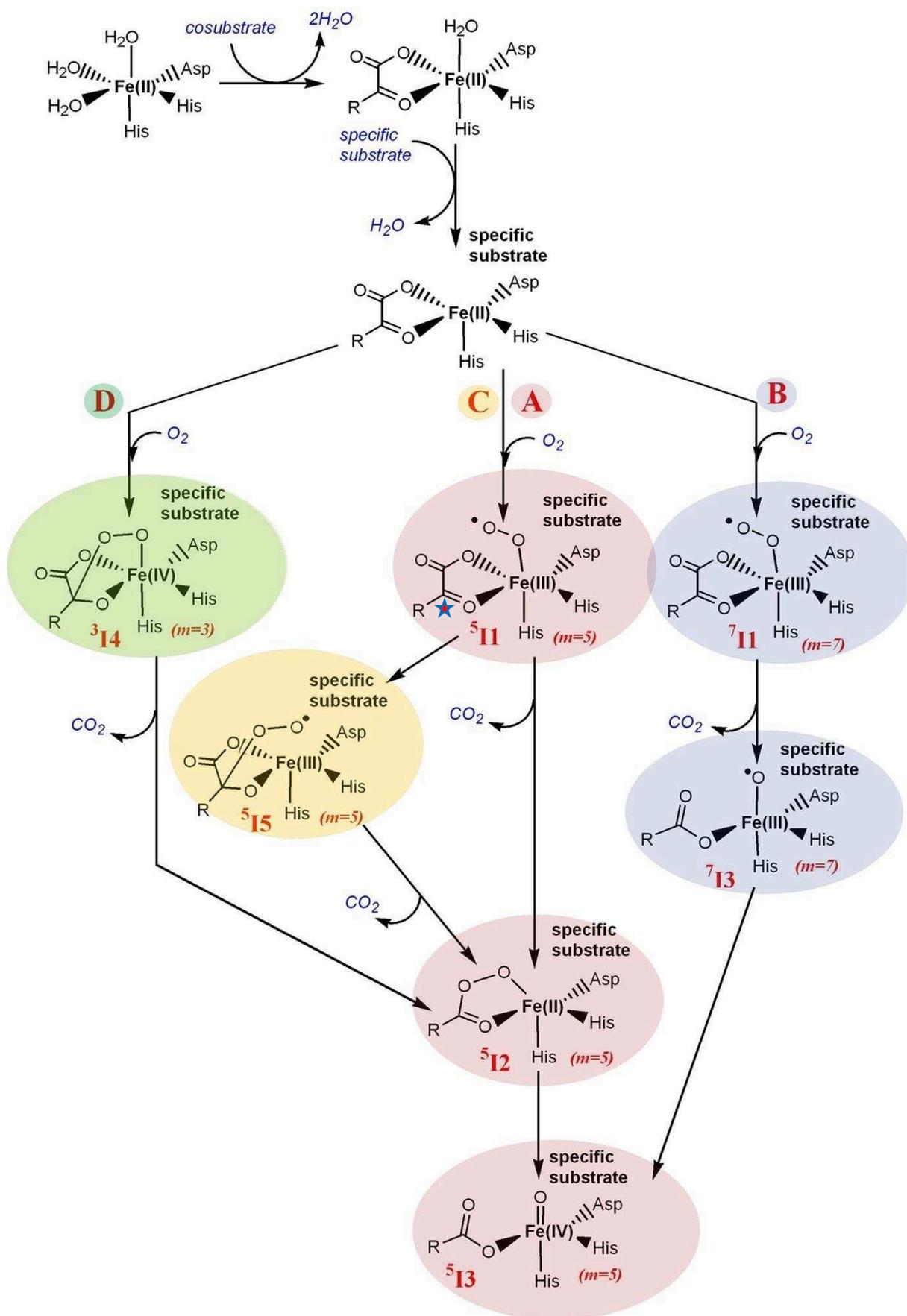


Figure I.14 : Quatre mécanismes de l'activation réductrice du dioxygène réalisée par la TauD, comparés par des études DFT. ³¹

Dans ce mécanisme, la décarboxylation oxydante n'est possible que par le passage par l'intermédiaire Fe^{III} -superoxo ($^5\text{I1}$) (**Figure I.14**), l'étape suivante est l'attaque radicalaire de l'anion superoxyde coordonné au Fe^{III} sur le carbone \star de l' α -cétoglutarate coordonné (**Figure I.14**). Cela induit ensuite la décarboxylation oxydante qui est l'étape cinétiquement limitante du **mécanisme A**⁴² et il se forme un intermédiaire peracide de Fe^{II} ($^5\text{I2}$). La dernière étape a pu être observée expérimentalement, il s'agit de la coupure hétérolytique de la liaison O—O qui permet la formation de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ($^5\text{I3}$).^{46,47}

La même année, Borowski *et al.* proposèrent un autre mécanisme qui suggère la formation du superoxo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}_2^{\bullet-}$ septuplet ($^7\text{I1}$)⁴⁸ suivi d'une décarboxylation avec une rupture de la liaison O—O concertée (**mécanisme B, figure I.14**).^{45,49} Enfin, un croisement inter-système permet d'obtenir l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ($^5\text{I3}$) observé expérimentalement.

Le **mécanisme C** a été découvert en 2007, il propose le passage par la formation d'un intermédiaire superoxo sur le co-substrat ($^5\text{I5}$) qui possède, lorsqu'il se dégrade, une barrière d'énergie d'activation plutôt basse de 3,6 kcal.mol⁻¹ lors de la décarboxylation oxydante.^{50,51}

Enfin en 2011, Diebold *et al.*, en combinant la spectroscopie RPE, UV-visible, et le dichroïsme circulaire avec la DFT, ont suggéré le **mécanisme D**.⁵² La première étape est le passage par un intermédiaire à l'état triplet de type Fe^{IV} -alkyl-peroxo ponté ($^3\text{I4}$), **figure I.14**) obtenu après un échange de deux électrons du fer vers la molécule de dioxygène. Ils proposèrent que cette espèce évolue ensuite par croisement inter-système vers un intermédiaire de Fe^{II} -peracide ($^5\text{I2}$), **figure I.14**), commun au **mécanisme A, C** et **D**. Ce changement de spin du triplet au quintet est l'étape cinétiquement limitante du **mécanisme D**.³¹

Enfin en 2016, Wojcik *et al.* ont comparé ces quatre mécanismes en les soumettant chacun aux mêmes méthodes de calculs de DFT.³¹ Cette étude a pu montrer que le **mécanisme A** est le plus probable en comparant les profils énergétiques de chacun des mécanismes, et spécifiquement lors de l'étape de décarboxylation oxydante.

L'avantage principal du **mécanisme A** est qu'il permet d'aboutir à l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ($^5\text{I3}$) obtenu expérimentalement sans croisement inter-système et en seulement deux étapes comparé au **mécanisme C**. De plus l'état quintet ($^5\text{I1}$) et septet ($^7\text{I1}$) de l'adduit $\text{Fe}-\alpha\text{-CG}-\text{O}_2$ est plus stable qu'à l'état triplet ($^3\text{I4}$), ce qui défavorise le **mécanisme D** qui propose également un croisement inter-système lors du passage de l'intermédiaire ($^7\text{I3}$) vers ($^5\text{I3}$). Le **mécanisme B** est quant à lui défavorisé énergétiquement lors de l'étape de décarboxylation oxydante ($^7\text{I1} \rightarrow ^7\text{I3}$), les calculs d'optimisation de géométrie montrent que l'état de transition lors de cette étape pour le **mécanisme B** est 0,3 kcal.mol⁻¹ plus élevé que dans le **mécanisme A**. Ce dernier est donc le mécanisme le plus probable d'un point de vue énergétique pour l'activation du dioxygène par rapport aux **mécanismes B, C** et **D**.

1.2.4. Mécanisme catalytique proposé pour la taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante.

L'ensemble des mécanismes précédents (**Figure I.14**) aboutissent à un même intermédiaire de type TauD- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -succinate qui a été détecté pour la première fois chez la TauD par Price *et al.* en 2003 et qui est responsable de l'activité de l'enzyme.³⁴ La suite du mécanisme est donnée sur la **figure I.15** ci-après.⁵³ Le cycle catalytique débute par la substitution des deux molécules d'eau situées dans le plan équatorial par le cofacteur α -CG. Etant bidente, il se lie au métal pour donner le complexe enzyme-

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\alpha\text{-CG}$ (**G**). Cette espèce est caractérisée par une bande d'absorption de faible intensité à 530 nm ($\epsilon_{530}=180 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) attribuée à une bande de transfert de charge TCML.^{39,54} Dans ce complexe, l'ion Fe^{II} est de configuration haut spin et de géométrie quasi-octaédrique.⁵⁵ L'étape suivante conduit à la fixation du substrat à proximité du centre métallique et au départ de la dernière molécule d'eau (**H**) (**Figure I.15**). Le complexe (**H**) est pentacoordiné et de géométrie pyramide à base carrée. La coordination du dioxygène sur la dernière position vacante et conduit à une espèce intermédiaire Fe^{III} -superoxo *end-on* (**I**) qui n'a pas été encore identifiée. Il s'en suit une étape d'addition radicalaire de l'atome d'oxygène terminal de (**I**) sur l'atome de carbone \star du cofacteur $\alpha\text{-CG}$ pour former une espèce cyclique Fe^{II} -peracide et libérer le CO_2 par décarboxylation oxydante pour donner (**J**). Le passage de (**J**) à (**K**) implique le transfert de deux électrons du Fe^{II} vers l'oxygène proximal provoquant la rupture hétérolytique de la liaison O-O avec la formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ et du succinate (**K**).

Le suivi cinétique de la dégradation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (**K**) en Fe^{III} -hydroxo (**L**) montre que la disparition de l'entité (**K**) est fortement ralentie en présence d'un substrat deutéré. Le rapport des constantes de vitesse $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ (≈ 37), indique une étape opérant selon un effet tunnel. Cet effet isotopique est cohérent avec l'abstraction d'un atome d'hydrogène du substrat par le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (**K**).³⁴ L'entité (**L**) est constituée d'un complexe Fe^{III} -hydroxo (et du radical substrat) qui évolue ensuite par un mécanisme d'hydroxylation du substrat en un dernier intermédiaire (**M**) à l'aide d'un mécanisme de type « *radical rebound* » analogue à ceux des cytochromes P450. Enfin le cycle catalytique se complète par libération du substrat hydroxylé et du succinate, accompagné de la coordination de trois molécules d'eau.

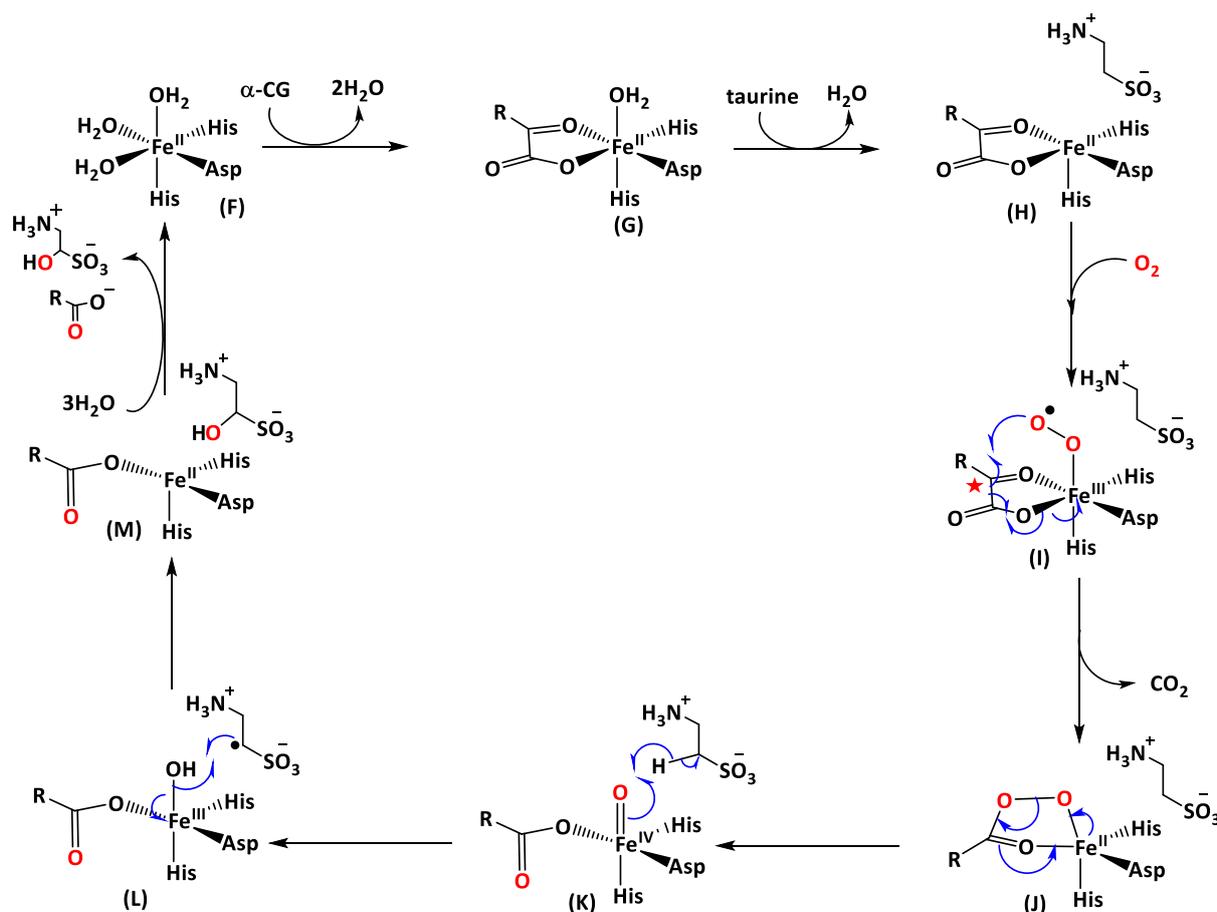
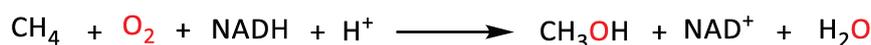


Figure I.15 : Cycle catalytique de l'enzyme TauD^{53,56}

2. Systèmes naturels à site actif non hémiques binucléaires interagissant avec le dioxygène, les Méthane MonoOxygénases (MMO)

2.1. Présentation de l'enzyme

Cette partie sera dédiée à la présentation d'une enzyme appartenant à la famille des enzymes monooxygénases bactériennes. Ces enzymes utilisent des hydrocarbures comme source primaire de carbone et d'énergie. Parmi les métalloenzymes à site actif binucléaire à fer, la Méthane MonoOxygénase (MMO) est probablement celle qui est à ce jour la plus étudiée et qui génère la plus grande production scientifique. L'origine de cet intérêt remonte à 1966, lorsqu'une bactérie, décrite comme méthane dépendante et capable de convertir les alcanes en alcools, est découverte par J.W. Foster et R. H. Davis.⁵⁷ Cette bactérie a été nommée *Methylococcus capsulatus*. Depuis, la méthane MonoOxygénase, qui est l'enzyme responsable de l'oxydation sélective du méthane en méthanol chez cette bactérie, a été l'objet d'un grand nombre de travaux. Un intérêt tout particulier est porté sur ces enzymes car elles arrivent à réaliser naturellement une des réactions chimiques les plus difficiles de la nature, la coupure d'une liaison C-H. Cette liaison, inerte et de haute énergie (104 kcal.mol⁻¹), peut être rompue par l'enzyme à température ambiante en utilisant deux équivalents d'électrons fournis par le cofacteur NADH.^{3,58}



D'autres enzymes monooxygénases à base de fer, de cuivre ainsi que les cytochromes P450 peuvent hydroxyler un grand nombre de liaisons C-H inertes, mais pas celles du méthane, ce qui fait de la MMO un catalyseur exceptionnel. Elles peuvent également oxyder une grande variété de substrats comme des alcanes à plus longues chaînes (jusqu'à C₈), des alcènes, des halogénoalcènes, des alcynes, des étheroxydes, des aromatiques et des composés hétérocycliques.^{3,59-61}

Il existe deux formes différentes de monooxygénases dinucléaires, les Méthane MonoOxygénases solubles (sMMO) qui contiennent du fer et sont solubles dans l'eau et les Méthane MonoOxygénases particulaires ou membranaires (pMMO) qui contiennent du cuivre. Ces dernières sont les enzymes les plus efficaces pour oxyder sélectivement le CH₄ en CH₃OH avec une fréquence d'une molécule de CH₄ par seconde.^{62,63}

Il existe également d'autres familles de MMO regroupées selon le substrat qu'elles transforment : les Toluène MonoOxygénases (TMO), les Phénol Hydroxylases (PH) et les Alcène MonoOxygénases (AMO). Pour la suite de l'étude, ce paragraphe portera exclusivement sur les Méthane MonoOxygénases solubles (sMMO).

2.2. Structure de la sMMO et de son site actif binucléaire à fer

La sMMO est constituée de trois sous-unités représentées sur la **figure I.16** ci-dessous :

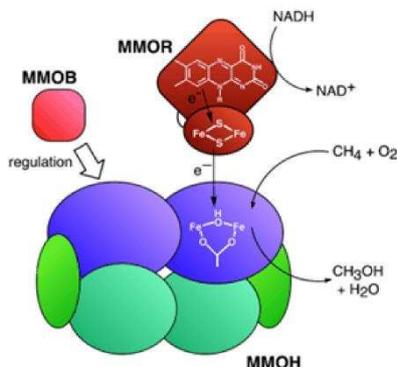


Figure I.16 : Schéma du mécanisme d'action concerté des trois sous-unités de la sMMO.³

La Méthane MonoOxygénase Hydroxylase (MMOH) contient le site actif dinucléaire de fer de l'enzyme où s'effectue l'oxydation du méthane en méthanol par le dioxygène. Il s'agit d'un hétérodimère de 251 kDa dont chaque monomère est lui-même constitué de trois sous-unités α , β et γ (de respectivement 60,6 kDa, 45 kDa et 19,8 kDa).^{64,65}

La Méthane MonoOxygénase Réductase (MMOR) contient un cluster $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ et un cofacteur flavinique (FAD), elle permet de transférer les électrons provenant de l'oxydation du NADH en NAD^+ vers le site actif. Cette composante est la seule de l'enzyme à ne pas avoir été cristallisée pour l'instant.^{66,67}

La protéine B (MMOB) est une protéine régulatrice qui module le potentiel du site dinucléaire de fer et facilite l'accès du substrat au site actif pour que l'activité de l'enzyme puisse être effective.⁶⁸

La première structure cristallographique de la MMOH de *Methylococcus capsulatus* (Bath) date de 1993,⁶⁹ d'autres structures avec de meilleures résolutions ont été obtenues depuis.⁷⁰

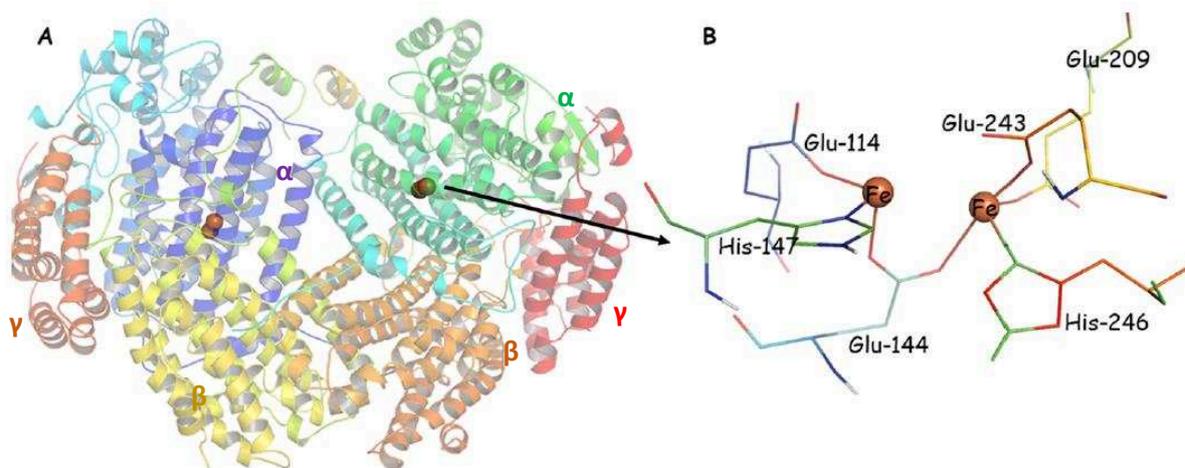


Figure I.17 : Structure cristallographique de la composante hydroxylase de la MMOH appartenant à la bactérie *Methylococcus capsulatus* (Bath). (A) Structure du dimère de l'hydroxylase et du site actif comprenant le centre binucléaire de fer avec les sous-unités α , β et γ . (B) Représentation de la structure du site actif (d'après Wang et al.).⁶³

Au sein de l'hydroxylase, dans chaque sous unité α se trouve le site actif binucléaire à fer. Ce site existe sous trois états d'oxydation : $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (MMOH_{ox}), $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (MMOH_{mv}) et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (MMOH_{red}). Pour la souche *Methylococcus capsulatus* (Bath), deux structures stables ont été obtenues, il s'agit de la forme oxydée (MMOH_{ox}) et réduite (MMOH_{red}), présentées sur la **figure I.18** ci-dessous :

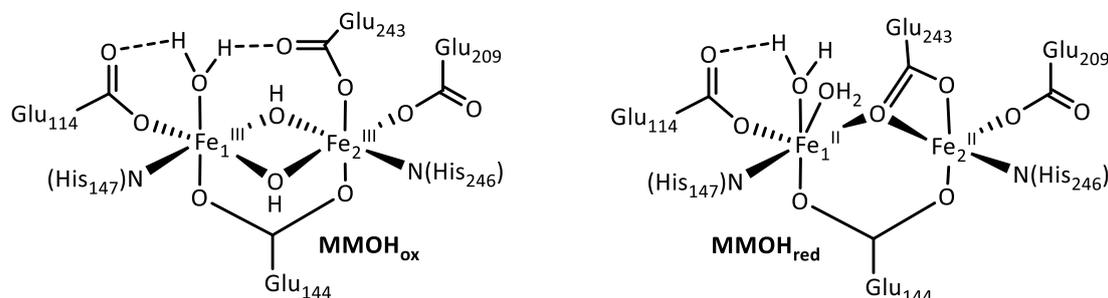


Figure I.18 : Structures cristallographiques du site actif de la MMOH dans ses formes oxydées MMOH_{ox} (à gauche) et réduite MMOH_{red} (à droite).^{69–72}

La forme oxydée $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ de l'enzyme possède une structure dite « *diamond core* » dans laquelle les deux centres métalliques sont dans un environnement pseudo-octaédrique, reliés entre eux par deux ponts hydroxo et un pont carboxylate provenant du résidu glutamate Glu_{144} . La nature des différents ponts peut changer selon la souche et les conditions de cristallisation. Sur la structure de la MMOH_{ox} de la **figure I.18**, la sphère de coordination du Fe_1^{III} est complétée par la présence d'une histidine His_{147} , d'un glutamate monodente Glu_{114} et d'une molécule d'eau. L'autre centre métallique est coordonné par une histidine His_{246} et deux glutamates monodentes Glu_{209} et Glu_{243} . Deux liaisons hydrogène relient la molécule d'eau, coordonnée au Fe_1^{III} de gauche, et les résidus des glutamates Glu_{114} et Glu_{243} . Dans cette structure, la distance entre les deux centres métalliques Fe-Fe est de 3,1 Å.⁷⁰

Lors de la réduction de la MMOH_{ox} en MMOH_{red} , plusieurs changements se produisent (**Figure I.18**).^{69–72} Les modifications sont essentiellement structurales, le Fe_1^{III} reste hexacoordiné alors que Fe_2^{II} devient pentacoordiné, une géométrie plus favorable pour l'interaction entre le Fe^{II} et O_2 . Lors de la réduction, le glutamate Glu_{243} , lié de façon monodente en position terminale au Fe_2^{III} , se déplace en position pontante entre les deux ions Fe^{II} selon le mode $\mu-1,1$. La sphère de coordination de l'ion Fe_1^{II} est complétée (coordinnance 6) par l'histidine His_{147} , le glutamate Glu_{114} et par deux molécules d'eau. Le Fe_2^{II} est coordonné au deuxième atome d'oxygène du glutamate Glu_{243} , au glutamate monodente Glu_{209} et à l'histidine His_{246} . La distance $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ est de 3,3 Å dans la MMOH_{red} .

L'entrée des substrats et la sortie des produits sont régulées par une succession de cavités hydrophobes situées dans la sous-unité α reliant la surface de la protéine au site actif. Plusieurs résidus d'acides aminés semblent contrôler l'accès des cavités en jouant le rôle de « portes ». La protéine régulatrice MMOB commanderait la conformation des acides aminés et permettrait ainsi l'ouverture et/ou la fermeture de ces « portes » en fonction de l'état redox du cluster métallique.^{68,73} Elle permet également de contrôler la régiospécificité des réactions d'oxydations catalytiques de la MMOH en faisant varier la rigidité de la cavité de la MMOH, et ainsi la taille des substrats entrant.⁶⁸

2.3. Cycle catalytique de la sMMO

Le cycle catalytique complet de la sMMO n'est pas entièrement connu car il s'agit d'un système complexe comprenant plusieurs composantes. De plus, l'absence de structure cristallographique de sa sous-unité réductase (MMOR) complique l'étude du transfert intermoléculaire des électrons de la composante réductase vers la composante hydroxylase de l'enzyme. Un mécanisme a cependant été proposé par Lipscomb *et al.* (**Figure I.19**).^{72,74,75}

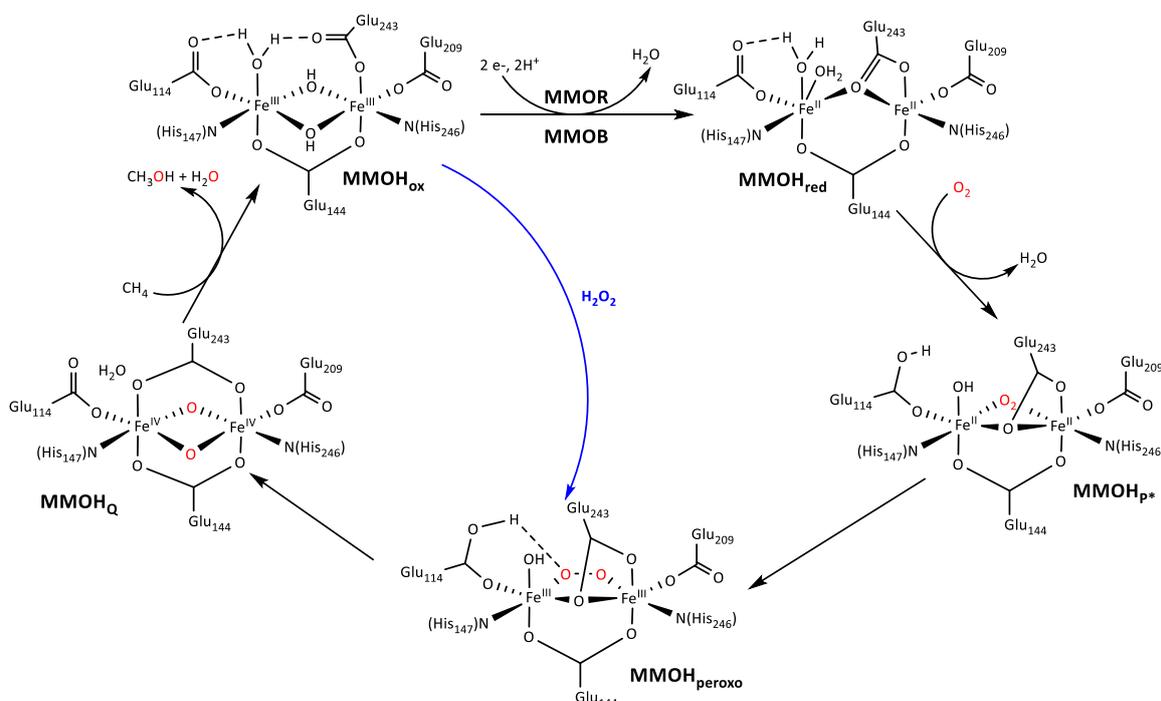


Figure I.19 : Cycle catalytique proposé par Lipscomb *et al.* pour l'oxydation du méthane en méthanol par la MMOH.^{72,74,75}

Le cycle catalytique de la **figure I.19** commence par la réduction du centre métallique diférique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ en cluster diferreux $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à l'aide de deux électrons apportés par la MMOR. Il s'ensuit une deuxième étape avec la coordination du dioxygène par l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (MMOH_{red}) pour former l'espèce MMOH_{p^*} .

Par l'apport de deux électrons supplémentaires des centres Fe^{II} au dioxygène, cette espèce évolue ensuite en $\text{MMOH}_{\text{peroxo}}$.⁷⁶ Cet intermédiaire a été observé par spectroscopie UV-visible chez *M. capsulatus* (Bath), il possède deux bandes d'absorption à 420 nm ($\epsilon = 1800 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 725 nm ($\epsilon = 4000 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), attribuées à un transfert de charge de type TCLM du peroxy vers les Fe^{III} .⁷⁷ Des études par spectroscopie Mössbauer ont également permis de valider la présence de deux atomes de Fe^{III} haut-spin ayant une géométrie de coordination similaire.⁷⁷ Des études par calculs DFT prévoient la présence d'un pont *cis*- μ -1,2-peroxy⁷⁸ ou μ -1,2-peroxy⁷⁹ entre les deux ions Fe^{III} . Malheureusement, la $\text{MMOH}_{\text{peroxo}}$ n'a jamais pu être caractérisée par spectroscopie Raman et malgré l'appui de la DFT, la structure exacte de l'espèce $\text{MMOH}_{\text{peroxo}}$ reste pour l'instant non résolue.⁶³

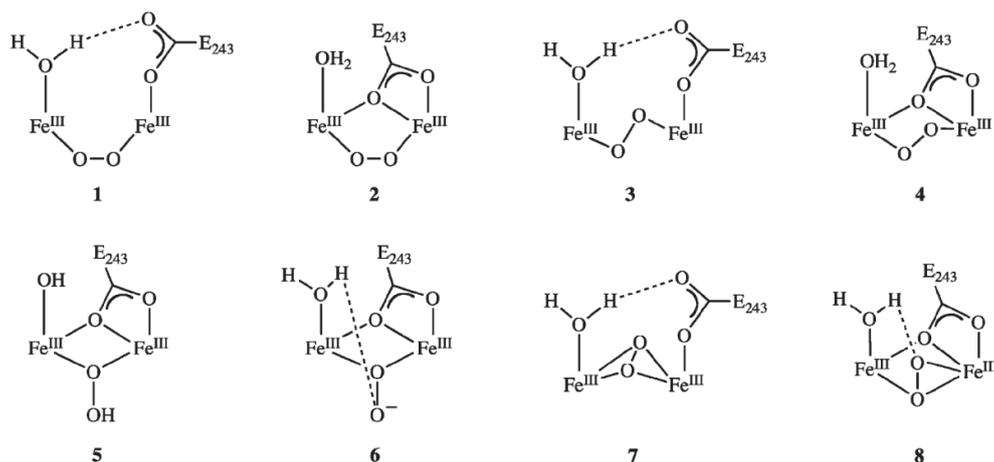


Figure 1.20 : Structures possibles de l'intermédiaire MMOH_{peroxo}.⁸⁰

La formation de l'espèce MMOH_{peroxo} par voie naturelle ($O_2 + 2e^- + 2H^+$), peut être court-circuitée par l'utilisation d'oxydants chimiques tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , formellement équivalent à $O_2 + 2e^- + 2H^+$. Cette réaction est appelée « *peroxide shunt* » (en bleu sur la **figure 1.19**).⁸¹

L'intermédiaire MMOH_{peroxo} est capable d'oxyder des substrats riches en électrons.^{82,83} En l'absence de substrats, la MMOH_{peroxo} évolue spontanément par rupture de la liaison O-O en un complexe binucléaire Fe^{IV}Fe^{IV} à ponts bis- μ -oxo appelé MMOH_Q (**Figure 1.19**). Cet intermédiaire possède deux atomes de Fe^{IV} couplés de façon antiferromagnétique. Dans le cas de *M. capsulatus* (Bath), l'espèce MMOH_Q possède une bande d'absorption à environ 420 nm ($\epsilon = 8415 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)⁸⁴ et deux doublets quadrupolaires d'intensité égale ($\delta = 0,21 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta E_Q = 0,68 \text{ mm.s}^{-1}$; $\delta = 0,14 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\Delta E_Q = 0,55 \text{ mm.s}^{-1}$) en spectroscopie Mössbauer.⁸⁵

Des mesures réalisées par EXAFS pour l'espèce MMOH_Q de *M. trichosporium OB3b* ont montré que les deux centres métalliques de Fe possèdent une géométrie et un environnement électronique similaire avec une distance Fe-Fe relativement courte de 2,46 Å et des distances Fe^{IV}-O de 1,77 et 2,05 Å.⁸⁶ Cette particularité a longtemps mis le doute sur la structure exacte de cette espèce mais grâce à des mesures de spectroscopie Raman, la structure en « *diamond-core* » de la MMOH_Q a pu être mise en évidence (**Figure 1.19**).⁷⁵

Une fois le substrat oxydé, la MMOH_{ox} est réduite à deux électrons apportés par la MMOR et provenant de la NADH, l'atome d'oxygène rémanent est ensuite transformé en molécule d'eau grâce à l'apport de deux protons. L'espèce MMOH_{red} est ainsi reformée et prête à interagir à nouveau avec O_2 .

En l'absence de substrat, MMOH_Q se dégrade en MMOH_{ox} par l'acquisition de deux électrons et deux protons. Le mécanisme de cette transformation n'est pas encore établi, mais il semblerait qu'un intermédiaire Q* (présentant un épaulement de bande d'absorption à 455 nm) ait été identifié par des études cinétiques sur la MMOH de *M. capsulatus* (Bath).⁸⁴

3. Systèmes bio-inspirés à site actif de fer non-hémiques

La compréhension des mécanismes enzymatiques et la caractérisation des intermédiaires réactionnels est primordiale pour réussir à reproduire des systèmes modèles avec une réactivité proche de celle des systèmes naturels. Depuis des décennies, les chimistes travaillent sur cet objectif car ces composés moléculaires synthétiques peuvent être utiles dans d'innombrables applications.

3.1. Approche historique de l'activation réductrice du dioxygène

Les chimistes du 20^{ème} siècle utilisèrent le dioxygène activé afin de réaliser des oxydations catalytiques bien avant la compréhension des systèmes naturels. Leurs résultats et les moyens mis en place sont les piliers du développement et de la compréhension de la chimie moderne qui traite de cette thématique. Une des premières utilisations du Fe^{II} comme catalyseur d'oxydation avec le dioxygène date de 1932. Heinrich Otto Wieland (prix Nobel de chimie 1927) étudia l'oxydation de l'acide formique à l'aide du dioxygène, en présence d'acide dihydroxymaléique, un réducteur qui permettait d'activer le dioxygène.⁸⁷

En 1951, J. Kauffman découvrit que l'oxydation catalytique de certains pigments avec l'eau oxygénée pouvait être remarquablement améliorée en présence d'acide ascorbique et d'ions ferreux.⁸⁸ Il développa ainsi une nouvelle méthode d'oxydation catalytique appelée « *The Ascorbic Acid System* ». Plus tard dans les années 50, l'eau oxygénée fut remplacée par le dioxygène, les réactions d'oxydations catalytiques basées sur ce modèle étaient très à la mode et les auteurs d'articles précisaient quelles étaient les conditions utilisées pour les proportions de catalyseurs utilisées (**Figure I.21**). Le catalyseur en question pour le « système acide ascorbique » était un mélange Fe^{II}/EDTA/O₂/acide ascorbique.

Model Ascorbic Acid System—The ascorbic acid system used in these studies consisted of 142 μM of ascorbic acid, 15 μM of ferrous sulfate, and 80 μM of EDTA in 3 ml. of 0.1 M phosphate buffer, pH 5.5. 60 μM of either tyramine, acetanilide, or quinoline were employed as substrate, and the mixture was shaken on a Dubnoff metabolic shaker at 35° in an atmosphere of oxygen.

Figure I.21 : Extrait de l'article « *Ascorbic acid in aromatic hydroxylation* » de S. Udenfriend de 1954.⁸⁹

Cet article de 1954 présente une méthode d'hydroxylation catalytique développée par S. Udenfriend utilisant le système « acide ascorbique ».⁸⁹ Cette chimie faisait appel à des espèces de type Fe—oxygène, formés in-situ avec un complexe ferreux, du dioxygène moléculaire et un agent réducteur. Les chimistes de l'époque remarquèrent que l'augmentation simultanée de la concentration en Fe^{II} et en EDTA permettait d'augmenter le taux de conversion des substrats organiques aromatiques. Cette observation sera primordiale pour la suite car ils comprirent que le complexe métallique était un élément crucial pour la catalyse.

Par la suite, en vue des mauvais taux de conversion de ces réactions, les études ultérieures se tournèrent vers l'utilisation de nouveaux ions métalliques (Ti^{III}, V^{III}, Cu^I, Sn^{II}) et aussi d'autres réducteurs, plus efficaces que l'acide ascorbique.^{90–93}

Ces études sont les précurseurs des travaux modernes sur la catalyse d'oxydation et sont les premières à utiliser des réducteurs pour réaliser l'activation réductrice du dioxygène afin de créer des

intermédiaires de type Fe—oxygène, des intermédiaires que les scientifiques de l'époque ne pouvaient pas isoler mais dont ils soupçonnaient fortement l'existence.^{94,95}

A cette époque, malgré le nombre de travaux portant sur ce sujet, les taux de conversion des oxydations catalytiques de tels systèmes restaient trop faibles et les études se tournèrent davantage vers la compréhension des mécanismes catalytiques des systèmes naturels. Une des premières enzymes étudiée a été le cytochrome P450. Il a été isolé dès 1955 par Axelrod et Brodie *et al.*^{96,97} Ce n'est que 30 ans après que sa structure a pu être déterminée,^{98,99} bien après les premières propositions d'un cycle catalytique.¹⁰⁰ La fin des années 70 signe le début de la compréhension des mécanismes enzymatiques notamment grâce aux avancées des techniques spectroscopiques. Les chimistes essayèrent de les reproduire et se tournèrent vers la synthèse de modèles synthétiques.

Un des premiers modèles artificiels mono-nucléaires utilisé pour réaliser l'activation réductrice du dioxygène était à base de manganèse. Des espèces NaBH_4 -(tetraphenylporphinato)manganèse(II) (abrégé par NaBH_4 -TPP. $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O}_2$) furent développés par Koga *et al.* afin de réaliser des réactions d'oxydation. Ce modèle correspondait par mimétisme, au système NADH-hémoprotéine- O_2 du cytochrome P450.^{101,102} En 1981, ce système fut amélioré en utilisant du platine colloïdal en présence de dihydrogène, à la place de NaBH_4 , pour donner le système bio-inspiré H_2 -colloïdal-Pt-TPP. Mn-O_2 , plus avantageux que son prédécesseur car il permet d'éviter des réaction secondaires de réductions des produits de la catalyse.¹⁰³

En 1983, le système GIF vit le jour, il permettait d'oxyder des liaisons C—H avec des taux de conversion largement supérieur aux catalyseurs de l'époque.¹⁰⁴ Ce système élaboré par Barton (Prix Nobel de chimie 1969), permettait de réaliser des réactions d'oxydation à l'aide de Fe^{III} , de dioxygène, dans un mélange pyridine/acide acétique en milieu aqueux avec du zinc métallique comme réducteur. Le mécanisme proposé plusieurs années après par Barton *et al.* en 1989 est le suivant :¹⁰⁵

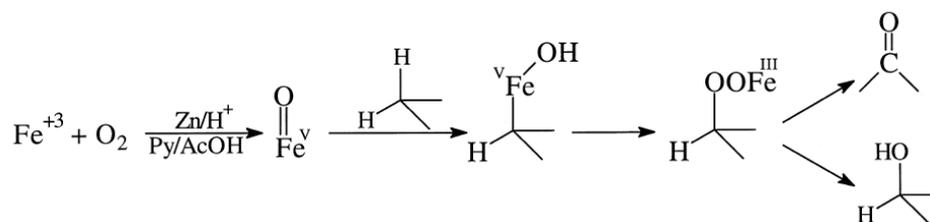


Figure I.22 : Proposition de mécanisme par Barton *et al.* pour le système de GIF.¹⁰⁵

La réaction était plus ou moins difficile selon l'encombrement de la liaison C—H, elle privilégiait les carbones secondaires puis les carbones tertiaires et enfin les carbones primaires, une sélectivité étonnante. Dans ce mécanisme, les cétones obtenues en grande majorité, ne provenaient pas de la suroxydation de l'alcool mais directement de l'alcane. Cependant, le mécanisme du système de GIF était déjà controversé à l'époque et certains y voyaient un mécanisme plutôt de type radicalaire.¹⁰⁶

De nombreuses modifications furent réalisées sur le système de GIF afin d'améliorer la vitesse de la réaction, le taux de conversion et surtout pour réduire la quantité importante de déchets métalliques générés. Trois autres versions améliorées ont été développées ensuite, le GIF^{II}, GIF^{III} et encore le GIF^{IV}.^{93, 105,107}

En 1986, une variante électrochimique a été développée sur ce système, il s'agit du premier exemple d'utilisation d'une électrode afin de réaliser l'activation réductrice du dioxygène (à la place du zinc comme réducteur) en vue d'effectuer des réactions d'oxydation catalytique.¹⁰⁸ Les résultats obtenus

par cette méthode n'ont pas surpassé ceux obtenus avec l'emploi de réducteurs chimiques mais Balavoine *et al.* ont permis de mettre en évidence le caractère oxydant du superoxyde sur le catalyseur de fer.

Aujourd'hui, le système de GIF a été délaissé mais les travaux dans le domaine du bio-mimétisme enzymatique ont fait d'énormes progrès. Les anciennes études dans ce domaine ont été primordiales car elles ont permis de poser les bases pour les méthodes et les techniques employées aujourd'hui dans ce domaine. Les modèles fonctionnels les plus récents, imitant les systèmes naturels pouvant interagir avec le dioxygène et formant les mêmes intermédiaires seront présentés dans la suite de ce chapitre.

3.2. Mécanisme général des systèmes bio-inspirés non-hémiques

La modélisation des métalloenzymes à fer s'est fortement développée ces vingt dernières années notamment grâce au développement des techniques spectroscopiques qui ont permis de caractériser les intermédiaires réactionnels formés au cours des cycles catalytiques naturels. Cela a permis de comprendre les différents mécanismes impliquant ces enzymes. De nombreux modèles bio-inspirés ont été synthétisés depuis et un attrait particulier est porté sur la synthèse et la caractérisation des intermédiaires de type « Fe-oxygène » de ces complexes. D'abord synthétisés à l'aide d'oxydants chimiques, (PhIO, m-CPBA, tBuOOH, H₂O₂, ...) les différents intermédiaires Fe-oxygène (-superoxo, -peroxo, -hydroperoxo et -oxo) obtenus à partir du dioxygène sont plus avantageux d'un point de vue économique et environnemental, à condition que la source d'électrons ne génèrent pas de sous-produits nocifs. La formation des intermédiaires Fe-oxygène de ces modèles bio-inspirés suit généralement les trois mécanismes présentés sur la **figure I.23** ci-dessous.^{4, 29,109,110}

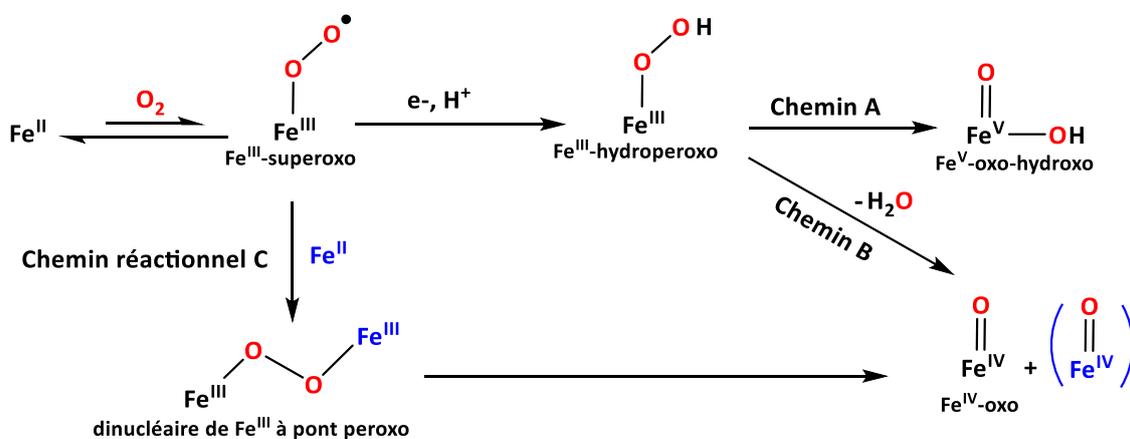


Figure I.23 : Mécanismes réactionnels envisageables pour l'activation réductrice du dioxygène par des complexes de fer non-hémiques bio-inspirés.¹

L'étape initiale est la coordination du dioxygène sur le centre métallique de Fe^{II} , la liaison Fe—O se forme et s'accompagne d'un transfert de charge pour donner une espèce Fe^{III} -superoxo.

L'ajout d'un électron supplémentaire sur l'espèce Fe^{III} -superoxo permet ensuite d'obtenir une espèce Fe^{III} -peroxo (non représentée) qui, en présence d'ions H^+ dans le milieu, évolue en Fe^{III} -hydroperoxo (**Figure I.23**). Cette espèce peut évoluer en Fe^{V} -oxo-hydroxo selon le **chemin A**, par rupture hétérolytique de la liaison O-O et coordination de l'anion HO^- sur le centre métallique.

Le **chemin réactionnel B** passe par le clivage homolytique de la liaison O—O du Fe^{III}-hydroperoxo pour aboutir à un intermédiaire de type Fe^{IV}-oxo selon un chemin radicalaire. En présence d'un autre complexe de Fe^{II}, l'espèce Fe^{III}-superoxo peut se dimériser pour former une espèce binucléaire à pont peroxy selon le **chemin réactionnel C**. L'espèce évolue ensuite vers un binucléaire O=Fe^{IV} Fe^{IV}=O par coupure homolytique de la liaison O-O. Les travaux de caractérisation et d'utilisation d'intermédiaires Fe-oxygène pour la catalyse d'oxydation sont principalement focalisés sur les intermédiaires Fe-oxo de haute valence, mais les chercheurs se tournent également vers la génération et la caractérisation d'intermédiaires Fe^{III}-superoxo qui peuvent évoluer en espèces très réactives.¹¹¹

3.3. Les intermédiaires des modèles bio-inspirés de complexes de fer non-hémiques

3.3.1. Les modèles d'intermédiaires Fe^{III}-superoxo (Fe^{III}-O-O•)

Les Fe^{III}-superoxo dans les systèmes hémiques naturels et synthétiques ont été observés et même cristallisés depuis les années 1970.^{112,113} En revanche, les intermédiaires de Fe^{III}-superoxo synthétiques mono-nucléaires non-hémiques ont été observés et cristallisés beaucoup plus tard car ils sont difficiles à préparer et très instables. En 2014, Chiang *et al.* ont été les premiers à observer une telle espèce. Ils ont utilisé le ligand BDPP doublement déprotoné (H₂BDPP=2,6-bis(((S)-2-(diphénylhydroxyméthyl)-1-pyrrolidinyl)-méthyl)pyridine) possédant un motif bis(alcoxyde) encombré stériquement qui stabilise le centre Fe^{II} en coordination 5 (**Figure I.24**).^{114,115}

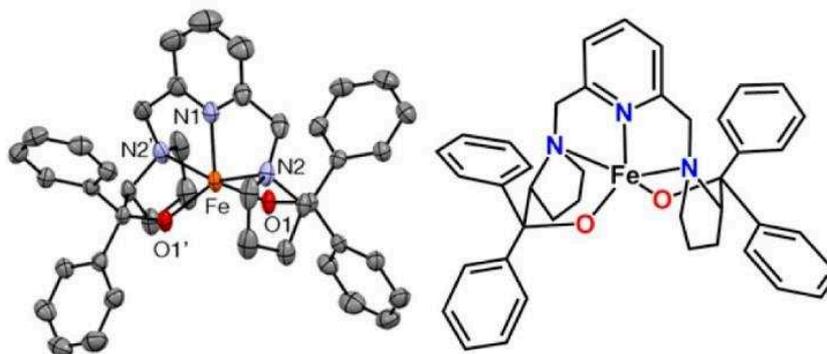


Figure I.24 : Structure RX (à gauche) et schéma (à droite) du Fe(BDPP), les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.¹¹⁴

L'intermédiaire Fe^{III}-superoxo de ce complexe a été obtenu directement en faisant barboter du dioxygène dans du THF à -80°C pour donner le [Fe^{III}(BDDP)(O₂•)] de couleur jaune brillant. Il a été caractérisé par spectroscopie UV-visible (TCLM : $\lambda_{\text{max}}=330$ nm, $\epsilon=9400$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), Raman et Mössbauer. Cet intermédiaire paramagnétique contient un centre Fe^{III} (S=5/2) couplé au radical O₂•, sa structure électronique n'est pas totalement élucidée et la question d'un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique reste toujours en suspens. Il possède cependant une réactivité intéressante car il est capable d'oxyder le 9,10-dihydroanthracène en anthracène et cela à -70°C (**Figure I.25**).¹¹⁴

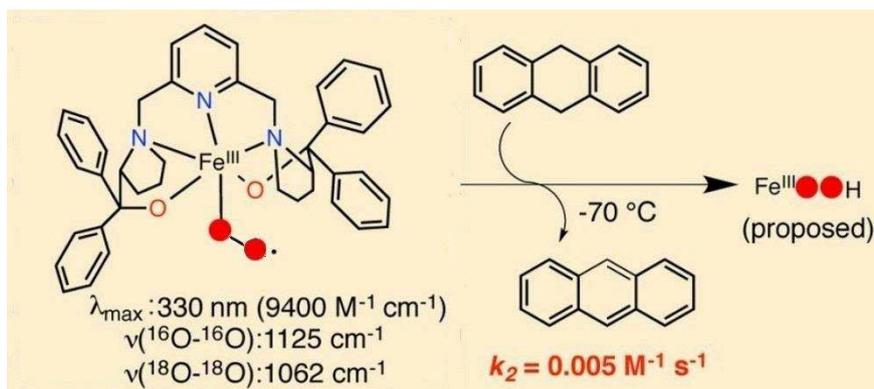


Figure 1.25 : Réactivité du complexe $[Fe^{III}(BDDP)(O_2^{\bullet})]$ en présence de 9,10-dihydroanthracène.^{1,114}

Les composés Fe^{III} -superoxo des modèles synthétiques sont généralement de nature haut-spin mais Odon *et al.* ont pu caractériser en 2015, un intermédiaire Fe^{III} -superoxo à caractère bas-spin possédant un environnement pentadente composé de cinq groupement azole donneurs. Il a été obtenu en assemblant un ligand tridentate hydrotris(3,5-diméthylpyrazolyl)borate (Tp^{Me_2}) et un composé bidentate imidazole borate sur un centre métallique de Fe^{II} , suivi d'un barbotage de O_2 dans le THF à $-60^\circ C$ (**Figure 1.26**).¹¹⁶

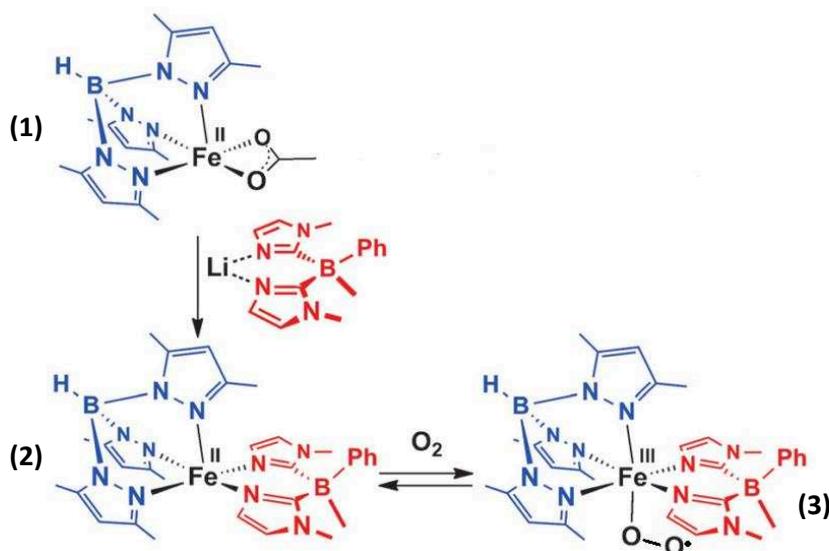


Figure 1.26 : Synthèse du composé $[Fe^{III}(L^{Ph})(Tp^{Me_2})(O_2^{\bullet})]^{2+}$ à l'aide du dioxygène dans le THF à $-60^\circ C$.¹¹⁶

L'intermédiaire **(3)** est caractérisé par une absorbance aux environs de 350 nm se traduisant par une couleur brune pâle. Sa formation est réversible car en faisant barboter de l'argon à basse température ($-60^\circ C$), ou en remontant la température à $-20^\circ C$, la couleur brune pâle disparaît pour retrouver la couleur jaune du complexe initial **(2)** haut-spin (**Figure 1.26**). L'intermédiaire **(3)** obtenu pourrait être de nature diamagnétique, par la présence d'un couplage anti-ferromagnétique entre le centre métallique de Fe^{III} bas-spin ($S = 1/2$) et l'anion radicalaire superoxyde. Cette configuration de spin est adoptée par les intermédiaires des systèmes naturels de fer hémiques et chez les composés de Fe-Bleomycine.^{9,110,116-121} L'ajout d'AZADOL (2-hydroxy-2-azaadamantane), un donneur d'hydrogène radicalaire, sur **(3)** a permis de former le composé $[Fe^{III}(L^{Ph})(Tp^{Me_2})(OOH)]$, caractérisé par une bande d'absorption en spectroscopie UV-visible à 550 nm.

En 2014, l'équipe de Nam réussit à cristalliser un intermédiaire Fe^{III} -superoxo mono-nucléaire non-hémique (**Figure I.27**).¹²²

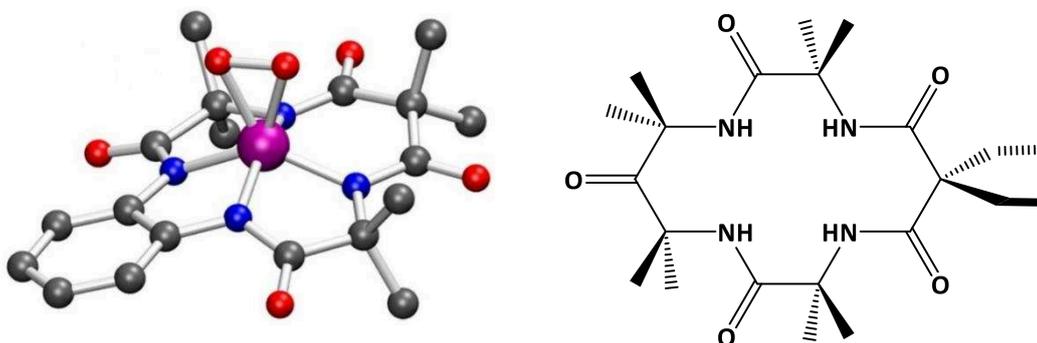


Figure I.27 : Structure résolue par DRX du complexe Fe^{III} -superoxo side-on $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})(\text{O}_2^\bullet)]^{2-}$ avec le schéma du ligand TAML=tetraamido macrocyclic ligand.¹²²

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})(\text{O}_2^\bullet)]^{2-}$ a été obtenu en faisant réagir le complexe $\text{Na}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TAML})]$ avec du KO_2 dans l'acétonitrile à $+5^\circ\text{C}$, en présence de 2,2,2-cryptand, un éther couronne permettant de dissocier le KO_2 . La structure cristalline de l'intermédiaire superoxo a révélé une distance de liaison O—O de 1,32 Å, ce qui est cohérent avec les autres données reportées dans la littérature.¹²³

3.3.2. Les modèles d'intermédiaires mono-nucléaires Fe^{III} -peroxo ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-O}^-$)

Les intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ peuvent être générés de trois manières différentes, elles sont présentées sur la **figure I.28**.

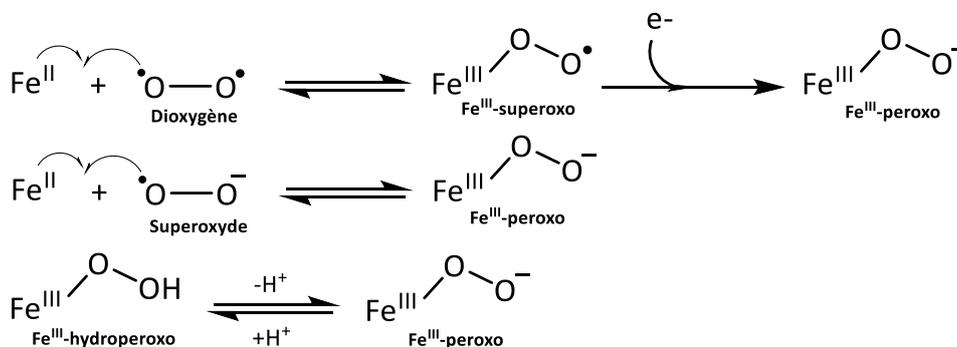


Figure I.28 : Différentes voies de synthèse d'une espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à partir d'un complexe de Fe^{II} .

La première voie de synthèse est la formation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ suite à l'interaction du Fe^{II} et du dioxygène. L'apport d'un électron à l'aide d'un réducteur chimique ou d'une électrode permet ensuite de générer le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$.

Une deuxième voie de synthèse permet de générer directement le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxo}$ sans passer par un $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-superoxo}$ en ajoutant directement du KO_2 sur un complexe de Fe^{II} .

Enfin la dernière voie de synthèse, souvent la plus utilisée, est la génération d'un hydroperoxo puis sa déprotonation à l'aide d'une base comme la triéthylamine.^{109,124} Les différentes voies de synthèse du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ sont détaillées au paragraphe **3.3.4**.

Le premier intermédiaire mono-nucléaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été décrit par Cheng *et al.* en 1956 dans la revue *Analytical Chemistry*.⁹⁴ Cette étude était basée sur le titrage par spectroscopie UV-visible de la quantité

d'uranium d'un échantillon contenant d'autres métaux.^{125,126} Pour complexer les autres métaux afin de les séparer de l'uranium, l'EDTA était utilisé en présence d'eau oxygénée en milieu basique. Par hasard, Cheng *et al.* observèrent lors de leurs études, la formations d'espèces colorées. Ils remarquèrent rapidement que la couleur dépendait du métal utilisé et ils réalisèrent les premiers spectres UV-visibles pour ce type d'intermédiaires, en utilisant un seul métal à la fois (**Figure I.29**).

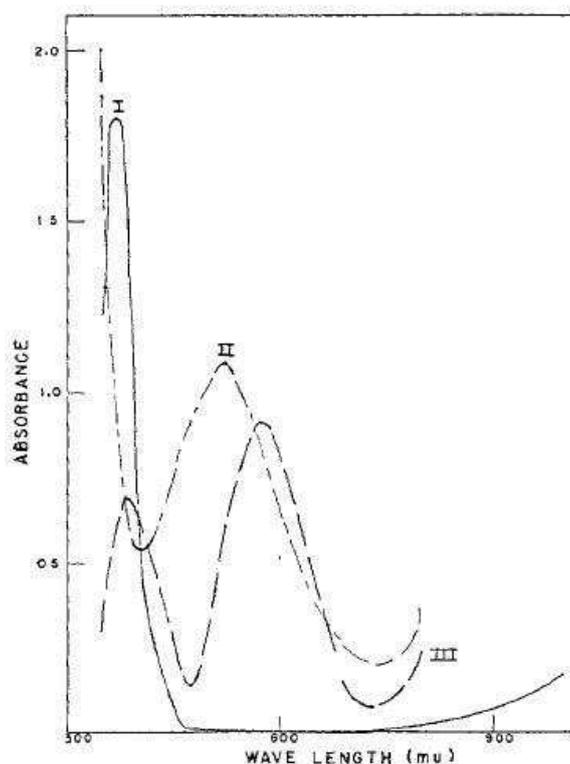


Figure I.29 : Spectres d'absorption de complexes de différents métaux en présence d'EDTA et d'H₂O₂ à pH 10. (I : Chrome, II : Fer, III : Cobalt).⁹⁴

Pour le complexe de fer en présence d'EDTA, et d'eau oxygénée, un maximum d'absorption était observé à 580 nm dans l'eau, l'espèce était décrite comme « stable » tant que H₂O₂ était ajoutée. Il pourrait s'agir d'un intermédiaire de type Fe^{III}-hydroperoxo mais ces espèces colorées n'étaient pas observées lorsque le pH était inférieur à 10, ce qui laisse penser qu'il s'agissait bien d'un intermédiaire de type Fe^{III}-peroxo.⁹⁴

En 1988, la première signature vibrationnelle par spectroscopie Raman de la liaison O—O d'un intermédiaire Fe^{III}-OO⁻ fut identifiée par Ahmad *et al.* à partir d'un système Fe^{III}/EDTA/H₂O₂ en solution alcaline à pH 9.^{127,128} La liaison O-O possède une fréquence de vibration de 815 cm⁻¹ (**Figure I.30**). Des années plus tard Neese et Solomon obtinrent celle de la liaison Fe—O possédant une fréquence de résonance à 459 cm⁻¹ pour ce même complexe.¹²⁹

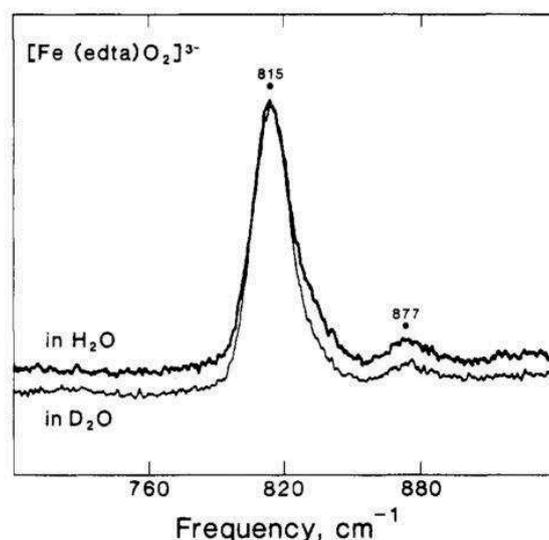


Figure I.30 : Spectre Raman de résonance de l'intermédiaire $[\text{Fe}(\text{edta})(\text{O}-\text{O})]^{3-}$ réalisé dans l'eau et dans de l'eau lourde à 15 K pour une solution à 50 mM en Fe.¹²⁸

En 2011, Nam *et al.* ont pu isoler et cristalliser un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ *side-on* $[\text{Fe}^{\text{III}}(14\text{-TMC})(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ (14-TMC : 1,4,8,11-tetraméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotétradécane) (**Figure I.31**), obtenu par réduction monoélectronique de l'espèce superoxo $[\text{Fe}^{\text{III}}(14\text{-TMC})(\text{O}_2^\bullet)]^{2+}$.¹³⁰

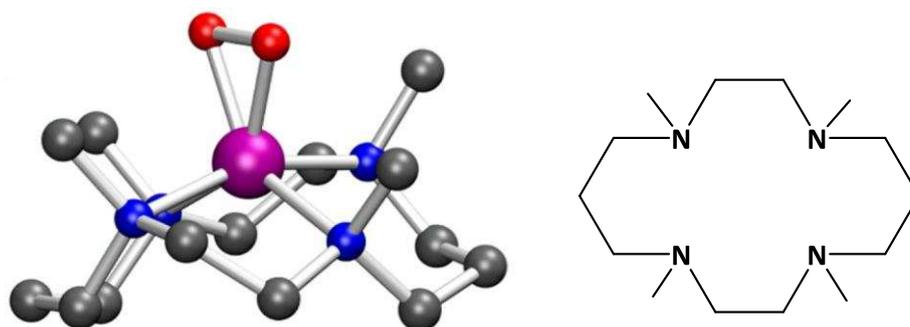


Figure I.31 : Structure RX du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxo}$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(14\text{-TMC})(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ et schéma du ligand 14-TMC.¹³⁰

Les intermédiaires de type $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ des complexes mono-nucléaires de fer non-hémiques sont généralement *side-on* mais un peroxo *end-on* d'un complexe de fer hémique a pu être observé en 2010 par Jin-Gang-Liu *et al.*¹³¹

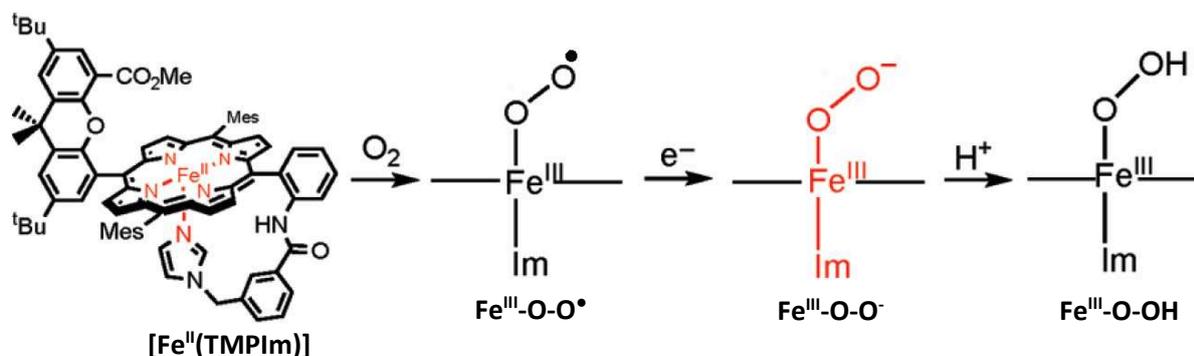


Figure I.32 : Schéma des différentes étapes de la formation du $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ bas spin *end-on* (en rouge).¹³¹

La première étape est la fixation du dioxygène sur le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMPIm})]$ afin de former l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$. Le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ a été obtenu après réduction monoélectronique de l'espèce superoxo correspondante à l'aide du cobaltocène. Le peroxy obtenu est de nature bas-spin, il adopte une géométrie *end-on*, stabilisée par des liaisons hydrogènes induites par les groupements fixés à la porphyrine. Il a pu être caractérisé par spectroscopie Raman, sa bande de vibration $\nu_{\text{O-O}}$ résonne à une fréquence de 807 cm^{-1} ,¹³² une valeur similaire à celles des $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ *side-on* haut-spin répertoriées dans la littérature.¹³³ En revanche, la bande de vibration Fe-O résonne à une fréquence de 585 cm^{-1} , une valeur plus élevée que la gamme de fréquences usuellement mesurée pour les $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ haut-spin de géométrie *side-on* ($\nu_{\text{Fe-O}} \approx 450\text{-}480\text{ cm}^{-1}$). Cette fréquence de vibration $\nu_{\text{Fe-O}}$ est comparable à celle de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ bas-spin du cytochrome P450, mesurée à 564 cm^{-1} .¹³⁴

3.3.3. Les modèles d'intermédiaires binucléaires Fe^{III} à pont μ -peroxy

La compréhension des mécanismes des enzymes binucléaires à fer reste aujourd'hui toujours incomplète, notamment par le manque de structures cristallographiques d'intermédiaires réactionnels de ces enzymes.^{63,135} Malgré cela, et depuis plusieurs dizaines d'années, les chimistes ont développé de nombreux complexes bio-inspirés. Cette partie sera consacrée aux modèles synthétiques d'enzymes oxygénases binucléaires à fer, en faisant la distinction entre les modèles structuraux et les modèles fonctionnels.

a) Modèles structuraux d'intermédiaires peroxy binucléaires

Les premiers modèles bio-inspirés de l'enzyme MMOH datent de 1990. Kitajima *et al.* utilisaient des ligands encombrés Tp^{iPr_2} (**Figure I.33**) afin de former un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})_2(\text{O}_2\text{CR})]$ qui se liait de façon réversible avec O_2 à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dans le toluène ($\text{R} = \text{Me}$ ou Ph).¹³⁶ Sur la base d'études spectroscopiques, il a été proposé que le produit résultant de l'interaction entre le complexe de Fe^{II} et O_2 soit une espèce $(\mu\text{-}1,2\text{-peroxy})\text{Fe}^{\text{III}}_2$. La structure du dimère à pont μ -peroxy obtenu a été résolue par diffraction des rayons X par Kim et Lippard six ans après.¹³⁷

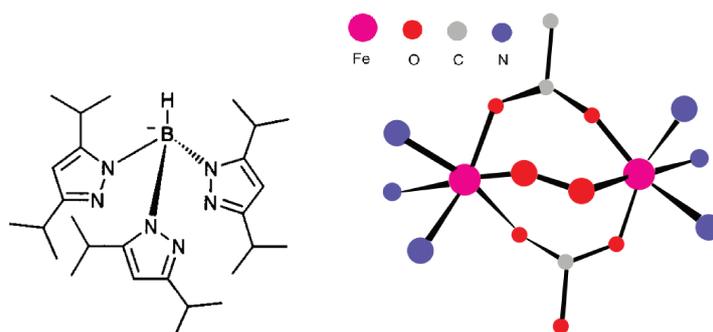


Figure I.33 : Schéma du ligand Tp^{iPr_2} et de la structure de l'intermédiaire dimère Fe^{III} à pont μ -peroxy obtenu après l'interaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tp}^{\text{iPr}_2})_2(\text{O}_2\text{CR})]$ avec O_2 .²³

La même année, une autre structure obtenue par diffraction des rayons X d'un complexe de type μ -peroxy- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ a été publiée par Suzuki *et al.*¹³⁸ L'exposition à l'oxygène d'une solution de complexe $[\text{Fe}_2(\text{Ph-BIMP})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ dans l'acétonitrile a pu engendrer la formation de $[\text{Fe}_2(\text{Ph-BIMP})(\mu\text{-}1,2\text{-O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ (**Figure I.33**). L'espèce obtenue est stable à $+20\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'acétonitrile, sa formation est également réversible et un barbotage de diazote permet de retrouver l'espèce binucléaire de Fe^{II} de départ.

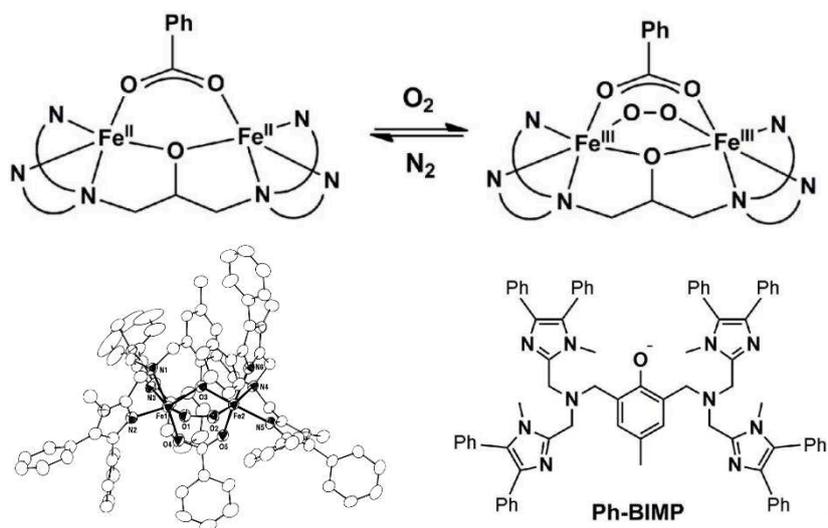


Figure 1.34 : Equilibre entre le complexe $[\text{Fe}_2(\text{Ph-BIMP})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ et l'espèce $[\text{Fe}_2(\text{Ph-BIMP})(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]$ dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X.¹³⁸

Dans la même année, Que *et al.* publièrent la structure cristallographique d'une autre espèce μ -peroxo- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (**Figure 1.35**).¹³⁹ L'intermédiaire $[(\text{N-Et-hptb})\text{Fe}_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{OPPh}_3)_2][\text{BF}_4]_3$ avait déjà été caractérisé six ans auparavant par la même équipe.¹⁴⁰ Il a été obtenu à partir du complexe $[\text{Fe}_2(\text{N-Et-hptb})]^{3+}$ à l'état $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ qui se lie quantitativement au dioxygène dans CH_2Cl_2 ou CH_3CN à -40°C , pour former de manière irréversible le composé dimère de Fe^{III} à pont μ -peroxo. Cet intermédiaire a une durée de vie de quelques heures à -40°C dans l'acétonitrile. Elle a pu être étendue à quelques semaines par l'ajout de 50 équivalents de Ph_3PO , ce qui a permis de stabiliser l'espèce et d'en obtenir la structure cristalline.¹³⁹

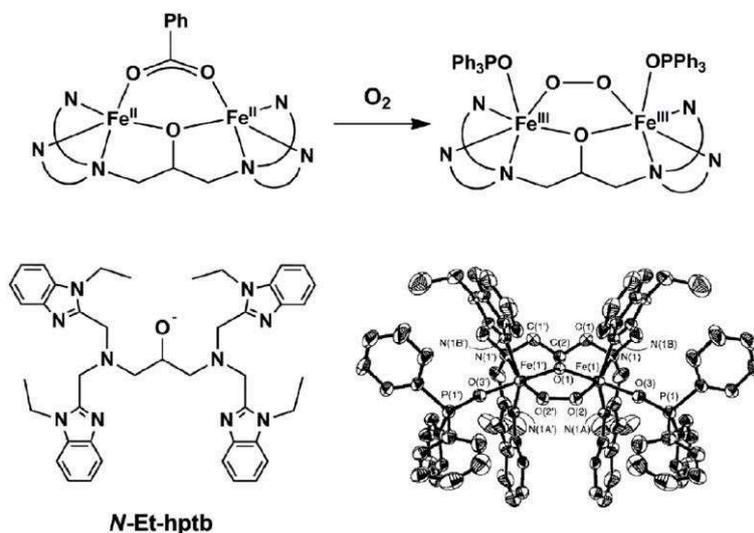


Figure 1.35 : Synthèse et structure résolue par diffraction des rayons X du complexe $[\text{Fe}_2(\text{N-Et-hptb})(\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)][\text{BF}_4]_2$ par Que *et al.*¹³⁹

En 2005, Suzuki *et al.* ont de nouveau obtenu une structure cristallographique d'une espèce peroxo. Elle a été obtenue par ajout de peroxyde d'hydrogène, à -80°C dans le méthanol, sur le complexe $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\text{O})(\text{OH})](\text{OTf})$ pour former le complexe $[\text{Fe}_2(6\text{Me}_2\text{-BPP})_2(\mu\text{-1,2-O}_2)(\text{O})]\text{B}(\text{3-ClPh})_4$ (**Figure 1.36**).¹⁴¹

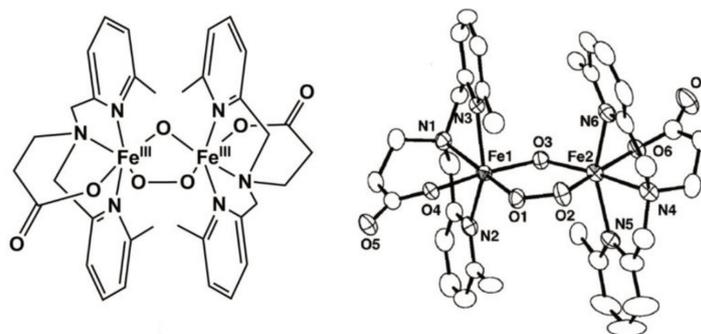


Figure 1.36 : Structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe $[Fe_2(6Me_2-BPP)_2(\mu-1,2-O_2)(O)]B(3-ClPh)_4$ par Suzuki *et al.*¹⁴¹

Ces quatre complexes sont à ce jour, les seules espèces peroxo- $Fe^{III}Fe^{III}$ synthétiques ayant été caractérisées par diffraction des rayons X. De nombreux complexes binucléaires de fer ont depuis été étudiés et un grand nombre de données spectroscopiques sont désormais disponibles pour les espèces peroxo- $Fe^{III}Fe^{III}$.¹³⁵

b) Modèles fonctionnels d'intermédiaires peroxo binucléaires

Le nombre de modèles fonctionnels Fe^IFe^II capables de réaliser l'oxydation catalytique de substrats par l'activation réductrice du dioxygène est très faible. En effet, le complexe $Fe^{III}Fe^{III}$ obtenu après activation du dioxygène doit être réduit en une espèce Fe^IFe^II afin de réinitialier le cycle catalytique. Peu d'exemples de systèmes synthétiques, capables de réaliser cette étape de réduction, en plus d'une réaction d'oxydation, ont été développés avec succès. C'est la raison principale pour laquelle de nombreux modèles fonctionnels utilisent la réaction de « *peroxide shunt* ». Des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou le m-CPBA sont donc employés avec des systèmes $Fe^{III}Fe^{III}$. Cependant, l'eau oxygénée a l'inconvénient de former des radicaux libres en présence d'ions Fe^II ou Fe^{III} , et le m-CPBA génère l'acide carboxylique correspondant comme sous-produit.^{142,143}

En 1999, Lippard *et al.* ont étudié la réactivité des deux intermédiaires dinucléaires de Fe^{III} à pont peroxo, il s'agit des espèces $[Fe_2(\mu-O_2)(\mu-PXDK)(\mu-O_2CPhCy)(O_2-CPhCy)(Bu-Im)_2]$ et $[Fe_2(\mu-O_2)(\mu-BXDK)(\mu-O_2-CPhCy)(O_2CPhCy)(py)_2]$. Ces intermédiaires ont été obtenus par réaction entre les complexes de Fe^II avec des ligands de type m-xylylènediamine imide-bis(triacide de Kemp) (H2XDK) et O_2 .^{144,145}

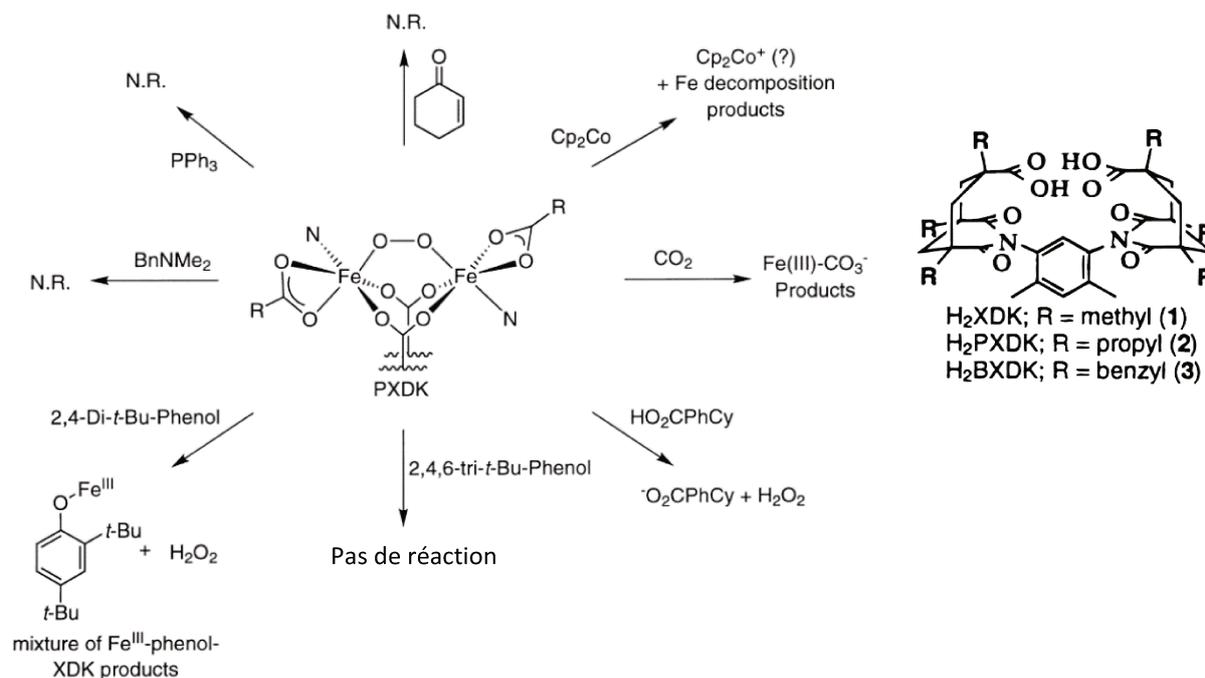


Figure 1.37 : Réactivité des intermédiaires $[Fe_2(\mu-O_2)(\mu-PXDK)(\mu-O_2CPhCy)(O_2-CPhCy)(Bu-Im)_2]$ et $[Fe_2(\mu-O_2)(\mu-BXDK)(\mu-O_2-CPhCy)(O_2CPhCy)(py)_2]$ avec différents substrats.¹⁴⁴

Un certain nombre de substrats ont été testés sur les deux intermédiaires dimères de Fe^{III} à pont peroxy. Cette étude a pu montrer que ces intermédiaires ne sont pas de bons donneurs d'atomes d'oxygène, ils ne permettent pas non plus d'activer les liaisons C-H faibles comme celles de la diméthylbenzylamine. Cependant, Lippard *et al.* ont remarqué que lorsque la solution d'intermédiaire était remontée à température ambiante et cela dans différents solvants, des produits d'oxydation de ces solvants étaient détectés (par GC-MS). Pour expliquer l'oxydation du solvant, les auteurs de l'étude proposent que la remontée en température provoque la thermolyse de l'intermédiaire binucléaire de Fe^{III} à pont peroxy, qui évolue en une espèce binucléaire à haut degrés d'oxydation de type Fe^{IV}=O.¹⁴⁴

En 2005, Kodera *et al.* ont publié l'époxydation d'alcènes par le peroxyde d'hydrogène en présence du complexe $[Fe_2(6-HPA)(\mu-O)(H_2O)_2](ClO_4)_4$.¹⁴⁶ Un intermédiaire μ -peroxy-Fe^{III}Fe^{III} a été détecté par spectrométrie « cold-spray » ESI-MS. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène marqué H₂¹⁸O₂ a conduit à un déplacement de quatre unités de masse du pic m/z correspondant à cet intermédiaire. Ces expériences de marquage ont également permis de démontrer la formation d'une espèce O=Fe^{IV}-O-Fe^{IV}=O en tant qu'intermédiaire réactif. En effet, l'addition de peroxyde d'hydrogène H₂¹⁶O₂ sur le complexe marqué $[Fe_2(6-HPA)(\mu-^{18}O)(H_2O)_2](ClO_4)_4$ en présence d'oléfine entraîne la formation de 31% d'époxyde isolé à l'issue de la réaction contenant un atome d'oxygène ¹⁸O. Les auteurs expliquent ce phénomène par un échange rapide ¹⁸O/¹⁶O au sein de l'espèce O=Fe^{IV}-O-Fe^{IV}=O, ce qui génère une distribution statistique du marquage ¹⁸O sur les trois atomes d'oxygène (soit un tiers d'époxyde marqué ¹⁸O). (Figure 1.38)

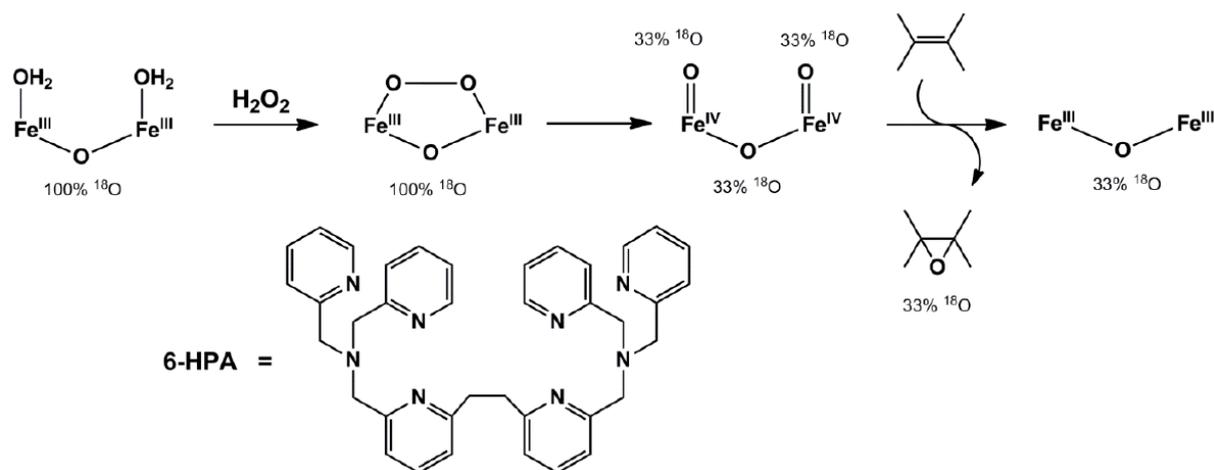


Figure 1.38 : Mécanisme proposé pour l'époxydation d'alcènes par H_2O_2 catalysée par $[\text{Fe}_2(6\text{-HPA})(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$.¹⁴⁶

La réaction d'époxydation du cyclooctène par addition de 150 équivalents d' H_2O_2 sur le complexe $[\text{Fe}_2(6\text{-HPA})(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4$ présente un rendement de 70%, soit un nombre de cycles catalytiques de 105. De ce fait, ce complexe binucléaire à fer (possédant un ligand binucléant) et le plus efficace à ce jour pour catalyser l'oxydation sélective du cyclooctène en époxycyclooctène, par le peroxyde d'hydrogène.

Enfin en 2007, Suzuki *et al.* ont mis en évidence une réaction d'oxydation intramoléculaire d'une liaison C-H aromatique dont l'espèce oxydante est un intermédiaire μ -peroxo- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$.¹⁴⁷ En présence de dioxygène, le complexe binucléaire $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph4}})(\text{PhCO}_2)]^{2+}$ mène à la formation réversible d'un intermédiaire μ -peroxo- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$, caractérisé par spectroscopie UV-visible, Raman, Mössbauer et par spectrométrie de masse. Cet intermédiaire est stable plusieurs jours à -40°C , mais suite au réchauffement de la solution à température ambiante, il provoque l'hydroxylation régiosélective d'un groupement phényle présent sur le ligand (**Figure 1.39**), une réactivité similaire à celle de la TMOH (Toluène Monooxygénase Hydroxylase).

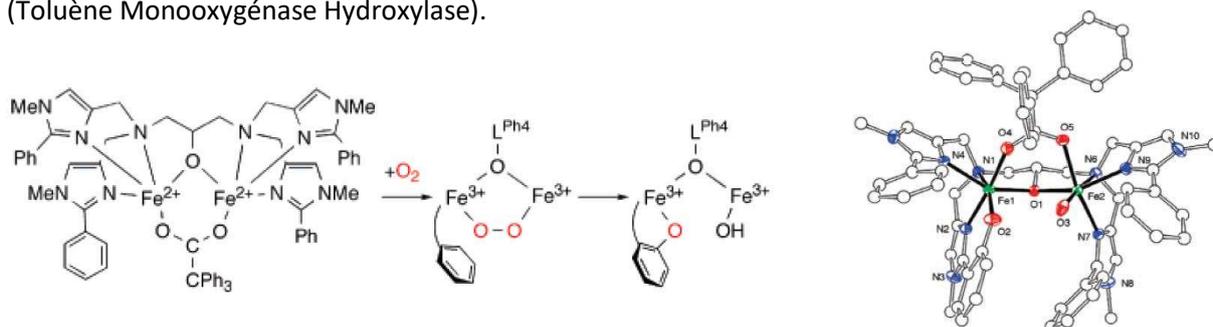


Figure 1.39 : Interaction du complexe $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph4}})(\text{PhCO}_2)]^{2+}$ avec O_2 conduisant à une hydroxylation régiosélective intramoléculaire du groupement Ph- du ligand L^{Ph4} . A droite, structure résolue par diffraction des rayons X du complexe $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ph4}})(\text{PhCO}_2)]^{2+}$.¹⁴⁷

3.3.4. Les intermédiaires Fe^{III} -hydroperoxo ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$)

En 1894, Fenton découvrit que le Fe^{II} en présence d'eau oxygénée en milieu acide permettait de réaliser l'oxydation de molécules organiques.¹⁴³ Aujourd'hui la nature exacte de l'espèce oxydante pour ces systèmes reste toujours en débat. L'espèce active dans ces systèmes peut être le radical

HO[•]^{148,149} ou bien une espèce Fe^{IV}=O,¹⁵⁰ provenant respectivement d'une coupure homo- ou hétérolytique de la liaison O-O du composé Fe^{III}-OOH (**Figure I.40**). Des travaux plus récents indiquent que les deux espèces peuvent être générées sélectivement selon les conditions expérimentales, notamment en modifiant le pH du milieu.^{151,152} La compréhension de la réactivité du Fe^{II} avec H₂O₂ est aujourd'hui essentielle pour le développement de modèles synthétiques des systèmes naturels.

Les intermédiaires Fe^{III}-hydroperoxo sont obtenus le plus souvent par voie chimique en faisant réagir un complexe de Fe^{II} avec un excès d'eau oxygénée selon le mécanisme:^{110,153–155}

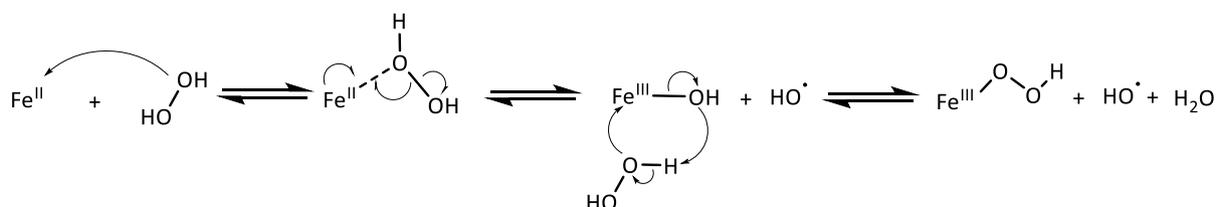


Figure I.40 : Mécanisme de formation d'un intermédiaire Fe^{III}-OOH à partir d'un complexe de Fe^{II} avec un excès d'H₂O₂.

Une autre voie de synthèse a été utilisée par Martinho *et al.* en 2008 à l'aide du dioxygène, le complexe de Fe^{II} est mis en présence de dioxygène, d'un réducteur chimique (BPh₄⁻) et d'une source de proton, ce qui a conduit à la formation du Fe^{III}-OOH (**Figure I.41**).¹⁵⁶

Une autre possibilité est de faire réagir le complexe de Fe^{II} avec du KO₂ puis de protoner l'intermédiaire Fe^{III}-OO⁻ grâce à une source de proton comme l'acide perchlorique (HClO₄).¹⁵⁷ Enfin une dernière méthode de synthèse utilise le dioxygène pour former le superoxo Fe^{III}-O-O[•] puis l'ajout d'un hydrogène radicalaire à l'aide du 2-hydroxy-2-azaadamantane (AZADOL).¹¹⁶

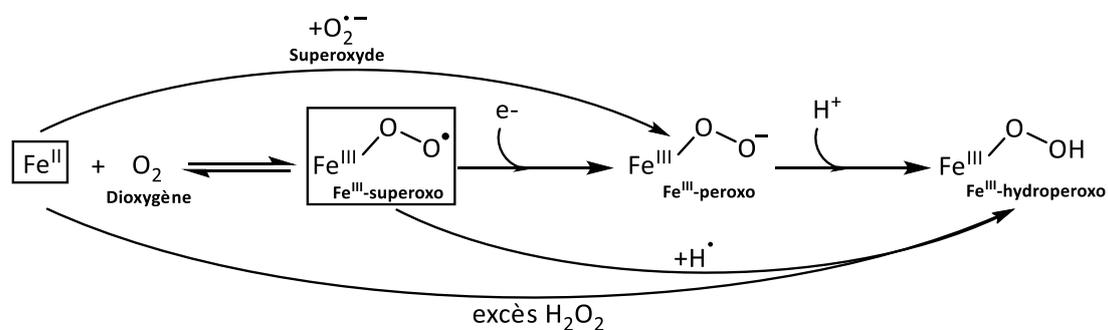


Figure I.41 : Schéma récapitulatif des différentes méthodes de synthèse d'un intermédiaire Fe^{III}-OOH à partir d'un complexe de Fe^{II}.

Les premiers Fe^{III}-OOH caractérisés ont été détectés par ESI-MS en 1994 par Sam *et al.* pour le complexe de Bléomycine de fer (**Figure I.42**).¹⁵⁸

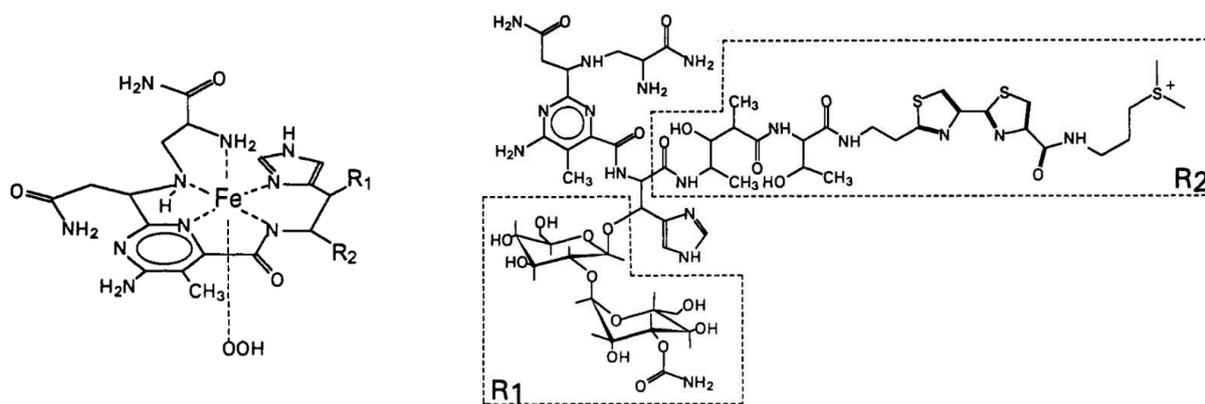


Figure 1.42 : Schéma de la structure de la bléomycine libre (à droite) et de la bléomycine activée (à gauche).¹⁵⁸

Les données obtenues par spectroscopie RPE confirmèrent la présence d'un Fe^{III}-OOH de nature bas-spin avec des valeurs de *g* caractéristiques (*g* = 2,26 ; 2,17 ; 1,94). Des études préalables menées par Burger *et al.* en 1979 avaient déjà prouvé par spectroscopie Mössbauer et RPE que le complexe de Fe^{II}-bléomycine, en présence de dioxygène avec des électrons ou d'eau oxygénée, formait une liaison Fe-O pour donner un Fe^{III}-OOH bas-spin. Cet intermédiaire porte le nom de « bléomycine activée ».^{159,160}

La plupart des intermédiaires Fe^{III}-OOH sont de nature bas-spin et leurs réactions d'oxydation sont lentes pour certains substrats. Là encore, le rôle du solvant et du ligand sera primordial pour faire varier ce paramètre.^{109,161,162}

Cependant en 2011, Li *et al.* ont caractérisé le premier intermédiaire Fe^{III}-OOH non-hémique de nature haut-spin, il s'agit du [Fe^{III}(TMC)(OOH)]²⁺ qui possède une réactivité intéressante notamment pour les réactions de sulfoxydation.¹⁶³

A ce jour, contrairement aux intermédiaires Fe^{III}-peroxo et Fe^{III}-superoxo, aucun intermédiaire Fe^{III}-hydroperoxo n'a été cristallisé.

3.3.5. Les intermédiaires Fe^{IV}-oxo (Fe^{IV}=O)

Les intermédiaires de type fer-oxo sont les espèces chimiquement actives dans les réactions d'oxydation catalytiques de nombreuses enzymes naturelles. Le premier intermédiaire Fe^{IV}-oxo naturel a été caractérisé par spectroscopie en 2003 chez l'enzyme taurine dioxygénase α -cétoglutarate dépendante.³⁴ Il a été ensuite détecté chez de nombreuses autres enzymes comme l'halogénase SyrB2, la propyl-4-hydroxylase, chez la phénylalanine hydroxylase, chez les tyrosines hydroxylase et encore chez la CytC3.^{54,164–168} Tous ces intermédiaires possèdent un centre de Fe^{IV} de nature haut-spin (*S*=2) dans un environnement constitué d'une triade faciale 2-His-1-carboxylate et du cofacteur α -cétoglutarate.

Depuis la mise en évidence d'une espèce Fe^{IV}-oxo avec un complexe synthétique non-hémique par l'équipe de Wieghardt en 2000,¹⁶⁹ de grands progrès ont été réalisés dans la chimie des Fe-oxo et un grand nombre de modèles synthétiques ont été obtenus. La même année, MacBeth *et al.* ont réussi à synthétiser un complexe de Fe^{III}-oxo stabilisé via des liaisons hydrogène intramoléculaires du ligand.¹⁷⁰

a) Différents modes de synthèse pour la formation des intermédiaires $Fe^{IV}=O$

Les espèces Fe^{IV} -oxo des systèmes synthétiques peuvent être générées à partir d'un grand nombre de méthodes différentes.

Une première voie de synthèse utilise des oxydants chimiques donneurs d'atome d'oxygène comme le PhIO et le m-CPBA,¹⁷¹⁻¹⁷³ ArIO¹⁷⁴, KHSO₅,¹⁷⁵ O₃,¹⁶⁹ NaOX (X=Cl ou Br)¹⁷⁶ ou encore CH₃CO₃H^{177,178} qui réagissent directement sur le Fe^{II} . Le mécanisme de la formation d'une espèce $Fe^{IV}=O$ avec le PhIO est présenté sur la **figure I.43** ci-dessous :

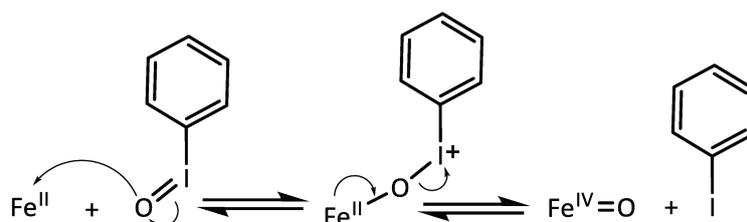


Figure I.43 : Mécanisme de formation d'un $Fe^{IV}=O$ issu de la réaction entre PhIO et un complexe de Fe^{II} .

Il existe également des exemples de synthèse de $Fe^{IV}=O$ à partir de complexes non-hémiques de Fe^{II} qui réagissent avec H₂O₂ en présence d'une base (**B**) comme la collidine, la lutidine,...¹⁷⁹

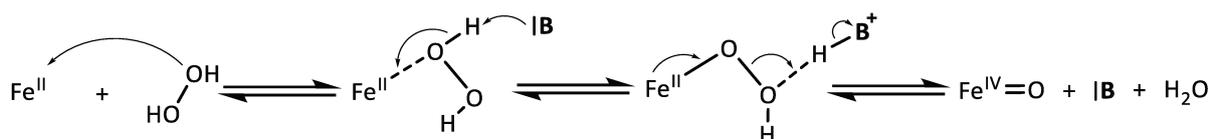


Figure I.44 : Mécanisme de la formation d'une espèce $Fe^{IV}=O$ à partir d'un complexe de Fe^{II} en présence d' H_2O_2 et de base.

Des travaux récents de Cheaib *et al.* (en cours de publication) ont mis en évidence l'influence de la seconde sphère de coordination sur la formation sélective d'un intermédiaire $Fe^{IV}=O$ ou $Fe^{III}-OOH$ à partir du complexe $[Fe^{II}(\text{NH}^+\text{Bn-TPEN})(OH_2)]^{2+}$ en présence d'un excès d' H_2O_2 dans le MeOH. (**Figure I.45**)

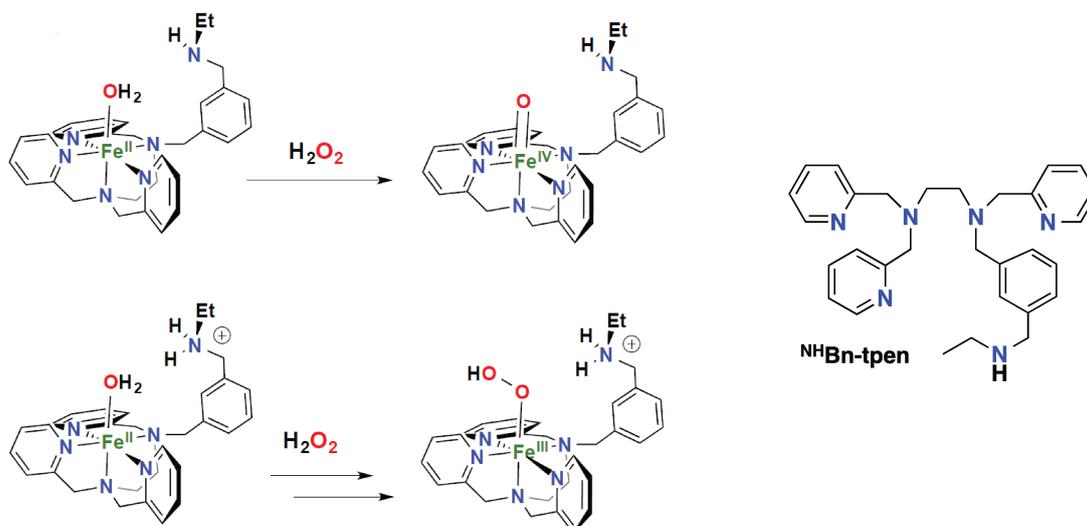


Figure I.45 : Influence de la seconde sphère de coordination sur la formation des espèces $Fe^{IV}=O$ et $Fe^{III}-OOH$ à partir du complexe $[Fe^{II}(\text{NH}^+\text{Bn-TPEN})(OH_2)]^{2+}$ et d' H_2O_2 .

Le bras du ligand comprenant l'amine secondaire joue un rôle essentiel sur la coupure de la liaison O-O. L'amine agit comme une base et le mécanisme de formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ est identique à celui de la **figure I.44**, elle permet de transférer l'hydrogène situé sur l'oxygène proximal jusqu'à l'oxygène distal. Ce mécanisme, mimant celui des peroxydases, implique une rupture hétérolytique de la liaison O-O et aboutit à une oxydation à deux électrons du centre de Fe^{II} . En revanche, lorsque l'amine est protonée (**Figure I.45**), ou inexistante, il se produit une coupure homolytique de la liaison O-O avec une oxydation à 1 électron du Fe^{II} en Fe^{III} pour former l'hydroperoxo. Il s'agit du premier exemple de système de fer non hémique pour lequel la formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ est engendrée par une réaction intramoléculaire de la seconde sphère de coordination.

Les espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ peuvent être également générées à partir des intermédiaires de type Fe^{III} -alkylperoxo ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOR}$ avec $\text{R} = \text{-}^t\text{Bu}$). Une étude réalisée par Rohde *et al.* utilise des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPA})(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Bn-TPEN})(\text{OTf})]^+$ en présence de $t\text{BuOOH}$ afin de générer des intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^t\text{Bu}$ évoluant spontanément en $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ par rupture homolytique de la liaison O-O.¹⁷⁸ Le mécanisme est présenté sur la **figure I.46** ci-dessous :



Figure I.46 : Mécanisme général de la formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ à partir de la rupture homolytique de la liaison O-O d'une espèce Fe^{III} -alkylperoxo.

Une voie de synthèse de $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ relativement similaire a été décrite par Bautz *et al.* utilisant un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{SO}_4)]$ en présence de 10 équivalents de H_2O_2 dans l'eau en milieu acide ($\text{pH} = 5,4$).¹⁸⁰ Il a été proposé que le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ était formé par coupure hétérolytique d'un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}_2$ (non observé) selon le mécanisme présenté sur la **figure I.47** ci-après :

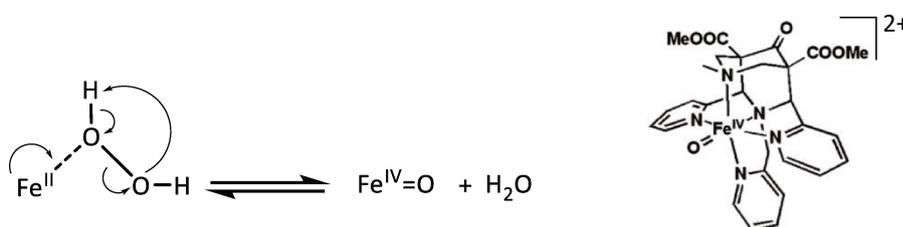


Figure I.47 : Mécanisme proposé pour la formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ à partir de la rupture hétérolytique de la liaison O-O de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-HOOH}$. A droite, schéma de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{O})]^{2+}$ caractérisé dans l'étude de Bautz *et al.*¹⁸⁰

Bang *et al.* ont reporté la formation de complexes $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ par réduction à 1 électron (par le ferrocène) d'intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}(\text{H})\text{R}$.¹⁸¹ Ces observations suggèrent le passage par la coupure hétérolytique du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}(\text{H})\text{R}$ pour donner le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ et l'anion $\text{R}(\text{H})\text{O}^-$.

Les intermédiaires $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ peuvent être également générés par électrochimie. Collins *et al.* ont synthétisé un $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ par électrolyse¹⁸² à partir du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ($\text{N4Py} = \text{N,N-bis(2-pyridylmethyl)-bis(2-pyridyl)méthylamine}$) selon le mécanisme présenté sur la **figure I.48**.

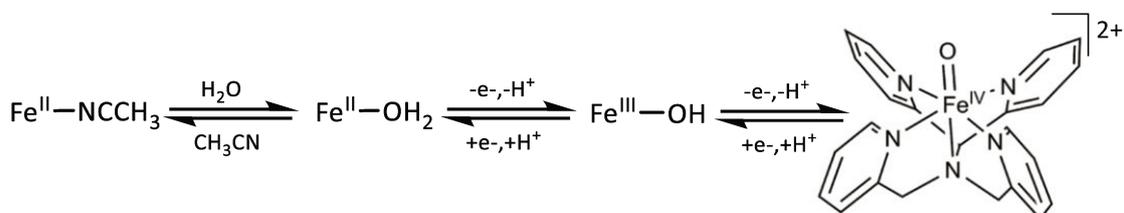


Figure 1.48 : Mécanisme de formation du Fe^{IV}=O par électrolyse à partir du complexe [Fe^{II}(N₄Py)(CH₃CN)]²⁺.

L'électrolyse est réalisée en deux étapes, le solvant utilisé est un mélange CH₃CN/CH₂Cl₂ en présence d'eau. La première étape est l'électrolyse du Fe^{II} en Fe^{III}-OH à +0,71 V (vs ferrocène) impliquant un transfert d'électron couplé à un transfert de proton. Une deuxième électrolyse est ensuite effectuée à un potentiel de +1,3 V (vs ferrocène) avec un deuxième transfert de proton et d'électron permettant de générer le Fe^{IV}=O. Il est également possible de court-circuiter l'étape de la première électrolyse par ajout de 0,5 équivalent d'H₂O₂ directement sur le complexe de Fe^{II} selon la première étape du mécanisme présenté à la **figure 1.40**.¹⁸²

Une autre voie de synthèse développée par Herrero *et al.*¹⁸³ a permis de générer une espèce Fe^{IV}=O par photochimie. Cette alternative, directement inspirée du Photosystem II,^{184,185} utilise la lumière comme source d'énergie à l'aide d'un chromophore Ru^{II}-Fe^{II} et de l'eau comme source d'oxygène (**Figure 1.49**).

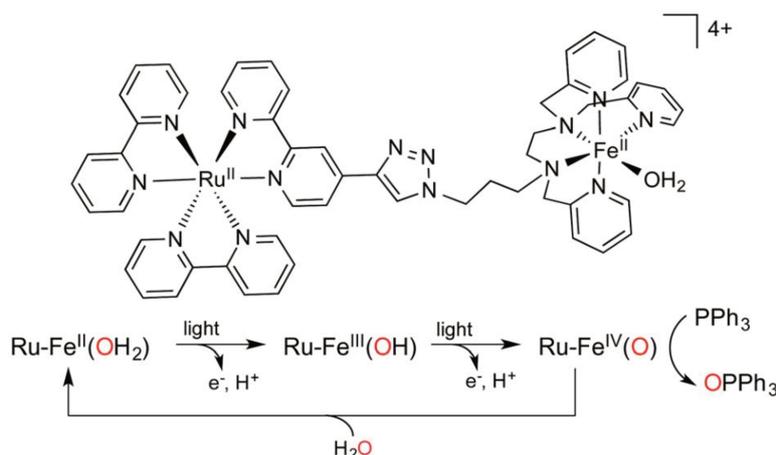


Figure 1.49 : Mécanisme simplifié du transfert d'électron couplé à un transfert de proton photo-induit générant un intermédiaire Ru-Fe^{IV}=O à l'aide d'un photo-sensibilisateur de type [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺.¹⁸³

Dans cette étude, les deux oxydations successives induites par la lumière engendrent un transfert d'électron avec un transfert de proton. L'excitation de l'unité chromophore avec une lumière de 450 nm, en présence d'un accepteur d'électrons sacrificiel, déclenche une cascade de transferts d'électrons conduisant à la formation d'un Fe^{IV}=O à partir d'une molécule d'eau liée au Fe^{II}. L'activité de ce centre catalytique est illustrée par l'oxydation de la triphénylphosphine. Ce système montre qu'il est possible, à l'aide de modèles synthétiques, de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique afin de réaliser des réactions d'oxydation catalytiques.

Il existe une dernière méthode de synthèse du Fe^{IV}=O qui utilise le dioxygène. Le premier Fe^{IV}=O caractérisé par spectroscopie directement obtenu par réaction avec le dioxygène a été obtenu en 2005 par l'équipe de Nam.¹⁸⁶ Le complexe [Fe^{II}(TMC)(OTf)₂] (TMC = 1,4,8,11-tetraméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) était complètement inerte en présence de dioxygène dans l'acétonitrile. Pour le rendre actif, l'acétonitrile a été remplacé par un mélange de solvant EtOH/Bu₂O et de THF. Une espèce verte pâle s'est formée et a été caractérisée par spectroscopie UV-visible (λ_{max} = 825 nm et

$\epsilon = 370 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).¹⁸⁶ Le choix du solvant est donc primordial car il modifie les valeurs des potentiels redox du complexe et également son mécanisme de formation. En remplaçant l'acétonitrile par d'autres solvants, des ligands exogènes moins chélatants, l'interaction du centre métallique avec le dioxygène est favorisée.^{187,188} L'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ formée suit le **chemin réactionnel C** de la **figure I.23**, qui passe par la formation d'une espèce dimère Fe^{III} à pont peroxy et dont la rupture de la liaison O—O permet d'aboutir à la formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$.

b) Structure et influence du ligand sur l'état de spin ($S=1$ ou $S=2$) des espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$

La première structure cristalline d'un complexe mononucléaire de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ non hémique a été résolue en 2003 pour le complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMC})(\text{O})]^{2+}$ de nature bas-spin (**Figure I.50**).¹⁸⁹ Ce système a permis de réaliser la première réaction d'oxydation à l'aide d'un complexe non hémique de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$, il s'agit de l'oxydation de Ph_3P en Ph_3PO .¹⁸⁹ Depuis, plusieurs structures de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ ont été résolues par DRX¹⁷¹ et plus d'une soixantaine de complexes différents de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie.^{172, 178,190,191} Sur l'ensemble de ces espèces, seule une dizaine de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ sont de nature haut-spin.¹⁹²

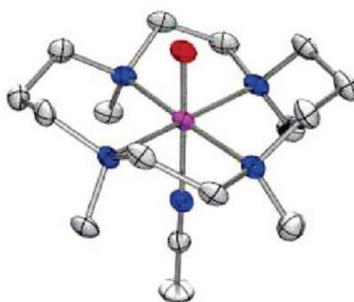


Figure I.50 : Première structure RX d'un complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$: le $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMC})(\text{NCCH}_3)(\text{O})]^{2+}$, bas spin ($S=1$), obtenu par la réaction entre le $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{OTf})_2]$ et PhIO dans CH_3CN à -40°C .

Formellement, d'un point de vue orbitalaire, les composés $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ de nature haut spin (comme dans les systèmes naturels), sont plus réactifs que leurs homologues bas spin.¹⁹³ Les chimistes s'intéressent donc fortement à reproduire ce type de composés présents dans la nature. Ces espèces possèdent une réactivité intéressante (**Figure I.56**) et peuvent entre autre, réaliser des réaction de transfert d'atomes d'hydrogène.¹⁹⁴ Cet exemple sera utilisé pour expliquer la différence de réactivité entre les $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ haut-spin et bas-spin, possédant une géométrie pseudo-octaédrique.

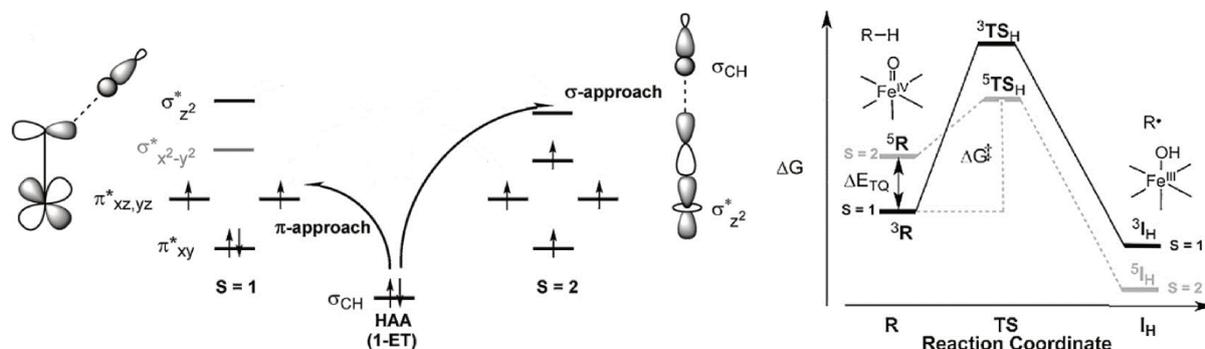


Figure I.51 : A gauche, comparaison du diagramme d'orbitales frontières d'une réaction de transfert d'atome d'hydrogène, entre les espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ pseudo-octaédriques bas-spin ($S=1$) et haut-spin ($S=2$). A droite, diagramme d'énergie correspondant.¹⁹⁵

Le diagramme d'orbitales frontières de la **figure I.51** représente les différentes Orbitales Moléculaires (OM) frontières de la liaison Fe=O pouvant interagir avec celles de la liaison C-H d'un substrat. Parmi les OM pouvant interagir avec la σ_{C-H} figure la π^*_{xz} , la π^*_{yz} et la $\sigma^*_{z^2}$. En revanche, la $\sigma^*_{x^2-y^2}$ est trop localisée sur le plan orthogonal à la liaison Fe=O pour pouvoir interagir avec le substrat. Dans le cas d'un Fe^{IV}=O bas-spin, la $\sigma^*_{z^2}$ est trop haute en énergie, le transfert de l'électron sur les $\pi^*_{xz,yz}$ est plus avantageux d'un point de vue énergétique et cela malgré la diminution de l'interaction d'échange. Dans le cas d'un Fe^{IV}=O haut-spin, la $\sigma^*_{z^2}$ est suffisamment basse en énergie (liaisons Métal-ligand plus longues) pour interagir avec la σ_{C-H} , ce qui implique un recouvrement des OM σ_{C-H} et $\sigma^*_{z^2}$ beaucoup plus directionnel par rapport au recouvrement $\sigma_{C-H}/\pi^*_{xz,yz}$. Cet effet stérique provoque une diminution de l'énergie de l'état de transition ⁵TSH (cf diagramme d'énergie **figure I.51**). De plus le passage d'un électron dans l'orbitale $\sigma^*_{z^2}$ provoque une grande augmentation de l'interaction d'échange, ce qui diminue également l'écart entre les réactifs et l'état de transition.

Pour favoriser la formation d'un Fe^{IV}=O haut-spin à géométrie pseudo-octaédrique, la stratégie développée a été d'augmenter considérablement l'encombrement stérique des ligands de façon à augmenter la distance de la liaison métal-ligand pour diminuer le niveau d'énergie de l'OM $\sigma^*_{z^2}$. (**Figure I.52**)

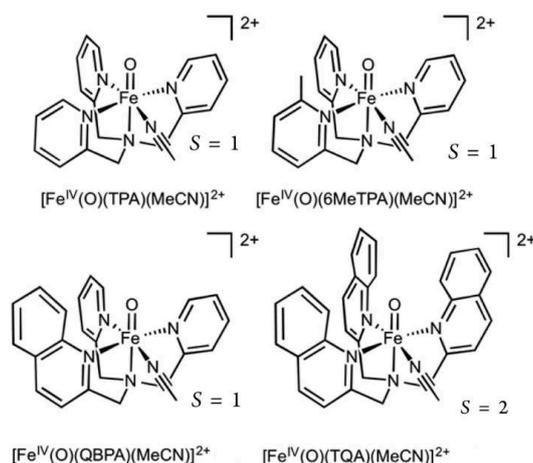


Figure I.52 : Modifications structurales apportées au ligand TPA afin de moduler l'état de spin d'un centre métallique Fe^{IV}=O.^{196,197}

Le schéma de la **figure I.52** présente l'évolution des différentes modifications structurales réalisées sur le ligand TPA afin de moduler son état de spin. L'ajout d'un groupement méthyle puis d'un phényle sur une des pyridines a été réalisée par Paine *et al.*¹⁹⁶ Cette modification a permis d'améliorer la réactivité du Fe^{IV}=O par rapport au $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPA})(\text{MeCN})\text{O}]^{2+}$ pour les réactions de transfert d'atome d'oxygène (OAT) mais sans modifier l'état de spin ($S=1$). En revanche, le greffage d'un groupement phényle sur chaque pyridine par Biswas *et al.*¹⁹⁷ a permis de modifier l'état de spin du Fe^{IV}=O ($S=2$) et d'améliorer la réactivité du Fe^{IV}=O pour les réactions d'oxydation de liaisons C-H et C=C par rapport aux complexes de cette même famille.

La première structure d'un Fe^{IV}=O haut spin ($S = 2$) a été résolue en 2010 par England *et al.* (**Figure I.53**).¹⁹⁸ Avant cette date, l'ensemble les Fe^{IV}=O issus de modèles synthétiques non hémiques de fer ont toujours été de nature bas spin ($S = 1$). Un seul exemple de Fe^{IV}=O haut spin a été reporté dans la littérature avant celui-ci mais il s'agit d'une espèce $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ ne possédant pas de ligand architecturalement intéressant.^{199,200}

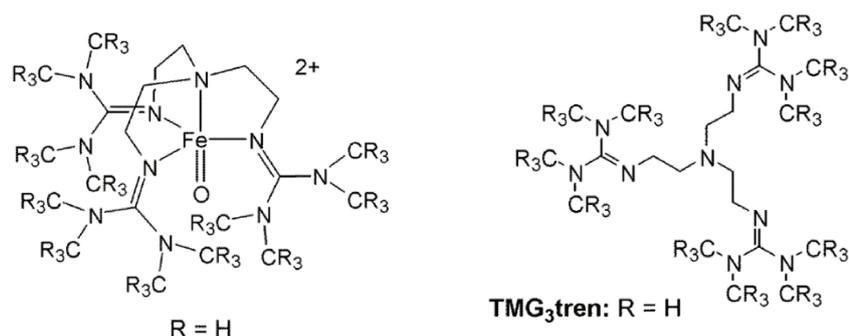


Figure I.53 : Schéma de la structure du premier $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ haut spin ($S = 2$) cristallisé par England et al. (à gauche) et du ligand TMG_3tren (1,1,1-tris{2-[N^2 -(1,1,3,3-tetraméthylguanidino)]éthyl}amine).¹⁹⁸

La stratégie adoptée a été d'utiliser des ligands tripodaux encombrés pour imposer une géométrie de type bipyramide trigonale au centre métallique et ainsi obtenir l'état de spin souhaité ($S = 2$). Cette géométrie favorise l'état haut-spin pour le centre métallique comme le montre le diagramme de la figure I.54.

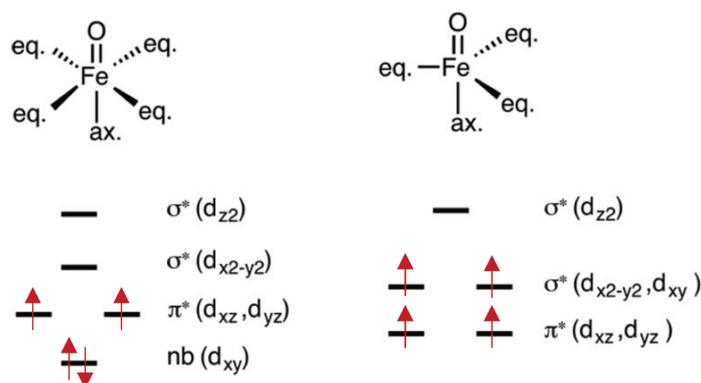


Figure I.54 : Eclatement des orbitales d pour des systèmes à géométrie pseudo-octaédrique (à gauche) et bipyramide à base trigonale (à droite).¹⁹¹

Le diagramme de l'éclatement des orbitales d pour un système métal-oxo a été décrit pour la première fois par Gray en 1962,²⁰¹ l'étude a ensuite été reprise plus récemment par Winkler et Gray.²⁰² Dans un système à géométrie bipyramide trigonale, (à droite sur la **figure I.54**), la contribution des ligands en position équatoriale est moins marquée, ce qui fait baisser le niveau énergétique de l'orbitale $\sigma^*(d_{x^2-y^2})$ par rapport à une géométrie pseudo-octaédrique. Cela permet au système d'adopter plus facilement une configuration haut-spin. L'objectif est donc de moduler l'architecture du ligand de façon à maintenir cet écart énergétique. (**Figure I.55**)

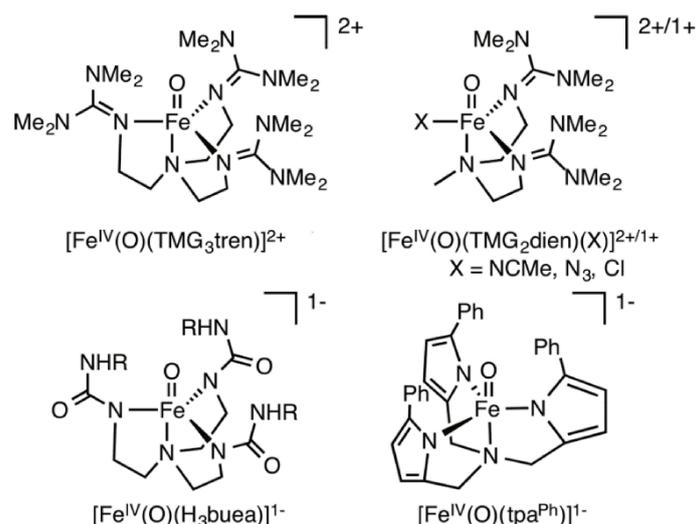


Figure 1.55 : Modèles synthétiques de complexes $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ haut-spin possédant une géométrie bipyramide à base trigonale.¹⁹¹

Les ligands tétradentes tripodaux présentés à la **figure 1.55** présentent deux avantages. Les groupements utilisés sont riches en électrons, ce qui permet de stabiliser le centre métallique de Fe^{IV} . De plus, l'encombrement stérique des différents groupements (diméthyl, amide ou encore phényle) permettent de renforcer la symétrie C_3 du complexe tout en empêchant le réarrangement des Fe^{IV} en dimères à pont μ -oxo. Cependant, l'introduction de groupements encombrants sur le ligand a tendance à réduire considérablement l'activité catalytique des complexes de $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. L'architecture de ces modèles synthétiques doit être encore travaillée de façon à trouver un juste milieu entre état de spin optimal et accessibilité du substrat au centre métallique, un objectif que la nature a su atteindre après des milliers d'années d'évolution.

c) Les intermédiaires $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, des oxydants versatiles

Les complexes $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ sont principalement impliqués dans deux types de réactivité. La première est le transfert d'atomes d'oxygène (OAT) et la deuxième est le transfert d'atomes d'hydrogène (HAT).²⁰³ L'OAT est une oxydation à deux électrons qui entraîne le transfert de l'atome d'oxygène de l'unité $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ sur des substrats tels que les sulfures, les phosphines et les oléfines. En revanche, la réaction de transfert d'hydrogène (HAT) concerne les liaisons C-H selon un mécanisme en deux étapes d'oxydation mono-électroniques faisant intervenir un état transitoire de type $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}, \bullet\text{C}]$. Depuis, plusieurs études de réactivité OAT et HAT ont été rapportées pour un grand nombre de modèles synthétiques.¹⁹²

La maîtrise de la réactivité des espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ et de leur synthèse est primordiale car ces espèces possèdent des propriétés oxydantes très intéressantes et sont utilisées pour une grande variété de réactions d'oxydations (**Figure 1.56**) :

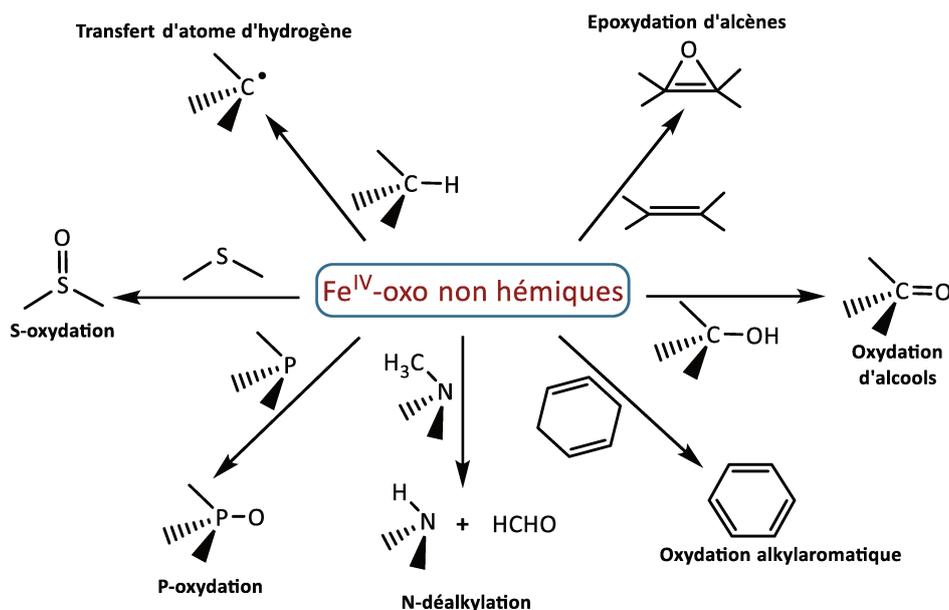


Figure I.56 : Panel de réactions d'oxydation catalysées par des modèles synthétiques mono-nucléaires non-hémiques de $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$.¹⁷²

4. Conclusion et présentation du sujet

Les systèmes naturels sont des catalyseurs très efficaces, les cytochromes P450 par exemple, réalisent jusqu'à 4000 cycles par minutes.²⁰⁴ Les modèles synthétiques présentés jusqu'à lors possèdent des structures très simples par rapport aux enzymes, ils sont cependant moins efficaces et surtout moins sélectifs. De plus, ces modèles possèdent des *turn over number* faibles et l'obtention de leurs intermédiaires oxydants nécessite le plus souvent l'utilisation d'oxydants chimiques générant des sous-produits polluants. La nature utilise constamment l'oxydant le plus abondant et le moins cher pour réaliser des réactions d'oxydation, il s'agit du dioxygène. L'objectif est donc de pouvoir utiliser le dioxygène tout en contrôlant l'apport d'électron nécessaire à son activation et cela à l'aide d'une source d'électron propre.

4.1. Apport d'électrons par une électrode

La formation et la stabilisation des intermédiaires à partir des modèles synthétiques développés au laboratoire sont efficaces, mais la principale difficulté réside dans le contrôle de l'apport d'électron parallèlement à celui de l'addition de dioxygène. Les enzymes ont à leur disposition un réservoir d'électrons qui leur fournit au moment opportun les électrons nécessaires afin d'activer le dioxygène. Pour les modèles synthétiques, les électrons peuvent être apportés par des réducteurs chimiques. Martinho *et al.* ont travaillé sur l'activation du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}_5^2\text{aH})]^{2+}$ à l'aide d'un acide (HClO_4) et d'un réducteur chimique (BPh_4).¹⁵⁶ (Figure I.57)

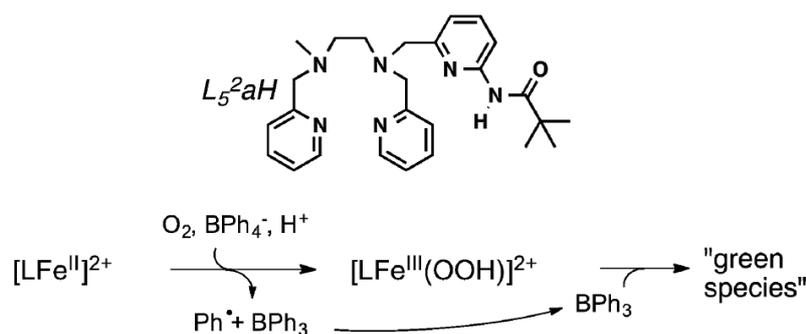


Figure 1.57 : Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène avec le complexe $[Fe^{II}(L_5^{2aH})]^{2+}$ en présence d'un acide et d'un réducteur chimique.¹⁵⁶

Cette méthode d'activation du dioxygène permet de générer l'intermédiaire $Fe^{III}\text{-OOH}$ (en conditions stœchiométriques), d'une manière similaire aux systèmes naturels comme la bléomycine²⁰⁵ ou les cytochromes P450.^{2,206} Le problème apparu suite à l'utilisation d'un réducteur chimique est la réaction secondaire entre BPh_3 et le $Fe^{III}\text{-OOH}$ pour donner une espèce verte identifiée comme étant un composé de Fe^{III} de nature haut-spin.

L'efficacité et la vitesse des réactions catalysées par les modèles synthétiques pourraient être largement améliorées si les intermédiaires étaient générés en continu et cela avec un système permettant un apport adéquat des électrons, sans générer de sous-produits risquant de réaliser des réactions secondaires indésirables.

Une façon de contrôler l'apport des électrons est d'utiliser une électrode. En appliquant le potentiel idéal, il serait possible de générer les espèces oxydantes et de réaliser des réactions d'oxydation assistées par une électrode. Cependant, en conditions trop réductrices, les intermédiaires pourraient être réduits à l'électrode avant même de réaliser la catalyse d'oxydation, ce qui doit être évité. L'utilisation d'une électrode présente un avantage double. En plus du contrôle de l'apport d'électrons, elle peut également servir de sonde mécanistique ce qui permet de recueillir des informations sur la formation des intermédiaires actifs en catalyse d'oxydation.

Des travaux réalisés par Dey *et al.* ont permis de greffer une porphyrine de Fe^{II} sur une électrode tournante et d'identifier par spectroscopie Raman les espèces oxydantes générées à l'électrode.²⁰⁷ Ce système a permis d'aboutir au mécanisme détaillé de l'activation réductrice du dioxygène pour le complexe porphyrinique utilisé.

4.2. Approche électrochimique du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène

N. Ségaud a été la première à réaliser une étude mécanistique complète par voltampérométrie cyclique (CV) de la réaction entre un complexe non-hémique de Fe^{II} et le dioxygène en solution.²⁰⁸ Cette étude a été réalisée avec le complexe $[Fe^{II}(TPEN)](PF_6)_2$. Le ligand TPEN utilisé est hexadente, il complète entièrement la sphère de coordination du centre métallique de Fe^{II} (**Figure 1.58**).

La démarche suivie pour déterminer le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[Fe^{II}(TPEN)]^{2+}$ se déroule en plusieurs étapes.

La première est la synthèse par voie chimique des différents intermédiaires oxydants du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ (**Figure I.58**), afin de les caractériser par spectroscopie mais aussi par CV, de façon à déterminer leurs différents potentiels d'oxydo-réduction.

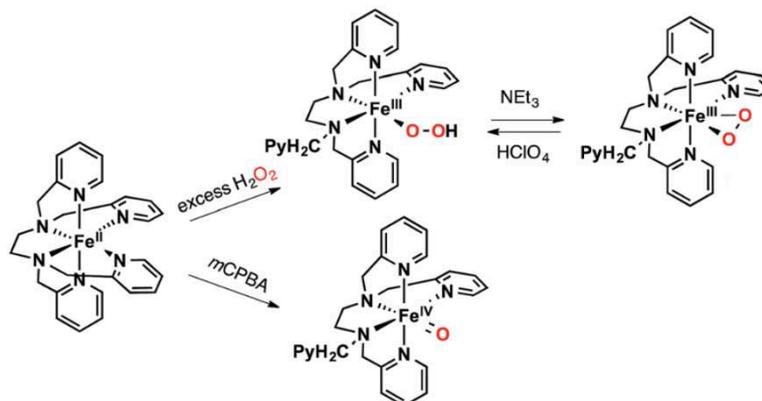


Figure I.58 : Intermédiaires du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ obtenus à partir d'oxydants chimiques.²⁰⁸

La deuxième étape est l'étude par CV de l'interaction entre le complexe de Fe^{II} et O_2 . Le solvant choisi pour l'étude est l'acétonitrile, un solvant possédant une large fenêtre électrochimique et dans lequel le comportement du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ est connu.^{209,210} L'acquisition des CV pour la réaction entre le complexe de Fe^{II} et O_2 est réalisée pour différentes concentrations en Fe^{II} , avec une concentration en O_2 gardée fixe à 1,6 mM, les CV sont enregistrés à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. La présence du complexe de Fe^{II} modifie la vague redox du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (à gauche sur la **figure I.59**). En présence de Fe^{II} , la vague de réduction du dioxygène en superoxyde est précédée d'une pré vague à $-0,76 \text{ V/ECS}$ dont l'intensité augmente proportionnellement avec la quantité de complexe ajoutée. En revanche, la vague retour d'oxydation du superoxyde en dioxygène diminue en intensité lorsque la quantité de Fe^{II} augmente ce qui met en évidence que le complexe de Fe^{II} réagit à la fois avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$.

La troisième étape est l'utilisation d'un logiciel de simulation de voltampérogrammes cycliques (CV) nommé DigiElch. Ce logiciel permet à l'utilisateur de proposer un ensemble d'équilibres chimiques et électrochimiques que le logiciel peut combiner pour en simuler les CV correspondants (à droite sur la **figure I.59**). L'allure d'un CV donne une indication implicite de l'ensemble des équilibres chimiques et/ou électrochimiques qui se produisent à la surface d'une l'électrode lors d'un balayage en potentiel. En proposant un mécanisme basé sur des données expérimentales cinétiques et/ou thermodynamiques (potentiels redox des intermédiaires du mécanisme, coefficients de diffusion, constantes de vitesses, constantes d'équilibres chimiques,...), le logiciel permet de générer des CV simulés. Ces données expérimentales ont été déterminées préalablement dans la première partie de cette démarche mécanistique. Si les CV simulés possèdent une allure similaire aux CV expérimentaux, il est possible de valider le mécanisme rentré dans le logiciel. Le logiciel ne permet pas d'obtenir un mécanisme exact mais permet d'aboutir à un mécanisme complet sous réserve de s'appuyer sur des preuves expérimentales permettant de valider chaque équilibre chimique et électrochimique proposé. Les CV expérimentaux et simulés pour l'interaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ avec O_2 sont présentés sur la **figure I.59**.

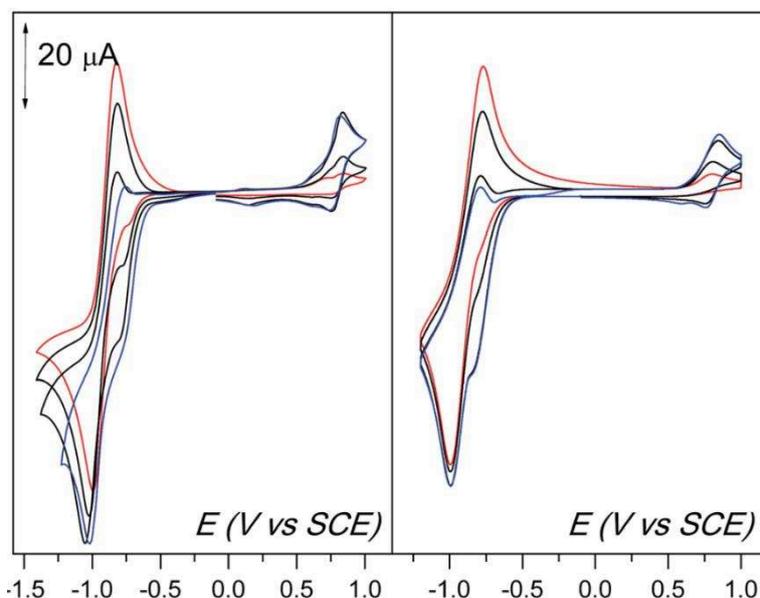


Figure I.59 : CV du dioxygène à 1,6 mM dans CH_3CN en présence de quantités croissantes de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ (0,25/0,5/0,75 et 1 eq. vs. O_2 , lignes rouges à bleues), enregistrés à température ambiante à une vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les simulations des CV expérimentaux figurent à droite.²⁰⁸

La corrélation entre les CV simulés et expérimentaux étant satisfaisante, et cela pour différentes proportions $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$, le mécanisme proposé par Ségaud *et al.* a pu être validé par cette démarche.

Le mécanisme ne sera pas détaillé ici mais l'étude de la réaction $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + e^-$ et les simulations des voltampérogrammes ont mis en évidence la formation d'un adduit $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2$. A son potentiel de formation, cette espèce se réduit en $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$. L'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ n'a pas pu être mis en évidence dans cette étude, ce qui indique que la formation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ n'est pas suivie d'une rupture de la liaison O-O, comme observé chez les enzymes de type oxygénases. L'étude a mis en évidence que l'interaction entre le complexe de Fe^{II} et le dioxygène est défavorisée, en grande partie à cause de la denticité du ligand TPEN. La formation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2$, qui est le point de départ de l'activation réductrice du dioxygène, est défavorisée d'un point de vue entropique et enthalpique car une pyridine du ligand est obligée de se décoordiner pour laisser la place au dioxygène, un ligand plus faible. (**Figure I.60**)

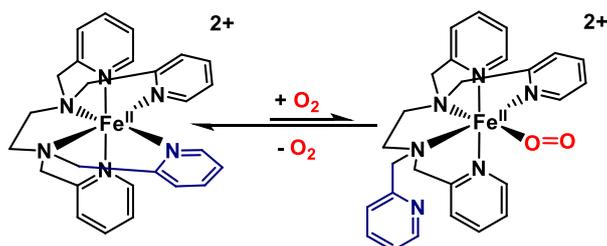


Figure I.60 : Schéma de l'équilibre de la réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ et O_2 .

Ces travaux ont pu poser les bases de la démarche à adopter pour élucider un mécanisme réactionnel par voltampérométrie cyclique. L'objectif principal de cette étude est de pouvoir réaliser la catalyse d'oxydation assistée par une électrode. Pour cela, il est essentiel de choisir le bon modèle synthétique et de comprendre la réactivité du complexe libre en solution lorsqu'il est en présence de dioxygène et d'électrons.

La suite de cette étude sera organisée de la manière suivante :

- Modification structurale du ligand TPEN afin d'optimiser l'interaction entre le centre métallique de Fe^{II} et le dioxygène, choix du ligand et du complexe (**Chapitre II**)
- Etude spectroscopique et électrochimique du complexe choisi et de ses intermédiaires oxydants. (**Chapitre II**)
- Etude par voltampérométrie cyclique de l'activation réductrice du dioxygène pour le complexe choisi. Elaboration d'un mécanisme à l'aide du logiciel DigiElch en confrontant expérience et simulations (**Chapitre III**)
- Validation du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène pour le complexe choisi (**Chapitre III**)

Références du chapitre I

1. S. Sahu; D. P. Goldberg. Activation of Dioxygen by Iron and Manganese Complexes: A Heme and Nonheme Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11410–11428.
2. B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.
3. M. Merckx; D. A. Kopp; M. H. Sazinsky; J. L. Blazyk; J. Muandller; S. J. Lippard. Dioxygen Activation and Methane Hydroxylation by Soluble Methane Monooxygenase: A Tale of Two Irons and Three Proteins. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40* (15), 2782–2807.
4. K. Ray; F. Felix; B. Wang; W. Nam. Status of Reactive Non-Heme Metal – Oxygen Intermediates in Chemical and Enzymatic Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13942–13958.
5. M. W. Makien; G. B. Wells. *Metal Ions in Biological Systems*; 1996; Vol. 32.
6. K. Johnson-Winters; V. M. Purpero; M. Kavana; T. Nelson; G. R. Moran. (4-Hydroxyphenyl)Pyruvate Dioxygenase from *Streptomyces Avermitilis*: The Basis for Ordered Substrate Addition. *Biochemistry* **2003**, *42* (7), 2072–2080.
7. O. W. Choroba; D. H. Williams; J. B. Spencer. Biosynthesis of the Vancomycin Group of Antibiotics: Involvement of an Unusual Dioxygenase in the Pathway to (S)-4-Hydroxyphenylglycine. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (22), 5389–5390.
8. M. L. Neidig; E. I. Solomon. Structure-Function Correlations in Oxygen Activating Non-Heme Iron Enzymes. *Chem. Commun.* **2005**, No. 47, 5843–5863.
9. E. I. Solomon; T. C. Brunold; M. I. Davis; J. N. Kemsley; S. K. Lee; N. Lehnert; F. Neese; a J. Skulan; Y. S. Yang; J. Zhou. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (1), 235–350.
10. Y. Jouanneau; F. Martin; S. Krivobok; J. C. Willison. Ring-Hydroxylating Dioxygenases Involved in PAH Biodegradation: Structure, Function, and Biodiversity. *Microb. Bioremediation Non-metals Curr. Res.* **2011**, 149–175.
11. J. S. Rieseke; D. H. MacLennan; R. Coleman. Isolation and Properties of an Iron-Protein from the (Reduced Coenzyme Q)-Cytochrome C Reductase Complex of the Respiratory Chain. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1964**, *15* (4), 338–344.
12. B. C. Axcell; P. J. Geary. Purification and Some Properties of a Soluble Benzene-Oxidizing System from a Strain of *Pseudomonas*. *Biochem. J.* **1975**, *146* (1), 173–183.
13. D. T. Gibson; J. R. Koch; R. E. Kallio. Oxidative Degradation of Aromatic Hydrocarbons by Microorganisms. I. Enzymic Formation of Catechol from Benzene. *Biochemistry* **1968**, *7* (7), 2653–2662.
14. G. D. Jerina DM, Daly JW, Jeffrey AM. Cis-1,2-Dihydroxy-1,2-Dihydronaphthalene: A Bacterial Metabolite from Naphthalene. *Arch Biochem Biophys.* **1971**, 394–396.
15. B. Bhushan; S. K. Samanta; R. K. Jain. Indigo Production by Naphthalene-Degrading Bacteria. *Lett. Appl. Microbiol.* **2000**, *31*, 5–9.
16. B. Kauppi; K. Lee; E. Carredano; R. E. Parales; D. T. Gibson; H. Eklund; S. Ramaswamy. Structure of an Aromatic-Ring-Hydroxylating Dioxygenase – Naphthalene 1,2-Dioxygenase. *Structure* **1998**, *6* (5), 571–586.
17. D. J. Ferraro; L. Gakhar; S. Ramaswamy. Rieseke Business: Structure-Function of Rieseke Non-Heme Oxygenases. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338* (1), 175–190.
18. S. M. Barry; G. L. Challis. Mechanism and Catalytic Diversity of Rieseke Non-Heme Iron-Dependent Oxygenases. *ACS Catal.* **2013**, *3* (10), 2362–2370.

19. T. Ohta; S. Chakrabarty; J. D. Lipscomb; E. I. Solomon. Near-IR MCD of the Nonheme Ferrous Active Site in Naphthalene 1,2-Dioxygenase: Correlation to Crystallography and Structural Insight into the Mechanism of Rieske Dioxygenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (5), 1601–1610.
20. A. Karlsson; J. V Parales; R. E. Parales; D. T. Gibson; H. Eklund; S. Ramaswamy. Crystal Structure of Naphthalene Dioxygenase: Side-on Binding of Dioxygen to Iron. *Science* **2003**, *299* (5609), 1039–1042.
21. L. P. Wackett. Mechanism and Applications of Rieske Non-Heme Iron Dioxygenases. *Enzyme Microb. Technol.* **2002**, *31* (5), 577–587.
22. P. C. A. Bruijninx; K. G. Van; G. R. J. M. Klein. Mononuclear Non-Heme Iron Enzymes with the 2-His-1-Carboxylate Facial Triad: Recent Developments in Enzymology and Modeling Studies. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (12), 2716–2744.
23. L. Que; R. Y. N. Ho. Dioxygen Activation by Enzymes with Mononuclear Non-Heme Iron Active Sites. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607–2624.
24. A. G. Prescott; M. D. Lloyd. The Iron(II) and 2-Oxoacid-Dependent Dioxygenases and Their Role in Metabolism. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17* (4), 367–383.
25. S. Martinez; R. P. Hausinger. Catalytic Mechanisms of Fe(II) and 2-Oxoglutarate-Dependent Oxygenases. *J. Biol. Chem.* **2015**, *290* (34), 20702–20711.
26. D. Sheet; T. K. Paine. Aerobic Alcohol Oxidation and Oxygen Atom Transfer Reactions Catalyzed by a Nonheme Iron(II)-Alpha-Keto Acid Complex. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5322.
27. M. T. & Kuutti-Savolainen ER, Risteli J. Collagen Biosynthesis Enzymes in Serum and Hepatic Tissue in Liver Disease. *Eur J Clin Invest* **1979**, *9*, 89–95.
28. R. P. Hausinger. Fe(II)/ α -Ketoglutarate-Dependent Hydroxylases and Related Enzymes. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* **2004**, *39* (1), 21-68
29. M. Costas; M. P. Mehn; M. P. Jensen; L. Que. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (2), 939–986.
30. S. H. Knauer; O. Hartl-Spiegelhauer; S. Schwarzinger; P. Hänzelmann; H. Dobbek. The Fe(II)/ α -Ketoglutarate-Dependent Taurine Dioxygenases from *Pseudomonas Putida* and *Escherichia Coli* Are Tetramers. *FEBS J.* **2012**, *279* (5), 816–831.
31. A. Wójcik; M. Radoń; T. Borowski. Mechanism of O₂ Activation by α -Ketoglutarate Dependent Oxygenases Revisited. A Quantum Chemical Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (8), 1261–1274.
32. J. C. Price; E. W. Barr; L. M. Hoffart; C. Krebs; J. M. Bollinger. Kinetic Dissection of the Catalytic Mechanism of Taurine : Alpha-Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) from *Escherichia Coli*. *Biochemistry* **2005**, *44* (22), 8138–8147.
33. J. C. Price; E. W. Barr; B. Tirupati; J. M. Bollinger; C. Krebs. The First Direct Characterization of a High-Valent Iron Intermediate in the Reaction of an α -Ketoglutarate-Dependent Dioxygenase: A High-Spin Fe(IV) Complex in Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) from *Escherichia Coli*. *Biochemistry* **2003**, *42* (24), 7497–7508.
34. J. C. Price; E. W. Barr; T. E. Glass; C. Krebs; J. M. Bollinger. Evidence for Hydrogen Abstraction from C1 of Taurine by the High-Spin Fe(IV) Intermediate Detected during Oxygen Activation by Taurine : α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD). *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (43), 13008–13009.
35. P. K. Grzyska; R. P. Hausinger; D. A. Proshlyakov. Metal and Substrate Binding to an Fe(II) Dioxygenase Resolved by UV Spectroscopy with Global Regression Analysis. *Anal. Biochem.* **2010**, *399* (1), 64–71.
36. P. K. Grzyska; E. H. Appelman; R. P. Hausinger; D. a Proshlyakov. Insight into the Mechanism of an Iron Dioxygenase by Resolution of Steps Following the Fe^{IV}=OH Species. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107* (9), 3982–3987.

37. K. P. Mccusker; J. P. Klinman. An Active-Site Phenylalanine Directs Substrate Binding and C - H Cleavage in the α -Ketoglutarate-Dependent Dioxygenase TauD. *J Am Chem Soc* **2010**, No. 9, 5114–5120.
38. K. P. McCusker; J. P. Klinman. Modular Behavior of TauD Provides Insight into the Origin of Specificity in Alpha-Ketoglutarate-Dependent Nonheme Iron Oxygenases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (47), 19791–19795.
39. D. A. Proshlyakov; T. F. Henshaw; G. R. Monterosso; M. J. Ryle; R. P. Hausinger. Direct Detection of Oxygen Intermediates in the Non-Heme Fe Enzyme Taurine / α -Ketoglutarate Dioxygenase. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1022–1023.
40. M. J. Ryle; K. D. Koehntop; A. Liu; L. Que; R. P. Hausinger. Interconversion of Two Oxidized Forms of Taurine/Alpha-Ketoglutarate Dioxygenase, a Non-Heme Iron Hydroxylase: Evidence for Bicarbonate Binding. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100* (7), 3790–3795.
41. M. J. Ryle; A. Liu; R. B. Muthukumar; R. Y. N. Ho; K. D. Koehntop; J. McCracken; L. Que; R. P. Hausinger. O₂ and Alpha-Ketoglutarate-Dependent Tyrosyl Radical Formation in TauD, an Alpha-Keto Acid-Dependent Non-Heme Iron Dioxygenase. *Biochemistry* **2003**, *42* (7), 1854–1862.
42. M. J. Ryle; R. Padmakumar; R. P. Hausinger. Stopped-Flow Kinetic Analysis of Escherichia Coli Taurine/Alpha-Ketoglutarate Dioxygenase: Interactions with Alpha-Ketoglutarate, Taurine, and Oxygen. *Biochemistry* **1999**, *38* (46), 15278–15286.
43. K. E. Goodwill; C. Sabatier; C. Marks; R. Raag; P. F. Fitzpatrick; R. C. Stevens. Crystal Structure of Tyrosine Hydroxylase at 2.3 Å and Its Implications for Inherited Neurodegenerative Diseases. *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4* (7), 578–585.
44. M. S. Lah; M. M. Dixon; K. A. Patridge; W. C. Stallings; J. A. Fee; M. L. Ludwig. Structure-Function in Escherichia Coli Iron Superoxide Dismutase: Comparisons with the Manganese Enzyme from Thermus Thermophilus. *Biochemistry* **1995**, *34* (5), 1646–1660.
45. T. Borowski; A. Bassan; P. E. M. Siegbahn. Mechanism of Dioxygen Activation in 2-Oxoglutarate-Dependent Enzymes: A Hybrid DFT Study. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (4), 1031–1041.
46. M. G. Quesne; R. Latifi; L. E. Gonzalez-Ovalle; D. Kumar; S. P. De Visser. Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Study on the Oxygen Binding and Substrate Hydroxylation Step in AlkB Repair Enzymes. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (2), 435–446.
47. M. R. A. Blomberg; T. Borowski; F. Himo; R.-Z. Liao; P. E. M. Siegbahn. Quantum Chemical Studies of Mechanisms for Metalloenzymes. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (7), 3601–3658.
48. S. Ye; C. Riplinger; A. Hansen; C. Krebs; J. M. Bollinger; F. Neese. Electronic Structure Analysis of the Oxygen-Activation Mechanism by FeII- and α -Ketoglutarate (AKG)-Dependent Dioxygenases. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (21), 6555–6567.
49. T. Borowski; A. Bassan; P. E. M. Siegbahn. 4-Hydroxyphenylpyruvate Dioxygenase: A Hybrid Density Functional Study of the Catalytic Reaction Mechanism. *Biochemistry* **2004**, *43* (38), 12331–12342.
50. S. P. De Visser. Can the Peroxosuccinate Complex in the Catalytic Cycle of Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) Act as an Alternative Oxidant? *Chem. Commun.* **2007**, (2), 171–173.
51. I. A. Topol; A. V. Nemukhin; K. Salnikow; R. E. Cachau; Y. G. Abashkin; K. S. Kasprzak; S. K. Burt. Quantum Chemical Modeling of Reaction Mechanism for 2-Oxoglutarate Dependent Enzymes: Effect of Substitution of Iron by Nickel and Cobalt. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (12), 4223–4228.
52. A. R. Diebold; C. D. Brown-Marshall; M. L. Neidig; J. M. Brownlee; G. R. Moran; E. I. Solomon. Activation of α -Keto Acid-Dependent Dioxygenases: Application of an {FeNO}⁷/₇{FeO₂}⁸ methodology for Characterizing the Initial Steps of O₂ activation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*

- (45), 18148–18160.
53. S. P. de Visser. Elucidating Enzyme Mechanism and Intrinsic Chemical Properties of Short-Lived Intermediates in the Catalytic Cycles of Cysteine Dioxygenase and Taurine/ α -Ketoglutarate Dioxygenase. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (5–6), 754–768.
 54. L. M. Hoffart; E. W. Barr; R. B. Guyer; J. M. Bollinger; C. Krebs. Direct Spectroscopic Detection of a C-H-Cleaving High-Spin Fe(IV) Complex in a Prolyl-4-Hydroxylase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103 (40), 14738–14743.
 55. J. M. Bollinger; J. C. Price; L. M. Hoffart; E. W. Barr; C. Krebs. Mechanism of Taurine: α -Ketoglutarate Dioxygenase (TauD) from Escherichia Coli. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (21), 4245–4254.
 56. J. A. Hangasky; H. Gandhi; M. A. Valliere; N. E. Ostrom; M. J. Knapp. The Rate-Limiting Step of O₂ Activation in the α -Ketoglutarate Oxygenase Factor Inhibiting Hypoxia Inducible Factor. *Biochemistry* **2014**, 53 (51), 8077–8084.
 57. J. W. Foster; R. H. Davis. A Methane-Dependent Coccus, with Notes on Classification and Nomenclature of Obligate, Methane-Utilizing Bacteria. *J. Bacteriol.* **1966**, 91 (5), 1924–1931.
 58. M. H. Sazinsky; S. J. Lippard. *Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases*; **2015**; Vol. 15.
 59. J. Green; H. Dalton. Substrate Specificity of Soluble Methane Monooxygenase. Mechanistic Implications. *J. Biol. Chem.* **1989**, 264 (30), 17698–17703.
 60. B. G. Fox; J. G. Borneman; L. P. Wackett; J. D. Lipscomb. Haloalkene Oxidation by the Soluble Methane Monooxygenase from Methylosinus Trichosporium OB3b: Mechanistic and Environmental Implications. *Biochemistry* **1990**, 29 (27), 6419–6427.
 61. J. P. Willems; A. M. Valentine; R. Gurbiel; S. J. Lippard; B. M. Hoffman. Small Molecule Binding to the Mixed-Valent Diiron Center of Methane Monooxygenase Hydroxylase from Methylococcus Capsulatus (Bath) as Revealed by ENDOR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (37), 9410–9416.
 62. M. Martinho; D. W. Choi; A. A. DiSpirito; W. E. Antholine; J. D. Semrau; E. Münck. Mössbauer Studies of the Membrane-Associated Methane Monooxygenase from Methylococcus Capsulatus Bath: Evidence for a Diiron Center. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (51), 15783–15785.
 63. V. C. C. Wang; S. Maji; P. P. Y. Chen; H. K. Lee; S. S. F. Yu; S. I. Chan. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (13), 8574–8621.
 64. B. G. Fox; W. A. Froland; J. E. Dege; J. D. Lipscomb. Methane Monooxygenase from Methylosinus Trichosporium OB3b. Purification and Properties of a Three-Component System with High Specific Activity from a Type II Methanotroph. *J. Biol. Chem.* **1989**, 264 (17), 10023–10033.
 65. M. P. Woodland; H. Dalton. Purification and Characterization of Component A of the Methane Monooxygenase from Methylococcus Capsulatus (Bath). *J. Biol. Chem.* **1984**, 259 (1), 53–59
 66. G. T. Gassner; S. J. Lippard. Component Interactions in the Soluble Methane Monooxygenase System from Methylococcus Capsulatus (Bath). *Biochemistry* **1999**, 38 (39), 12768–12785.
 67. J. Lund; M. P. Woodland; H. Dalton. Electron Transfer Reactions in the Soluble Methane Monooxygenase of Methylococcus Capsulatus (Bath). *Eur. J. Biochem.* **1985**, 147, 297–305.
 68. M. H. Sazinsky; S. J. Lippard. Correlating Structure with Function in Bacterial Multicomponent Monooxygenases and Related Diiron Proteins. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39 (8), 558–566.
 69. A. C. Rosenzweig; C. A. Frederick; S. J. Lippard; P. Nordlund. Crystal Structure of a Bacterial Non-Haem Iron Hydroxylase That Catalyses the Biological Oxidation of Methane. *Nature* **1993**, 366 (6455), 537–543.

70. D. A. Whittington; S. J. Lippard. Crystal Structures of the Soluble Methane Monooxygenase Hydroxylase from *Methylococcus Capsulatus* (Bath) Demonstrating Geometrical Variability at the Dinuclear Iron Active Site. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (5), 827–838.
71. A. C. Rosenzweig; P. Nordlund; P. M. Takahara; C. A. Frederick; S. J. Lippard. Geometry of the Soluble Methane Monooxygenase Catalytic Diiron Center in Two Oxidation States. *Chem. Biol.* **1995**, *2* (6), 409–418.
72. B. J. Wallar; J. D. Lipscomb. Dioxygen Activation by Enzymes Containing Binuclear Non-Heme Iron Clusters. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (7), 2625–2658.
73. J. Zhang; H. Zheng; S. L. Groce; J. D. Lipscomb. Basis for Specificity in Methane Monooxygenase and Related Non-Heme Iron-Containing Biological Oxidation Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *251* (1–2), 54–65.
74. R. Banerjee; K. K. Meier; E. Münck; J. D. Lipscomb. Intermediate P* from Soluble Methane Monooxygenase Contains a Diferrous Cluster. *Biochemistry* **2013**, *52* (25), 4331–4342.
75. R. Banerjee; Y. Proshlyakov; J. D. Lipscomb; D. A. Proshlyakov. Structure of the Key Species in the Enzymatic Oxidation of Methane to Methanol. *Nature* **2015**, *518* (7539), 431–434.
76. D. Rinaldo; D. M. Philipp; S. J. Lippard; R. a Friesner. Intermediates in Dioxygen Activation by Methane Monooxygenase : A QM / MM Study Intermediates in Dioxygen Activation by Methane. *J. Am Chem. Soc.* **2007**, 3135–3147.
77. K. E. Liu; A. Salifoglou; D. Wang; B. H. Huynh; D. E. Edmondson; S. J. Lippard. Spectroscopic Detection of Intermediates in the Reaction of Dioxygen with the Reduced Methane Monooxygenase Hydroxylase from *Methylococcus Capsulatus* (Bath). *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (16), 7465–7466.
78. A. D. Bochevarov; J. Li; W. J. Song; R. A. Friesner; S. J. Lippard. Insights into the Different Dioxygen Activation Pathways of Methane and Toluene Monooxygenase Hydroxylases. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7384–7397.
79. W.-G. Han; L. Noodleman. Structural Model Studies for the Peroxo Intermediate P and the Reaction Pathway from P→Q of Methane Monooxygenase Using Broken-Symmetry Density Functional Calculations. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (8), 2975–2986.
80. E. C. Tinberg; J. S. Lippard. Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (4), 280–288.
81. L. J. Bailey; B. G. Fox. Crystallographic and Catalytic Studies of the Peroxide-Shunt Reaction in a Diiron Hydroxylase. *Biochemistry* **2009**, *48* (38), 8932–8939.
82. L. G. Beauvais; S. J. Lippard. Reactions of the Peroxo Intermediate of Soluble Methane Monooxygenase Hydroxylase with Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7370–7378.
83. C. E. Tinberg; S. J. Lippard. Oxidation Reactions Performed by Soluble Methane Monooxygenase Hydroxylase Intermediates Hperoxo and Q Proceed by Distinct Mechanisms. *Biochemistry* **2010**, *49* (36), 7902–7912.
84. C. E. Tinberg; S. J. Lippard. Revisiting the Mechanism of Dioxygen Activation in Soluble Methane Monooxygenase from *M. Capsulatus* (Bath): Evidence for a Multi-Step, Proton-Dependent Reaction Pathway. *Biochemistry* **2009**, *48* (51), 12145–12158.
85. K. E. Liu; A. M. Valentine; A. Salifoglou; S. J. Lippard; D. Wang; B. H. Huynh; D. E. Edmondson. Kinetic and Spectroscopic Characterization of Intermediates and Component Interactions in Reactions of Methane Monooxygenase from *Methylococcus Capsulatus* (Bath). *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (41), 10174–10185.
86. L. Shu; J. C. Nesheim; K. Kauffmann; E. Münck; J. D. Lipscomb; L. Que Jr. An Fe₂^{IV}O₂ diamond Core Structure for the Key Intermediate Q of Methane Monooxygenase. *Science* (80-.). **1997**, *275* (5299), 515–518.

87. H. Wieland. On the Mechanism of Oxidation. *J. Soc. Chem. Ind.* **1934**, 53 (10), 230–231.
88. H. J. Kauffmann. Sensitized Catalysts. II. The Ascorbic Acid Method. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (9), 4311–4314.
89. S. Udenfried; C. T. Clark; J. Axelrod; B. B. Brodie. Ascorbic Acid in Aromatic Hydroxylation. *J. Biol. Chem.* **1954**, 208 (1), 731–740.
90. G. A. Hamilton. Oxidation by Molecular Oxygen. II. The Oxygen Atom Transfer Mechanism for Mixed-Function Oxidases and the Model for Mixed-Function Oxidases. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86 (16), 3391–3392.
91. V. Ullrich. Enzymatic Hydroxylations with Molecular Oxygen. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, 11 (8), 701–712.
92. H. Mimoun; I. Sere de Roch. Activation de l'oxygène Moléculaire Nouveaux Systèmes d'hydroxylation Des Hydrocarbures. *Tetrahedron* **1975**, 31 (7), 777–784.
93. M. G. Clerici; P. Ingallina. Oxidation Reactions with in Situ Generated Oxidants. *Catal. Today* **1998**, 41 (4), 351–364.
94. K. L. Cheng; P. F. Lott. Reaction of Hydrogen Peroxide with Complexes of (Ethylenedinitrilo)Tetraacetic Acid and Nitrilotriacetic Acid. *Anal. Chem.* **1956**, 28 (4), 462–465.
95. B. S. A. Ringbom, B. Sitonen. The Fe(III)-EDTA-H₂O₂ Complex and Its Analytical Use. *Anal. Chim. Acta* **1957**, 16, 541–545.
96. J. Axelrod. The Enzymatic Demethylation of Ephedrine. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1955**, 114 (4), 430–438.
97. B. B. Brodie; J. Axelrod; J. R. Cooper; L. Gaudette; B. N. La Du; C. Mitoma; S. Udenfriend. Detoxication of Drugs and Other Foreign Compounds by Liver Microsomes. *Science*. **1955**, 121 (3147), 603–604.
98. T. L. Poulos; B. C. Finzelsy; I. C. GunsalusII; G. C. Wagner; J. Kraut. The 2.6 Å Crystal Structure of Pseudomonas Putida Cytochrome P-450, *J. Biol. Chem.* **1985**, 260 (30), 16122–16130.
99. T. L. Poulos; B. C. Finzel; A. J. Howard. Crystal Structure of Substrate-Free Pseudomonas Putida Cytochrome P-450. *Biochemistry* **1986**, 25 (18), 5314–5322.
100. V. Ullrich; W. Nastainczyk; H. H. Ruf. Ligand Reactions of Cytochrome P-450. *Biochem. Soc. Trans.* **1975**, 3 (6), 803–807.
101. T. Iwao; K. Noboru. P-450 Type Oxygen Activation by Porphyrin-Manganese Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (21), 6456–6458.
102. I. Tabushi, N. Koga. Oxygen Activation: Participation of Metalloenzymes and Related Metal Complexes. *Adv. Chem.* **1980**, 91, 291–306.
103. I. Tabushi; A. Yazaki. P-450-Type Dioxygen Activation Using Hydrogen/Colloidal Platinum as an Effective Electron Donor. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (24), 7371–7373.
104. D. H. R. Barton; M. J. Gastiger; W. B. Motherwell. A New Procedure for the Oxidation of Saturated Hydrocarbons. *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN* **1983**, 41–43.
105. D. H. R. Barton; F. Halley; N. Ozbalik; M. Schmitt; E. Young; G. Balavoine. Functionalization of Saturated Hydrocarbons. Further Studies on the Mechanism of Gif-Type Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7144–7149.
106. F. Minisci; F. Fontana; S. Araneo; F. Recupero; S. Banfi; S. Quici. Kharasch and Metalloporphyrin Catalysis in the Functionalization of Alkanes, Alkenes, and Alkylbenzenes by t-BuOOH. Free Radical Mechanisms, Solvent Effect, and Relationship with the Gif Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 226–232.
107. D. H. R. Barton; B. Hu. The Selective Functionalization of Saturated Hydrocarbons: Recent Developments in Gif Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25 (2), 504–512.

108. G. Balavoine; D. H. R. Barton; J. Boivin; A. Gref; N. Ozbalik; H. Rivière. Selective Oxidation of Saturated Hydrocarbons Using an Electrochemical Modification of the Gif System. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27 (25), 2849–2852.
109. W. Nam. Synthetic Mononuclear Nonheme Iron–Oxygen Intermediates. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (8), 2415–2423.
110. S. V Kryatov; E. V Rybak-Akimova; S. Schindler. Kinetics and Mechanisms of Formation and Reactivity of Non-Heme Iron Oxygen Intermediates. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2175–2226.
111. J. M. Bollinger; C. Krebs. Enzymatic C-H Activation by Metal-Superoxo Intermediates. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, 11 (2), 151–158.
112. S. E. Phillips. Structure of Oxymyoglobin. *Nature* **1978**, 273 (5659), 247–248.
113. J. P. Collman; R. R. Gagne; C. a Reed; W. T. Robinson; G. a Rodley. Structure of an Iron(II) Dioxygen Complex; a Model for Oxygen Carrying Hemeproteins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1974**, 71 (4), 1326–1329.
114. C. W. Chiang; S. T. Kleespies; H. D. Stout; K. K. Meier; P. Y. Li; E. L. Bominaar; L. Que; E. Münck; W. Z. Lee. Characterization of a Paramagnetic Mononuclear Nonheme Iron-Superoxo Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (31), 10846–10849.
115. J. Serrano-Plana; W. N. Oloo; L. Acosta-Rueda; K. K. Meier; B. Verdejo; E. García-España; M. G. Basallote; E. Münck; L. Que; A. Company; et al. Trapping a Highly Reactive Nonheme Iron Intermediate That Oxygenates Strong C-H Bonds with Stereoretention. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (50), 15833–15842.
116. F. Odon; Y. Chiba; J. Nakazawa; T. Ohta; T. Ogura; S. Hikichi. Characterization of Mononuclear Non-Heme Iron(III)-Superoxo Complex with a Five-Azole Ligand Set. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54 (25), 7336–7339.
117. M. Sono; M. P. Roach; E. D. Coulter; J. H. Dawson. Heme-Containing Oxygenases. *Chem Rev* **1996**, 96, 2841–2888.
118. J. P. Collman; R. Boulatov; C. J. Sunderland; L. Fu. Functional Analogues of Cytochrome c Oxidase, Myoglobin, and Hemoglobin. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (2), 561–588.
119. T. L. Poulos. Heme Enzyme Structure and Function. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (7), 3919–3962.
120. H. Chen; M. Ikeda-Saito; S. Shaik. Nature of the Fe-O₂ Bonding in Oxy-Myoglobin: Effect of the Protein. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (44), 14778–14790.
121. C. A. Claussen; E. C. Long. Nucleic Acid Recognition by Metal Complexes of Bleomycin. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (9), 2797–2816.
122. S. Hong; K. D. Sutherlin; J. Park; E. Kwon; M. a Siegler; E. I. Solomon; W. Nam. Crystallographic and Spectroscopic Characterization and Reactivities of a Mononuclear Non-Haem Iron(III)-Superoxo Complex. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5440.
123. C. J. Cramer; W. B. Tolman; K. H. Theopold; A. L. Rheingold. Variable Character of O-O and M-O Bonding in Side-on (η^2) 1:1 Metal Complexes of O₂. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, 100 (7), 3635–3640.
124. A. J. Simaan. Synthèse et Etudes Spectroscopiques de Complexes de Fer Comme Modèles de Mono et de Dioxygénases, *Manuscrit de thèse*, **2000**, Université Paris-Sud
125. M.J. Cabell. The Complexes Formed by Thorium and Uranyl Ions with Complexones. *Analyst* **1952**, 77, 859–866.
126. O. Hackl. Eine Empfindliche Und Charakteristische Reaktion Des Urans, Die Sich Zu Einer Neuen Bestimmung von Uran-Spuren Eignet. *Z. anal. Chem* **1940**, 119 (9–10), 321–326.
127. S. H. Walling C, Kurz M. The Iron(III)-Ethylenediaminetetraacetic Acid-Peroxide System. *Inorg. Chem.* **1970**, 9 (4), 931.

128. S. Ahmad; J. D. McCallum; A. K. Shiemke; T. M. Loehr; J. Sanders-Loehr; E. H. Appelman. Raman Spectroscopic Evidence for Side-On Binding of Peroxide Ion to Fe(III)(EDTA). *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (13), 2230–2233.
129. F. Neese; E. I. Solomon. Detailed Spectroscopic and Theoretical Studies on $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{O}_2)]^{3-}$: Electronic Structure of the Side-on Ferric-Peroxide Bond and Its Relevance to Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (49), 12829–12848.
130. J. Cho; S. Jeon; S. A. Wilson; L. V. Liu; E. A. Kang; J. J. Braymer; M. H. Lim; B. Hedman; K. O. Hodgson; J. S. Valentine; et al. Structure and Reactivity of a Mononuclear Non-Haem Iron(III)-Peroxo Complex. *Nature* **2011**, 478 (7370), 502–505.
131. J. G. Liu; Y. Shimizu; T. Ohta; Y. Naruta. Formation of an End-on Ferric Peroxo Intermediate upon One-Electron Reduction of a Ferric Superoxo Heme. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (11), 3672–3673.
132. J. G. Liu; T. Ohta; S. Yamaguchi; T. Ogura; S. Sakamoto; Y. Maeda; Y. Naruta. Spectroscopic Characterization of a Hydroperoxo-Heme Intermediate: Conversion of a Side-on Peroxo to an End-on Hydroperoxo Complex. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48 (49), 9262–9267.
133. J.-J. Girerd; F. Banse; A. J. Simaan. Characterization and Properties of Non-Heme Iron Peroxo Complexes. *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, **2001**, pp.145–177.
134. I. G. Denisov; P. J. Mak; T. M. Makris; S. G. Sligar; J. R. Kincaid. Resonance Raman Characterization of the Peroxo and Hydroperoxo Intermediates in Cytochrome P450. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112 (50), 13172–13179.
135. A. Trehoux; J. P. Mahy; F. Avenier. A Growing Family of O_2 activating Dinuclear Iron Enzymes with Key Catalytic Diiron(III)-Peroxo Intermediates: Biological Systems and Chemical Models. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 322, 142–158.
136. N. Kitajima; H. Fukui; Y. Moro-oka; Y. Mizutani; T. Kitagawa. Synthetic Model for Dioxygen Binding Sites of Non-Heme Iron Proteins. X-Ray Structure of $\text{Fe}(\text{OBz})(\text{MeCN})(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)$ And Resonance Raman Evidence for Reversible Formation of a Peroxo Adduct. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (17), 6402–6403.
137. K. Kim; S. J. Lippard. Structure and Mossbauer Spectrum of a $(\mu\text{-}1,2\text{-Peroxo})\text{Bis}(\mu\text{-Carboxylato})\text{Diiron(III)}$ Model for the Peroxo Intermediate in the Methane Monooxygenase Hydroxylase Reaction Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (20), 4914–4915.
138. T. Ookubo; H. Sugimoto; T. Nagayama; H. Masuda; T. Sato; K. Tanaka; Y. Maeda; H. Ōkawa; Y. Hayashi; A. Uehara; et al. *Cis- $\mu\text{-}1,2\text{-Peroxo}$ Diiron Complex: Structure and Reversible Oxygenation.* *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (3), 701–702.
139. Y. Dong; S. Yan; V. G. Young Jr.; L. Que Jr. Crystal Structure Analysis of a Synthetic Non-Heme Diiron- O_2 Adduct. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1996**, 35 (3), 618–620.
140. S. Menage; B. A. Brennan; C. Juarez-Garcia; E. Münck; L. Que. Models for Iron-Oxo Proteins: Dioxygen Binding to a Diferrous Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (17), 6423–6425.
141. X. Zhang; H. Furutachi; S. Fujinami; S. Nagatomo; Y. Maeda; Y. Watanabe; T. Kitagawa; M. Suzuki. Structural and Spectroscopic Characterization of $(\mu\text{-Hydroxo or } \mu\text{-Oxo})(\mu\text{-Peroxo})\text{diiron(III)}$ Complexes : Models for Peroxo Intermediates of Non-Heme Diiron Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (3), 826-827
142. F. Haber; J. Weiss. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, 147 (861), 332–351.
143. H. J. H. Fenton. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions.* 1894, pp 899–910.
144. D. D. LeCloux; A. M. Barrios; S. J. Lippard. The Reactivity of Well Defined Diiron(III) Peroxo Complexes toward Substrates: Addition to Electrophiles and Hydrocarbon Oxidation.

- Bioorganic Med. Chem.* **1999**, 7 (5), 763–772.
145. D. D. LeCloux; A. M. Barrios; T. J. Mizoguchi; S. J. Lippard. Modeling the Diiron Centers of Non-Heme Iron Enzymes. Preparation of Sterically Hindered Diiron(II) Tetracarboxylate Complexes and Their Reactions with Dioxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (35), 9001–9014.
146. M. Kodera; M. Itoh; K. Kano; T. Funabiki; M. Reglier. A Diiron Center Stabilized by a Bis-TPA Ligand as a Model of Soluble Methane Monooxygenase: Predominant Alkene Epoxidation with H₂O₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44 (43), 7104–7106.
147. M. Yamashita; H. Furutachi; T. Tosha; S. Fujinami; W. Saito; Y. Maeda; K. Takahashi; K. Tanaka; T. Kitagawa; M. Suzuki. Regioselective Arene Hydroxylation Mediated by a (μ-Peroxo)Diiron(III) Complex: A Functional Model for Toluene Monooxygenase. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (1), 2–3.
148. C. Walling. Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8 (4), 125–131.
149. C. Walling. Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31 (4), 155–157.
150. W. C. Bray; M. H. Gorin. Ferryl Ion, a Compound of Tetravalent Iron. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54 (5), 2124–2125.
151. D. Meyerstein. Commentary: Comments on the Mechanism of the "Fenton-like" Reaction. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32 (7), 547–550.
152. H. Bataineh; O. Pestovsky; A. Bakac. PH-Induced Mechanistic Changeover from Hydroxyl Radicals to Iron(IV) in the Fenton Reaction. *Chem. Sci.* **2012**, 3 (5), 1594–1599.
153. P. Mialane; A. Nivorojkine; G. Pratviel; L. Azéma; M. Slany; F. Godde; A. Simaan; F. Banse; T. Kargar-Grisel; G. Bouchoux; et al. Structures of Fe(II) Complexes with *N,N,N'*-Tris(2-Pyridylmethyl)Ethane-1,2-Diamine Type Ligands. Bleomycin-like DNA Cleavage and Enhancement by an Alkylammonium Substituent on the *N'* Atom of the Ligand. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (6), 1085–1092.
154. S. K. Padamati; A. Draksharapu; D. Unjaroen; W. R. Browne. Conflicting Role of Water in the Activation of H₂O₂ and the Formation and Reactivity of Non-Heme Fe^{III}-OOH and Fe^{III}-O-Fe^{III} Complexes at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4211–4222.
155. N. Ségaud; J. N. Rebilly; K. Sénéchal-David; R. Guillot; L. Billon; J. P. Baltaze; J. Farjon; O. Reinaud; F. Banse. Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (2), 691–700.
156. M. Martinho; G. Blain; F. Banse. Activation of Dioxygen by a Mononuclear Non-Heme Iron Complex: Characterization of a Fe(III)(OOH) Intermediate. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (6), 1630.
157. S. Hong; Y. M. Lee; W. Shin; S. Fukuzumi; W. Nam. Dioxygen Activation by Mononuclear Nonheme Iron(II) Complexes Generates Iron-Oxygen Intermediates in the Presence of an NADH Analogue and Proton. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (39), 13910–13911.
158. J. W. Sam; X. J. Tang; J. Peisach. Electrospray Mass Spectrometry of Iron Bleomycin: Demonstration That Activated Bleomycin Is a Ferric Peroxide Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (12), 5250–5256.
159. R. M. Burger; S. B. Horwitz; J. Peisach; J. B. Wittenberg. Oxygenated Iron Bleomycin. A Short-Lived Intermediate in the Reaction of Ferrous Bleomycin with O₂. *J. Biol. Chem.* **1979**, 254 (24), 12299–12302.
160. G. Roelfes; M. Lubben; R. Hage; L. Que Jr.; B. L. Feringa. Catalytic Oxidation with a Non-Heme Iron Complex That Generates a Low-Spin Fe^{III}OOH Intermediate. *Chem. - A Eur. J.* **2000**, 6 (12), 2152–2159.
161. E. Derat; D. Kumar; H. Hirao; S. Shaik. Gauging the Relative Oxidative Powers of Compound I,

- Ferric-Hydroperoxide, and the Ferric-Hydrogen Peroxide Species of Cytochrome P450 toward C-H Hydroxylation of a Radical Clock Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (2), 473–484.
162. M. J. Park; J. Lee; Y. Sun; J. Kim; W. Nam. Reactivities of Mononuclear Non-Heme Iron Intermediates Including Evidence That Iron(III) Hydroperoxo Species Is a Sluggish Oxidant. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (8), 2630–2634.
163. F. Li; K. K. Meier; M. A. Cranswick; M. Chakrabarti; K. M. Van Heuvelen; E. Münck; L. Que. Characterization of a High-Spin Non-Heme Fe III –OOH Intermediate and Its Quantitative Conversion to an Fe^{IV}=O Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7256–7259.
164. D. Galonic; E. W. Barr; M. L. Matthews; G. M. Koch; J. R. Yonce; C. T. Walsh; J. M. Bollinger; C. Krebs; P. J. Riggs-gelasco; C. Charleston; et al. Spectroscopic Evidence for a High-Spin Br-Fe(IV)-Oxo Intermediate in the α -Ketoglutarate-Dependent Halogenase CytC3 from *Streptomyces*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (44), 13408–13409.
165. M. L. Matthews; C. M. Krest; E. W. Barr; F. H. Vaillancourt; C. T. Walsh; M. T. Green; C. Krebs; J. M. Bollinger. Substrate-Triggered Formation and Remarkable Stability of the C-H Bond-Cleaving Chloroferryl Intermediate in the Aliphatic Halogenase, SyrB2. *Biochemistry* **2009**, *48* (20), 4331–4343.
166. M. L. Neidig; C. D. Brown; K. M. Light; D. G. Fujimori; E. M. Nolan; J. C. Price; E. W. Barr; J. M. Bollinger; C. Krebs; C. T. Walsh; et al. CD and MCD of CytC3 and Taurine Dioxygenase: Role of the Facial Triad in α -KG-Dependent Oxygenases. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14224–14231.
167. B. E. Eser; E. W. Barr; P. a Frantom; L. Saleh; J. M. Bollinger Jr; C. Krebs; P. F. Fitzpatrick. Direct Spectroscopic Evidence for a High-Spin Fe(IV) Intermediate in Tyrosine Hydroxylase. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11334–11335.
168. A. J. Panay; M. Lee; C. Krebs; J. M. Bollinger; P. F. Fitzpatrick. Evidence for a High-Spin Fe(IV) Species in the Catalytic Cycle of a Bacterial Phenylalanine Hydroxylase. *Biochemistry* **2011**, *50* (11), 1928–1933.
169. C. A. Grapperhaus; B. Mienert; E. Bill; T. Weyhermuller; K. Wieghardt. Mononuclear (Nitrido)Iron(V) and (Oxo)Iron(IV) Complexes via Photolysis of [(Cyclam-Acetato)Fe(III)(N₃)]⁺ and Ozonolysis of [(Cyclam-Acetato)Fe(III)(O₃SCF₃)]⁺ in Water/Acetone Mixtures. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (23), 5306–5317.
170. C. E. MacBeth; A. P. Golombek; V. G. Young; C. Yang; K. Kuczera; M. P. Hendrich; A. S. Borovik. O₂ Activation by Nonheme Iron Complexes: A Monomeric Fe(III)-Oxo Complex Derived from O₂. *Science* **2000**, *289* (5481), 938–941.
171. A. R. McDonald; L. Que. High-Valent Nonheme Iron-Oxo Complexes: Synthesis, Structure, and Spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (2), 414–428.
172. W. Nam. High-Valent Iron(IV)-Oxo Complexes of Heme and Non-Heme Ligands in Oxygenation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (7), 522–531.
173. M. R. Bukowski; K. D. Koehntop; A. Stubna; E. L. Bominaar; J. A. Halfen; E. Münck; W. Nam; L. Que Jr. A Thiolate-Ligated Nonheme Oxoiron(IV) Complex Relevant to Cytochrome P450. *Science* **2005**, *310* (5750), 1000–1002.
174. D. Macikenas; E. Skrzypczak-Jankun; J. D. Protasiewicz. A New Class of Iodonium Ylides Engineered as Soluble Primary Oxo and Nitrene Sources. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (30), 7164–7165.
175. C. V. Sastri; M. Sook Seo; M. Joo Park; K. Mook Kim; W. Nam. Formation, Stability, and Reactivity of a Mononuclear Nonheme Oxoiron(IV) Complex in Aqueous Solution. *Chem. Commun. (Camb)* **2005**, *2* (11), 1405–1407.
176. V. Balland; M.-F. Charlot; F. Banse; J.-J. Girerd; T. A. Mattioli; E. Bill; J.-F. Bartoli; P. Battioni; D.

- Mansuy. Spectroscopic Characterization of an Fe^{IV} Intermediate Generated by Reaction of XO– (X = Cl, Br) with an FeII Complex Bearing a Pentadentate Non-Porphyrinic Ligand–Hydroxylation and Epoxidation Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (2), 301–308.
177. M. H. Lim; J.-U. Rohde; A. Stubna; M. R. Bukowski; M. Costas; R. Y. N. Ho; E. Munck; W. Nam; L. Que. An Fe^{IV}=O Complex of a Tetradentate Tripodal Nonheme Ligand. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, 100 (7), 3665–3670.
178. J. U. Rohde; S. Torelli; X. Shan; M. H. Lim; E. J. Klinker; J. Kaizer; K. Chen; W. Nam; L. Que Jr. Structural Insights into Nonheme Alkylperoxoiron(III) and Oxoiron(IV) Intermediates by X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (51), 16750–16761.
179. F. Li; J. England; L. Que. Near-Stoichiometric Conversion of H₂O₂ to Fe^{IV}=O at a Nonheme Iron(II) Center. Insights into the o-o Bond Cleavage Step. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (7), 2134–2135.
180. J. Bautz; M. R. Bukowski; M. Kerscher; A. Stubna; P. Comba; A. Lienke; E. Münck; L. Que. Formation of an Aqueous Oxoiron(IV) Complex at PH 2-6 from a Nonheme Iron(II) Complex and H₂O₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (34), 5681–5684.
181. S. Bang; S. Park; Y. M. Lee; S. Hong; K. Bin Cho; W. Nam. Demonstration of the Heterolytic O-O Bond Cleavage of Putative Nonheme Iron(II)-OOH(R) Complexes for Fenton and Enzymatic Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (30), 7843–7847.
182. M. J. Collins; K. Ray; L. Que. Electrochemical Generation of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (20), 8009–8011.
183. C. Herrero; A. Quaranta; M. Sircoglou; K. Senechal-David; A. Baron; I. M. Marin; C. Buron; J.-P. Baltaze; W. Leibl; A. Aukauloo; et al. Successive Light-Induced Two Electron Transfers in a Ru-Fe Supramolecular Assembly: From Ru-Fe(II)-OH₂ to Ru-Fe(IV)-Oxo. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2323–2327.
184. J. Barber. Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 185–196.
185. J. P. McEvoy; G. W. Brudvig. Water-Splitting Chemistry of Photosystem II. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (11), 4455–4483.
186. S. O. Kim; C. V. Sastri; M. S. Seo; J. Kim; W. Nam. Dioxygen Activation and Catalytic Aerobic Oxidation by a Mononuclear Nonheme Iron(II) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (12), 4178–4179.
187. A. Mahammed; H. B. Gray; A. E. Meier-Callahan; Z. Gross. Aerobic Oxidations Catalyzed by Chromium Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (5), 1162–1163.
188. S. V. Kryatov; S. Taktak; I. V. Korendovych; E. V. Rybak-Akimova; J. Kaizer; S. Torelli; X. Shan; S. Mandal; V. L. MacMurdo; A. Mairata I Payeras; et al. Dioxygen Binding to Complexes with Fe^{II}(μ-OH)₂ cores: Steric Control of Activation Barriers and O₂-Adduct Formation. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (1), 85–99.
189. J. U. Rohde; J. H. In; M. H. Lim; W. W. Brennessel; M. R. Bukowski; A. Stubna; E. Münck; W. Nam; L. Que. Crystallographic and Spectroscopic Characterization of a Nonheme Fe(IV)=O Complex. *Science.* **2003**, 299 (5609), 1037–1039.
190. J. Green; S. D. Prior; H. Dalton. Copper Ions as Inhibitors of Protein C of Soluble Methane Monooxygenase of *Methylococcus Capsulatus* (Bath). *Eur. J. Biochem.* **1985**, 133, 137–144.
191. M. Puri; L. Que. Toward the Synthesis of More Reactive S = 2 Non-Heme Oxoiron(IV) Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (8), 2443–2452.
192. J. E. M. N. Klein; L. Que. Biomimetic High-Valent Mononuclear Nonheme Iron-Oxo Chemistry. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2016**, 1–22.
193. S. Shaik; H. Chen; D. Janardanan. Exchange-Enhanced Reactivity in Bond Activation by Metal-Oxo Enzymes and Synthetic Reagents. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (1), 19–27.

194. T. M. Pangia; C. G. Davies; J. R. Prendergast; J. B. Gordon; M. A. Siegler; G. N. L. Jameson; D. P. Goldberg. Observation of Radical Rebound in a Mononuclear Nonheme Iron Model Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (12), 4191–4194.
195. X. Engelmann; I. Monte-Pérez; K. Ray. Oxidation Reactions with Bioinspired Mononuclear Non-Heme Metal–Oxo Complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (27), 7632–7649.
196. T. K. Paine; M. Costas; J. Kaizer; L. Que. Oxoiron(IV) Complexes of the Tris(2-Pyridylmethyl)Amine Ligand Family: Effect of Pyridine α -Substituents. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11* (3), 272–276.
197. A. N. Biswas; M. Puri; K. K. Meier; W. N. Oloo; G. T. Rohde; E. L. Bominaar; E. Münck; L. Que. Modeling TauD- J: A High-Spin Nonheme Oxoiron(IV) Complex with High Reactivity toward C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2428–2431.
198. J. England; Y. Guo; E. R. Farquhar; V. G. Young; E. Münck; L. Que. The Crystal Structure of a High-Spin Oxoiron(IV) Complex and Characterization of Its Self-Decay Pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8635–8644.
199. O. Pestovsky; A. Bakac. Reactivity of Aqueous Fe(IV) in Hydride and Hydrogen Atom Transfer Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (42), 13757–13764.
200. O. Pestovsky; S. Stoian; E. L. Bominaar; X. Shan; E. Münck; L. Que; A. Bakac. Aqueous FeIV=O: Spectroscopic Identification and Oxo-Group Exchange. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (42), 6871–6874.
201. C. J. Ballhausen; H. B. Gray. The Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorg. Chem.* **1962**, *1* (1), 111–122.
202. J. R. Winkler; H. B. Gray. Electronic Structures of Oxo-Metal Ions. *Struct. Bond.* **2012**, *142*, 17–28.
203. S. T. Kleespies; W. N. Oloo; A. Mukherjee; L. Que. C-H Bond Cleavage by Bioinspired Nonheme Oxoiron(IV) Complexes, Including Hydroxylation of n-Butane. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (11), 5053–5064.
204. P. Williams; J. Cosme; A. Ward; H. C. Angove; D. Vinkovic; H. Jhoti; D. Matak Vinkovic. Crystal Structure of Human Cytochrome P450 2C9 with Bound Warfarin. *Nature* **2003**, *424*, 464–468.
205. R. Burger. Nature of Activated Bleomycin. *Met. Met. Species Catal. Oxidations.* **2000**, *97*, 287–303.
206. I. G. Denisov; T. M. Makris; S. G. Sligar; I. Schlichting. Structure and Chemistry of Cytochrome P450. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (6), 2253–2277.
207. K. Sengupta; S. Chatterjee; S. Samanta; A. Dey. Direct Observation of Intermediates Formed during Steady-State Electrocatalytic O₂ Reduction by Iron Porphyrins. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110* (21), 8431–8436.
208. N. Ségaud; E. Anxolabéhère-Mallart; K. Sénéchal-David; L. Acosta-Rueda; M. Robert; F. Banse. Electrochemical Study of a Nonheme Fe(II) Complex in the Presence of Dioxygen. Insights into the Reductive Activation of O₂ at Fe(II) Centers. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 639–647.
209. D. Vasudevan; H. Wendt. Electroreduction of Oxygen in Aprotic Media. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *392* (1–2), 69–74.
210. N. Raffard; R. Carina; A. J. Simaan; J. Sainton; E. Rivière; L. Tchertanov; S. Bourcier; G. Bouchoux; M. Delroisse; F. Banse; et al. Biomimetic Catalysis of Catechol Cleavage by O₂ in Organic Solvents - Role of Accessibility of O₂ to Fe^{III} in 2,11-Diaza[3,3](2,6)Pyridinophane-Type Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *9*, 2249–2254.

Chapitre II : Etude spectroscopique et
électrochimique du complexe
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ et de ses espèces
oxydantes

Chapitre II : Etude spectroscopique et électrochimique du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ et de ses espèces oxydantes

Ce chapitre regroupe les caractérisations spectroscopiques et électrochimiques du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ mais aussi celles de ses intermédiaires oxydants. Elles permettent à la fois d'identifier les différents intermédiaires oxydants mais aussi de collecter le plus de données cinétiques et/ou thermodynamiques de ces espèces. Ces informations serviront à établir le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène au **chapitre III**. Le **chapitre II** est un pilier essentiel dans cette démarche de résolution mécanistique.

1. Modification structurale du ligand TPEN, choix du complexe et des conditions de l'étude

1.1. Choix du ligand mL_5^2

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ présente une interaction assez faible avec le dioxygène, l'équilibre de la formation de l'adduit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})(\text{O}_2)]^{2+}$ reste peu favorisé car un groupement pyridine doit se décoordonner du fer pour laisser le dioxygène accéder à la sphère de coordination. (**Figure I.60**)

L'idée est donc de supprimer un bras pyridine du ligand TPEN et de le substituer par un méthyle afin de rendre le centre métallique plus accessible. Les pyridines sont des ligands π -accepteurs mais surtout de bons ligands σ -donneurs, elles enrichissent le Fer en électrons. De ce fait, la suppression de ce bras pourrait bien augmenter le caractère acide au sens de Lewis du Fe^{II} .

Le ligand choisi est le N-méthyl-N,N',N'-tris(2-pyridylméthyl)éthane-1,2-diamine, nommé plus simplement mL_5^2 (**Figure II.1**). Sa synthèse et son étude avec un centre métallique de Fe^{II} a été publiée pour la première fois en 1995 par l'équipe de Toftlund.¹

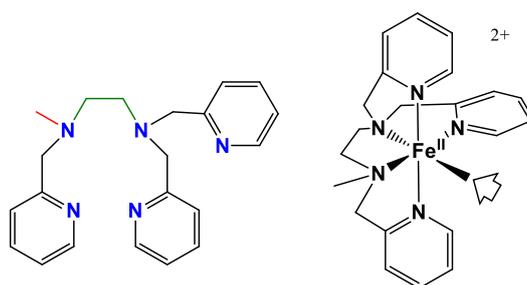


Figure II.1 : Schéma du ligand mL_5^2 et du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

Le nom « mL_5^2 » du ligand provient d'une nomenclature propre au laboratoire, elle est définie selon les caractéristiques suivantes, le « m » provient de la présence du groupement méthyle, le « 5 » désigne sa denticité et le « 2 » indique le nombre d'atomes de carbone de la diamine. Il a été montré précédemment au **chapitre I** que la bléomycine, coordonnée à un centre métallique de Fe^{II} (**Figure I.42**), forme un complexe pentacoordiné capable d'activer le dioxygène de façon similaire aux oxygénases. La structure du ligand mL_5^2 a été élaborée de façon à obtenir un modèle simplifié de la bléomycine.²

Egalement pentadente, le ligand mL_5^2 est un bon candidat pour imiter les propriétés de la bléomycine, d'un point de vue structural mais aussi fonctionnel. Une fois coordiné au fer, le site labile restant permet d'accueillir un ligand monodente, la nature de ce ligand exogène peut moduler fortement les propriétés du complexe (état de spin, acidité de Lewis, réactivité, potentiels redox, ...).

1.2. Choix du ligand exogène

De façon analogue aux systèmes naturels à base de fer qui réalisent l'activation du dioxygène, il serait judicieux de travailler avec des modèles synthétiques de nature haut spin et donc avec des ligands exogènes à champ faible.

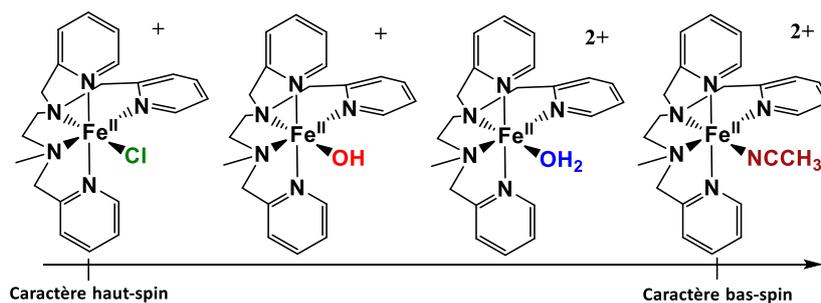


Figure II.2 : Différents ligands exogènes sur le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ pouvant moduler l'état de spin du centre métallique.

Sur la **figure II.2** ci-dessus, des ligands anioniques comme le *chloro* rendent le complexe de Fe^{II} haut-spin et donc labile. En revanche, la liaison $\text{Fe}-\text{Cl}$ est stable, ce qui ne favorise pas la formation de l'adduit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{O}_2)]^{2+}$. Dans l'hypothèse d'une coordination de la molécule de dioxygène au Fer, il en résulterait soit la décoordination d'un bras pyridine soit le relargage en solution de chlorures libres, ce qui pose un problème pour des études par voltampérométrie cyclique car ces ions sont électrochimiquement actifs dans la plage de potentiels étudiés. Par ailleurs, la décoordination d'une pyridine, stabilisée par effet chélate, est aussi peu probable. L'utilisation du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^+$ semble donc peu judicieuse.

Le complexe de nature haut-spin avec le ligand *aqua* serait un très bon candidat car la molécule d'eau peut se décoordiner facilement pour laisser sa place au dioxygène. Ces complexes avec des motifs $\text{Fe}-\text{OH}_2$ sont difficiles à synthétiser et à isoler proprement. Pour preuve, très peu de complexes non-hémiques monomères de ce type ont pu être cristallisés.^{1,3-5} De plus, si le complexe est en solution dans un solvant coordonnant, le ligand *aqua* a de fortes chances d'être en équilibre avec une molécule de solvant. Les protons du ligand *aqua* étant plus acides que l'eau, ils peuvent facilement se déprotoner pour former un ligand *hydroxo*, possédant une bonne affinité pour le Fe^{II} , ce qui rendrait le complexe probablement moins réactif avec O_2 . De plus, le complexe avec un ligand *hydroxo* est plus susceptible de former des dimères que des monomères.⁶ Finalement, il a été établi au laboratoire, que les complexes du type $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ présentent un équilibre de spin en solution.⁷ Bien que majoritairement bas-spin à température ambiante, cet équilibre leur confère une certaine labilité. Par ailleurs, l'acétonitrile est un mauvais donneur avec lequel le dioxygène pourrait rentrer en compétition.

1.3. Choix du solvant de l'étude

L'étude électrochimique du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ a été réalisée par Ségaud *et al.*⁸ dans l'acétonitrile, un solvant qui présente de nombreux avantages. Il est inerte, peu visqueux et possède une fenêtre électrochimique large. De plus, c'est un solvant polaire et aprotique qui génère autour de l'ion complexe solvaté, un environnement assimilable à celui de la poche enzymatique des systèmes naturels, une condition idéale pour la catalyse d'oxydation en chimie bio-inspirée. Comme indiqué précédemment, l'acétonitrile possède des caractéristiques intéressantes en tant que ligand exogène. Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ a donc été retenu pour cette étude comme modèle synthétique pour étudier le mécanisme de l'activation du dioxygène. Par la suite, il sera noté de façon plus simplifiée « Fe^{II} » ou encore « $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ ». La synthèse du complexe est détaillée dans l'annexe A (Figure A.1), sa structure cristallographique présentée ci-après a été résolue avec un facteur d'accord $R = 4,15\%$, les cristaux ont été obtenus par diffusion liquide $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ sous atmosphère d'argon.

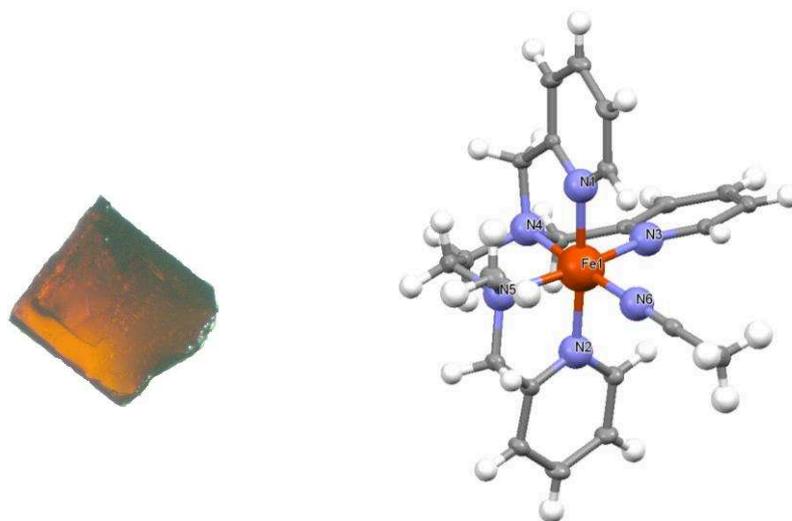


Figure II.3 : Structure cristallographique de l'ion complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ avec l'image d'un cristal du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$.

Le complexe Fe^{II} est de couleur rouge brique sous forme de poudre et possède à l'état solide, un caractère bas-spin comme l'indique les distances N-Fe, voisines de 2 Å.^{7,9} D'après la structure obtenue par DRX, le ligand suit un enroulement autour du fer analogue à toutes les structures connues avec ce type de ligand.^{7,10} La description de la structure cristallographique figure en annexe A (Figure A.2).

A priori, ce type de complexe de Fe^{II} bas-spin ($S=0$) ne peut interagir avec le dioxygène triplet ($S=1$). Pour que l'interaction entre le Fe^{II} et O_2 puisse se faire, l'une des conditions est que le complexe présente une transition de spin induite par la température. Cette transition de spin en solution a été mise en évidence par RMN, le spectre est disponible en annexe A (Figure A.5). L'autre condition est qu'un réducteur soit présent permettant de « tirer » la réaction dans le sens de la formation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$, l'équilibre de spin étant plutôt favorisé dans le sens de la formation du complexe bas spin.^{11,12} (Figure II.4)

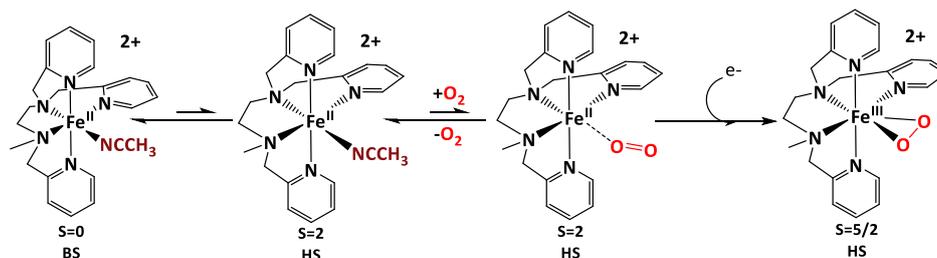


Figure II.4 : Schéma mécanistique de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe Fe^{II} .

De plus, il est vraisemblable que la formation de l'adduit est limitée cinétiquement par l'équilibre dynamique entre le Fe^{II} et le nombre important de molécules d'acétonitrile à son voisinage ($[\text{CH}_3\text{CN}] = 19,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

En conclusion, le complexe Fe^{II} semble être un bon candidat pour étudier sa réaction avec O_2 dans l'acétonitrile, il reste cependant à vérifier si cette position vacante dans la sphère de coordination améliore effectivement la réactivité du complexe avec O_2 par rapport à son homologue $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ possédant un ligand hexadente. Cette partie sera traitée au **chapitre III**. La suite du chapitre sera centrée sur l'étude par voltampérométrie cyclique du complexe Fe^{II} et de ses intermédiaires.

2. Etude du complexe Fe^{II} par voltampérométrie cyclique

2.1. Etude par voltampérométrie cyclique du complexe Fe^{II} dans l'acétonitrile en conditions anaérobies

Dans la suite de l'étude, par souci de clarté, les termes « voltampérométrie cyclique » et « voltampérogramme cyclique » seront abrégés CV.

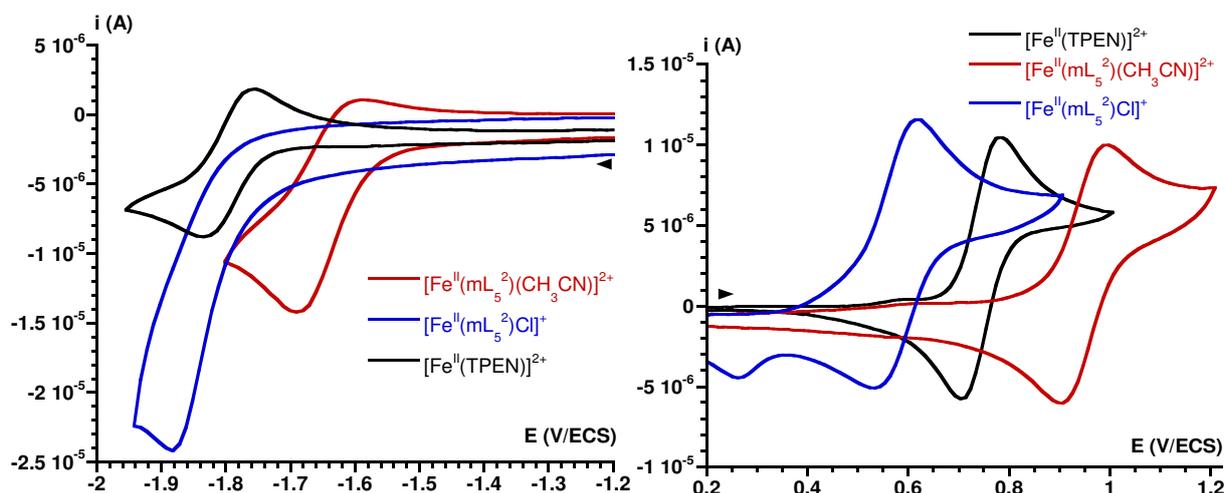


Figure II.5 : CV des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$, Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^+$ en réduction (gauche) et en oxydation (droite) à 1 mM dans l'acétonitrile super sec, sous argon à $+20^\circ\text{C}$ avec 0,1 M de TBAPF_6 pour une vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Sur la **figure II.5** sont comparés les CV des trois complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$, Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^{2+}$ en réduction pour les couples redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ (à gauche) et en oxydation pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (à droite). Le CV du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ en noir est tiré du manuscrit de thèse de Nathalie Ségaud.¹³

Les valeurs des potentiels de pics et de demi-vague pour les couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ des complexes de la **figure II.5** sont résumées dans le **tableau II.1** :

Complexe	Couple redox	E_{pc} (V/ECS)	E_{pa} (V/ECS)	ΔE (V/ECS)	E° (V/ECS)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	0,90	0,99	0,09	0,94
	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$	-1,68	-1,59	0,09	-1,64
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^{2+}$	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	0,52	0,61	0,09	0,56
	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$	-1,90			
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$	$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	0,70	0,78	0,08	0,74
	$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$	-1,83	-1,76	0,07	-1,8

Tableau II.1 : Valeurs des potentiels standards, des potentiels de pics cathodiques (E_{pc}) et anodiques (E_{pa}) pour les couples redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ des complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$, Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^{2+}$ dans l'acétonitrile à +20°C.

Généralement, pour les complexes avec les ligands mL_5^2 , les potentiels de réduction du Fe^{II} en Fe^{I} sont très bas en potentiel. Notre étude de la réaction entre le complexe Fe^{II} et le dioxygène se limitera en réduction à -1,2 V/ECS (dans l'acétonitrile) car à des potentiels inférieurs et en présence de dioxygène, le superoxyde commence à se réduire en espèce O_2^{2-} . Le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ n'interviendra donc pas dans le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène.

Sur les CV de la **figure II.5**, une différence de potentiel de 400 mV est observée entre le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ des deux complexes Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^{2+}$. Cette différence s'explique par un effet de charge, le complexe chloré étant chargé « + », il est plus facile de lui enlever un électron qu'au complexe Fe^{II} .

En comparant à présent les potentiels standards des couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ entre le complexe Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$, une différence de 200 mV est observée. Cette différence montre que le Fe^{II} avec le ligand mL_5^2 est plus acide de Lewis, l'acétonitrile étant un meilleur ligand π -accepteur mais un moins bon σ -donneur que la pyridine. Cette différence de potentiel est donc a priori un avantage pour le complexe Fe^{II} par rapport au $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ lors de la fixation du dioxygène sur le Fer.

Cependant, cet avantage sera sans doute perdu après coordination du dioxygène car les espèces $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{O}_2)]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})(\text{O}_2)]^{2+}$ possèdent une même 1^{ère} sphère de coordination, comme le montre la **figure II.6** ci-dessous. Il est donc vraisemblable que la réduction de ces espèces se produira à des potentiels voisins.

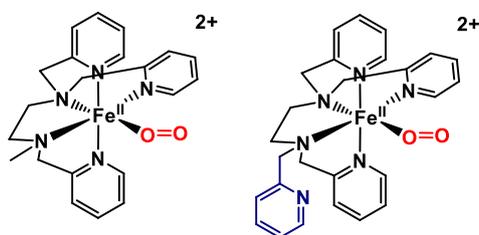


Figure II.6 : Les complexes Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ après coordination du dioxygène.

Le choix du complexe étant établi, il est nécessaire de déterminer expérimentalement un maximum de constantes cinétiques et thermodynamiques propres au système étudié afin de faciliter la détermination du mécanisme à l'aide du logiciel de simulation DigiElch.

2.2. Détermination de grandeurs thermodynamiques et cinétiques du complexe Fe^{II} par voltampérométrie cyclique

2.2.1. Détermination du coefficient de diffusion D

Les espèces électro-actives possèdent plusieurs modes de transport pour se rendre sur le lieu de la réaction de transfert d'électron, à savoir l'interface électrode/électrolyte.

Le premier mode de transport est la convection, il est dû à l'existence de gradients de concentration, de température, de pression ou encore d'agitation mécanique de la part de l'utilisateur au sein du fluide. Ce dernier mode de transport n'intervient pas dans cette étude car la solution n'a jamais été agitée lors de l'acquisition d'un CV.

La migration est due à un mouvement d'espèces provoqué par l'action d'un champ électrique qui peut apparaître entre deux électrodes dans une solution. Dans cette étude par voltampérométrie cyclique, l'utilisation d'un sel de fond permet de s'affranchir de ce phénomène.

Enfin, la diffusion est le dernier mode de transport, c'est un mouvement d'espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, dû à une différence de concentration de l'espèce électro-active entre l'interface et la partie homogène du fluide. Cette grandeur est intrinsèque à l'espèce étudiée, elle dépend de sa mobilité et donc de son rayon hydrodynamique. La viscosité du milieu et donc le solvant de l'étude, a également un effet sur cette grandeur.

Il est important de connaître le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée pour les simulations car cette grandeur influence l'allure des voltampérogrammes. Elle est directement reliée à l'intensité mesurée à l'électrode selon l'équation de Randles-Sevcik (**Annexe C, figure C.3**):

$$i = \left(0,4463nFAC \sqrt{\frac{nF}{RT}} \right) \sqrt{D} \sqrt{v}$$

L'intensité (i) mesurée est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion de l'espèce, elle dépend aussi de la vitesse de balayage v en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. En fixant la température ($+20^\circ\text{C}$), l'enregistrement des voltampérogrammes du complexe Fe^{II} à différentes vitesses de balayage permet de remonter au coefficient de diffusion. La mesure de l'intensité a été réalisée dans le sens de l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} selon la méthode décrite en **annexe C (Figure C.2)**, l'intensité anodique est notée i_a . En mesurant l'intensité anodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour chaque valeur de vitesse, la courbe $i_a = f(v)$ a pu être tracée :

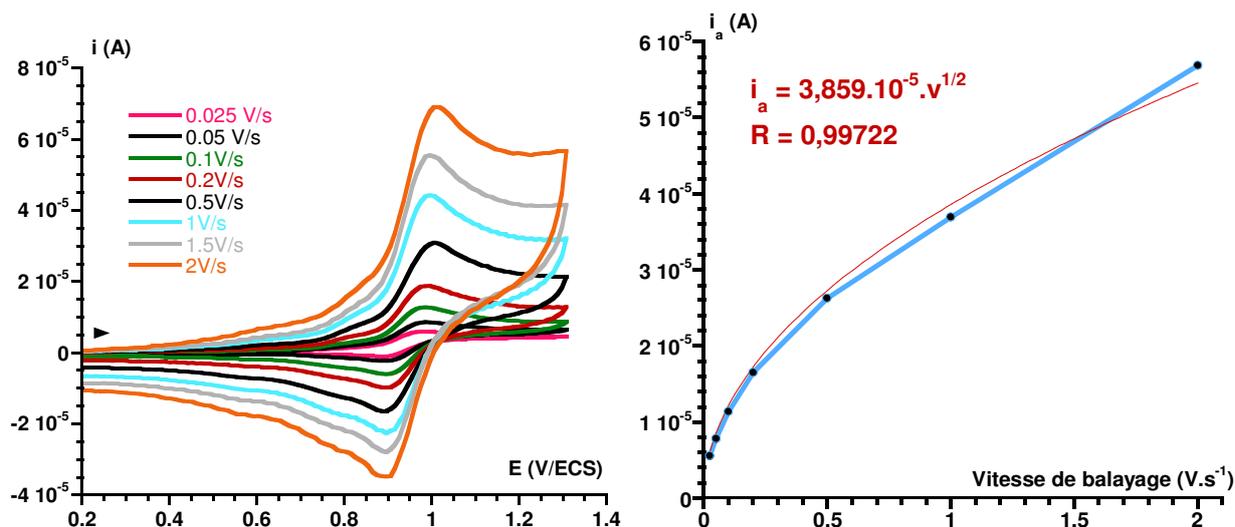


Figure II.7 : A gauche, CV du complexe Fe^{II} à 1 mM dans CH_3CN super sec avec 0,1 M TBAPF_6 , à $+20^\circ\text{C}$ à vitesse de balayage variable. A droite, la courbe rouge indique la dépendance de i_a en fonction de la vitesse de balayage.

Expérimentalement, la valeur du coefficient de diffusion pour le complexe Fe^{II} vaut : $D_{\text{Fe}^{\text{II}}} = (4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $+20^\circ\text{C}$ dans l'acétonitrile avec 0,1 M en TBAPF_6 .

La même méthode a été utilisée en gardant les mêmes conditions expérimentales pour déterminer le coefficient de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ (Annexe C, figure C.5). Une valeur de $4,1(\pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été trouvée pour le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$.

Les deux complexes possèdent une valeur de coefficient de diffusion identique. Ces résultats sont cohérents car ces complexes possèdent la même charge et de par leur structure assez semblable, ils peuvent avoir un rayon hydrodynamique assez similaire.

Le coefficient de diffusion du dioxygène a également été déterminé (Annexe C, figure C.4), il vaut $9,4(\pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une valeur très proche de celle décrite dans la littérature ($9,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).¹⁴ Ces données montrent qu'une molécule de dioxygène diffuse vingt fois plus vite à l'électrode que le complexe Fe^{II} . Elle possède en effet un coefficient de diffusion anormalement élevé qui ne peut être expliqué par les théories standards de l'hydrodynamique des fluides (relation de Stokes-Einstein). Ce phénomène s'explique par la petite taille de la molécule de dioxygène comparé à celle de l'acétonitrile, le dioxygène peut diffuser « autour » de l'acétonitrile, il est donc moins affecté par la viscosité du solvant.¹⁴ Cette différence de coefficient de diffusion entre O_2 et le Fe^{II} a une influence directe sur l'allure du CV. L'intensité est proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion de l'espèce électro-active (d'après l'équation de Randles-Sevcik). Ainsi, pour une même concentration en Fe^{II} et en O_2 , la vague d'oxydo-réduction du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^\bullet$ est plus intense que celle du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

Par la suite, il sera fait l'approximation que les coefficients de diffusion des différentes espèces du Fer générées à l'électrode sont identiques à celui du complexe Fe^{II} . De même, le coefficient de diffusion du superoxyde sera supposé égal à celui du dioxygène. Ces valeurs expérimentales seront utilisées lors des simulations avec le logiciel DigiElch.

2.2.2. Détermination de la constante de vitesse standard k° de la réaction électrochimique à l'aide du logiciel DigiElch

Le déroulement d'une réaction électrochimique peut être schématisé selon les trois étapes suivantes:

- Diffusion des réactifs de la solution vers l'électrode.
- Echange d'électron à la surface de l'électrode.
- Diffusion des produits de l'électrode vers la solution.

Entre la diffusion des réactifs vers l'électrode et l'échange d'électron, c'est l'étape la plus lente qui déterminera la cinétique globale de la réaction électrochimique.

La constante de vitesse d'échange électronique notée k° caractérise un processus hétérogène, elle est homogène à une vitesse et s'exprime en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Elle dépend du couple oxydant/réducteur, du milieu réactionnel (nature du solvant, viscosité du milieu) et aussi de la nature et de l'état de surface de l'électrode. Il arrive ainsi que pour un même couple redox, la valeur de k° varie de plusieurs ordres de grandeurs. Les couples dits « rapides » sont caractérisés par des valeurs de k° supérieures à $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et les couples les plus lents ont des constantes de vitesse standard inférieures à $10^{-10} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.¹⁵ La valeur du k° a une influence directe sur l'allure des CV. Ainsi pour un même couple redox, plus la valeur de k° est faible et plus la différence entre les potentiels de pics cathodiques (E_{pc}) et anodiques (E_{pa}) sera importante. Une autre convention définit qu'un couple est dit rapide si la différence $\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$ reste inférieure à 60 mV.¹⁵

Après avoir déterminé expérimentalement le coefficient de diffusion du Fe^{II} et du dioxygène, il est possible de déterminer la constante de vitesse standard de leurs couples respectifs $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ à l'aide du logiciel de simulation DigiElch. Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion D_{O_2} et $D_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ ont été utilisées lors des simulations de la **figure II.8** ci-dessous.

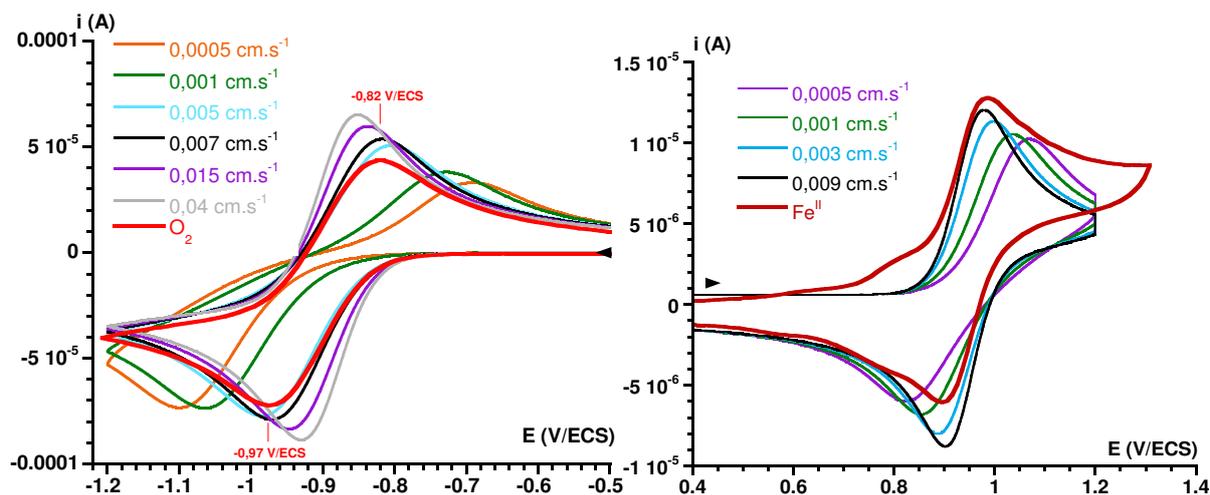


Figure II.8 : CV simulés du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ à 1,6 mM (gauche) et du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ du complexe Fe^{II} à 1 mM (droite), pour différentes valeurs de k° . Les CV expérimentaux représentés en rouge sont réalisées dans CH_3CN super sec avec 0,1 M TBAPF_6 , à $+20^\circ\text{C}$ et $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les simulations de la **figure II.8** indiquent que lorsque la valeur k° diminue, l'écart entre les potentiels de pics cathodiques et anodiques augmente, le couple redox devient lent et une surtension anodique ou cathodique est nécessaire pour forcer l'espèce à s'oxyder ou se réduire.

Les valeurs de k° déterminées pour les couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ sont respectivement de $0,009 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $0,007 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, des valeurs de constantes de vitesse de couples redox relativement rapides.

Le couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ est plus lent que le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ du complexe. Pour le comprendre, il faut savoir que l'étape du transfert d'électron pour une espèce à l'électrode inclue différentes transformations :

- La réorganisation de la sphère de solvatation
- La relaxation vibrationnelle et/ou rotationnelle de l'espèce considérée

Le dioxygène est une molécule plus petite que le complexe Fe^{II} , lorsqu'elle reçoit un électron, le passage de O_2 vers $\text{O}_2^{\bullet-}$ nécessite une réorganisation importante de sa structure et en particulier de l'ordre de la liaison O-O.

2.3. Influence de l'eau sur le complexe, équilibres entre les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$

En CV, il est très difficile de travailler dans des conditions parfaitement anhydres, même en prenant un maximum de précautions (solvant extra dry, verrerie à l'étuve, garde à CaCl_2 , ...). La quantité d'eau présente dans la cellule électrochimique est un paramètre difficile à contrôler, elle peut atteindre une concentration de l'ordre du millimolaire. L'eau peut jouer le rôle de ligand exogène, elle rentre ainsi en compétition avec l'acétonitrile. Son influence sur le Fe^{II} a été étudiée par CV. Pour cela, des quantités croissantes d'eau ont été rajoutées sur le complexe Fe^{II} dans l'acétonitrile, en l'absence de dioxygène.

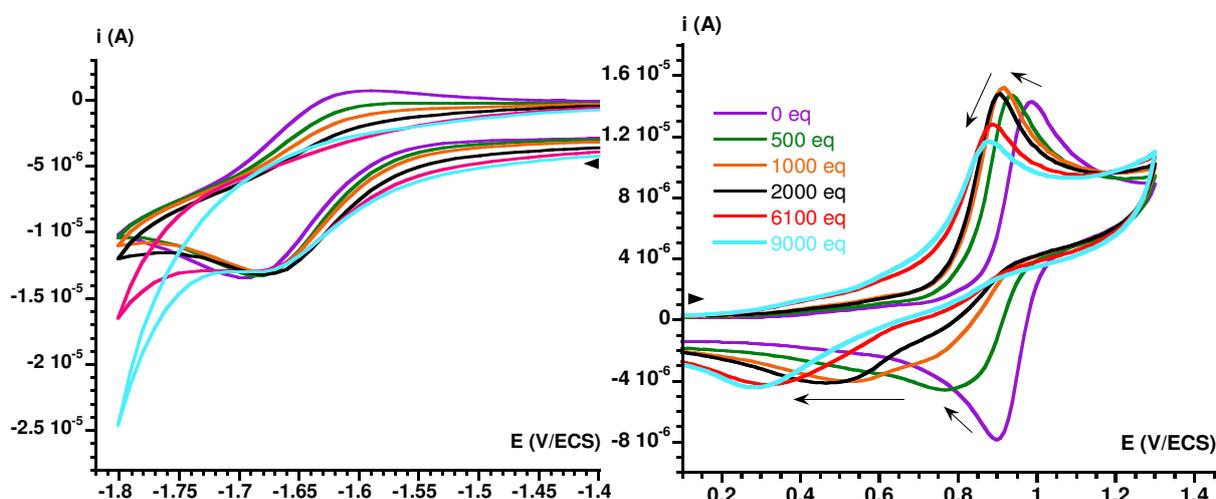


Figure II.9 : Evolution des CV du complexe Fe^{II} à 1 mM dans l'acétonitrile super sec pour les couples $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ (à gauche) et $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (à droite), en fonction des ajouts de quantités croissantes d' H_2O . Les acquisitions sont réalisées à $+20^\circ\text{C}$ sous argon avec 0,1 M en TBAPF_6 pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les CV de la **figure II.9** ont été enregistrés pour des ajouts compris entre 0 et 9000 équivalents d'eau par rapport au Fe^{II} . En réduction, la vague du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ devient de moins en moins réversible lorsque la quantité d'eau augmente. Cette perte de réversibilité lors de la réoxydation du Fe^{I} en Fe^{II} signifie que le Fe^{I} est instable en présence d'eau et que le complexe évolue après réduction. Le potentiel de pic cathodique E_{pc} quant à lui n'est que très légèrement modifié, il reste stable aux alentours de $-1,68 \text{ V/ECS}$ malgré l'ajout de quantités croissantes d'eau. La vague cathodique du couple

$\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ ne semble pas être affectée par la présence d'eau, son léger décalage semble être dû à la diminution de la fenêtre électrochimique, le mur du solvant se décalant vers des potentiels moins négatifs en atteignant $-1,8$ V/ECS après 9000 équivalents d'eau ajoutés.

En revanche, sur les CV en oxydation, la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ est davantage affectée par la présence d'eau. Le potentiel de pic anodique E_{pa} du couple subit plusieurs modifications. Pour des ajouts jusqu'à 1000 équivalents d'eau, le potentiel de pic anodique passe de $+0,99$ V/ECS (CV violet de la **figure II.9**) à $+0,91$ V/ECS avec une augmentation d'intensité anodique de $1 \mu\text{A}$ (CV orange). Cette augmentation d'intensité peut se traduire par une modification de l'espèce électro-active, la nouvelle espèce générée possède un coefficient de diffusion différent qui semble expérimentalement plus élevé que celui du complexe Fe^{II} et cela malgré l'augmentation de la viscosité du milieu dû à l'ajout de l'eau. Pour des ajouts supplémentaires jusqu'à 9000 équivalents (CV bleu clair), la valeur de E_{pa} diminue jusqu'à $+0,87$ V/ECS avec une diminution d'intensité de $35 \mu\text{A}$ qui peut s'expliquer par un effet de dilution.

Des ajouts supplémentaires ont été réalisés jusqu'à 20 700 équivalents en eau. La composition équimolaire eau/acétonitrile correspond à un ajout de 15 700 équivalents d'eau. Pour chaque ajout, la variation du potentiel de pic anodique a été mesurée par rapport au CV violet (0 équivalents). Les mesures de la variation de potentiel anodique ΔE_{pa} et d'intensité anodique Δi_a en fonction du nombre d'équivalents d'eau ajoutés ont permis de tracer les courbes de la **figure II.10**. Ces courbes permettent de visualiser plus aisément les deux régimes d'évolution lors de l'augmentation de la quantité d'eau.

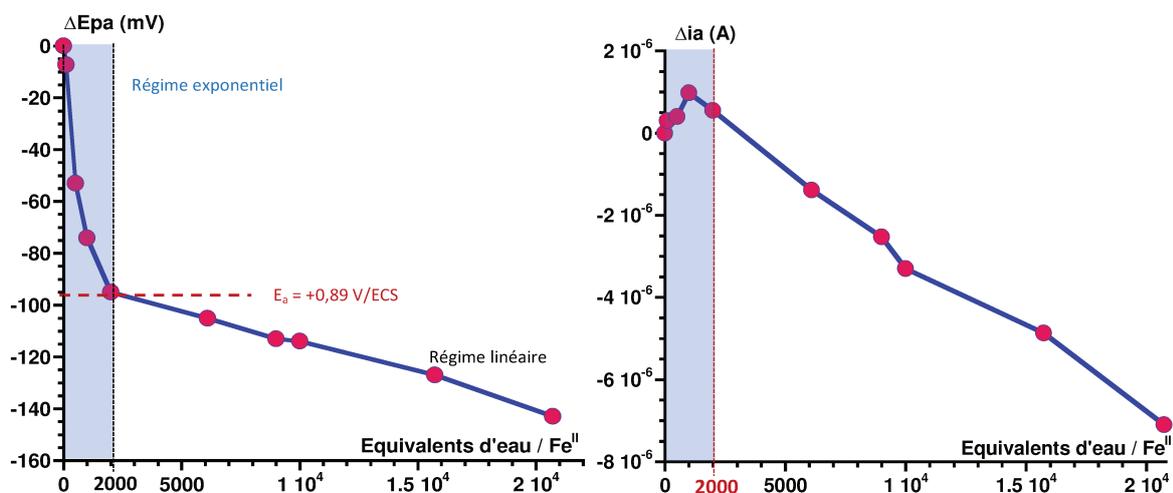


Figure II.10 : Variation du potentiel de pic anodique ΔE_{pa} et du courant anodique Δi_a du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ en fonction du nombre d'équivalents d'eau ajouté.

Sur la **figure II.10**, entre 0 et 2000 équivalents, la valeur de ΔE_{pa} diminue de manière exponentielle. Parallèlement, l'intensité anodique i_a atteint un maximum pour un ajout de 1000 équivalents et diminue légèrement après 2000 équivalents d'eau. Au-delà, la variation du potentiel de pic (et l'intensité anodique i_a) diminue linéairement en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Cette observation peut laisser supposer qu'en dessous de 2000 équivalents, même en « faible » quantité, l'eau, en compétition avec l'acétonitrile environnant, arrive à se coordonner au fer. L'importante diminution de potentiel E_{pa} couplée à l'augmentation de l'intensité i_a permet de mettre en évidence la coordination de l'eau sur le Fe^{II} . Au-delà de 2000 équivalents, la quantité d'eau rajoutée continue de favoriser la formation du complexe *aqua* mais modifie également le milieu de l'étude en décalant linéairement les potentiels redox des espèces électro-actives, la fenêtre électrochimique de l'eau étant

plus étroite que celle de l'acétonitrile. La diminution linéaire du courant s'explique par la diminution de la concentration à cause de l'augmentation du volume par les ajouts croissants d'eau.

Un potentiel de pic anodique pour le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ peut être proposé à +0,89 V/ECS, soit 100 mV/ECS en dessous de celui du complexe Fe^{II} . Le ligand *aqua* est principalement σ -donneur alors que l'acétonitrile est un ligand π -accepteur, le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ possède un potentiel de pic anodique plus bas que le complexe Fe^{II} , ce qui est en accord avec le décalage observé expérimentalement.

Sur la **figure II.9**, l'allure des CV lors des scans au retour pour la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} fournit aussi de nombreuses informations. Ainsi, dès les premiers ajouts d'eau, la vague cathodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ perd en réversibilité. L'eau réagit avec le Fe^{III} et l'allure de la vague cathodique devient très différente de celle de la vague anodique. Plutôt bien définie et « fine », la vague anodique suggère l'oxydation d'une espèce bien spécifique contrairement à la vague cathodique, beaucoup plus « large » et dont la valeur du potentiel de pic diminue avec la quantité d'eau ajoutée. Cette allure de vague large et de plus faible intensité est caractéristique d'un mécanisme EC comme le montre la **figure II.11** :

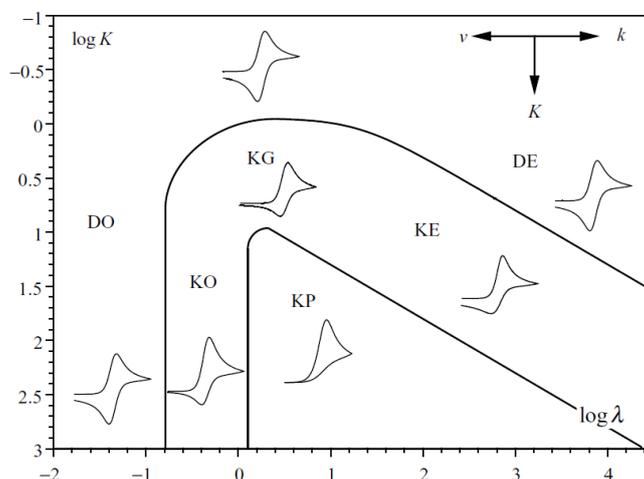


Figure II.11 : Diagramme de zone représentant les différentes allures des voltampérogrammes lors d'un mécanisme Electrochimique puis Chimique (EC).¹⁶

En ordonnée figure le logarithme de K , qui correspond à la constante de l'équilibre chimique qui suit la réaction électrochimique, sa constante de vitesse globale est notée k . Le paramètre adimensionné λ représente la compétition entre la réaction chimique et la diffusion de l'espèce à l'électrode, il s'agit d'un paramètre purement cinétique, dépendant de la vitesse de balayage v . Son expression est la suivante :

$$\lambda = \frac{kRT}{Fv}$$

Sur la **figure II.9**, après l'ajout de 500 équivalents d'eau, la vague cathodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ s'élargit et se décale vers des potentiels plus faibles, les CV prennent l'allure d'un CV se situant dans la zone KG ou KE du diagramme. L'équilibre intervenant après l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} est donc plutôt rapide. La quantité de Fe^{II} récupérée est donc plus faible car une certaine proportion de Fe^{III} est impliquée dans un équilibre chimique qui le consomme. Le mécanisme EC débute ainsi par l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} , il s'en suit un équilibre entre les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ comme schématisé ci-après:

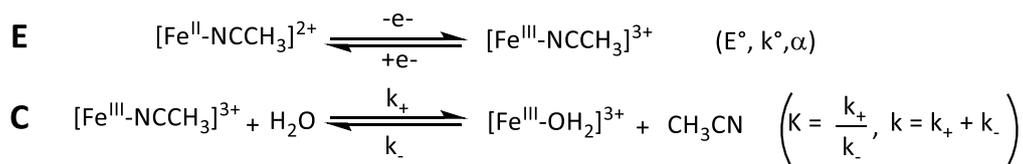


Figure II.12 : Schéma du mécanisme EC entre les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2$.

Lorsque la quantité d'eau ajoutée dépasse 1000 équivalents, les valeurs de K et de k augmentent, les allures des CV appartiennent à présent à la zone KP du diagramme de la **figure II.11**. Ce cas est appelé « *pure-kinetic* », il s'agit d'une situation où le paramètre λ est suffisamment grand par rapport à K pour que seule la cinétique contrôle le potentiel de la réaction.

En augmentant la quantité d'eau, des équilibres supplémentaires s'ajoutent au précédent. D'après les valeurs des potentiels cathodiques observés, il peut s'agir de la réduction d'une espèce possédant successivement un puis deux ligands anioniques.¹⁷ Les seuls ligands anioniques disponibles sont des ligands *hydroxo*. De nouveaux équilibres peuvent s'établir entre les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(OH)}_2$.

Après le dernier ajout d'eau à 20700 équivalents, une base a été ajoutée afin de pouvoir identifier les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ par CV, les résultats sont présentés sur la **figure II.13** :

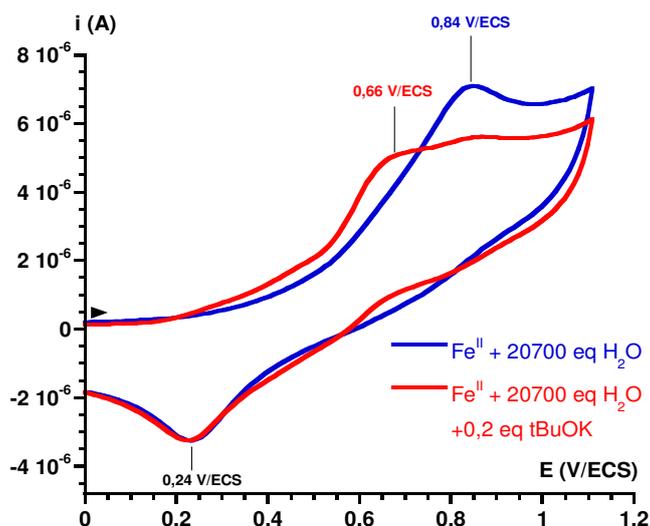


Figure II.13 : En bleu, CV du complexe Fe^{II} à 1 mM dans l'acétonitrile super dry en présence de 20700 équivalents d'eau. En rouge, ajout de 0,2 équivalents de tBuOK sur la solution du CV bleu. Les CV sont enregistrés en oxydation à +20°C sous argon avec 0,1 M en TBAPF_6 et une vitesse 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Après l'ajout de 0,2 équivalents de tBuOK, une base encombrée et non coordinante, la vague anodique à +0,84 V/ECS du complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ diminue en intensité et une vague anodique apparaît à +0,66 V/ECS. Cette nouvelle espèce possède un potentiel de pic anodique pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ proche de celui du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]^+$, un complexe monochargé et de nature haut-spin. Sur la **figure II.13**, le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ est en équilibre acido-basique avec l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$. Les vagues redox de ces deux complexes ne sont pas réversibles, les vagues cathodiques correspondantes sont très faibles en intensité. Les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ semblent évoluer spontanément en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OH})_2]^+$, une espèce monochargée qui se réduit à +0,24 V/ECS, le Fe^{III} étant un acide de Lewis dur, il possède une bonne affinité pour les anions HO^- .

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ a été également caractérisé par spectroscopie UV-visible. Pour cela, le complexe Fe^{II} dans l'acétonitrile a été soumis à des ajouts croissants d'eau. La **figure II.14** ci-dessous présente l'évolution de la bande de transfert de charge du métal vers le ligand (TCML, $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$, $\epsilon = 6000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), et de la bande d-d ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$, $\epsilon = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) du complexe Fe^{II} dans l'acétonitrile pour des ajouts de quantités croissantes en eau. Du TBAPF_6 à une concentration de $0,1 \text{ M}$ a été ajouté dans la cuve de façon à garder un milieu identique à celui de l'étude précédente par électrochimie.

La bande TCML est très peu modifiée par la présence d'eau, contrairement à la bande d-d qui subit un changement significatif et qui se stabilise aux alentours de $125 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour un nombre d'équivalent en eau de 14800.

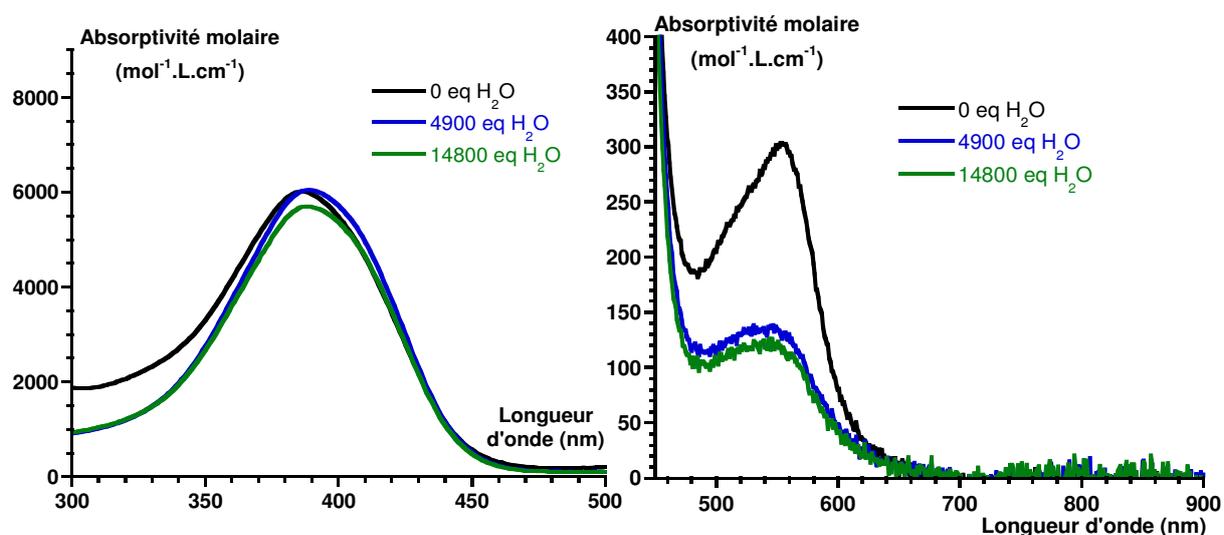


Figure II.14 : Spectres UV-visibles enregistrés dans CH_3CN avec $0,1 \text{ M}$ de TBAPF_6 à $+20^\circ\text{C}$ dans une cuve en quartz de 1 mm , évolution des bandes TCML et des bandes d-d du complexe Fe^{II} en présence de quantités croissantes d'eau.

La présence de l'eau modifie les potentiels redox et également la bande de transition d-d du complexe Fe^{II} . L'ensemble de ces modifications prouvent qu'une nouvelle espèce s'est formée. Il est légitime de proposer que le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ peut se former dans CH_3CN en présence d'eau, ce type d'équilibre a déjà été proposé dans la littérature par l'équipe de L. Que.¹⁸

La **figure II.15** ci-après permet de donner une vue d'ensemble des différents complexes étudiés par voltampérométrie cyclique dans ce début de chapitre.

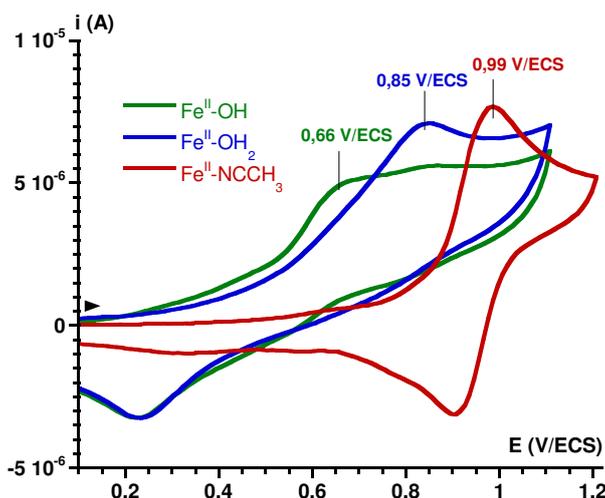


Figure II.15 : CV des complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ enregistrés à une concentration respective de 0,68 mM et 0,70 mM pour un mélange 1/3 eau/acétonitrile. En rouge, CV du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ à 0,75 mM dans l'acétonitrile super sec. La vitesse de balayage est de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Des données cinétiques et thermodynamiques du complexe Fe^{II} ont été déterminées grâce à la voltampérométrie cyclique. Le complexe Fe^{II} a également une bonne affinité avec l'eau, deux nouveaux complexes ont également pu être caractérisés ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$). L'ensemble des données récoltées jusqu'à présent seront très utiles pour le **chapitre III**, lors de l'élaboration du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène avec le complexe Fe^{II} .

3. Caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ synthétisées par voie chimique

L'objectif est d'étudier les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ dans le butyronitrile, et du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ dans l'acétonitrile, dans le but de récolter des données thermodynamiques et cinétiques de ces espèces. Ces données seront utilisées dans l'élaboration du mécanisme à l'aide du logiciel DigiElch au **chapitre III**. Le butyronitrile a été choisi comme solvant pour ses propriétés physico-chimiques proches de celles de l'acétonitrile. Les espèces étudiées sont très solubles dans ce solvant mais aussi très instables, sa température de fusion ($T_f = -112 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁹ permet de descendre à des températures assez négatives pour permettre leurs caractérisations. Le montage utilisé pour caractériser les différents intermédiaires se compose d'une cellule à double paroi permettant de la relier à un cryostat. Elle peut accueillir trois électrodes ainsi qu'une sonde à immersion reliée par fibre optique à un spectrophotomètre UV-visible. Ce système permet d'enregistrer simultanément des spectres UV-visible et des CV à basse température. Une cellule similaire, ne disposant pas d'entrée pour les électrodes, a également été conçue pour des analyses par spectroscopie UV-visible à basse température. La description détaillée des différentes cellules utilisées et du montage de spectro-électrochimie figurent en **annexe B**.

3.1. Caractérisation des espèces Fe^{III} -hydroperoxo et Fe^{III} -peroxo

3.1.1. Synthèse et caractérisation du Fe^{III} -OOH

La caractérisation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})]^{2+}$ dans le méthanol a été largement décrite dans la littérature.^{10,20,21} Sa synthèse est généralement réalisée dans le méthanol à partir du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ en présence d'un excès d'eau oxygénée. Par ce mode opératoire, la formation du Fe^{III} -OOH libre des ions chlorures et l'excès d'eau oxygénée persiste dans le milieu. Ces deux espèces sont électro-actives et posent problème pour la caractérisation du Fe^{III} -OOH par voltampérométrie cyclique.

Pour s'en affranchir, le Fe^{III} -OOH généré dans le méthanol a été précipité sous forme de poudre par ajout d'éther diéthylique directement après sa formation. La préparation du solide $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$ a été mis au point par M. Martinho puis améliorée par A. Thibon, sa synthèse est détaillée en **annexe B**.^{22,23}

La poudre obtenue a ensuite été redissoute dans du butyronitrile, la solution violette obtenue contenant l'espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$ pure, sera utilisée comme *stock solution*. Sa concentration, de l'ordre de 1 à 4 mM, a été dosée par spectroscopies RPE et UV-visible lors de chaque expérience.

La cellule de spectro-électrochimie contenant 0,2 M de TBAPF₆ dans 15 mL de butyronitrile a été préalablement refroidie à -70 °C. Ensuite, 2 mL de la *stock solution* de Fe^{III} -OOH ont été ajoutés à froid dans la cellule. Les acquisitions ont été réalisées sous atmosphère d'argon, les résultats sont présentés sur la **figure II.16** ci-dessous :

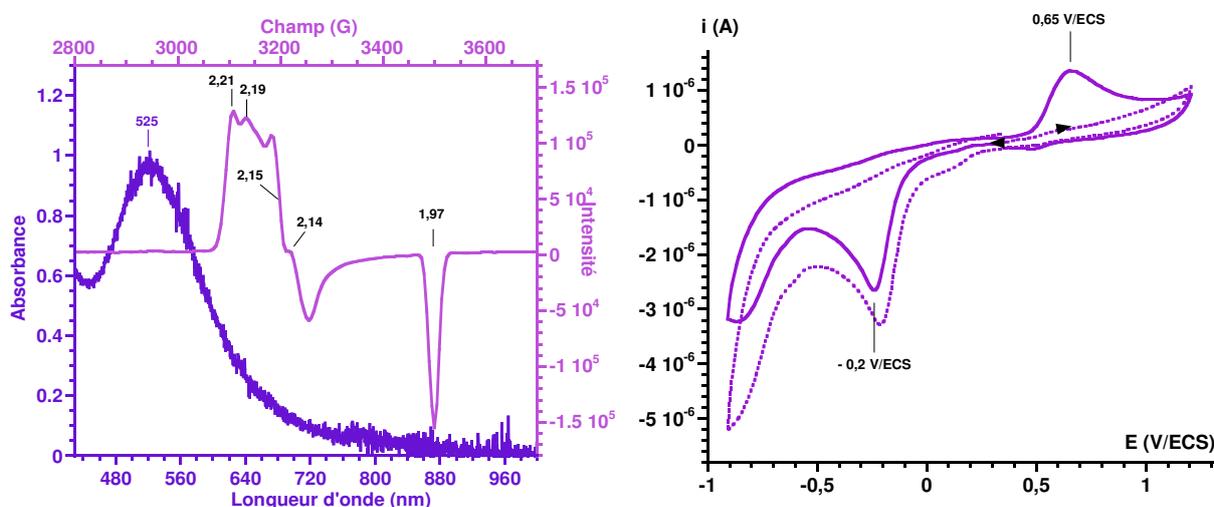


Figure II.16 : A gauche, spectre UV-visible de Fe^{III} -OOH à 1 mM dans le butyronitrile enregistré à -70°C avec 0,2 M de TBAPF₆, superposé au spectre RPE correspondant, enregistré en bande X à 10 K. A droite, CV du Fe^{III} -OOH enregistrés simultanément à 0,1 V.s⁻¹ en oxydation (pointillés) et en réduction (traits pleins).

Les spectres UV-visible et RPE de la **figure II.16** sont caractéristiques de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})]^{2+}$ bas spin ($S=1/2$).^{21,23} Sa concentration a été quantifiée par RPE par intégration de l'aire du spectre, ce qui a permis de déterminer un coefficient d'absorptivité molaire de 1000 (± 100) L⁻¹.mol.cm⁻¹, une valeur identique à celle déterminée par C. Ribal.⁶ Les valeurs de g observées sur le spectre RPE de la **figure II.16** résultent de la superposition de plusieurs spectres correspondant aux différents isomères de rotation de l'espèce Fe^{III} -OOH comme le montre la **figure II.17**.^{23,24}

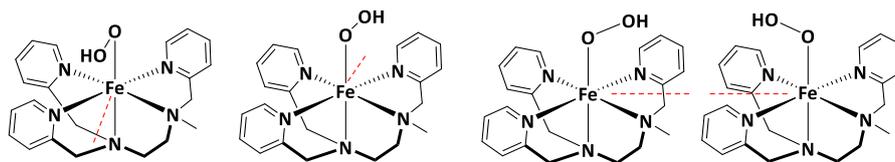


Figure II.17 : Schéma des différents isomères de rotation proposés pour l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, la projection de la liaison O-OH dans le plan équatorial est représenté en pointillés rouges.

En voltampérométrie cyclique, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ possède un potentiel de pic cathodique à $-0,2$ V/ECS, proche de celui du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})(\text{OOH})]^{2+}$ déterminé par N.Ségaud.⁸ Cette valeur de potentiel sera utilisée pour les simulations du **chapitre III**. Les deux CV de la **figure II.16** indiquent que la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ en « $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ » (non caractérisé), génère du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ à $+0,65$ V/ECS lors du retour en oxydation. Cette vague anodique n'apparaît pas lors d'une acquisition directe en oxydation (CV en pointillé). Ce point sera traité ultérieurement dans le **chapitre III**.

3.1.2. Caractérisation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

Le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est obtenu par déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à l'aide de 3 équivalents de tBuOK à -70°C dans le butyronitrile, une base forte et non coordinante. La base a été ajoutée directement après l'acquisition des deux CV de la **figure II.16**, la couleur de la solution passe alors d'un violet intense à un vert turquoise. La formation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est très rapide et l'espèce formée est instable, même à -70°C . Seuls une dizaine de CV ont pu être enregistrés jusqu'à la dégradation complète de l'intermédiaire. Les spectres UV-visibles, RPE et les CV du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, enregistrés simultanément dès sa formation, sont présentés sur la **figure II.18** ci-après :

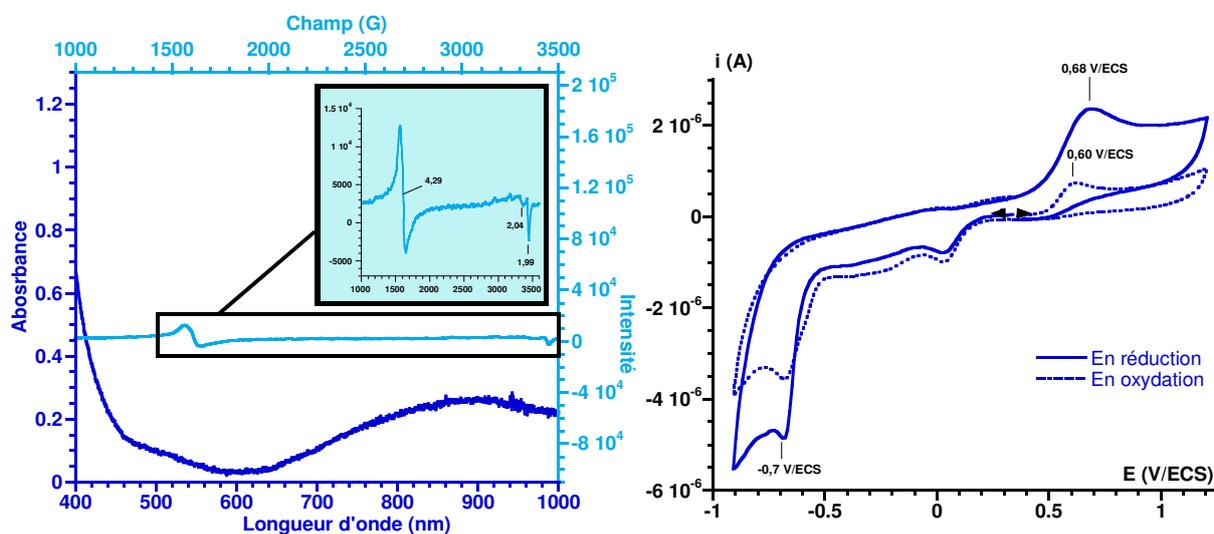
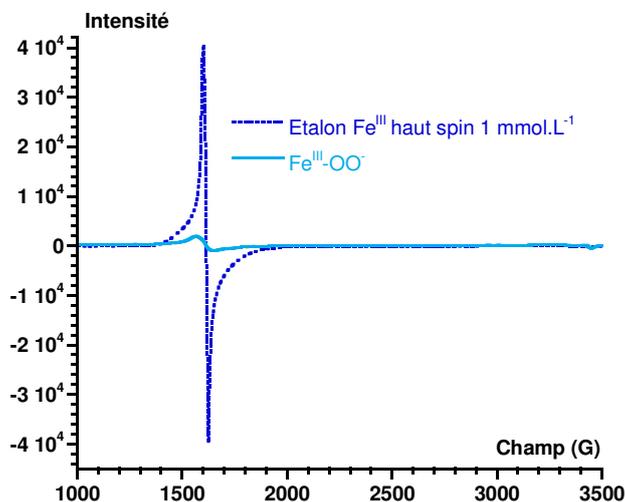


Figure II.18 : A gauche, spectre UV-visible du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à $0,5$ mM dans le butyronitrile à -70°C avec $0,2$ M de TBAPF_6 superposé au spectre RPE correspondant, enregistré en bande X à 10 K. A droite, CV du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ enregistrés simultanément à $0,1$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

D'après le spectre UV-visible de la **figure II.18**, l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ possède une bande large de TCLM centrée à 900 nm. Par déprotonation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})]^{2+}$ dans le MeOH, J. Simaan a généré le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ dont le spectre UV-visible indique un TCLM à 750 nm ($\epsilon = 500$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), des données significativement différentes à celles observées ici. Le spectre RPE obtenu ici est aussi très différent de celui du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ monomère caractérisé par A. Simaan dans le méthanol

($g = 7,5$ et $g = 5,9$ avec $E/D = 0,08$).²¹ La résonance observée à $g = 4,29$ ($E/D = 0,33$) est attribuée à une espèce mononucléaire Fe^{III} haut-spin rhombique provenant de la décomposition de l'intermédiaire peroxy,²¹ les autres résonances à $g = 2,04$ et à $g = 1,99$ n'ont pas été attribuées. Afin de déterminer qualitativement la concentration de l'espèce possédant une résonance à $g = 4,29$, le spectre RPE du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été superposé à celui d'un étalon de Fe^{III} haut-spin rhombique ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$) à 1 mmol.L^{-1} . Les résultats sont présentés sur la **figure II.19** :



Figures II.19 : Spectre RPE de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ superposé à celui du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ à 1 mM . Les deux spectres sont normalisés par rapports aux conditions d'acquisition suivantes : 10 K , $P = 0,250 \text{ mW}$, $A_{\text{modulation}} = 8 \text{ G}$, $\text{Gain} = 44 \text{ G}$

La comparaison des deux spectres de la **figure II.19** permet de conclure que l'espèce résonnant à $g = 4,29$ n'est présente qu'en très faible quantité, de l'ordre du $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Ainsi, la quasi-totalité de l'espèce formée après déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ est une espèce silencieuse en RPE. Il s'agit vraisemblablement d'un complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire dont les centres métalliques sont impliqués dans un couplage antiferromagnétique. Pour la suite de l'étude, cette espèce sera notée simplement « $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ ».

En considérant la déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ comme totale, il est possible d'attribuer à l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, un coefficient d'absorptivité molaire de $560 \text{ L}^{-1}.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$, une valeur de ϵ supérieure à celle du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire, caractérisé dans l'acétonitrile par C. Ribal ($\epsilon = 460 \text{ L}^{-1}.\text{mol}.\text{cm}^{-1}$).⁶

En voltampérométrie cyclique, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ possède un potentiel de pic cathodique à $-0,7 \text{ V/ECS}$, un potentiel plus négatif que celui du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ déterminé par N. Ségaud ($-0,58 \text{ V/ECS}$).⁸ Cette valeur de potentiel sera utilisée pour les simulations du **chapitre III**. Les deux CV de la **figure II.18** indiquent que lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ en « $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ » (non caractérisé), ce dernier évolue en une espèce qui s'oxyde à $+0,68 \text{ V/ECS}$ lors du retour en oxydation. Cette vague anodique peut être attribuée à l'oxydation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$. Une autre espèce, dont le potentiel de pic anodique est situé à $+0,6 \text{ V/ECS}$, est déjà présente lors d'une acquisition directe en oxydation (CV en pointillé), il peut donc s'agir du produit de dégradation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Sur le CV enregistré en oxydation de la **figure II.18**, l'intensité de la vague de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est pratiquement deux fois moins intense que sur le CV enregistré pour un départ en réduction, cette observation rend compte de la forte instabilité du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, 15 minutes seulement séparent l'enregistrement des deux CV à une température de -70°C . La simulation du CV enregistré en réduction sur la **figure II.18** est disponible en **annexe D (Figure D.2)**.

Pour l'instant, la nature exacte du pont peroxy reste incertaine, les structures proposées pour le dimère de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ sont représentées sur la **figure II.20** ci-après :

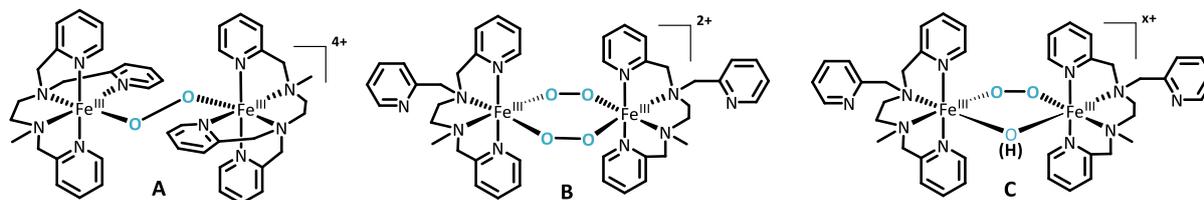


Figure II.20 : Schéma des structures possibles pour le dimère de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

Dans la littérature, la plupart des dimères à pont peroxy sont des modèles synthétiques de la MMOs, ils possèdent généralement un ligand qui structure le dimère en formant un pont de type alkoxy (voir **chapitre I**). Sur l'ensemble des espèces proposées ci-dessus, il est possible d'en exclure certaines à l'aide d'une expérience « simple ».

3.1.3. Equilibre acido-basique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

L'alternance entre le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ permet de donner une indication sur la structure du dimère $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. En partant initialement du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, l'ajout de base permet de générer le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Pour un peroxy similaire aux espèces **A** et **C**, l'ajout d'acide sur le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ pour reformer le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ devrait se solder par la diminution de moitié de la concentration initiale en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, puisque ces structures ne possèdent qu'un motif peroxy pour deux centres métalliques. Pour un peroxy similaire à l'espèce **B**, l'ajout d'acide devrait reformer le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à une concentration identique à celle de départ. En partant d'une concentration initiale en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ de 0,15 mM à -70°C , l'alternance $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été suivie par spectroscopie UV-visible et par RPE. Les résultats sont présentés sur la **figure II.21**.

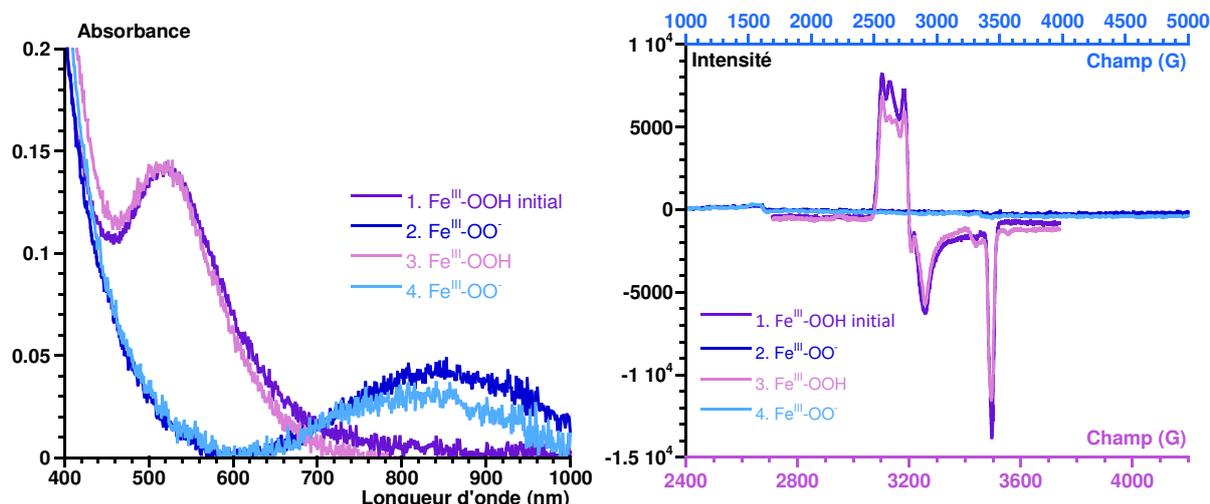


Figure II.21 : Alternance entre les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,15 mM (1. puis 3.) et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à 0,075 mM (2. puis 4.) par ajouts successifs de base et d'acide, suivi par spectroscopie UV-visible et RPE à -70°C dans le butyronitrile avec 0,2 M de TBAPF_6 .

L'alternance entre le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été réalisée par des ajouts successifs de trois équivalents de tBuOK et de HClO_4 . Les spectres RPE de la **figure II.21** ont été enregistrés en bande X à 80 K pour ceux du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et à 10 K pour ceux du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Les spectres obtenus sont identiques à ceux décrits précédemment (**Figure II.16** et **figure II.18**). Les quantifications des spectres ont permis de montrer

que le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ issu du troisième prélèvement RPE (spectre rose) a été régénéré à 88 % par rapport à l'échantillon initial (spectre violet). Sur les spectres UV-visibles de la **figure II.21**, la bande de TCML du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ diminue de 18 % entre le spectre 3 (bleu foncé) et 4 (bleu clair). Malgré cette légère dégradation, s'expliquant par la forte instabilité des espèces étudiées, ces résultats permettent de conclure que l'équilibre acido-basique entre les deux espèces est quasi-réversible, ce qui permet d'éliminer les structures **A** et **C** proposées précédemment (**figure II.20**).

L'équilibre acido-basique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ peut se schématiser comme suit :

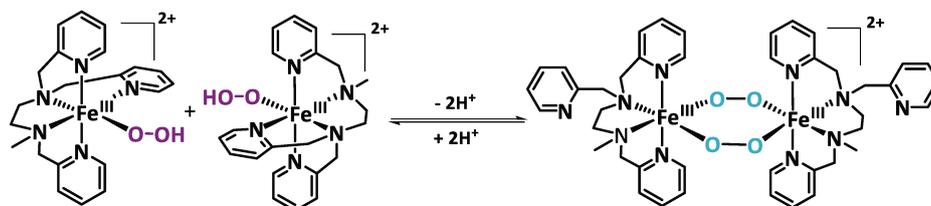


Figure II.22 : Schéma de l'équilibre acido-basique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dans le butyronitrile.

Cette structure inédite pour le dimère $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ reste pour l'instant une proposition. Il est nécessaire de la valider par d'autres techniques comme la spectroscopie Raman et Mössbauer (études en cours). Une structure similaire du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dans le butyronitrile et dans l'acétonitrile avait déjà été proposée par C. Ribal qui a étudié l'influence du solvant sur la structure du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$.⁶ Ce paramètre est étudié dans le paragraphe suivant.

3.1.4. Equilibre dimère/monomère $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

a) Mise en évidence par voltampérométrie cyclique

L'étude précédente de l'équilibre acido-basique $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a également été suivie par voltampérométrie cyclique. Un premier CV du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été enregistré simultanément aux spectres RPE et UV-visible n°4 de la **figure II.21**. Un deuxième CV a ensuite été enregistré après l'ajout de 1 mL de MeOH sur le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dans le butyronitrile, les résultats sont présentés sur la **figure II.23** ci-dessous :

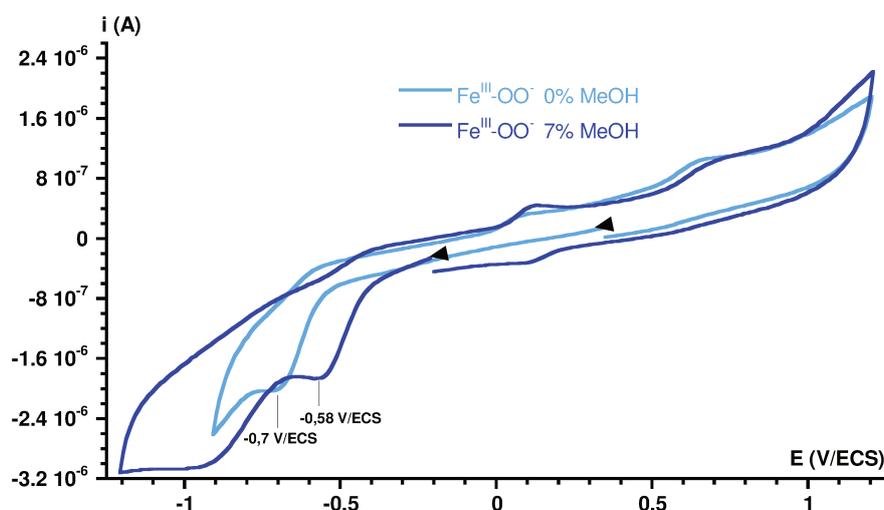


Figure II.23 : CV du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à environ 0,15 mM dans le butyronitrile (bleu clair) et après un ajout de 7% de MeOH (exprimé en % volumique, bleu foncé). Les CV sont enregistrés à -70°C avec 0,2 M de TBAPF_6 pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'ajout de MeOH dans la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dans le butyronitrile s'accompagne d'une augmentation de son potentiel de pic cathodique de plus de 100 mV. Une variation de potentiel aussi importante s'accompagne généralement d'une modification de la structure de l'espèce électro-active. La valeur du potentiel de pic à -0,58 V/ECS est identique à celle de la réduction du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})(\eta^2\text{-O}_2)]^+$.⁸ Ce potentiel peut donc être attribué à la réduction du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$, ces deux espèces possèdent en effet une première sphère de coordination identique, comme le montre la **figure II.24** ci-dessous :

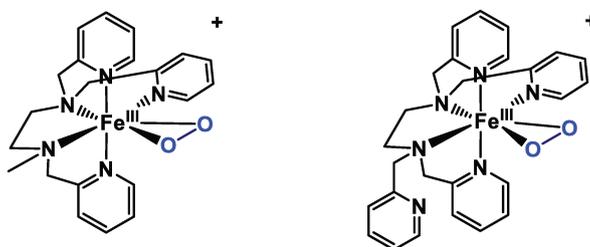


Figure II.24 : Schéma des espèces $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})(\eta^2\text{-O}_2)]^+$.

La présence de méthanol, même en faible quantité, semble modifier la structure du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et favoriser la stabilisation de sa forme monomère.

b) Mise en évidence par spectroscopie UV-visible

L'influence du solvant sur la structure du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, a été également étudiée par spectroscopie UV-visible. L'étude a été réalisée à l'aide de la cellule UV-visible de faible volume, reliée par fibre optique au spectrophotomètre UV-visible (**Annexe B**). Le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ (dimère) a été généré *in situ* à -70°C après déprotonation à l'aide de cinq équivalents de tBuOK d'une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,19 mM. Elle a été préparée à partir de la même *stock solution* de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ utilisée précédemment. Après déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, des ajouts croissants de MeOH ont été réalisés, les résultats sont présentés sur la **figure II.25**.

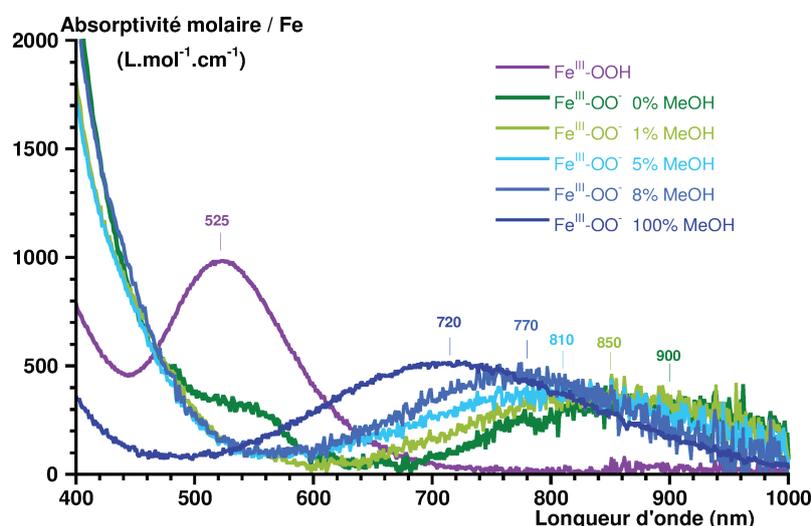


Figure II.25 : Suivi par spectroscopie UV-visible de l'évolution de la bande TCLM de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dans le butyronitrile à -70°C pour des ajouts croissants de MeOH (en % volumique). L'absorptivité molaire est normalisée par atome de fer.

Sur les spectres UV-visibles de la **figure II.25**, l'augmentation de la quantité de MeOH génère un décalage hypsochrome de la bande TCLM du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, les valeurs de λ_{max} pour chaque ajout de MeOH figurent au-dessus de chaque bande. La valeur de l'absorptivité molaire des bandes TCLM croît avec

l'augmentation de la quantité de MeOH et l'équilibre entre le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dimère et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ monomère est déplacée vers la formation de l'espèce monomère possédant une bande de TCLM à 720 nm pour une valeur de $\epsilon = 500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, une valeur similaire à celle déterminée par A. Simaan *et al.*²¹ Ce dernier spectre a été obtenu après déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ généré dans le méthanol à partir de 100 équivalents d' H_2O_2 , il avait été enregistré lors d'une autre étude, sa concentration est de 0,7 mM.

c) Mise en évidence par RPE

L'équilibre entre la forme monomère et dimère du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a également été mis en évidence par RPE. Un excès de tBuOK dans le MeOH a été rajouté directement dans un tube RPE contenant 200 μL de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ dans le butyronitrile dont la concentration a été préalablement quantifiée par RPE à 1 mM. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure II.26** :

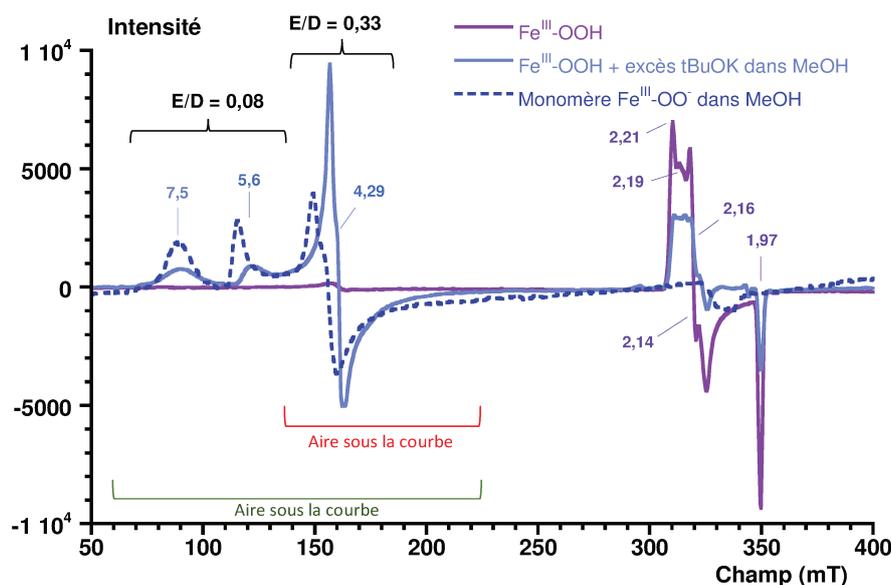


Figure II.26 : Spectres RPE du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ dans le butyronitrile avant (courbe violette) et après ajout d'un excès de tBuOK dans le MeOH (courbe bleu clair). Les spectres sont enregistrés respectivement à 50 et à 10 K en bande X. Le spectre RPE du $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ (pointillés bleus) a été enregistré à 10 K par A. Simaan dans le MeOH.²¹

Un excès de tBuOK dans le méthanol a été ajouté dans le tube RPE maintenu à -90°C contenant le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, l'échantillon passe alors d'un rose pâle à une couleur bleue ciel, le tube est ensuite immédiatement gelé. Le spectre RPE correspondant (en bleu clair sur la **figure II.26**) indique la présence d'une quantité résultante de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ ainsi que les résonances caractéristiques de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\eta^2\text{-O}_2)]^+$ à $g = 7,5$ et $g = 5,6$.²¹ Un équilibre acide/base est dépendant de la température et la protonation d'une espèce, étant exothermique, est favorisée à basse température. En déprotonant le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à -90°C (180 K) puis en enregistrant le spectre RPE à 10 K, l'avancement de la réaction est drastiquement modifiée et la formation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ est favorisée. J. Simaan avait déjà mis ce phénomène en évidence.²⁰

Les deux espèces du couple acide-base $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ (monomère) ont pu être quantifiées par RPE. La quantité de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ bas-spin restante a été évaluée à 0,24 mM. La quantification par RPE du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ monomère a été réalisée à partir de l'étalon de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ en soustrayant l'aire sous la courbe rouge à celle de l'aire sous la courbe verte (**Figure II.26**). Même si l'étalon interne pour la quantification n'est pas adapté pour les deux premières résonances à $g = 7,5$ et $g = 5,6$ cette méthode permet de

s'approcher au plus près de sa concentration réelle. L'aire sous la courbe verte correspond à une concentration en Fe^{III} haut-spin rhombique de 0,52 mM, la concentration de l'espèce à $g = 4,29$ a été calculée à 0,1 mM (aire sous la courbe rouge). Ainsi la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}-(\eta^2\text{-O}_2)$ est estimée à 0,42 mM. La concentration totale en espèce Fe^{III} après la déprotonation est inférieure à la concentration initiale en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ de l'échantillon. Ainsi, il reste 0,24 mM d'une espèce Fe^{III} silencieuse en RPE, il s'agit donc du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ (dimère) dont la concentration approche les 0,12 mM.

L'équilibre entre les trois espèces avec leurs concentrations respectives dans l'échantillon RPE (spectre bleu clair de la **figure II.26**) est représenté sur la **figure II.27** ci-dessous.

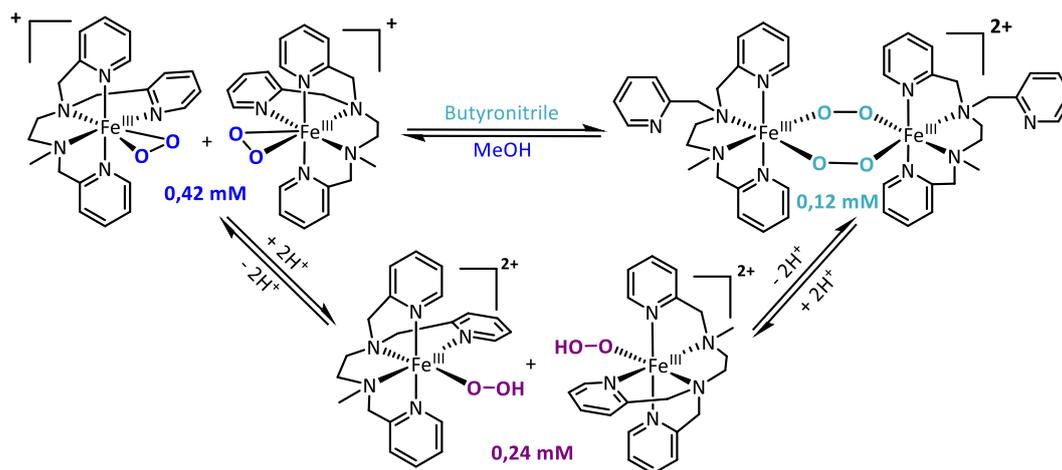


Figure II.27 : Schéma de l'équilibre entre les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ monomère et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ dimère, suite à la déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à l'aide du $t\text{BuOK}$ dans le MeOH .

La structure proposée pour le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est inédite à ce jour dans la littérature pour des dimères de Fe^{III} non-hémiques, sa structure doit cependant être validée à l'aide d'autres techniques spectroscopiques comme la spectroscopie Mössbauer, Raman ou encore EXAFS et XANES. Pour cet intermédiaire, la présence d'un solvant polaire et protique peut modifier sa structure et stabiliser davantage sa forme monomère $\text{Fe}^{\text{III}}-(\eta^2\text{-O}_2)$. Ce phénomène est intéressant en catalyse car la nature du solvant pourrait contrôler la chimio-sélectivité de la réaction.

3.2. Synthèse et caractérisation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}]^{2+}$ a été synthétisé et caractérisé pour la première fois par V. Balland.²⁵ Il a été généré dans le méthanol à l'aide de 100 équivalents d'ion hypochlorite, sa formation a été suivie par spectroscopie UV-visible, une bande large centrée à 756 nm a pu lui être attribuée.

Dans cette étude, la synthèse et la caractérisation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ a été réalisée dans l'acétonitrile. Afin d'étudier son comportement par CV, un oxydant chimique non électro-actif a dû être utilisé. La préparation de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ a été effectuée par ajout de iodosylbenzène solide (abrégié PhIO) sur le Fe^{II} en solution dans l'acétonitrile à température ambiante. Le mode opératoire est présenté en en **annexe B**.

17 mL d'une solution de $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}]^{2+}$ à 1,6 mM dans l'acétonitrile avec 0,1 M de TBAPF_6 a été placée dans la cellule de spectro-électrochimie préalablement refroidie à 0°C, l'ensemble des acquisitions ont été réalisées sous atmosphère d'argon. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure II.28** :

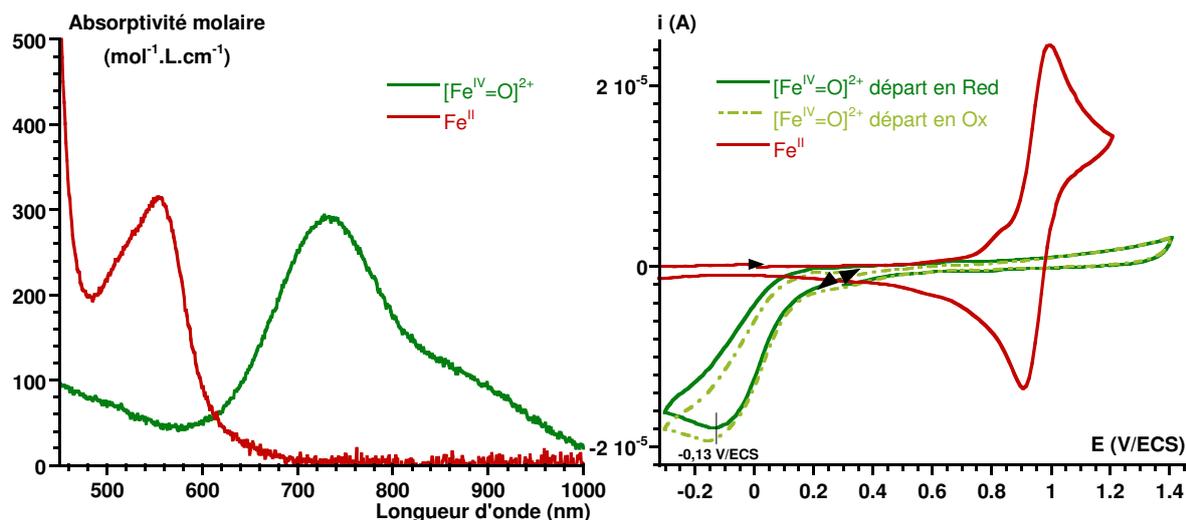


Figure II.28 : A gauche, spectre UV-visible du Fe^{II} à 0,11 mM (+20°C) et du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ à 1,6 mM dans CH_3CN super dry (0°C). A droite, CV des complexes Fe^{II} à +20°C (rouge) et du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (vert) à 0°C, à 1,6 mM dans CH_3CN super sec. Les CV sont enregistrés à 0,1 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ en présence de 0,1 M de TBAPF_6 .

Après l'ajout de PhIO sur le complexe Fe^{II} , une bande TCLM couplée à une bande d-d, caractéristique d'une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ apparaît.^{26,27} Cette bande est centrée à 730 nm pour une valeur de ϵ de $300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. L'espèce est stable à 0°C, elle se dégrade très lentement à température ambiante ($t_{1/2} = 1\text{H}50$).

Les CV verts de la **figure II.28** ont été enregistrés directement après l'ajout de PhIO. La vague de réduction irréversible du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ possède un potentiel de pic à -0,13 V/ECS. L'intensité cathodique correspondante est de -17,4 μA pour le CV vert, celle du CV rouge correspondant au complexe de Fe^{II} a été mesurée à -18,5 μA . La réduction du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ semble être mono-électronique et l'écart entre les intensités mesurées peut être due à la différence de température lors de l'acquisition des CV (0 et 20°C). Le comportement du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ est différent à celui du $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TPEN})\text{O}]^{2+}$ étudié par N. Ségaud¹³ dont la réduction, composée de deux transferts d'électrons successifs et d'un proton, aboutit à la formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}$ qui se réoxyde à l'électrode à 0,51 V/ECS, un mécanisme similaire à celui observé par Wang *et al.*²⁸

Sur la **figure II.28**, au retour de la réduction (CV vert foncé), aucune espèce électro-active n'est observée, il en est de même pour le CV vert clair, enregistré directement en oxydation. Les espèces issues de la réduction du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ n'ont donc pas pu être identifiées, il est donc difficile d'en proposer un mécanisme.

Le $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ a également pu être caractérisé par spectrométrie de masse, les résultats sont présentés sur la **figure II.29**, le spectre complet est disponible en **annexe B, figure B.2**.

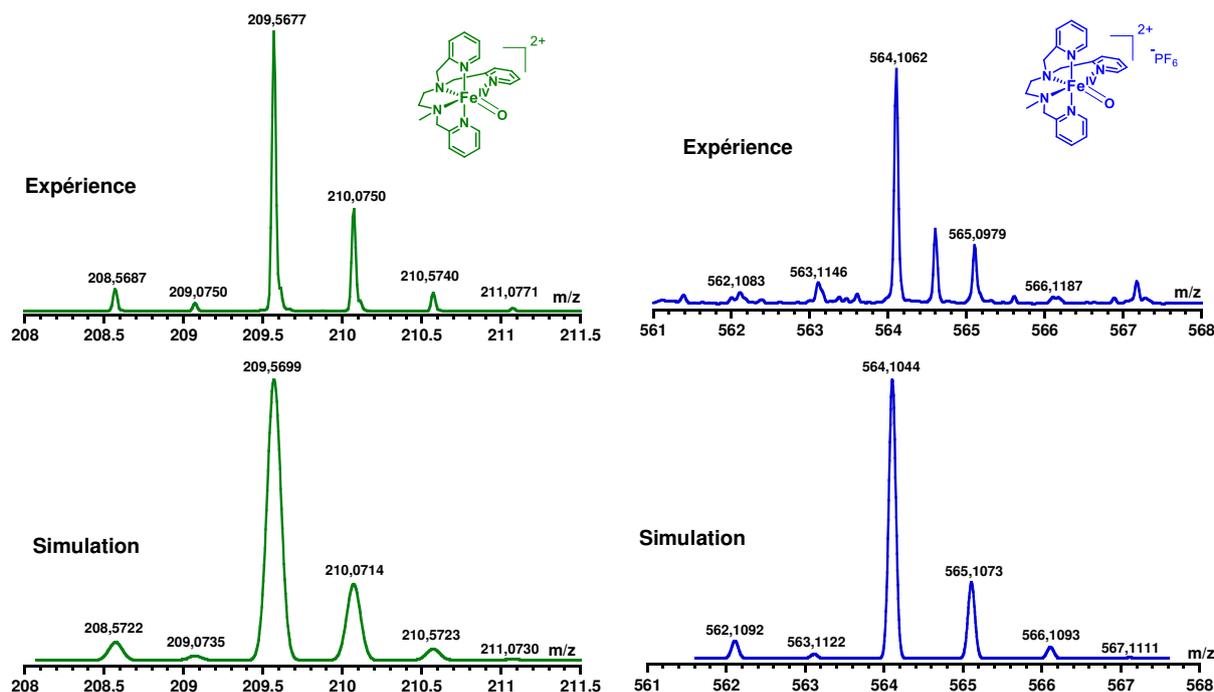


Figure II.29 : Spectres ESI-MS haute résolution du composé $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ à 0,5 mM dans CH_3CN super sec comparés aux spectres simulés correspondants.

Une solution de $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ a été préparée sans sel de fond, à 0,5 mM dans CH_3CN , toujours par ajout de PhIO solide. Les conditions d'acquisition ont été optimisées en diminuant le voltage et/ou la température lors de la formation du spray de l'échantillon. Il a été conservé dans l'azote liquide jusqu'à l'enregistrement du spectre de la **figure II.29**. Malgré la présence d'un grand nombre d'espèces sur le spectre de masse global (**annexe B**), deux pics m/z correspondant à l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ont pu être identifiés, ils sont centrés autour de 209,567 uma et 564,10 uma. Leurs profils isotopiques sont superposables aux simulations réalisées à l'aide du logiciel libre mMass, ce qui permet de valider la présence de l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ par cette méthode.

4. Caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ synthétisées par voie électrochimique

4.1. Formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ par voie électrochimique

L'oxydant chimique le plus efficace pour former directement une espèce oxydante $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$ à partir d'un complexe de Fe^{II} est le KO_2 . Ce sel est cependant très peu soluble dans l'acétonitrile et dans le butyronitrile, il est souvent nécessaire d'utiliser le DMSO pour le solubiliser.²⁹ Il a été vu précédemment que le solvant pouvait modifier la structure de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$, c'est pourquoi cet intermédiaire a été formé par réaction avec $\text{O}_2^{\bullet-}$ généré électrochimiquement par réduction de O_2 dans le butyronitrile.

La synthèse du superoxyde par voie électrochimique a été réalisée pour la première fois en 1965 par D. Maricle *et al.*³⁰ La fin des années 60 marque les débuts de l'étude du rôle du superoxyde en biologie.³¹ De nombreuses équipes ont ensuite utilisé cette technique pour générer une source stable de superoxyde dans le but de déterminer son coefficient d'absorptivité molaire dans différents solvant comme l'acétonitrile. Des valeurs très différentes de ϵ pour la bande d'absorption électronique du

superoxyde à 250 nm sont répertoriées, elles peuvent varier d'un facteur trois dans l'acétonitrile selon les conditions de l'électrolyse (sel de fond, traces d'eau, électrode utilisée).³²⁻³⁴

Pour déterminer la valeur du coefficient d'absorptivité molaire du superoxyde dans le butyronitrile, à -70°C , en présence de 0,2 M de TBAPF₆, la méthode choisie a été de suivre l'électrolyse du dioxygène en superoxyde par spectroscopie UV-visible. Pour une valeur d'absorbance donnée de la bande du superoxyde à 250 nm, un prélèvement RPE a permis de déterminer la valeur de ϵ et ainsi remonter à la quantité de superoxyde formée. Le dosage par RPE a été réalisé à partir d'un étalon interne de TEMPO ((2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl). La valeur de ϵ obtenue a été déterminée à $6200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, le détail complet du dosage par RPE est disponible en **annexe B**.

Le superoxyde a été généré par électrolyse dans la cellule de spectro-électrochimie, à -70°C dans 18 mL de butyronitrile et en présence de 0,2 M de TBAPF₆. A la fin de l'électrolyse, la solution est dégazée pour supprimer toute trace de dioxygène. Ensuite, 1,3 mL d'une solution concentrée de Fe^{II} dans le butyronitrile (10 mM, 2,2 équivalents) a été ajouté dans la cellule maintenue à -70°C , contenant la solution de superoxyde à 0,32 mM, la concentration totale en fer après réaction est de 0,67 mM. L'étude a été suivie par spectroscopie UV-visible, RPE et par CV, les résultats sont présentés sur la **figure II.30**.

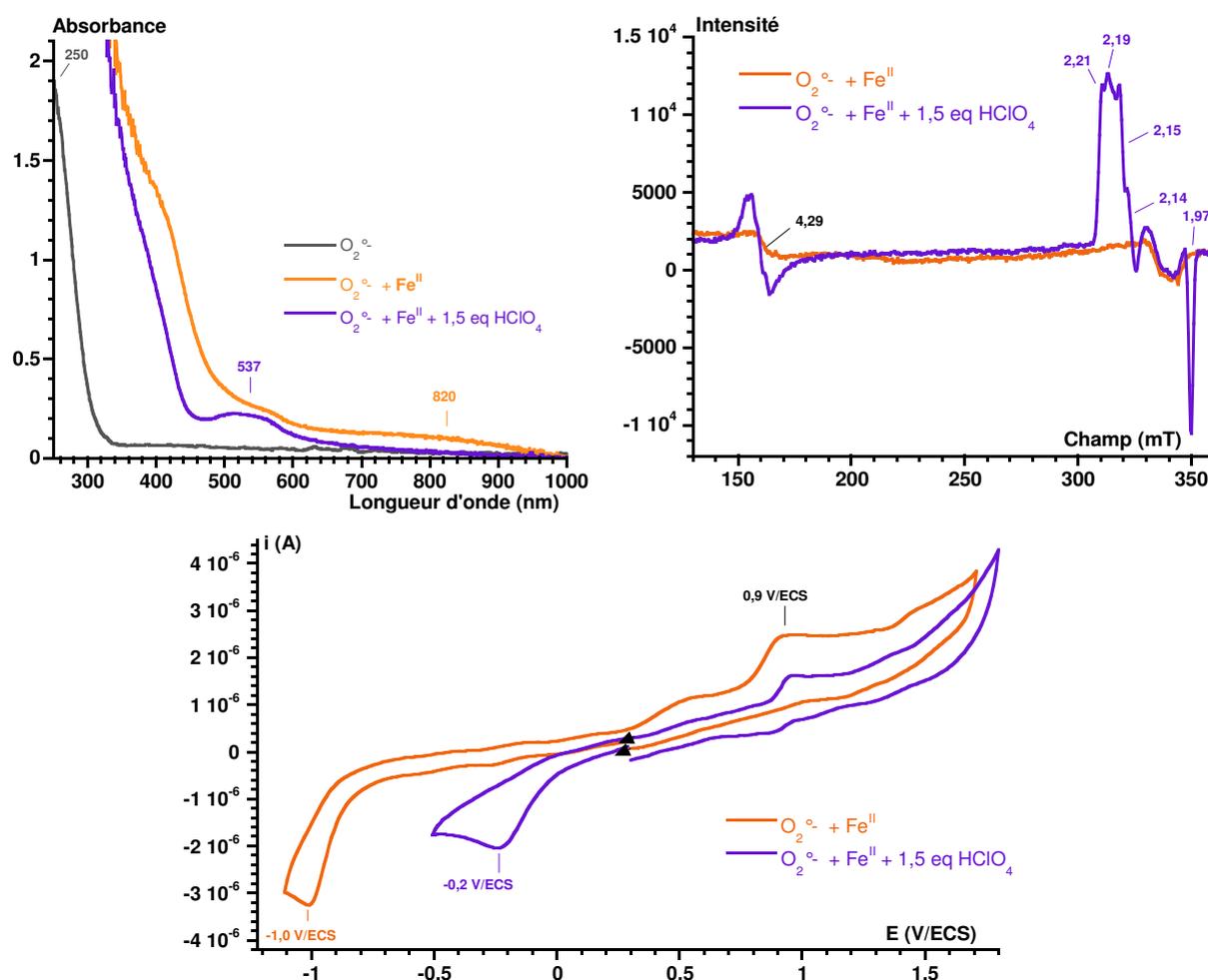


Figure II.30 : Suivi par spectroscopie UV-visible, RPE et CV de la réaction du complexe Fe^{II} sur $\text{O}_2^{\bullet-}$ à -70°C dans le butyronitrile (orange) en présence de 0,2 M de TBAPF₆ suivi de l'ajout de 1,5 équivalents de HClO_4 (violet). Les spectres RPE sont enregistrés à 10 K en bande X, les CV à une vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dès l'ajout du Fe^{II} sur $\text{O}_2^{\bullet-}$, la solution prend une couleur orange (le Fe^{II} est jaune pâle en solution à cette concentration). Le spectre UV-visible de la **figure II.30** révèle l'apparition d'une bande centrée à 820 nm, une gamme de longueur d'onde caractéristique d'une bande TCLM pour une espèce Fe^{III} -peroxo. L'espèce orange générée est silencieuse en RPE, le spectre obtenu est similaire à celui observé pour le peroxo dimère décrit précédemment. En revanche cette espèce possède un potentiel de réduction très bas, à -1 V/ECS, soit 300 mV plus négatif que celui du dimère $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ décrit précédemment. Pour mettre en évidence la présence d'une espèce de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, 1,5 équivalent d'acide a été rajouté dans la solution. Dès l'ajout de protons, la solution prend immédiatement une couleur violette. La caractérisation de cette espèce par spectroscopie UV-visible, RPE et par CV (en violet sur la **figure II.30**), indique clairement que la protonation de l'espèce orange génère l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ décrite précédemment dans ce chapitre (d'après le potentiel de pic cathodique, les valeurs de g et la bande TCLM). L'ensemble de ces données permet d'affirmer que la réaction entre le Fe^{II} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ génère une espèce binucléaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ possédant une structure différente à celle du dimère de Fe^{III} à double pont peroxo étudié précédemment. Cette espèce orange avait déjà été décrite par C. Ribal.⁶ Pour l'instant, la nature exacte du pont peroxo reste incertaine. Les structures proposées pour le peroxo orange ainsi que le schéma de la réaction de sa formation sont représentées sur la **figure II.31** ci-après :

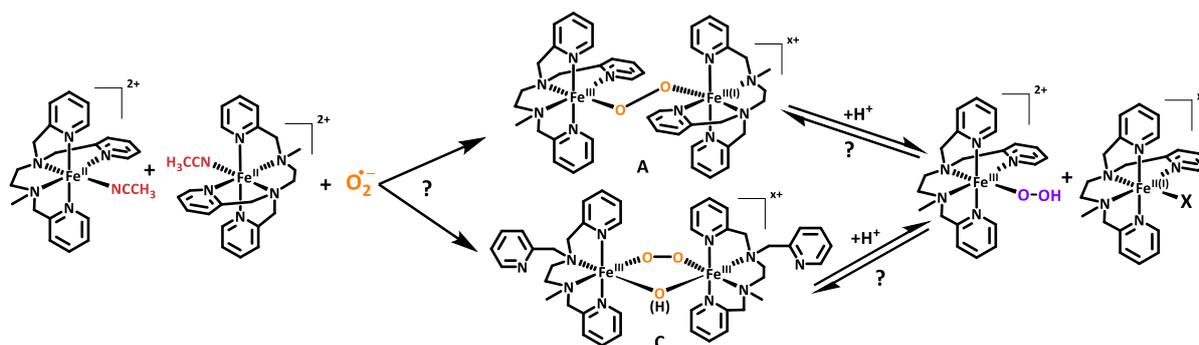


Figure II.31 : Schéma de la formation de l'espèce orange et du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ suite à l'ajout d'acide, « X » représente un ligand exogène quelconque (-OH, $-\text{OH}_2$, ...).

Lors de la formation du composé orange, le réactif limitant est le superoxyde présent à une concentration de 0,3 mM. En supposant la formation de l'espèce orange et sa protonation comme étant totales, la concentration finale en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ ne peut excéder cette valeur. Dans l'hypothèse de la formation du peroxo orange **C**, le ratio de la réaction $2\text{Fe}/\text{O}_2^{\bullet-}$ n'est pas modifié car l'oxygène du ligand (hydroxo)oxo a de fortes chances d'être apporté par la présence de traces d'eau résiduelles.

La quantité de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ après protonation a été estimée à 0,15 mM d'après la quantification du spectre RPE de la **figure II.30**. Par rapport à $\text{O}_2^{\bullet-}$, cela correspond à un taux de conversion de 50 %, ce qui montre que cette espèce est encore plus instable que le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ étudié précédemment. La structure du peroxo orange reste pour l'instant en suspens. Pour caractériser complètement ces intermédiaires, l'utilisation d'autres techniques spectroscopiques est nécessaire (Raman, Mössbauer).

4.2. Formation d'une espèce Fe^{IV} -oxo par électrolyse

Le complexe Fe^{II} a été dissous dans l'acétonitrile super sec (1,6 mM) en présence de 0,1 M de TBAPF_6 . Pour un balayage jusqu'à +2 V/ECS en oxydation, une vague anodique large et très peu intense est observée à +1,7 V/ECS.

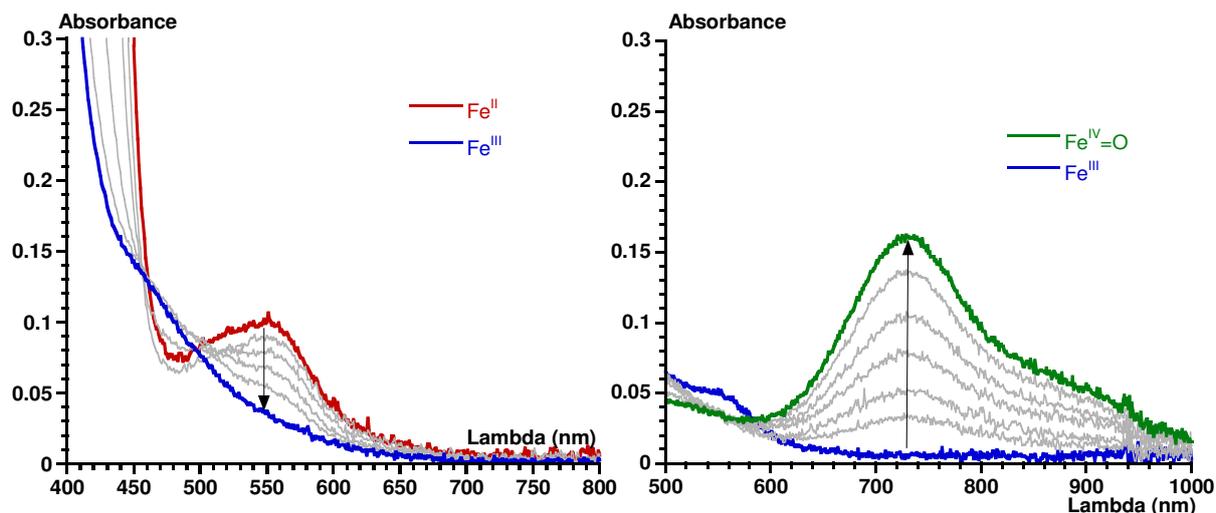


Figure II.34 : Suivis par spectroscopie UV-visible des électrolyses successives du Fe^{II} (courbe rouge) en Fe^{III} (courbe bleue), à $+1,1 \text{ V/ECS}$ et à $+20^\circ\text{C}$, et de l'électrolyse du Fe^{III} en $\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ (courbe verte) à $+1,85 \text{ V/ECS}$ dans CH_3CN en présence de 80 équivalents d'eau et à $+0^\circ\text{C}$. La concentration initiale en complexe Fe^{II} est de $0,5 \text{ mM}$ dans CH_3CN .

Sur la **figure II.34**, lors de l'électrolyse à $+1,1 \text{ V/ECS}$, la décroissance de la bande d-d du Fe^{II} ($\lambda = 550$, $\epsilon = 200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) permet de suivre l'oxydation du complexe Fe^{II} en Fe^{III} , sa conversion complète a été obtenue après 18 minutes. Lors de l'électrolyse à $+1,85 \text{ V/ECS}$, l'intensité de la bande couplée TCM/d-d caractéristique de l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ identifiée plus haut ($\lambda = 730 \text{ nm}$ et $\epsilon = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), augmente pour se stabiliser après 96 minutes, à une absorbance de $0,16$. Une conversion quantitative est obtenue. La spectroscopie UV-visible permet ainsi de confirmer la génération d'une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ par électrolyse.

Lors des différentes étapes de l'électrolyse, la solution a été analysée par CV, les résultats obtenus sont présentés sur la **figure II.35**.

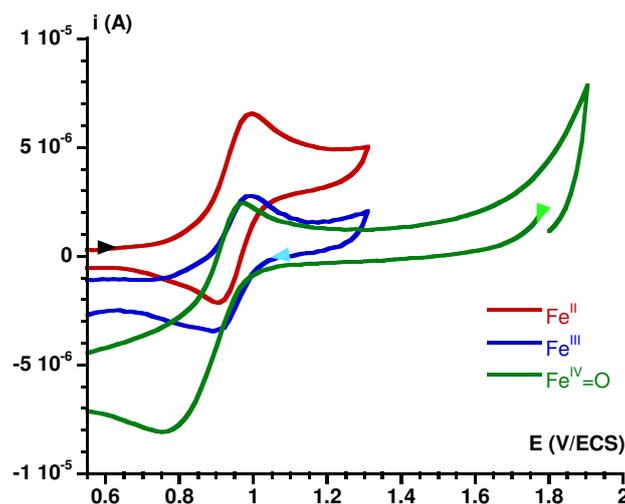


Figure II.35 : CV expérimentaux des espèces Fe^{II} , Fe^{III} et $\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$, lors des électrolyses successives du complexe Fe^{II} à $0,5 \text{ mM}$ en présence de 80 équivalents d'eau, dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ (CV rouge et bleu) et à $+0^\circ\text{C}$ pour le CV vert, avec un balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les trois CV de la **figure II.35**, décalés en intensité, mettent en évidence la présence des trois états d'oxydation successifs du complexe au cours de l'électrolyse. L'intensité de la vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{IV}=\text{O}}$ ($-8,4 \mu\text{A}$) à $+0,8 \text{ V/ECS}$ est deux fois plus importante que celles des CV bleu et rouge ($-4,2 \mu\text{A}$), il

s'agit d'une vague de réduction à deux électrons. Celle-ci est également réversible et le complexe Fe^{II} est régénéré au retour en oxydation. En présence d'eau, le complexe Fe^{IV} obtenu par voie électrochimique semble présenter un mécanisme de réduction à deux électrons similaire au complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{O})]^{2+}$ (-0,13 V/ECS), comme l'avait observé Collins *et al.*¹⁸ Le mécanisme pour décrire la formation et la réduction du $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5\text{S}^2)(\text{O})]^{2+}$ obtenu électrochimiquement est proposé sur la **figure II.36**.

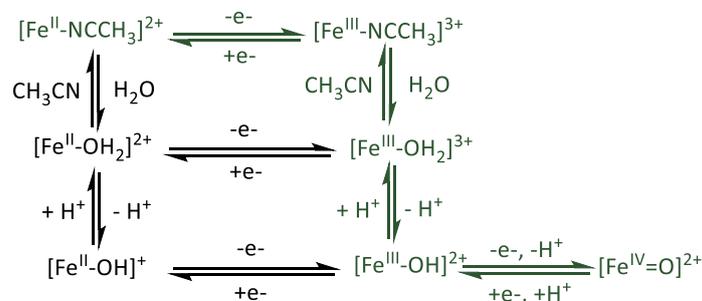


Figure II.36 : Schéma du mécanisme proposé pour la formation du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ à partir du complexe Fe^{II} .²⁸

En revanche, la valeur du potentiel de pic cathodique du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ généré par électrolyse est très différente à celle du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ obtenu par voie chimique, déterminée précédemment à -0,1 V/ECS. Les spectres UV-visibles et les CV correspondants aux deux $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ sont comparés sur le **figure II.37** ci-dessous :

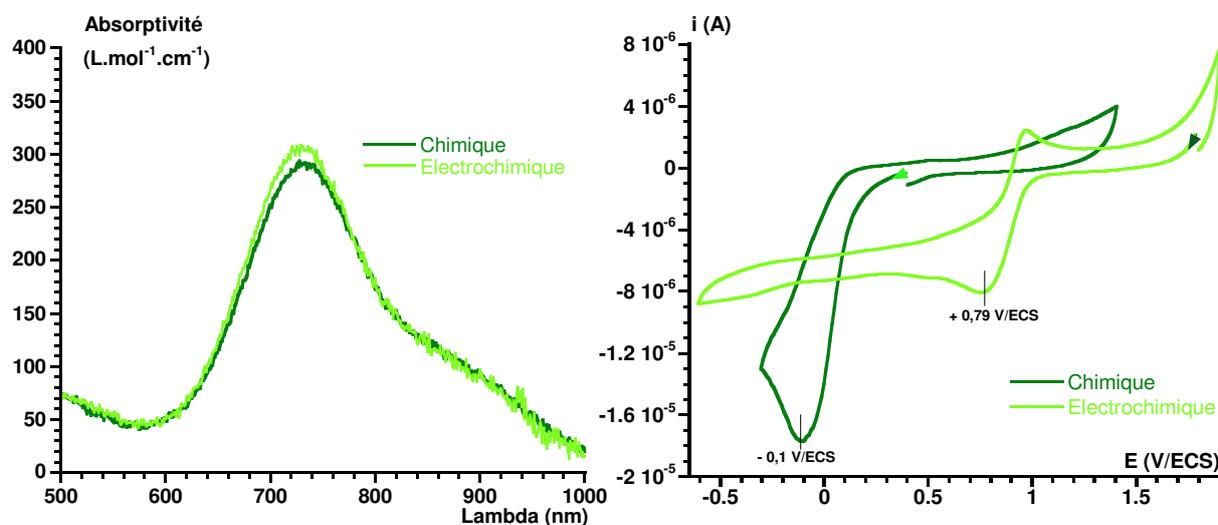


Figure II.37 : Spectres UV-visibles et CV (à 0,1 V.s⁻¹) des espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ obtenus par voie chimique (vert foncé, 1,6 mM en Fe^{IV}) et par voie électrochimique (vert clair, 0,5 mM en Fe^{IV}). Les CV et les spectres UV-visibles ont été enregistrés en parallèle, dans CH_3CN à 0°C avec 0,1 M TBAPF₆.

Les bandes d'absorption de la **figure II.37** sont identiques pour les deux $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$. Elles sont toutes les deux centrées à 732 nm avec une variation de ϵ non significative (20 L.mol⁻¹.cm⁻¹) entre les deux bandes. En comparant les deux CV, la vague cathodique du Fe^{IV} obtenue par voie chimique se situe à 0,9 V/ECS en-dessous du CV vert clair. D'autre part elle n'est pas réversible contrairement à celle du Fe^{IV} obtenu par voie électrochimique qui redonne du Fe^{II} au retour en oxydation.

Le Fe^{IV} obtenu par voie chimique ne semble donc pas suivre le même mécanisme de réduction que celui obtenu par voie électrochimique. Le couple $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ devient ainsi réversible en présence d'eau.

Les travaux de Wang *et al.* ont montré que le potentiel de demi-vague du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ dépendait directement du pH du milieu de l'étude : des ajouts croissants d'acide trifluoroacétique (jusqu'à 5 M), ont permis d'augmenter la valeur du potentiel cathodique de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{O})]^{2+}$ de +1 V environ.²⁸ La diminution du pH du milieu augmente la valeur du potentiel de demi-vague du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$.

Ceci est en accord avec nos observations et le mécanisme proposé à la **figure II.36**. La réduction du $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ correspond à une étape PCET, rendue possible en présence d'eau qui joue le rôle d'acide. Le $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ ainsi obtenu est en équilibre avec le $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{NCCH}_3$ qui se réduit à ce potentiel et provoque finalement le déplacement complet de l'équilibre et la réduction biélectronique observée.

5. Conclusion et récapitulatif des caractéristiques électrochimiques des différentes espèces étudiées

A travers cette étude, un grand nombre d'espèces dérivées du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ ont été caractérisées par différentes techniques spectroscopiques (UV-visible, RPE) et par voltampérométrie cyclique. Il a été démontré qu'avec un excès d'eau en présence du Fe^{II} dans l'acétonitrile, il est possible d'obtenir une signature électrochimique du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et de sa forme déprotonée $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{OH})]^+$ après ajout de base.

A l'aide d'oxydants chimiques et par électrochimie, les espèces du Fe^{II} ont pu être caractérisées. Parmi ces espèces, la formation de deux $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^\cdot$ dimères a pu être mise en évidence. Leurs structures restent inédites à ce jour et des caractérisations complémentaires à l'aide d'autres méthodes spectroscopiques (Raman, Mössbauer, EXAFS et XANES) permettraient de déterminer leurs structures exactes.

Deux voies de synthèse différentes, en milieu anhydre ou en présence d'eau, ont permis d'aboutir à la formation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, les deux espèces générées partagent le même spectre d'absorption en spectroscopie UV-visible mais pas le même potentiel de réduction apparent. En effet, la réduction de cette espèce fait intervenir une étape PCET, favorisée en présence d'eau.

Cette étude a permis de mettre en évidence deux nouveaux intermédiaires mais surtout de collecter un maximum de caractéristiques cinétiques et thermodynamiques de ces espèces (E° , k° , D , ...), et cela dans le but de faciliter les simulations servant à établir le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$. L'ensemble des données récoltées figurent dans le **tableau II.2** présenté ci-après.

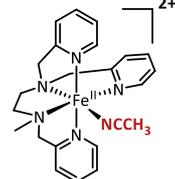
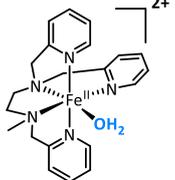
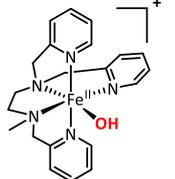
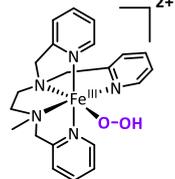
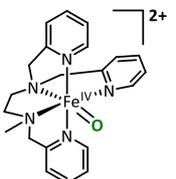
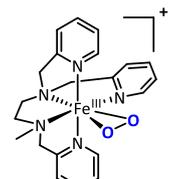
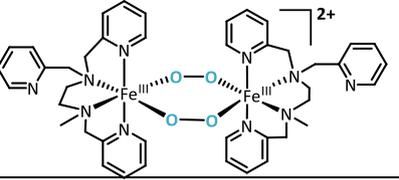
Molécules	Couple redox	E_{pc} (V/ECS)	E_{pa} (V/ECS)	E° (V/ECS)	k° ($cm.s^{-1}$)	D ($cm^2.s^{-1}$)
	$O_2/O_2^{\bullet-}$	-0,97	-0,82	-0,90	0,007	$9,4.10^{-5}$
	Fe^{III}/Fe^{II}	0,90	0,99	0,94	0,009	$4,0.10^{-6}$
	Fe^{III}/Fe^{II}		0,85		$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	Fe^{III}/Fe^{II}		0,66		$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	$Fe^{III}/\llcorner Fe^{II} \llcorner$	-0,22			$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	Condition anhydre Voie chimique	Fe^{IV}/Fe^x	-0,13		$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	En présence d'eau Voie électrochimique	$Fe^{IV=O}/Fe^{II}$	0,79			
		$Fe^{IV=O}/Fe^{III}$	1,7			
	$Fe^{III}/\llcorner Fe^{II} \llcorner$	-0,58			$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	$Fe^{III}/\llcorner Fe^{II} \llcorner$	-0,7			$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$
	$Fe^{III}/\llcorner Fe^{II} \llcorner$	-1,0			$\approx 0,009$	$\approx 4,0.10^{-6}$

Tableau II.2 : Récapitulatif des données cinétiques et thermodynamiques obtenues par CV, des différentes espèces dérivées du complexe $[Fe^II(mL_5^2)]^{2+}$ pour une température de $+20^\circ C$ dans CH_3CN .

Références du chapitre II

1. I. Bernal; I. M. Jensen; K. B. Jensen; C. J. McKenzie; H. Toftlund; J. P. Tuchagues. Iron(II) Complexes of Polydentate Aminopyridyl Ligands and an Exchangeable Sixth Ligand; Reactions with Peroxides. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, No. 22, 3667–3675.
2. J. W. Sam; X. –J. Tang; J. Peisach. Electrospray Mass Spectrometry of Iron Bleomycin: Demotion That Activated Belomycin Is a Ferric Peroxide Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (13), 5250–5256.
3. Y. Hitomi; K. Arakawa; T. Funabiki; M. Kodera. An Iron(III)-Monoamidate Complex Catalyst for Selective Hydroxylation of Alkane C-H Bonds with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (14), 3448–3452.
4. R. Mas-Ballesté; M. Costas; T. Van Den Berg; L. Que. Ligand Topology Effects on Olefin Oxidations by Bio-Inspired $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{Py}_2)]$ Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (28), 7489–7500.
5. C. R. Goldsmith; R. T. Jonas; A. P. Cole; T. D. P. Stack. A Spectrochemical Walk: Single-Site Perturbation within a Series of Six-Coordinate Ferrous Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (18), 4642–4652.
6. C. Ribal. Complexes Du Fer Avec Des Ligands à Encombrement Variable, Modèles Synthétiques de Systèmes Naturels Impliqués Dans l'interaction Avec l'oxygène Moléculaire, *Manuscrit de thèse*, Université Paris-Sud XI, 2008.
7. N. Ségaud; J. N. Rebilly; K. Sénéchal-David; R. Guillot; L. Billon; J. P. Baltaze; J. Farjon; O. Reinaud; F. Banse. Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (2), 691–700.
8. N. Ségaud; E. Anxolabéhère-Mallart; K. Sénéchal-David; L. Acosta-Rueda; M. Robert; F. Banse. Electrochemical Study of a Nonheme Fe(II) Complex in the Presence of Dioxygen. Insights into the Reductive Activation of O_2 at Fe(II) Centers. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 639–647.
9. K. Cheaib; C. Herrero; R. Guillot; F. Banse; J. P. Mahy; F. Avenier. Imidazolidine Ring Cleavage upon Complexation with First-Row Transition Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (33), 3884–3891.
10. P. Mialane; A. Nivorojkine; G. Pratviel; L. Azéma; M. Slany; F. Godde; A. Simaan; F. Banse; T. Kargar-Grisel; G. Bouchoux; et al. Structures of Fe(II) Complexes with *N,N,N'*-Tris(2-Pyridylmethyl)Ethane-1,2-Diamine Type Ligands. Bleomycin-like DNA Cleavage and Enhancement by an Alkylammonium Substituent on the *N'* Atom of the Ligand. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (6), 1085–1092.
11. M. Martinho; F. Banse; J. Sinton; C. Philouze; R. Guillot; G. Blain; P. Dorlet; S. Lecomte; J. J. Girerd. 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* (5), 1709–1717.
12. A. Thibon; J. England; M. Martinho; V. G. Young; J. R. Frisch; R. Guillot; J. J. Girerd; E. Münck; L. Que; F. Banse. Proton- and Reductant-Assisted Dioxygen Activation by a Nonheme Iron(II) Complex to Form an Oxoiron(IV) Intermediate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (37), 7064–7067.
13. N. Ségaud. Etude de l'activation Réductrice Du Dioxygène Par Un Complexe de Fe^{II} et Nouveaux Complexes Hétérodinucléaires : Contributions Pour Le Développement de Catalyseurs Bioinspirés, *Manuscrit de thèse*, Université Paris-Sud XI, **2013**.

14. Q. Li; C. Batchelor-Mcauley; N. S. Lawrence; R. S. Hartshorne; R. G. Compton. Anomalous Solubility of Oxygen in Acetonitrile/Water Mixture Containing Tetra-n-Butylammonium Perchlorate Supporting Electrolyte; The Solubility and Diffusion Coefficient of Oxygen in Anhydrous Acetonitrile and Aqueous Mixtures. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *688*, 328–335.
15. F. Miomandre; S. Sadki; P. Audebert; R. Méallet-Renault. *Electrochimie, Des Concepts Aux Applications*, **2005**.
16. J. M. Savéant. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, **2006**.
17. A. Bohn; K. Sénéchal-David; J. Vanourtyve; R. Guillot; E. Rivière; F. Banse. Synthesis and Characterization of Iron(II) Complexes with a BPMEN-Type Ligand Bearing π -Accepting Nitro Groups. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (24), 3057–3063.
18. M. J. Collins; K. Ray; L. Que. Electrochemical Generation of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (20), 8009–8011.
19. R. Weast; D. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, **1983**, Vol. 97.
20. A. J. Simaan; F. Banse; J. J. Girerd; K. Wieghardt; E. Bill. The Electronic Structure of Non-Heme Iron(III)-Hydroperoxo and Iron(III)-Peroxo Model Complexes Studied by Mössbauer and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (26), 6538–6540.
21. A. J. Simaan; F. Banse; P. Mialane; A. Boussac; S. Un; T. Kargar-Grisel; G. Bouchoux; J.-J. Girerd. Characterization of a Nonheme Mononuclear Peroxoiron(III) Intermediate by UV/Vis and EPR Spectroscopy and Mass Spectrometry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999* (6), 993–996.
22. A. Thibon. Complexes de Fer Non-Hémiques, Modèles de Catalyseurs d'oxydation Biologiques. Synthèses et Caractérisations de Complexes Fer Oxo et Fer Hydroperoxo. Utilisation En Catalyse d'hydroxylation d'hydrocarbures Aromatiques, *Manuscrit de thèse*, Université Paris-Sud, **2007**.
23. M. Martinho; P. Dorlet; E. Rivière; A. Thibon; C. Ribal; F. Banse; J. J. Girerd. Preparation and Characterization of a Microcrystalline Non-Heme $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ Complex Powder: EPR Reinvestigation of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})$ Complexes-Improvement of the Perturbation Equations for the g Tensor of Low-Spin Fe^{III} . *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (10), 3182–3188.
24. A. Thibon; V. Jollet; C. Ribal; K. Sénéchal-David; L. Billon; A. B. Sorokin; F. Banse. Hydroxylation of Aromatics with the Help of a Non-Haem FeOOH : A Mechanistic Study under Single-Turnover and Catalytic Conditions. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (9), 2715–2724.
25. V. Balland; M.-F. Charlot; F. Banse; J.-J. Girerd; T. A. Mattioli; E. Bill; J.-F. Bartoli; P. Battioni; D. Mansuy. Spectroscopic Characterization of an Fe^{IV} Intermediate Generated by Reaction of XO (X = Cl, Br) with an Fe^{II} Complex Bearing a Pentadentate Non-Porphyrinic Ligand – Hydroxylation and Epoxidation Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (2), 301–308.
26. A. Decker; J. U. Rohde; E. J. Klinker; S. D. Wong; L. Que; E. I. Solomon. Spectroscopic and Quantum Chemical Studies on Low-Spin $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Complexes: Fe-O Bonding and Its Contributions to Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (51), 15983–15996.
27. J. Chen; A. Draksharapu; E. Harvey; W. Rasheed; L. Que; W. R. Browne. Direct Photochemical Activation of Non-Heme $\text{Fe}(\text{IV})\text{O}$ Complexes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (91), 12357–12360.
28. D. Wang; M. Zhang; P. Bühlmann; L. Que. Redox Potential and C-H Bond Cleaving Properties of a Nonheme $\text{Fe}(\text{IV})=\text{O}$ Complex in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (22), 7638–7644.
29. C. Policar; S. Durot; F. Lambert; M. Cesario; F. Ramiandrasoa; I. Morgenstern-Badarau. New Mn^{II} Complexes with an N/O Coordination Sphere from Tripodal N-Centered Ligands-Characterization from Solid State to Solution and Reaction with Superoxide in Non-Aqueous and Aqueous Media. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1807–1818.
30. D. L. Maricle; W. G. Hodgson. Reduction of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents.

- Anal. Chem.* **1965**, *37* (12), 1562–1565.
31. J. M. McCord; I. Fridovich. Superoxide Dismutase. An Enzymatic Function for Erythrocyperin (Hemocuperin). *J. Biol. Chem.* **1969**, *244* (22), 6049–6055.
 32. T. Ozawa; A. Hanaki; H. Yamamoto. On a Spectrally Well-Defined and Stable Source of Superoxide Ion, $\text{O}_2^{\bullet-}$. *FEBS Lett.* **1977**, *74* (1), 99–102.
 33. J. S. Valentine; A. R. Mikszta; D. T. Sawyer. Methods for the Study of Superoxide Chemistry in Nonaqueous Solutions. *Methods Enzymol.* **1984**, *105* (C), 71–81.
 34. D. T. Sawyer; J. S. Valentine. How Super Is Superoxide? *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 393–400.

Chapitre III : Etude électrochimique du
mécanisme de l'activation réductrice
du dioxygène par le complexe
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

Chapitre III : Etude électrochimique du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

L'étude du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ et de ses espèces oxydantes au **chapitre II** a permis d'obtenir un grand nombre de données cinétiques et thermodynamiques, déterminées par voltampérométrie cyclique et à l'aide du logiciel de simulation DigiElch. Ces données expérimentales sont primordiales dans l'élaboration du mécanisme réactionnel de l'activation du dioxygène dont la compréhension servira à développer un système de catalyse d'oxydation électro-assistée.

Le logiciel DigiElch reste avant tout un outil permettant de valider un mécanisme sous réserve de s'appuyer sur des preuves expérimentales, il ne permet en aucun cas de déterminer un mécanisme exact à lui seul. Dans ce chapitre, l'élaboration du mécanisme est présentée étape par étape. Pour chaque étape du mécanisme, l'ensemble des équilibres chimiques et électrochimiques ainsi que les données cinétiques et thermodynamiques correspondantes, rentrées sur le logiciel, sont disponibles en **annexe D**.

La technique électrochimique utilisée pour étudier l'interaction du complexe avec O_2 est la voltampérométrie cyclique. Les termes « voltampérométrie cyclique » et « voltampérogramme cyclique » seront abrégés « CV » par la suite. De la même façon, l'ion complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ sera noté plus simplement « **Fe^{II}** », $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ ou encore $[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ dans ce chapitre.

L'ensemble des CV enregistrés ont été réalisés dans l'acétonitrile super sec disponible commercialement avec une concentration en sel de fond (TBAPF_6) de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pour une plage de potentiel qui s'étend jusqu'à $-1,2 \text{ V/ECS}$ en réduction. En dessous de $-1,2 \text{ V/ECS}$, le superoxyde se réduirait en O_2^{2-} , la génération de cet anion à l'électrode compliquerait fortement l'étude.

1. Formation de l'adduit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{O}_2)]^{2+}$

Il a été montré au **chapitre II** que le complexe **Fe^{II}** est impliqué dans un équilibre de transitions de spin à température ambiante dans l'acétonitrile. Le complexe ne pouvant interagir avec le dioxygène que dans son état haut-spin, il est primordial de savoir si l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ peut se former et dans le meilleur des cas, être isolé et/ou caractérisé.

Le complexe **Fe^{II}** a été dissout dans l'acétonitrile à une concentration de 1 mM . La solution a été placée dans la cuve UV-visible dans laquelle du dioxygène pur est barboté en continu de façon à garder une concentration maximale et contrôlée en dioxygène dissout de $8,1 \text{ mM}$ (saturation).¹ L'acquisition des spectres UV-visible est réalisée pendant 48 heures. Les résultats sont présentés sur la **figure III.1** (gauche). L'étude a également été suivie par CV (**Figure III.1** à droite). Du dioxygène pur et de l'air ont été barbotés dans la cellule d'électrochimie sur une solution de complexe à $0,2 \text{ mM}$ de façon à travailler respectivement avec 40 équivalents ($8,1 \text{ mM}$) et 8 équivalents ($1,6 \text{ mM}$) de dioxygène par rapport au Fer.

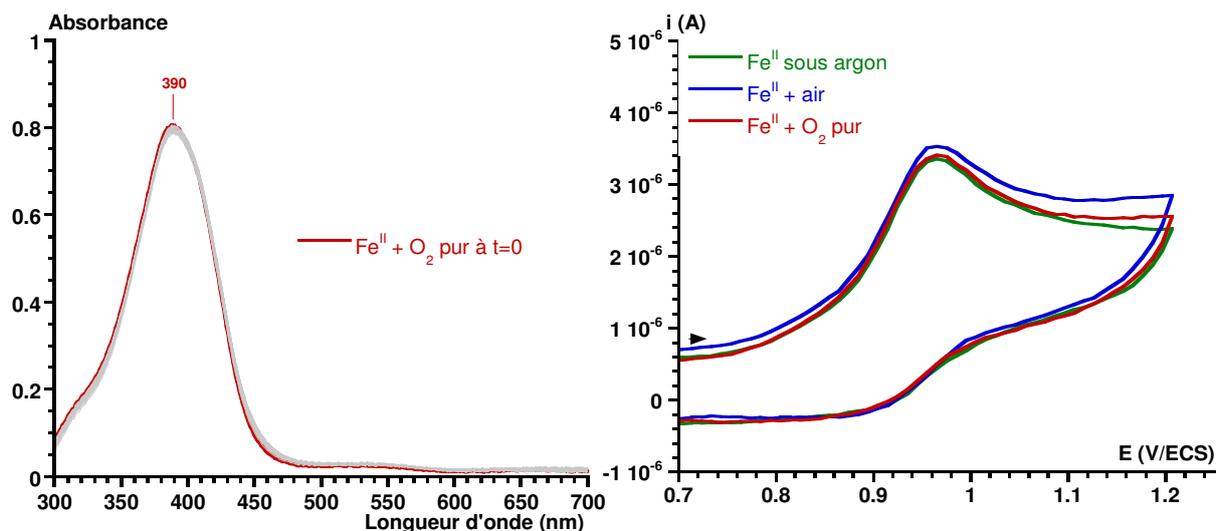


Figure III.1 : A gauche, suivi par spectroscopie UV-visible de l'évolution de la bande TCML du complexe Fe^{II} à 1 mM dans l'acétonitrile à $+20^\circ\text{C}$, sur 48 heures. A droite, CV en oxydation, du complexe Fe^{II} à 0,2 mM dans l'acétonitrile enregistrés à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ sous argon, air et dioxygène pur.

Pendant la durée de l'expérience, aucune modification de la bande TCML centrée à 390 nm n'est observée, il n'y a donc pas d'interaction évidente du Fe^{II} avec O_2 .

De la même façon, les résultats en CV ne montrent pas de modification de la vague anodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($E_{\text{pa}} = 0,99 \text{ V/ECS}$) en présence de O_2 . D'après ces résultats, il ne semble pas que l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2$ se forme et s'accumule dans l'acétonitrile.

Cependant, l'enregistrement des CV avec une vitesse de balayage variable, en présence de 40 équivalents d' O_2 (8,1 mM) par rapport au Fe^{II} , indique une modification de l'intensité anodique pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (**Figure III.2**) :

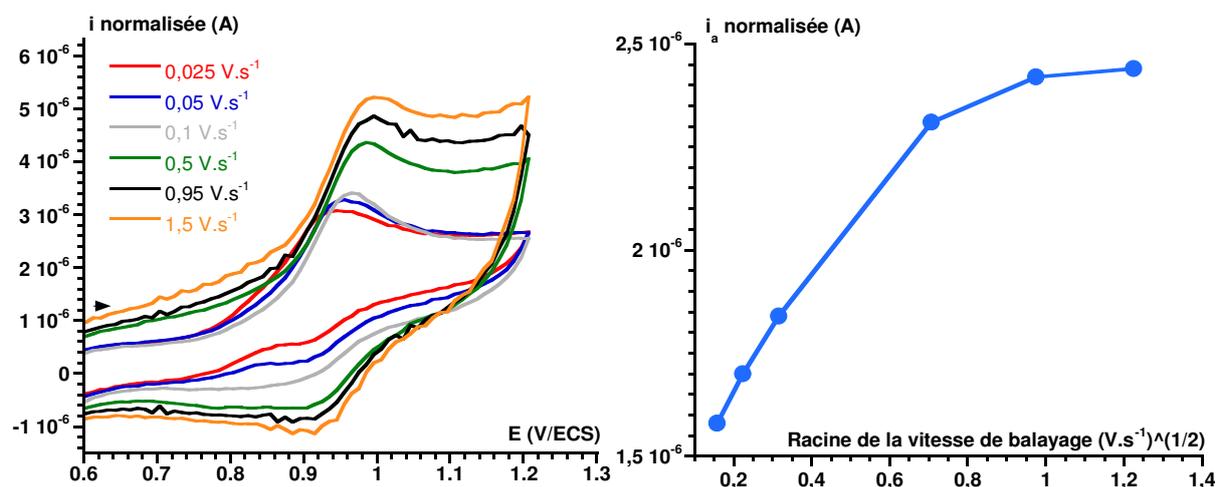
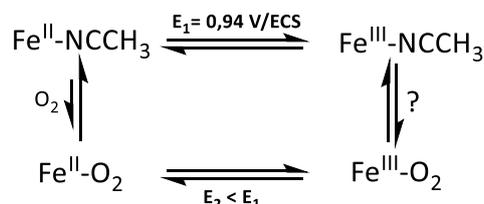


Figure III.2 : A gauche, CV en oxydation du complexe Fe^{II} à 0,2 mM dans une solution d'acétonitrile super sec saturée en O_2 à $+20^\circ\text{C}$, pour différentes vitesses de balayage. Les CV sont normalisés par rapport à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. A droite, variation de l'intensité anodique normalisée du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, mesurée avec la méthode des tangentes, en fonction de la vitesse de balayage.

L'ensemble des voltampérogrammes cycliques de la **figure III.2** ont été normalisés par rapport à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Si une même espèce est sondée par CV à différentes vitesses de balayage et qu'elle n'est pas impliquée dans un équilibre chimique, les CV obtenus après normalisation

doivent être superposables. Sur la courbe de droite de la **figure III.2**, une augmentation non linéaire de l'intensité anodique normalisée est observée lorsque la vitesse de balayage augmente. Elle tend vers un palier pour les vitesses les plus élevées indiquant que la concentration en Fe^{II} augmente progressivement avec la vitesse de balayage pour atteindre une valeur maximale. A cause d'une forte capacité faradique, il est difficile d'observer cette tendance directement sur les voltampérogrammes.

Ces observations indiquent que le complexe subit une modification lorsqu'il est en présence de dioxygène, le schéma mécanistique ci-dessous représente les différents équilibres en jeu.



Pour de faibles vitesses de balayages, l'équilibre de la formation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ a le temps de s'établir et seule la proportion de Fe^{II} qui n'a pas réagi avec O_2 s'accumule à l'électrode et s'oxyde à 0,99 V/ECS. Pour de plus hautes vitesses de balayage, le dioxygène n'a pas le temps de substituer l'acétonitrile coordonné au fer. Une quantité plus importante de complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ peut donc s'oxyder à l'électrode et une intensité anodique plus importante est mesurée. Cet effet est également très marqué pour l'intensité cathodique, la vague du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ devient plus réversible pour une vitesse de balayage élevée et le Fe^{II} n'a pas le temps de réagir avec O_2 .

L'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ ne possède donc pas de signature électrochimique comprise dans la même gamme de potentiel que le couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ du complexe, il ne possède pas non plus de signature spectroscopique. Malgré cela, l'évolution des CV de la **figure III.2** est une preuve directe que le complexe Fe^{II} est en équilibre avec une autre espèce, il s'agit de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. Cette expérience a été également réalisée sous argon, les valeurs d'intensité obtenues sont comparées en **annexe C** avec celles de la **figure III.2**. L'oxydation de cet adduit n'a pas été observée sur la fenêtre électrochimique de l'étude mais qu'en est-il de sa réduction ?

2. Réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$

2.1. Modification de la vague de réduction du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$

Des ajouts successifs d'une solution concentrée de Fe^{II} dans l'acétonitrile ont été réalisés sur la solution d'électrolyte à 1,6 mM en dioxygène, les voltampérogrammes enregistrés en réduction pour différentes concentrations en complexe Fe^{II} sont présentés sur la **figure III.3**.

Dès le premier ajout de complexe (0,25 mM ; 0,16 eq), une modification de la vague de réduction du dioxygène est observée (CV grise). Une pré vague à -0,70 V/ECS apparaît, son intensité augmente proportionnellement à la quantité de Fe^{II} ajoutée dans la solution. Ce résultat indique que l'espèce réduite à ce potentiel est dépendante de la quantité de Fe^{II} ajoutée, il s'agit de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ comme l'ont montré les travaux de Ségau *et al.*²

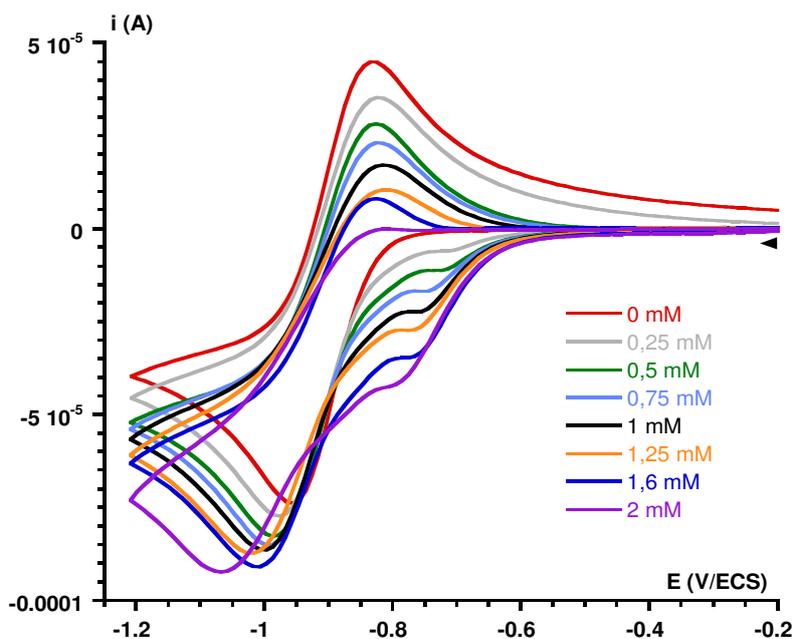


Figure III.3 : CV du dioxygène à 1,6 mM dans l'acétonitrile super sec (CV rouge), et en présence de quantités variables de complexe Fe^{II} ; CV enregistrés en réduction à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ à $+20^\circ\text{C}$, avec 0,1 M en TBAPF_6 .

L'apparition de la pré vague n'est pas la seule modification observée sur la vague redox du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$. Les intensités anodiques et cathodiques du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ sont fortement modifiées en présence de quantités croissantes en Fe^{II} : l'intensité cathodique augmente alors que l'intensité anodique diminue. L'intensité de la vague de ré-oxdation du superoxyde en dioxygène diminue avec l'augmentation de la quantité de Fe^{II} , ce qui laisse supposer que le superoxyde réagit avec le complexe.

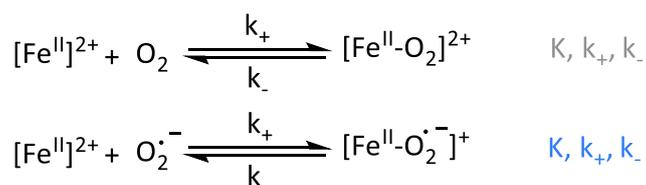
Ces observations indiquent que le Fe^{II} réagit à la fois avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$, une réactivité similaire à celle du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ qui devra être validée ultérieurement par les simulations.

Le fait que l'intensité de la vague de réduction du dioxygène augmente avec des quantités croissantes de Fe^{II} suggère une possible régénération du dioxygène suite à la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2$.

Ce point sera traité par la suite, lors de l'approche mécanistique à l'aide du logiciel DigiElch.

2.2. Comparaison de la pré vague entre les complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$

Les données thermodynamiques et cinétiques déterminées expérimentalement au **chapitre II** permettent de simplifier fortement les simulations en diminuant le nombre de constantes à proposer au logiciel DigiElch pour simuler les voltampérogrammes. Il reste cependant à déterminer les constantes relatives aux équilibres ci-dessous :



La comparaison de l'allure de la pré vague de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ entre les deux complexes Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ permet d'obtenir une estimation des constantes thermodynamiques et cinétiques de la réaction du complexe Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$, les deux CV sont présentés sur la **figure III.4**.

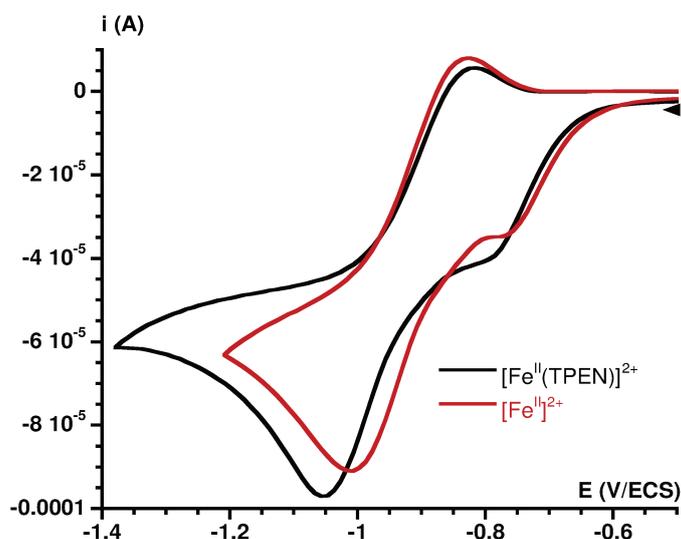


Figure III.4 : CV en réduction à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ des complexes Fe^{II} et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (1,6 mM), dans l'acétonitrile super sec à $+20^\circ\text{C}$.

La pré vague du complexe Fe^{II} est légèrement plus avancée de 3 mV que celle du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$, dont la pré vague est plus intense de $6 \mu\text{A}$. L'intensité de la vague de réoxydation du superoxyde en dioxygène est affectée de la même façon pour les deux complexes. Ces résultats indiquent que les complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ possèdent une réactivité avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$ similaires.

2.3. Simulations de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à l'aide du logiciel DigiElch

2.3.1. Détermination des constantes thermodynamiques et cinétiques de la réaction du complexe Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$

Une première simulation de la pré vague en réduction a été réalisée en se basant sur les travaux de N. Ségaud *et al.*², en ne prenant en compte que les réactions chimiques et électrochimiques présentées dans le **tableau III.1**.

E1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\bullet-}$	$E^\circ = -0,89 \text{ V/ECS}$	$k^\circ = 0,007 \text{ cm.s}^{-1}$
C1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2]^{2+}$	$K_1 = ?$	$k_+ = ?$
E2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94 \text{ V/ECS}$	$k^\circ = 0,009 \text{ cm.s}^{-1}$
C2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\bullet-} = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}]^{+}$	$K_2 = ?$	$k_+ = ?$
E3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}]^{+}$	$E^\circ = -0,64 \text{ V/ECS}$	$k^\circ = 0,009 \text{ cm.s}^{-1}$
C3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}]^{+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E4	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$	$E^\circ_{\text{app}} = -0,7 \text{ V/ECS}$	$k^\circ = 0,009 \text{ cm.s}^{-1}$

Tableau III.1 : Equilibres chimiques et électrochimiques rentrés sur DigiElch, basés sur le mécanisme proposé par N. Ségaud et al.² Les grandeurs cinétiques et thermodynamiques expérimentales (non soulignées) correspondent à celles du complexe Fe^{II} déterminées au **chapitre II**.

Les constantes cinétiques et thermodynamiques du complexe Fe^{II} et de ses espèces oxydantes n'ayant pas été déterminées expérimentalement sont soulignées. L'intermédiaire Fe^{III} -peroxo choisi pour l'étude est le binucléaire de Fe^{III} à double pont peroxo (intermédiaire vert turquoise caractérisé au **chapitre II**), possédant un potentiel de pic cathodique à $-0,7 \text{ V/ECS}$. Il sera nommé par la suite « $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ », le choix de cet intermédiaire peroxo sera discuté plus loin dans ce chapitre. Pour les simulations, la valeur des potentiels de réduction E_{pc} des intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ seront assimilées à des valeurs de potentiels standards apparents : $E_{\text{pc}} \approx E^\circ_{\text{app}}$. Les notations « = » et « ==> » représentent respectivement des réactions chimiques équilibrées et irréversibles.

Le mécanisme correspondant aux équilibres chimiques et électrochimiques du **tableau III.1** est représenté sur la **figure III.5** ci-après. La génération du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est obtenue par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à $-0,64 \text{ V/ECS}^\bullet$ (mécanisme CE) ou par réaction du $\text{O}_2^{\bullet-}$ avec le Fe^{II} (mécanisme EC). L'étude du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ présenté au **chapitre II** n'a pas permis d'observer de vague anodique retour au potentiel de $-0,6 \text{ V/ECS}$. Les tentatives réalisées pour observer la réoxydation de l'espèce générée à $-0,64 \text{ V/ECS}$ ont été vaines. Comme proposé par N. Ségaud, l'hypothèse est donc faite ici que les chemins CE ou EC conduisent à l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}$ qui est une forme mésomère du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. L'évolution rapide du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ s'accompagnant d'une forte réorganisation, en particulier de l'ordre de liaison O-O, expliquerait pourquoi la vague du couple $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\bullet-}$ n'est pas réversible.

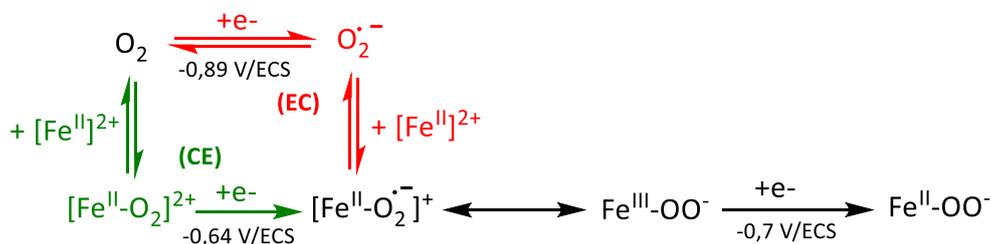


Figure III.5 : Schéma du **mécanisme n°1** de l'activation réductrice du dioxygène basé sur les équilibres chimiques et électrochimiques du **tableau III.1** et inspiré des travaux de N. Ségaud.²

Une fois formé, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ se réduit à son tour à un potentiel légèrement plus négatif, à -0,7 V/ECS. Les deux réductions successives, du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ puis du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, se produisent au niveau de la prévalgue des CV de la **figure III.4**.[♦]

Les constantes K_1 et k_+ du **tableau III.1** restent à déterminer, elles permettent également de fixer K_2 et k_+ par la présence du schéma carré. Ce jeu de données a pu être déterminé en faisant varier k_+ tout en gardant K_1 fixe et inversement, ces simulations sont représentées sur la **figure III.6** :

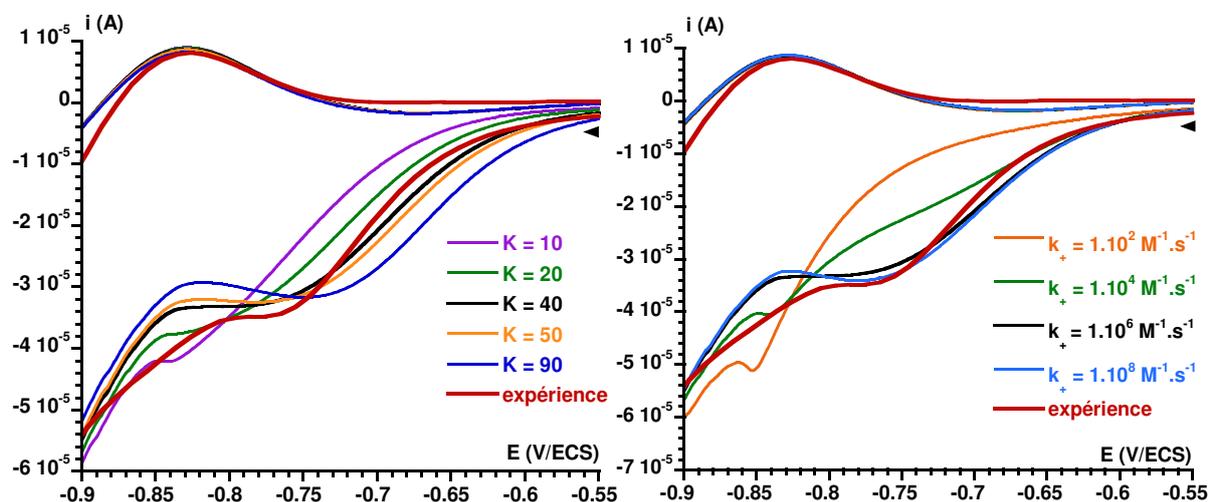


Figure III.6 : CV simulés basés sur les réactions chimiques et électrochimiques du **tableau III.1**. A gauche, variation de K_1 avec $k_+ = 1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A droite, variation de k_+ avec $K_1 = 40$. En rouge, CV expérimentaux du complexe Fe^{II} enregistrés pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (1,6 mM), dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ avec un balayage de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

En comparant pour chaque jeu de données l'allure de la prévalgue expérimentale avec celle des simulations, les valeurs des constantes thermodynamiques et cinétiques de l'interaction du complexe Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$ ont pu être déterminées avec une bonne précision :

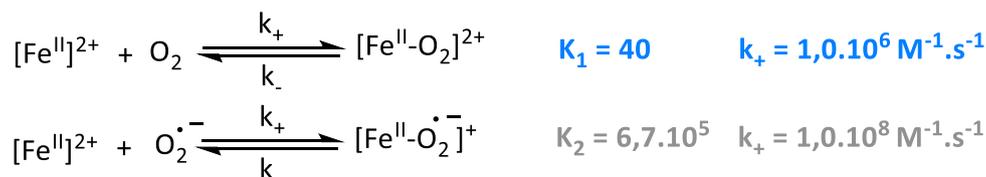


Figure III.7 : Equilibres chimiques de la réaction du complexe Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$, les constantes correspondantes ont été déterminées par simulations.

Les valeurs des constantes d'équilibres K sont légèrement supérieures à celles du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ ($K_1 = 30$, $k_+ = 1.10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_2 = 5.10^5$, $k_+ = 1.10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), un résultat attendu, qui montre que le complexe Fe^{II} est légèrement plus réactif avec le dioxygène et le superoxyde que le $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$.

En injectant les équilibres chimiques et électrochimiques du **tableau III.1** et les nouvelles constantes déterminées précédemment dans le logiciel de simulations, un premier CV simulé a pu être obtenu, les résultats sont présentés sur la **figure III.8**.

[♦] La valeur du potentiel de réduction du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à -0,64 V/ECS a été obtenue en ajustant cette valeur à l'aide du logiciel. Elle est également modulée par la valeur de K_1 déterminée ci-dessus.

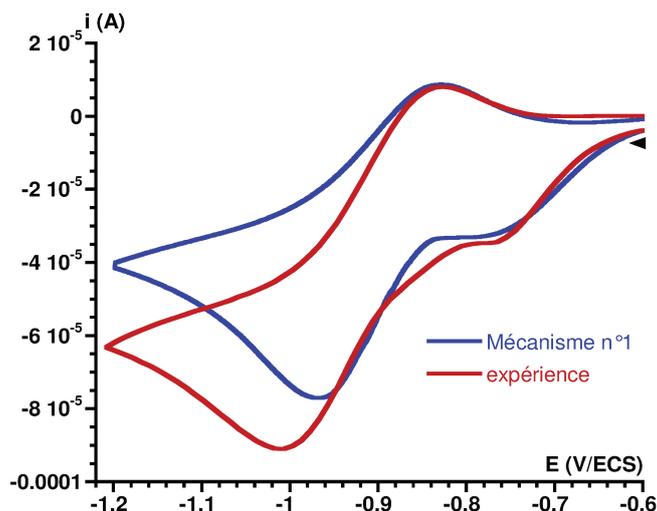


Figure III.8 : En bleu, CV simulé basé sur le **mécanisme n°1** de la **figure III.5**. En rouge, CV expérimental du complexe Fe^{II} pour un rapport $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ de 1/1 (1,6 mM), dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ avec un balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cette première simulation est satisfaisante et le **mécanisme n°1** de la **figure III.5**, similaire à celui du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ peut être validé. Il débute par deux chemins réactionnels différents, **CE** et **EC**, ce qui prouve que le complexe Fe^{II} réagit à la fois avec O_2 et avec $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le tableau des réactions chimiques et électrochimiques ainsi que les valeurs numériques associées entrées dans DigiElch est présenté en **annexe D (Tableaux D.1)**.

2.3.2. Equilibre acido-basique Fe-OOH/Fe-OO⁻

Les travaux de N. Ségaud *et al.*² ont permis de mettre en évidence la présence d'un équilibre acido-basique impliquant le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ (non caractérisé) et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ généré à l'électrode. Ces deux espèces peuvent capter un proton provenant des traces d'eau résiduelle et former les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ (non caractérisée) et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$. Ce schéma carré supplémentaire est ajouté au **mécanisme n°1**. Le **mécanisme n°2** qui en résulte est présenté sur la **figure III.9**.

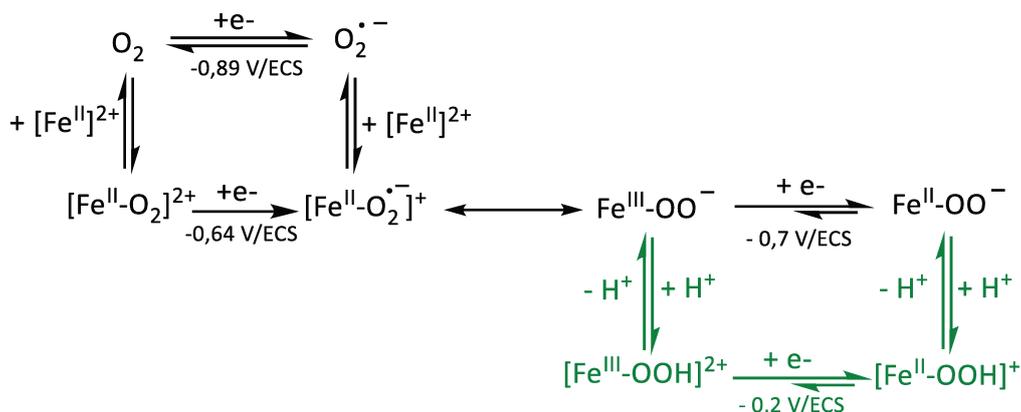


Figure III.9 : Schéma du **mécanisme n°2** impliquant les équilibres acido-basiques Fe-hydroperoxo/Fe-peroxo. (**Tableaux D.2** en **annexe D**)

Dans le mécanisme ci-dessus, les protons sont apportés par l'eau résiduelle, elle est présente dans le milieu malgré l'utilisation d'acétonitrile anhydre. Sa concentration a été estimée à 2 mM pour les

simulations. Le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ généré à l'électrode peut être obtenu par deux chemins mécanistiques différents, soit un mécanisme EC (réduction et protonation) soit un mécanisme CE (protonation puis réduction). La valeur du potentiel cathodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ a été déterminée expérimentalement au chapitre II ($E_{\text{pc}} \approx E^{\circ}_{\text{app}} = -0,2 \text{ V/ECS}$).

Pour chaque simulation, la présence d'eau est désormais prise en compte à une concentration fixée à 2 mM, son coefficient de diffusion est de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La simulation obtenue à l'aide du **mécanisme n°2** est présentée sur la **figure III.10** ci-après :

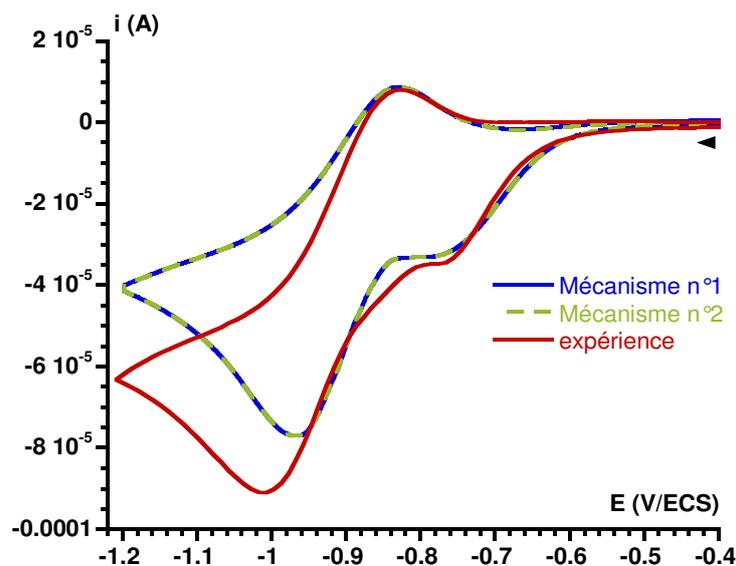


Figure III.10 : CV simulés basés sur le **mécanisme n°1** et le **mécanisme n°2**. En rouge, CV expérimental du complexe Fe^{II} pour un rapport $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ de 1/1 (1,6 mM), dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ avec un balayage de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les simulations obtenues à l'aide du **mécanisme n°1** ou **n°2** sont identiques. Les équilibres acido-basiques étant rapides, les constantes rentrées dans le logiciel ont été choisies élevées. Elles sont dépendantes les unes des autres de par la présence des schémas carrés et quelle que soient les valeurs de K_5 proposées, le logiciel fixera toujours celle de K_4 à une valeur inférieure. Les équilibres chimiques en jeu et les valeurs choisies pour ces constantes, après optimisation à l'aide du logiciel DigiElch, sont présentés sur la **figure III.11** :

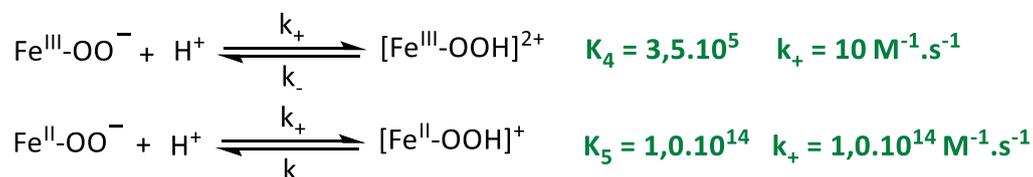


Figure III.11 : Schéma des équilibres acido-basiques $\text{Fe}\text{-OOH}/\text{Fe}\text{-OO}^-$.

Ces valeurs des constantes sont assez intuitives car le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$, plus riche en électrons, est une base plus forte que le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Cependant, le mécanisme CE doit aussi être pris en compte car le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ formé se réduit plus facilement ($E_{\text{pc}} = -0,2 \text{ V/ECS}$) que le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ ($E_{\text{pc}} = -0,7 \text{ V/ECS}$) ce qui favorise la première étape de protonation du Fe^{III} -peroxo au détriment de sa réduction. Il est donc difficile de savoir quel est le chemin prépondérant.

2.3.3. Formation de O_2 à l'électrode

a) Dismutation des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$

La **figure III.3** indique que la vague cathodique du dioxygène devient plus intense lorsque la quantité de Fe^{II} augmente. Une forte augmentation de l'intensité d'une vague anodique ou cathodique se produit usuellement lors de réactions électro-catalytiques dans lesquelles une espèce électrochimiquement active est régénérée et peut subir plusieurs fois une même réduction ou oxydation. A ce potentiel, une régénération de dioxygène en faible quantité pourrait être la cause de cette augmentation d'intensité, sa réduction immédiate entrainerait une circulation supplémentaire d'électrons.

En présence d'eau résiduelle, il est possible que les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et/ou $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ se dismutent pour produire O_2 , comme le résume le schéma de la **figure III.12** :

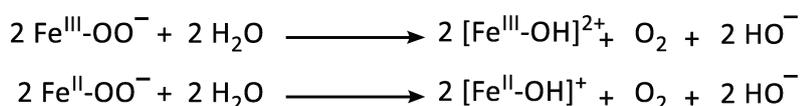


Figure III.12 : Schéma des réactions de dismutation des espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ en présence d'eau.

Après la dismutation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$, l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ formée sera immédiatement réduite en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$. Le couple redox $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ a donc été aussi pris en compte dans les simulations avec un potentiel de demi-vague de +0,66 V/ECS, mesuré préalablement au **chapitre II (Figure II.13)**.

Ces deux séries de réactions ont été rajoutées indépendamment l'une de l'autre au **mécanisme n°2**, présenté **figure III.9**. Les simulations obtenues sont présentées sur la **figure III.13**.

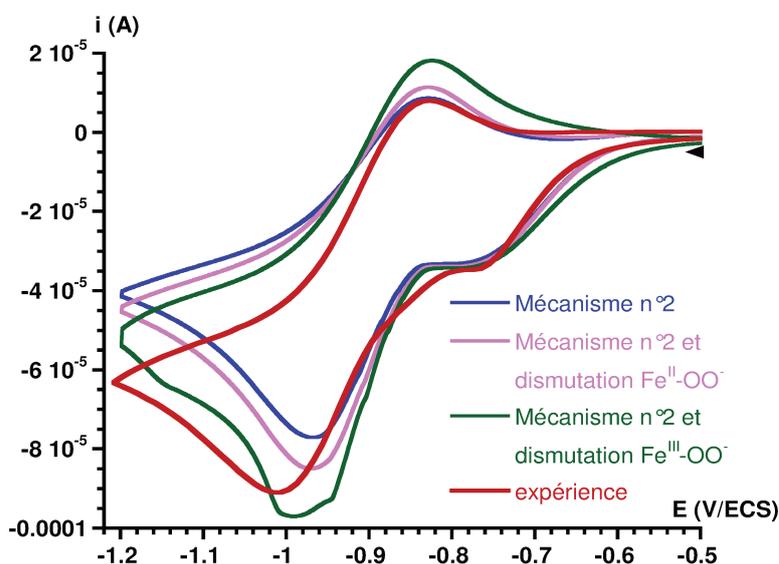


Figure III.13 : Simulations du **mécanisme n°2** avec les réactions de dismutation des espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. En rouge, CV expérimental du complexe Fe^{II} pour rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (1,6 mM), dans CH_3CN à +20°C à une vitesse de balayage de 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les simulations indiquent que la dismutation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ rend la vague cathodique à -0,95 V/ECS trop intense (vert foncé), son allure est également très différente du CV expérimental. La dismutation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est donc peu vraisemblable. La dismutation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ apparaît au

contraire plus probable d'après les simulations (CV rose), même si elle ne suffit pas à reproduire l'intensité cathodique observée. Il est donc nécessaire de valider expérimentalement la réaction de dismutation du Fe^{II} -peroxo.

L'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ est une espèce instable qui n'a pas été caractérisée, ni isolée. Pour étayer l'hypothèse de sa dismutation, l'idée a été de partir du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et d'ajouter un réducteur chimique à 1 électron, de façon à former *in-situ* le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$. Cette réduction contrôlée a été suivie par UV-visible et par spectroscopie RPE, afin de détecter la présence de dioxygène.³

Le réducteur chimique choisi est le cobaltocène, il présente un potentiel standard dans l'acétonitrile en présence de TBAPF_6 de -1,51 V/ECS.⁴ Cette espèce est donc suffisamment réductrice pour réduire le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ ($E_{\text{pc}} = -0,7$ V/ECS). Le solvant choisi est le butyronitrile afin de pouvoir travailler à des températures inférieures à -45°C (-70°C), ces espèces étant très instables. A ces températures, le produit d'oxydation du cobaltocène, le cobaltocénium, précipite avec les ions PF_6^- dans le milieu. Pour s'en affranchir, deux équivalents de tetrakis(pentafluorophenyle)borate de potassium (KBArF) doivent être utilisés afin de rendre le milieu de l'étude plus dissociant.

La solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ refroidie à -70°C a été préparée selon le mode opératoire décrit précédemment au **chapitre II**. L'ensemble de l'expérience a été réalisée sous flux d'argon et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ a été obtenu par déprotonation du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à l'aide de trois équivalents de tBuOK . Un suivi par spectroscopie UV-visible couplé à des prélèvements pour la spectroscopie RPE a permis de déterminer la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ initialement présent dans la cellule et de suivre la conversion du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Les spectres UV-visible et RPE sont présentés sur la **figure III.14** ci-dessous :

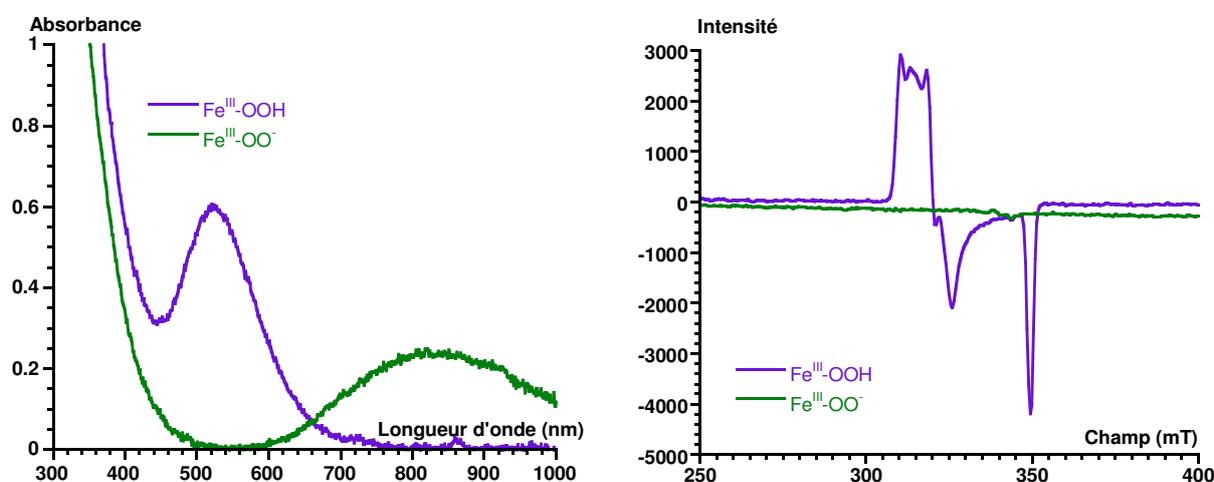


Figure III.14 : Spectres UV-visibles (à gauche) et RPE (à droite) des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ (enregistrés respectivement à 80 K et à 10 K en bande X) à -70°C dans le butyronitrile en présence de deux équivalents de KBArF par rapport au Fer.

Les spectres UV-visibles et RPE permettent de déduire une concentration initiale en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ de 0,62 mM ($\epsilon = 1000$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire est silencieux en RPE et sa formation est supposée totale ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-] = 0,31$ mM). Les spectres UV-visibles enregistrés après chaque ajout de cobaltocène sur le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ ainsi que les spectres RPE des prélèvements correspondants sont présentés sur la **figure III.15**.

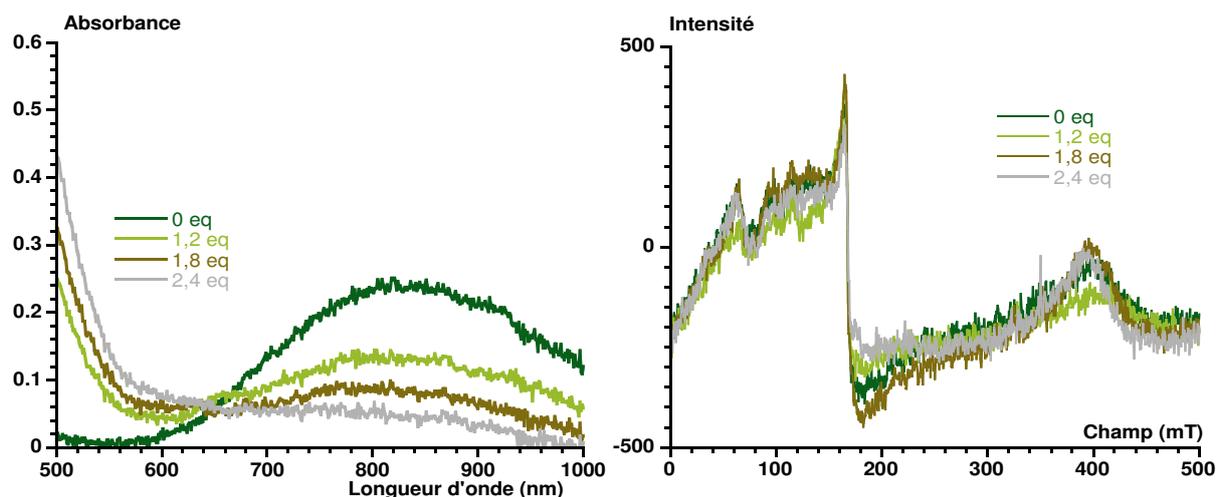


Figure III.15 : (A gauche) Suivi par spectroscopie UV-visible de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ lors d'ajouts croissants de cobaltocène à -70°C dans le butyronitrile. (A droite) Spectres RPE des prélèvements correspondants enregistrés à 10 K en bande X (mode parallèle).

Dès l'ajout de cobaltocène, l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est consommée, l'intensité de sa bande TCLM à 830 nm diminue. Il est nécessaire d'ajouter plusieurs équivalents de cobaltocène pour réduire entièrement le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Le spectre RPE enregistré avant l'ajout de cobaltocène présente un signal caractéristique du dioxygène solide de faible intensité.⁵ Lors des ajouts croissants de cobaltocène, aucune modification du spectre du dioxygène n'est observée, la quantité de dioxygène reste donc constante. Ainsi, la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ ne libère pas de dioxygène, l'expérience réalisée permet de réfuter l'hypothèse de la dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$.

Les réactions de dismutation des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ ne se produisent pas et ne peuvent donc pas expliquer l'augmentation de l'intensité cathodique de la vague du dioxygène.

b) Dismutation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ et formation de O_2 à l'électrode

Le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ est une espèce qui n'a jamais été isolée ni caractérisée par aucune technique électrochimique ou spectroscopique. Sa dismutation pourrait conduire à la génération de O_2 selon la réaction :



Pour vérifier cette hypothèse, 1,2 équivalents de cobaltocène ont été ajoutés sur une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,16 mM dans le butyronitrile, à -70°C et en présence de 2 équivalents de KBarF. L'ensemble de l'étude a été réalisée sous argon, des prélèvements ont été réalisés pour suivre par RPE l'évolution de la quantité de dioxygène généré lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$. Les résultats sont présentés sur la **figure III.16**.

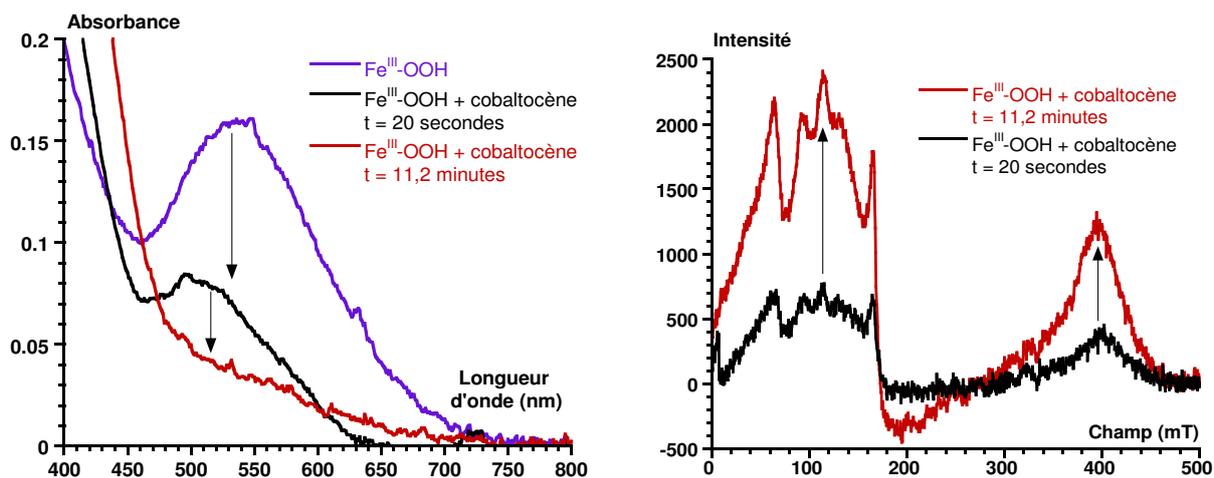


Figure III.16 : Suivi par spectroscopie UV-visible (à gauche) et RPE (à droite en mode parallèle, bande X à 10 K) de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ avec 1,2 équivalents de cobaltocène, à -70°C dans le butyronitrile avec 2 équivalents de KBArF_6 .

Sur la **figure III.16**, dès l'ajout de cobaltocène, la bande de TCML à 536 nm du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ diminue pour se stabiliser après 11 minutes. Lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, les spectres RPE indiquent que la concentration en dioxygène augmente. Un décalage notable est observé entre la diminution de l'absorbance et l'augmentation du signal du dioxygène par RPE. Cette observation suggère d'une part que l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ ne possède pas de signature spectrale et d'autre part que la dismutation observée est lente car il s'agit d'une réaction bimoléculaire à basse température entre les deux espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Les prélèvements effectués pour la spectroscopie RPE ne permettent pas de quantifier la concentration de dioxygène mais donnent une indication de la quantité relative d' O_2 formée lors de l'avancement de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$. Les prélèvements réalisés ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

Le dioxygène dissout, présent dans les deux prélèvements RPE a ensuite été éliminé par une méthode de « *freeze-pump* » dans le but d'identifier la présence du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ à caractère a priori haut-spin. Malheureusement, aucun signal correspondant à une espèce Fe^{II} haut-spin n'a été détecté par RPE. Cependant, les travaux de Hendrich *et al.* ont montré que les paramètres de symétrie E et D de l'espèce Fe^{II} haut-spin doivent posséder une valeur bien spécifique pour que le complexe puisse être caractérisée par RPE.⁶ L'absence de signal RPE correspondant à un Fe^{II} haut-spin ne peut donc pas exclure la présence de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ dans les deux prélèvements réalisés pour la RPE.

Ces observations valident l'hypothèse de la dismutation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ avec libération de O_2 .

La dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ a également été mis en évidence par CV. 17 mL d'une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,15 mM dans le butyronitrile et 0,2 M de TBAPF_6 ont été placés dans la cellule de spectro-électrochimie. Le CV a été enregistré en réduction à -70°C sous atmosphère d'argon (**Figure III.17**).

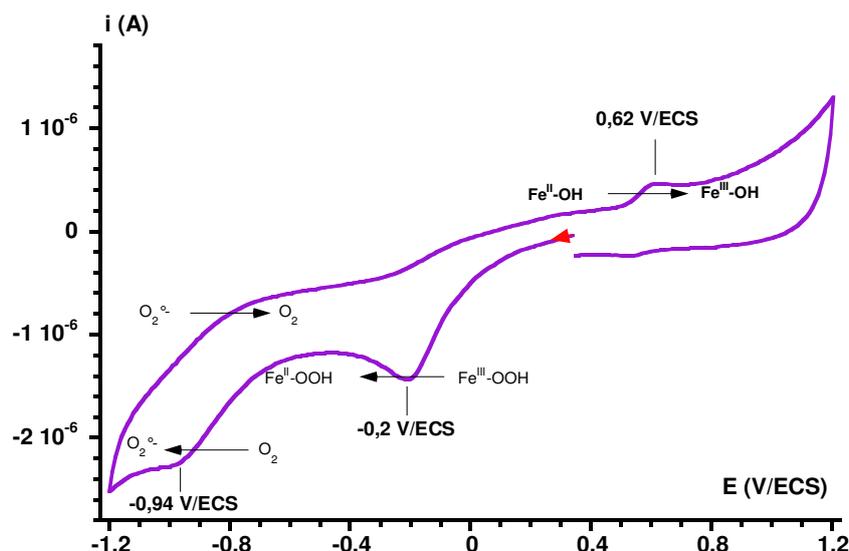


Figure III.17 : CV du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,15 mM dans le butyronitrile à -70°C en présence de 0,2 M de TBAPF_6 sous argon.

Le CV de la **figure III.17** enregistré en réduction, illustre parfaitement la réaction de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Après la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à $-0,2$ V/ECS, le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ se dismute pour libérer du dioxygène à l'électrode. L'ensemble des acquisitions ayant été réalisées sous argon, l'oxygène se réduisant à $-0,94$ V/ECS provient donc exclusivement de la réaction de dismutation. La diminution du potentiel cathodique du dioxygène de $0,04$ V/ECS (cf **tableau II.2** du **chapitre II**) s'explique par l'acquisition du CV de la **figure III.17** à basse température ($E=f(T)$, équation de Nernst). Par analogie, la vague anodique de faible intensité à $+0,62$ V/ECS peut être attribuée à l'oxydation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$. Elle avait été déterminée précédemment au **chapitre II** à $+20^\circ\text{C}$ à $E_{\text{pa}} = +0,66$ V/ECS (**Figure II.13**). La simulation du CV de la **figure III.17** est disponible en **annexe D**.

La formation de dioxygène lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ a également pu être mise en évidence à l'aide d'une sonde à fluorescence. 2 mL d'une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 1,34 mM dans le butyronitrile a été ajouté dans une cellule de 23,9 mL constituée d'une double paroi permettant son maintien à -70°C . La cellule est surmontée d'un septum assurant l'étanchéité du montage (**Annexe B, Figure B.5**). La sonde à fluorescence possède à son extrémité une aiguille pouvant traverser la paroi du septum. Après avoir supprimé toutes traces de dioxygène par barbotage d'argon, 1 équivalent de réducteur monoélectronique, le décaméthylferrocène (FeCp_2^*), a été ajouté au complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ dans le butyronitrile. Ce réducteur chimique possède un potentiel standard dans l'acétonitrile ($E^\circ = -0,26$ V/ECS)⁴ suffisamment négatif pour réduire le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ ($E_{\text{pc}} \approx -0,2$ V/ECS) et suffisamment élevé pour ne pas réduire le dioxygène formé en superoxyde ($E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,9$ V/ECS). Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.18**.

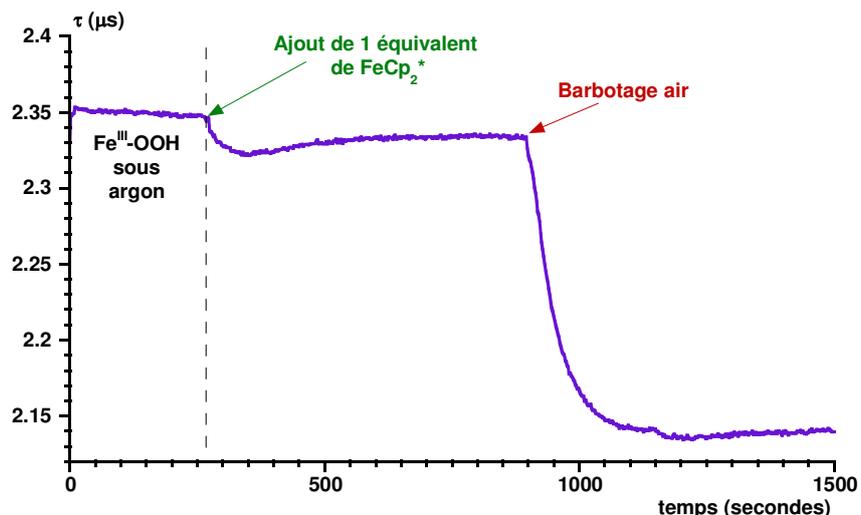


Figure III.18 : Mise en évidence de la formation de dioxygène après ajout de 1 équivalent de FeCp_2^* sur une solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 1,34 mM dans le butyronitrile à -70°C .

La sonde étant sensible aux solvants organiques, le dioxygène est détecté depuis le volume mort de la cellule et non dans la solution. Une photographie du montage utilisé est présentée en **annexe B**. Sur la **figure III.18**, l'unité de l'axe des ordonnées, exprimée en μs , représente la durée de vie de l'état excité du chromophore. Cet état excité triplet interagit avec O_2 . Par conséquent, la durée de vie est d'autant plus courte que la concentration en dioxygène est grande. Après avoir stabilisé la valeur de τ par barbotage d'argon, 108 μL de FeCp_2^* à $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le butyronitrile ont été ajoutés sur la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ provoquant la diminution de la valeur de τ indiquant une libération de dioxygène dans le volume mort de la cellule. Après 15 minutes, de l'air a été barboté dans la solution, provoquant une diminution conséquente de la valeur de τ . Pour le moment, il n'a pas été possible de quantifier la quantité de dioxygène formé. Malgré cela, ces résultats permettent de démontrer que la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ libère du dioxygène. L'équation de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ a été rajoutée au **mécanisme n°2**. Le **mécanisme n°3** qui en résulte est présenté sur la **figure III.19**.

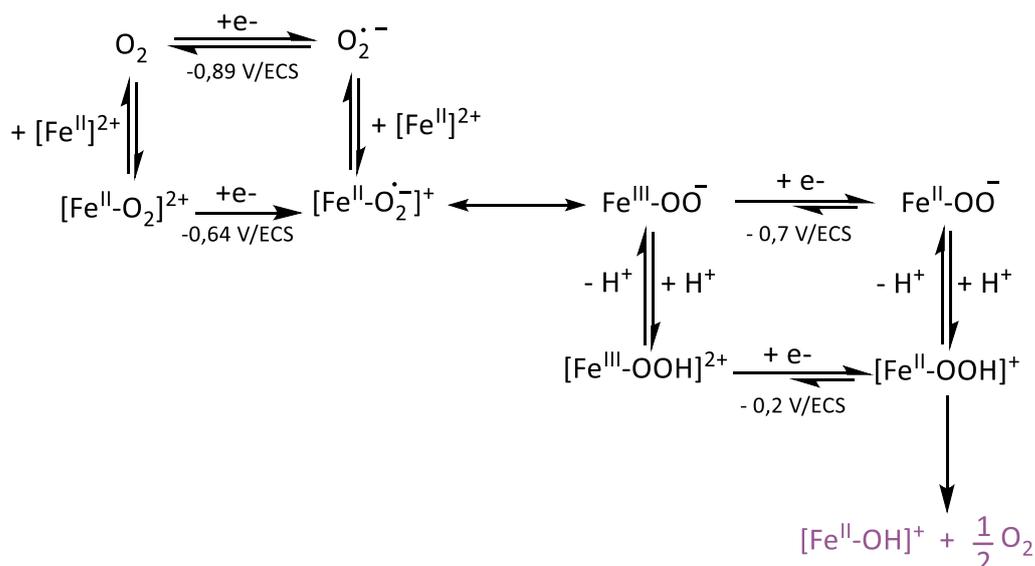


Figure III.19 : Schéma du **mécanisme n°3**. (cf **tableaux D.3** en **annexe D**)

La réaction de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ a été rajoutée dans le logiciel de simulation, les CV simulés à l'aide de ce nouveau mécanisme (**mécanisme n°3**), sont présentés sur la **figure III.20** ci-dessous :

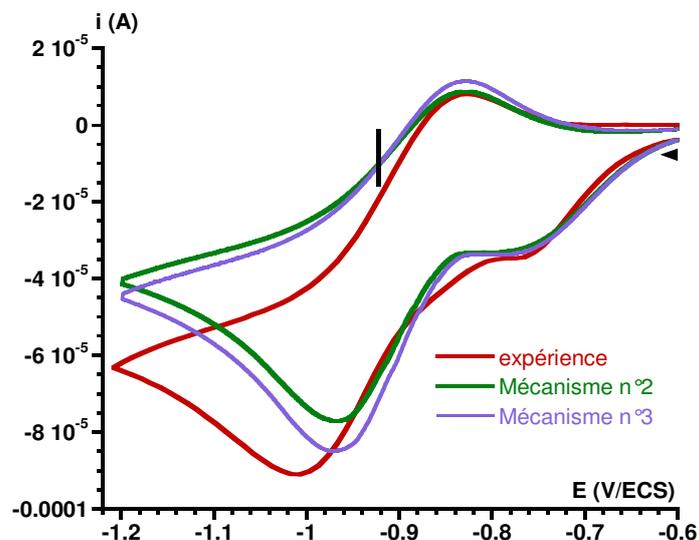


Figure III.20 : CV simulés basés sur le **mécanisme n°2** et le **mécanisme n°3** incluant la réaction de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. En rouge, CV expérimental du complexe Fe^{II} enregistré pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (1,6 mM), dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ avec un balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainsi, le dioxygène initialement capté par le Fe^{II} lors de la formation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ est donc régénéré suite à la dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Cela implique donc que l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ est réduite à l'électrode pour donner un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ (ou que ce dernier est obtenu par réaction entre Fe^{II} et O_2^\cdot) et confirme aussi la présence d'eau résiduelle dans l'acétonitrile « *extra dry* ». A ces potentiels très bas, O_2 est immédiatement réduit, entraînant l'augmentation de l'intensité de la vague cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^\cdot$. Cet effet est observable sur le CV simulé mauve de la **figure III.20**.

Lors du balayage retour, entre le **mécanisme n°2** et le **mécanisme n°3**, la vague d'oxydation du superoxyde en dioxygène est plus intense sur le CV mauve. En effet le dioxygène généré après la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ est réduit en superoxyde entraînant une concentration locale en O_2^\cdot supérieure au cas du **mécanisme n°2**. Il est donc évident d'observer un courant anodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^\cdot$ plus intense au retour en oxydation.

La réaction de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ a pu être validée expérimentalement et par simulations, le nouveau mécanisme considéré (**mécanisme n°3**) peut donc être validé.

c) Le superoxyde, une espèce réductrice

Sur la **figure III.20**, en comparant la partie cathodique de la vague du dioxygène du CV simulé mauve et du CV expérimental, un écart significatif d'intensité persiste, et cela malgré la prise en compte de la dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Cette observation laisse supposer qu'une quantité supplémentaire de dioxygène est libérée.

La **figure III.21** donne une vue d'ensemble des potentiels de pics cathodiques des différentes espèces impliquées dans le mécanisme de l'activation du dioxygène.

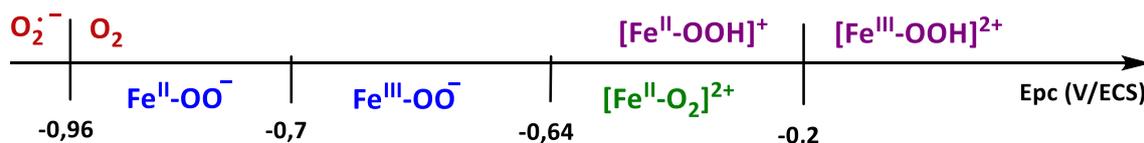


Figure III.21 : Diagramme de prédominance de différentes espèces impliquées dans le **mécanisme n°3**, les valeurs de potentiels correspondent aux potentiels de pics cathodiques des espèces.

Le superoxyde étant l'espèce la plus réductrice de toutes, il est possible qu'il réduise une autre espèce et s'oxyde à son tour en dioxygène. Cette réaction redox n'aurait pas lieu directement à la surface de l'électrode mais à son voisinage.

A l'aide des simulations basées sur le **mécanisme n°3**, il est possible de connaître le profil de concentration des espèces au voisinage de l'électrode en fonction du potentiel balayé. Les profils de concentration des espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ pouvant être réduites par le superoxyde sont présentées sur la **figure III.22**, ils ont été tracés pour un potentiel fixé à -1,1 V/ECS :

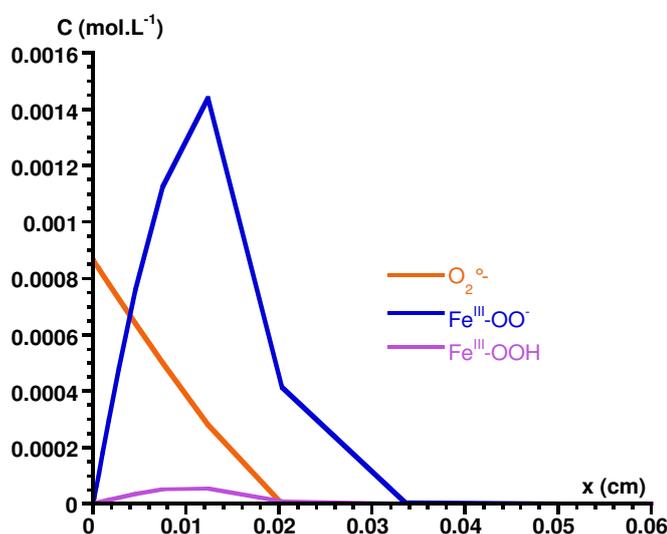


Figure III.22 : Profils de concentration des espèces $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ en fonction de la distance à l'électrode à -1,1 V/ECS en réduction. Les simulations sont basées sur le **mécanisme n°3**.

Aux alentours de -1,1 V/ECS, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ présents au voisinage de l'électrode, peuvent être réduits par le superoxyde, impliquant l'augmentation de l'intensité cathodique observée expérimentalement. Le **mécanisme n°4** proposé sur la **figure III.23** ci-après prend en compte ces réactions supplémentaires avec les valeurs des constantes cinétiques et thermodynamiques optimisées à l'aide de DigiElch.

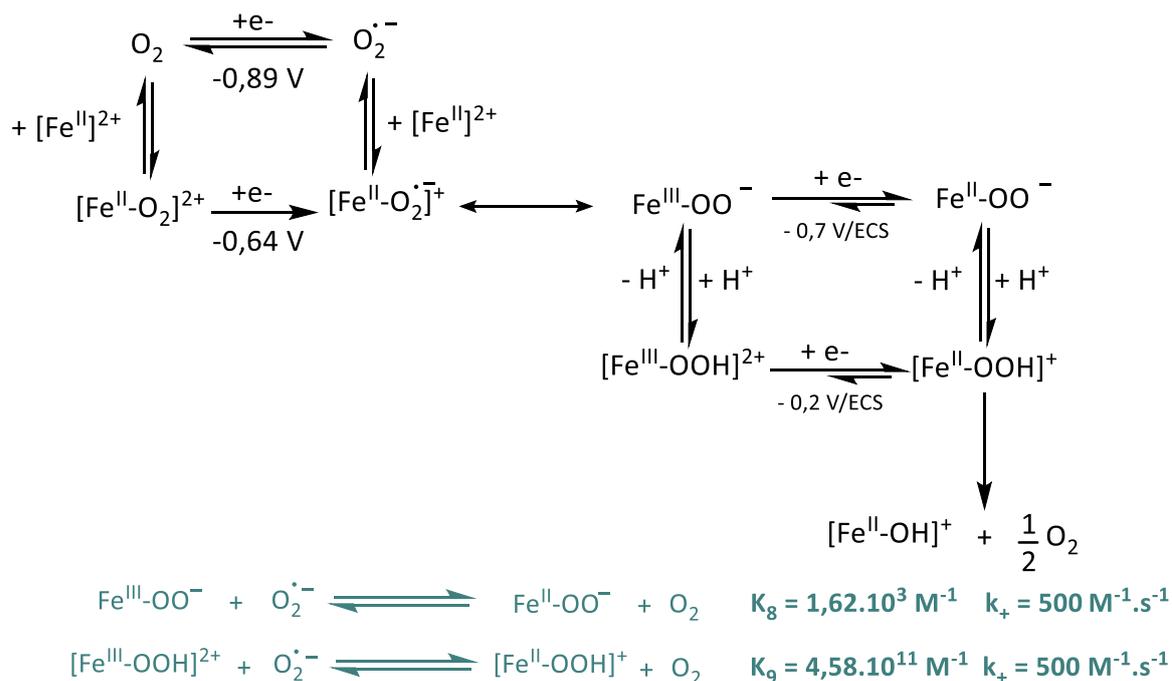


Figure III.23 : Schéma du mécanisme n°4 (cf tableaux D.4 en annexe D).

Sur la figure III.24 ci-dessous, le CV simulé basé sur le mécanisme n°4 a été superposé au CV simulé du mécanisme n°3 et au CV expérimental.

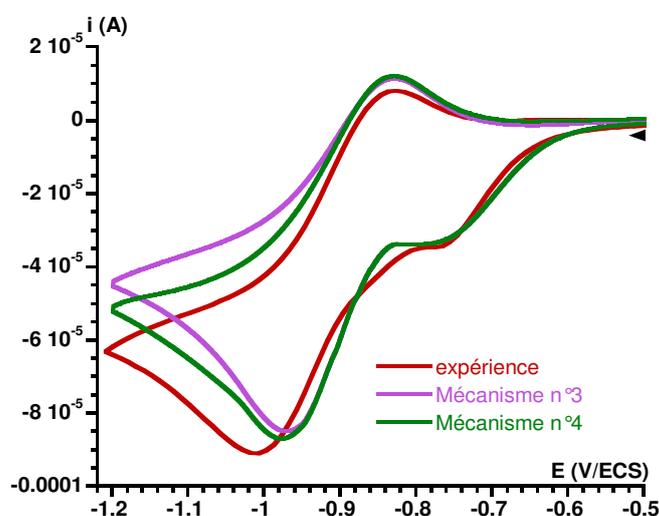


Figure III.24 : CV simulés à l'aide du mécanisme n°3 et du mécanisme n°4. En rouge, CV expérimental du complexe Fe^{II} pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (1,6 mM), dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme le montre la figure III.24, ces deux nouvelles réactions ont permis d'améliorer de manière significative l'allure des CV simulés. Le superoxyde formé à l'électrode, diffusant environ vingt fois plus vite que les espèces du Fer, s'oxyde en O_2 après avoir réduit les espèces $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ au voisinage de l'électrode. Le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$ étant en équilibre acido-basique avec le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$, ce dernier se dismute ensuite instantanément pour libérer à nouveau du dioxygène, qui se réduit à son tour pour former $\text{O}_2^{\bullet -}$. Cette boucle catalytique se traduit par une augmentation de l'intensité cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, l'effet est observable à partir de $-0,95 \text{ V/ECS}$. La vague retour est également plus

« incurvée » lors de la ré-oxydation du superoxyde en O_2 , reproduisant plus fidèlement l'allure du CV expérimental.

D'après le profil de concentration de la **figure III.22**, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ au voisinage de l'électrode est faible. Sa contribution dans l'augmentation de l'intensité cathodique est moindre. Il est possible d'affirmer que le superoxyde réagit majoritairement avec le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ même si ce dernier possède un potentiel cathodique plus bas que le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$.

A l'aide des simulations, couplées à des preuves expérimentales, un mécanisme a pu être validé pour l'activation réductrice du dioxygène par le complexe Fe^{II} . Ce dernier a subi un grand nombre de modifications, il est également nécessaire de vérifier si le mécanisme proposé pour la réduction n'est pas en contradiction avec les CV expérimentaux enregistrés lors du retour en oxydation.

3. Etude du retour de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ et proposition d'un mécanisme global

Dans l'optique de développer des systèmes catalytiques, il est indispensable de sonder le complexe afin d'identifier quelles modifications il a pu subir au retour de l'activation réductrice du dioxygène.

Sur la **figure III.25** sont présentés deux CV expérimentaux de la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ du complexe Fe^{II} : le CV rouge a été enregistré au retour de l'activation réductrice du dioxygène, l'acquisition du CV noir a démarré directement en oxydation.

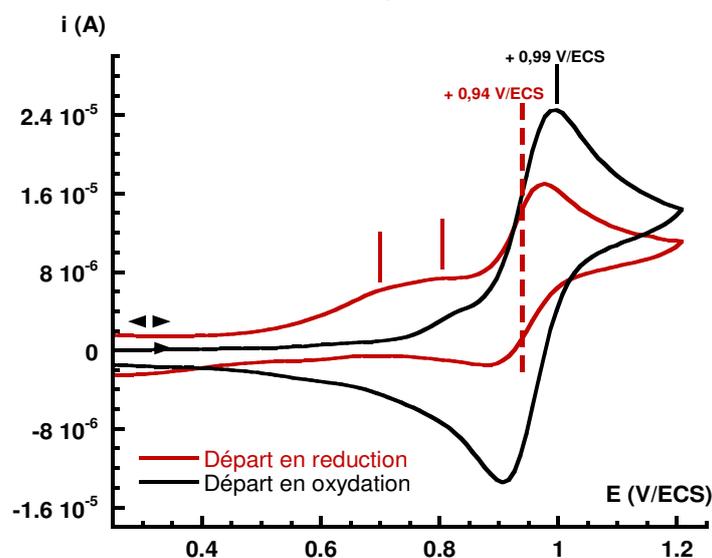


Figure III.25 : En rouge, CV du complexe Fe^{II} au retour de l'activation réductrice du dioxygène, en noir, CV du complexe en oxydation, pour un rapport équimolaire $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ (1,6 mM) dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Une différence d'intensité anodique et cathodique notable est observée sur les voltampérogrammes pour la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Sur le CV rouge, la quantité de Fe^{II} présente à l'électrode à $+0,99 \text{ V/ECS}$ est moins importante que sur le CV noir. Au retour de l'activation réductrice du dioxygène, de nouvelles espèces apparaissent également sous une vague large entre $+0,6$ et $+0,8 \text{ V/ECS}$. Pour ces valeurs de potentiels, il peut s'agir des vagues d'oxydoréduction des couples $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ des espèces $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{OH})]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{OH}_2)]^{2+}$ déterminées précédemment au **chapitre II**. Cette proposition est en accord avec le **mécanisme n°4** pour lequel $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ est l'espèce finale. Il reste cependant à

déterminer si les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ sont indépendantes ou peuvent être en équilibre entre elles.

3.1. Equilibres $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ / $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ / $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$

Le **mécanisme n°4** a permis de mettre en évidence la formation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ provenant de la dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. D'après le mécanisme proposé, après réaction du Fe^{II} avec O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$, le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ reste l'espèce majoritaire à l'électrode. Ainsi, sur le CV rouge de la **figure III.25**, seule la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ devrait être observée, ce qui n'est pas le cas. Il reste donc à déterminer la provenance de ces différentes espèces et savoir si le Fe^{II} diffuse de la solution vers l'électrode ou bien s'il provient d'un équilibre chimique à partir du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$.

A l'aide des profils de concentration basés sur le **mécanisme n°4**, il est possible de déterminer si le complexe de Fe^{II} rediffuse à l'électrode au retour de l'activation réductrice du dioxygène. Pour cela, le potentiel a été fixé à +0,94 V/ECS. Il correspond au potentiel E° du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ (cf **figure III.25**), les résultats des simulations sont présentés sur la **figure III.26**.

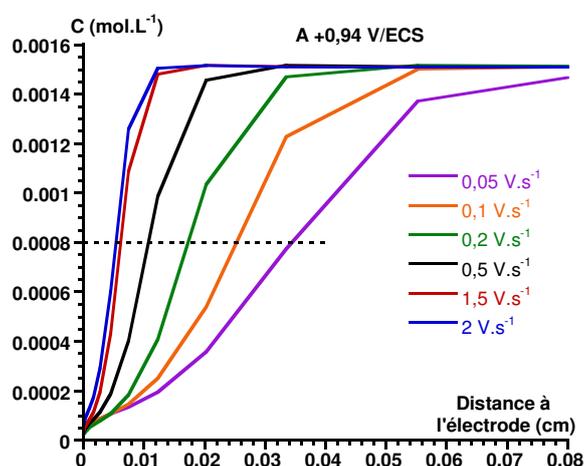


Figure III.26 : Profils de concentration du complexe Fe^{II} à +0,94 V/ECS, au retour de l'activation réductrice du dioxygène, pour différentes vitesses de balayage, en fonction de la distance à l'électrode.

Sur la **figure III.26**, pour un potentiel de +0,94 V/ECS, au retour de l'activation réductrice du dioxygène, la concentration en complexe Fe^{II} est pratiquement nulle à l'électrode, et cela pour différentes vitesses de balayage. Les profils de concentration basés sur le **mécanisme n°4** sont en contradiction avec le CV rouge de la **figure III.25** car à +0,94 V/ECS, la concentration en Fe^{II} à l'électrode devrait être égale à la moitié de sa concentration totale.⁷

Ces résultats permettent d'affirmer que le complexe Fe^{II} n'a pas le temps de diffuser de la solution vers l'électrode au retour de l'activation du dioxygène et cela pour différentes vitesses de balayage. La vague redox du complexe Fe^{II} observée est donc issue de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ par substitution du ligand exogène par l'acétonitrile.

La largeur et la forme des vagues anodiques associées aux processus $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ (**figure III.25**) indiquent la présence de plusieurs complexes, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$, en équilibre acido-basique et/ou chimique les uns avec les autres. Ces équilibres sont représentés sur la **figure III.27**.

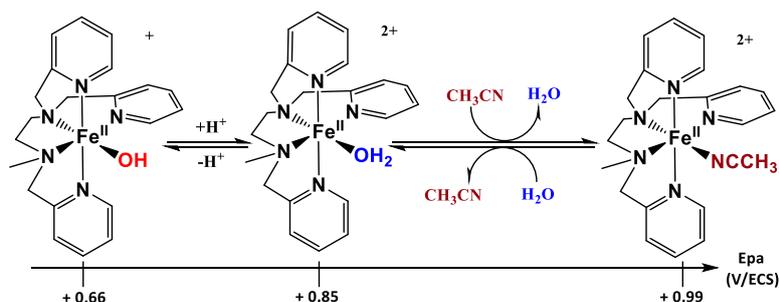


Figure III.27 : Equilibres chimiques proposés pour expliquer la régénération du complexe Fe^{II} dans la couche de diffusion, au retour de l'activation réductrice du dioxygène.

Le ligand *hydroxo* peut être protoné afin de former un ligand *aqua*, beaucoup plus labile, qui peut être ensuite en équilibre avec l'acétonitrile. Ce type d'équilibre entre deux ligands exogènes de type *aqua* et *acétonitrile* a déjà été proposé dans la littérature par l'équipe de L. Que.⁸

Il est donc nécessaire d'inclure ces équilibres dans le mécanisme afin de reproduire les CV expérimentaux pour le retour de l'activation du dioxygène. En revanche, pour limiter le nombre de paramètres dans les simulations, les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ seront volontairement confondues par la suite et désignées dans les simulations sous la forme globale $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ (couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$). Il est à noter que le logiciel DigiElch impose la valeur du potentiel du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ à $E^\circ = 0,81 \text{ V/ECS}$. (cf **tableaux D.5** en **annexe D**). Cette valeur de E° a été imposée car elle est dépendante des autres potentiels rentrés préalablement et des différents équilibres des schémas carrés impliquant les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$.

Il est important de préciser que le mécanisme proposé tient compte de toutes les réactions alors que celui rentré dans le logiciel est phénoménologique et ne représente pas la totalité des différents processus se produisant à l'électrode. L'ensemble des équilibres chimiques et électrochimiques rentrés dans le logiciel ainsi que les constantes correspondantes figurent dans les **tableaux D.5** en **annexe D**.

Le nouveau mécanisme proposé (**mécanisme n°5**) est présenté sur la **figure III.28**, les espèces qui n'ont pas été caractérisées y figurent en rouge.

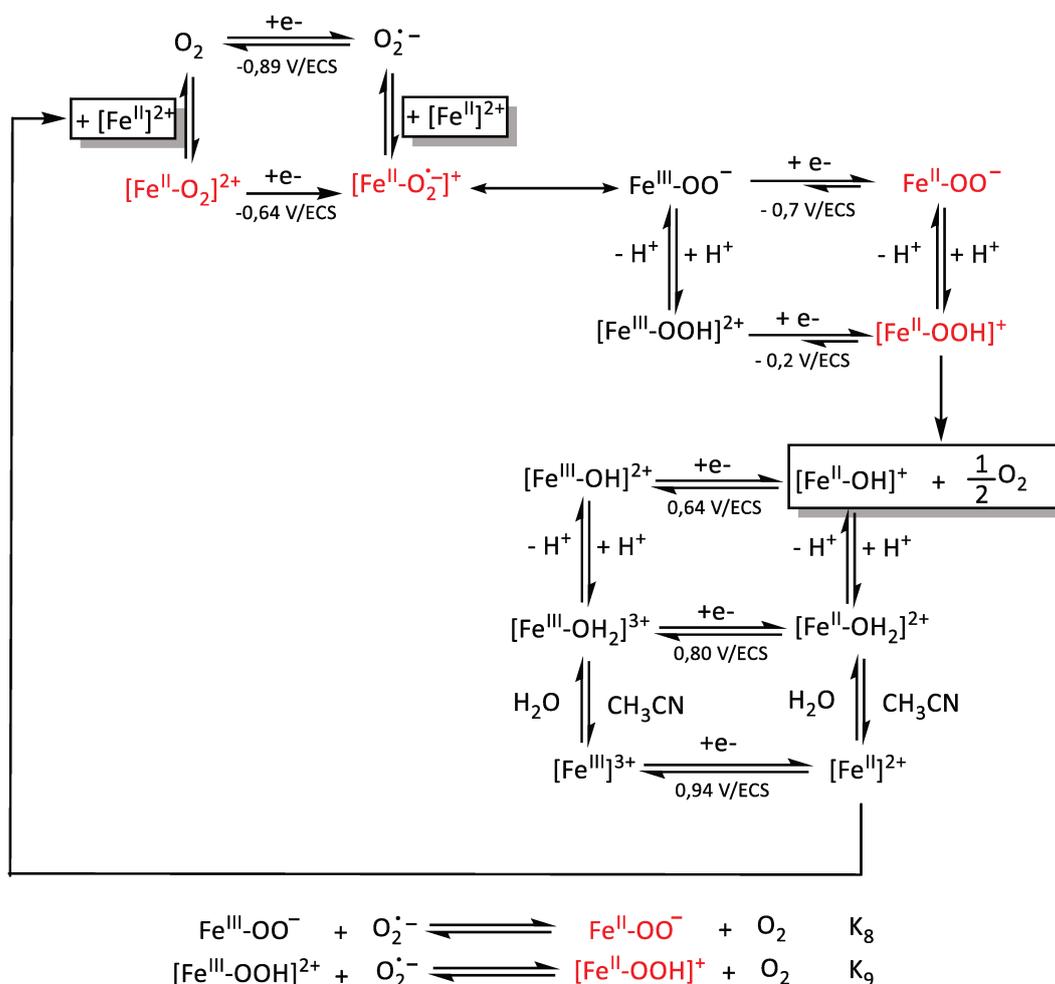


Figure III.28 : Schéma du mécanisme n°5 (cf tableaux D.5 en annexe D)

Les simulations basées sur les équilibres chimiques et électrochimiques des **tableaux D.5** sont présentées sur la **figure III.29** ci-dessous.

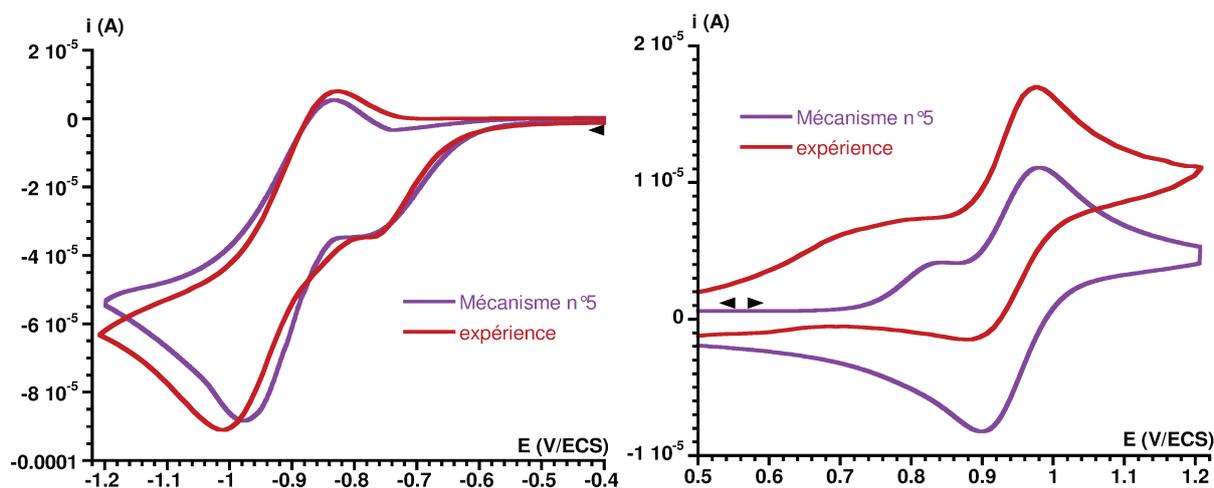


Figure III.29 : CV simulé basé sur le **mécanisme n°5** (violet) superposé au CV expérimental (rouge) du complexe Fe^{II} pour un rapport équimolaire $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ à 1,6 mM enregistrés dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les simulations reproduisent convenablement l'allure des CV expérimentaux, en réduction pour l'activation réductrice du dioxygène mais aussi pour le retour en oxydation avec la régénération du

complexe. L'intensité des vagues anodiques des espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_{(2)}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ est bien reproduite malgré l'absence des équilibres acido-basiques des couples $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2$. L'absence des courants anodiques correspondants est visible aux alentours de 0,6 V/ECS sur les CV simulés.

Ce mécanisme, établi sur un nombre important de faits expérimentaux, reproduit de manière très satisfaisante l'allure des CV enregistrés. Cependant, sa validation nécessite de le confronter à des expériences enregistrées dans des conditions variables.

3.2. Validation du mécanisme

3.2.1. Variation du rapport stœchiométrique $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$

Les CV expérimentaux et simulés ont été comparés jusqu'à présent pour une seule concentration en complexe à 1,6 mM, avec une vitesse de balayage à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Il est nécessaire de vérifier si les allures des CV simulés pour différents rapports $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ sont comparables aux CV expérimentaux correspondants. Cette méthode permet de vérifier si les équilibres chimiques et électrochimiques proposés au **mécanisme n°5** et les valeurs de constantes associées sont crédibles ou non.

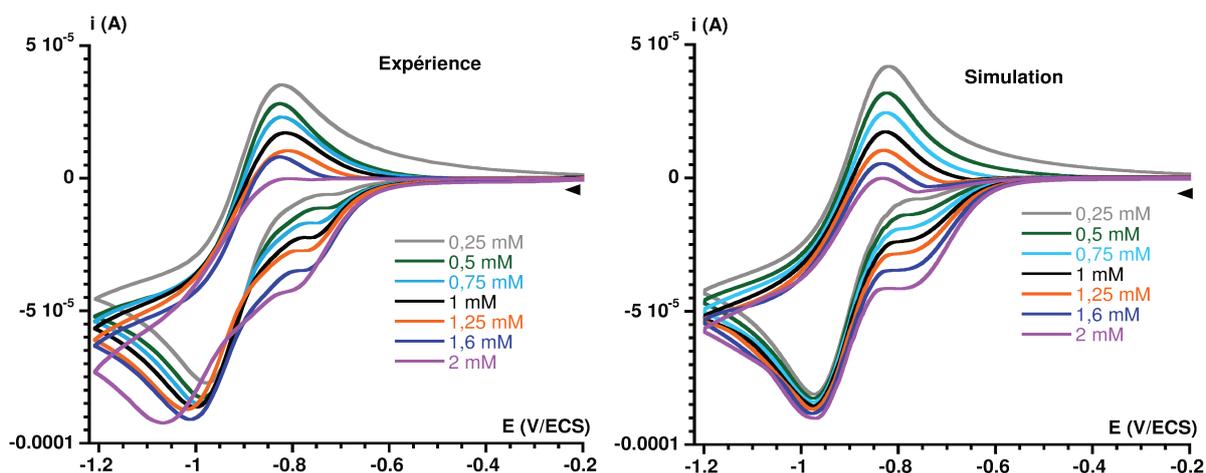
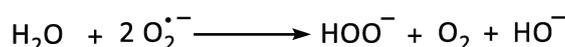


Figure III.30 : A gauche, CV expérimentaux pour différents rapports stœchiométriques $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (6,4 ; 3,2 ; 2,1 ; 1,6 ; 0,8) avec $[\text{O}_2] = 1,6 \text{ mM}$ dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ pour une vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. A droite, CV simulés correspondants, basés sur le **mécanisme n°5**. Les CV sont enregistrés en réduction.

Les CV simulés reproduisent de manière satisfaisante l'allure et l'évolution de la prévalence mais aussi des vagues anodique et cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$.

Cependant, l'intensité de la vague anodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ est plus intense sur les CV simulés, ce qui signifie que les simulations surestiment la quantité de $\text{O}_2^{\bullet-}$ qui s'oxyde en O_2 lors du retour en oxydation. La réaction du superoxyde avec l'eau n'a pas été prise en compte afin de limiter le nombre de paramètres à simuler. Cette réaction correspond globalement à la dismutation de $\text{O}_2^{\bullet-}$ en eau oxygénée et O_2 .⁹



Prendre en compte cette réaction dans les simulations permettrait vraisemblablement d'augmenter l'intensité de la vague de réduction du dioxygène tout en diminuant celle de la vague anodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$, améliorant ainsi l'accord avec les CV expérimentaux.

Les CV expérimentaux enregistrés avec des quantités variables de Fe^{II} , au retour de l'activation réductrice du dioxygène, sont également comparés aux CV simulés sur la **figure III.31**.

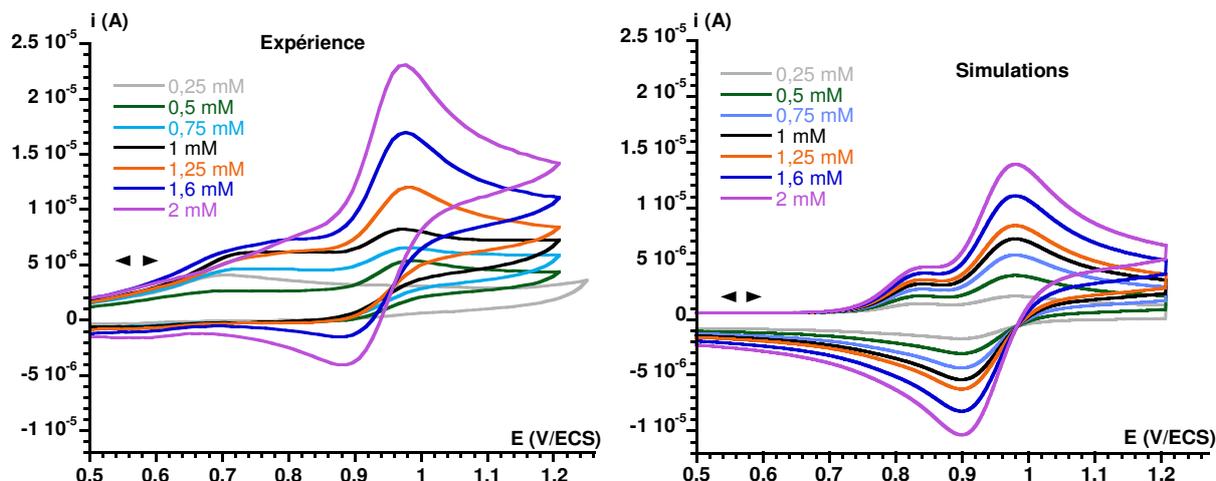


Figure III.31 : A gauche, CV expérimentaux pour différents rapports stœchiométriques $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (6,4 ; 3,2 ; 2,1 ; 1,6 ; 0,8) avec $[\text{O}_2] = 1,6 \text{ mM}$ dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$ pour une vitesse de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. A droite, CV simulés correspondants, basés sur le **mécanisme n°5**. Les CV sont enregistrés au retour de l'activation réductrice du dioxygène.

Expérimentalement et par simulation, l'intensité de la vague anodique à $+0,99 \text{ V/ECS}$ du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ augmente lors des ajouts croissants de Fe^{II} . Lorsque le complexe est en excès par rapport au dioxygène, l'intensité de la vague du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ est maximale, elle semble également plus réversible. Sur l'ensemble des CV, son intensité reste plus intense que sur les simulations.

Sur les CV expérimentaux, une perte de réversibilité de la vague de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$ en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ indique qu'une petite partie du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$ générée n'est pas réduite en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$. Cet effet est davantage visible pour de faibles concentrations en Fe^{II} . Ceci peut être attribué à un mécanisme EC, provoquant la transformation du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3$ généré à l'électrode, en espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ et/ou $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(OH)}_2$.

Si l'allure globale des processus anodiques est bien reproduite par les simulations, les vagues cathodiques peinent à reproduire les équilibres chimiques se produisant entre espèces Fe^{III} .

Le couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ n'a pas été considéré dans les simulations. Malgré cela, l'intensité de la vague anodique des espèces en équilibre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ est reproduite de manière satisfaisante. Un potentiel standard d'oxydoréduction à $+0,81 \text{ V/ECS}$ pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ a été imposé par le logiciel, de par la présence de schémas carrés. Au retour de l'activation du dioxygène, sur le CV expérimental gris (**Figure III.31**), enregistré pour une concentration totale en Fe^{II} de $0,25 \text{ mM}$, l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ semble majoritaire à l'électrode par rapport au $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$. Cet effet s'inverse ensuite pour des concentrations plus importantes en Fe^{II} . Cette évolution est également observée sur les simulations.

Le **mécanisme n°5** reproduit donc fidèlement les phénomènes expérimentaux relatifs à l'activation réductrice du dioxygène ainsi que ceux impliquant les espèces qui en résultent. Le **mécanisme n°5** est donc validé pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ variable.

3.2.2. Variation de la vitesse de balayage

La concentration en Fe^{II} a ensuite été fixée à 1,6 mM pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ et la vitesse de balayage a été modifiée. Les résultats sont présentés sur la **figure III.32**. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les équilibres chimiques sont défavorisés au profit des réactions électrochimiques, généralement beaucoup plus rapides. Cette méthode permet ainsi de vérifier si les équilibres chimiques et électrochimiques proposés dans les simulations restent valables en augmentant ou diminuant le flux d'électrons fourni au système $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2$.

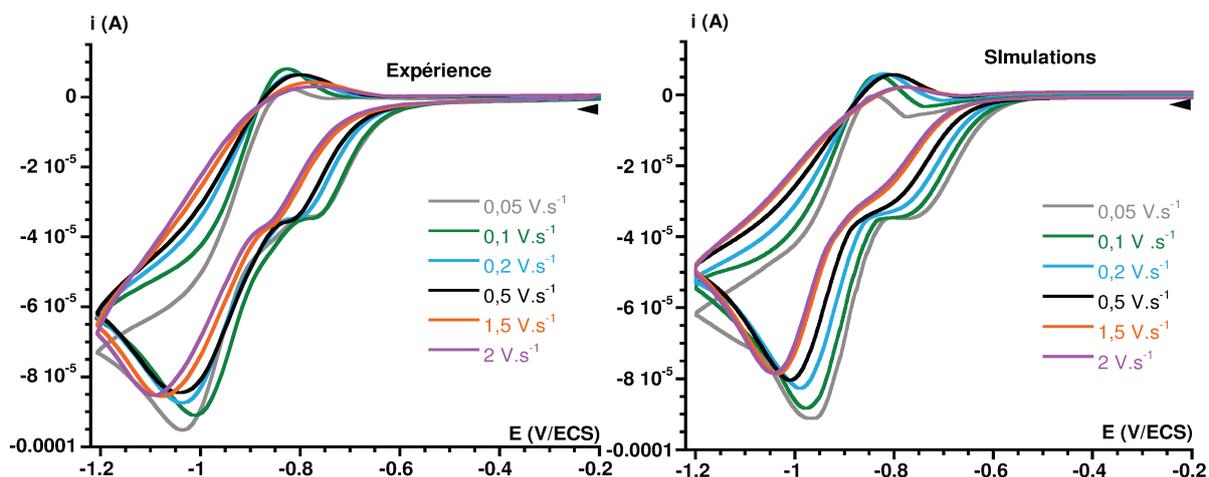


Figure III.32 : A gauche, CV expérimentaux du complexe Fe^{II} , enregistrés à vitesses de balayage variables et normalisés par rapport à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$, dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$. A droite, CV simulés correspondants, basés sur le **mécanisme n°5**.

Sur les CV expérimentaux de la **figure III.32**, une modification significative de la pré vague est observée lorsque la vitesse de balayage augmente. La pré vague devient moins marquée, elle se décale vers des potentiels plus négatifs et perd en intensité. Le Fe^{II} peut réagir à la fois avec le dioxygène et le superoxyde mais l'augmentation de la vitesse de balayage privilégie la réaction chimique la plus rapide qui est celle entre le Fe^{II} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ d'après les constantes proposées au **mécanisme n°5**.

La vague cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ perd en intensité lorsque la vitesse augmente. Enfin, au balayage retour, la vague d'oxydation du superoxyde en dioxygène devient également plus arrondie avec un potentiel de pic anodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ qui se décale vers les potentiels plus positifs. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les équilibres chimiques générant du dioxygène ont moins le temps de s'établir et la quantité de dioxygène à l'électrode sera moins importante. Inversement, une vitesse de balayage faible à $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, permet d'accumuler davantage d'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à l'électrode, la pré vague et la vague cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ deviennent plus intense.

Toutes ces tendances observées sur les CV expérimentaux, tant au niveau de la pré vague que pour la vague redox du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ sont très bien reproduites par les simulations.

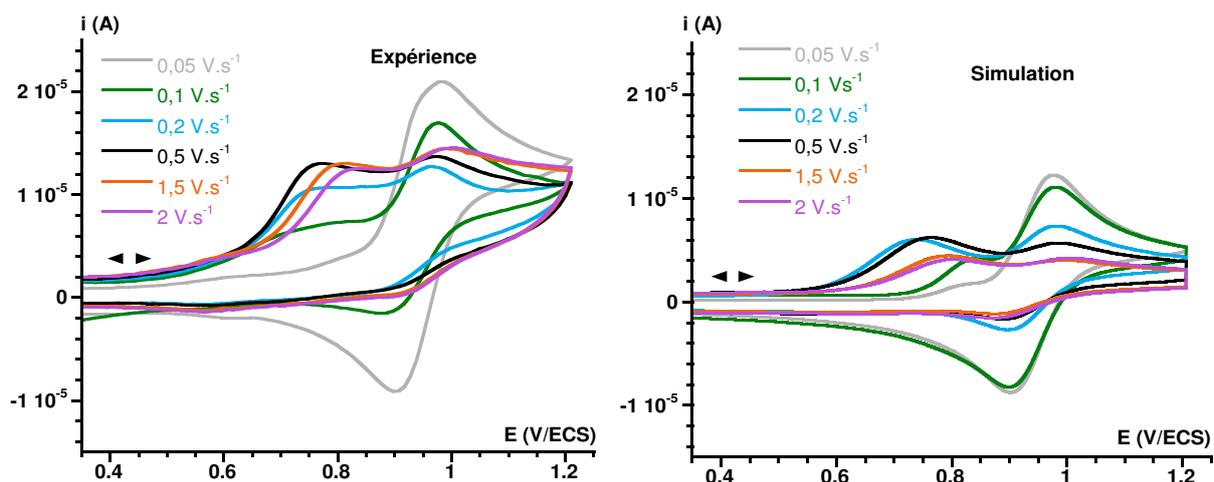


Figure III.33 : A gauche, CV expérimentaux du complexe Fe^{II} enregistrés à vitesses de balayage variables et normalisés par rapport à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$, dans CH_3CN à $+20^\circ\text{C}$, au retour de l'activation réductrice du dioxygène. A droite, CV simulés correspondants, basés sur le **mécanisme n°5**.

Les CV enregistrés à potentiels positifs, au retour de l'activation du dioxygène, sont présentés sur la **figure III.33**. L'augmentation de la vitesse de balayage ne modifie pas de manière monotone l'intensité des vagues anodiques des espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$. Pour de faibles vitesses, le complexe Fe^{II} semble majoritaire à l'électrode, la vague anodique large des espèces en équilibre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ aux alentours de $+0,78 \text{ V/ECS}$ est très faible en intensité. Pour des vitesses plus élevées, une diminution progressive de l'intensité de la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ est observée. Par ailleurs, une augmentation de l'intensité vers $0,7 \text{ V/ECS}$ est observée jusqu'à une vitesse de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$. Pour de plus hautes vitesses, cette vague anodique se décale vers des potentiels plus positifs avec une perte d'intensité anodique.

Sur les CV simulés, lorsque la vitesse de balayage augmente, la diminution progressive de la vague anodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ à $\approx 0,95 \text{ V/ECS}$ est bien reproduite. L'évolution non monotone à plus bas potentiels (vague large $\approx 0,78 \text{ V/ECS}$) est aussi reproduite de manière satisfaisante, avec une augmentation de l'intensité jusqu'à une vitesse de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$. Il s'ensuit un déplacement vers des potentiels plus positifs, accompagné d'une baisse de l'intensité anodique.

Pour faciliter l'analyse des CV expérimentaux de la **figure III.33**, le profil de concentration de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ a été enregistré pour différentes vitesses de balayage au potentiel de $+0,78 \text{ V/ECS}$ en se basant sur le mécanisme n°4 (Figure III.23). Ce mécanisme propose la formation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ par dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ mais sans prendre en compte les équilibres chimiques entre les différents complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$. Les résultats sont présentés sur la **figure III.34**.

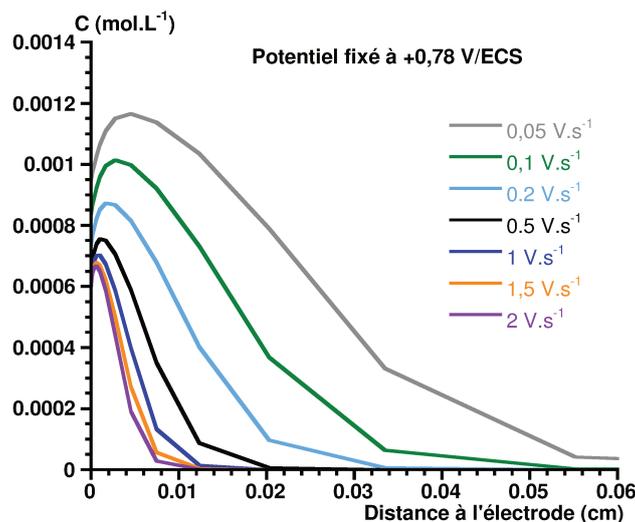


Figure III.34 : Profils de concentration de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ en fonction de la distance à l'électrode, en se basant sur le **mécanisme n°4**. Le potentiel est fixé à +0,78 V/ECS au retour de l'activation réductrice du dioxygène, pour différentes vitesses de balayage.

Au retour de l'activation réductrice du dioxygène, à +0,78 V/ECS, la **figure III.34** montre que la concentration à l'électrode de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ est plus importante pour de faibles vitesses de balayage. Cette observation indique qu'une quantité plus importante de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ se dismute pour former plus de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ à faible vitesse.

Cette observation semble contradictoire avec les CV de la **figure III.33**, qui montrent que pour de faibles vitesses, la vague anodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_{(2)}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_{(2)}$ diminue en intensité jusqu'à disparaître pour une vitesse de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cela met en évidence qu'il faut considérer la présence des équilibres entre les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$, qui vont consommer le $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$. Ces équilibres auront plus le temps de s'établir à faibles vitesses, ces derniers étant favorisés dans le sens de la formation du complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ ($[\text{CH}_3\text{CN}] = 19,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ces équilibres ont pu être confirmés grâce aux simulations. Il existe donc une compétition entre la quantité d'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ formée et la vitesse de balayage qui module l'équilibre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ lors des réactions d'oxydation successives, au retour de l'activation réductrice du dioxygène.

Le **mécanisme n°5** est donc valable pour différentes concentrations en Fe^{II} et pour différentes vitesses de balayage.

3.2.3. Etude du retour en oxydation pour différentes valeurs de potentiels sondés en réduction

Pour influencer les différents équilibres chimiques et électrochimiques proposés au **mécanisme n°5**, des CV ont été enregistrés en s'arrêtant à différents potentiels lors de l'activation réductrice du dioxygène. En fonction du potentiel atteint, l'allure des CV au retour est modifiée, les résultats sont présentés sur la **figure III.35**.

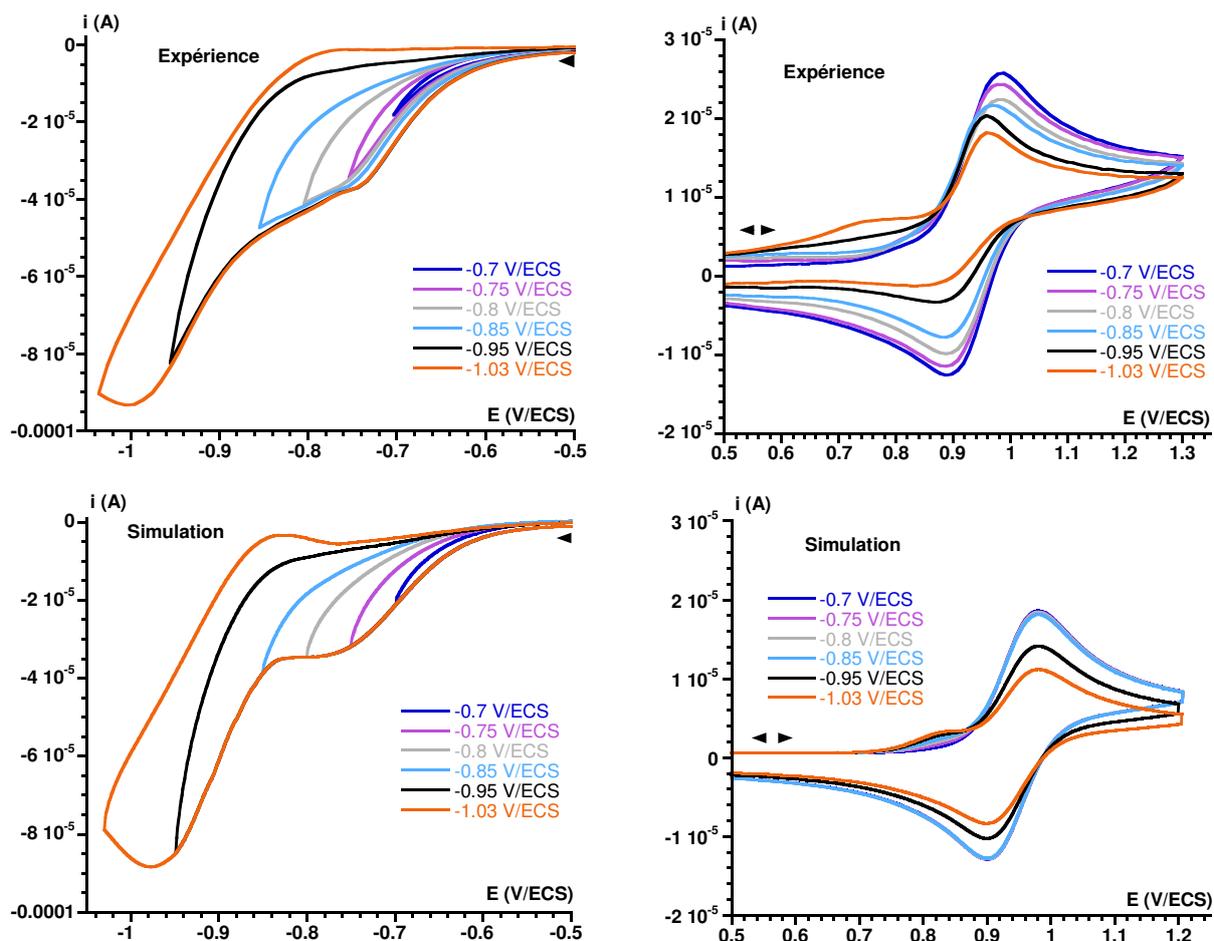


Figure III.35 : CV expérimentaux et simulés (basés sur le **mécanisme n°5**) de l'activation réductrice du dioxygène, enregistrés en réduction pour différentes valeurs de potentiels. Les CV expérimentaux ont été enregistrés dans CH_3CN super sec à $+20^\circ\text{C}$, avec une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($1,6 \text{ mM}$).

Sans dépasser la pré vague, pour des potentiels en réduction jusqu'à $-0,85 \text{ V/ECS}$, les vagues anodiques des espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ n'apparaissent pas de manière très significative lors du retour en oxydation. Pour des potentiels plus négatifs, ces deux espèces s'accumulent clairement à l'électrode et leurs vagues anodiques augmentent en intensité pour des potentiels compris entre $+0,6$ et $+0,8 \text{ V/ECS}$. Plus le potentiel est négatif et plus l'intensité anodique de ces deux espèces est importante au retour en oxydation, ce qui implique de manière attendue, une diminution de l'intensité de la vague du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ à $+0,99 \text{ V/ECS}$ sur la partie anodique et cathodique.

Ces observations, lors du retour en oxydation, mettent en évidence que la baisse d'intensité de la vague du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ et l'augmentation de la quantité de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ reliées à la dismutation de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$, dépendent essentiellement de la quantité de superoxyde généré à l'électrode. La valeur de K_2 est 17 000 fois plus grande que celle de K_1 (**Figure III.7**), le complexe Fe^{II} est beaucoup plus réactif vis-à-vis du superoxyde qu'avec le dioxygène. La quantité de $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ généré à partir de $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{\text{II}}$ semble donc plus importante que par réduction de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$.

Cet effet s'observe clairement sur les CV expérimentaux et simulés de la **figure III.35**. Dès que le superoxyde est généré à l'électrode, après la pré vague, ce dernier va immédiatement réagir avec le Fe^{II} et les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ qui en résultent s'accumulent à l'électrode. Les CV expérimentaux

sont correctement reproduits en s'arrêtant à différents potentiels en réduction lors de l'activation réductrice du dioxygène. Cela permet de confirmer une fois de plus la validité du **mécanisme n°5**. Ces expériences permettent par ailleurs de donner une idée de la réactivité respective du Fe^{II} avec le dioxygène et le superoxyde.

3.2.4. Interaction du complexe Fe^{II} avec le couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$

Le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence la réaction prépondérante du Fe^{II} avec le superoxyde. Il est donc intéressant de se demander, une fois le **mécanisme n°5** abouti, si le dioxygène joue un rôle significatif par rapport au superoxyde. Pour cela, les réactions entre les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2^{\bullet-}$ présentes dans le schéma carré initial du **mécanisme n°5** (Figure III.5) ont été négligées indépendamment. Les simulations obtenues sont présentées sur la figure III.36, elles sont superposées au CV simulé avec le **mécanisme n°5** complet.

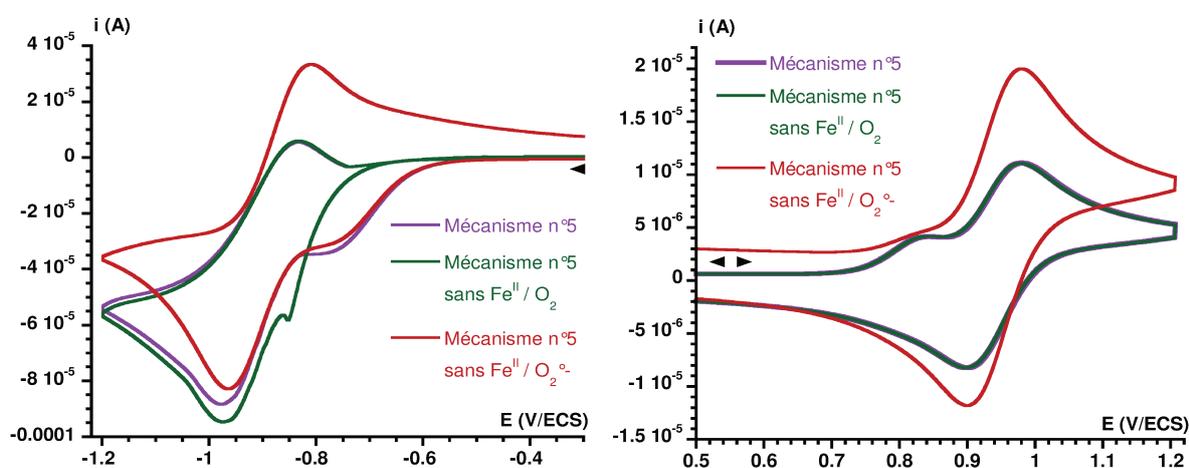


Figure III.36 : CV simulés enregistrés en réduction pour une concentration équimolaire en Fe^{II} et en O_2 à 1,6 mM. En violet, CV simulé basé sur le **mécanisme n°5**. Les CV simulés basés sur le **mécanisme n°5** sans interaction $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ et sans interaction $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2^{\bullet-}$ sont respectivement vert et rouge.

En supprimant l'interaction entre le Fe^{II} et le dioxygène (CV vert), la pré vague disparaît. Un pic cathodique très fin et proche de la vague de réduction du dioxygène apparaît à -0,85 V/ECS, il pourrait être attribué à la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^{\bullet-}$ formé par réaction directe entre Fe^{II} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ généré à l'électrode. Par rapport au CV du **mécanisme n°5** (en violet), la vague cathodique du dioxygène est légèrement plus intense. En revanche, l'intensité de la vague anodique du dioxygène et l'intensité des vagues au retour de l'activation du dioxygène ne sont pas modifiées par rapport au CV du mécanisme global.

Lorsque la réaction du Fe^{II} avec le superoxyde n'est pas prise en compte (CV rouge), la pré vague est très peu modifiée et la vague redox du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ est quasi réversible. Au retour de l'activation du dioxygène, très peu de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ est présent à l'électrode et l'intensité de la vague du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NCCH}_3/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ est supérieure à celle du CV du **mécanisme n°5**.

Ces simulations ont permis de confirmer qu'il était nécessaire de considérer simultanément les interactions $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2^{\bullet-}$, lors de l'activation réductrice du dioxygène. Malgré la forte affinité du complexe Fe^{II} pour $\text{O}_2^{\bullet-}$, le rôle primordial du dioxygène pour la reproduction de la pré vague est démontré.

3.2.5. Influence du potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ et du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ sur la pré vague

a) Variation du potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$

Le paragraphe précédent a permis de mettre en avant la contribution essentielle de la réduction du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ pour reproduire l'intensité anodique de la pré vague. Les CV simulés de la **figure III.37** sont basées sur le **mécanisme n°5** mais pour différentes valeurs de potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. Les autres valeurs de potentiel n'ont pas été modifiées.

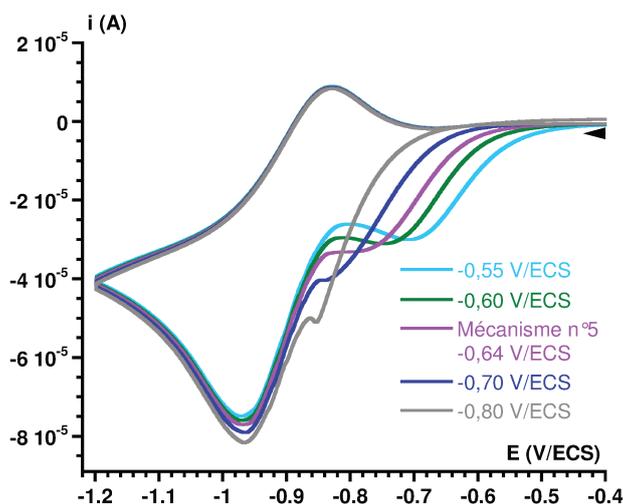


Figure III.37 : CV simulés basés sur le **mécanisme n°5** en modifiant la valeur du potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. Les CV sont enregistrés en réduction pour une concentration en Fe^{II} de 1,6 mM.

Les simulations de la **figure III.37** montrent que la position de la pré vague est dépendante de la valeur du potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. Lorsque la valeur du potentiel de réduction de l'adduit augmente, la pré vague s'éloigne de la vague redox du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$. Pour des valeurs de potentiels plus négatives (CV gris), l'allure du CV simulé devient similaire à celui de la **figure III.36**, dans le cas où la réaction $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$ n'avait pas été prise en compte. A ce potentiel, la thermodynamique privilégie encore la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ par rapport à celle du dioxygène en superoxyde mais la cinétique l'emporte et favorise la réaction entre le Fe^{II} et $\text{O}_2^{\bullet-}$.

La valeur du potentiel cathodique de cette espèce est donc extrêmement importante car elle module la position de la pré vague.

b) Variation du potentiel de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

Le **mécanisme n°5** proposé précédemment inclut la formation de l'espèce binucléaire de Fe^{III} à double pont peroxy identifiée au **chapitre II**. Cet intermédiaire possède un potentiel cathodique déterminé à -0,7 V/ECS. Au **chapitre II**, trois intermédiaires de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-peroxy}$ ont été caractérisés, leurs potentiels cathodiques sont rappelés sur l'échelle de potentiels de la **figure III.38**.

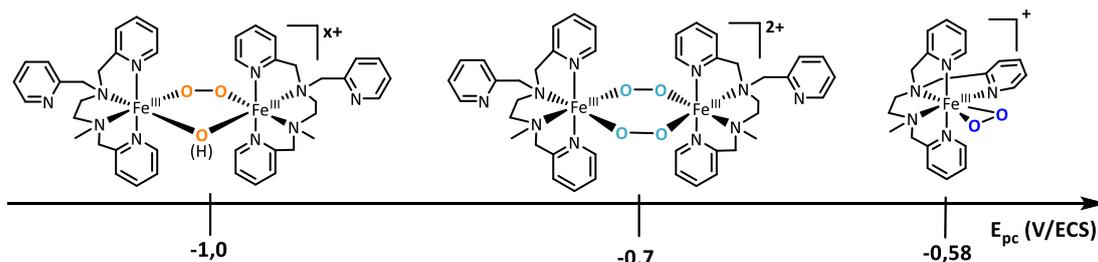


Figure III.38 : Echelle de potentiels cathodiques des différents intermédiaires de type Fe^{III} -peroxo déterminés au chapitre II.

Afin de déterminer l'influence de la valeur du potentiel du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ impliqué dans le **mécanisme n°5**, les trois potentiels cathodiques ci-dessus ont été utilisés indépendamment dans les simulations basées sur le **mécanisme n°5**, tout en fixant la valeur du potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à $-0,64$ V/ECS. Les CV simulés obtenus sont présentés sur la **figure III.38** ci-dessous.

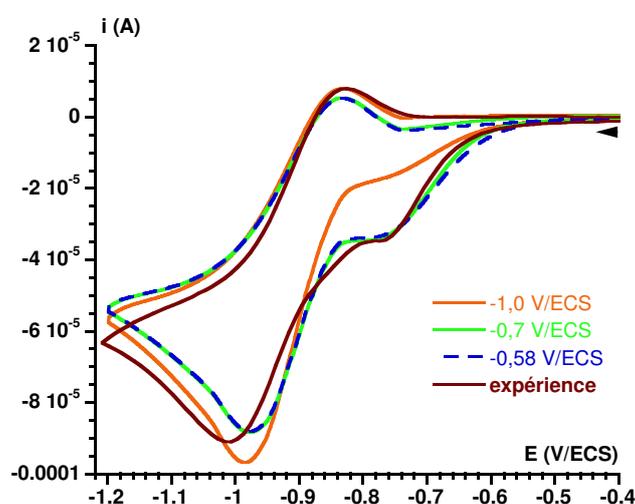


Figure III.39 : CV simulés basés sur le **mécanisme n°5** en modifiant la valeur du potentiel de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$. Les CV sont enregistrés en réduction pour une concentration en Fe^{II} de $1,6$ mM.

En fixant le potentiel de réduction de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à -1 V/ECS, l'allure du CV simulé est modifiée (**Figure III.39**). Le CV simulé orange possède ainsi une prévalence moins intense que le CV expérimental, son intensité cathodique provient exclusivement de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. En effet, la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ se produit à -1 V/ECS, impliquant une circulation supplémentaire d'électrons qui se superpose au courant cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$. Ce résultat permet ainsi d'exclure le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire orange du **mécanisme n°5**.

En fixant à présent le potentiel de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à $-0,58$ V/ECS ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(}\eta^2\text{-O}_2\text{)}$), l'allure du CV simulé bleu reste quasi-identique à celui du CV vert. Ce résultat est attendu car même si le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ se réduit plus facilement que l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ ($E^\circ = -0,64$ V/ECS), le processus d'activation du dioxygène est enclenché par la réduction de l'adduit, la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ ne peut se produire qu'à partir de cet événement.

Ces simulations ont permis de valider la présence de l'intermédiaire binucléaire Fe^{III} à double pont peroxo dans le **mécanisme n°5**. En revanche, la présence de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(}\eta^2\text{-O}_2\text{)}$ dans le mécanisme n'est pas exclue pour autant, il est possible que cet intermédiaire se forme et soit impliqué dans un équilibre monomère/dimère avec l'espèce binucléaire à double pont peroxo (cf chapitre II). Par soucis de simplification, seule l'espèce binucléaire se réduisant à $-0,7$ V/ECS, sera considérée lors des simulations.

Les CV simulés permettent également de conclure que la position de la prévalgue dépend à la fois des potentiels de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ et de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$. Celui de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ impose cependant une valeur limite de potentiel à laquelle la prévalgue est observée. Il peut être assimilé au potentiel d'activation du dioxygène par le complexe Fe^{II} .

3.2.6. Analyse du CV de la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à l'aide des profils de concentration à l'électrode de -0,2 à -1,2 V/ECS

L'étude des profils de concentration permet d'effectuer une analyse plus précise sur la contribution respective des chemins CE ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2$) et EC ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{O}_2^{\cdot-}$) en fonction du potentiel balayé en réduction. Elle permet également d'identifier les valeurs de potentiel pour lesquels les intermédiaires réactionnels du Fe^{II} sont générés à l'électrode et s'accumulent.

Les profils de concentration des espèces intervenant lors de l'activation réductrice du dioxygène (avec une concentration à l'électrode non nulle) ont été tracés en fonction du potentiel balayé. Ces profils ont été superposés au CV expérimental du complexe Fe^{II} enregistré en réduction. Les résultats sont présentés sur la **figure III.40**, ils sont comparés à l'évolution de la concentration en O_2 et $\text{O}_2^{\cdot-}$ en absence de métal.

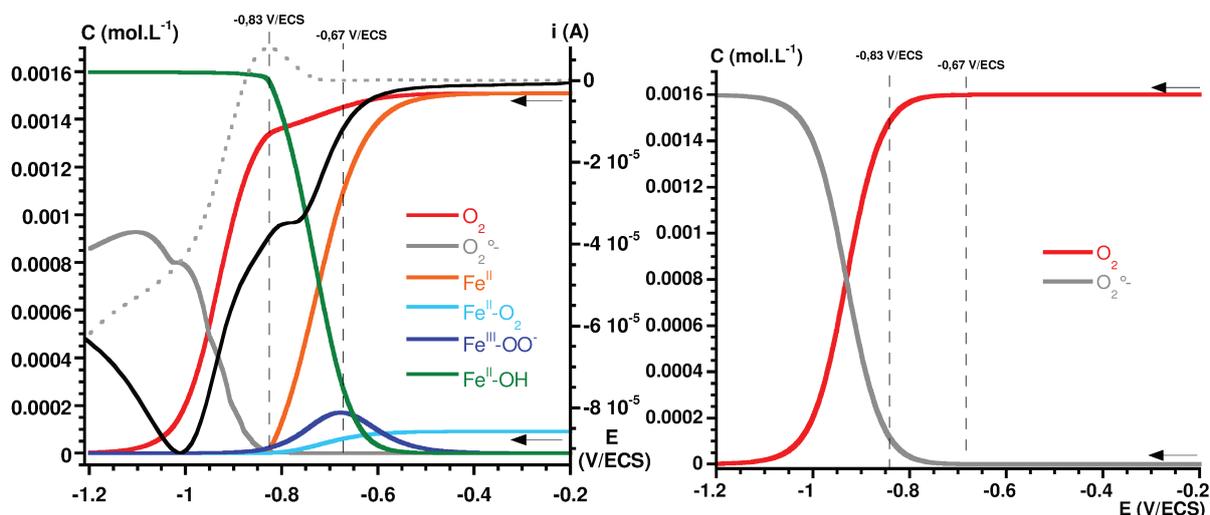


Figure III.40 : Profils de concentration, basés sur le **mécanisme n°5**, des espèces à l'électrode en fonction du potentiel, lors de l'activation réductrice du dioxygène, pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ à 1,6 mM avec une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En noir figure le CV expérimental du complexe Fe^{II} enregistré dans les mêmes conditions. A droite sont présentés les profils de concentration du O_2 et du $\text{O}_2^{\cdot-}$ en absence de Fe^{II} .

En absence de complexe, O_2 commence à se réduire à $-0,75 \text{ V/ECS}$ pour former $\text{O}_2^{\cdot-}$. En présence de Fe^{II} , la concentration en O_2 commence à diminuer à $-0,6 \text{ V/ECS}$, en même temps que celle du Fe^{II} et du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. Parallèlement, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ augmente et atteint un maximum à $-0,67 \text{ V/ECS}$. Il est intéressant de noter que la production directe de $\text{O}_2^{\cdot-}$ à l'électrode est nulle à ce potentiel. Par conséquent, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ observé provient bien du chemin CE correspondant à l'activation de O_2 par le Fe^{II} .

Pour des potentiels inférieurs à $-0,67 \text{ V/ECS}$, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ diminue à l'électrode et la concentration en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}$ augmente fortement ; reflétant la réaction de dismutation du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$. Ce dernier provient de la réduction spontanée du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à ce potentiel, dont la concentration est trop faible pour être représentée sur cette figure. Il est donc envisageable que la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$ soit

également couplée avec un transfert de proton (Mécanisme de type *Proton Coupled Electron Transfert* (PCET)).

Par ailleurs, le $\text{O}_2^{\bullet-}$ est produit directement à l'électrode à partir de $-0,75$ V/ECS et va réagir très rapidement avec le Fe^{II} . Ces simulations permettent d'identifier la gamme de potentiel pour laquelle l'activation de O_2 par le complexe Fe^{II} est prédominante.

3.2.7. Profils de concentrations des espèces oxydantes au voisinage de l'électrode

L'objectif étant de réaliser de la catalyse électro-assistée, le principal problème rencontré concerne la réduction immédiate des intermédiaires oxydants lorsqu'ils sont générés à l'électrode. Les profils de concentrations de la **figure III.40** concernent les espèces présentes à l'électrode. Ils ont permis d'avoir une vue d'ensemble du comportement électrochimique de chaque espèce lors de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe Fe^{II} . En revanche, il est nécessaire de s'intéresser à la concentration des intermédiaires oxydants présents au voisinage de l'électrode afin de déterminer la gamme idéale de potentiel pour laquelle le substrat pourrait réagir avec l'espèce oxydante sans qu'elle ne se réduise.

Le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est l'intermédiaire oxydant qui semble s'accumuler le plus à l'électrode lors de l'activation réductrice du dioxygène, au détriment du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ qui ne peut exister à des valeurs de potentiel aussi négatives ($E_{\text{pc}} = -0,2$ V.s⁻¹). L'objectif est de réussir à déterminer grâce aux simulations, une plage de potentiel pour laquelle le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ puisse s'accumuler le plus possible, au voisinage de l'électrode, dans une gamme de potentiels où le superoxyde est absent. Pour cela, les profils de concentration du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et du superoxyde ont été enregistrés en fonction de la distance à l'électrode, pour différentes valeurs de potentiels comprises entre $-0,4$ et $-1,2$ V/ECS. Les résultats sont présentés sur la **figure III.41**.

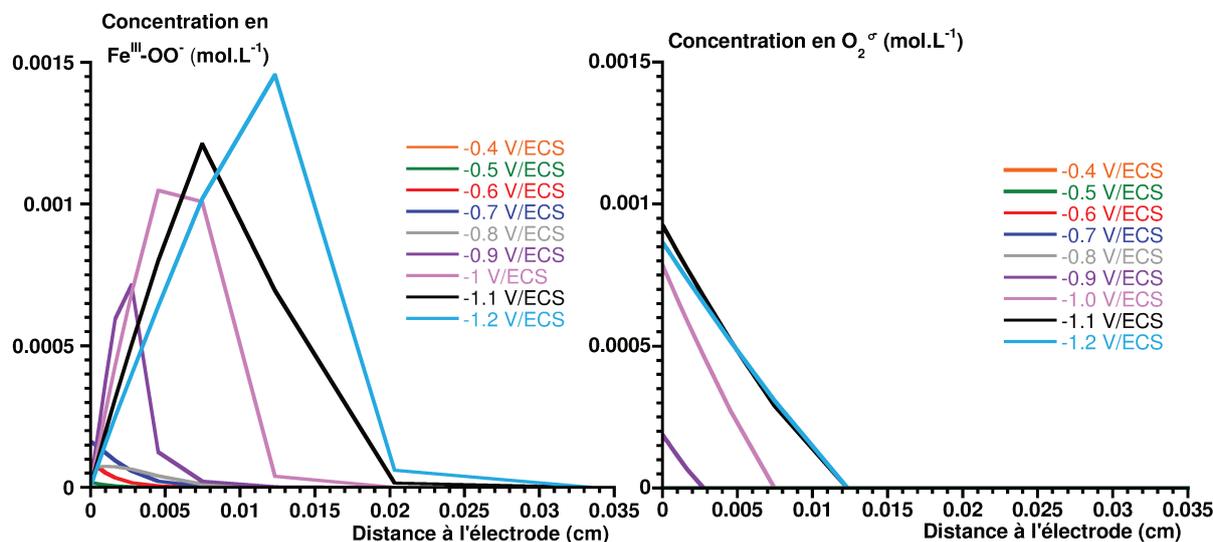


Figure III.41 : Profils de concentration du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ (à gauche) et du $\text{O}_2^{\bullet-}$ (à droite) en fonction de la distance à l'électrode. Simulations basées sur le **mécanisme n°5** pour un rapport équimolaire $\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ à $1,6$ mM avec une vitesse de balayage de $0,1$ V.s⁻¹ en réduction.

Les profils de concentration de la **figure III.41** indiquent qu'à partir de $-0,9$ V/ECS jusqu'à $-1,2$ V/ECS, le superoxyde est généré à l'électrode et s'accumule à son voisinage. Pour cette même gamme de potentiels, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ devient importante au voisinage de l'électrode. De $-0,7$ à $-0,5$ V/ECS, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ varie de $0,16$ à $0,016$ mM sur une épaisseur de couche de diffusion de $0,008$ cm (**Figure III.41**). Cet intervalle de potentiels semble approprié pour la catalyse électro-

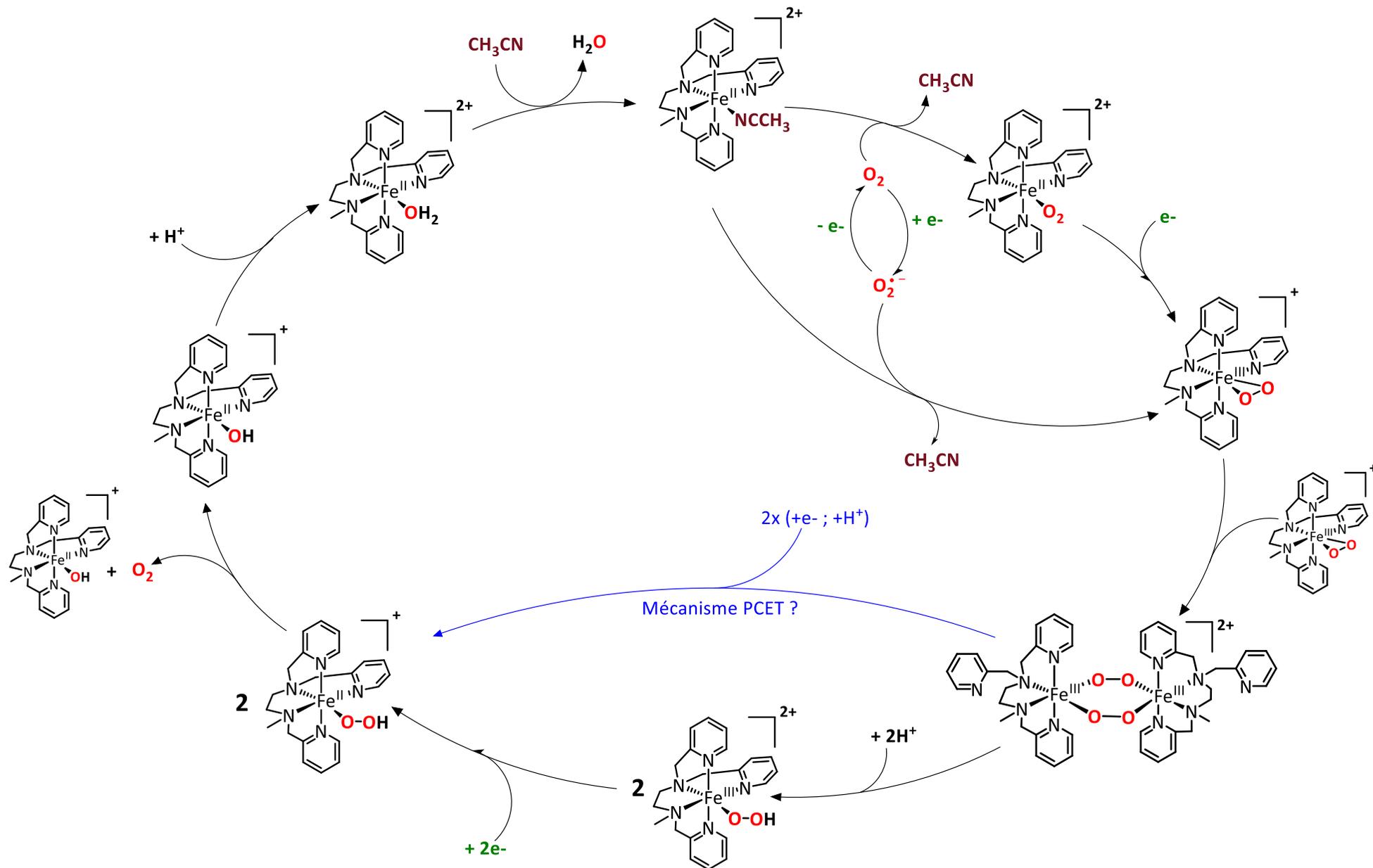


Figure III.43 : Mécanisme simplifié de l'activation réductrice du dioxygène réalisée par le complexe $[Fe^{II}(mL_5^2)]^{2+}$ en l'absence de substrat.

Références du Chapitre III

1. J. M. Achord; C. L. Hussey. Determination of Dissolved Oxygen in Nonaqueous Electrochemical Solvents. *Anal. Chem.* **1980**, *52* (3), 601–602.
2. N. Ségaud; E. Anxolabéhère-Mallart; K. Sénéchal-David; L. Acosta-Rueda; M. Robert; F. Banse. Electrochemical Study of a Nonheme Fe(II) Complex in the Presence of Dioxygen. Insights into the Reductive Activation of O_2 at Fe(II) Centers. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 639–647.
3. R. Beringer; J. G. Castle. Microwave Magnetic Resonance Spectrum of Oxygen. *Phys. Rev.* **1951**, *81* (1), 82–88.
4. N. G. Connelly; W. E. Geiger. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (2), 877–910.
5. W. R. Hagen. *Biomolecular EPR Spectroscopy*, **2014**.
6. M. P. Hendrich; P. G. Debrunner. Integer-Spin Electron Paramagnetic Resonance of Iron Proteins. *Biophys. J.* **1989**, *56* (3), 489–506.
7. N. Elgrishi; K. J. Rountree; B. D. McCarthy; E. S. Rountree; T. T. Eisenhart; J. L. Dempsey. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206.
8. M. J. Collins; K. Ray; L. Que. Electrochemical Generation of a Nonheme Oxoiron(IV) Complex. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (20), 8009–8011.
9. T. R. Felthouse. Catalytic Oxidative Cleavage of Vicinal Diols and Related Oxidations by Ruthenium Pyrochlore Oxides: New Catalysts for Low-Temperature Oxidations with Molecular Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (24), 7566–7568.
10. J. J. Braymer; K. P. O'Neill; J. U. Rohde; M. H. Lim. The Reaction of a High-Valent Nonheme Oxoiron(IV) Intermediate with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (22), 5376–5380.
11. J. Chen; A. Draksharapu; D. Angelone; D. Unjaroen; S. K. Padamati; R. Hage; M. Swart; C. Duboc; W. R. Browne. H_2O_2 Oxidation by $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ Intermediates and Its Effect on Catalytic Efficiency. *ACS Catal.* **2018**, 9665–9674.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Le projet de cette thèse était d'étudier la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ avec le dioxygène en présence d'électrons, dans le but de réaliser de la catalyse d'oxydation électro-assistée. Les électrons ont été fournis par une électrode, une source propre qui ne génère aucun sous-produit risquant d'interférer avec le système étudié. L'utilisation d'une électrode a présenté un double avantage, elle a servi de réactif en fournissant les électrons nécessaires à l'activation du dioxygène mais elle a également permis de recueillir les informations mécanistiques du système étudié. L'ensemble de l'étude a ainsi permis d'aboutir à un mécanisme global de l'activation réductrice du dioxygène impliquant le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ libre en solution, c'est-à-dire, sans substrat.

Ce travail a débuté par la synthèse et la caractérisation des différents intermédiaires du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$. Parmi les espèces étudiées, deux nouveaux intermédiaires binucléaires de type Fe^{III} -peroxo ont pu être identifiés. Cependant, des caractérisations spectroscopiques complémentaires (Mössbauer, Raman, EXAFS et XANES) sont nécessaires afin de pouvoir valider complètement leurs structures respectives. Il sera également intéressant d'effectuer des tests en catalyse avec ces composés afin de déterminer leurs pouvoirs oxydants.

L'étude par voltampérométrie cyclique des différentes espèces issues du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ réalisée au **chapitre II** a permis de collecter un grand nombre de données cinétiques et thermodynamiques de ces espèces pouvant intervenir dans le mécanisme. Ces données ont permis de faciliter et d'optimiser grandement les simulations réalisées au **chapitre III**.

Dans le **chapitre III**, à l'aide du logiciel de simulation DigiElch, un mécanisme général de l'activation réductrice du dioxygène à l'aide du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ libre en solution a pu être déterminé. Du **mécanisme n°1** au **mécanisme n°5**, chaque équilibre chimique ou électrochimique proposé a pu être simulé et validé avec l'appui de preuves expérimentales.

Une des étapes clés du mécanisme est la rupture de la liaison O-O, qui a pu être confirmée expérimentalement et à l'aide des simulations. Il s'agit d'une étape très importante dans les mécanismes catalytiques des systèmes naturels puisqu'elle permet la génération d'intermédiaires à haut degré d'oxydation, responsables de l'oxydation de petites molécules.

Les simulations sont d'une aide précieuse pour la compréhension d'un mécanisme réactionnel, elles permettent également, grâce aux profils de concentration, de déterminer la nature des intermédiaires pouvant s'accumuler à l'électrode, à son voisinage, et pour quelles valeurs de potentiels. Ces informations permettront d'optimiser les conditions expérimentales pour effectuer de la catalyse d'oxydation électro-assistée.

Cependant, plusieurs problèmes apparaissent pour l'utilisation de ce système en catalyse.

Premièrement, le mécanisme déterminé précédemment indique que l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\cdot$, généré après la réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ ($E_{\text{pc}} = -0,64 \text{ V/ECS}$) est instable à ce potentiel car sa protonation par les traces d'eau résiduelles conduit à la formation de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ qui se réduit spontanément ($E_{\text{pc}} = -0,2 \text{ V/ECS}$). En effet, une étape du mécanisme proposé est suspectée de faire intervenir un mécanisme de type PCET, ce qui exclue l'utilisation de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ comme espèce oxydante lors de la catalyse car cette espèce ne peut s'accumuler dans le milieu sans être réduite (**figure III.43**). La présence d'eau dans le milieu peut donc être un facteur limitant qu'il est

nécessaire de contrôler. Le mode opératoire utilisé pour la catalyse (choix des électrodes, système d'agitation) devra être ainsi optimisé pour empêcher l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ de se réduire à l'électrode tout en lui permettant de s'accumuler le plus possible dans le milieu afin de pouvoir réagir avec le substrat.

Ensuite, le potentiel de réduction de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ est trop proche de celui du dioxygène, ce qui risque de générer du superoxyde pouvant oxyder le substrat à la place du complexe lors de la catalyse électro-assistée. Pour résoudre ce problème, la solution la plus intuitive est l'utilisation d'un complexe qui formerait un adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ plus facilement réductible. L'objectif serait de modifier le ligand mL_5^2 en lui greffant des groupements attracteur afin d'appauvrir le Fe^{II} , ce qui le rendrait également plus acide au sens de Lewis. Cependant, ce problème est plus compliqué car il nécessite de considérer les deux formes mésomères de l'espèce issue de la réaction entre le Fe^{II} et O_2 , ces formes mésomères sont influencées par la nature des groupements présents sur le ligand comme le montre la **figure III.44**.

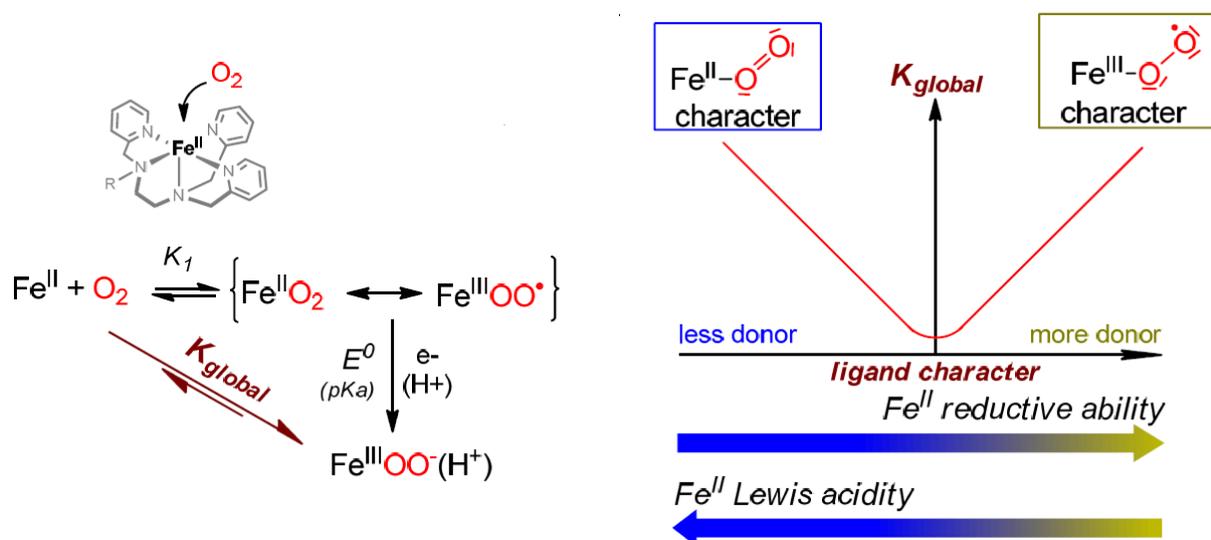


Figure III.44 : A gauche, réaction globale de l'activation du dioxygène par un complexe de Fe^{II} , à droite, influence de la nature du ligand sur la structure électronique de l'espèce issue de la réaction entre le complexe de Fe^{II} et O_2 .

Dans le cas d'un ligand possédant des groupements donneurs, un ligand riche en électrons va stabiliser davantage l'espèce issue de réaction du Fe^{II} et O_2 sous sa forme $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ (Fe^{III} -superoxo) alors qu'avec un ligand appauvri en électrons, la forme $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ sera stabilisée. Toute la difficulté réside donc dans la recherche d'un ligand permettant au centre Fe^{II} d'être suffisamment réducteur tout en étant un bon acide au sens de Lewis afin de capter plus facilement le dioxygène.

Dans le cas du ligand mL_5^2 , il serait donc intéressant d'ajouter des groupements donneurs (Me-O , Me , ...) sur les pyridines de façon à déplacer le potentiel de réduction de l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ vers des potentiels moins négatifs et ainsi favoriser la formation d'une espèce de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^\bullet$ (Fe^{III} -superoxo). Ces modifications concernent uniquement la première sphère de coordination.

Notre équipe de recherche s'intéresse à présent au développement de nouveaux ligands possédant des bras benzylamines ou encore des groupements *hydroxo* pouvant stabiliser l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ à l'aide de liaisons hydrogènes avec l'oxygène distal ou proximal du dioxygène (**Figure III.45**). L'utilisation de la seconde sphère de coordination peut s'avérer plus efficace car elle agit directement sur le dioxygène et non pas à travers les liaisons chimiques sous formes d'effets électroniques. Des premiers tests très concluants ont été réalisés au sein de l'équipe, ce nouvel axe de recherche semble donc très prometteur.

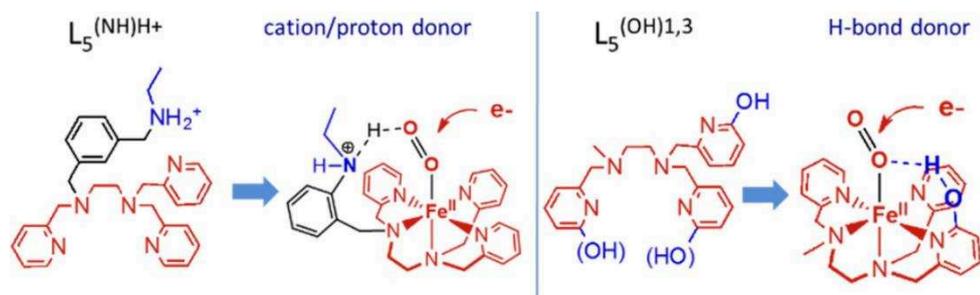


Figure III.45 : Stratégie adoptée pour utiliser la seconde sphère de coordination lors de l'activation du dioxygène par le Fe^{II} .

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse puissante lorsqu'elle est couplée à un logiciel de simulation. C'est une méthode qui possède également ses limites. En effet, elle est essentiellement sensible aux équilibres chimiques et électrochimiques prédominants et ne permet pas de déceler la présence des espèces possédant une durée de vie très courte. Il existe pour cela la voltampérométrie cyclique ultrarapide, cette technique électrochimique peut récolter des informations sur une échelle de temps proche de la nanoseconde avec des vitesses de balayage pouvant dépasser les $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. L'utilisation de cette technique permettrait de vérifier si le mécanisme proposé ne passe pas par d'autres étapes supplémentaires faisant intervenir des intermédiaires hautement instables.

De plus, il serait extrêmement intéressant de pouvoir caractériser les espèces formées à l'électrode de manière directe, sans passer par un logiciel de simulation. Il existe aujourd'hui un grand nombre de techniques spectroscopiques couplées à la voltampérométrie cyclique (EXAFS et XANES, RPE, RAMAN), ou encore la SECM (*Scanning electrochemical microscopy*) permettant d'obtenir des informations sur l'espèce formée à l'électrode en temps réel.

Annexe A - Synthèse et caractérisations
du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$

Annexe A - Synthèse et caractérisations du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$

La synthèse du ligand N-méthyl-N,N',N'-tris(2-pyridylméthyl)éthane-1,2-diamine (mL_5^2), a été mise au point pour la première fois en 1995 par l'équipe de Toflund¹, elle a ensuite été optimisée par C. Ribal². Le même mode opératoire a été utilisé pour la synthèse du ligand mL_5^2 , il ne sera pas détaillé ici.

1. Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$

L'équation bilan de la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (Fe^{II}) est représentée sur la **figure A.1** :

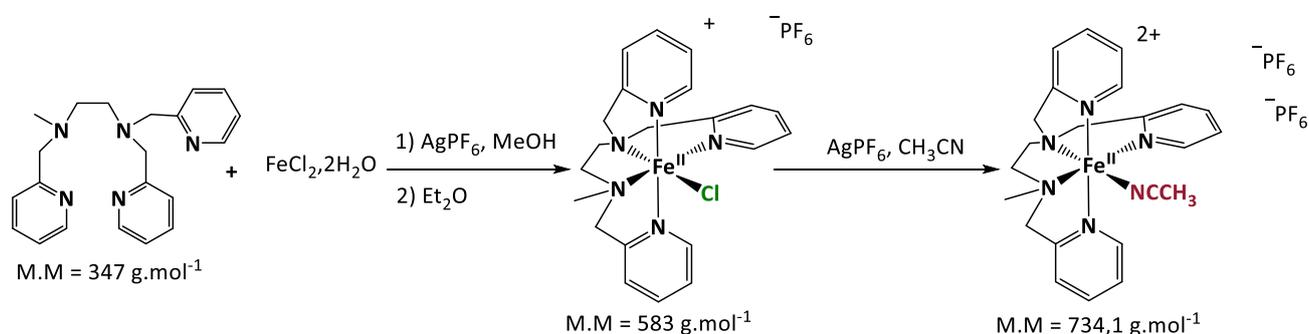


Figure A.1 : Schéma de l'équation bilan de la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ à partir du chlorure de Fe^{II} dihydraté.

La synthèse du complexe Fe^{II} est réalisée en deux étapes, la première étape est la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$, isolé sous forme de poudre. La deuxième étape est une réaction de substitution du ligand *chloro* par une molécule d'acétonitrile, à l'aide d' AgPF_6 . L'ensemble de la synthèse a été réalisée en Schlenk et sous atmosphère d'argon.

Dans un tube de Schlenk, 235 mg de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 eq) ont été dissous dans 20 mL de MeOH distillé, préalablement dégazé. Le sel de Fe^{II} en solution a ensuite été ajouté sur 512 mg de ligand mL_5^2 (1,05 eq) préalablement dissous dans 5 mL de MeOH distillé. La solution homogène obtenue prend immédiatement une teinte jaune. L'ensemble est agité sous flux d'argon pendant 2 heures. Ensuite, 370 mg d' AgPF_6 (1 eq.) dans le MeOH sont ajoutés. La solution devient trouble, indiquant la formation du sel d'argent AgCl insoluble dans le MeOH. Elle est agitée pendant 1 heure puis filtrée à l'aide d'un système de canule filtrante (papier filtre) afin d'éliminer le précipité d' AgCl . La solution est alors jaune et limpide. Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ en solution dans le MeOH est ensuite précipité à l'aide de 60 mL d'éther diéthylique. La poudre obtenue est de couleur jaune poussin, elle est lavée trois fois à l' Et_2O puis séchée à l'aide de la rampe à vide. Le rendement de la première étape est de 75 % (634 mg de complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$).

Pour la deuxième étape, la totalité du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ obtenu a été placé dans un Schlenk et dissout dans 20 mL de CH_3CN super sec. 301 mg d' AgPF_6 (1,1 eq.) ont ensuite été ajoutés. La solution change immédiatement d'aspect et de couleur pour passer d'un jaune limpide à un rouge foncé trouble. Le mélange est agité pendant deux heures puis concentré par évaporation du solvant sous la rampe à vide. La solution concentrée est placée au congélateur à -20°C pendant toute une nuit. Le lendemain, un précipité blanc s'est

formé sur les parois du Schlenk, le mélange est filtré à l'aide d'une canule filtrante. La solution est encore concentrée puis à nouveau placée au congélateur pendant toute une nuit. Le lendemain, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre à seringue en téflon de porosité 0,45 μm . Cette dernière filtration élimine les dernières traces d' AgPF_6 . Le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acétonitrile est ensuite précipité par addition d'éther diéthylique. Il est lavé trois fois à l'éther diéthylique. La poudre obtenue est ensuite séchée, elle est de couleur rouge brique, le rendement de la synthèse est de 86 %. (500 mg de complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$).

Malgré les précautions prises lors de la synthèse (solvants anhydres, atmosphère inerte,...) le complexe obtenu n'est toujours pas suffisamment pur. Il est donc nécessaire de le cristalliser par une méthode de diffusion liquide/liquide ou par diffusion vapeur. Le solvant utilisé est l'acétonitrile avec de l'éther diéthylique comme contre solvant. Après avoir engagé l'ensemble de la poudre obtenue pour la cristallisation, environ 220 mg de cristaux du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ sont obtenus.

Le rendement total de la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ est donc de 20%.

2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Un monocristal du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ a été analysé à l'aide d'un diffractomètre Bruker KAPPA X8 APPEX II à détecteur CCD. Les données cristallographiques ont été enregistrées à 100 K, la structure présentée sur la **figure A.2** a été résolue par Régis Guillot.

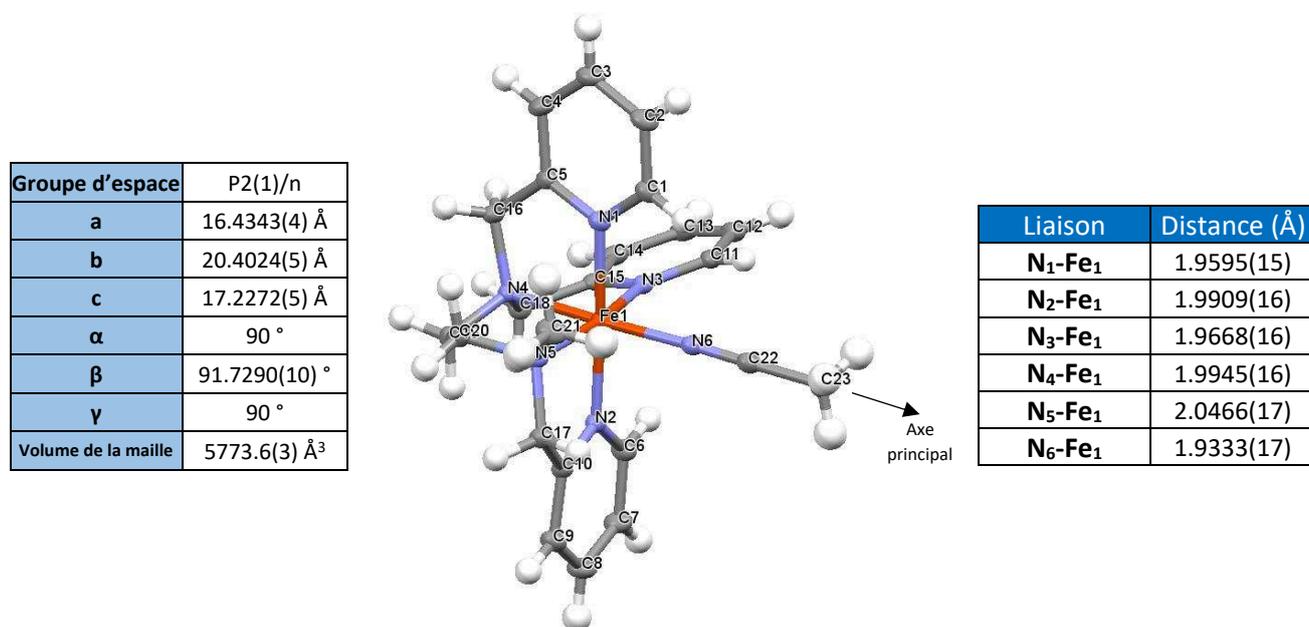


Figure A.2 : Structure de l'ion complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ résolue par diffraction des rayons X à 100 K.

Les distances mesurées entre le Fe^{II} et les atomes coordinaux du ligand indiquent que le complexe présente un caractère bas-spin, les distances $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N}$ étant inférieures à 2 Å.^{3,4} L'angle mesuré entre les atomes $\text{N}_4-\text{Fe}_1-\text{N}_6$ est l'angle le plus obtus (177,03(7)°), il permet donc de définir l'axe principal du complexe Fe^{II} , celui-ci passe par ces trois atomes, il est représenté sur la **figure A.2**.

3. Caractérisation par ESI-MS

Les cristaux du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ ont été dissous dans de l'acétonitrile super sec. La solution de complexe à 0,5 mM a ensuite été analysée par ESI-MS, les résultats sont présentés sur la **figure A.3**.

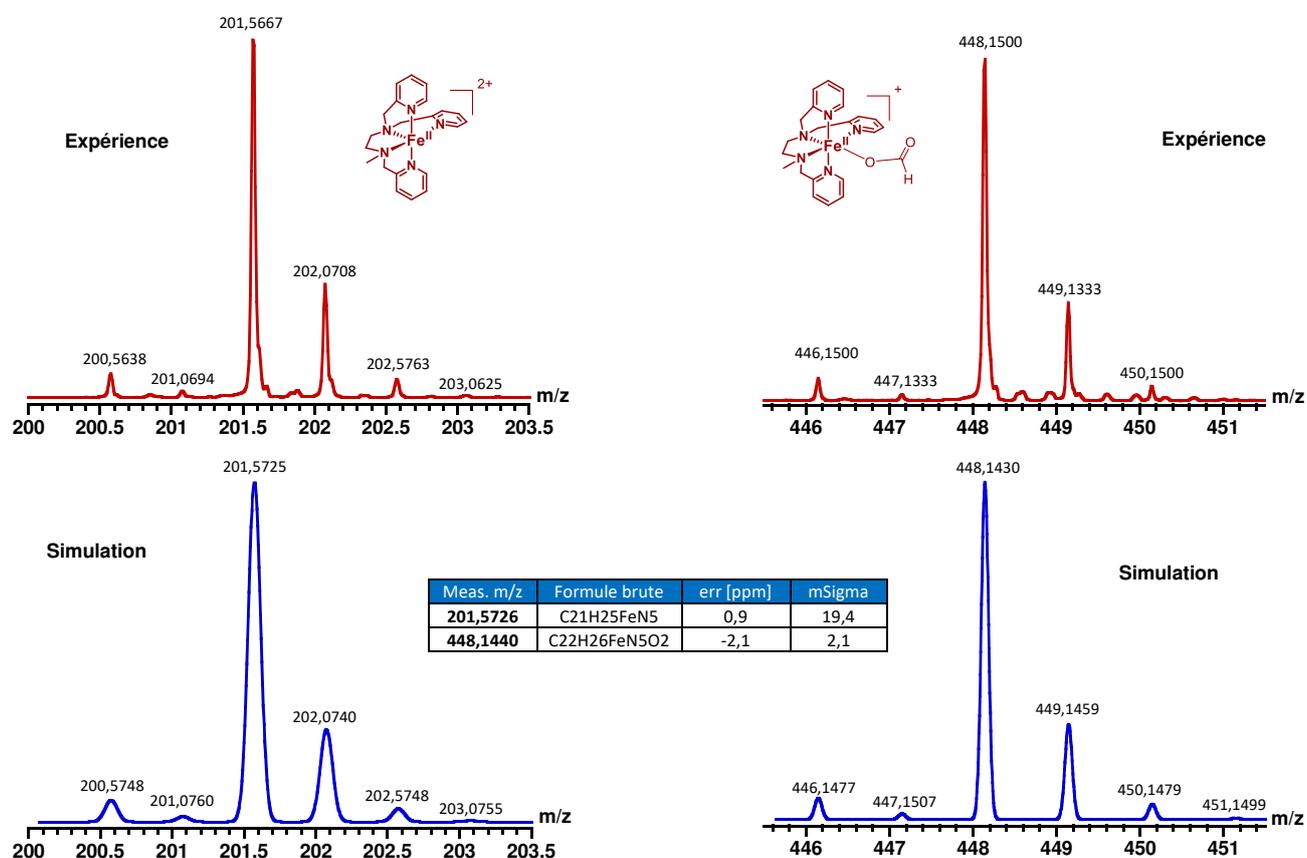


Figure A.3 : Spectres ESI-MS haute résolution du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ à 0,5 mM dans CH_3CN super sec, comparés aux spectres simulés correspondants.

Par spectrométrie de masse, deux pics m/z issus du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ont pu être identifiés, respectivement à $m/z = 201,567$ uma et $448,143$ uma. Leurs profils isotopiques sont superposables aux simulations. Malgré l'optimisation des conditions d'acquisition (diminution du voltage et/ou de la température lors de la formation du spray), il n'a pas été possible d'observer le pic correspondant au complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ lié à une molécule d'acétonitrile. Le pic centré à $448,143$ uma correspond à l'espèce $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{HCO}_2)]^+$, l'ion formiate provient du calibrant utilisé pour régler l'appareil (formiate de sodium). L'appareil utilisé pour les analyses est un spectromètre Bruker MicroTOF-Q possédant une source electrospray (ESI) et un analyseur quadripôle couplé à un temps de vol (Q-TOF). Les analyses ont été effectuées par Lysianne Champion et Tanya Inceglu du service de spectrométrie de masse de l'ICMMO.

4. Propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$

4.1. A l'état solide, analyse du complexe Fe^{II} par *Superconducting QUantum Interference Device* (SQUID)

Les mesures magnétiques du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ ont été réalisées par Eric Rivière avec un magnétomètre SQUID MPMS-5 de la marque Quantum Design, sur une plage de température allant de 10 à 300 K. Les résultats sont présentés sur la **figure A.4**.

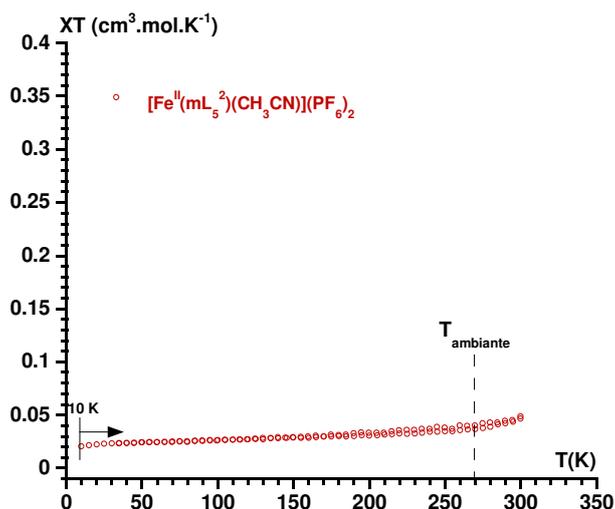


Figure A.4 : Mesures magnétiques effectuées sur la poudre du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ pour une plage de température comprise entre 10 et 300 K.

La courbe $\chi T=f(T)$ permet de confirmer le caractère bas-spin donc diamagnétique du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ sur toute la gamme de température, à l'état solide.

4.2. En solution, par Résonance magnétique Nucléaire (RMN) ^1H

Une solution du complexe Fe^{II} à 30 mM dans l'acétonitrile deutéré a été analysée par RMN à 300 MHz. La solution a été préparée sous argon, le tube RMN a été préalablement dégazé pour éviter toute trace de dioxygène. Le spectre RMN ^1H est présenté sur la **figure A.5**.

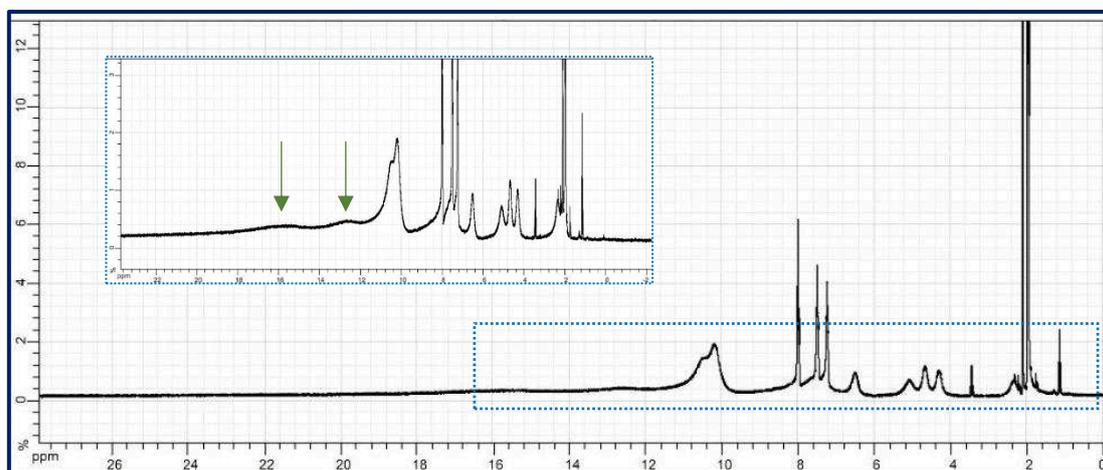


Figure A.5 : Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ à 30 mM dans l'acétonitrile deutéré à température ambiante.

Le spectre RMN ^1H de la **figure A.5** indique la présence de signaux larges sur la gamme de déplacements entre 0 et 10 ppm, reflétant la nature diamagnétique du complexe en solution. Certains de ces signaux sont relativement larges, suggérant un équilibre dynamique entre la molécule d'acétonitrile ligand et l'acétonitrile solvant. Des signaux larges et de faibles intensités sont également observés pour des valeurs de δ supérieures à 10 ppm, suggérant la présence d'une espèce paramagnétique en solution. Le complexe Fe^{II} est une espèce majoritairement diamagnétique mais qui est impliquée en solution, à température ambiante, dans un

équilibre avec sa forme haut-spin, labile et donc vraisemblablement responsable de la réactivité avec le dioxygène.

La formation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ est fortement défavorisée par l'état bas-spin majoritaire du complexe. L'application d'un potentiel va permettre de déplacer l'équilibre de la réaction du Fe^{II} et du O_2 dans le sens de la formation de l'adduit en réduisant ce dernier.

Références de l'annexe A

1. I. Bernal; I. M. Jensen; K. B. Jensen; C. J. McKenzie; H. Toftlund; J. P. Tuchagues. Iron(II) Complexes of Polydentate Aminopyridyl Ligands and an Exchangeable Sixth Ligand; Reactions with Peroxides. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, No. 22, 3667–3675.
2. C. Ribal. Complexes Du Fer Avec Des Ligands à Encombrement Variable, Modèles Synthétiques de Systèmes Naturels Impliqués Dans l'interaction Avec l'oxygène Moléculaire, Université Paris-Sud XI, 2008.
3. N. Ségaud; J. N. Rebilly; K. Sénéchal-David; R. Guillot; L. Billon; J. P. Baltaze; J. Farjon; O. Renaud; F. Banse. Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (2), 691–700.
4. K. Cheaib; C. Herrero; R. Guillot; F. Banse; J. P. Mahy; F. Avenier. Imidazolidine Ring Cleavage upon Complexation with First-Row Transition Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (33), 3884–3891.

Annexe B - Compléments sur la
synthèse et la caractérisation des
espèces oxydantes du complexe
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

Annexe B - Compléments sur la synthèse et la caractérisation des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

Cette annexe complète l'étude des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ par une présentation du mode opératoire utilisé pour leurs synthèses et de la verrerie utilisée pour les caractérisations électrochimiques et spectroscopiques réalisées à basse température.

1. Synthèse des espèces oxydantes du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$

1.1. Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$

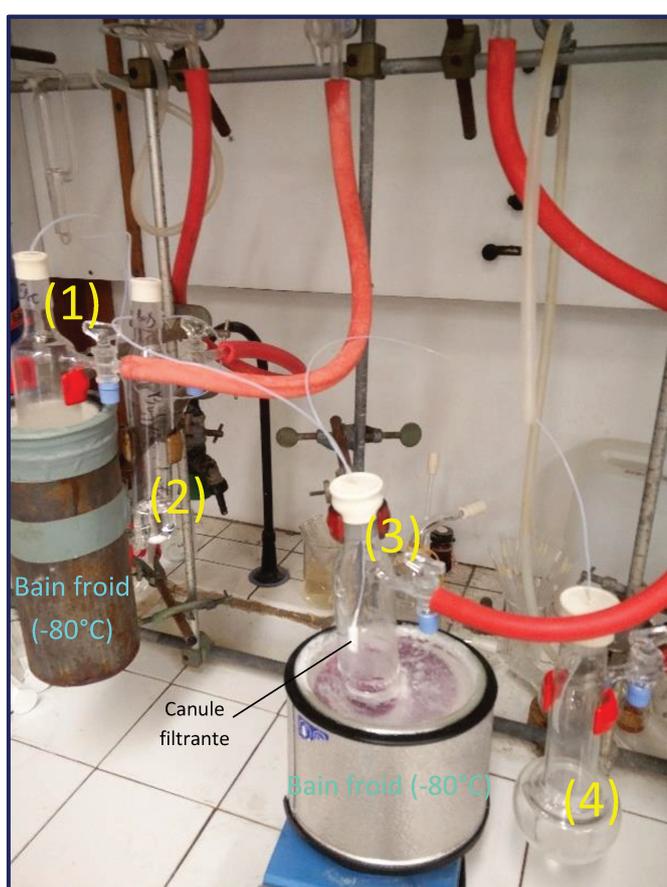


Figure B.1 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$ à basse température.

L'ensemble de la synthèse a été réalisée sous atmosphère d'argon afin d'empêcher la condensation d'eau dans le milieu réactionnel. Les solvants utilisés ont été également dégazés.

35 mg du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ ($6 \cdot 10^{-5}$ mol) sont préalablement introduits dans le Schlenk **(3)**, 5 mL de MeOH distillé sont ensuite ajoutés. La solution obtenue est jaune foncée. Sous agitation et à température ambiante, 100 équivalents d' H_2O_2 ($512 \mu\text{L}$, H_2O_2 à 35% dans l'eau) sont ajoutés sur la solution de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ qui prend immédiatement une couleur violette intense. Quelques secondes après l'ajout, le Schlenk **(3)** est placé dans un bain froid à -80°C . Toujours sous agitation, 10 équivalents de NaPF_6 (101 mg) sont ajoutés sur la solution violette. Entre temps, le Schlenk **(1)** contenant de l'éther diéthylique distillé est refroidit à -80°C à l'aide d'un bain froid. Le Schlenk **(3)** est relié au Schlenk **(1)** à l'aide d'une canule en téflon. Une canule filtrante relie également le Schlenk **(3)** au Schlenk **(4)**. Les solvants sont canulés d'un Schlenk à un autre à l'aide de la rampe à vide permettant de générer des surpressions ou des vides statiques. L' Et_2O contenu dans le Schlenk

(1) est ensuite canulé dans le Schlenk **(3)** ($\approx 30\text{mL}$), une fine poudre violette se forme. En effectuant un vide statique dans le Schlenk **(4)** et à l'aide d'une surpression d'argon dans le Schlenk **(3)**, l' Et_2O est ainsi canulé dans le Schlenk **(4)** et la poudre violette est essorée. Cette opération est répétée trois fois, elle permet d'éliminer le MeOH, l'eau, l'excès d' H_2O_2 et les ions chlorures. Après le dernier lavage à l'éther, le Schlenk **(2)** est rempli avec 25 mL de butyronitrile, passés préalablement sur silice et alumine sèche. Le butyronitrile ainsi refroidit à -80°C est ensuite canulé dans le Schlenk **(3)** contenant la poudre sèche du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})](\text{PF}_6)_2$. La solution obtenue est ensuite pipetée à froid (à l'aide de pipettes pasteur) dans des

cryotubes. Elle servira de *stock solution* pour la suite de l'étude. La concentration en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{OOH})]^{2+}$ de la *stock solution* a été quantifiée par RPE à 1,35 mM. Le rendement moyen de la synthèse est de 56%.

1.2. Synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}](\text{PF}_6)_2$

La synthèse du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}](\text{PF}_6)_2$ a été réalisée à partir d'une solution du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ dans l'acétonitrile distillé.

La solution de Fe^{II} de concentration souhaitée (usuellement $0,5 < [\text{Fe}^{\text{II}}] < 4$ mM) est placée dans un pilulier possédant un barreau aimanté. Un large excès de PhIO solide¹ est ensuite ajouté sur la solution de Fe^{II} de couleur jaune/orangée, le mélange est agité vigoureusement. Dès l'ajout de PhIO, la solution prend une teinte jaune claire qui vire au vert après une minute environ. L'agitation est ensuite arrêtée, l'excès de PhIO solide n'ayant pas réagi avec le Fe^{II} est filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre en téflon de porosité 0,45 μM . La solution de $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ est ensuite refroidie à 0°C, le complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}]^{2+}$ est stable pendant plusieurs heures à cette température.

Le spectre ESI-MS complet du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}](\text{PF}_6)_2$ est présenté sur la **figure B.2** ci-dessous.

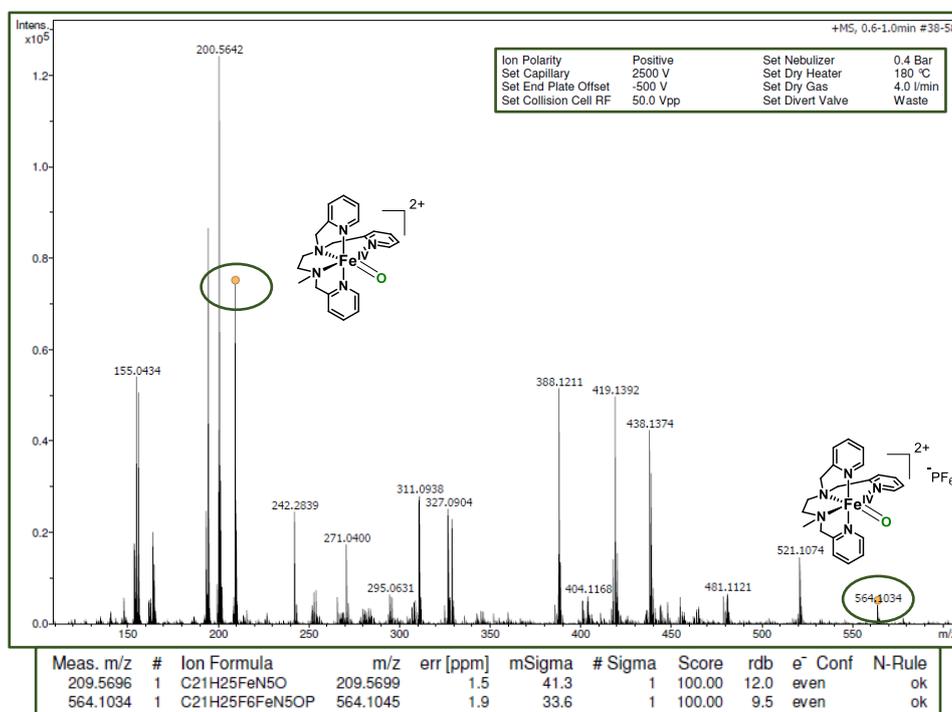


Figure B.2 : Spectre ESI-MS du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{mL}_5^2)\text{O}](\text{PF}_6)_2$ à 0,5 mM dans l'acétonitrile.

2. Montages utilisés pour la caractérisation spectroscopique et électrochimique des espèces oxydantes du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$

2.1. Spectroscopie UV-visible à basse température

Les études par spectroscopies UV-visible des intermédiaires doivent être réalisées à basse température, la cellule utilisée est adaptée pour contenir une sonde à immersion reliée au spectrophotomètre CARY 60 à l'aide d'une fibre optique. Elle peut également se brancher à un cryostat permettant de faire circuler de l'éthanol froid au travers de la double paroi de la cellule.

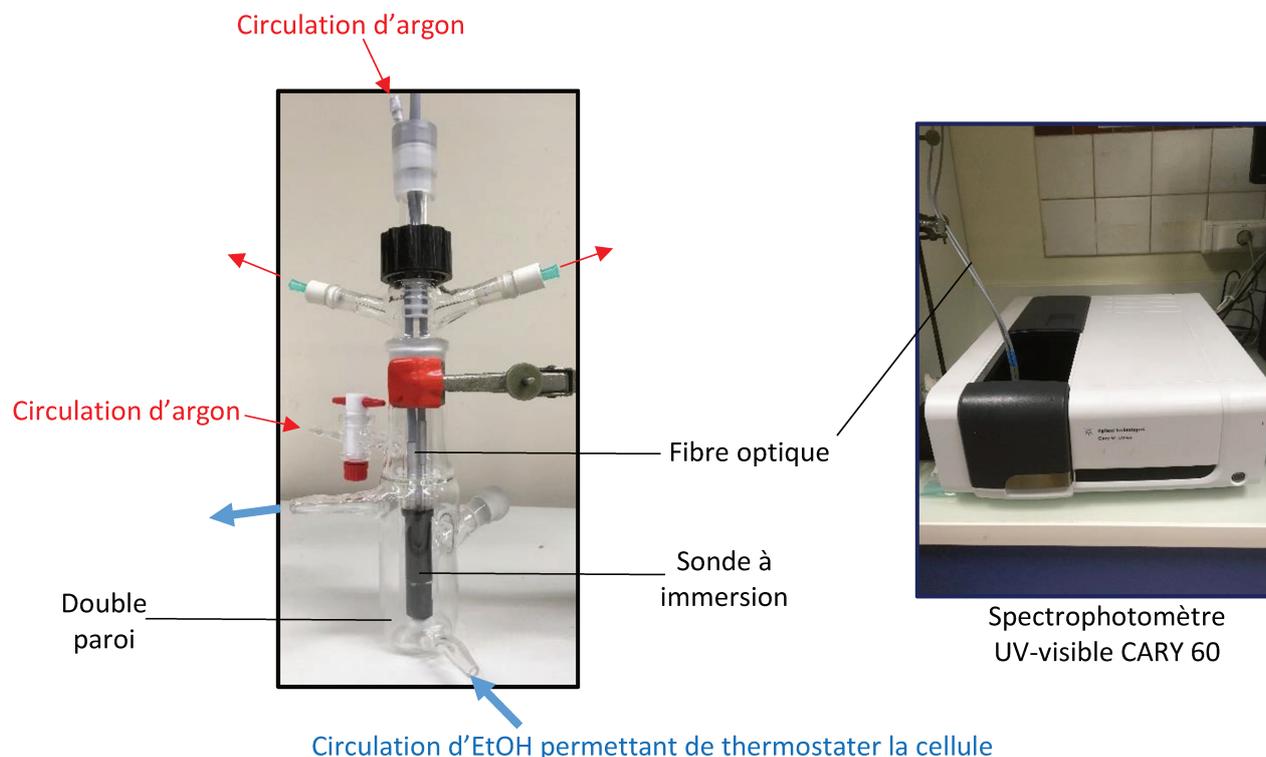


Figure B.3 : Présentation de la cellule de spectroscopie UV-visible basse température reliée par fibre optique à un spectrophotomètre CARY 60.

2.2. Spectro-électrochimie à basse température

La cellule de spectro-électrochimie est plus volumineuse que la cellule précédente, elle possède trois entrées supplémentaires permettant d'accueillir trois électrodes, ce qui permet de coupler la spectroscopie UV-visible avec une méthode électrochimique.

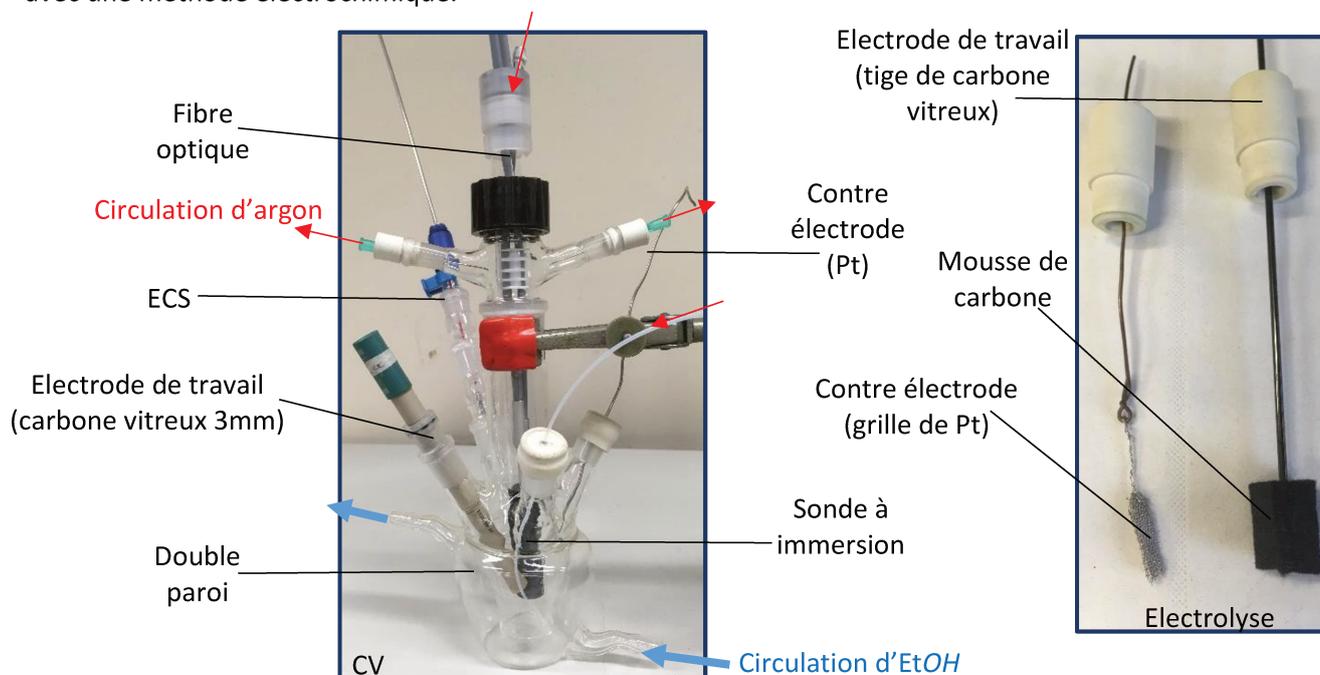


Figure B.4 : Présentation de la cellule de spectro-électrochimie basse température reliée par fibre optique à un spectrophotomètre CARY 60. A droite, présentation des électrodes utilisées lors d'un montage d'électrolyse.

3. Détection du dioxygène à l'aide d'une sonde à fluorescence

La formation de dioxygène lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ a pu être mise en évidence à l'aide d'une sonde à fluorescence. La cellule utilisée possède une capacité totale de 23,9 mL, elle est constituée d'une double paroi permettant son maintien à -70°C . Pour assurer l'étanchéité du montage, la cellule est surmontée d'un septum. La sonde à fluorescence possède à son extrémité une aiguille pouvant traverser la paroi du septum.

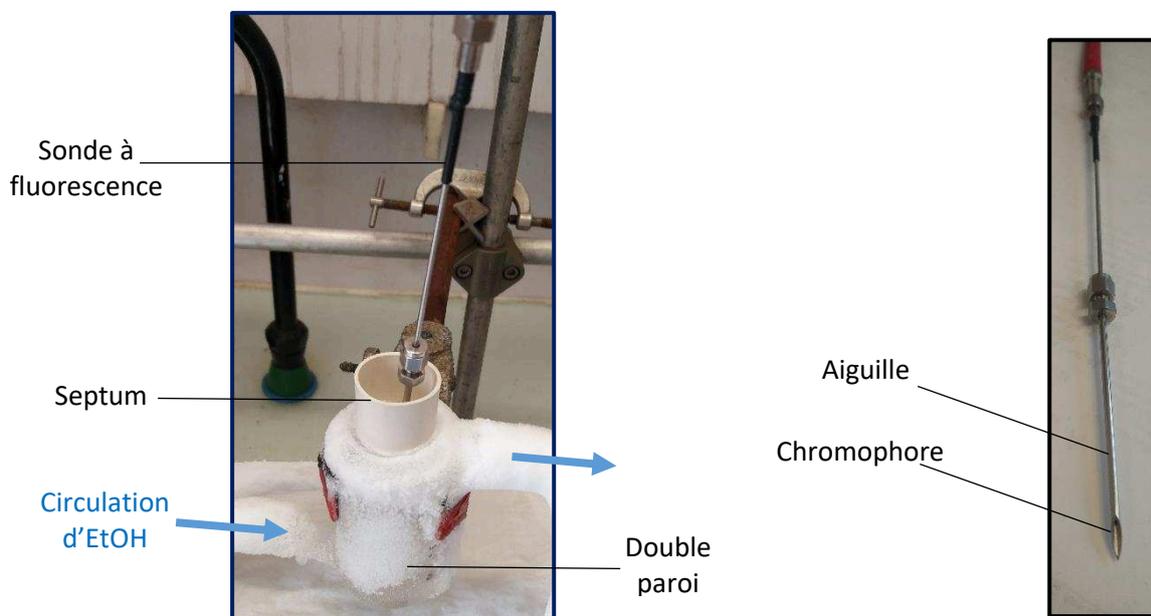


Figure B.5 : Montage utilisé pour détecter la présence de O_2 lors de la réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$. À droite, image de la sonde à fluorescence Ocean Optics fonctionnant avec l'interface NeoFox.

4. Synthèse du superoxyde et dosage par spectroscopie RPE et UV-visible

Le superoxyde a été généré par électrolyse d'une solution d'électrolyte (0,2 M en TBAPF_6) dans le butyronitrile saturée en dioxygène, à l'aide d'un barbotage régulier en O_2 . L'électrolyse a été réalisée à -70°C dans la cellule de spectro-électrochimie sur un volume de 18 mL, le potentiel a été fixé à $-1,1 \text{ V/ECS}$. L'augmentation de la concentration en superoxyde a pu être suivie par spectroscopie UV-visible, cette espèce possède une bande d'absorption électronique caractéristique, centrée à 250 nm. L'électrolyse a été stoppée après 41 minutes, l'excès de dioxygène a été enlevé par barbotage d'argon et un spectre RPE a été réalisé sur un prélèvement. Les résultats sont présentés sur la **figure B.6** (en rouge).

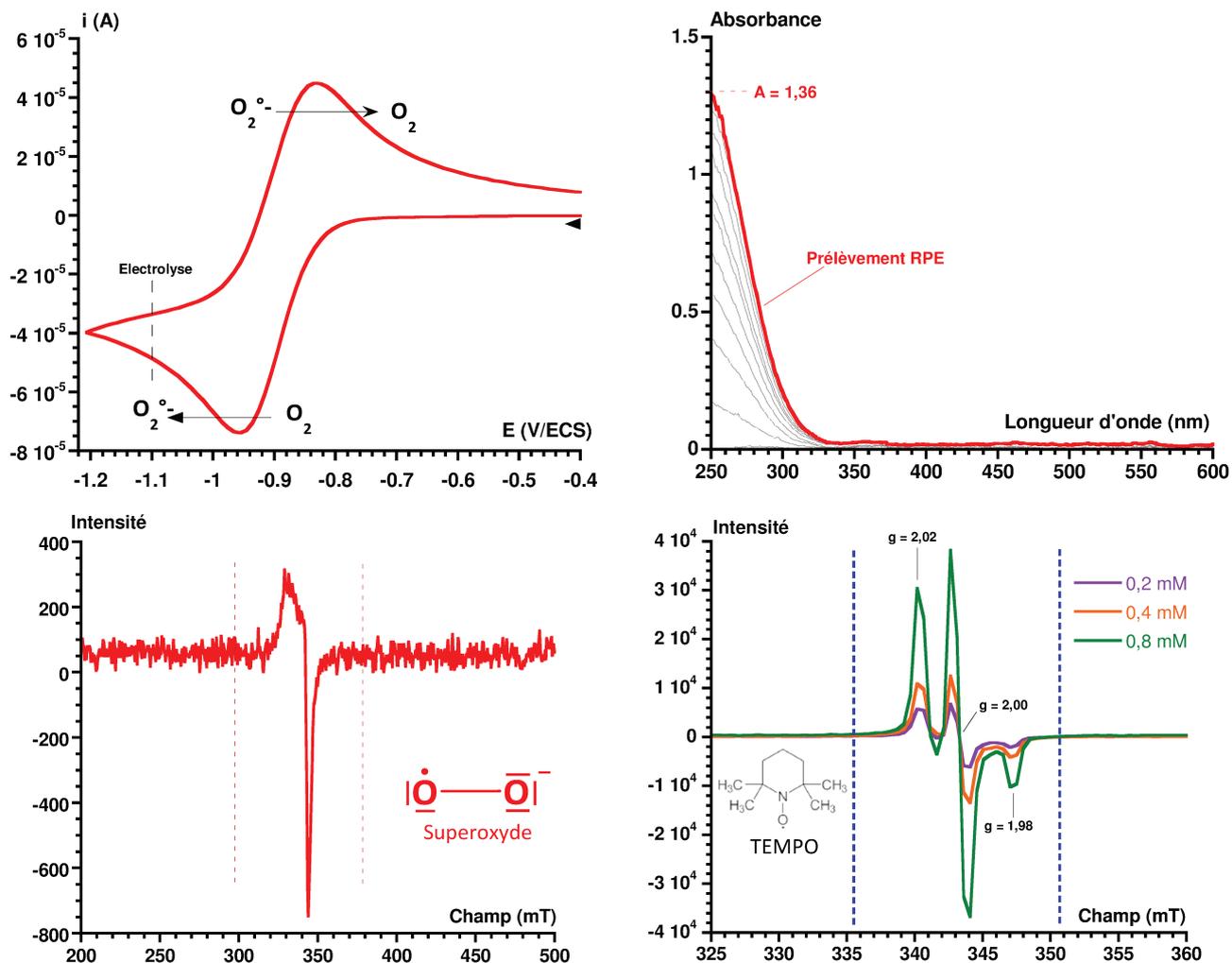


Figure B.6 : Electrolyse du dioxygène en superoxyde suivie par spectroscopie UV-visible. La signature spectrale du superoxyde est présentée à gauche, les spectres de l'étalon TEMPO utilisés pour la droite d'étalonnage sont présentés à droite. Les spectres RPE sont enregistrés à 140 K en bande X.

Le TEMPO et le superoxyde ($g_1 = 2,072$; $g_2 = 2,009$)² sont des radicaux organiques de spin $\frac{1}{2}$, ils possèdent un temps de relaxation similaire. Trois spectres RPE ont été enregistrés pour différentes concentrations en TEMPO. L'aire sous la courbe (en bleu sur la **figure B.6**) de chaque spectre, a servi à construire la droite d'étalonnage permettant de doser la quantité de superoxyde généré après électrolyse. En reportant l'aire sous la courbe du signal du superoxyde (en rouge) sur la droite d'étalonnage, la concentration en superoxyde a pu être calculée à 0,22 mM.

Ainsi pour une absorbance de 1,38 avec une concentration de 0,22 mM, l'absorptivité molaire de la bande du superoxyde centrée à 250 nm a pu être estimée à $6200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur de ϵ est spécifique aux conditions expérimentales de l'étude (butyronitrile ; -70°C ; 0,2 M de TBAPF₆), elle est cependant proche de celle déterminée par Valentine *et al.* dans l'acétonitrile ($6500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).³

L'ensemble des spectres RPE ont été enregistrés par Christian Herrero à l'aide d'un spectromètre RPE Bruker Elexsys E 500, une description de l'appareil est disponible sur la **figure B.7**.

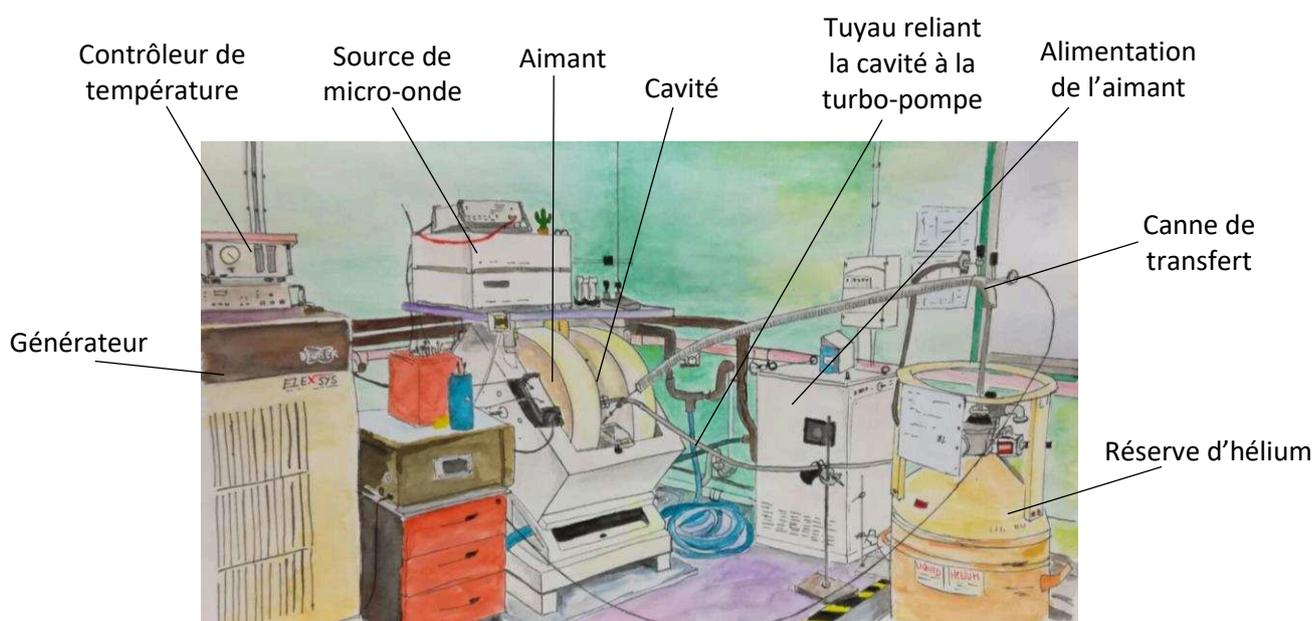


Figure B.7 : Aquarelle de la salle RPE de l'ICMMO avec le spectromètre RPE Bruker Elexsys E500, dessinée par Charlotte Bonneau.

Références de l'annexe B

1. M.J. Park, J. Lee, Y. Sun, J. Kim, W. Nam. Reactivities of mononuclear non-heme iron intermediates including evidence that iron(III) hydroperoxo species is a sluggish oxidant. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (8), 2630–2634.
2. R.N. Bagchi, A.M. Bond, F. Scholz, R. Stösser. Characterization of the ESR Spectrum of the Superoxide Anion in the Liquid Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (21), 8270–8271.
3. J.S. Valentine, A.R. Miksztal, D.T. Sawyer. Methods for the Study of Superoxide Chemistry in Nonaqueous Solutions. *Methods Enzymol.* **1984**, *105* (C), 71–81.

Annexe C - Compléments sur l'étude du
complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ par
voltampérométrie cyclique

Annexe C - Compléments sur l'étude du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ par voltampérométrie cyclique

L'annexe C complète l'étude électrochimique du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$. Une brève introduction à la voltampérométrie cyclique est fournie ici pour aider le lecteur dans l'interprétation des voltampérogrammes.

1. La voltampérométrie cyclique : utilisation d'un montage à trois électrodes

La voltampérométrie cyclique (CV) est un type de mesure électrochimique potentiodynamique. Dans une expérience de CV, le potentiel de l'électrode de travail est augmenté linéairement en fonction du temps, il est modifié, à vitesse constante, de façon répétée entre deux bornes, appelées "potentiels d'inversion". On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes. Lorsque le potentiel réglé est atteint, le potentiel de l'électrode de travail est augmenté dans la direction opposée pour revenir au potentiel initial. Ces cycles de rampes de potentiel peuvent être répétés autant de fois que nécessaire. Le courant à l'électrode de travail est généralement tracé en fonction de la tension appliquée (c'est-à-dire le potentiel de l'électrode de travail), pour donner la courbe correspondante appelée « voltampérogramme cyclique ». La voltampérométrie cyclique est généralement utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques d'un analyte en solution ou d'une molécule adsorbée sur l'électrode. Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle le potentiel est balayé, appelé vitesse de balayage, elle s'exprime en Volt.s^{-1} .

Lors d'une expérience par voltampérométrie cyclique, il est nécessaire d'utiliser trois électrodes (**Figure C.1**). Lors de l'acquisition d'un CV, le potentiel de l'électrode de travail doit être modifié tout en restant connu, il est donc nécessaire d'utiliser une électrode de référence possédant son propre couple redox avec un potentiel standard fixe qui servira de point de repère lors du balayage en potentiel. En revanche, aucun courant électrique ne doit circuler dans l'électrode de référence, il est donc nécessaire d'utiliser une troisième électrode appelée « contre électrode » permettant de fermer le circuit. Ce montage permet donc d'obtenir une mesure précise du potentiel appliqué tout en enregistrant le courant électrique.

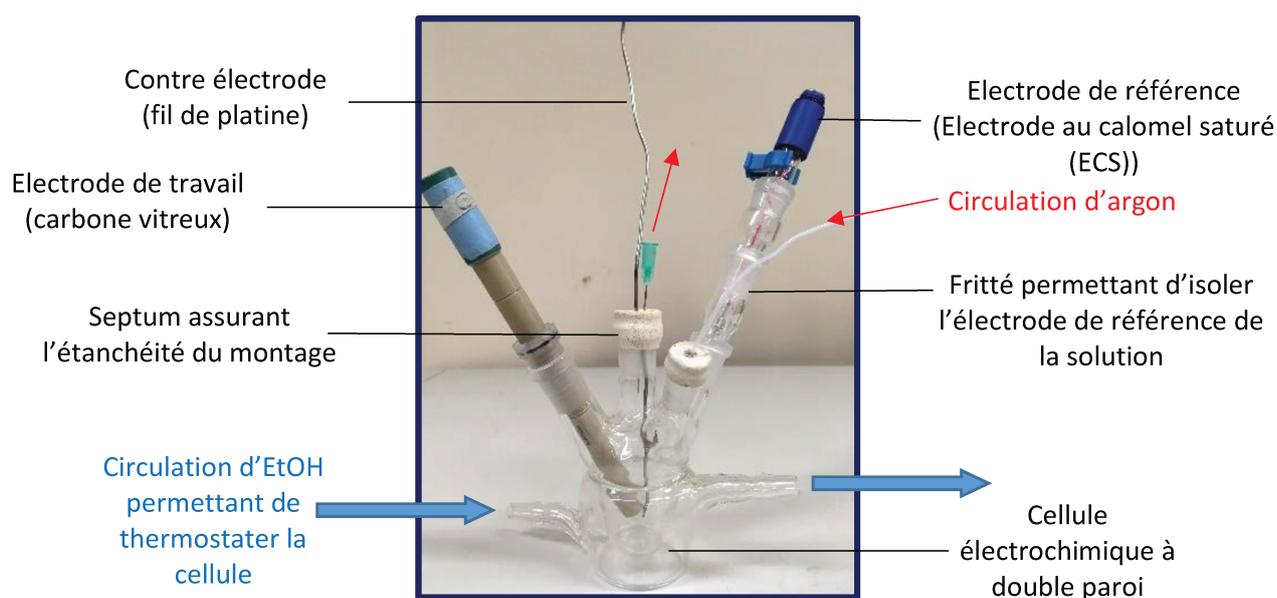


Figure C.1 : Image du montage à trois électrodes lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique.

2. Lecture d'un voltampérogramme cyclique

Le voltampérogramme cyclique de la **figure C.2** présente l'oxydation réversible du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (Fe^{II}) en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$ (Fe^{III}) à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Les profils de concentration des deux espèces en fonction de la distance à l'électrode ont été tracés pour différentes valeurs de potentiels.

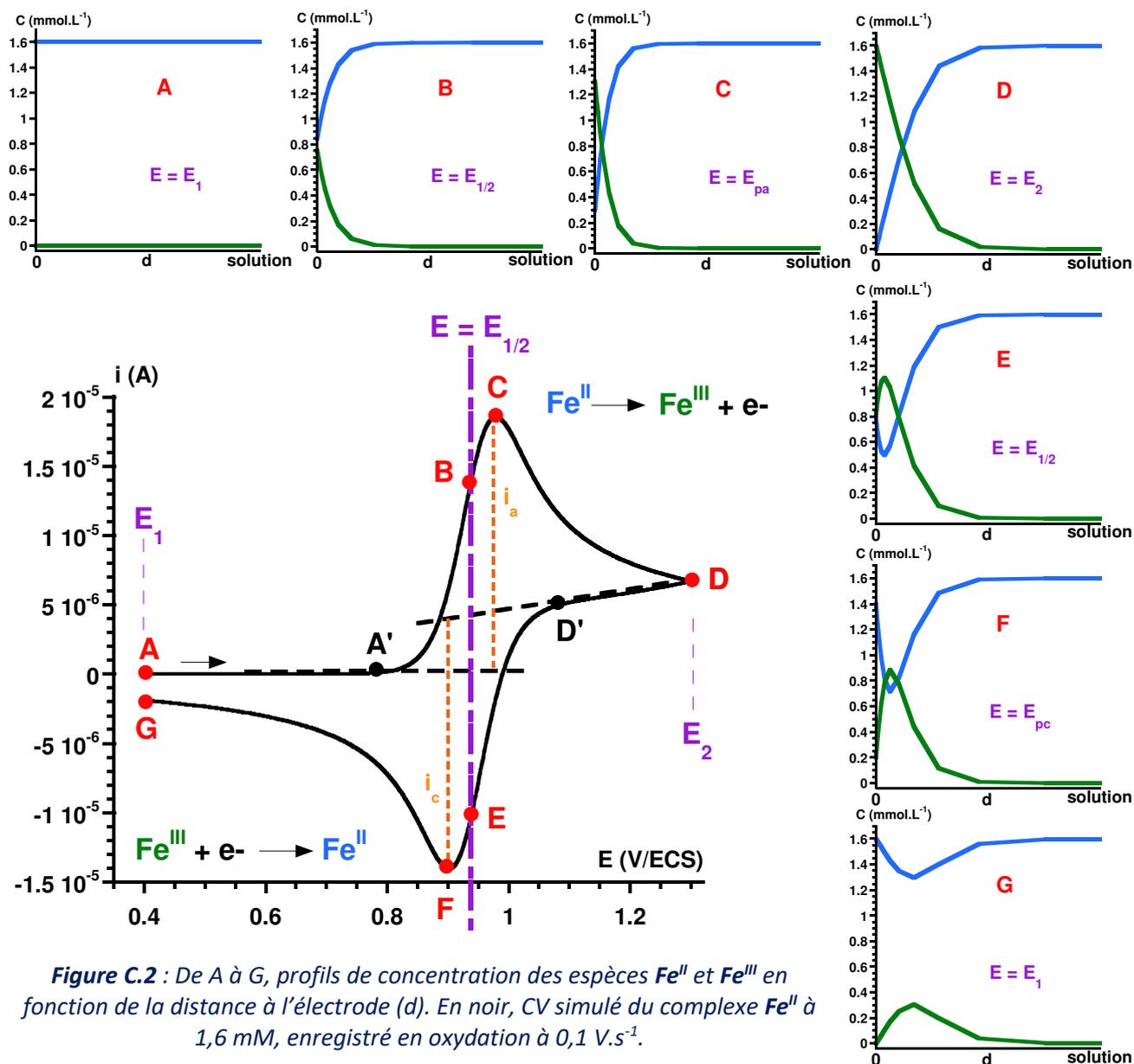


Figure C.2 : De A à G, profils de concentration des espèces Fe^{II} et Fe^{III} en fonction de la distance à l'électrode (d). En noir, CV simulé du complexe Fe^{II} à $1,6 \text{ mM}$, enregistré en oxydation à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Mesure du courant par la méthode des tangentes : Sur un voltampérogramme cyclique, la mesure du courant anodique (i_a) et du courant cathodique (i_c) est réalisée à l'aide de la méthode des tangentes. Le courant i_a est mesuré entre la droite (AA') et le point C, le courant i_c est mesuré entre la droite (DD') et le point F (Figure C.2).

3. Equation de Randles-Sevcik

L'équation de Randles-Sevcik est détaillée sur la **figure C.3** ci-dessous, elle relie l'intensité mesurée à l'électrode avec la vitesse de balayage et du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive:

$$i = \left(0,4463nFAC \sqrt{\frac{nF}{RT}} \right) \sqrt{D} \sqrt{v}$$

i = courant anodique ou cathodique en Ampères

n = nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique (usuellement 1)

A = surface de l'électrode en cm^2 (usuellement $0,0707 \text{ cm}^2$)

F = constante de Faraday en C.mol^{-1} (96500)

D = coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

C = concentration en mol.cm^{-3}

v = vitesse de balayage en Volt.s^{-1}

R = constante universelle des gaz parfaits $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T = température en Kelvin

Figure C.3 : Equation de Randles-Sevcik

La prédiction de cette équation semble contre-intuitive, c'est-à-dire que l'intensité i augmente avec la vitesse de balayage. Il est important de se rappeler que le courant, i , représente la variation de charge (ou la quantité d'électrons) par unité de temps (à travers une surface donnée). En voltampérométrie cyclique, le courant traversant l'électrode est limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode. Ce flux d'espèces est influencé par le gradient de concentration près de l'électrode. Le gradient de concentration, à son tour, est influencé par la concentration de l'espèce à l'électrode et la vitesse à laquelle l'espèce peut diffuser dans la solution. En faisant varier la tension de l'électrode, la concentration de l'espèce à la surface de l'électrode est également modifiée (d'après l'équation de Nernst). Par conséquent, un balayage de tension plus rapide provoque un gradient de concentration plus important près de l'électrode, ce qui se traduit par un courant plus élevé.

4. Détermination des coefficients de diffusion

La diffusion représente un mouvement d'espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, dû à une différence de concentration de l'espèce électro-active entre l'interface et la partie homogène du fluide. Cette grandeur est intrinsèque à l'espèce étudiée, elle dépend de sa mobilité et donc de son rayon hydrodynamique. La viscosité du milieu et donc le solvant de l'étude, a également un effet sur cette grandeur.

Il est important de connaître le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée pour les simulations car cette grandeur influence l'allure des voltampérogrammes. Elle est directement reliée à l'intensité mesurée à l'électrode selon l'équation de Randles-Sevcik.

4.1. Détermination du coefficient de diffusion du dioxygène dans l'acétonitrile à $+20^\circ\text{C}$

La mesure du coefficient de diffusion du dioxygène a été réalisée dans l'acétonitrile à une température de $+20^\circ\text{C}$. Une solution d'électrolyte à $0,1 \text{ M}$ (TBAPF_6) dans l'acétonitrile super sec a été saturée en air, la concentration en O_2 est de $1,6 \text{ mM}$. Les CV enregistrés en réduction pour différentes vitesses de balayage sont présentées sur la **figure C.4**.

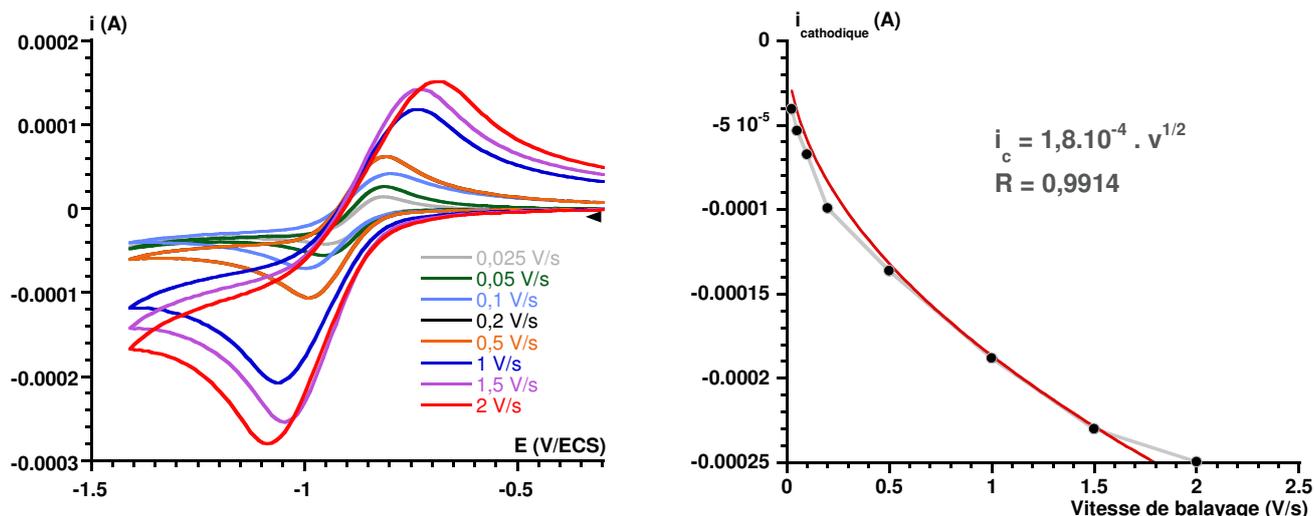


Figure C.4 : A gauche, CV du dioxygène à 1,6 mM dans CH_3CN super sec avec 0,1 M de TBAPF_6 , à $+20^\circ\text{C}$ à vitesse de balayage variable. A droite, la courbe rouge indique la dépendance de i_c en fonction de la vitesse de balayage.

L'intensité cathodique du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$ a été mesurée pour chaque CV à l'aide de la méthode des tangentes présentée sur la **figure C.2**. A l'aide de l'équation de Randles-Sevcik présentée précédemment et de l'équation déduite de la courbe $i_c = f(v)$ de la **figure C.4**, la valeur du coefficient de diffusion du dioxygène a pu être déterminée. Sa valeur est de : $D_{\text{O}_2} = (9,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $+20^\circ\text{C}$ dans l'acétonitrile avec 0,1 M en TBAPF_6 .

4.2. Détermination du coefficient de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ dans l'acétonitrile à $+20^\circ\text{C}$

La mesure du coefficient de diffusion du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ a été réalisée dans l'acétonitrile à une température de $+20^\circ\text{C}$. Une solution d'électrolyte à 0,1 M (TBAPF_6) dans l'acétonitrile super sec a été saturée avec de l'argon, avec une concentration en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ de 1,0 mM. Les CV enregistrés en oxydation pour différentes vitesses de balayage sont présentées sur la **figure C.5**.

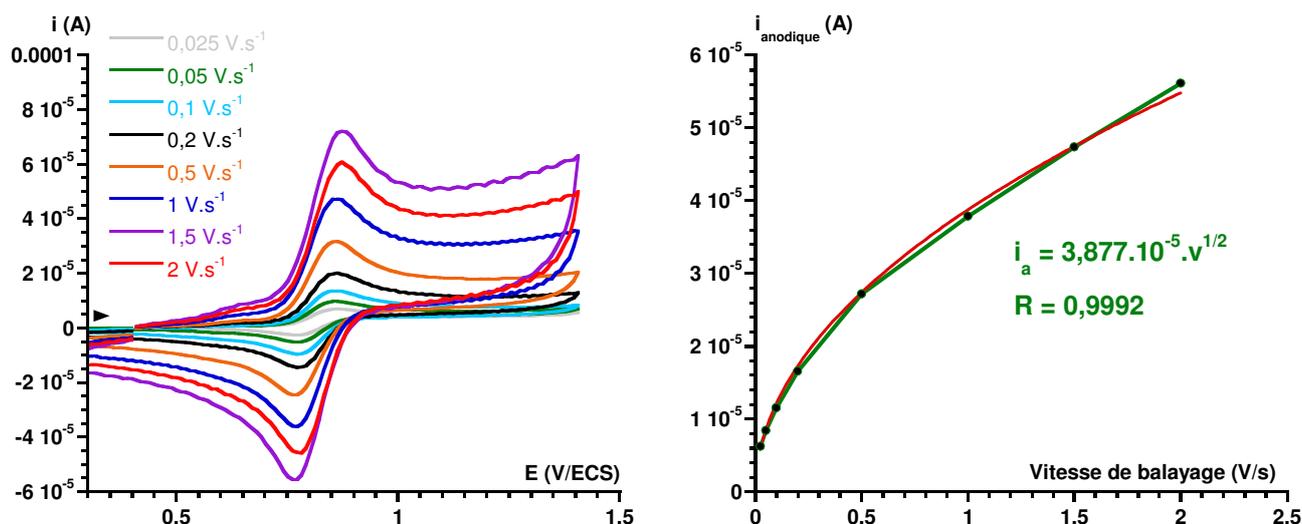


Figure C.5 : A gauche, CV sous argon du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ à 1,0 mM dans CH_3CN super sec avec 0,1 M de TBAPF_6 , à $+20^\circ\text{C}$ à vitesse de balayage variable. A droite, la courbe rouge indique la dépendance de i_a en fonction de la vitesse de balayage.

L'intensité anodique du couple $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ a été mesurée pour chaque CV à l'aide de la méthode des tangentes. A l'aide de l'équation de Randles-Sevcik présentée précédemment et de l'équation déduite de la courbe $i_a = f(v)$ de la **figure C.5**, la valeur du coefficient de diffusion du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}$ a pu être déterminée. Sa valeur est de : $D_{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})]^{2+}} = (4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $+20^\circ\text{C}$ dans l'acétonitrile avec 0,1 M en TBAPF₆.

4.3. Détermination du coefficient de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ dans le butyronitrile à -70°C

La mesure du coefficient de diffusion du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ a été réalisée dans le butyronitrile à une température de -70°C . Une solution d'électrolyte à 0,15 M (TBAPF₆) dans le butyronitrile préalablement passé sur silice et alumine sèche a été saturée avec de l'argon, avec une concentration en $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ de 1,0 mM. Les CV enregistrés en oxydation pour différentes vitesses de balayage sont présentées sur la **figure C.6**.

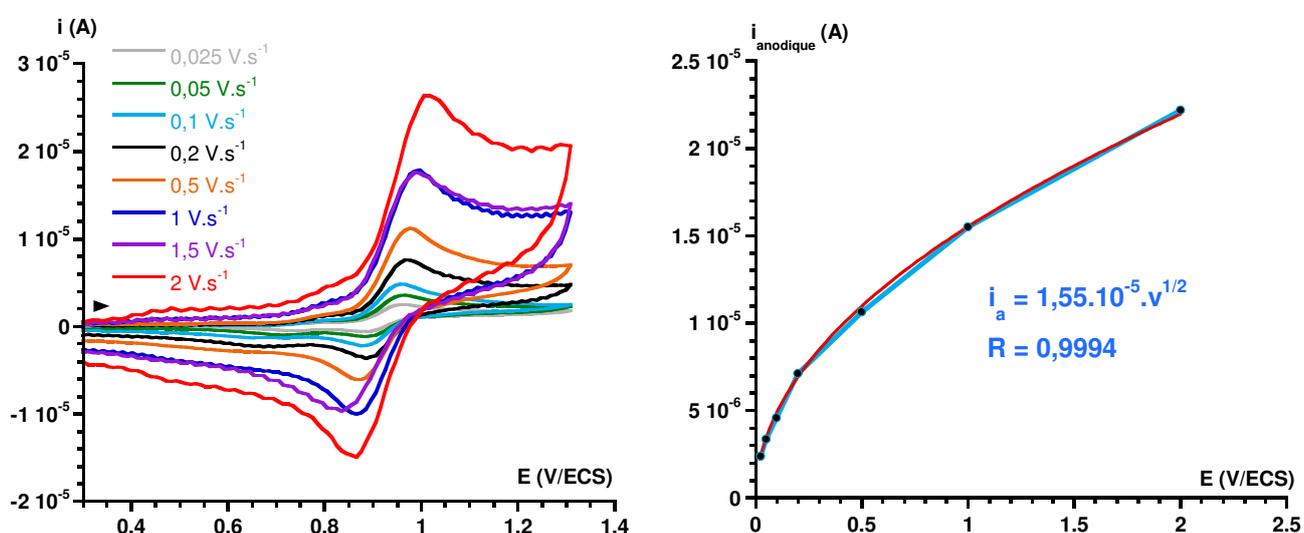


Figure C.6 : A gauche, CV sous argon du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ à 1,0 mM dans le butyronitrile avec 0,15 M de TBAPF₆, à -70°C à vitesse de balayage variable. A droite, la courbe rouge indique la dépendance de i_a en fonction de la vitesse de balayage.

L'intensité anodique du couple $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mL}_5^2)]^{3+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ a été mesurée pour chaque CV à l'aide de la méthode des tangentes. A l'aide de l'équation de Randles-Sevcik présentée précédemment et de l'équation déduite de la courbe $i_a = f(v)$ de la **figure C.6**, la valeur du coefficient de diffusion du $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ a pu être déterminée à basse température. Sa valeur est de : $D_{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}} = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à -70°C dans le butyronitrile avec 0,15 M en TBAPF₆.

A l'aide du logiciel de simulation, après avoir déterminé expérimentalement le coefficient de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$ à basse température, il est possible de déterminer la valeur de la constante de transfert électronique k° du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

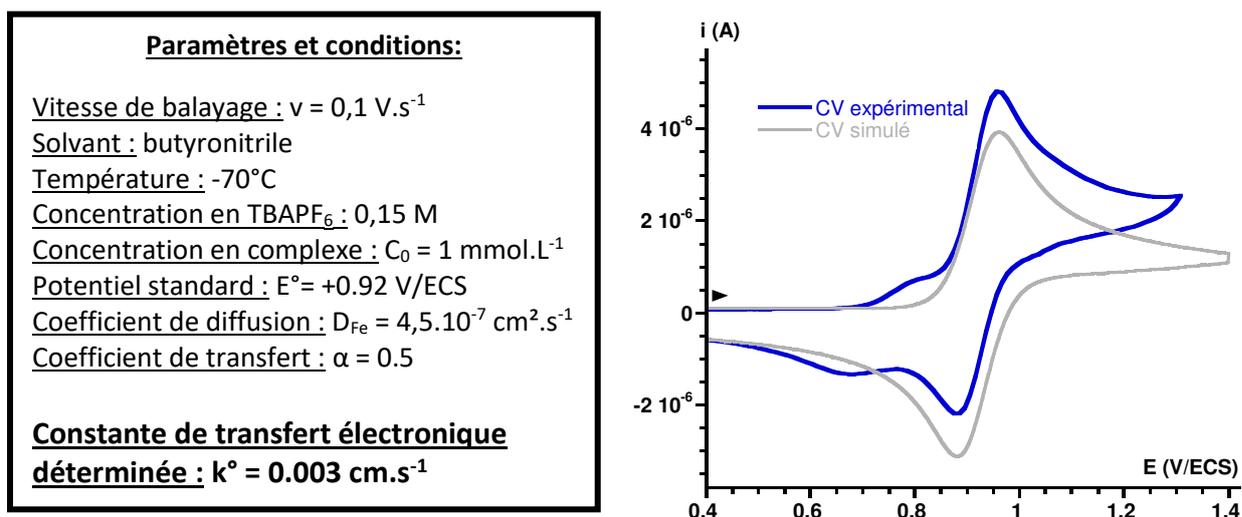


Figure C.7 : Détermination de la constante de transfert électronique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ à -70°C dans le butyronitrile.

La valeur du coefficient de diffusion du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5\text{S}_2)]^{2+}$ à -70°C dans le butyronitrile ainsi que celle de la constante k° du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ont été utilisées pour les simulations des vagues cathodiques des intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ présentées en **annexe D**.

5. Caractérisation de l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$ par voltampérométrie cyclique

Les CV normalisés (par rapport à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$) de la **figure III.2** présentent une évolution non linéaire de l'intensité anodique du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. La concentration en complexe Fe^{II} est de $0,2 \text{ mM}$ pour une concentration en O_2 de $8,1 \text{ mM}$. Cette modification de l'intensité anodique avec la vitesse de balayage est due à l'équilibre entre le complexe Fe^{II} et l'adduit $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$.

Les valeurs des intensités anodiques normalisées (**Figure III.2**), divisées par l'intensité anodique mesurée à une vitesse de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, ont été tracées en fonction de la vitesse de balayage pour donner la courbe rouge de la **figure C.8**.

Parallèlement, les CV du complexe Fe^{II} à 1 mM dans l'acétonitrile ont été enregistrés à différentes vitesses sous atmosphère d'argon. Les CV normalisés par rapport à une vitesse de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$ sont présentés sur la **figure C.8** (gauche). Les intensités anodiques normalisées de chaque CV ont été également divisées par l'intensité anodique du CV enregistré à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, ces valeurs ont été tracées en fonction de la vitesse de balayage pour donner la courbe bleue de la **figure C.8**. Sur la courbe bleue (sous argon), l'intensité est quasiment constante, reflétant un couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ réversible. Sur la courbe rouge (sous O_2), la variation de l'intensité anodique est importante. Cela suggère que le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ est en équilibre avec une autre espèce, il s'agit vraisemblablement du $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$.

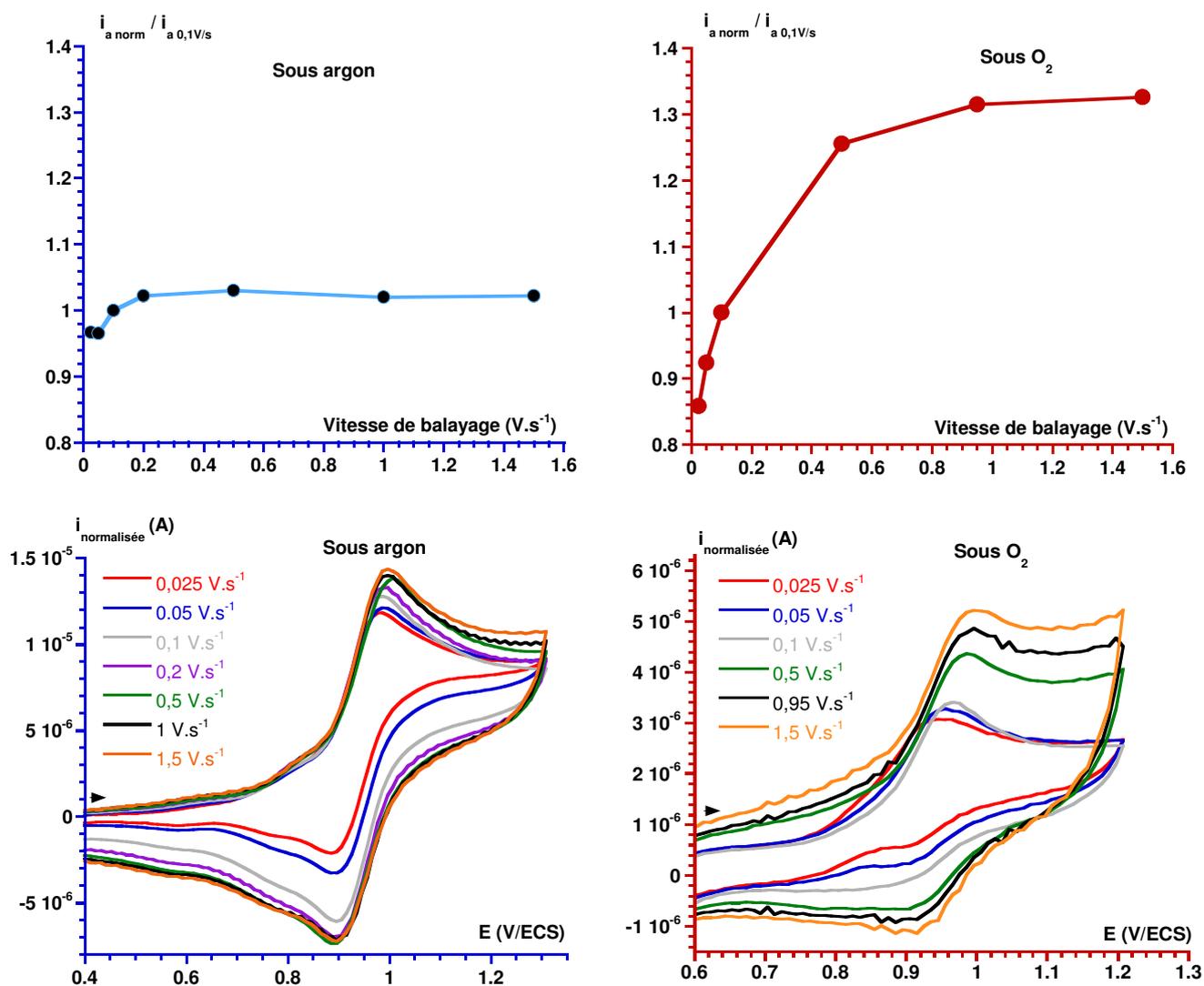


Figure C.8 : Mise en évidence de la variation de l'intensité anodique de la vague redox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ pour différentes vitesses de balayage entre une acquisition en milieu anaérobie (gauche, $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 1 \text{ mM}$) et en présence d'un excès de dioxygène (droite, $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 0,2 \text{ mM}$). Les CV normalisés (à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$) ont été enregistrés en oxydation dans l'acétonitrile super sec en présence de $0,1 \text{ M}$ en TBAPF₆.

Méthode générale pour normaliser un CV par rapport à une vitesse de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$

CV enregistrés	vitesse de balayage	i mesurée	i normalisée par rapport à une vitesse de $0,1 \text{ V.s}^{-1}$
CV_1	$k_1 \times 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	i_1	$\frac{i_1}{\sqrt{k_1}}$
CV_2	$k_2 \times 0,1 \text{ V.s}^{-1}$	i_2	$\frac{i_2}{\sqrt{k_2}}$
...

6. Matériel utilisé

L'ensemble des CV ont été enregistrés avec des potentiostats de la marque AUTOLAB présentés sur la **figure C.9**, le logiciel utilisé est NOVA 1.11.



Figure C.9 : Potentiostats de la marque AUTOLAB modèles PGSTAT302 (gauche) et PGSTAT204 (droite) utilisant l'interface NOVA 1.11.

Annexe D - Mécanisme de l'activation
réductrice du dioxygène par le
complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$: Equilibres
chimiques et électrochimiques rentrés
dans le logiciel DigiElch

Annexe D - Mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène par le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mL}_5^2)]^{2+}$: Equilibres chimiques et électrochimiques rentrés dans le logiciel DigiElch

Cette annexe présente les différentes équations rentrées dans le logiciel DigiElch pour les simulations des voltampérogrammes cycliques lors des différentes étapes de l'élaboration du mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène. Les équilibres chimiques sont notés C_x et les équilibres électrochimiques sont notés E_x . Les constantes cinétiques et thermodynamiques déterminées expérimentalement figurent en bleu, les constantes déterminées par les simulations figurent en noir, celles imposées par le logiciel de par la présence de schémas carrés, figurent en gris. La surface de l'électrode a été fixée à **0,07 cm²**, le coefficient de transfert électronique α a été fixé à **0,5** pour chaque réaction électrochimique. Les simulations des CV de la **figure II.18** et de la **figure III.17** sont présentées à la fin de l'**annexe D**.

1. Mécanisme n°1

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm.s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,009$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,009$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,009$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	1,6	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	1,6	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$

Tableaux D.1 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°1** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes. (cf **figure III.5**)

2. Mécanisme n°2

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,009$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,009$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,009$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5.10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,009$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	1,6	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	1,6	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
H_2O	2,0	$1,0.10^5$

Tableaux D.2 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°2** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes. (cf **figure III.9**)

3. Mécanisme n°3

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm.s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,009$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,009$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,009$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5.10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,009$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
C_6	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ \rightleftharpoons \text{A} + \text{O}_2$	$K = 1,0.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
C_7	$\text{A} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 1,0.10^{16}$	$k_+ = 1,0.10^{16}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	1,6	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	1,6	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
H_2O	2,0	$1,0.10^5$
A	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$

Tableaux D.3 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°3** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes. (cf **figure III.19**)

Dans le logiciel DigiElch, il est impossible de faire apparaître des coefficients stœchiométriques. Il était donc nécessaire de faire intervenir l'espèce « A » représentant les espèces « $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$ ». Afin de faire correspondre l'espèce « A » avec « $[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^{2+} + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^{2+}$ », un équilibre rapide et irréversible a été rentré dans le logiciel. Les valeurs des constantes correspondantes ont été choisies arbitrairement mais l'allure des CV simulés basés sur le **mécanisme n°3** n'est pas modifiée si leurs valeurs sont augmentées.

4. Mécanisme n°4

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,009$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,009$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,009$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5.10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,009$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
C_6	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ \rightleftharpoons \text{A} + \text{O}_2$	$K = 1,0.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
C_7	$\text{A} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 1,0.10^{16}$	$k_+ = 1,0.10^{16}$
E_6	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$E^\circ = -0,81$	$k^\circ = 0,009$
C_8	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{O}_2^{\circ-} = \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{O}_2$	$K_8 = 1,62.10^3$	$k_+ = 500$
C_9	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + \text{O}_2$	$K_9 = 4,58.10^{11}$	$k_+ = 500$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	1,6	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	1,6	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
H_2O	2,0	$1,0.10^5$
A	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$

Tableaux D.4 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°4** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes. (cf **figure III.23**)

5. Mécanisme n°5

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,009$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7 \cdot 10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,009$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,009$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5 \cdot 10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,009$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
C_6	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+ \rightleftharpoons \text{A} + \text{O}_2$	$K = 1,0.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
C_7	$\text{A} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]^+$	$K = 1,0.10^{16}$	$k_+ = 1,0.10^{16}$
E_6	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]^+$	$E^\circ = -0,81$	$k^\circ = 0,009$
C_8	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^- + \text{O}_2^{\circ-} = \text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^- + \text{O}_2$	$K_8 = 1,62 \cdot 10^3$	$k_+ = 500$
C_9	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+ + \text{O}_2$	$K_9 = 4,58 \cdot 10^{11}$	$k_+ = 500$
C_{10}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]^+$	$K = 50$	$k_+ = 100$
C_{11}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}]^{2+}$	$K = 4,58 \cdot 10^{11}$	$k_+ = 500$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	1,6	$9,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	1,6	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2]^{2+}$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OO}^-$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+}$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}]^+$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
H_2O	2,0	$1,0 \cdot 10^5$
A	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}]^+$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}]^{2+}$	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$

Tableaux D.5 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°5** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes. (cf **figure III.28**).

6. Simulations des vagues cathodiques des intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

6.1. Simulation de la vague cathodique de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$

La vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ du CV de la **figure III.17** a été simulée à l'aide du **mécanisme n°5**, en fixant la concentration en H_2O à 2mM et celle du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,2 mM. Cette valeur a été estimée par la mesure du courant cathodique du CV expérimental ($i_c = -8,9 \cdot 10^{-7}$ A). Toutes les autres concentrations ont été fixées à 0 mM. La concentration obtenue à partir des simulations est proche de la concentration réelle (0,15 mM en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$). Les résultats sont présentés sur la **figure D.1**.

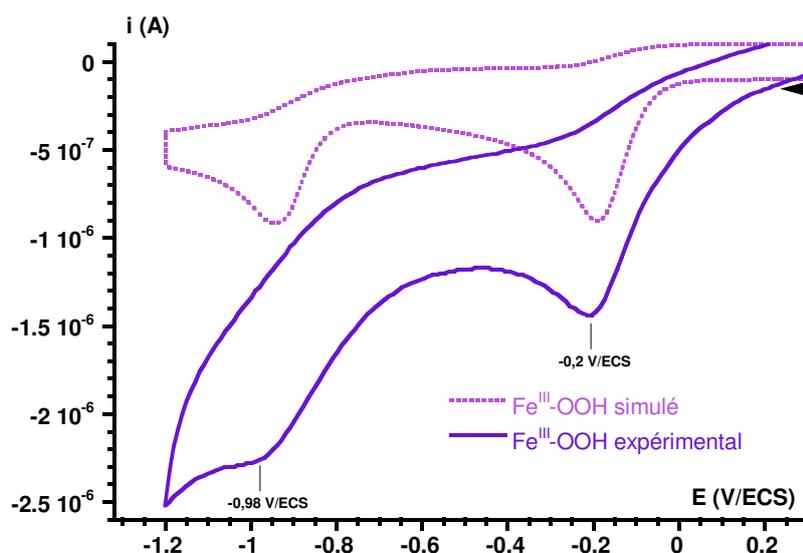


Figure D.1 : CV expérimental de la vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ à 0,15 mM dans le butyronitrile à -70°C en présence de 0,2 M de TBAPF_6 , enregistré à 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. En rose clair figure le CV simulé correspondant basé sur le **mécanisme n°5**. (**Figure III.17**)

La mesure de l'intensité cathodique du CV expérimental de la vague de réduction du dioxygène à -0,98 V/ECS n'est pas précise notamment à cause de l'allure de la vague et de l'approximation réalisée sur les coefficients k° et D du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ à cette température. Cette méthode n'a donc pas permis de comparer l'intensité cathodique expérimentale du dioxygène avec celle du CV simulé et donc de quantifier avec précision la quantité de O_2 libérée.

Cependant, la simulation reproduit convenablement le CV expérimental, il s'agit d'une preuve supplémentaire de la validité du **mécanisme n°5**. L'ensemble des paramètres (équilibres et constantes) rentrés dans le logiciel figurent dans les **tableaux D.6**.

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,003$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,003$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,003$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5.10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,003$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
C_6	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ \rightleftharpoons \text{A} + \text{O}_2$	$K = 1,0.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
C_7	$\text{A} \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 1,0.10^{16}$	$k_+ = 1,0.10^{16}$
E_6	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$E^\circ = -0,81$	$k^\circ = 0,003$
C_8	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{O}_2^{\circ-} = \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{O}_2$	$K_8 = 1,62.10^3$	$k_+ = 500$
C_9	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + \text{O}_2$	$K_9 = 4,58.10^{11}$	$k_+ = 500$
C_{10}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 50$	$k_+ = 100$
C_{11}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	$K = 4,58.10^{11}$	$k_+ = 500$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	0	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	0,2	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
H_2O	2,0	$1,0.10^5$
A	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	0	$4,1.10^{-6}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	0	$4,1.10^{-6}$

Tableaux D.6 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°5** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes pour la simulation de la vague de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$. (cf **figure III.17**)

6.2. Simulation de la vague cathodique de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$

La vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ du CV de la **figure II.18** a été simulé à l'aide du **mécanisme n°5** en fixant la concentration en H_2O à 2 mM et celle du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à 1,1 mM en Fe par la mesure du courant cathodique du CV expérimental ($i_c = -3,6 \cdot 10^{-6}$ A). Un résultat très proche de la concentration réelle en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire (0,5 mM en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ binucléaire, et 1 mM en Fe). Toutes les autres concentrations ont été fixées à 0 mM. Les résultats sont présentés sur la **figure D.2**.

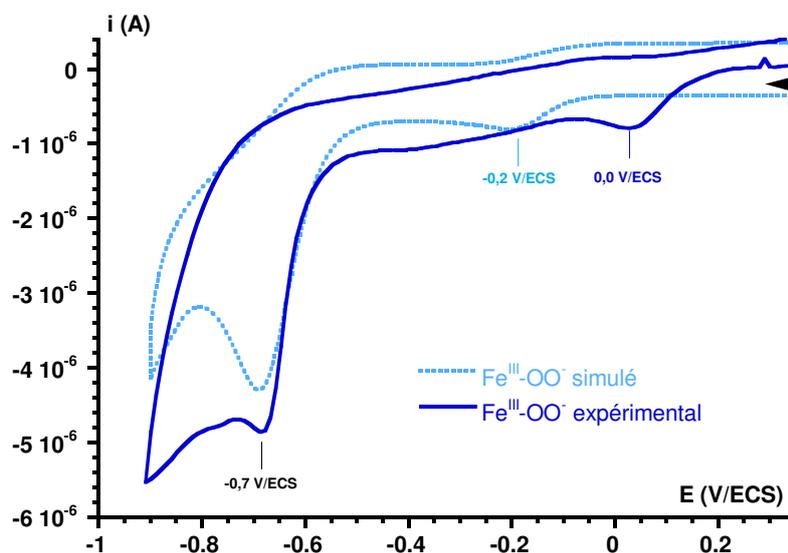


Figure D.2 : CV expérimental de la vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ à 0,5 mM dans le butyronitrile à -70°C en présence de 0,2 M de TBAPF₆, enregistré à $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En bleu clair figure le CV simulé correspondant basé sur le **mécanisme n°5**. (**Figure II.18**)

Le CV expérimental de la **figure D.2** a été enregistré à -70°C , la constante k° et le coefficient de diffusion des espèces du Fer à -70°C dans le butyronitrile (déterminées en **annexe C**, cf **tableaux D.7**) ont été rentrés dans le logiciel, ce qui a permis d'affiner les simulations.

La vague cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ est convenablement reproduite par la simulation. Sur le CV expérimental et le CV simulé (bleu clair en pointillés), une vague cathodique de faible intensité est présente respectivement à 0 V/ECS et à -0,2 V/ECS. Cette valeur de potentiel correspond au potentiel de pic cathodique du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ en $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OOH}$ rentré dans le logiciel DigiElch. Pourtant, la concentration en $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ a été fixée à 0 mM dans la simulation.

Ainsi, d'après les simulations, le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ se protone aux alentours de -0,2 V/ECS, tout en gagnant un électron. La vague cathodique observée à 0 V/ECS sur le CV expérimental, possède la même allure et la même intensité que celle du CV simulé. Par analogie, il pourrait s'agir d'un transfert de proton sur le $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OO}^-$ avec un transfert d'électron selon un mécanisme PCET.

La simulation reproduit convenablement le CV expérimental, il s'agit d'une preuve supplémentaire de la validité du **mécanisme n°5**. L'ensemble des paramètres (équilibres et constantes) rentrés dans le logiciel figurent dans les **tableaux D.7**.

	Equilibre (électro)chimique	$[E^\circ] = \text{V/ECS}$ $[K] = \text{sans unité}$	$[k^\circ] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ $[k_+] = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
E_1	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^{\circ-}$	$E^\circ = -0,89$	$k^\circ = 0,007$
C_1	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	$K_1 = 40$	$k_+ = 1.10^6$
E_2	$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+ + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	$E^\circ = 0,94$	$k^\circ = 0,003$
C_2	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$K_2 = 6,7.10^5$	$k_+ = 1.10^8$
E_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	$E^\circ = -0,64$	$k^\circ = 0,003$
C_3	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+ \Rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	$K = 1.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
E_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	$E^\circ = -0,7$	$k^\circ = 0,003$
C_4	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	$K_4 = 3,5.10^5$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
E_5	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{e}^- \Rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$E^\circ = -0,2$	$k^\circ = 0,003$
C_5	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	$K_5 = 1.10^{14}$	$k_+ = 1,0.10^{14}$
C_6	$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ \Rightarrow \text{A} + \text{O}_2$	$K = 1,0.10^{10}$	$k_+ = 1,0.10^{10}$
C_7	$\text{A} \Rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 1,0.10^{16}$	$k_+ = 1,0.10^{16}$
E_6	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+} + \text{e}^- = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$E^\circ = -0,81$	$k^\circ = 0,003$
C_8	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^- + \text{O}_2^{\circ-} = \text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^- + \text{O}_2$	$K_8 = 1,62.10^3$	$k_+ = 500$
C_9	$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+ + \text{O}_2$	$K_9 = 4,58.10^{11}$	$k_+ = 500$
C_{10}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	$K = 50$	$k_+ = 100$
C_{11}	$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	$K = 4,58.10^{11}$	$k_+ = 500$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
O_2	0	$9,4.10^{-5}$
$\text{O}_2^{\circ-}$	0	$9,4.10^{-5}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^+$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2]^{2+}$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2^{\circ-}]^+$	0	$4,5.10^{-7}$
$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$	1,1	$4,5.10^{-7}$

Espèce	C (mmol.L ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OO}^-$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OOH}]^{2+}$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OOH}]^+$	0	$4,5.10^{-7}$
H_2O	2,0	$1,0.10^5$
A	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}-\text{OH}]^+$	0	$4,5.10^{-7}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}]^{2+}$	0	$4,5.10^{-7}$

Tableaux D.7 : Equilibres chimiques et électrochimiques du **mécanisme n°5** rentrés sur DigiElch avec les constantes cinétiques et thermodynamiques des espèces correspondantes pour la simulation de la vague de réduction du $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OO}^-$. (cf **figure II.18**)

Annexe E - Synthesis and
Characterization of Iron(II) Complexes
with a BPMEN-Type Ligand Bearing
 π -Accepting Nitro Groups

Structural Enzyme Models

Synthesis and Characterization of Iron(II) Complexes with a BPMEN-Type Ligand Bearing π -Accepting Nitro GroupsAntoine Bohn,^[a] Katell Sénéchal-David*^[a] Jonathan Vanoutryve,^[a] Régis Guillot,^[a] Eric Rivière,^[a] and Frédéric Banse*^[a]

Abstract: In this paper, we describe the synthesis, characterization, and stability studies of new Fe^{II} complexes prepared with the ligand *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (**L**₄²NO₂). The properties of these complexes were probed by magnetic, spectroscopic, and electrochemical techniques and compared with those of the parent complexes

prepared with the unsubstituted ligand *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (BPMEN or **L**₄²). The *para* functionalization of the pyridine moieties with π -accepting nitro groups increases the ligand-field strength and the Lewis acidity of the metal center without altering the stability of the complex.

Introduction

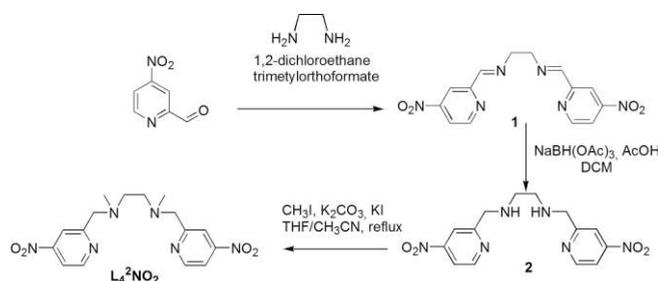
The variety of reactions catalyzed by iron and the mild conditions under which they operate has motivated numerous modeling studies.^[1–5] Mononuclear nonheme enzymes generally contain an Fe^{II} center surrounded by the so-called 2-his-1-carboxylate facial triad^[6] with very rare structural deviations.^[7] Nevertheless, most modeling studies have focused on functional synthetic models rather than structural ones, and chemical oxidants (hydrogen peroxide, peracids, etc.) have been implemented instead of O₂.^[8] Notable examples of systems that use O₂ are found in the series of iron(II) trispyrazolylborate complexes, as these ligands leave the Fe^{II} center coordinatively unsaturated and reactive towards molecular oxygen.^[9–12] On the other hand, it has been demonstrated that broadly studied Fe^{II} complexes with amine/pyridine ligands can activate O₂ in the presence of an acid and an electron source in a way reminiscent of those of P450 enzymes or Rieske dioxygenases.^[13–17] A thorough mechanistic investigation of this reaction through cyclic voltammetry revealed that the coordination of O₂ to an Fe^{II} center, which leads to a putative Fe^{III}–superoxo intermediate, is disfavored with this family of polydentate aza ligands.^[18] To develop more reactive Fe^{II} precursors that facilitate the formation of the Fe^{III}–superoxo intermediate and avoid the reduction of the latter, it appeared crucial to make the metal center more Lewis acidic.^[19,20] Herein, we report the synthesis, characterization, and stability studies of Fe^{II} complexes prepared with the ligand *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (**L**₄²NO₂), in which the pyridyl rings are functional-

ized with electron-withdrawing *para*-nitro groups to provide the desired electronic effects without impacting the accessibility to the metal center. The electronic properties and stabilities of these new complexes are compared with those of the parent complexes of the unsubstituted ligand *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (abbreviated BPMEN or **L**₄²).

Results and Discussion

Synthesis of the Ligand

The synthesis of **L**₄²NO₂ was achieved by adapting the classical procedure^[21] for the synthesis of **L**₄², as nitro groups are sensitive to the NaBH₄ reductant. Moreover, to simplify the purification procedure, it was necessary to perform the reductive amination of 4-nitro-2-pyridinecarboxaldehyde in two steps.^[22] As depicted in Scheme 1, the condensation reaction between 2 equiv. of 4-nitro-2-pyridinecarboxaldehyde^[23] and ethylenediamine in 1,2-dichloroethane with trimethyl orthoformate as a desiccant led to *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethylene)ethane-1,2-diamine, which was treated with NaBH(OAc)₃ in the presence of AcOH to afford *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)-

Scheme 1. Synthesis of **L**₄²NO₂.

[a] Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Sud, Université Paris Saclay, CNRS, 91405, Orsay CEDEX, France
E-mail: katell.senechal-david@u-psud.fr
frederic.banse@u-psud.fr
<http://www.icmmo.u-psud.fr/Labos/LCI/>

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201700226>.

ethane-1,2-diamine. Subsequent nucleophilic substitution with methyl iodide yielded the target ligand $L_4^2NO_2$.

Synthesis and Solid-State Characterization of Fe^{II} Complexes

The complexes $(L_4^2NO_2)FeCl_2$ (**1-Cl₂**), $(L_4^2)FeCl_2$ (**2-Cl₂**), $[(L_4^2NO_2)Fe(CH_3CN)_2][PF_6]_2$ [**1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**], and $[(L_4^2)Fe(CH_3CN)_2][PF_6]_2$ [**2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**] were synthesized by adapting previously reported methods,^[24–27] as described in the Supporting Information. $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ was used as the Fe^{II} salt for the synthesis of all of the complexes. For **1-(CH₃CN)₂** and **2-(CH₃CN)₂**, chloride abstraction was performed in acetonitrile with $AgPF_6$, and counteranion exchange was performed with $NaPF_6$.

Complexes **1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**, **2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**, and **1-Cl₂** were structurally characterized by X-ray crystallography at 100 K (cf. Figure 1). As observed for the related compounds $[Fe(L_4^2)(CH_3CN)_2][ClO_4]_2$ at 293 K^[28] and $[Fe(L_4^2)(CH_3CN)_2][SbF_6]_2$ at 213^[25] and 100 K,^[29] the ligand wraps around the metal center in a *cis-α* configuration to leave two equatorial coordination sites in *cis* positions. For **1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂** and **2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**, the coordination sphere is completed by two exogenous CH_3CN ligands, whereas two chlorido ligands are present in **1-Cl₂**. Complex **1-Cl₂** exhibits long Fe–N bond lengths of ca. 2.24 Å (Table 1), which are indicative of a high-spin Fe^{II} center. The large Cl–Fe–Cl angle (102.2°) and small N–Fe–N angles (78.9 and 170.3° for N_{am} and N_{py} , respectively) may be attributed to *cis* effects triggered by the bulky chlorido ligands. For the two former complexes, the Fe–N bond lengths of ca. 1.99 Å (Table 1) are indicative of a low-spin Fe^{II} center and consistent with a high ligand-field strength induced by the π -accepting character of both the pyridine and CH_3CN ligands.^[30,31] Note that the latter conclusions are true under the experimental conditions of X-ray diffraction, that is, at 100 K. A

comparison of the Fe– N_{py} bond lengths of **1-(CH₃CN)₂** and **2-(CH₃CN)₂** shows that those of **1-(CH₃CN)₂** are slightly shorter, which is consistent with a higher π -accepting character of the 4-nitropyridine ring with respect to the 4-unsubstituted one. Similarly, Furukawa et al. showed that the Fe– N_{py} bond lengths in Fe^{II}–TPA-type [TPA = tris(pyrid-2-ylmethyl)amine] complexes become shorter if NO_2 groups are introduced at the *para* positions of the pyridine rings.^[32] They rationalized these observations on the basis of stronger π -backbonding interactions between the Fe t_{2g} orbitals and the π^* orbitals of 4-nitropyridine compared with those for the unsubstituted ones.

Table 1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1-Cl₂**, **1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**, and **2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂**.

	1-Cl₂	1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂	2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂
Fe– N_{amine}	2.264(2) 2.251(2)	2.0387(17)	2.038(3) 2.048(3)
Fe– N_{py}	2.216(2) 2.211(2)	1.9816(18)	1.997(3) 1.998(3)
Fe– N_{MeCN}	–	1.9531(18)	1.943(3) 1.945(3)
Fe–Cl	2.4158(8) 2.3742(8)	–	–
N_{py} –Fe– N_{py}	170.30(9)	179.01(10)	178.53(9)
N_{amine} –Fe– N_{amine}	79.83(9)	85.51(10)	86.36(11)
N_{MeCN} –Fe– N_{MeCN}	–	89.83(11)	93.17(10)
Cl–Fe–Cl	102.20(3)	–	–

The $\chi_M T = f(T)$ curve of **1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂** between 10 and 400 K exhibits a near-zero and almost constant value between 10 and 250 K and a steep increase of $\chi_M T$ at higher temperature to reach a value of ca. 3.33 cm³ mol^{−1} K^{−1} at 400 K (cf. Figure 2). This curve is characteristic of a spin-crossover transition between $S = 0$ and $S = 2$ states and confirms that the metal center is in a low-spin configuration at 100 K, as determined by X-ray crystallography. From these data, one obtains a $T_{1/2}$ value of ca. 330 K.

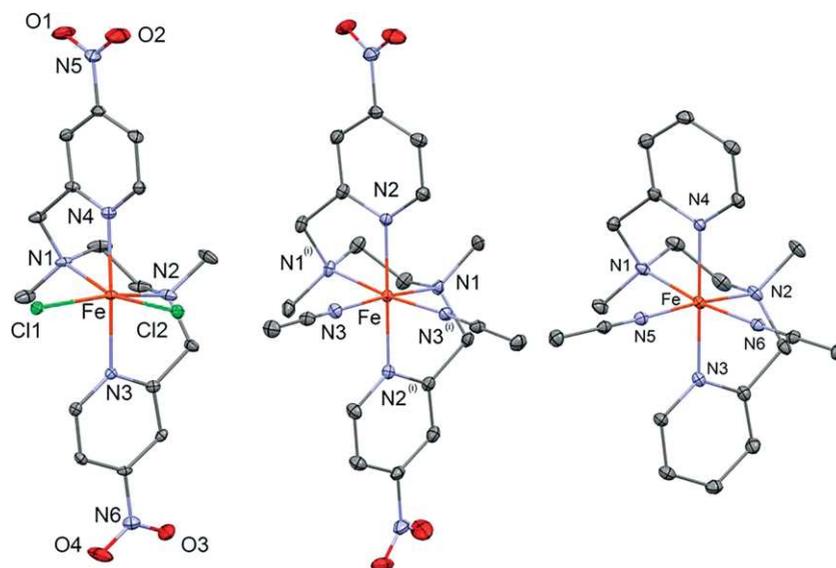


Figure 1. ORTEP drawing of molecular complexes **1-Cl₂** (left), **1-(CH₃CN)₂** (middle), and **2-(CH₃CN)₂** (right). Thermal ellipsoids are shown at the 30% level. Hydrogen atoms, solvent molecules, and counteranions have been omitted for clarity.

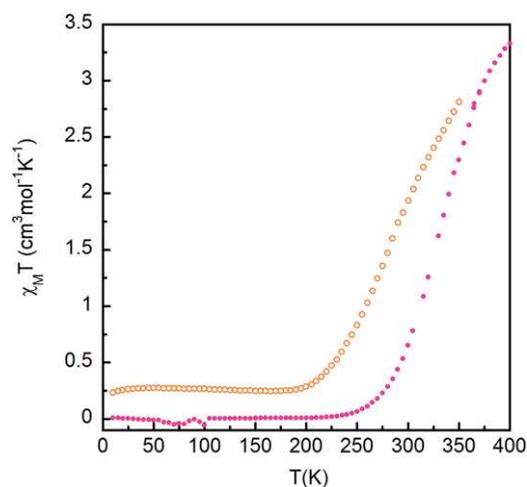


Figure 2. Plots of $\chi_M T$ as a function of temperature for **1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (pink dots) and **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (orange circles).

The $\chi_M T = f(T)$ curve of **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ displays similarities to those of **1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ and [Fe(L₄²)(CH₃CN)₂][SbF₆]₂,^[29] as it also reveals a spin-state conversion between $S = 0$ and $S = 2$ at low and high temperature, respectively. However, this conversion is incomplete owing to the thermal degradation of **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ above 350 K (data not shown). In addition, the $\chi_M T$ value of 0.27 cm³ mol⁻¹ K⁻¹ below 200 K indicates the presence of a paramagnetic species, that is, the dinuclear ferrous complex {[Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₆)₂]₂}²⁺, which always cocrystallized with **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (see Supporting Information, Figures S1 and S2, for the crystal structure of this complex and its magnetic properties).^[33] Furthermore, a $T_{1/2}$ value of ca. 295 K can be estimated for **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂. Thus, the higher π -accepting character of the 4-nitropyridine ring effectively induces a stronger ligand field for L₄²NO₂ than that for L₄² and significantly stabilizes the low-spin $S = 0$ state in **1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ with respect to that of **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂.

Characterization of the Fe^{II} Complexes in Solution

As demonstrated for related complexes, analysis of the electronic absorption spectra and cyclic voltammograms readily provides evidence of the first coordination sphere of the metal center.^[26,27]

When dissolved in acetonitrile, **1**-Cl₂ displays a blue color, whereas **1**-(CH₃CN)₂ is pink. For each complex, the electronic absorption spectrum exhibits a band in the visible region related to Fe^{II} t_{2g}-to-pyridine π^* metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transitions, which are responsible for the color of the solution (cf. Figure 3). This feature is observed at $\lambda = 635$ ($\epsilon = 1850$ M⁻¹ cm⁻¹) and 495 nm ($\epsilon = 8100$ M⁻¹ cm⁻¹) for **1**-Cl₂ and **1**-(CH₃CN)₂, respectively. For the parent complexes **2**-Cl₂ and **2**-(CH₃CN)₂, the spectral features were observed at $\lambda = 410$ ($\epsilon = 1100$ M⁻¹ cm⁻¹) and 373 nm ($\epsilon = 4100$ M⁻¹ cm⁻¹), respectively, and these values are consistent with the data reported previously for the same or related complexes.^[26,29,34,35] The redshift observed for the L₄²NO₂ complexes relative to the L₄² complexes can be attributed to the greater π -accepting character

of the L₄²NO₂ ligand. The same trend has already been reported for Fe^{II}-TPA-type complexes containing 4-nitropyridines.^[36] The low extinction coefficients observed for **1**-Cl₂ and **2**-Cl₂ indicates that these complexes are in a high-spin ($S = 2$) configuration. However, the highest extinction coefficient observed for the t_{2g}-to-pyridine π^* MLCT of **1**-Cl₂ reflects an increased charge-transfer probability with the stronger π -accepting L₄²NO₂ ligand. The larger extinction coefficients of **1**-(CH₃CN)₂ and **2**-(CH₃CN)₂ compared with those of the chloro complexes indicates that they are in a low-spin ($S = 0$) state or predominantly in a low-spin configuration. Indeed, a spin-state equilibrium in solution has been reported for **2**-(CH₃CN)₂.^[34,37] Finally, the overall increases in the λ_{\max} values and extinction coefficients from the L₄² complexes to the L₄²NO₂ ones reflect a stronger ligand field with electron-withdrawing ligands.

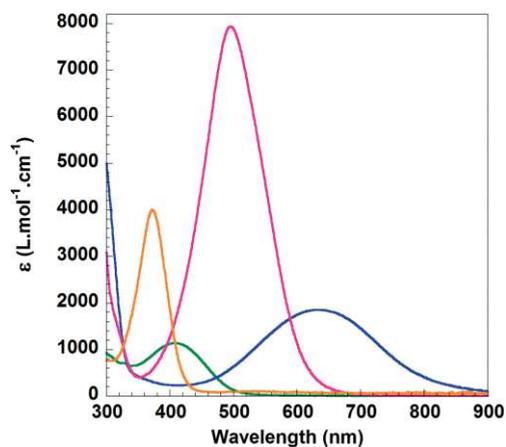


Figure 3. Visible absorption spectra of **1**-Cl₂ (blue), **2**-Cl₂ (green), **1**-(CH₃CN)₂ (pink), and **2**-(CH₃CN)₂ (orange) in acetonitrile.

Complexes **1**-Cl₂ and **1**-(CH₃CN)₂ present reversible Fe^{III}/Fe^{II} redox signatures at $E = 0.38$ and 1.34 V versus the saturated calomel electrode (SCE), respectively (Figure 4). These signals are similar to the reversible Fe^{III}/Fe^{II} waves observed for **2**-Cl₂ and **2**-(CH₃CN)₂ (0.19 and 1.12 V vs. SCE, respectively) but are shifted by ca. 200 mV towards higher potentials as the result of the π -accepting character of the L₄²NO₂ ligand. Such shifts are compatible with the 100–200 mV difference observed between the L₄² and L₄²NO₂ Mn complexes.^[38] Together with the UV/Vis spectroscopy study (see above), these electrochemical data allow us to conclude that the structures of **1**-Cl₂ and **1**-(CH₃CN)₂ observed in the solid state (Figure 1) are preserved in solution. This conclusion is also strengthened by the exogenous ligand-exchange experiments described below.

In the negative-potential range, the cyclic voltammograms of **1**-Cl₂ (Figure S3) and **1**-(CH₃CN)₂ (data not shown) display quasireversible cathodic peaks at -0.70 and -0.60 V, respectively. By comparison with those of the free L₄²NO₂ and L₄² ligands, these signals can be attributed to the reduction of the nitro groups. Indeed, no signal is observed for L₄², whereas a reversible wave is observed at $E = -0.92$ V for L₄²NO₂ (Figure S3).

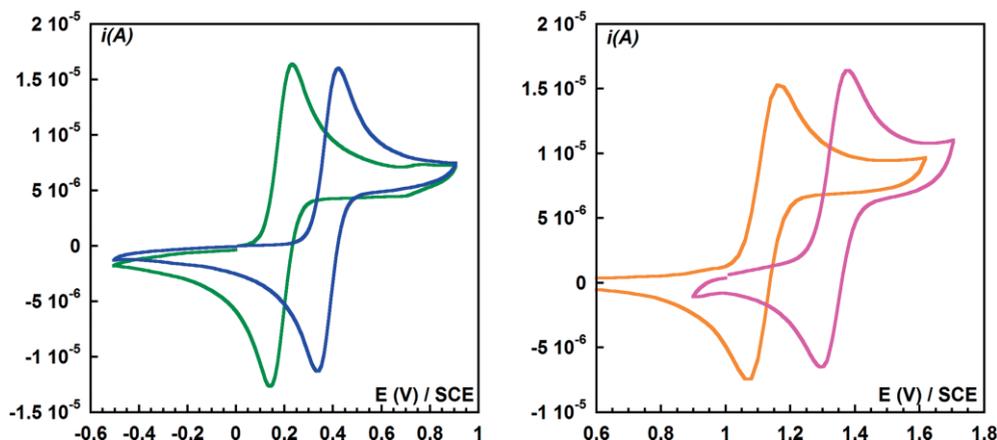


Figure 4. Left: cyclic voltammograms of **1-Cl₂** (blue) and **2-Cl₂** (green). Right: cyclic voltammograms of **1-(CH₃CN)₂** (pink) and **2-(CH₃CN)₂** (orange). Concentrations 1 mM in 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN (TBA = tetrabutylammonium) at a glassy carbon electrode and a scan rate of 0.1 V s⁻¹, room temp.

Exogenous Ligand Exchange between **1-Cl₂** and **1-(CH₃CN)₂**

The addition of increasing amounts of AgPF₆ to **1-Cl₂** in acetonitrile (up to 3 equiv. vs. Fe^{II}) leads to (1) the progressive decrease of the Fe^{III}/Fe^{II} reversible wave together with (2) the progressive increase/decrease of a quasireversible wave with $E_{pa} = +0.97$ V and (3) the progressive increase of a reversible wave at $E = +1.34$ V versus SCE, which finally remains predominant (Figure 5). This latter feature is attributed to **1-(CH₃CN)₂** (Figure 4, right, pink trace), which is formed by the coordination of acetonitrile to the Fe^{II} center after the abstraction of a Cl⁻ ion by the Ag⁺ ion. Logically, the wave with an intermediate potential at 0.97 V can be assigned to the $[(L_4^2NO_2)Fe^{III}Cl(CH_3CN)]^{2+}/[(L_4^2NO_2)Fe^{II}Cl(CH_3CN)]^+$ couple. This assignment is compatible with the values reported by Mekmouche et al. for (L₄²)Fe-type complexes with acetonitrile, chlorido, or both as exogenous ligands.^[39]

The results for the same experiment with **2-Cl₂** are displayed in Figure 5, right. As observed for **1-Cl₂**, three redox features are observed with a similar evolution between them, and a final feature at $E = 1.13$ V versus SCE corresponds to **2-(CH₃CN)₂**. As expected, all of these waves are shifted toward cathodic poten-

tials by ca. 200 mV with respect to those of the L₄²NO₂ complexes. Indeed, the intermediate $[(L_4^2)Fe^{III}Cl(CH_3CN)]^{2+}/[(L_4^2)Fe^{II}Cl(CH_3CN)]^+$ redox couple exhibits an anodic peak at $E_{pa} = +0.78$ V. Interestingly, the almost complete abstraction of the two chlorido ligands from **1-Cl₂** or **2-Cl₂** requires 3 or 2 equiv. of Ag⁺ ions, respectively. This clearly reflects the harder Lewis acidity of the Fe^{II} center when it is coordinated to the electron-withdrawing L₄²NO₂ ligand. As stated above, such a property is required for a more efficient coordination of dioxygen to the Fe^{II} center and an easier subsequent activation.^[19,20]

Stability of **1-(CH₃CN)₂** in Solution

The chelation ability of the L₄²NO₂ ligand could be estimated by monitoring the value of the extinction coefficient of the t_{2g}-to-pyridine π* MLCT as a function of the initial concentration of the complex with Equation (1), in which ε_{ML} is the molar extinction coefficient of the complex, C₀ is its initial concentration and K_d is its dissociation constant (see Supporting Information for details).

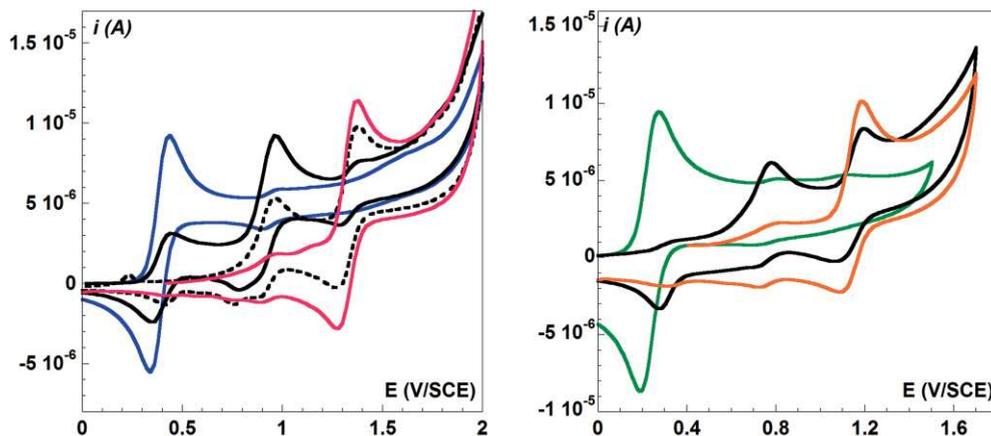


Figure 5. Left: cyclic voltammograms of **1-Cl₂** (blue) in the presence of increasing amounts of AgPF₆ dissolved in acetonitrile: 1 equiv. (black), 2 equiv. (dashed line), 3 equiv. (pink). Right: cyclic voltammograms of **2-Cl₂** (green) in the presence of increasing amounts of AgPF₆ dissolved in acetonitrile: 1 equiv. (black), 2 equiv. (orange). Fe concentration 1 mM in 0.1 M TBAPF₆/CH₃CN at a glassy carbon electrode, 0.1 V s⁻¹.

$$\epsilon_{\text{ML}}^{\text{app}} = \epsilon_{\text{ML}} \left(1 + \frac{K_d}{2C_0} - \frac{\sqrt{K_d^2 + 4K_d C_0}}{2C_0} \right) \quad (1)$$

As shown in Figure 6 for **1**-(CH₃CN)₂, the evolution follows a saturation behavior with a constant ϵ value of ca. 8100 M⁻¹ cm⁻¹ down to a concentration of 0.25 mM, at which it then gradually decreases for more dilute solutions. The observation of a very similar behavior for **2**-(CH₃CN)₂ indicates that the two complexes have similar stabilities in solution. Indeed, the estimated dissociation constants K_d for the two complexes are both close to 10⁻⁶ M (see Supporting Information). Therefore, the strong electron-withdrawing groups on the pyridine rings of **L**₄²NO₂ do not impact significantly the stability of the metal complex, at least for the Fe^{II} state. This is an important requirement if one wants to implement **1**-(CH₃CN)₂ in catalysis.

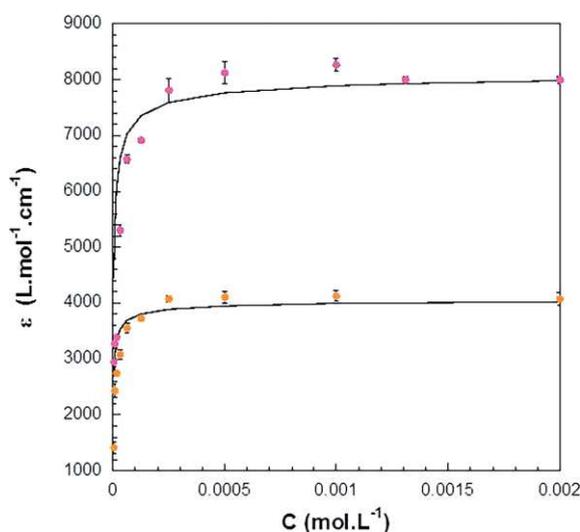


Figure 6. Apparent extinction coefficients of the MLCT bands as a function of concentration for [**1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂] (pink dots, $\lambda = 495$ nm) and [**2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂] (orange dots, $\lambda = 373$ nm). Numerical simulations of a saturation curve to estimate the dissociation constants are displayed as black lines.

Finally, the nitro substituents in **L**₄²NO₂ clearly modulate the electronic properties of the metal center. Additionally, their *para* arrangement is not expected to affect the steric properties by comparison with those of the parent ligand **L**₄². As suggested by Hitomi et al.,^[40] this may have a beneficial impact on the catalytic properties of the complexes.

Conclusions

The **L**₄²NO₂ ligand has been synthesized as a strong π -accepting alternative of the well-known **L**₄² (or BPMEN) ligand without modifying the steric congestion at the metal center. This ligand has been used to prepare [(**L**₄²NO₂)FeCl₂] (**1**-Cl₂) and [(**L**₄²NO₂)Fe(CH₃CN)₂]²⁺ [**1**-(CH₃CN)₂]. By comparison with those of the parent complexes obtained with the **L**₄² ligand, the electronic structures of these complexes were probed by magnetic, spectroscopic, and electrochemical techniques, which revealed a stronger ligand field owing to the electron-withdrawing groups bore by the pyridine rings as well as a more acidic Fe^{II} center. In addition, the new bis(acetonitrile) complex **1**-

(CH₃CN)₂ exhibits a similar stability to that of its parent. These characteristics make this complex a potentially interesting catalyst, the properties of which deserve to be studied in future work.

Experimental Section

Commercially available chemicals were used without further purification unless stated otherwise. The solvents for electrochemical and spectroscopic measurements were purified by distillation under argon over CaH₂ for acetonitrile and over Mg for methanol. The ligands and complexes were synthesized under an argon atmosphere (vacuum line or glovebox).

L₄²NO₂: To a solution of 4-nitro-2-pyridinecarboxaldehyde (4.7 g, 31 mmol) in 1,2-dichloroethane (50 mL), ethylenediamine (113 μ L, 36 mmol) and trimethyl orthoformate (10 mL) were added successively. The mixture was stirred overnight, and then the solvent was removed under vacuum. The recrystallization of the crude solid in Et₂O yielded *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethylene)ethane-1,2-diamine as a white solid (62%). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 4.14$ (s, 4 H, NCH₂CH₂N), 8.00 (dd, $J = 5$ Hz and $J = 2$ Hz, 2 H, *m*-H_{py}), 8.50 (s, 2 H, N=CHPy), 8.67 (d, $J = 2$ Hz, 2 H, *m'*-H_{py}), 8.90 (d, $J = 5$ Hz, 2 H, *o*-H_{py}) ppm. To a solution of *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethylene)ethane-1,2-diamine (0.5 g, 1.5 mmol) in distilled dichloromethane (15 mL), NaBH(OAc)₃ (1.4 g, 6.5 mmol) and AcOH (190 μ L, 3.4 mmol) were added. The mixture was stirred at room temperature for 90 min, and a saturated Na₂CO₃ solution (40 mL) was added. The compound was extracted with dichloromethane. The organic layer was dried with Na₂SO₄, and the solvents were evaporated to yield a brown oil. Purification by column chromatography [neutral alumina, dichloromethane (DCM) to DCM/MeOH 99.5:0.5 v/v] afforded *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine as an orange oil (41%). ¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 2.12$ (br s, 2 H, NH), 2.87 (s, 4 H, NCH₂CH₂N), 4.10 (s, 4 H, CH₂py), 7.90 (dd, $J = 6$ Hz, $J = 2$ Hz, 2 H, *m*-H_{py}), 8.13 (s, $J = 2$ Hz, 2 H, *m'*-H_{py}), 8.86 (d, $J = 6$ Hz, 2 H, *o*-H_{py}) ppm. Finally, in a round-bottomed flask equipped with a refrigerator, *N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (0.9 g, 2.7 mmol), K₂CO₃ (7.5 g, 54 mmol), and KI (0.27 g, 1.6 mmol) were degassed. Tetrahydrofuran (THF, 20 mL), CH₃CN (20 mL), and CH₃I (406 μ L, 2.7 mmol) were added under argon. The mixture was heated under reflux for 4 d. After cooling, the heterogenic solution was filtered through Celite, and the solvents were removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (neutral alumina, DCM to DCM/MeOH 99:1 v/v) to afford *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(4-nitropyridin-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (**L**₄²NO₂) as a yellow oil (40%). ¹H NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 2.30$ (s, 6 H, CH₃), 2.66 (s, 4 H, NCH₂CH₂N), 3.82 (s, 4 H, CH₂py), 7.85 (d, 2 H, $J = 5$ Hz, *m*-H_{py}), 8.21 (s, 2 H, *m'*-H_{py}), 8.79 (d, 2 H, $J = 5$ Hz, *o*-H_{py}) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 43.6$ (CH₃), 56.0 (NCH₂CH₂N), 64.1 (CH₂py), 114.7 (*m*-CH_{py}), 115.5 (*m'*-CH_{py}), 151.7 (*o*-CH_{py}), 155.0 (C_{py}-NO₂), 164.3 (C_{py}) ppm. HRMS (ESI): calcd. for C₁₆H₂₁N₆O₄ [M + H]⁺ 361.1619; found 361.1609; calcd. for C₁₆H₂₀N₆NaO₄ [M + Na]⁺ 383.1438; found 383.1414.

1-Cl₂: In a glovebox, to a solution **L**₄²NO₂ (50.0 mg, 139 μ mol) in MeOH (2.5 mL), FeCl₂·2H₂O (20.6 mg, 126 μ mol) in MeOH (1.5 mL) was added dropwise. The solution was stirred for 30 min at room temperature. Complex **1**-Cl₂ was precipitated by the addition of Et₂O and washed with Et₂O to yield a night blue solid (63%). HRMS (ESI): calcd. for C₁₆H₂₀ClFeN₆O₄ [M - Cl]⁺ 451.0579; found 451.0570. The slow diffusion of Et₂O into a methanol solution of the complex yielded crystals suitable for X-ray diffraction.

1-(CH₃CN)₂(PF₆)₂: Under argon, to a solution of **1**-Cl₂ (28.2 mg, 58 μmol) in CH₃CN (6 mL), AgPF₆ (38.2 mg, 150 μmol) in CH₃CN (8 mL) was added. The solution changed from blue to pink. The silver chloride was removed by filtration through a 0.2 μm nylon membrane. The removal of the solvent led to a pink crystalline solid (50 %). The slow diffusion of Et₂O into an acetonitrile solution of this solid yielded crystals suitable for X-ray diffraction. HRMS (ESI⁻): calcd. for C₁₆H₂₀F₁₈FeN₆O₄P₃ [M - 2(CH₃CN) + PF₆]⁻ 850.9826; found 850.9884. HRMS (ESI⁺): calcd. for C₁₆H₂₀FeN₆O₄ [M - 2(CH₃CN) - 2PF₆]²⁺ 208.0447; found 208.0427.

2-(CH₃CN)₂(PF₆)₂: Under argon, to a solution of **2**-Cl₂ (250 mg, 630 μmol) in CH₃CN (50 mL), AgPF₆ (350 mg, 1.39 mmol) in CH₃CN (10 mL) was added. The color of the solution changed from yellow to red-orange. After the evaporation of half of the solvent, the silver chloride was removed by filtration through a 0.2 μm nylon membrane. Complex **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ was precipitated by the addition of Et₂O and was washed with Et₂O to yield a red solid (80 %). The slow diffusion of Et₂O into an acetonitrile solution of the complex yielded red crystals of **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ suitable for X-ray diffraction. HRMS (ESI⁻): calcd. for C₁₆H₂₂F₁₈FeN₄P₃ [M - 2(CH₃CN) + PF₆]⁻ 761.0125; found 761.0199. HRMS (ESI⁺): calcd. for C₁₆H₂₂FeN₄ [M - 2(CH₃CN) - 2PF₆]²⁺ 163.0591; found 163.0585.

{[Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₂)₂]₂(PF₆)₂}: The dinuclear {[Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₂)₂]₂-(PF₆)₂} complex was obtained as small yellow single crystals covering the red crystals of **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂ (Figure S1). The crystals of each of these complexes were sorted manually before X-ray analysis and magnetic measurements.

X-ray Diffraction: The data for **1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂, **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂, **1**-Cl₂, and [Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₂)₂] were collected with a Bruker Venture Photon100 CMOS diffractometer with a Microfocus IuS source (Mo-K_α radiation). The X-ray diffraction data for {[Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₂)₂]₂-(PF₆)₂} were collected with a Bruker Kappa X8 APPEX II CCD diffractometer with graphite-monochromated Mo-K_α radiation. The crystals were mounted on a CryoLoop (Hampton Research) with Paratone-N (Hampton Research) as a cryoprotectant and then flash-frozen in a nitrogen-gas stream at 100 K. The temperature of the crystal was maintained at the selected value (100 K) with a 700 series Cryostream cooling device to within an accuracy of ±1 K. The data were corrected for Lorentz polarization and absorption effects. The structures were solved by direct methods with SHELXS-97^[41] and refined against F² by full-matrix least-squares techniques with SHELXL-2014^[42] with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms were located in the difference Fourier maps and introduced into the calculations in a riding model with isotropic thermal parameters. All calculations were performed with the WINGX software package.^[43] The crystal data collection and refinement parameters are given in Table S1.

CCDC 1510313 [for **1**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂], 1509260 [for **2**-(CH₃CN)₂(PF₆)₂], 1519849 (for **1**-Cl₂), and 1534319 [for {[Fe^{II}(L₄²)(μ-O₂PF₂)₂]₂-(PF₆)₂}] contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Crystallographic data and complementary magnetic and electrochemical studies.

Acknowledgments

The EU-COST Network Explicit Control Over Spin-states in Technology and Biochemistry (ECOSTBio, CM1305) is acknowledged for support. The authors also thank the Agence Nationale de la

Recherche (ANR) for financial support (project ANR MULTIPLET, ANR-15-CE07-0021-02).

Keywords: Iron · N ligands · Ligand effects · Cyclic voltammetry · Spin crossover

- [1] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980.
- [2] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
- [3] P. C. A. Bruijninx, I. L. C. Buurmans, S. Gosiewska, M. A. H. Moelands, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1228–1237.
- [4] A. A. Shteinman, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *77*, 945–966.
- [5] A. R. McDonald, L. Que Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414–428.
- [6] E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 186–193.
- [7] D. Buongiorno, G. D. Straganz, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 541–563.
- [8] I. Gamba, Z. Codolà, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *1*–23.
- [9] M. Sallmann, C. Limberg, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2734–2743.
- [10] S. Chatterjee, T. K. Paine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9338–9342; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9470–9474.
- [11] D. Sheet, T. K. Paine, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5322–5331.
- [12] A. Mukherjee, M. A. Cranswick, M. Chakrabarti, T. K. Paine, K. Fujisawa, E. Münck, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3618–3628.
- [13] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young Jr., J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Münck, L. Que Jr., F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7064–7067; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7172.
- [14] M. Martinho, G. Blain, F. Banse, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1630.
- [15] S. Sahu, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11410–11428.
- [16] F. Li, K. M. Van Heuvelen, K. K. Meier, E. Münck, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10198–10201.
- [17] S. Hong, Y.-M. Lee, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13910–13911.
- [18] N. Ségaud, E. Anxolabéhère-Mallart, K. Sénéchal-David, L. Acosta-Rueda, M. Robert, F. Banse, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 639–647.
- [19] D. Mandon, H. Jaafar, A. Thibon, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1986.
- [20] R. Oliveira, W. Zouari, C. Herrero, F. Banse, B. Schöllhorn, C. Fave, E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12204–12210.
- [21] C. Hureau, G. Blondin, M.-F. Charlot, C. Philouze, M. Nierlich, M. Césario, E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3669–3683.
- [22] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849–3862.
- [23] N. Zaman, R. Guillot, K. Sénéchal-David, M.-L. Boillot, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7274–7275.
- [24] C. M. Coates, K. Hagan, C. A. Mitchell, J. D. Gorden, C. R. Goldsmith, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4048–11.
- [25] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194–7195.
- [26] N. Ségaud, J.-N. Rebilly, K. Sénéchal-David, R. Guillot, L. Billon, J.-P. Baltaze, J. Farjon, O. Reinaud, F. Banse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 691–700.
- [27] N. Raffard, V. Bolland, J. Simaan, S. Létard, F. Banse, E. Anxolabéhère-Mallart, J.-J. Girerd, *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 99–109.
- [28] K. Chen, L. Que, *Chem. Commun.* **1999**, 1375–1376.
- [29] Y. Roux, W. Ghattas, F. Avenier, R. Guillot, A. J. Simaan, J.-P. Mahy, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5966–5968.
- [30] V. Bolland, F. Banse, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Nierlich, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2529–2535.
- [31] P. Mialane, A. Nivorjokine, G. Pratiel, L. Azéma, M. Slany, F. Godde, A. Simaan, F. Banse, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J. Sinton, O. Horner, J. Guilhem, L. Tchertanova, B. Meunier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1085–1092.
- [32] S. Furukawa, Y. Hitomi, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13589–13595.
- [33] The formation of this dinuclear complex can be explained by partial hydrolysis of the PF₆⁻ anions, as already reported for Ag^I,^[44,45] Pd^{II},^[46] Rh^{II},^[47] and Cu^I.^[48] To our knowledge, this is the first time that an Fe^{II} complex containing the O₂PF₂⁻ anion is observed.
- [34] J. England, R. Gondhia, L. Bigorra-Lopez, A. R. Petersen, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2009**, 5319–5334.

- [35] I. Prat, A. Company, T. Corona, T. Parella, X. Ribas, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9229–9244.
- [36] Y. Hitomi, S. Furukawa, M. Higuchi, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *288*, 83–86.
- [37] M. Grau, A. Kyriacou, F. C. Martinez, I. M. de Wispelaere, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17108–17119.
- [38] M. Delroisse, A. Rabion, F. Chardac, D. Tétard, J.-B. Verlhac, L. Fraisse, J.-L. Séris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 949–950.
- [39] Y. Mekmouche, S. Ménage, J. Pécaut, C. Lebrun, L. Reilly, V. Schuene-mann, A. Trautwein, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3163–3171.
- [40] Y. Hitomi, K. Arakawa, M. Kodera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14697–14701.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **1997**, Göttingen, Germany.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [43] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [44] J. Powell, M. J. Horvath, A. Lough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1669–1677.
- [45] M. Albrecht, K. Hubler, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1033–1037.
- [46] O. V. Gusev, A. M. Kalsin, M. G. Peterleitner, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, N. G. Akhmedov, C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, *Organometallics* **2002**, *21*, 3637–3649.
- [47] N. G. Connelly, T. Einig, G. G. Herbosa, P. M. Hopkins, C. Mealli, A. G. Orpen, G. M. Rosair, F. Viguri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2025–15.
- [48] S. Mihan, K. Sunkel, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 745–753.

Received: March 1, 2017;

Titre : Approche électrochimique de l'activation réductrice du dioxygène par un complexe de Fe(II) non hémique

Mots clés : activation réductrice du dioxygène, voltampérométrie cyclique, chimie bio-inspirée

Résumé : Les cytochromes P450 sont des enzymes mononucléaires de fer qui catalysent l'oxydation de liaisons C-H en utilisant le dioxygène de l'air. L'activation de O₂ nécessite sa réduction partielle par l'apport de deux protons et deux électrons. Ces derniers sont fournis par le réducteur naturel NADPH par l'intermédiaire d'une flavoprotéine qui permet de convertir l'adduit fer(II)-O₂ en un intermédiaire de type fer(III)-peroxo dont les protonations successives permettent la rupture hétérolytique de la liaison O—O et l'obtention d'un intermédiaire de type fer-oxo responsable de l'oxydation du substrat.¹ Ce projet s'inscrit dans le cadre de la chimie bio-inspirée, il a pour objectif de développer des catalyseurs de fer non-hémiques afin de réaliser l'oxydation de petites molécules organiques en utilisant le dioxygène de l'air. L'activation du dioxygène est assurée par le biais d'une électrode qui sert de source d'électrons mais également de sonde mécanistique. Pour comprendre le mécanisme de l'activation du dioxygène il est nécessaire (i) de générer les intermédiaires réactionnels oxydants (fer-oxo, fer-(hydro)peroxo) par le biais d'oxydants chimiques comme le PhIO et

H₂O₂ puis (ii) de les caractériser par spectroscopie et électrochimie à basse température. Enfin (iii) l'étude expérimentale par voltampérométrie cyclique de la réaction du complexe de Fe(II) en présence de dioxygène couplée à des simulations de voltampérogrammes de cette même réaction (à l'aide de données thermodynamiques et cinétiques obtenues en (ii)) permettent ainsi de valider le mécanisme de l'activation réductrice du dioxygène de ce système. Ce travail a démontré que les complexes de Fe^{II} avec des ligands amines/pyridine peuvent activer le dioxygène à la surface d'une électrode en suivant un mécanisme proche de celui du cytochrome P450. A présent, la difficulté principale est de s'affranchir de la réduction prématurée des intermédiaires lorsqu'ils sont générés à l'électrode. En se basant sur ces résultats, l'essentiel du travail est à présent ciblé sur la compréhension des différents paramètres (première sphère de coordination, conditions expérimentales, ...) qui peuvent modifier la stabilité des intermédiaires et donc l'efficacité de la catalyse.

Title : Electrochemical approach of the reductive activation of O₂ by an iron based molecular complex

Keywords : reductive activation of dioxygen, cyclic voltammetry, bio-inspired chemistry

Abstract : Cytochrome P450 is a mononuclear iron enzyme, which catalyzes the oxidation of robust C-H bonds using O₂. Activation of O₂ is achieved at the Fe(II) center and requires an electron transfer to convert the iron(II)-dioxygen adduct into an iron(III)peroxo intermediate. After protonation, this latter may directly oxidize substrates or evolves to yield a powerful high valent iron-oxo moiety. In such natural systems, the necessary electrons are provided by a co-substrate NAD(P)H and are conveyed through a reductase.¹ The aim of this project is to develop non-heme iron(II) complexes as catalysts for the oxidation of small organic molecules by O₂. Our objective is to use an electrode to deliver the electrons while

providing mechanistic information at the same time thanks to a combined experimental/simulation approach using cyclic voltammetry. This work has shown that simple Fe(II) complexes bearing amine/pyridine ligands can activate O₂ at an electrode surface following a mechanism that is reminiscent of the one of P450. However, the main scientific lock is to avoid the fast reduction of the reaction intermediates when they are generated at the electrode. We are currently studying how alterations of the first coordination sphere of the metal center and experimental conditions modulate the formation and the stability of these intermediates and thus, the efficiency of the catalysts.

1- B. Meunier, S. P. de Visser, and S. Shaik. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947–3980

