



HAL
open science

Réactions de transfert d'amines fonctionnalisées catalysées par des systèmes binucléaires de fer non hémiques : intermédiaires à haut degré d'oxydation

Eric Gouré

► **To cite this version:**

Eric Gouré. Réactions de transfert d'amines fonctionnalisées catalysées par des systèmes binucléaires de fer non hémiques : intermédiaires à haut degré d'oxydation. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00342006

HAL Id: tel-00342006

<https://theses.hal.science/tel-00342006>

Submitted on 26 Nov 2008

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.

THESE

Présentée par

Eric GOURE

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 30 Mars 1992)

Spécialité : **CHIMIE**

**REACTIONS DE TRANSFERT D'AMINES
FONCTIONNALISEES CATALYSEES PAR DES
SYSTEMES BINUCLEAIRES DE FER NON
HEMIQUES : INTERMEDIAIRES A HAUT DEGRE
D'OXYDATION**

Date de soutenance : le 26 Septembre 2008

Composition du Jury :

O. REINAUD	Rapporteur
J.J. GIRERD	Rapporteur
A. PROUST	Examineur
M. MAZZANTI	Examineur
J.-M. LATOUR	Directeur de thèse

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux
Institut de Recherches en Technologies et Sciences pour le Vivant
CEA Grenoble

Première partie : Etude des réactions d'amination intramoléculaire et intermoléculaire**Chapitre I - Introduction bibliographique**

<u>I. Enzymes à fer capables d'hydroxyler des substrats</u>	5
<u>I.A. Systèmes mononucléaires à fer</u>	5
I.A.1. <u>Cytochrome P 450</u>	5
I.A.2. <u>Systèmes non hémiques</u>	7
I.A.2.a. Enzymes α -cétoglutarate dépendantes : synthèse d'antibiotiques	7
I.A.2.b. Enzymes ptérines dépendantes : synthèses de neurotransmetteurs	8
I.A.2.c. Extradriol dioxygénases : hydroxylation de catéchols	9
I.A.2.d. Naphtalène dioxygénase : hydroxylation d'aromatiques, dioxygénases de Rieske avec centre FeS	10
I.A.2.e. Bilan	10
<u>I.B. Systèmes binucléaires à fer</u>	11
I.B.1. <u>Méthane monooxygénase (MMO)</u>	12
I.B.2. <u>Composante hydroxylase (MMOH)</u>	13
I.B.3. <u>Cycle catalytique</u>	14
<u>I.C. Conclusion sur l'activation du dioxygène par des systèmes à fer</u>	17
<u>I.D. Transfert d'oxygène biospiré</u>	22
I.D.1. <u>Complexes modèles Fe^{IV}-oxo mononucléaires</u>	22
I.D.2. <u>Complexes modèles Fe^{IV}Fe^{IV}-oxo binucléaires de l'intermédiaire Q de la MMO</u>	23
I.D.3. <u>Conclusion</u>	26
<u>I.E. Conclusion générale sur le transfert d'oxygène</u>	27
<u>II. Transfert d'amine</u>	27
<u>II.A. Transferts d'amines catalysés par des complexes de métaux de transition</u>	28
II.A.1. <u>Avancées récentes des réactions d'amination catalysées par des complexes de métaux de transition (à l'exception du fer)</u>	29
II.A.2. <u>Réactions d'amination catalysées par des complexes à fer</u>	31
II.A.2.a. N-arylation	31
II.A.2.b. Aziridination d'oléfines	32
II.A.2.c. Sulfimidation	32
II.A.2.d. Hydroamination	33
II.A.2.e. Diamination d'alcènes	33
II.A.3. <u>Conclusion</u>	33
<u>II.B. Etudes mécanistiques de transfert d'amine</u>	34
II.B.1. <u>Etudes de complexes porphyriniques</u>	35
II.B.2. <u>Etudes de complexes non porphyriniques</u>	41

<u>II.C. Conclusion</u>	43
<u>III. Intermédiaires de type Fe-N (amide, imide ou nitrure)</u>	43
<u>III.A. Complexes amide et imide mononucléaires</u>	47
III.A.1. <u>Complexes amide à coordinences 3 ou 4</u>	47
III.A.1.a. Complexes trigonaux (L)Fe ^{II} (NHR)	47
III.A.1.b. Complexes tétracoordonnés (L)Fe ^{II} (NHR)(S)	48
III.A.1.c. Complexes Fe ^{III}	50
III.A.2. <u>Complexes imide à coordinences 3 ou 4</u>	50
III.A.2.a. Complexes de Peters	50
III.A.2.b. Complexes de Smith	52
III.A.2.c. Complexes de Chirik, Holland	53
III.A.3. <u>Complexes amide et imide à coordinences 5 ou 6</u>	55
<u>III.B. Complexes amide et imide binucléaires</u>	58
III.B.1. <u>Complexes amide</u>	58
III.B.1.a. Complexes de Matsuzaka, Tatsumi	59
III.B.2. <u>Complexes imide</u>	60
III.B.2.a. Ccomplexes de Peters	60
III.B.2.b. Complexes de Matsuzaka, Tatsumi	61
III.B.2.c. Complexes de Lee	61
III.B.2.d. Complexes de West, Borovik	64
<u>III.C. Complexes nitrures</u>	65
III.C.1. <u>Complexes mononucléaires</u>	65
III.C.1.a. Complexes de Peters, Meyer	65
III.C.1.b. Ccomplexes de Wieghardt	68
III.C.2. <u>Complexes binucléaires</u>	70
III.C.2.a. Complexes de Peters	70
III.C.2.b. Complexes de Wieghardt	71
<u>III.D. Conclusion</u>	71
<u>IV. Conclusion générale et introduction du sujet</u>	75
 <i>Chapitre II - Présentation des complexes utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques</i>	
<u>I. Synthèse des ligands</u>	83
<u>II. Synthèse des complexes</u>	84
<u>III. Synthèse de l'oxydant 2-(tert-butylsulfonyl)(para-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArINTs)</u>	85
<u>IV. Particularités physico-chimiques des complexes à valence mixte</u>	86
<u>IV.A. Spectroscopie Mössbauer</u>	88
<u>IV.B. Spectroscopie RMN ¹H</u>	91

IV.C. <u>Electrochimie</u>	95
IV.D. <u>Spectroscopie UV-visible</u>	97
IV.E. <u>Conclusion</u>	98

Chapitre III - Amination aromatique intramoléculaire

I. <u>Présentation de la réaction d'amination</u>	101
II. <u>Caractérisation des produits de la réaction</u>	102
II.A. <u>Caractérisation du produit mono-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mdpd)}(ClO₄)₂</u>	102
II.A.1. <u>Structure cristallographique par diffraction des RX</u>	103
II.A.2. <u>Caractérisation par spectroscopie Mössbauer</u>	103
II.A.3. <u>Caractérisation par électrochimie</u>	105
II.A.4. <u>Caractérisation par mesure de susceptibilité magnétique</u>	106
II.A.5. <u>Caractérisation par spectroscopie RMN</u>	107
II.A.6. <u>Caractérisation par spectrométrie de masse</u>	108
II.A.7. <u>Conclusion</u>	109
II.B. <u>Caractérisation du complexe bis-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)(NHTs)](mdpd)}(ClO₄)₂</u>	109
II.B.1. <u>Caractérisation par spectrométrie de masse</u>	111
II.B.2. <u>Caractérisation par spectroscopie RMN</u>	117
II.B.2.a. <u>Caractérisation par spectroscopie RMN ¹H du ligand bis-aminé H[L-Bn(NHTs)₂]</u>	119
II.B.2.b. <u>Caractérisation du complexe bis-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)}(ClO₄)₂</u>	121
II.B.3. <u>Conclusion</u>	122
III. <u>Conclusion sur la réaction d'amination</u>	122

Chapitre IV - Etude mécanistique

I. <u>Etude mécanistique de la réaction mono amination</u>	125
I.A. <u>Etude cinétique de la réaction dans des temps longs</u>	126
I.A.1. <u>Suivi de la réaction par spectroscopie d'absorption électronique</u>	127
I.A.1.a. <u>Suivi de la réaction en condition classique (CH₃CN commercial, à l'air)</u>	128
I.A.1.b. <u>Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH₃CN anhydre</u>	129
I.A.1.c. <u>Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH₃CN anhydre avec un ajout de 100 équivalents d'eau</u>	129
I.A.1.d. <u>Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH₃CN anhydre en présence de 10 équivalents de collidine (pKa = 7,5)</u>	129
I.A.1.e. <u>Bilan sur les suivis par spectroscopie UV-visible</u>	130
I.B. <u>Caractérisation de l'intermédiaire I₂ absorbant vers 620 nm</u>	131
I.B.1. <u>Etude de la réaction par spectrométrie de masse</u>	134

I.B.2. <u>Caractérisation par spectroscopie Mössbauer</u>	136
I.B.3. <u>Etude cinétique en présence de différentes bases</u>	136
I.B.4. <u>Conclusion sur l'intermédiaire I₂ (620 nm)</u>	139
I.C. <u>Caractérisation de l'intermédiaire I₁ absorbant à 480 nm</u>	140
I.C.1. <u>Etude avec le complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂</u>	140
I.C.1.a. <u>Caractérisation du produit de réaction</u>	140
I.C.1.a.1. <u>Caractérisation par spectrométrie de masse</u>	141
I.C.1.a.2. <u>Caractérisation par spectroscopie Mössbauer</u>	142
I.C.1.a.3. <u>Caractérisation par mesure de susceptibilité magnétique</u>	142
I.C.1.a.4. <u>Conclusion</u>	142
I.C.2. <u>Conclusion sur la nature de l'intermédiaire I₁ (480 nm)</u>	143
I.D. <u>Conclusion sur l'étude cinétique à des temps longs</u>	144
I.E. <u>Etudes cinétiques pour des temps courts</u>	145
I.E.1. <u>Etude cinétique par « stopped-flow » de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs</u>	145
I.E.2. <u>Etude cinétique par « stopped-flow » de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs</u>	147
I.E.3. <u>Utilisation de la diphénylhydrazine</u>	149
I.E.4. <u>Conclusion</u>	151
I.F. <u>Discussion sur la première phase du mécanisme</u>	151
II. <u>Détermination des espèces actives du mécanisme d'amination aromatique</u>	153
II.A. <u>1^{er} espèce active de type [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)]</u>	153
II.A.1. <u>Piégeage chimique de l'intermédiaire [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)(LBn)] par le thioanisole</u>	155
II.A.2. <u>Piégeages chimiques de l'intermédiaire [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)(LBnCl₂)]</u>	156
II.A.2.a. <u>Expérience de piégeage chimique avec le thioanisole</u>	156
II.A.2.a.1. <u>Suivi par spectroscopie UV-visible</u>	157
II.A.2.a.2. <u>Quantification des produits de réaction par HPLC</u>	157
II.A.2.b. <u>Expérience de piégeage avec le 3,5-di-<i>tert</i>-butylphénol</u>	159
II.A.2.b.1. <u>Suivi par spectroscopie UV-visible</u>	160
II.A.2.b.2. <u>Quantification par spectroscopie RMN</u>	161
II.A.3. <u>Discussion</u>	162
II.B. <u>2^{ième} espèce active de type [Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)]</u>	164
II.B.1. <u>Degré d'oxydation des ions fer de l'espèce active</u>	168
II.B.1.a. <u>Expérience de piégeage chimique par le thioanisole</u>	168
II.B.1.a.1. <u>Suivi par spectroscopie UV-visible</u>	169
II.B.1.a.2. <u>Quantification par HPLC</u>	170
II.B.1.a.3. <u>Conclusion</u>	172
II.B.2. <u>Nature chimique de l'intermédiaire</u>	173
II.B.2.a. <u>Expérience de marquage isotopique</u>	173
II.B.2.a.1. <u>Réaction d'insertion intramoléculaire</u>	174
II.B.2.a.2. <u>Réaction de sulfamidation intermoléculaire</u>	175
II.B.2.b. <u>Expérience d'échange avec ArIO</u>	178
II.B.2.c. <u>Test d'échange en ESI-MS</u>	179
II.B.2.d. <u>Conclusion</u>	180
II.B.3. <u>Discussion</u>	182

II.C. Sensibilité des intermédiaires	186
II.C.1. Transfert d'amine avec différents thioéthers	186
II.C.1.a. A partir de l'espèce active $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$	188
II.C.1.b. A partir de l'espèce active $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$	191
II.C.1.c. Corrélations avec $\Delta E_{1/2}$	193
II.C.2. <u>Conclusion</u>	194
III. Etude mécanistique de la réaction de bis amination	195
III.A. Réaction d'amination du complexe à branche benzyle en présence de diphénylhydrazine	197
III.B. Réactions d'amination à partir des complexes mono-aminés	199
III.B.1. A partir du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L}-\text{Bn}(\text{NTs})](\text{mdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	199
III.B.2. A partir du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)[\text{L}-\text{Bn}(\text{NHTs})](\text{mdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	199
III.B.3. A partir du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L}-\text{Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	203
III.D. Conclusion sur le mécanisme de la réaction de bis amination	206

Chapitre V - Conclusion générale sur le mécanisme de la réaction d'amination du complexe à branche benzyle

Deuxième partie Etude d'une inversion de valence induite par une déprotonation

Chapitre I - Introduction bibliographique

I. Hémérythrine	213
II. Complexes impliquant une liaison Fe-N(aniline)/N(anilate)	216
III. conclusion et introduction du sujet	221

Chapitre II - Etude d'une inversion de valence induite par une déprotonation

I. synthèse du ligand	223
II. Synthèse du complexe (4) à branche aniline $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L}-\text{Bn}(\text{NH}_2)](\text{mdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	224
III. Caractérisation du complexe (4) à branche aniline $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L}-\text{Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	224

III.A. <u>Structure cristallographique</u>	224
III.B. <u>Caractérisation par spectroscopie d'absorption électronique</u>	226
III.C. <u>Caractérisation par spectroscopie RMN ¹H</u>	238
III.D. <u>Caractérisation par spectroscopie Mössbauer</u>	234
III.E. <u>Etude électrochimique</u>	236
III.F. <u>Conclusion / Discussion</u>	237
IV. <u>Caractérisation du complexe anilate {Fe^{II}Fe^{III}[L-Bn(NH)](mpdp)}(ClO₄)</u>	239
IV.A. <u>suiwi par spectroscopie d'absorption électronique</u>	240
IV.B. <u>Etude électrochimique</u>	241
IV.C. <u>Caractérisation par spectroscopie Mössbauer</u>	244
IV.D. <u>Caractérisation par spectroscopie RMN</u>	246
IV.E. <u>Conclusion</u>	248
V. <u>Sensibilité du complexe (4) {Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH₂)](mpdp)}(ClO₄)₂ vis-à-vis de bases</u>	251
V.A. <u>Réaction vis-à-vis de bases en solution organique (CH₃CN)</u>	252
V.B. <u>Réaction acido-basique en phase solide</u>	253
V.C. <u>Discussion</u>	256

Chapitre III - conclusion générale sur l'étude de l'inversion de valence induite par une déprotonation

Partie expérimentale

I. <u>Conditions Générales</u>	261
I.A. <u>Appareillage utilisé</u>	261
I.B. <u>Solvants et réactifs utilisés</u>	261
II. <u>Synthèse des ligands</u>	262
III. <u>Synthèse des complexes</u>	267
IV. <u>synthèse des complexes enrichi à 100% en ⁵⁷Fe</u>	270
V. <u>Synthèse des donneurs d'amine et d'oxygène</u>	270
VI. <u>Synthèse de la diphenylhydrazine</u>	273
VII. <u>Synthèse du complexe {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂</u>	273

VIII. <u>Expériences de décomplexation des complexes mono- et bis-aminé (obtention des ligands mono- et bis-aminé)</u>	273
IX. <u>Synthèse des complexes mono-aminé $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ et bis-aminé $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$</u>	274
X. <u>Conditions utilisées pour les expériences suivies par spectroscopie UV-Visible avec le complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(L-Bn(NHTs))(mpdp)](ClO_4)_2$ en présence de différentes bases</u>	274
XI. <u>Synthèse du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$</u>	275
XII. <u>Conditions utilisées pour les expériences de piégeage chimique avec l'intermédiaire $[Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)(L-Bn)(mpdp)]$</u>	275
XIII. <u>Conditions utilisées pour les réactions de transfert d'amine intermoléculaire</u>	276
XIV. <u>Conditions utilisées pour les réactions de compétition entre thioéthers</u>	277
XV. <u>Conditions utilisées pour les réactions de catalyse d'amination des thioéthers</u>	277
XVI. <u>Détecteur d'amine</u>	277
XVI. 1. <u>En solution dans l'acétonitrile</u>	277
XVI. 2. <u>En phase solide déposé sur SiO₂</u>	278

Annexes

Annexe 1: tableau récapitulatif des expériences HPLC.	281
Annexe 2 : tables cristallographiques	283
Annexe 3 : article publié	301

Liste des abréviations

Å	: Ångstrom (10^{-10} m)
ArIO	: 2-(<i>tert</i> -butylsulfonyl)iodosylbenzène
ArINTs	: 2-(<i>tert</i> -butylsulfonyl)(<i>para</i> -toluène-sulfonylimino-iodo)benzène
BDE	: énergie de dissociation de la liaison
BMMs	: bacterial methane monooxygenase
BPA	: bis(2-picolyl)amine
CYPs	: cytochromes P 450
DFt	: density functional theory
DHA	: dihydroanthracène
DPH	: diphenylhydrazine
ESI-MS	: electrospray ionization mass spectrometry
EXAFS	: extend X-ray absorption fine structure
FAD	: flavine adenine dinucléotide
HPLC	: chromatographie en phase liquide à haute performance
IR	: infra rouge
MMO	: méthane monooxygénase
MMOH	: composante hydroxylase de la méthane monooxygénase
MMOR	: composante réductase de la méthane monooxygénase
MMOs	: méthane monooxygénase soluble
Mpdp	: <i>meta</i> -phénylène dipropionate
MPPH	: 2-methyl-1-1-phenyl-2-propylhydroperoxide
NADH, H ⁺	: nicotinamide adénine dinucléotide (forme réduite)
PhIO	: iodosylbenzène
PhINTs	: <i>para</i> -toluène sulfonyliminiodobenzène
pMMO	: particulate or membrane associated MMO
ppm	: partie par million
RNR	: ribonucléotide réductase
TBHP	: <i>tert</i> -butyl hydroperoxide
^t BuOOH	: <i>tert</i> -butyl hydroperoxide
TIP	: paramagnétisme indépendant de la température
TPA	: tris-picolylamine
tpfc	: tri(pentafluorophenyl)corrole
TPP	: <i>tetra</i> -phénylporphyrine
UV	: ultra violet
XANES	: X-ray Absorption Near Edge Structure

Bref rappel

(M = métal et X= H, Ar, R)

Ligands terminaux :

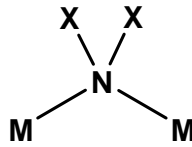
Amido : $M-NX_2$

Imido : $M=NX$

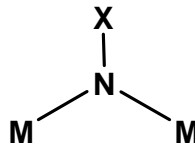
Nitruire : $M\equiv N$

Ligands pontants :

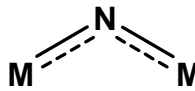
Amido : $M-NX_2-M$



Imido : $M-NX-M$

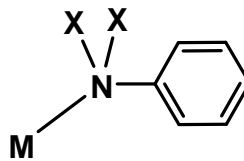


Nitruire : $M\equiv N\equiv M$

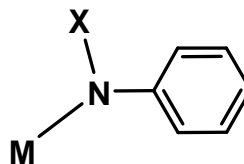


Autres ligands :

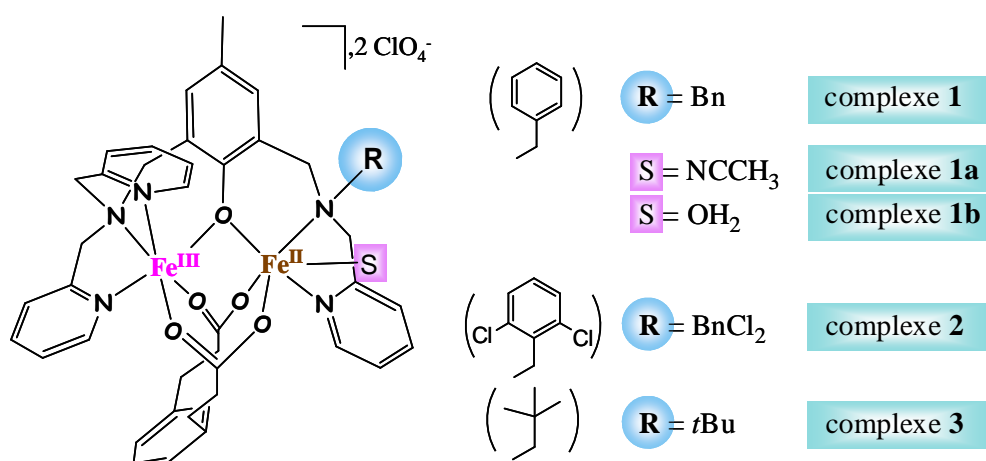
Aniline : $M-NX_2-Ph$



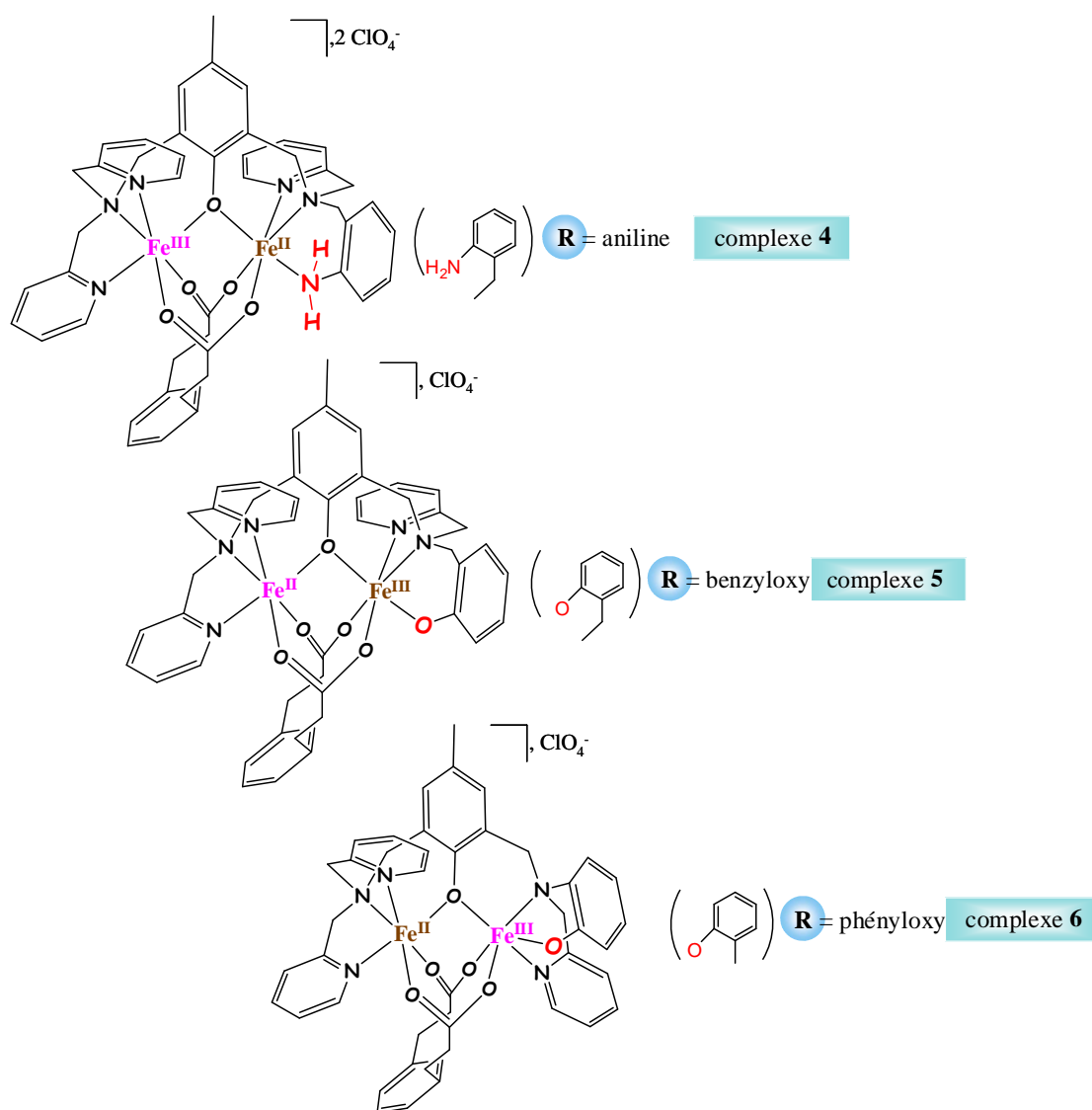
Anilate : $M-NX-Ph$



Complexes utilisés dans la partie Réactivité / mécanisme



Complexes utilisés dans la partie inversion de valence



Introduction générale

Introduction générale

En 2006, dans le marché pharmaceutique, plus de 2000 molécules ¹, dont la majorité d'entre elles a une petite taille (masse molaire < 1000 g/mole), ont été développées et sont en phase I et II de développement clinique ². Plus la connaissance sur les interactions spécifiques *in vivo* de ces médicaments augmente, plus la complexité structurale des cibles de ces médicaments augmente impliquant des molécules toujours plus complexes. Or un obstacle majeur au développement de tels médicaments est la difficulté d'associer une production de masse à une optique économique, du fait que des synthèses complexes multi-étapes sont généralement nécessaires ³.

L'une des nouvelles méthodologies d'approche réside dans des réactions catalysées de couplage croisé par un complexe de métal de transition (Metal-catalysed cross coupling) qui sont rapidement devenues l'une des transformations principales dans la synthèse de nouveaux agents pharmaceutiques ⁴. Le paradigme chimique des réactions de fonctionnalisation sélective de liaison C-H régi par des approches standards de transformation de groupes fonctionnalisés est encore dominant. Mais il est appelé à être modifié au profit de modification sélective de liaison C-H ubiquitaire dans les composés organiques ³.

Durant ces dix dernières années, de nombreux exemples de catalyses par des complexes de métaux de transition se basèrent surtout sur des métaux nobles et précieux comme le palladium, le rhodium, l'iridium et le ruthénium. Ces complexes ont montré des capacités de catalyser un large éventail de réactions. Cependant, l'utilisation de ces métaux est limitée par trois facteurs principaux : leur prix fort onéreux, leur toxicité et à terme leur disponibilité. La prise de conscience de notre société sur la nécessité de préserver notre environnement entraîne un développement de la chimie verte, c'est pourquoi ces métaux sont devenus indésirables dans une stratégie à la fois économique et écologique ^{5,6}.

Une solution envisageable à ce problème est de développer des complexes de la première ligne des métaux de transition (fer, cuivre, manganèse, zinc) moins toxiques. Or, le fer présente des avantages considérables puisqu'il est le second métal le plus abondant à la surface de la croûte terrestre (4,7 wt %). De plus, une grande variété de sels et de complexes à base de fer est commerciale ou, si ce n'est pas le cas, il est facile de les synthétiser. Enfin, le fer est un métal biologique ce qui explique sa faible toxicité.

A ce jour, une pléthore de réactions catalysées par des complexes de fer est maintenant connue offrant de nouvelles possibilités en synthèse organique dont un des défis est l'introduction de la fonction amine. Celle-ci constitue une opération fondamentale en chimie de synthèse pour le développement de nouveaux médicaments.

Introduction générale

Plusieurs approches existent dont l'une d'entre elles est la chimie bioinspirée du fait de l'attrait représenté par la sélectivité des réactions effectuées par les métalloprotéines. Par analogie à l'approche biomimétique du transfert d'oxygène, Breslow et coll. furent les premiers à réaliser une réaction d'amination catalysée par le cytochrome P 450 (cyclohexane en N-tosyl-cyclohexylamine) ⁷. Cette stratégie de préparation d'amine par l'amination de liaisons C-H est une alternative extrêmement attractive ^{8,9} puisque de nombreux travaux sont menés depuis lors sur ce type de catalyse. Cependant les mécanismes et les espèces actives impliquées restent peu connus à cause notamment de la priorité donnée à la recherche du meilleur rendement et de l'analogie supposée avec la réaction d'oxygénation catalysée par les espèces actives de type Fe-oxo.

Or, récemment, la caractérisation d'espèces actives Fe-N à haut degré d'oxydation du fer lors de réactions de transfert d'amine ¹⁰⁻¹³ a commencé à susciter un intérêt marqué. C'est dans ce contexte particulier que s'est inscrit mon travail de thèse.

Dans la partie principale de ce manuscrit, nous présentons les résultats de l'étude mécanistique d'une réaction d'amination aromatique intramoléculaire effectuée par un complexe binucléaire de fer non hémique dans une approche biomimétique. Une attention particulière est portée à la caractérisation des espèces actives à haut degré d'oxydation du fer.

Une deuxième partie sera consacrée à l'étude d'un complexe binucléaire de fer à valence mixte capable de subir réversiblement une inversion de valence induite par une réaction acido-basique. Cette inversion de valence est analogue à celle observée entre les formes semimet réduite et oxydée (semimet_{R,O}) de l'hémérythrine.

Références :

- 1 Loongwell, L., *IMS Health Reports Global Pharmaceutical Market Grew 7.0 Percent in 2006 to \$643Billion*. Press release.
- 2 Lipinski, C. and Hopkins, A., *Nature* **2004**, 432, 855-861.
- 3 Davies, H. M. L. and Manning, J. R., *Nature* **2008**, vol. 451, p417-424.
- 4 King, A. O., Yasuda, N., *Top. Organometallic Chem.* **2004**, 6, 205-245.
- 5 Enthaler, S., Junge, K., and Beller, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317-3321.
- 6 Correa, A., Garcia Mancheno, O. and Bolm, C., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1108-1117.
- 7 Breslow, R., Gellman, S. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6728.
- 8 Müller, P., Fruit, C., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2905.
- 9 Bolm, C., Legros, J., Le Paih, J., Zani, L., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217-6254.
- 10 Chirik, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 47, 6956-6959.
- 11 Vogel, C., Heinemann, F. W., Sutter, J., Anthon, C., Meyer, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2681-2684.
- 12 Müller, P., Fruit, C., *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 634-643.
- 13 Klinker, E. J., Jackson, T. A., Jensen, M. P., Stubna, A., Juhasz, G., Bominaar, E. L., Münck, E., Que Jr, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7394-7397.

Introduction générale

Première Partie :

Etude des réactions intramoléculaire et intermoléculaire

Chapitre I :

Introduction bibliographique

Avant d'aborder les réactions de transfert d'amine, il est important de connaître les systèmes biologiques qui ont en quelque sorte inspiré cette chimie. On peut attribuer l'origine de l'intérêt pour la chimie biomimétique d'oxydation à la découverte de la réactivité du cytochrome P 450, il y a une trentaine d'années. En effet, les cytochromes P 450 sont des enzymes capables de réaliser des réactions de transfert d'oxygène en activant l'oxygène moléculaire. C'est sur la base de ces réactions que l'idée de transférer des fonctions amines fonctionnalisées fut développée.

A travers des exemples connus, ceux du cytochrome P 450, des oxygénases à sites 2-His+Asp/Glu et de la méthane monooxygénase, nous introduirons les mécanismes d'activation de l'oxygène moléculaire, les cycles catalytiques ainsi que les espèces actives impliquées dans ces systèmes biologiques. Nous pourrions apprécier la capacité de tels systèmes et les avantages d'une chimie centrée sur le métal par rapport à une chimie d'oxydation radicalaire.

I. Enzymes à fer capables d'hydroxyler des substrats

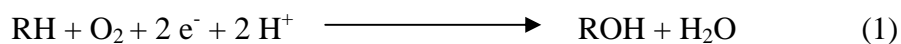
I.A. Systèmes mononucléaires à fer

Le système enzymatique le plus étudié en transfert d'oxygène est le cytochrome P450 qui possède un centre hémique. Nous détaillerons seulement le cycle catalytique de cette enzyme pour les systèmes hémiques puis nous présenterons brièvement l'activité des enzymes non hémiques.

I.A.1. Cytochrome P 450

Le cytochrome P 450 est une monooxygénase ubiquitaire chez les organismes vivants qui peut être impliquée dans une multitude de voies métaboliques. En effet, les cytochromes P 450 (CYPs) forment une super famille multigénique d'enzymes impliquées dans le métabolisme oxydatif de molécules très diverses, comprenant aussi bien des xénobiotiques (médicaments, pesticides polluants, toxiques, cancérigènes,...) que des substances endogènes (hormones stéroïdiennes, acides gras, vitamines,...). Les réactions de biotransformations de xénobiotiques catalysées par les CYPs s'inscrivent dans un processus de détoxification évitant l'accumulation de substances potentiellement toxiques dans l'organisme. Chez l'homme, il

participe notamment à la biosynthèse d'hormones. Ce complexe multi-enzymatique est capable d'activer l'oxygène moléculaire pour réaliser des réactions d'hydroxylation hautement régio et stéréosélectives. Les électrons nécessaires à chaque cycle catalytique sont apportés par NADH,H^+ , comme le montre l'équation bilan (1) ci-dessous ¹.



Le cytochrome P450 bactérien de *Pseudomonas putida* ou camphre hydroxylase est pris souvent comme modèle par excellence des autres P450. Historiquement, il fut le premier dont la structure a été résolue (en 1985) et de ce fait le plus étudié. Ce cytochrome catalyse l'hydroxylation du camphre en 5-exo-hydroxy-camphre. L'activation du dioxygène se fait au niveau de son complexe fer-protoporphyrine IX similaire à celui de l'hémoglobine (Figure 1), mais dont le ligand du fer est un groupe cystéinate et non une histidine ².

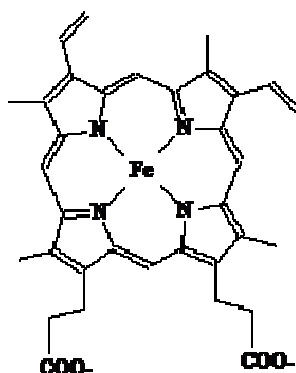


Figure 1 : représentation du complexe protoporphyrine IX de fer présent dans le cyt. P 450.

Plusieurs espèces intermédiaires ont été caractérisées au cours du cycle catalytique ^{3,4} (Figure 2). A l'état natif, le cofacteur héminique présente un site Fe^{III} bas-spin ($S = 1/2$) hexacoordonné avec un cystéinate et une molécule d'eau comme ligands axiaux. L'arrivée du substrat dans le site hydrophobe va provoquer le déplacement de la molécule d'eau distale liée à l'ion ferrique générant un ion Fe^{III} haut spin ($S = 5/2$) avec un site de coordination vacant. Ce changement de spin induit une augmentation du potentiel rédox de l'ion ferrique et favorise ainsi le transfert monoélectronique du partenaire rédox vers l'ion métallique. L'ion ferreux formé est alors capable de fixer l'oxygène moléculaire pour former un intermédiaire de type Fe^{III} -superoxo. Un second transfert monoélectronique du partenaire rédox vers l'hème conduit à un nouvel intermédiaire de type Fe^{III} -peroxo. Il est proposé que l'espèce Fe^{III} -

peroxy formée est ensuite protonée par une molécule d'eau pour donner l'intermédiaire (0) Fe^{III}-hydroperoxy^{5,6}. Enfin, une seconde protonation induit la rupture hétérolytique de la liaison O-O de l'hydroperoxy conduisant à la libération d'une molécule d'eau et à la formation de l'espèce oxydante (I) du cycle catalytique (Figure 2), une espèce Fe^{IV}=O avec un radical cation porphyrinique. Cette espèce oxydante est capable de réaliser le transfert d'oxygène dans la liaison C-H du substrat R-H¹.

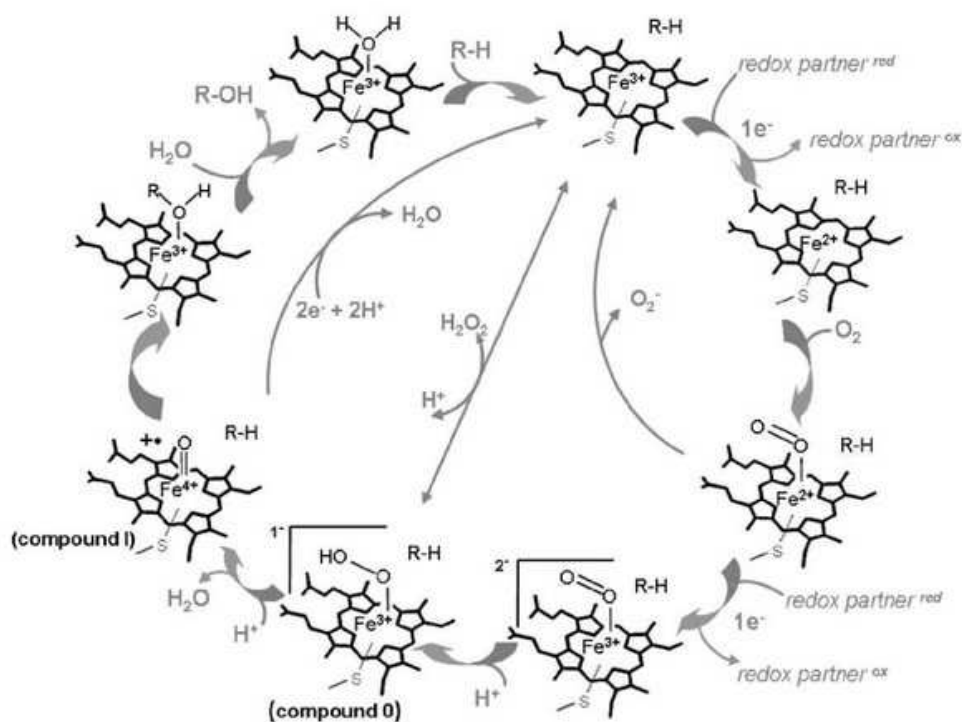


Figure 2 : cycle catalytique du cytochrome P 450⁷.

Le cycle catalytique (Figure 2) peut être cependant court-circuité en utilisant du peroxyde d'hydrogène conduisant directement au composé (0). Ce système enzymatique est étudié depuis plus de 20 ans cependant des questions restent toujours non résolues⁸.

I.A.2. Systèmes non hémiques

I.A.2.a. Enzymes α -cétoglutarate dépendantes : synthèse d'antibiotiques

Les dioxygénases α -cétoglutarate dépendantes constituent une large famille d'enzymes qui ont un site actif mononucléaire à fer non-hémique⁹. Le centre métallique est lié à deux histidines et un carboxylate provenant d'un aspartate ou d'un glutamate. C'est ce

qu'on appelle la triade 2-His-1-carboxylate. Ces enzymes catalysent un grand nombre de réactions oxydantes autres que les hydroxylations comme des désaturations, des coupures de cycles, des épimérisations et des chlorations.

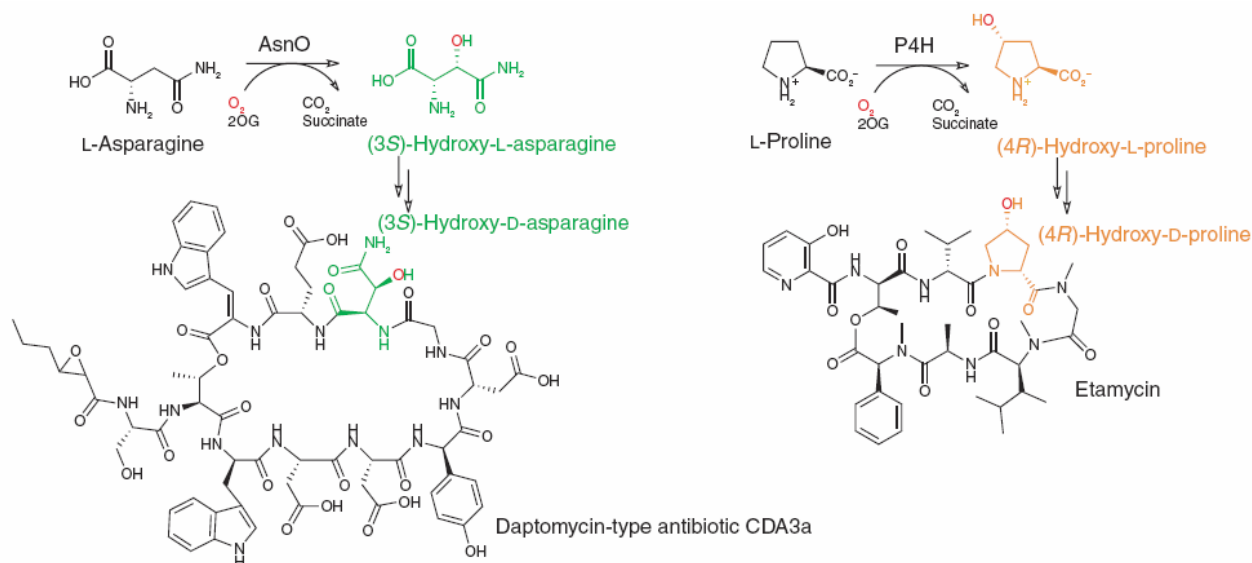


Figure 3 : biosynthèses d'antibiotiques de CDA3 calcium dépendant daptomycine-like par l'asparagine hydroxylase (AsnO)(ref) (à gauche) et de l'étamycine par la proline (4R)-hydroxylase (P4H) (à droite)⁹.

Elles interviennent dans la biosynthèse d'antibiotiques (Figure 3), d'anti-tumoraux et de produits fongiques naturels. Ces enzymes réagissent avec le Fe^{II} en présence de dioxygène pour réaliser des réactions d'oxydation régio et stéréosélectives de liaisons C-H ou de cyclisation en utilisant un α -cétoacide comme réducteur. Ce dernier fournit deux électrons en subissant une décarboxylation.

I.A.2.b. Enzymes ptérides dépendantes : synthèses de neurotransmetteurs

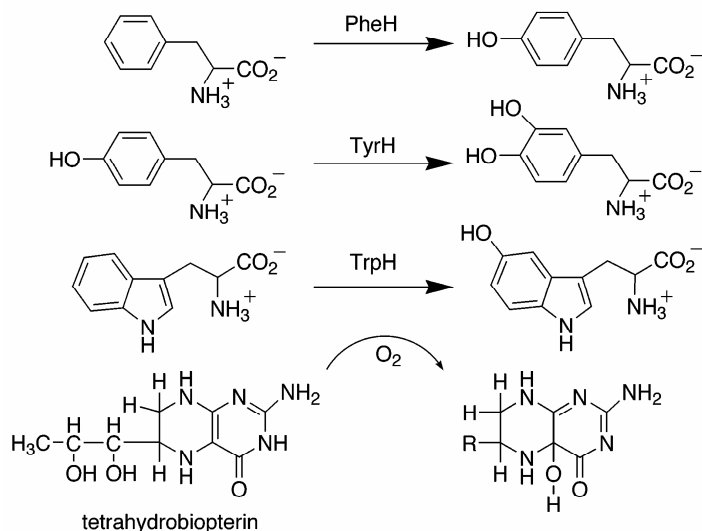
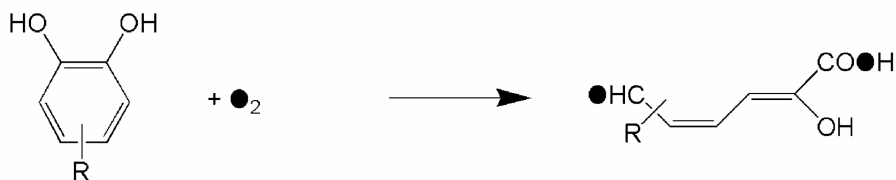


Figure 4 : hydroxylations catalysées par la phénylalanine hydroxylase (PheH), la tyrosine hydroxylase (TyrH) et la tryptophane hydroxylase (TrpH) en utilisant la tétrahydrobioptérine comme source de deux électrons ¹⁰.

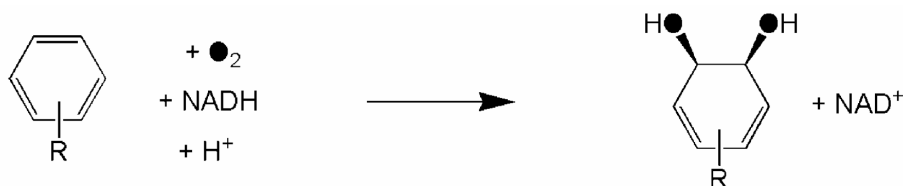
Les hydroxylases ptériques dépendantes sont une petite famille d'enzymes, essentielles à la physiologie des mammifères, qui utilisent le co-facteur tétrahydrobioptérine (Figure 4) comme source de deux électrons ^{10,11}. Cette classe d'enzyme contient les phénylalanine (PheH), tyrosine (TyrH) et tryptophane (TrpH) hydroxylases, qui réalisent des hydroxylations spécifiques d'acides aminés aromatiques (Figure 4). Elles participent à la biosynthèse des neuromédiateurs et leur dysfonctionnement serait impliqué dans la schizophrénie ou la maladie de Parkinson.

I.A.2.c. Extradiol dioxygénases : hydroxylation de catéchols



Elles sont présentes dans les bactéries du sol et participent à la dégradation des composés aromatiques. Elles catalysent la réaction d'oxydation à quatre électrons d'un catéchol en présence de dioxygène, pour conduire à l'ouverture du cycle aromatique selon la réaction ci dessus ¹².

I.A.2.d. Naphtalène dioxygénase : hydroxylation d'aromatiques, dioxygénases de Rieske avec centre FeS



Ce sont des métalloprotéines également présentes chez les bactéries du sol. Elles catalysent la première étape de dégradation des composés aromatiques en réalisant une cis-dihydroxylation^{12,13}. Les composés ainsi oxydés sont alors pris en charge par les catéchol dioxygénases.

I.A.2.e. Bilan

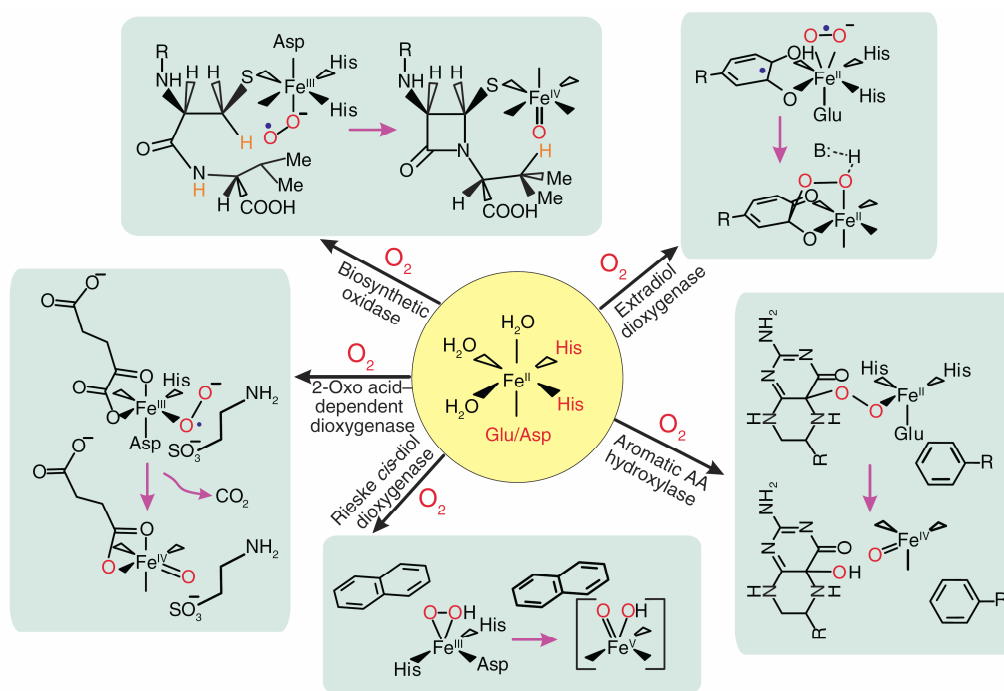


Figure 5 : activation de O_2 par les enzymes avec un motif 2-His + Asp/ Glu¹⁴.

Comme le résume la Figure 5, en fonction des sphères de coordination du métal, le site de fixation $Fe^{II}(2-His + Asp/Glu)$ catalyse une remarquable variété de réactions d'oxygénation en activant le dioxygène. La clé de cette flexibilité est due à la seconde sphère de coordination du fer qui est organisée en face ouverte (open face). Elle permet la liaison avec O_2 et, dans certains cas, la liaison de substrats et cosubstrats permettant de réaliser la

première étape déterminante du processus catalytique ¹⁴. Les espèces actives générées lors des cycles catalytiques sont de type Fe=O à haut degré d'oxydation [Fe^{IV}=O et peut-être Fe^V(=O)(-OH) dans un cas].

I.B. Systèmes binucléaires à fer

Parmi les protéines binucléaires à fer non hémiques, les protéines BMMs, RNR-R2 ¹⁵ et la stéaroyle ACP Δ^9 désaturase activent l'oxygène moléculaire au niveau de sites binucléaires à fer structuraux voisins dans une poche constituée de quatre hélices. Dans cette cavité, chaque métal est lié par un motif d'une hélice E(D ou H)XXH ¹⁶.

Les BMMs associent exclusivement la consommation d'électrons et de protons pour activer l'oxygène et réaliser l'hydroxylation de substrat. Elles sont subdivisées en plusieurs familles cependant toutes possèdent trois composantes dans leur système enzymatique, une hydroxylase, une oxyréductase NADH et une protéine de régulation. Une quatrième protéine de type Rieske (centre Fe/S) est utilisée dans le cas des toluène et alcène monooxygénases ^{17,18}. Ce sont des protéines d'origine bactérienne impliquées dans des processus cataboliques de certains hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques. Certainement la plus connue et la plus étudiée, est la méthane monooxygénase (MMO), qui catalyse l'hydroxylation du méthane en méthanol.

Il est à noter qu'il existe d'autres protéines binucléaires ^{19,20} à fer dont les activités sont relativement variées. Parmi ces enzymes, certaines d'entre elles sont capables de réagir avec le dioxygène pour former des espèces oxydées (la rubrérythrine ²¹, l'hémérythrine ²²).

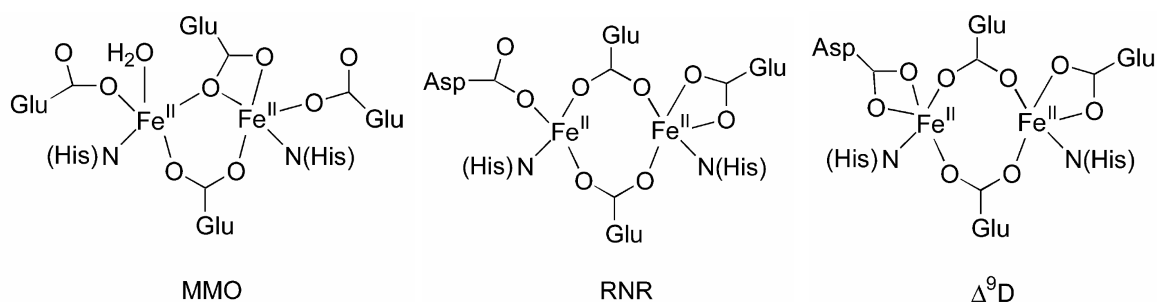


Figure 6 : schémas des sites actifs à l'état réduit de protéines binucléaires à fer non hémiques.

I.B.1. Méthane monooxygénase (MMO)

La méthane monooxygénase (MMO) est l'un des systèmes enzymatiques les plus étudiés parmi les protéines à fer non hémique. Elle est présente chez les bactéries méthanotrophes qui utilisent le méthane comme seule source de carbone et d'énergie pour leur développement. En effet, la MMO est capable de réaliser l'oxydation sélective du méthane en méthanol ce qui constitue une réaction particulièrement coûteuse d'un point de vue énergétique. L'enzyme active l'oxygène moléculaire, de façon NADH dépendante, avant de transférer un atome d'oxygène dans la liaison C-H (BDE = 104 kcal.mol⁻¹). C'est la capacité d'oxyder une liaison aussi forte qui confère au mécanisme d'action de la MMO un attrait si particulier²⁰.



Plusieurs formes de MMO existent incluant des variétés solubles (MMOs) et d'autres membranaires (pMMO). Seule la forme soluble qui contient des ions fer est capable d'oxyder une grande quantité d'hydrocarbures en plus du méthane (composés saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, jusqu'aux hétérocycles aromatiques et les composés chlorés^{23 24 25}. Au sujet des pMMO, il était établi qu'elles contenaient exclusivement des atomes de cuivres dans les sites de métallation. Or, des travaux récents montrent que ces protéines contiennent également des ions fer et qu'elles possèdent une activité spécifique^{26 27}. Les deux formes les plus étudiées parmi les MMOs sont celles isolées à partir de *Methylococcus capsulatus* (Bath) et *Methylosinus trichosporium* (OB3b). Elles diffèrent dans leur morphologie, dans le chemin métabolique employé pour hydroxyler le méthane et dans la température à laquelle elles opèrent (45°C vs ambiante). Cependant les structures des sites actifs et les mécanismes d'hydroxylation des MMOs des deux organismes partagent de nombreuses caractéristiques communes.

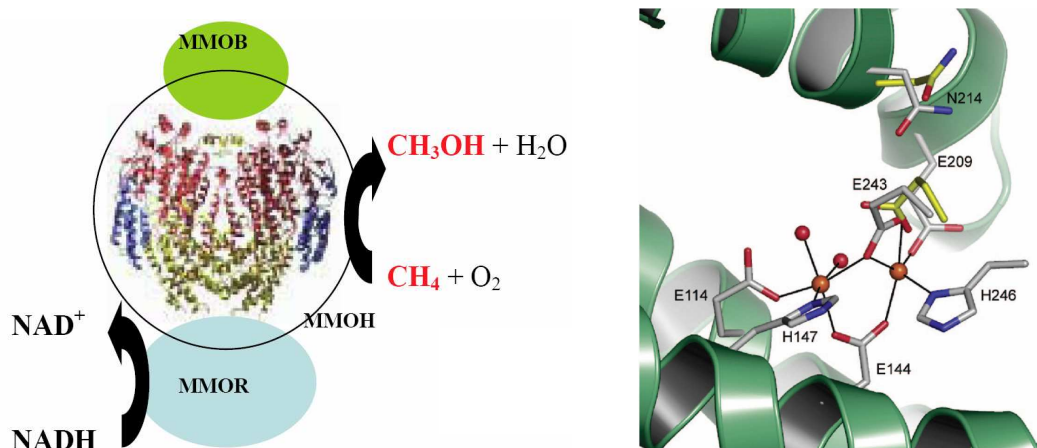


Figure 7 : représentation schématique du système multienzymatique de la MMOs avec une représentation en 3 D du site actif de la MMOH²⁸ (à droite).

Le système enzymatique de la MMO contient trois protéines (Figure 7).

- une hydroxylase possédant deux centres binucléaires à fer non hémiques où l'activation du dioxygène et l'hydroxylation du méthane sont réalisées.
- une réductase (MMOR) contenant une FAD et un cluster [2Fe-2S] : il sert à transférer les deux électrons de NADH,H⁺ à MMOH.
- une protéine B qui facilite le transfert d'électron de la réductase vers l'hydroxylase et module les propriétés de cette dernière.

I.B.2. Composante hydroxylase (MMOH)

La MMOH est un dimère dont chaque monomère se compose de 3 sous-unités : α (60,6 kDa), β (54 kDa) et γ (19,8 kDa)^{29,30}. Chaque sous-unité α contient un centre binucléaire à fer, qui à l'état réduit bis-Fe^{II} est ponté par un ion hydroxo et un glutamate. A l'état réduit, la protéine active le dioxygène pour former une espèce capable d'hydroxyler le méthane. Cependant, d'après l'étude par diverses spectroscopies, le site binucléaire existe de façon stable sous trois états rédox différents : bis-Fe^{II}, Fe^{III}Fe^{II} et bis-Fe^{III}.

A l'état réduit bis-Fe^{II}, d'après l'étude Mössbauer, les ions fer sont haut spin avec un faible couplage magnétique^{31,32} dont le spin résultant donne un spectre RPE caractéristique à $g = 16$ ³³.

D'après les structures obtenues à partir de *Methylococcus capsulatus* (Bath), les deux ions fer liés par différentes hélices de la sous-unité α sont invariablement coordonnés par l'histidine 147, le glutamate 114 et une molécule d'eau pour le fer 1, et l'histidine 246, le glutamate 209 et le glutamate 243 pour le fer 2. Les deux atomes de fer sont pontés par le glutamate 144, un hydroxo et un troisième ligand pouvant être OH^- , H_3O_2^- , un acétate ou un formiate suivant les conditions de cristallisation. Une telle flexibilité du site actif est en accord avec le fait que ce centre métallique soit à la fois le site d'activation de O_2 et d'hydroxylation du méthane ³⁴.

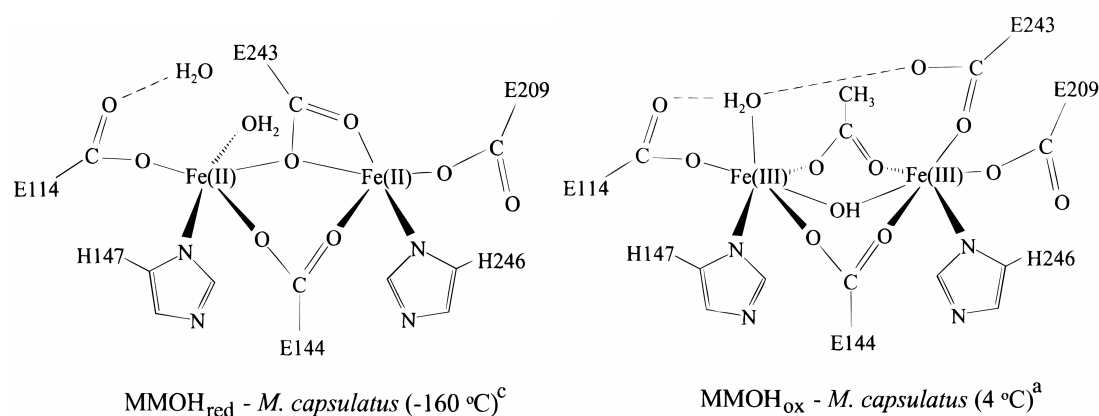


Figure 8 : représentation structurale des sites métalliques réduits et oxydés de la MMO de *M. capsulatus* ²⁰.

I.B.3. Cycle catalytique

La réactivité de la composante hydroxylase vis-à-vis d' O_2 a été l'objet de nombreuses études en présence ou non de substrats. Des études spectroscopiques [en solution par la technique de stopped-flow couplée à la spectroscopie UV-visible et par la technique de freeze quench (Mössbauer, RPE, EXAFS)] ont montré que le cycle catalytique de la MMOH faisait apparaître plusieurs intermédiaires.

La première espèce du cycle est l'espèce réduite bis- Fe^{II} qui est capable d'interagir avec le dioxygène pour former un adduit bis- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}_2$. La disparition de la forme bis- Fe^{II} en présence de O_2 a été suivie par RPE (perte du signal à $g = 16$) ³⁵ et par Mössbauer. Il a été montré que sa disparition est indépendante de la concentration en O_2 entre 0,3 et 0,7 mM, ce qui indique le passage par un complexe de type Michaelis-Menten entre MMOH_{R} et O_2 ³⁶.

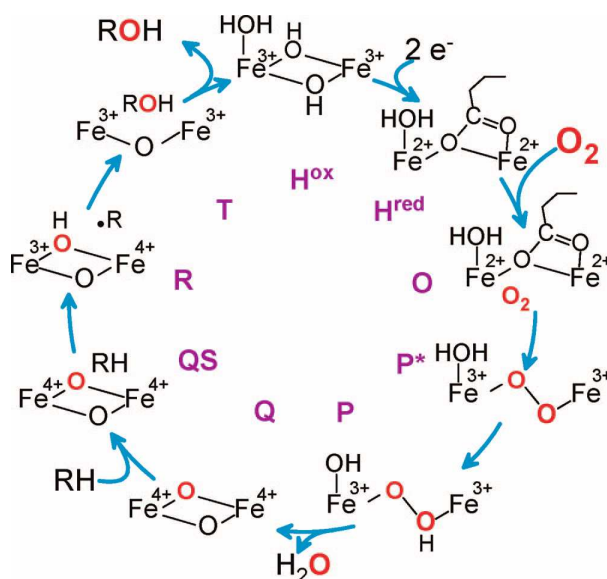


Figure 9 : cycle catalytique de la MMOs avec les intermédiaires proposés ⁷.

L'espèce formée par l'interaction avec O₂ serait un intermédiaire superoxo (P^{*}) ^{37,38} qui évoluerait très rapidement pour former l'espèce peroxo (P) ^{38,39}. Son spectre Mössbauer présente un fin doublet quadrupolaire ($\delta = 0,66$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,51$ mm/s) qui correspond à deux ions Fe^{III} haut spin avec deux sphères de coordination de géométries voisines ⁴⁰. L'étude par spectroscopie Raman n'a révélé aucun signal, cependant pour les autres protéines, il semble que ce peroxo soit de type 1,2-peroxo-bis-Fe^{III} ^{40,41}.

Ensuite, l'intermédiaire peroxo (P) se décompose en une deuxième espèce, nommée intermédiaire (Q). Le spectre Mössbauer de (Q) présente un doublet quadrupolaire fin ($\delta = 0,17$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,53$ mm/s) suggérant des environnements similaires pour les deux ions fer dans le cas de *Methylosinus trichosporium*, alors que pour *methylococcus capsulatus*, l'observation de deux doublets ($\delta = 0,21$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,68$ mm/s et $\delta = 0,14$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,55$ mm/s) suggère deux environnements légèrement différents. Dans les deux cas, les déplacements isomériques sont en accord avec la présence de deux ions ferryl (Fe^{IV}) haut spin (S=2) ^{40,42}. Des expériences d'EXAFS permettent de déterminer une distance de 2,46 Å entre les deux ions fer ainsi que deux liaisons Fe-O de 1,77 Å et 2,0 Å. Cette très courte distance entre les deux métaux suggère fortement la présence d'au moins deux oxygènes pontants pour conduire à une structure en losange bis-Fe^{IV}-bis-oxo ⁴³ (Figure 10).

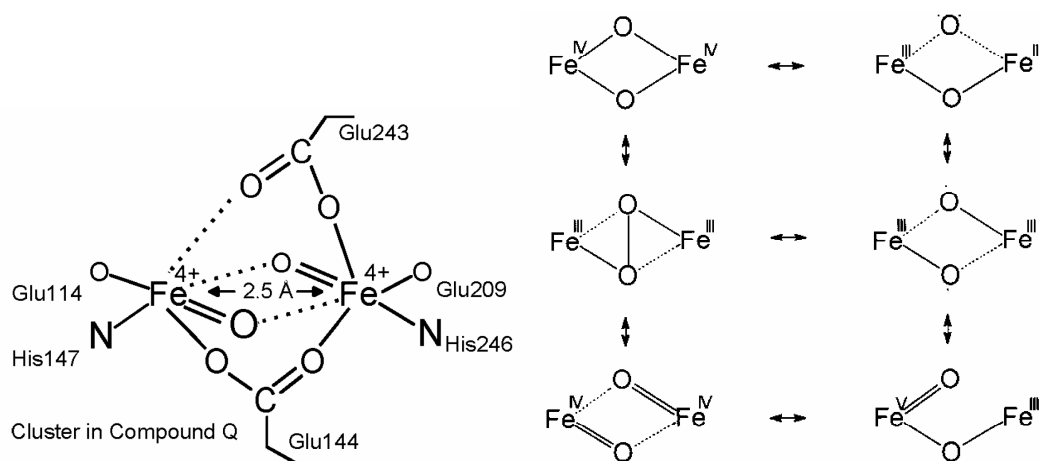


Figure 10 : structure proposée de l'intermédiaire Q ⁷ (à gauche) ; structures possibles du coeur de l'intermédiaire Q de la MMOs⁴⁴ (à droite).

La décomposition de l'intermédiaire (Q) dépend de façon linéaire de la concentration de presque tous les substrats, en particulier le méthane ce qui indique que ce serait l'espèce active^{40,35,37,39}. Deux expériences viennent étayer cette possibilité : 1) la vitesse de transformation du nitrobenzène en nitrophénol dans le site actif [intermédiaire (T), Figure 9] est identique à la décroissance de l'intermédiaire (Q)³⁵ ; 2) un effet isotopique cinétique (KIE) de 50 est observé lors de la décroissance de l'intermédiaire (Q) en présence de méthane²⁰.

L'analyse de la dépendance en température de la décroissance de (Q) en présence de substrats suggère la présence de deux étapes, la première étant la formation d'un adduit (QS) entre (Q) et le substrat suivie par le transfert d'oxygène pour former le produit hydroxylé³⁷. Bien que l'intermédiaire (Q) est admis comme étant l'espèce active en catalyse d'hydroxylation du méthane, le débat à propos de l'espèce active est loin d'être clos, puisque seule une coupure homolytique de la liaison O-O de l'intermédiaire peroxy peut conduire à une telle structure. Une coupure hétérolytique conduirait plutôt, d'après les auteurs, à une espèce ne possédant qu'un seul pont oxo. Les ponts supplémentaires, nécessaires à la courte distance inter métallique observée, seraient alors apportés par des oxygènes de carboxylates¹⁶. La Figure 11 représente les différents mécanismes proposés d'hydroxylation du méthane à partir de l'intermédiaire (Q).

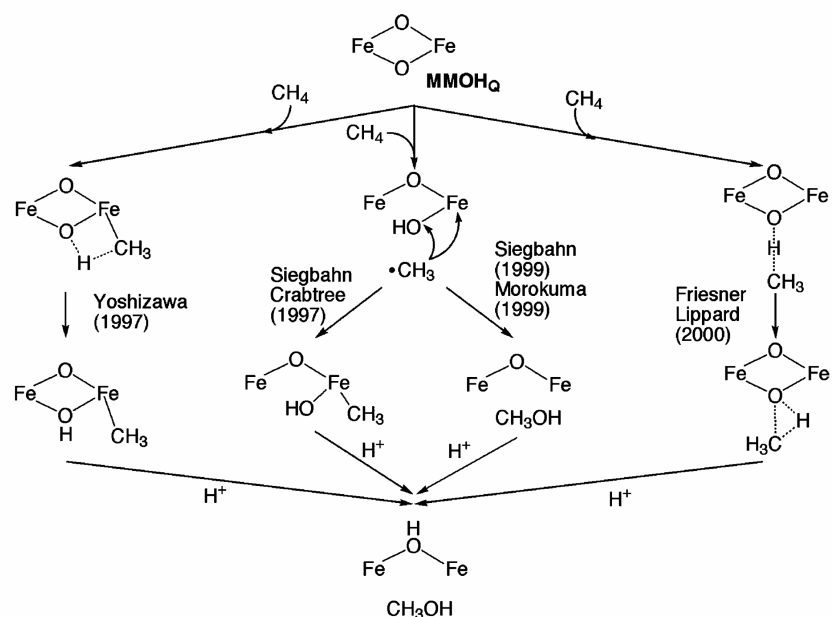


Figure 11 : représentation des mécanismes proposés d'hydroxylation du méthane ⁴⁵ par la MMOs (Yoshizawa ^{46,47,48,49,50,51}, Siegbahn et Crabtree ⁵², Siegbahn ^{53,54} et Morokuma ^{55,56,57,58}, Friesner et Lippard ^{59,60,61}).

Récemment, des travaux sur des modèles de l'intermédiaire Q relancent le débat sur l'existence d'une espèce active de type $\text{Fe}^{\text{IV}}-\mu-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ^{62,63}.

I.C. Conclusion sur l'activation du dioxygène par des systèmes à fer

En résumé, nous venons de présenter l'activation biologique du dioxygène par des systèmes enzymatiques à fer hémiques et non hémiques. L'activation de O_2 est réalisée au niveau de sites ferreux conduisant à un intermédiaire Fe^{III} -superoxo. Les systèmes évoluent ensuite de manières distinctes comme l'illustre la Figure 12.

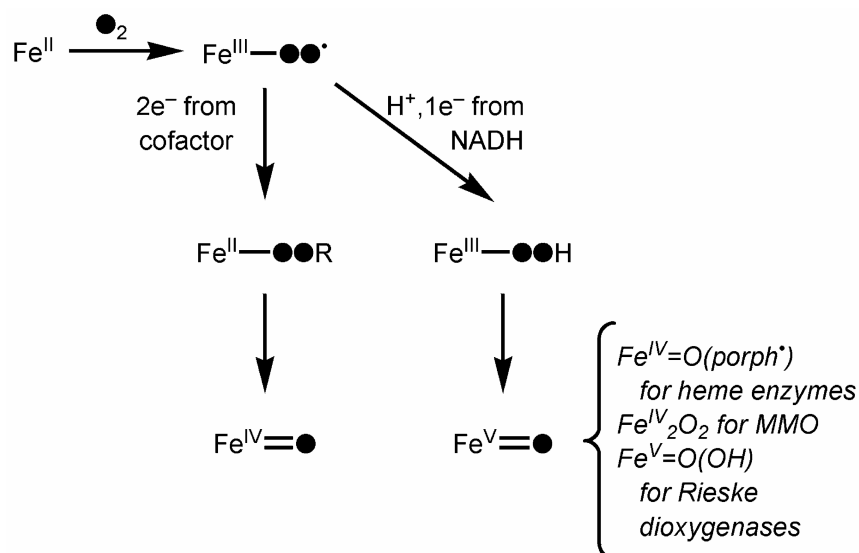
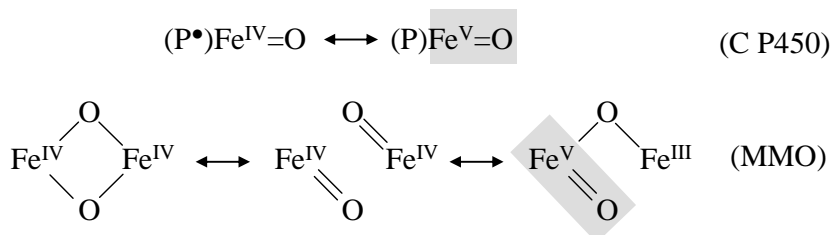


Figure 12 : schéma général des mécanismes d'activation biologique du dioxygène par des enzymes à fer ⁶⁴.

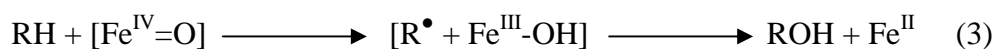
Pour les enzymes qui réalisent l'activation réductrice de O₂ en collaboration avec un cofacteur à deux électrons (les enzymes extradiol dioxygénases, les enzymes ptéridines dépendantes, les enzymes α-cétoglutarate dépendantes,...), l'intermédiaire Fe^{III}-superoxo évolue vers la formation d'une entité Fe^{II}-alkylperoxo pour aboutir à une espèce active de type Fe^{IV}=O ⁶⁴.

En revanche, pour les enzymes dont l'activité oxydante nécessite l'apport d'un proton et d'un électron par le cofacteur NADH (enzymes hémiques (C P450), la MMO, les dioxygénases de type Rieske, ...), l'intermédiaire Fe^{III}-superoxo évolue vers la formation d'une entité Fe^{III}-hydroperoxo pour aboutir à une espèce active de type Fe^V=O ⁶⁴.



Ces systèmes biologiques à fer hémiques et non hémiques sont capables de réaliser l'oxydation de nombreux substrats grâce à une activation réductrice du dioxygène et une chimie centrée sur le métal. L'intermédiaire oxydant de nature Fe=O à haut degré d'oxydation du fer arrache un hydrogène dans une liaison C-H du substrat générant ainsi un radical alkyle

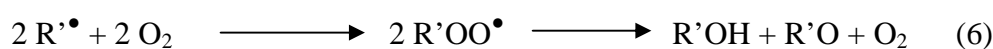
(R•) instable et l'espèce Fe^{III}-OH. Le radical se recombine rapidement pour donner uniquement l'alcool (Equation 3). C'est ce qu'on appelle l' « oxygen rebound ».



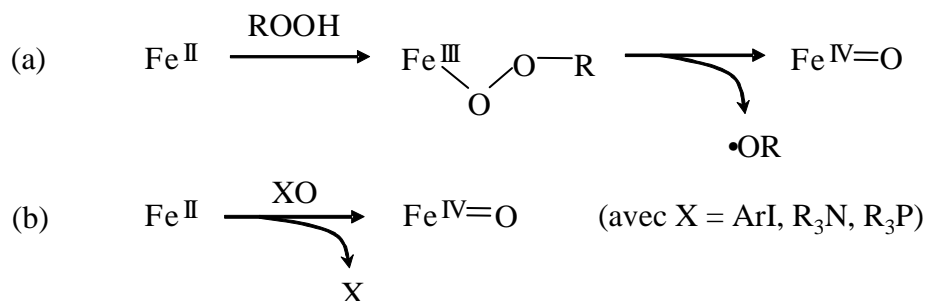
La chimio et stéréosélectivité est donc induite par la présence du métal qui raccourcit considérablement le temps de vie du radical⁶⁵. Or, il existe d'autres réactions menant à des espèces très oxydantes, en particulier la réaction de Fenton qui implique le fer ferrique « libre » en présence de peroxydes (Equation 4).



Le radical alkoxy (RO•) formé est capable d'arracher à son tour au substrat un atome d'hydrogène engendrant un radical alkyle (R•) (Equation 5) qui évolue ensuite suivant une chimie purement radicalaire (Equation 6).



A partir de complexes Fe^{II}, il est possible de générer une espèce Fe^{IV}=O par l'emploi d'oxydants autres que le dioxygène tels que le peroxyde d'hydrogène, les hydroperoxydes ROOH ou les peracides R-COOOH [**Equation (a)** appelée peroxide shunt]. Un intermédiaire Fe^{III}(hydroperoxo ou alkylperoxo) est directement généré après réaction de complexes de Fe^{II} avec l'oxydant.



La perte du radical conduit à la formation d'un intermédiaire Fe^{IV}=O. L'exemple (Figure 13) illustre parfaitement le peroxide shunt. La réaction entre le complexe à l'état Fe^{II}(TPA) et 1,5 équivalent de ^tBuOOH conduit à la formation d'un intermédiaire actif de type (TPA)Fe^{IV}=O terminal dont sa présence est suggérée indirectement par deux réactions de

transfert d'oxygène (Figure 13) : (1) par une réaction d'addition intermoléculaire en présence de thioanisole pour former le sulfoxyde correspondant^{66,67} ; (2) par une réaction d'hydroxylation aromatique intramoléculaire du ligand lorsque un groupe phényle est introduit dans le ligand TPA^{68,69}.

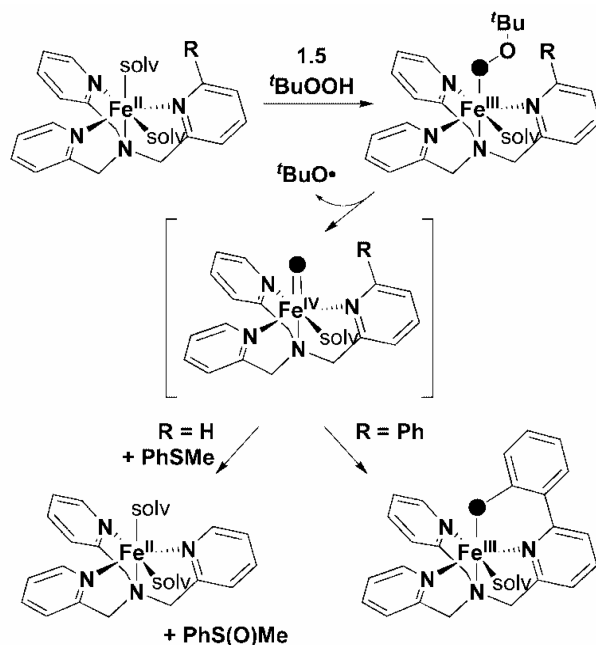


Figure 13 : réactions des complexes $[Fe^{II}(TPA)(NCCH_3)_2]^{2+}$ avec $tBuOOH$ ⁷⁰.

Il est également possible de générer directement un intermédiaire $Fe^{IV}=O$ à partir de complexes Fe^{II} par réaction avec des donneurs d'atomes d'oxygène comme les iodosylarènes ($ArIO$), les N-oxydes (Me_3NO), les oxydes de phosphines (Ph_3PO) [Equation (b)]. Ces dernières années, l'utilisation d'iode hypervalent a été particulièrement développée en catalyse de transfert d'oxygène⁷¹.

Comme nous venons de le voir, la question mécanistique se résume à une alternative : soit un mécanisme radicalaire où l'oxydant est l'oxygène, soit un mécanisme centré sur le métal où l'oxydant est une espèce de type $Fe=O$. Une manière efficace pour les distinguer consiste à utiliser des réactions de marquage isotopique avec des réactifs $H_2^{18}O$, $^{18}O_2$ ou des peroxydes marqués.

Parmi les expériences type pour l'étude mécanistique, les réactions de marquage isotopique sont très puissantes pour obtenir des informations sur le mécanisme et notamment sur la nature de l'espèce active^{72,68,69}. Par exemple, dans le cas d'un mécanisme assisté par

l'eau, l'ajout d'eau marquée $H_2^{18}O$ sur le complexe hydroperoxo permet de déterminer le mécanisme selon le taux de marquage du produit de la réaction (Figure 14).

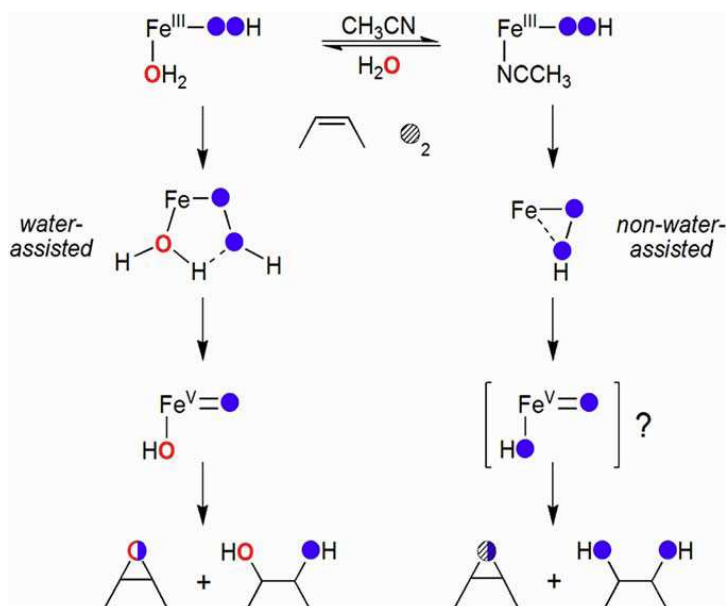


Figure 14 : mécanisme proposé d'époxydation et cis-hydroxylation d'oléfines catalysées par des complexes de fer avec pour sources d'oxygène O_2 (rond en pointillé), H_2O_2 (rond bleu plein), H_2O (rond rouge vide)⁶⁴.

Si le produit final est marqué alors cela implique que l'espèce active a échangé son oxygène avec celui de l'eau. Or, la seule espèce actuellement connue pour remplir ces deux conditions est de type $Fe=O$ à haut degré d'oxydation. L'échange de l'oxygène de l'oxo et de l'eau se fait par tautomérie (Figure 15).

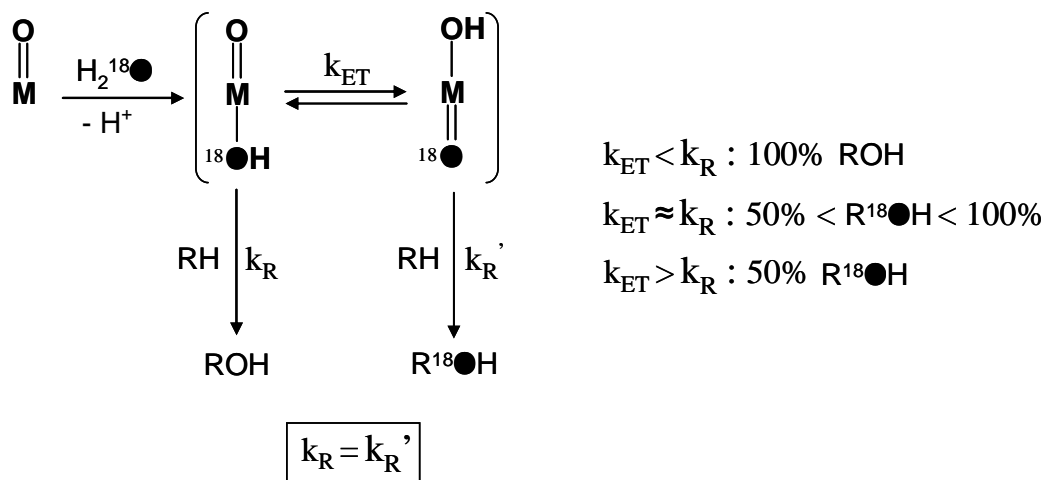


Figure 15 : oxydation d'un substrat RH par une espèce métal-oxo en présence d' $H_2^{18}O$.

Comme l'illustre la Figure 15, le taux de marquage du produit est dépendant de la cinétique de réaction et de la cinétique d'établissement de l'équilibre tautomère.

Dans le cas où le mécanisme ne fait pas intervenir une molécule d'eau, il est possible de réaliser des expériences de marquage en utilisant $^{18}\text{O}_2$. Si le substrat passe par une forme radicalaire, il pourra alors réagir avec le dioxygène pour former le produit oxydé marqué. En revanche, s'il n'y a pas de formation d'un radical, c'est l'oxygène de l'oxydant qui sera transféré. On peut alors calculer grâce aux proportions d'incorporation des deux isotopes, la proportion d'oxydation réalisée par voie radicalaire et la proportion d'oxydation spécifique.

I.D. Transfert d'oxygène biospiré

Dans cette partie, nous présentons seulement les espèces à haut degré d'oxydation du fer présentant une liaison Fe-O.

I.D.1. Complexes modèles Fe^{IV} -oxo mononucléaires

Tous les complexes mononucléaires synthétiques $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ présentés par la Figure 16 sont caractérisés avec un ion ferryl bas spin (spin $S=1$). Or, les intermédiaires actifs des protéines tauD, prolyl hydroxylase et halogénase CytC3^{73,74,75,76} possèdent un ion Fe^{IV} haut spin ($S=2$). En général, l'environnement de l'ion métallique est de type N_5O favorisant la configuration Fe^{IV} bas spin⁷⁰. Cependant l'ajout d'un ou deux ligands carboxylates dans la sphère de coordination du métal n'entraîne pas de changement du système de spin^{77 78 79}.

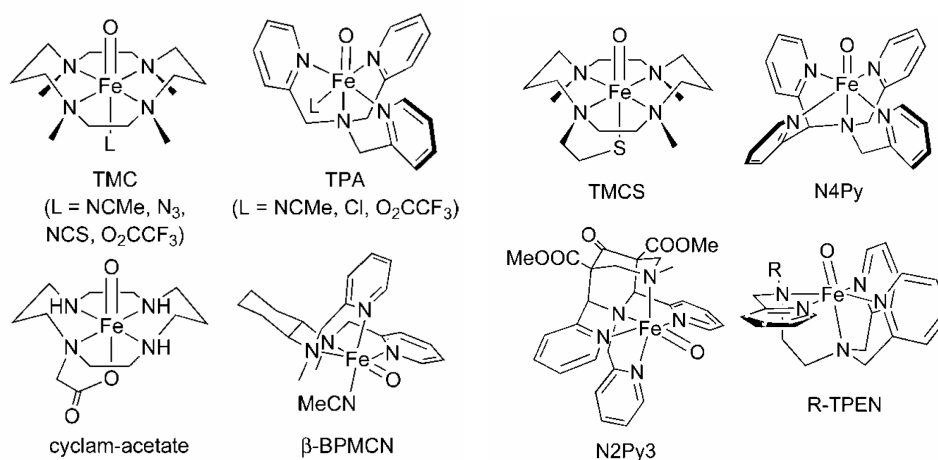


Figure 16 : exemples de complexes $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ synthétisés⁷⁰.

Le seul exemple éphémère de complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ haut spin est décrit par Bakac et coll. en traitant le complexe $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ par l'ozone en présence d'acide nitrique⁸⁰. Ils obtiennent ainsi l'intermédiaire $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ à haut spin caractérisé par spectroscopie Mössbauer.

I.D.2. Complexes modèles $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo binucléaires de l'intermédiaire Q de la MMO

Dans le cas des complexes binucléaires, la recherche s'est orientée vers l'isolement et la caractérisation d'espèce à haut degré d'oxydation plutôt que vers l'étude du mécanisme au cours du cycle catalytique. Que et coll. ont démontré que la structure bis- $\text{Fe}(\mu\text{-oxo})_2$ en coeur de losange proposée pour l'intermédiaire Q de la MMO était chimiquement viable. En effet, Que et coll. ont montré qu'à partir des complexes bis- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\mu\text{-oxo}$ de la famille des TPA, il était possible de synthétiser des complexes $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -bis- $\mu\text{-oxo}$ (Figure 17) par oxydation avec H_2O_2 ou TBHP à -40°C dans l'acétonitrile^{81,82,83}. Cet intermédiaire fut caractérisé par les spectroscopies Mössbauer, RPE, EXAFS, analyse élémentaire, résonance Raman et spectrométrie de masse. Une structure cristallographique fut obtenue pour l'un de ces complexes et l'étude complémentaire par EXAFS révèle que la distance entre les deux ions fer est plus longue que dans le cas de l'intermédiaire Q de la MMOs (2,68 Å vs 2,5 Å). Ce résultat suggère que la différence de distance des ions métalliques pourrait être due à la présence d'un ou deux ponts carboxylates pontants en plus des deux oxo observés.

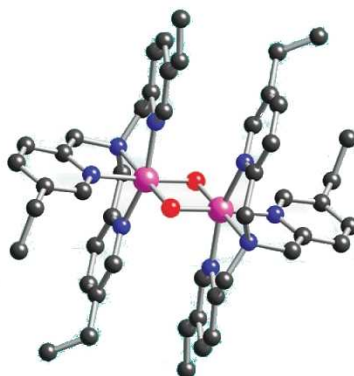


Figure 17 : structure du cation $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(5\text{-Et}_3\text{-TPA})_2]^{3+}$ obtenu par Que et coll.

Récemment, l'équipe de Que a oxydé à un électron le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -bis-oxo en réalisant une électrolyse à 900 mV (vs $\text{Fc}^{+/0}$) dans l'acétonitrile à -40°C pour former l'entité bis- Fe^{IV} -bis-oxo correspondante⁶³. Ce dernier se caractérise par une couleur rouge intense absorbant à 485 nm ($\epsilon = 9800 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$) et à 875 nm ($\epsilon = 2200 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{mole}^{-1}$). Il fut

caractérisé par les spectroscopies Mössbauer, résonance Raman, EXAFS. Les paramètres Mössbauer ($\delta = -0,04$ mm/s, $\Delta E_Q = 2,09$ mm/s) sont typiques pour des ions Fe^{IV} ($S=1$) bas spin. Il est à noter que dans le cas de l'intermédiaire Q de la MMOs, les ions ferryl sont haut spin ($S=2$).

La réactivité de ces complexes ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ et bis- Fe^{IV} -bis-oxo) a été étudiée de façon comparative avec un complexe correspondant Fe^{IV} -oxo terminal à travers des cinétiques de réactions d'arrachement d'hydrogène effectuées sur le dihydroanthracène (DHA). Ces études sont réalisées à -30°C dans l'acétonitrile. Elles montrent, dans un premier temps, que pour chaque complexe, l'étape cinétique déterminante est l'arrachement d'hydrogène puisqu'un effet isotopique $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 9$ est observé en présence de substrat deutéré (DHA- d_4). Dans un second temps, les cinétiques de réactions (k_{obs}) calculées en fonction de la décroissance des bandes d'absorption UV-visible ou IR des complexes révèlent l'ordre suivant de réactivité : $k_{\text{obs}}^{34} < k_{\text{obs}}^{44} \ll k_{\text{obs}}^4$ (avec $^{34} = \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo et $^{44} = \text{bis-Fe}^{\text{IV}}$ -bis-oxo $^4 = \text{Fe}^{\text{IV}}$ -oxo). La cinétique de réaction est dix fois plus élevée dans le cas du complexe bis- Fe^{IV} par rapport au complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$, par contre le complexe Fe^{IV} -oxo réagit 100 fois plus vite que le complexe bis- Fe^{IV} -bis-oxo. L'entité Fe^{IV} -oxo terminale est donc plus réactive que l'entité bis-(μ -oxo) pontant. Les travaux de Mayer⁸⁴ ont montré que l'affinité des réactifs métal-oxo pour l'hydrogène est équivalente à l'énergie de dissociation (BDE) de la liaison O-H qui est formée. En accord avec le cycle thermodynamique développé par Bordwell⁸⁵ et appliqué par Meyer aux espèces métal-oxo⁸⁶, la valeur de la BDE de la liaison O-H est fonction du potentiel de réduction monoélectronique de l'oxydant $\text{M}=\text{O}$ et du pKa du produit de réduction ($\text{M}-\text{OH}$). La différence de potentiels entre les formes bis- Fe^{IV} -bis-oxo et Fe^{IV} -oxo est de 0,2 V (soit 4 à 5 kcal.mole⁻¹ en énergie) ce qui se traduit, d'après les auteurs, par une différence de pKa de 3 à 4 en unité de pKa. Ils argumentent ce résultat par le fait que le pKa de la forme $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}-\text{Fe}^{\text{IV}}$ devrait être beaucoup plus bas que celui de la forme $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ à cause de la coordination supplémentaire de l'ion Fe^{IV} (acide de Lewis très fort) au groupe OH. En définitive, la plus forte réactivité de la forme $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ terminale pourrait être due à la plus forte basicité de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ correspondante.

Pour promouvoir l'hydroxylation du méthane, les auteurs suggèrent que le noyau bis- Fe^{IV} -bis-oxo pourrait être une nouvelle fois activé pour former une espèce encore plus réactive en ouvrant la forme cyclique vers un ligand oxo terminal comme la forme $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$.

Que et coll. suggèrent que l'espèce active de la MMO pourrait être du type $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu\text{-O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ où la forme bis- Fe^{IV} -bis-oxo serait une manière de masquer l'espèce extrêmement oxydante en l'absence de substrat. De plus, dans le cas de la MMO, l'intermédiaire Q possède des ions Fe^{IV} dont la nature haut spin pourrait expliquer la réactivité plus importante (d'après des calculs DFT dans le cadre de réaction d'arrachement d'hydrogène) ⁶³.

Dans la même période de temps, une autre étude mécanistique récente de réaction d'hydroxylation a été réalisée par Caradonna et coll. dont les conclusions sont très proches de celles de Que.

Des travaux antérieurs ont montré que le complexe représenté dans la Figure 18 est capable de réaliser l'hydroxylation d'aromatique et d'aliphatique de façon catalytique avec PhIO ⁸⁷. En présence de MPPH, le système a une efficacité inégalée puisqu'il catalyse l'oxydation du cyclohexane avec un rendement de 99% ⁸⁸. Les structures cristallographiques ont été obtenues pour le complexe bis- Fe^{II} et le complexe bis- $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu\text{-oxo}$ après réaction. Elles révèlent une réorganisation importante du complexe après oxydation puisque les ponts phénolates entre les fer sont remplacés par des ponts méthoxy et les ligands phénolates deviennent terminaux (Figure 18).

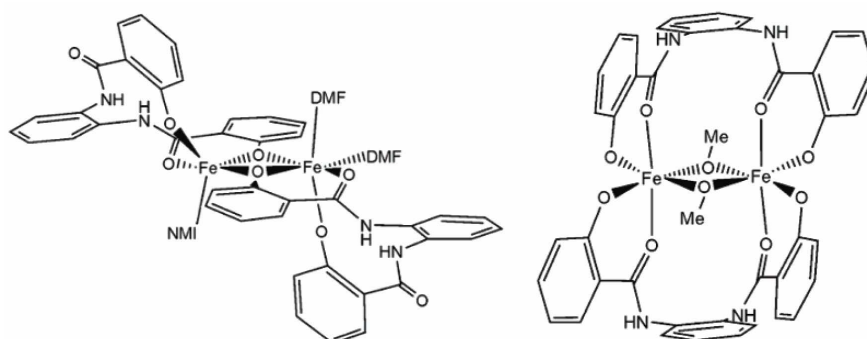


Figure 18 : représentation des complexes avant (à gauche) et après oxydation (à droite) de Caradonna et coll.. ⁶²

Récemment, la réaction à basse température entre le complexe binucléaire à l'état bis- Fe^{II} et un donneur d'oxygène de type N-oxyde sans substrat a été suivie par la technique stopped-flow couplée à la spectroscopie UV-visible ce qui a permis de déterminer les intermédiaires formés lors de la réaction ⁶². Trois phases cinétiques sont détectées (Figure 19) :

- transfert de l'atome d'oxygène sur l'un des fer pour former l'entité $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$,
- réarrangement des ligands autour du noyau métallique,
- effondrement interne de la forme $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ pour générer l'espèce bis- $\text{Fe}^{\text{III}}-\mu\text{-O}$.

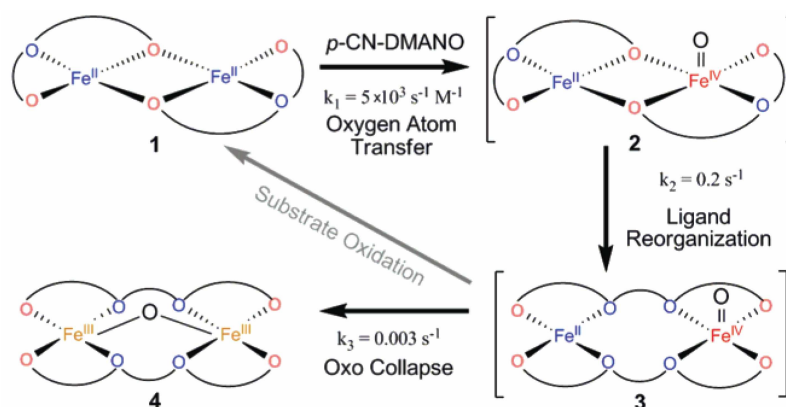


Figure 19 : schéma réactionnel proposé par Caradonna et coll. ⁶².

L'activité du complexe est donc modulée par l'environnement direct des métaux. Le spectre UV-visible de la forme $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (3) est très proche de ceux enregistrés pour les intermédiaires Q des MMOs (438 nm pour (3) vs 430 et 420 nm pour l'intermédiaire Q des souches respectives de *M. trichosporium* et *M. capsulatus*). Les auteurs avancent que l'oxydation d'un petit substrat comme le méthane est difficilement contrôlable par un mécanisme allostérique de la protéine ou par un site spécifique de fixation du substrat. Si le substrat n'est pas présent, le pouvoir oxydant de l'espèce active est potentiellement dangereux pour l'enzyme. Ils suggèrent, alors dans cette éventualité, que l'espèce active de type $\text{Fe}^{\text{IV}}-\mu-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ se recombine en une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}-(\mu-\text{O})_2-\text{Fe}^{\text{IV}}$ moins oxydante (Figure 20).

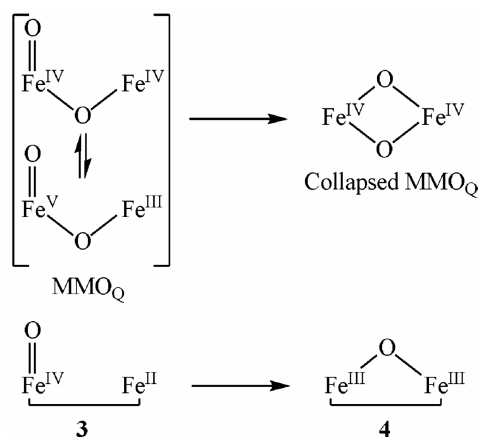


Figure 20 : schéma réactionnel proposé pour l'intermédiaire Q de la MMO ⁶².

I.D.3. Conclusion

Au regard de la littérature récente, le débat sur l'espèce active de la MMO qui est la seule à oxyder le méthane est totalement relancé. Il semblerait donc que l'intermédiaire Q caractérisé comme étant une espèce bis- Fe^{IV} -bis- μ -oxo ne serait pas l'espèce oxydante du

cycle catalytique d'hydroxylation du méthane mais pourrait être une forme relaxée de l'espèce active.

Les modèles chimiques sont donc utiles afin de mieux comprendre les mécanismes et les espèces actives impliqués dans les systèmes biologiques oxydants. Il est également intéressant de reproduire ce genre d'espèces hautement oxydantes pour réaliser des réactions énergétiquement difficiles et à haute valeur ajoutée (exemple typique la transformation du méthane en méthanol).

I.E. Conclusion générale sur le transfert d'oxygène

Cet aperçu des systèmes mononucléaires et binucléaires à fer impliqués dans des processus d'oxydation biomimétique permet de connaître les atouts d'une chimie centrée sur le métal par rapport à une chimie radicalaire non sélective. Les études mécanistiques de ces systèmes biologiques ont démontré que les espèces actives sont de type Fe=O à haut degré d'oxydation du fer avec le ligand oxo terminal par comparaison avec des modèles mono- et binucléaires à fer synthétisés. En revanche, il subsiste encore des incertitudes sur le mécanisme d'action avec le substrat.

L'attrait de ces systèmes oxydants est la transformation de substrats en produit à forte valeur ajoutée. Or, en chimie de synthèse, l'introduction de fonction amine est un domaine très important. Certains groupes se sont rapidement intéressés à la capacité de ces systèmes biologiques et synthétiques à transférer des amines fonctionnalisées de manière analogue aux transferts d'atome d'oxygène.

II. Transfert d'amine

Historiquement, les premières études sur le transfert d'amine furent réalisées par Sharpless et al. par emploi d'un complexe d'osmium de type Os(O)₃(NR) dans une approche purement organométallique^{89 90}. Sharpless est plus connu par ses travaux avec le tétr oxyde d'Osmium (OsO₄) qui est un puissant oxydant et donneur d'atome d'oxygène. En effet, en présence d'oléfine, le tétr oxyde d'osmium réalise une cis di-hydroxylation pour former un diol vicinal. Or le groupe de Sharpless a synthétisé un autre oxydant, le complexe OsO₃(NR) dérivé de OsO₄ dont ils ont substitué un oxygène par une fonction imido fonctionnalisée. Sa réactivité vis-à-vis d'oléfines montre la formation préférentielle d'aminoalcool (oxyamination

vicinale d'alcène) par rapport au diol, c'est-à-dire le transfert préférentiel du groupe aminé et d'un oxygène plutôt que le transfert de deux atomes oxygènes. L'oxydant étant composé de trois oxo potentiellement transférables et d'un seul nitrène, les auteurs avancent que le transfert d'azote fonctionnalisé se fait de manière préférentielle par rapport à celui d'atome d'oxygène⁸⁹.

La connaissance de systèmes biologiques tels que les métalloprotéines décrites précédemment a permis un développement important de la chimie bioinspirée. Ces recherches ont permis de mettre en évidence de nouveaux systèmes, de nouveaux mécanismes de transfert d'oxygène qui mettent en jeu des espèces Fe-O à haut degré d'oxydation. Cependant d'autres groupes se sont intéressés à la possibilité de transférer d'autres hétéroatomes à partir de ces systèmes biologiques et de complexes modèles. C'est ainsi qu'au début des années 1980, on voit apparaître les premiers travaux de transfert d'amine avec une approche biomimétique de manière analogue aux transferts d'oxygène.

En 1982, Breslow et Gellman découvrirent que le cytochrome P450 était capable de réaliser le transfert d'oxygène sur des oléfines par réaction avec un donneur d'oxygène tels que H₂O₂ et notamment l'iodosylbenzène PhIO en court-circuitant le cycle catalytique du cytochrome P450. Par analogie au transfert d'oxygène, ils mirent également en évidence la possibilité de transfert d'amine fonctionnalisée (N-tosylée) sur des oléfines par réaction du cytochrome P450 avec un donneur d'amine (iodoninane) PhINTs équivalent à PhIO⁹¹. Ils étudièrent également le transfert d'amine avec des modèles du cytochrome P450, des tétraphénylporphyrines de Fer(III) et de Manganèse(III)⁹². Ces modèles montrèrent la capacité de catalyser, entre autres, la tosylamidation du cyclohexane par réaction avec PhINTs mais également l'insertion intramolécule d'amine dans une liaison C-H par la formation d'un cycle à 5 atomes (Figure 21).

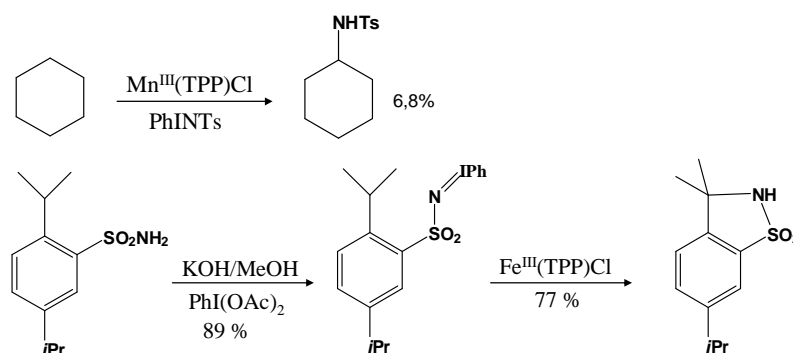


Figure 21 : réactions d'amination intermoléculaire et intramoléculaire de liaison C-H catalysées par des modèles du Cytochrome P450 (Breslow et coll.).

Suite à ces travaux, de nombreuses études avec des complexes métalloporphyriniques furent réalisées notamment en catalyse d'aziridination d'oléfines. Néanmoins, cette perspective ne s'arrêta pas qu'aux systèmes hémiques puisque des systèmes non hémiques avec divers métaux ont été également développés dans des approches catalytiques de transfert d'amine.

II.A. Transferts d'amines catalysés par des complexes de métaux de transition

II.A.1. Avancées récentes des réactions d'amination catalysées par des complexes de métaux de transition (à l'exception du fer)

Certains complexes de métaux de transition sont capables de catalyser des réactions d'amination de liaisons C-H aromatiques et même aliphatiques, d'induire des réactions énantiosélectives ou diastéréosélectives dont nous allons présenter quelques exemples.

Certains groupes ont utilisé des catalyseurs à base de cuivre dont les résultats obtenus pour des réactions de transfert d'amine sont très intéressants^{93,94,95,96}. Récemment, le groupe de Perez a montré le potentiel du complexe $\text{Tp}^{\text{Br}^3}\text{Cu}(\text{NCMe})$ à catalyser des réactions d'amination de substrats comme le benzène, le cyclohexane, des aromatiques alkyles, et des esters cycliques en présence de PhINTs ou de chloramine-T (Figure 22).⁹⁷

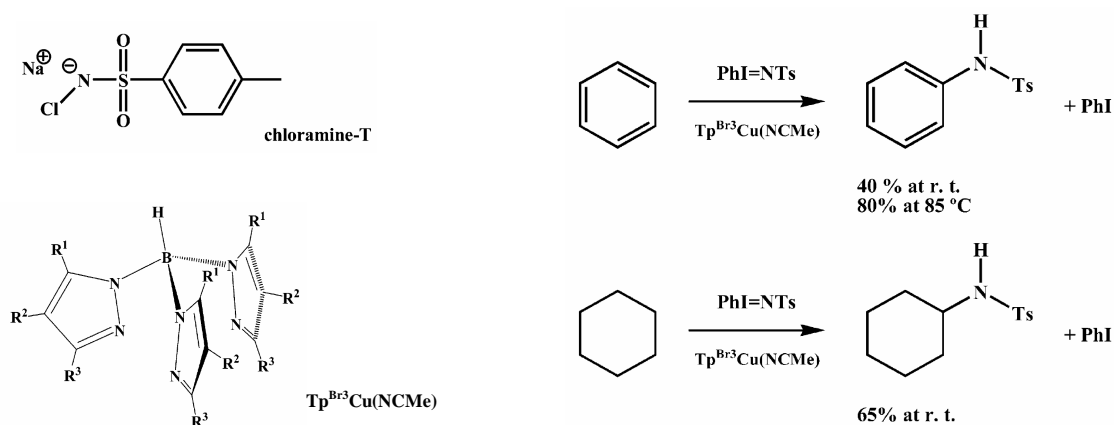


Figure 22 : représentation du ligand utilisé et d'un des deux donneurs d'amine, la chloramine-T (à gauche) et réactions catalysées par le complexe de Cu de Perez et coll. (à droite).⁹⁷

Le rhodium est également un métal beaucoup utilisé dans des réactions catalytiques. Récemment Dubois et coll. ont synthétisé, entre autres, des complexes binucléaires de

rhodium capable d'induire des réactions d'amination intramoléculaires de liaisons C-H avec une haute diastéréosélectivité. Ils utilisent comme précurseur de nitrene des esters de sulfamate chiraux qu'ils font réagir avec le complexe Rh_2 en présence de $PhI(OAc)_2$ et MgO . L'oxydant arylaminoiodinane est ainsi généré *in situ* ce qui rend ce genre de réaction encore plus attractif^{98 99}. La Figure 23 représente à travers trois exemples le potentiel de ce genre de réactions qui conduit à la synthèse des produits naturels (Manzacidine A¹⁰⁰, (+)-saxitoxine¹⁰¹ et (-)-tétrodotoxine¹⁰²).

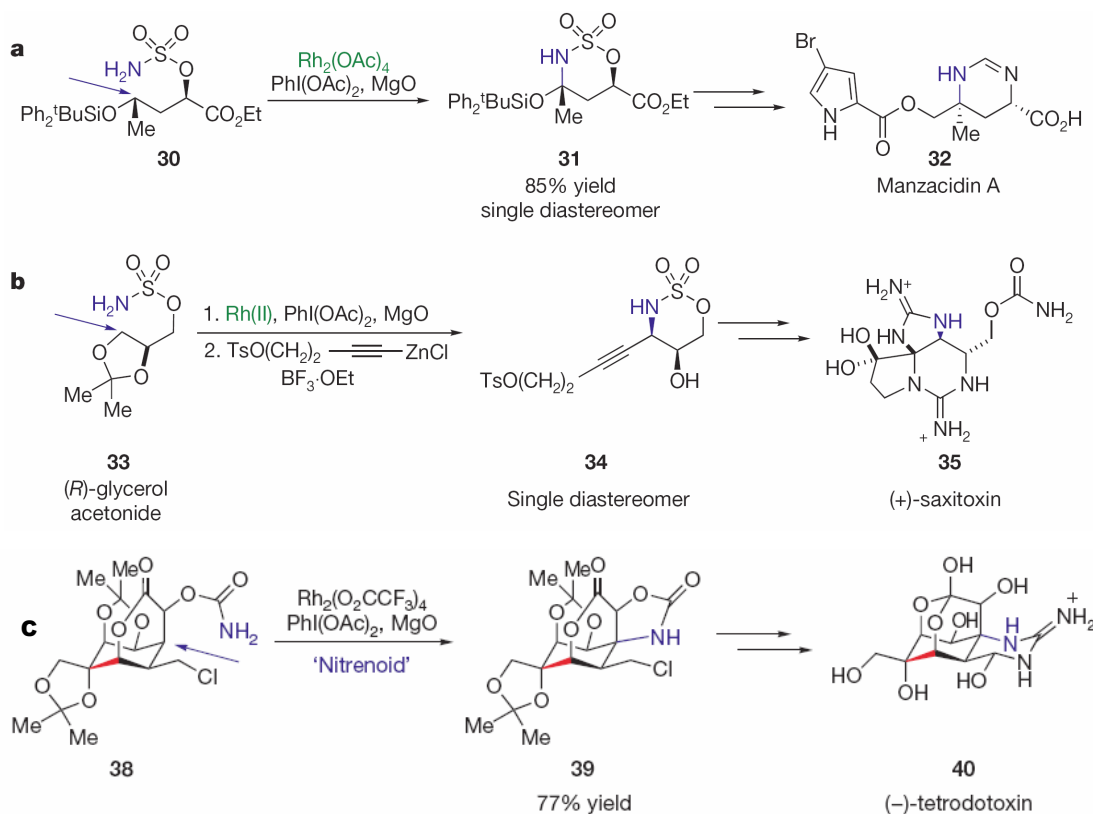


Figure 23 : synthèses de la manzacidine A (alkaloïde marin) (a) et du produit naturel (1)-saxitoxine (cyanotoxine de type alcaloïde) (b) et synthèse de la (6)-tétrodotoxine (neurotoxine naturelle puissante appelée poison de Fugu) (c).¹⁰³

Lebel et coll. ont également développé des complexes binucléaires de rhodium capables de catalyser des réactions d'amination énantiosélectives de liaisons C-H^{104,105,106}. Ils génèrent *in situ* une espèce oxydante de type nitrene en utilisant des N-tosyloxycarbamates comme précurseurs (Figure 24).

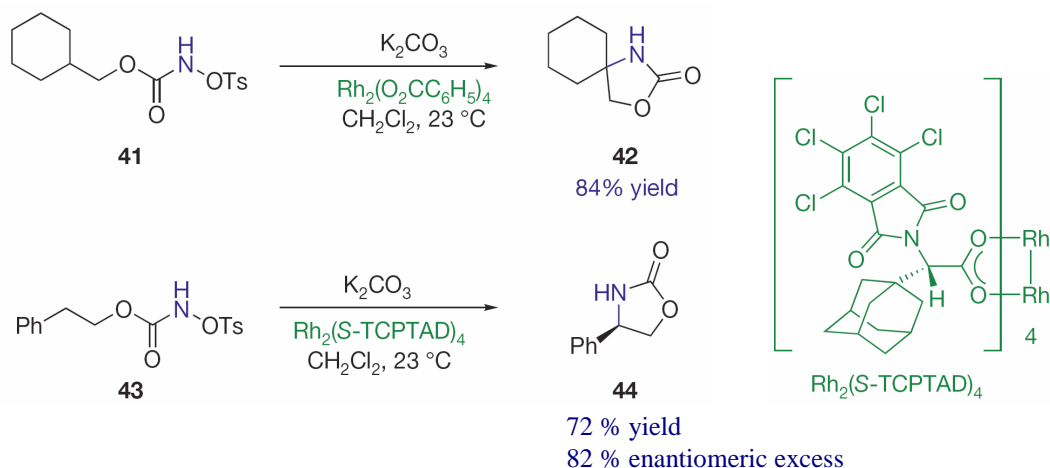


Figure 24 : synthèses énantiosélectives d'amination intramoléculaire évitant la production stoechiométrique de iodobenzène (*PhI*) dans le mélange réalisées par Lebel et coll. ¹⁰³.

Connaissant l'ubiquité des fonctions amine dans des composés biologiques actifs, les réactions d'amination de liaisons C-H catalysées par des métaux devraient devenir une voie de synthèse privilégiée de produits pharmaceutiques.

II.A.2. Réactions d'amination catalysées par des complexes à fer

A travers des exemples simples de catalyseurs, nous présentons les diverses réactions de transfert d'amine catalysées par des complexes de fer (utilisés en chimie de synthèse organique).

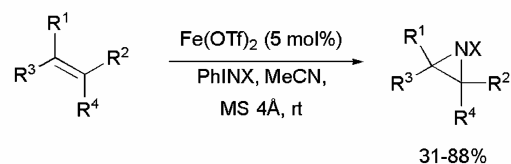
II.A.2.a. N-arylation



Les réactions de N-arylations catalysées impliquent une espèce nucléophile aminée et un halogénure d'aryle qui réagissent pour former une liaison C-N. La N-arylation de composés hétérocycliques aminés conduit à la formation d'hétérocycles N-aryle qui sont très employés par les industriels. Traditionnellement, des catalyseurs de Cu ou de Pd sont utilisés mais malgré leur efficacité, d'autres catalyseurs moins onéreux sont développés, en particulier à partir de fer. Ainsi, il est possible d'utiliser divers nucléophiles comme des pyrazoles,

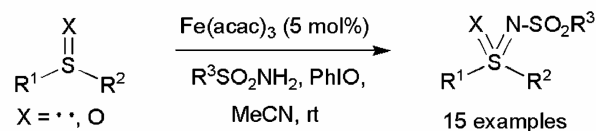
indoles, azaindoles, ou des amides primaires (aliphatiques, aromatiques et hétéroaromatiques)¹⁰⁷ ou des dérivées sulfoximines¹⁰⁸.

II.A.2.b. Aziridination d'oléfines



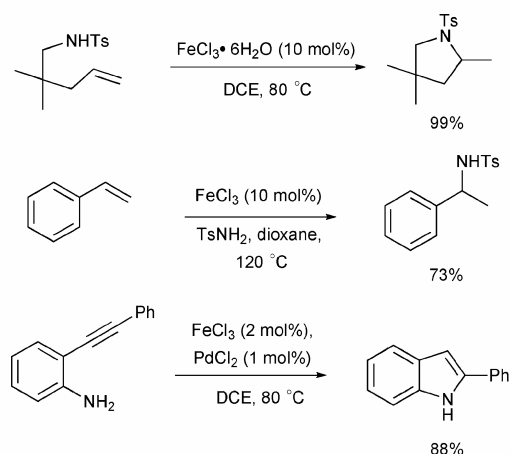
Le transfert de nitrène sur des oléfines est un autre procédé important de formation de liaison C-N car il en résulte une large gamme de composés aminés. Avenier et Latour ont montré la capacité d'un complexe binucléaire de fer à valence mixte à catalyser l'aziridination d'oléfines (styrène, cyclooctène et 1-hexène) avec PhINTs¹⁰⁹. Récemment, Bolm et coll. ont montré que le complexe triflate ferreux [Fe(OTf)₂] catalyse l'aziridination d'oléfines aliphatiques en formant *in situ* l'oxydant iminoiodinane comme source de nitrène¹¹⁰.

II.A.2.c. Sulfimidation



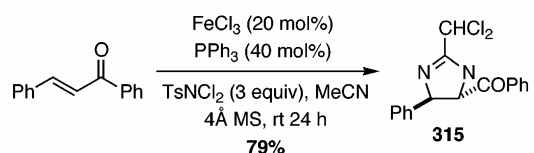
La formation de liaison S-N est réalisée par le transfert de groupe nitrène sur soit des thioéthers (sulfide, R₁-S-R₂), soit sur des sulfoxydes [O=S(-R)₂]¹¹¹. L'utilisation de PhIO combiné à un sulfonamide (H₂NSO₂-R) permet la formation *in situ* d'un oxydant PhIN-R. Cet oxydant interagit avec le complexe pour réaliser de manière catalytique le transfert d'amine sur le substrat. L'espèce active suggérée est de nature Fe=N-R à haut degré d'oxydation du fer par analogie avec les espèces actives Fe-oxo impliquées dans les réactions de transfert d'oxygène. Cependant aucune preuve sur la nature d'un intermédiaire actif en catalyse n'a été obtenue.

II.A.2.d. Hydroamination



Une autre classe importante de formation de liaison C-N est l'hydroamination qui est l'addition d'un groupe amino (N-H) à un alcène ou un alcyne. Une large gamme de catalyseurs de métaux de transition existe (titane, zirconium, platine, ruthénium, et même des lanthanides). En 2006, Komeyama, Takaki et coll. ont montré qu'un système à fer était supérieur aux métaux traditionnels employés en catalyse. L'emploi de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montra de meilleurs résultats qu'avec CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ pour l'hydroamination avec des tosylamides¹¹². Les hydroaminations sont réalisées essentiellement sur des positions allyliques¹¹², propargyliques¹¹³ ou benzyliques¹¹⁴.

II.A.2.e. Diamination d'alcènes



Enfin, des complexes de fer sont capables de catalyser des réactions de diamination d'esters et de cétones α,β -insaturés. Ces réactions emploient l'acétonitrile et la tosylamine comme des sources d'azote pour conduire à la formation d'imidazolidines. De plus, les réactions induisent une forte régio- et stéréosélectivité avec de bons rendements.

II.A.3. Conclusion

Face à la hausse des prix des métaux précieux et à la toxicité de certains d'entre eux, les catalyseurs à fer se développent de plus en plus. Bien que l'activité catalytique de

complexes de métaux précieux (Rh, Pd, Pt,...) soit meilleure et plus étudiée que celle de complexes de fer, les derniers exemples de catalyseurs à fer montrent des capacités intéressantes de réactions de transfert d'amine.

Toutes les réactions d'amination catalysées par le fer sont réalisées sur des positions allyliques, propargyliques ou benzyliques des substrats. Il n'existe que très peu d'exemples de réactions d'amination de composés aromatiques ou aliphatiques puisque le seul existant est celui de Breslow et Gellman (amination du cyclohexane)⁹¹.

Maintenant que nous connaissons les réactions de transfert d'amine catalysées par le fer, nous allons discuter des mécanismes mis en jeu et surtout des espèces actives impliquées.

II.B. Etudes mécanistiques de transfert d'amine

A ce jour, il existe une multitude d'exemples complexes avec divers métaux catalysant des réactions d'amination. Les mécanismes mis en jeu et en particulier les espèces actives sont peu étudiés et la comparaison avec les réactions catalysées d'oxygénation est abusivement faite. En général, le mécanisme avancé est celui représenté par la Figure 25 par la formation d'une espèce Métal-nitrène. Or, dans le cas du fer, les exemples de complexe Fe-nitrène sont rares.

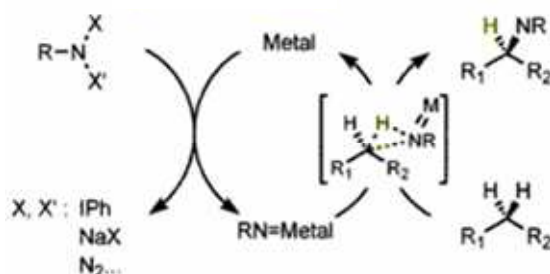


Figure 25 : mécanisme général de réaction d'amination de liaison C-H catalysée par un complexe de métal de transition.¹¹⁵

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux études réalisées sur les intermédiaires réactionnels lors de réactions de transfert d'amine effectuées par des complexes hémiques et non hémiques avec différents métaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'analyse mécanistique de ces systèmes réactifs centrés sur le métal.

II.B.1. Etudes de complexes porphyriniques

Il existe à ce jour de nombreuses études de transfert d'amines catalysées par des métalloporphyrines (Fe, Mn, Cr, Mo, Ru...), c'est pourquoi ce chapitre n'est pas exhaustif. Il a pour vocation de présenter les exemples qui nous semblent les plus intéressants dont nous détaillerons les études mécanistiques réalisées ainsi que les techniques employées pour obtenir des informations sur le mécanisme. Chaque étude révèle la présence putative ou certaine d'espèce à haut degré d'oxydation du métal comme espèce active.

Les métalloporphyrines furent utilisées pour la catalyse d'aziridation d'alcènes. Parmi ces métalloprotéines, Mansuy et al. ont commencé leurs études avec la tétraphénylporphyrine de fer ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$) avec des rendements intéressants¹¹⁶. Ces résultats sont observés uniquement en condition anhydre, car en présence d'eau, la réaction d'aziridation entre en compétition avec la formation de l'époxyde correspondant. Les auteurs avancent l'hypothèse que l'époxydation viendrait de l'hydrolyse de l'oxydant PhINTs en PhIO ou d'un échange entre le tosylamide et l'oxygène de l'eau au niveau de l'espèce active de type $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$ (Figure 26).

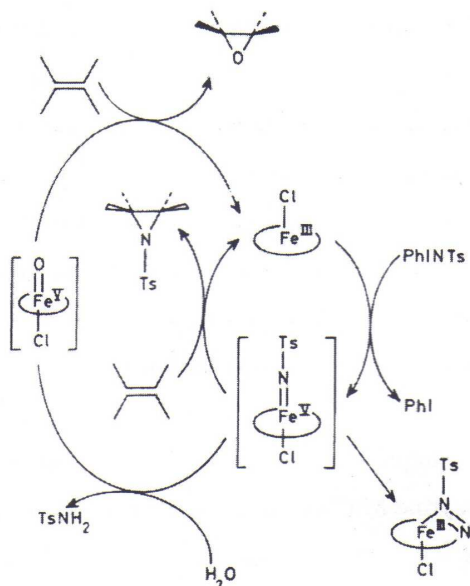


Figure 26 : schéma du mécanisme Mansuy et coll.¹¹⁷.

Or, l'intermédiaire de type $(\text{TPP})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{NTs}$ n'a pu être isolé et caractérisé cependant un complexe nitrène métalloporphyrine fut obtenu par réaction du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{Cl})$ avec la 1-amino-2,2,6,6-tétra-méthylepipéridine en présence d'oxygène¹¹⁸. L'ensemble des

données spectroscopiques obtenues sur le complexe nitrène ainsi que sa structure cristallographique par diffraction des rayons X indiquent que le fer est à l'état Fe^{II} haut spin ($S=2$)¹¹⁹ (Figure 27).

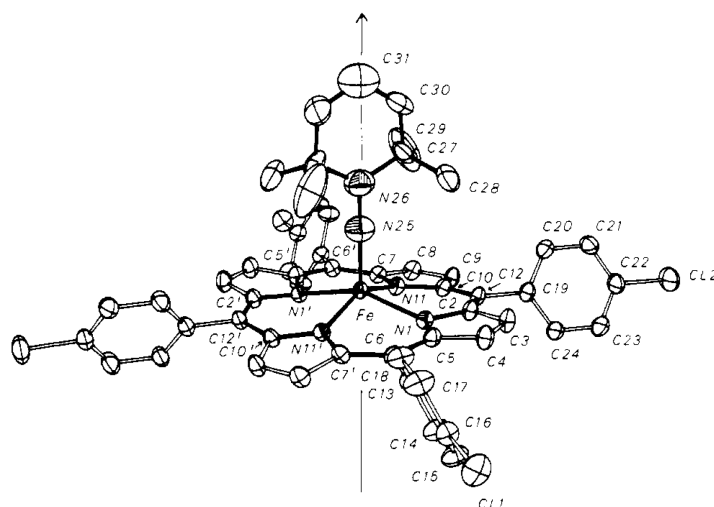


Figure 27 : structure de l'adduit Fe^{II} -nitrène obtenu par Mansuy et al.¹¹⁹.

Groves et coll. ont travaillé avec des porphyrines de Mn. Par irradiation du complexe $\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{TMP})$, ils observent la formation d'une espèce diamagnétique, $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{N})(\text{TMP})$ stable. Le traitement par l'acide trifluoroacétique conduit à la formation du complexe Mn^{V} -acylimido trifluoroacétate qui est capable de réaliser l'aziridination du cyclooctène¹²⁰ (Figure 28). Il semble que l'espèce active soit du type métal nitrène¹²⁰.

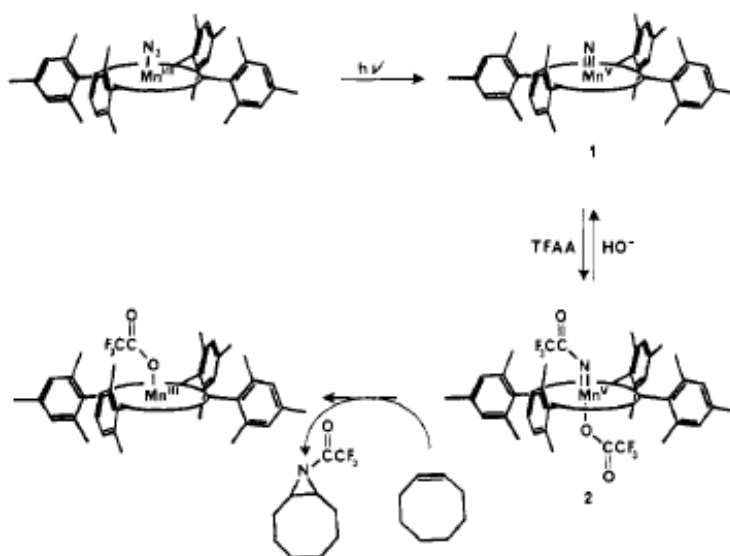


Figure 28 : synthèse et activité catalytique de l'intermédiaire Mn^{V} -acylimidotrifluoroacétate de Groves et coll.¹²⁰.

Une autre étude mécanistique a été également réalisée avec une porphyrine de ruthénium¹²¹. C. M. Che et al. ont utilisé des porphyrines chirales qui réalisent l'aziridination de différents substrats en utilisant PhINTs dans le dichlorométhane, mais aussi directement le précurseur iodo-diacétate en présence de tosylamide (PhI(OAc)₂ + H₂NTs). Leurs travaux ont permis d'isoler à l'état solide un intermédiaire de type Ru^{VI} avec deux groupes tosylamides coordonnés au métal : [Ru^{VI}(TPP)(NTs)₂]¹²² (Figure 29). Ce composé fut caractérisé par spectroscopie UV-Visble, IR, RMN, par électrochimie et par spectrométrie de masse ESI-MS mais la structure cristallographique n'a pas été obtenue.

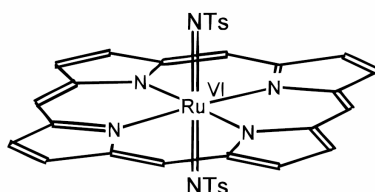


Figure 29 : représentation schématique de l'intermédiaire [Ru^{VI}(TPP)(NTs)₂] obtenu par C. M. Che et al.¹²².

Par contre, ce complexe mis en solution avec un alcène et du pyrazole (Hpz) forme l'aziridine correspondante ainsi qu'une nouvelle espèce [Ru^{IV}(TPP)(NHTs)(pz)] dont la structure a été obtenue par diffraction des rayons X¹²² (Figure 30). A température ambiante, le composé [Ru^{VI}(TPP)(NTs)₂] s'avère donc réactif et conduit à la formation d'aziridine.

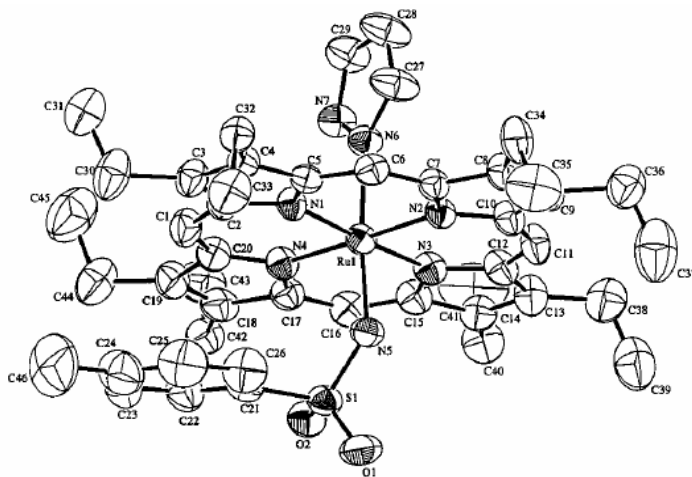


Figure 30 : structure de l'espèce [Ru^{IV}(TPP)(NHTs)(pz)] obtenue par C. M. Che et al.¹²².

Ces résultats suggèrent fortement que l'intermédiaire actif des porphyrines de ruthénium est une espèce Ru^{VI}(NTs)₂ à haut degré d'oxydation.

Ayant isolé l'espèce active, C.M. Che et al. ont pu réaliser une très belle étude mécanistique^{123,124} dont je vais vous présenter les subtilités. Tout d'abord, la transformation du composé $[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{TPP})(\text{NTs})_2]$ en $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{TPP})(\text{NHTs})(\text{pz})]$ est suivie par spectroscopie UV-visible. La présence de points isobestiques suggère un processus à une étape sans accumulation d'intermédiaires à temps de vie suffisamment long pour être observés. De plus, l'absence de saturation lors des mesures de cinétique avec des concentrations croissantes en substrat indique qu'il n'y a probablement pas de formation préliminaire d'un complexe π entre le substrat et le complexe de ruthénium avant la réaction. La mesure d'effet isotopique cinétique ($\text{KIE} = k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$) au cours de la réaction de tosylamidation de l'éthylbenzène est de 11 ce qui indique que l'étape limitante est la rupture de la liaison C-H du substrat¹²³. Par spectroscopie UV-visible, ils ont pu réaliser des études cinétiques de la réaction d'aziridination avec une série de styrènes substitués et également d'amination avec une série de substrats présentant une liaison C-H benzylique. Les $\log(k_{\text{rel}})$ sont reportés en fonction de constantes de Hammett. Les résultats suggèrent que le mécanisme implique la formation d'un intermédiaire de type carboradical (Figure 31). En effet, ils ont réussi à corrélérer les points expérimentaux avec une combinaison linéaire ($y = \lambda^{\text{mb}} \sigma_{\text{mb}} + \lambda^{\text{JJ}} \sigma_{\text{JJ}}$) dont la composante σ_{mb} exprime l'effet inductif et la composante σ_{JJ} reflète la capacité de l'état de transition à délocaliser la partie radicalaire. La cinétique de réaction étant plus grande avec des substrats possédant des groupes électrodonneurs, l'intermédiaire est de nature électrophile¹²⁴.

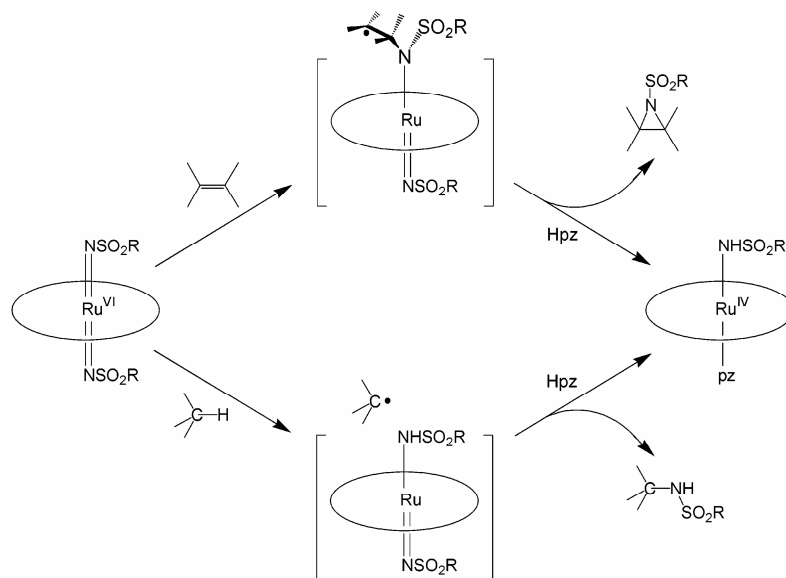


Figure 31 : mécanisme d'aziridination et d'amidation catalysée par le complexe $[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{TPP})(\text{NTs})_2]$ ¹²⁴.

Zdilla and Abu-Omar ont réalisé une étude mécanistique d'une réaction d'aziridination avec un corrole fluoré de Mn de type (tpfc)¹²⁵. La réaction du complexe (tpfc)Mn^{III}(EtOAc) avec ArINTs dans des solvants anhydres (CH₂Cl₂, CH₃CN, benzène) conduit à la formation d'un intermédiaire (tpfc)Mn^V=NTs¹²⁶ avec un spin fondamental S=1 caractérisé par une comparaison spectroscopique avec un complexe analogue de nature arylimido (spectroscopie RPE, UV-visible, mesures de magnétisme). En spectroscopie RMN, l'entité (tpfc)Mn^V=NTs est paramagnétique et aucun signal n'est détecté. En revanche, un signal appartenant à l'espèce Mn^V=O est détecté en faible proportion issue de la protolyse du Mn^V=NTs par l'eau (Figure 32). L'espèce Mn^V=NTs se décompose en complexe Mn^{III} correspondant après 10 heures à température ambiante et il ne présente aucune activité de transfert d'amine avec le styrène. Lorsque l'expérience est réalisée dans le toluène, la formation du complexe Mn^{III} et la libération de tosylamide sont observées suggérant une réaction d'arrachement d'hydrogène (HAT). Ceci est confirmé par l'obtention d'un effet isotopique cinétique du premier ordre (k_H/k_D = 3,5) en générant l'espèce Mn^V=NTs en présence de dihydroanthracène deutéré et non deutéré¹²⁶.

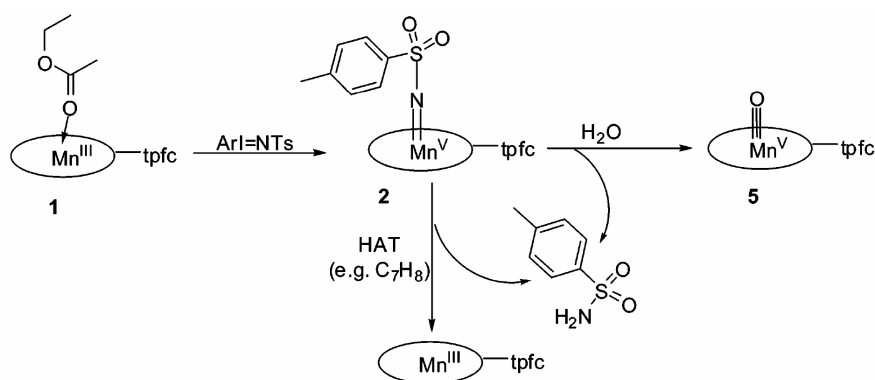


Figure 32 : formation et décomposition de l'intermédiaire Mn^V-tosylimido de Zdilla and Abu-Omar¹²⁶.

Par contre, l'intermédiaire Mn^V=NTs se montre réactif vis-à-vis d'ArINTs pour réaliser l'aziridination du styrène. Les auteurs avancent comme possibilité la formation soit d'un adduit [Mn^V=NTs(ArINTs)] analogue à l'espèce active de Goldberg et coll. [Mn^V=O(PhIO)]¹²⁷, soit la formation d'une espèce [Mn^{VII}(=NTs)₂] (Figure 33).

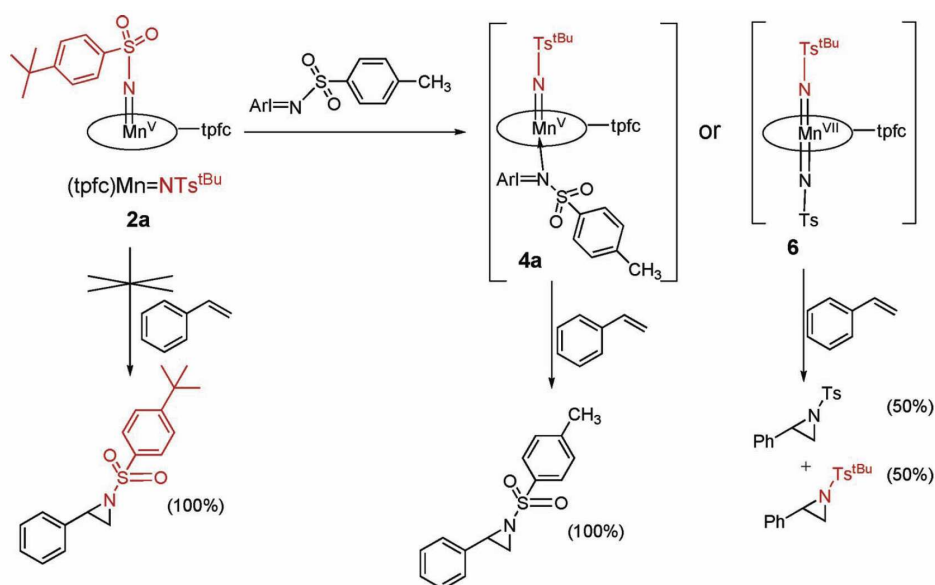


Figure 33 : Résultats potentiels des expériences de double marquage selon l'intermédiaire réactionnel lors de la réaction d'aziridation du styrène ¹²⁶.

Pour déterminer la nature de l'espèce active, ils ont synthétisé un analogue d'ArINTs, ArINTs^{tBu} par substitution du groupe méthyle en para de la sulfone par un groupe *tertio*-butyle¹²⁶. D'après les auteurs, la réactivité des deux oxydants en terme de catalyse d'aziridation du styrène est comparable à partir du complexe Mn^{III}. Ils ont pu ainsi réaliser des expériences en générant l'intermédiaire Mn^V=NTs^{tBu} avec 1 équivalent d'ArINTs^{tBu} puis en ajoutant 1 équivalent d'ArINTs en présence d'un équivalent de substrat et dans l'ordre inverse d'addition, ArINTs^{tBu} puis ArINTs (Figure 33). Les aziridines formées sont détectées et quantifiées par une analyse HPLC de la solution après réaction. Les rapports des quantités d'aziridines formées sont respectivement NTs : NTs^{tBu} (100 : 1) et, dans l'ordre inverse d'addition, NTs : NTs^{tBu} (1 : 10). D'après les auteurs, ceci est une preuve formelle du passage par une espèce active du type adduit [Mn^V=NTs(ArINTs)].

Afin de déterminer si la réaction d'aziridation est sensible à un effet électronique sur l'oléfine, Zdilla and Abu-Omar ont réalisé des expériences de compétition de substrats ¹²⁶ (Figure 34). Ne pouvant mesurer directement la constante cinétique de réaction, ils génèrent le complexe Mn^V=NTs avec 6 équivalents d'ArINTs en présence de 60 équivalents de styrène et d'un styrène substitué en proportion égale (10 équivalents par rapport à ArINTs). Après 24 heures de réaction, ils analysent la solution par chromatographie en phase gazeuse.

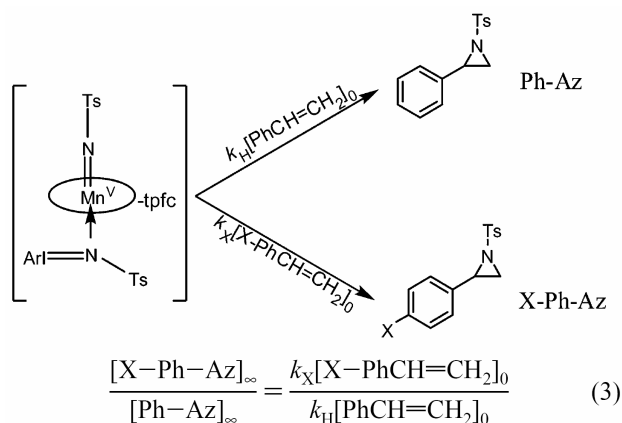


Figure 34 : lien mathématique entre le rapport des constantes cinétiques de réactions et le rapport des produits d'aziridination lors de compétitions cinétiques¹²⁶.

Comme le montre la Figure 34, le rapport des concentrations des aziridines formées (C_X/C_H) à des temps infinis est égal au rapport des cinétiques de réaction des substrats (k_X/k_H). Les $\log(k_X/k_H)$ obtenus sont alors tracés en fonction des constantes de Hammett selon les substituants placés sur le groupe phényle. Une médiocre simulation est obtenue en partie due à une forte dispersion des points expérimentaux et à une valeur très faible de ρ ($-0,06 \pm 0,2$). Cette valeur faible de ρ indique qu'il n'y a aucun effet électronique significatif lors de l'étape de transfert.

Les auteurs suggèrent que le mécanisme serait de type radicalaire (Figure 35) comme celui proposé par C. M. Che avec les porphyrines de Ru¹²⁴.

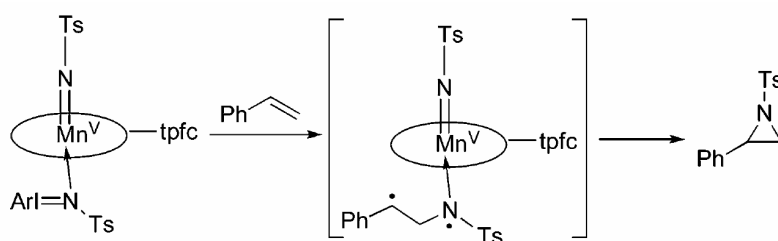


Figure 35 : mécanisme d'aziridination proposé par Zdilla and Abu-Omar¹²⁶.

II.B.2. Etudes de complexes non porphyriniques

C. M. Che et coll. ont également synthétisé des complexes mononucléaires non porphyriniques du ruthénium $[Ru^{III}(Me_3tacn)(CF_3CO_2)_3, H_2O]$ et $cis-[Ru^{II}(6,6'-Cl_2bpy)_2Cl_2]$ qui sont plus faciles à obtenir que les porphyrines. Leur activité est très similaire à celle des porphyrines de ruthénium puisqu'ils catalysent l'amination allylique d'oléfines mais

également l'amination sélective du carbone tertiaire de l'adamantane. Ces réactions sont aussi bien réalisées avec PhINTs qu'avec $\text{PhI}(\text{OAc})_2 + \text{TsNH}_2$ ¹²⁸.

La réaction sans substrat du complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3, \text{H}_2\text{O}]$ avec TsNHNa conduit à la formation du complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{NHTs})_2(\text{OH})]$ ¹²⁹. Ce complexe est caractérisé par spectroscopie UV-visible, analyse élémentaire, spectrométrie de masse et par diffraction des RX. Il n'est pas mentionné si cette espèce est active seule, mais lorsqu'elle est placée en présence d'un oxydant comme AgClO_4 ou $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, il y a génération d'un chromophore qui absorbe à 480 nm et qui est capable de transférer un groupement NTs sur les positions benzyliques de l'éthylbenzène, du cumène, de l'indane ou sur le carbone tertiaire de l'adamantane.

A ce jour, le seul travail publié sur l'amination d'arène fut réalisé par L. Que et coll. en utilisant un complexe mononucléaire de fer avec un ligand de la famille des tris(2-pyridylméthyl)amine (TPA) substitué en α par un groupe phényle¹³⁰. Le complexe $[(6\text{-PhTPA})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_2]$ en présence de PhINTs subit une réaction intramoléculaire de transfert d'amine en *ortho* du groupe phényle (Figure 36). Une étude similaire avec le même complexe a été faite avec le peroxyde $^t\text{BuOOH}$ montrant une *ortho*-hydroxylation du ligand (chapitre précédent). D'après l'étude mécanistique de la réaction d'amination, les auteurs avancent que l'espèce active formée semble être de nature métal-imido $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{N-Ts}$ par analogie avec les espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{oxo}$. Par des expériences de marquage isotopique réalisées avec le groupe benzyle deutéré en position *ortho*, ils ont mis en évidence que l'insertion du groupe tosylamine s'accompagne d'une migration du proton (dans ce cas deutéré) de la position *ortho* ayant subi l'insertion vers la position *meta* et d'une perte d'un des protons (H/D) *meta* (Figure 36). Ce phénomène est appelé NIH shift¹³¹.

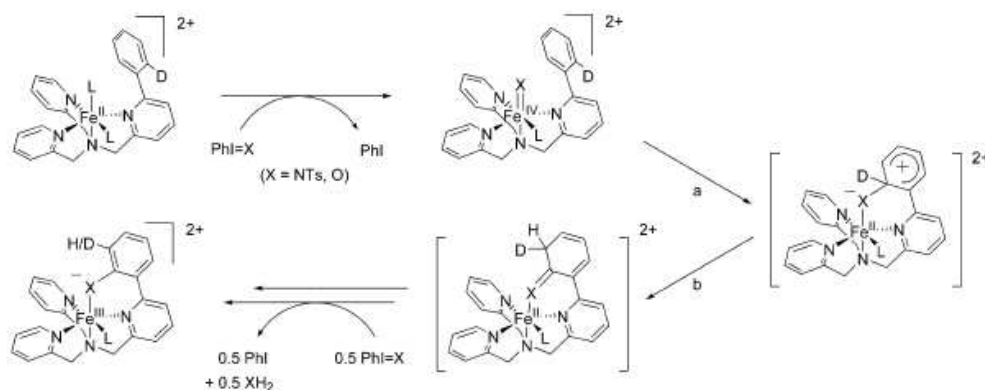


Figure 36 : mécanisme commun du NIH shift observé pour les réactions d'amination et d'hydroxylation (L est présumé être CH_3CN et $X = \text{O}, \text{NTs}$)¹³⁰.

L'intermédiaire à l'état Fe^{II} subit ensuite une oxydation à un électron par la présence d'un excès d'oxydant pour aboutir au produit de la réaction, le complexe $[(6\text{-}(ortho\text{-TsN-C}_6\text{H}_4)\text{-TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)]^{2+}$.

Cette réaction de transfert d'amine intramoléculaire est cependant polluée à hauteur d'environ 30 % par le produit hydroxylé. Ce résultat ne peut être expliqué que par la formation d'une espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ résultant soit de l'hydrolyse de l'oxydant PhINTs en PhIO, soit de l'hydrolyse de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{N-Ts}$ en $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ comme dans le cas de l'étude avec les porphyrines à fer effectuées par Mansuy et coll.¹¹⁷.

Il est à noter qu'aucune preuve directe n'est apportée quant à la présence de l'intermédiaire à haut degré d'oxydation du fer. Le système étant réactif, il est difficile d'isoler l'espèce oxydante.

II.C. Conclusion

Les résultats que nous venons de présenter reflètent un éventail des réactions de transfert d'amine catalysées par des complexes de métaux de transition. Dans certaines études, en particulier pour les complexes porphyriniques, une espèce active à haut degré d'oxydation du métal a été proposée et, dans certains cas, caractérisée. Par contre, il n'existe que très peu d'exemples d'études mécanistiques sur le transfert d'amine effectué par des complexes à fer non hémiques. A ma connaissance, seuls les travaux de L. Que et coll. ont montré la capacité d'un complexe mononucléaire à fer non hémique à réaliser une réaction de transfert d'amine avec une approche biomimétique. De plus, il n'existe aucun cas de complexe binucléaire impliqué dans une réaction de transfert d'amine¹³⁰.

Les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions d'amination impliquant le fer restent encore peu connus. Une manière d'obtenir des informations indirectes sur la nature des espèces actives est de déterminer la nature des espèces « secondaires ». Elles peuvent être essentielles pour la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les réactions d'amination.

III. Intermédiaires de type Fe-N (amide, imide ou nitrure)

Approche biomimétique par analogie avec les nitrogénases :

De nombreux groupes se sont intéressés à l'activation du diazote par des complexes de fer afin de mimer les nitrogénases dans leur activité réductrice du diazote (Figure 37). Le site d'activation du substrat et de la réduction ont été déterminés comme étant un complexe cofacteur, appelé cofacteur Fe-Mo (Figure 37) ¹³².

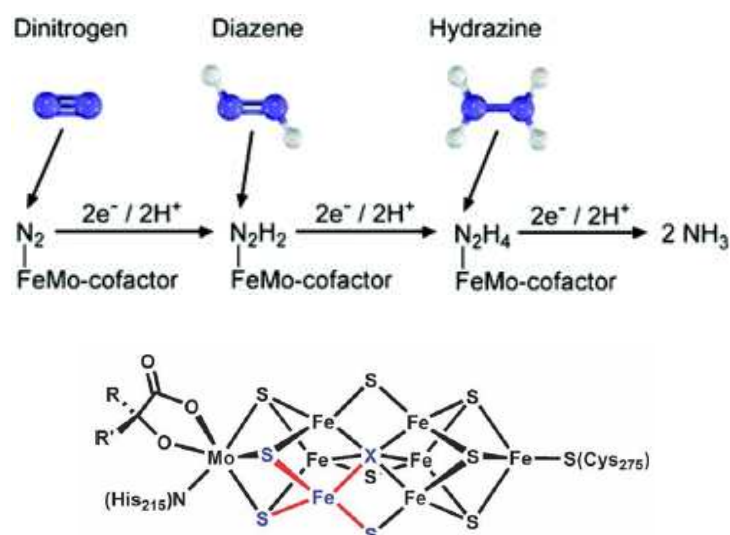


Figure 37 : réduction du diazote par les nitrogénases avec la structure cristallographique du cofacteur Mo-Fe à l'état natif. ¹³²

Le mécanisme chimique de clivage biologique de la triple liaison du diazote N_2 à température ambiante et pression atmosphérique est étudié intensément depuis près de 40 ans. La Figure 38 illustre le cycle de Chatt qui résume la réduction à six électrons du diazote (N_2) catalysée par un complexe de fer pour donner deux molécules d'ammoniac (NH_3) par l'apport de six protons ¹³³.

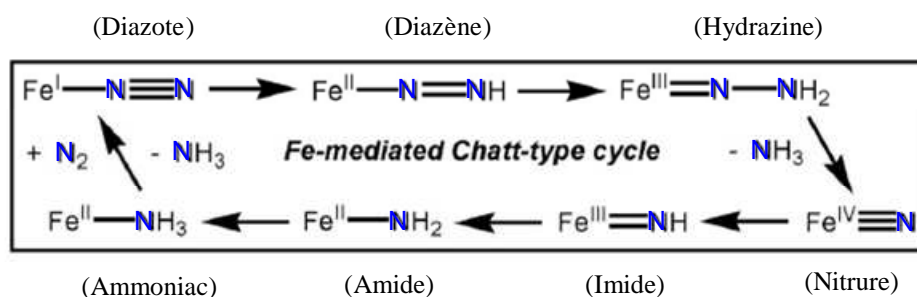


Figure 38 : cycle hypothétique de Chatt décrivant la réduction de N_2 par des complexes à fer ¹³⁴.

Des intermédiaires à divers degrés d'oxydation du fer sont formés impliquant des liaisons simples ou multiples avec le ligand aminé qui est réduit au cours du cycle. Or, cette chimie n'est pas réservée au fer puisque d'autres métaux comme le molybdène sont capables d'interagir avec le diazote¹³⁴. La possibilité de produire de l'ammoniac à température ambiante et à pression atmosphérique est également intéressante pour l'industrie car les procédés de production d'ammoniac sont coûteux en énergie¹³⁵ comme le procédé Haber-Bosch breveté en 1910. Le procédé Haber-Bosch (Figure 39) consiste à produire de l'ammoniac par une réaction entre le diazote et le dihydrogène catalysé par un complexe de fer finement divisé (Fe/SiO₂+Al₂O₃).

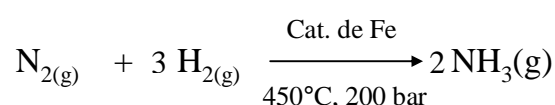


Figure 39 : procédé Haber-Bosch.

En résumé, c'est ainsi que sont apparus des exemples de complexes de nature organométallique avec des ligands de type amide, imide ou nitrure que nous allons présenter dans ce chapitre. La réactivité de certains de ces complexes fut étudiée avec d'autres gaz en particulier le dihydrogène H₂ et des substrats insaturés (oléfines et alcynes).

Approche biomimétique par analogie avec les oxygénases :

L'autre source de complexes Fe-N provient de réactions de transfert d'amines réalisées par des complexes de fer par analogie avec l'activité des oxygénases comme nous venons de le présenter dans le chapitre précédent. La recherche des complexes avec des ligands imido et amido terminaux a été stimulée ces dernières années suite à leurs rôles proposés comme intermédiaires dans plusieurs transformations chimiques notamment dans des processus catalytiques incluant la formation de liaison C-N. Aujourd'hui, les complexes Fe-N (à multiples liaisons) sont impliqués comme des intermédiaires clés dans les réactions de transfert de groupe amine fonctionnalisées effectuées par un métal par analogie avec les espèces Fe-oxo pour le transfert d'atome oxygène.

Aperçu des ligands développés :

Deux stratégies distinctes et opposées ont été développées en utilisant des ligands foncièrement différents pour synthétiser les complexes que nous allons décrire.

Ligands à faible denticité (2 et 3) :

La première stratégie est d'utiliser des ligands souvent anioniques, très électrodonneurs et à faible denticité (illustrés par la Figure 40) pour stabiliser les espèces à haut degré d'oxydation du fer. En effet, un environnement riche en électrons est propice à stabiliser les espèces oxydées. La géométrie des ligands (bidentates ou tridentates) est également un facteur important.

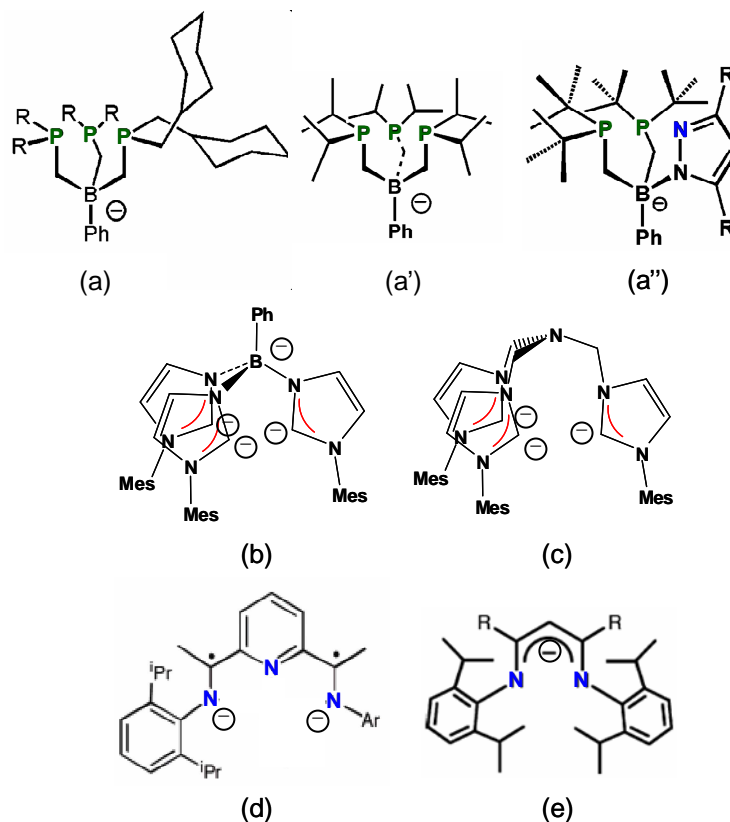


Figure 40 : types de ligands riches en électrons à faible coordination (2 et 3) utilisés par Peters et coll. (ligand triphénylphosphinatoborate et bis(phosphino)pyrazolylborate) (a,a',a''), par Smith et coll. (ligand tris(carbène)borate) (b), par Meyer et coll. (ligands TIMEN^R=tris[2-(3-aryl-imidazol-2-ylidène)éthyl]amine) (c), par Chirik et coll. (bis(imino)pyridine) (d) et par Holland et coll. (ligands α-diketiminato avec R = méthyl, L^{Me} ; R= tert-butyl, L^{tBu}) (e).

Ligands à plus forte denticité (4 et 5) :

L'autre stratégie est d'utiliser des ligands à plus forte denticité (4 et 5) avec des donneurs azotés et oxygénés (Figure 41) qui sont plus proches des sites actifs d'enzymes.

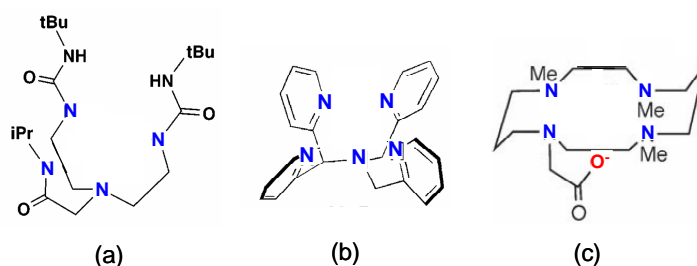


Figure 41 : types de ligands à coordination 4 et 5 utilisés par Borovik et coll. (ligand tridentate de type uréate et amidate) (a), par Que et coll. (ligand tétradentate N4Py = N,N-bis(2-pyridylméthyl)bis(2-pyridyl)méthylamine) (b) et par Wieghardt et coll. (ligand de type cyclame)(c).

III.A. Complexes amide et imide mononucléaires

III.A.1. Complexes amide à coordinences 3 ou 4

III.A.1.a. Complexes trigonaux (L)Fe^{II}(NHR)

Afin de mieux connaître comment le nombre et l'identité des ligands spectateurs modulent la réactivité de complexe à fer avec un ligand à multiples liaisons, Holland et coll. ont développé une série de complexes Fe^{II}-amido¹³⁶ (haut spin) en utilisant des ligands β -dikétimines encombrés pour contraindre un nombre faible de coordination au métal. En effet, les complexes L^{tBu} et L^{Me} (Figure 42) sont des molécules planes trigonales avec une coordination bidentate riche en électrons. Les complexes sont caractérisés par cristallographie, RMN à basse température.

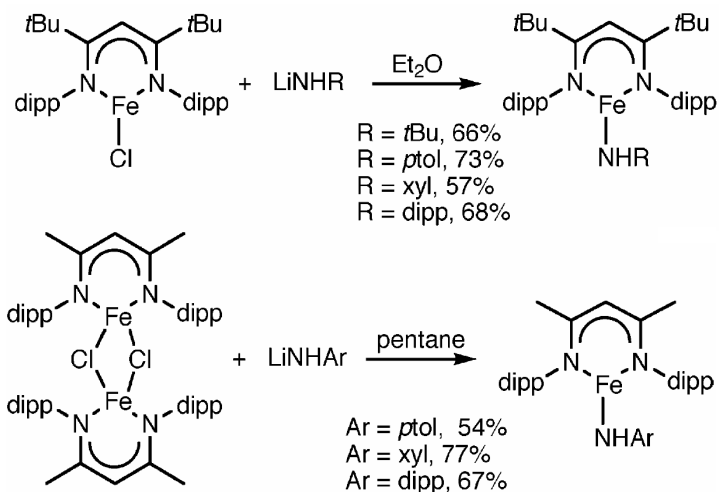


Figure 42 : synthèses des complexes $L^{\text{tBu}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHR})$, $L^{\text{Me}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHAr})$ de Holland et coll. ¹³⁶ (avec dipp = 2,6-diisopropylphényl)

Les longueurs des liaisons Fe-N(amido) varient de 1,787(11) à 1,906(2) Å selon la nature du groupe lié à l'azote.

III.A.1.b. Complexes tétracoordonnés $(L)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHR})(S)$

Holland et coll. ont également synthétisé des complexes de géométrie tétragonale en utilisant les mêmes ligands que précédemment. Un quatrième ligand (différents solvants) est lié à l'ion métallique Fe^{II} haut spin ($S=2$) ¹³⁶ (Figure 43).

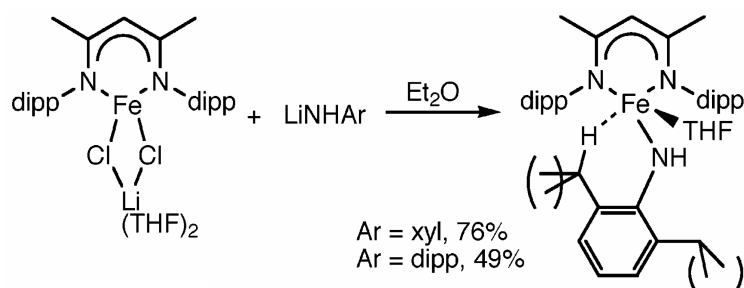


Figure 43 : synthèses des complexes $L^{\text{Me}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NHAr})(S)$ de Holland et coll. ¹³⁶.

Les structures cristallographiques de ces complexes révèlent des distances Fe^{II}-N(amido) plus longues que dans le cas des complexes plans. Elles varient de 1,931(2) à 1,949(2) Å.

Cette différence de longueur de liaisons Fe^{II}-N(amido) entre les complexes trigonaux et tétracoordonnés peut être expliquée par des recouvrements orbitaux différents. La Figure

44 illustre les diagrammes d'énergies des orbitales d pour chaque géométrie. Dans le cas des espèces tétracoordonnées, l'orbitale liante z^2 est plus haute en énergie ce qui implique un recouvrement orbitalaire plus faible que dans le cas de la symétrie trigonale.

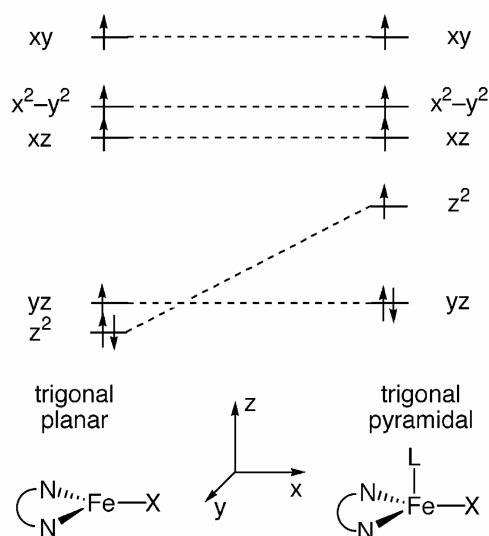


Figure 44 : éclatement des orbitales d pour une symétrie trigonale plane et pour une symétrie C_{2v} après ajout d'un ligand axial.¹³⁶

Peters et coll. ont synthétisé un complexe Fe^{II} -N(amido) avec un ligand de type triphénylphosphinatoborate (Figure 45). Le complexe paramagnétique anilino $[PhBP_3]Fe^{II}(N(H)-p\text{-tolyl})$ est formé par la réaction d'hydrogénation partielle du complexe Fe^{III} (imido) $[PhBP_3]Fe^{III}(N-p\text{-tolyl})$ dans le benzène sous une pression de dihydrogène à un bar à température ambiante¹³⁷. Le complexe Fe^{II} N(amido) à haut spin ($S=2$) a été caractérisé par spectroscopie IR, RMN, UV, magnétométrie, et cristallographie.

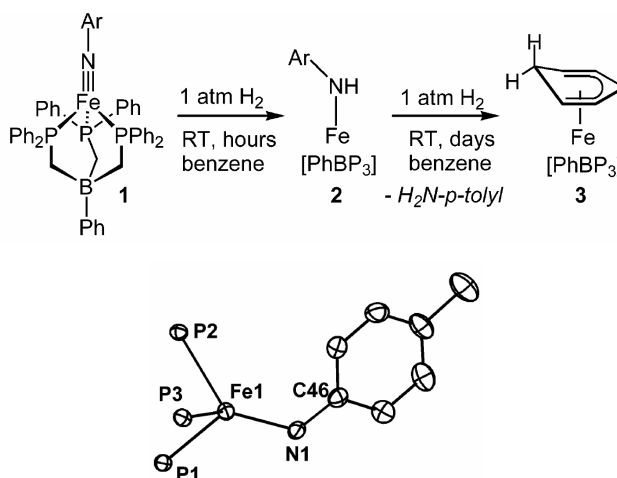


Figure 45 : réaction d'hydrogénation à partir du complexe Fe^{III} (imido) avec $H_{2(g)}$ et structure cristallographique du complexe Fe^{II} (amido) $[PhBP_3]Fe^{II}(N(H)-p\text{-tolyl})$ de Peters et coll. représenté avec seulement les atomes de phosphore pour le ligand ($PhBP_3$)¹³⁷.

La distance $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}(\text{amido})$ de 1.913(2) Å est proche de celles observées pour les complexes de Holland cependant il est difficile de les comparer car, dans les deux cas, la nature des ligands trigonaux est totalement différente.

III.A.1.c. Complexes Fe^{III}

Holland et coll. ont réussi à obtenir des complexes $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}(\text{amido})$ par oxydation des complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}(\text{amido})$ trétagonaux précédemment introduits. Ces complexes ont été oxydés à un électron par l'emploi de AgOTf conduisant à la formation de complexes $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NHR}$ caractérisés par RMN du fluor, UV, SQUID, cristallographie (dans un cas) et analyse élémentaire¹³⁶ (Figure 46). Ils se montrent réactifs comme bases en présence d'acides faibles.

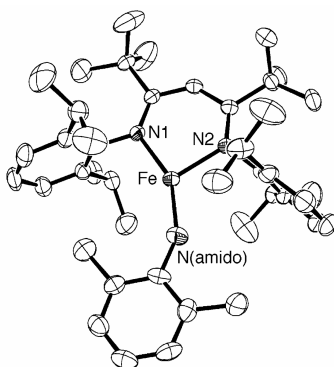


Figure 46: structure du complexe $L^{\text{tBu}}\text{FeNHxyl}$ obtenu par Holland et coll.¹³⁶.

Les distances $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}(\text{amido})$ varient entre 1,880(2) et 1,882(3) Å. Logiquement, elles sont plus courtes que les distances $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}(\text{amido})$ correspondantes.

III.A.2. Complexes imide à coordinences 3 ou 4

III.A.2.a. Complexes de Peters

Peters et al. ont développés des complexes mononucléaires à fer dont le système Fe rédox riche en électron possède des ligands tripodaux encombrés de type triphénylphosphinatoborate^{137,138}. Ces derniers stabilisent les espèces $\text{L}_3\text{Fe}=\text{NX}$ tétraédriques avec une gamme d'état d'oxydation de l'ion fer allant de +1 à +4.

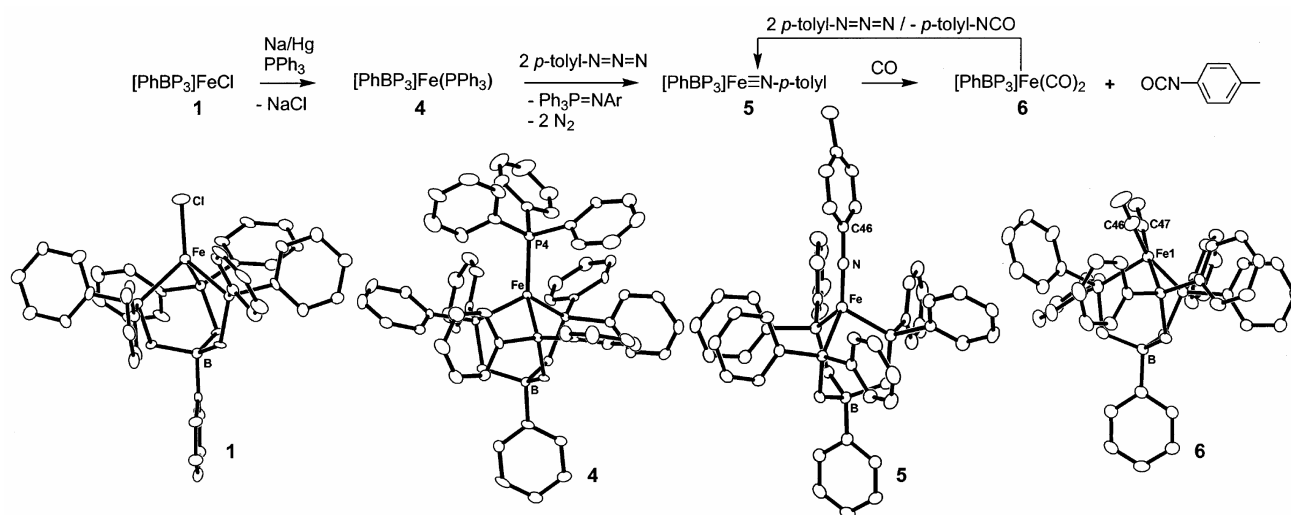


Figure 47 : formation et réaction du complexe Fe^{III} (imido) avec le monoxyde de carbone étudié par Peters et coll.¹³⁸.

L'oxydation rapide du complexe $[PhBP_3]Fe^I(PPh_3)$ avec un azoture d'aryle conduit à la formation du complexe de type Fe^{III} avec un ligand imido terminal $[PhBP_3]Fe^{III}(N-p-tolyl)$ caractérisé par spectroscopie RPE, magnétométrie, et cristallographie (Figure 47). La distance Fe-N de 1.6578 Å est plus courte que celle observée typiquement pour des liaisons Fe-N en raison d'une forte interaction π entre l'ion Fe^{III} et l'azote N_{imido} . Les interactions π axiales déstabilisent les deux orbitales d_{xz} et d_{yz} pour donner un spin $S=1/2$ (bas spin).

Ils ont également réussi à synthétiser un complexe de type $Fe^{IV}=NR$ avec un groupe imido terminal (Figure 48), $\{[PhBP^{tBu}_2(pz^{Me}_2)]Fe^{IV}(NAd)\}\{B(Ar_F)_4\}$ en employant un ligand de type hybride bis(phosphino)pyrazolylborate¹³⁹.

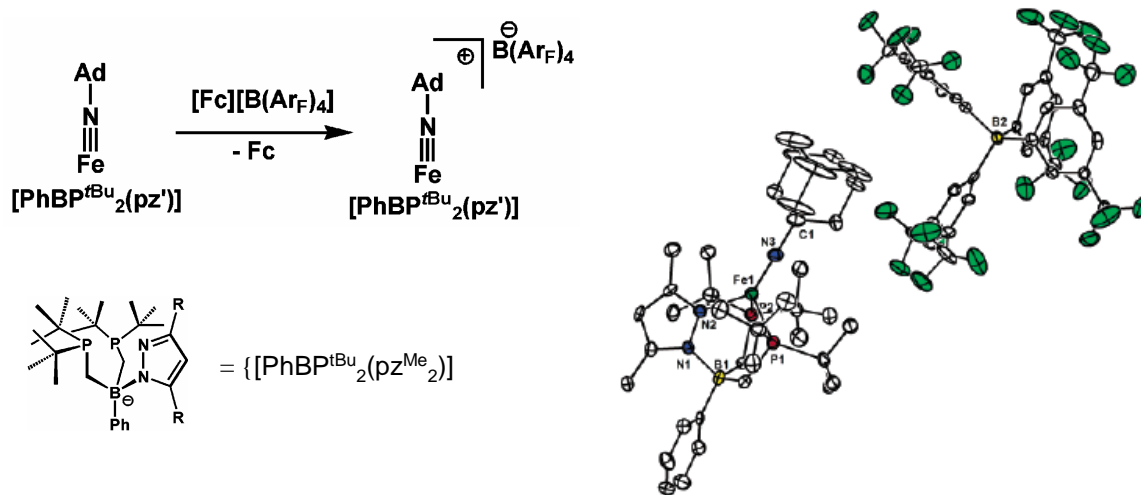


Figure 48 : synthèse partielle et structure du complexe $\{[\text{PhBP}^{\text{tBu}}_2(\text{pz}^{\text{Me}}_2)]\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NAd})\}\{\text{B}(\text{Ar}_F)_4\}$ et sa structure du complexe ; ($\text{Fe}-\text{N3} = 1.634(4) \text{ \AA}$; $\text{Fe}-\text{N3}-\text{C1} = 176.2(3)^\circ$)¹³⁹.

Le complexe de type Fe^{IV} -imido est obtenu par oxydation du complexe Fe^{III} -imido $[\text{PhBP}^{\text{tBu}}_2(\text{pz}^{\text{Me}}_2)]\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NAd})$ par le composé $[\text{Fc}][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ ($\text{Ar}_F = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$) à basse température (-50°C) dans une solution de THF. Il est également stable en solution à -35°C ce qui a permis de le cristalliser. Sa structure cristallographique montre une liaison $\text{Fe}-\text{N}$ distante de $1,634 \text{ \AA}$ et un angle $\text{Fe}-\text{N}_{\text{imido}}-\text{C}$ de $176,2^\circ$. Ces données cristallographiques sont très proches de celles des complexes Fe -imido avec des degré d'oxydation du métal de $+2$ et $+3$ et possédant le même ligand. L'ion métallique Fe^{IV} montre une configuration de spin $S = 1$ (spin intermédiaire), en accord avec le diagramme d'énergie dans lequel la proche dégénérescence des trois orbitales les plus basses en énergie ($3d_{xy}, x^2 - y^2, z^2$) est perturbée.

III.A.2.b. Complexes de Smith

Très récemment, Smith et coll. ont synthétisé un complexe imido $\text{L}^{\text{Mes}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NAd}$ avec un ligand tris(carbène)borate [$\text{L}^{\text{Mes}} = \text{phényltris}(1\text{-mésitylimidazol-2-ylidène})\text{borate}$] lequel est tridentate très riche en électron comme les ligands phosphinatoborates du groupe de Peters (Figure 49). La structure cristallographique du complexe fut obtenue et révèle une distance $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}_{\text{imido}}$ de 1.625 \AA ¹⁴⁰.

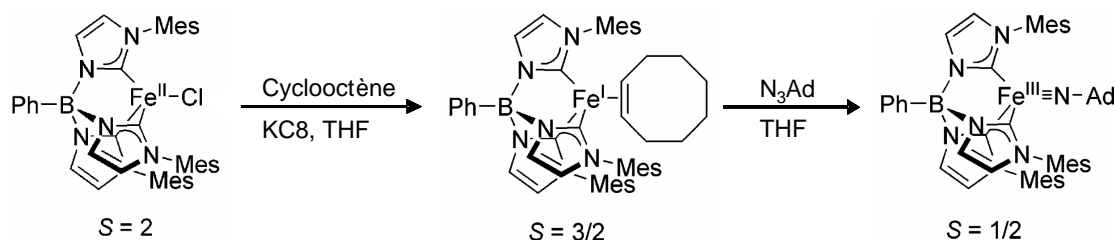


Figure 49 : complexe $[L^{Mes}Fe^{III}-NAd]$ de Smith et coll. ¹⁴⁰.

Ce dernier est oxydé par un ajout de $[Cp_2Fe]OTf$ conduisant à la formation d'un complexe imido à haut degré d'oxydation du fer, $[L^{Mes}Fe^{IV}-NAd]OTf$ avec un état de spin $S=1$ déterminé par la méthode d'Evans⁹³ (détermination du moment magnétique par l'emploi de la spectroscopie RMN) (Figure 50). Ce complexe est extrêmement stable puisqu'il ne se dégrade qu'après un chauffage à 100°C pendant plusieurs jours. Cette stabilité à température ambiante leur a permis d'obtenir des cristaux de tailles suffisantes pour résoudre la structure cristallographique par diffraction des rayons X.

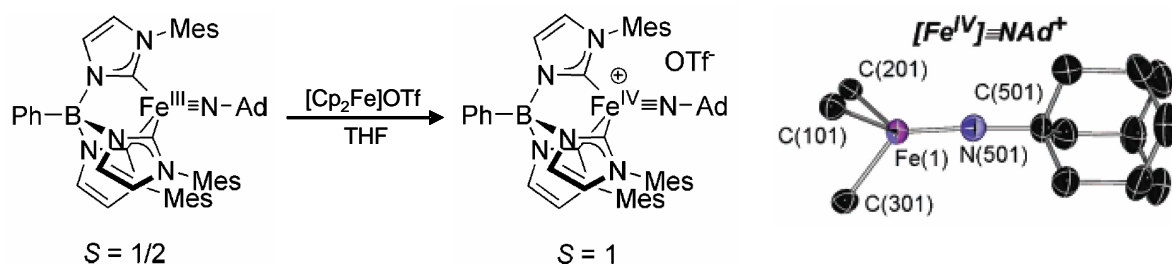


Figure 50 : synthèse du complexe $Fe^{IV}-N$ et sa structure cristallographique avec les atomes coordonnants du ligand seulement représentés du Smith et coll. ¹⁴⁰

La distance $Fe^{IV}-N_{imido}$ est de 1.618 Å alors que celle de la liaison $Fe^{III}-N_{imido}$ est de 1.625 Å. Ces données cristallographiques sont très proches de celles des complexes $Fe^{IV}-N_{imido}$ avec un nombre de coordination de 4. En électrochimie, le couple Fe^{IV}/Fe^{III} est mesuré à un potentiel de -0.98 V par rapport au couple Cp_2Fe^+/Cp_2Fe avec un transfert d'électron réversible. La faible barrière de transfert d'électron permet à de faibles oxydants comme I_2 de réaliser cette oxydation. La haute stabilité du complexe à haut degré d'oxydation leur a permis d'étudier la thermodynamique des réactions de transfert d'atome d'hydrogène (HAT).

III.A.2.c. Complexes de Chirik et Holland

Chirik et coll. ont synthétisé un complexe bis(imino)pyridine avec un ligand imide terminal par réaction du complexe bis(imino)pyridine-Fe^{II}-bis(N₂) contenant un diazote N₂ labile avec un azoture d'aryle¹⁴¹ (Figure 51). Cela entraîne la perte de trois molécules de diazote et la formation du complexe Fe^{III}-imido caractérisé par RMN, magnétisme, Mössbauer. Deux complexes Fe^{III}-imido ont été cristallisés et leurs structures cristallographiques obtenues révèlent des distances Fe-N de 1.705 Å et 1.7165 Å. Les paramètres Mössbauer ($\delta=0,302$ mm/s et $\Delta E_Q=1,083$ mm/s) sont cohérents avec un ion métallique à spin intermédiaire ($S=3/2$). Le ligand PDi semble non innocent, il est réduit à un électron ce qui joue sur la distance Métal-N. Un couplage antiferromagnétique est détecté entre le spin intermédiaire du métal ($S=3/2$) (confirmé par Mössbauer) et le centre radical du ligand PDi ($S=-1/2$). Les données magnétiques supportent plutôt l'existence d'un Fe^{III} mais ceci reste à déterminer par des calculs DFT de la structure.

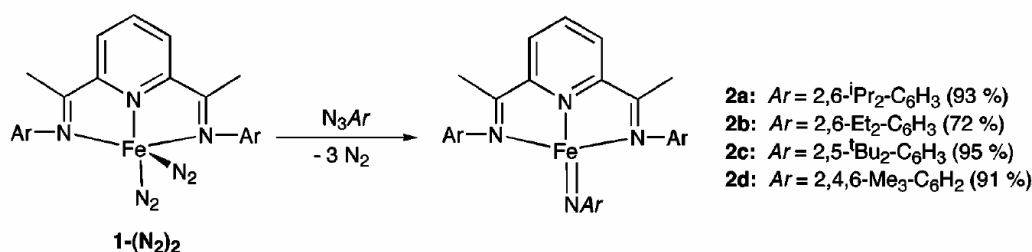


Figure 51 : réactivité du complexe Fe^{II}-bis(N₂) de Chirik et coll.¹⁴¹.

Le groupe d'Holland a développé également un autre complexe de type Fe^{III}-imido métastable¹⁴² par la réaction entre le complexe binucléaire à fer L^{Me}Fe-N₂-FeL^{Me} avec l'azoture d'adamantyle (Figure 52). Il est caractérisé par spectroscopie RPE et RMN comme étant un complexe de fer ferrique à spin intermédiaire $S=3/2$ possédant seulement trois ligands coordonnants. Or, en présence de *tertiobutyle*-pyridine, une coordination de 4 ligands est observée qui induit une réactivité d'arrachement d'hydrogène intramoléculaire d'un des C-H *tertiobutyle* du ligand. Il s'en suit un réarrangement menant à un complexe de type Fe^{III}-amido. Ce complexe est caractérisé par spectroscopies RPE, RMN, IR et Mössbauer révélant un ion Fe^{III} haut spin ($S=5/2$). La distance Fe^{III}N(amido) de 1,882(3) Å est similaire à celles observées dans les complexes correspondants

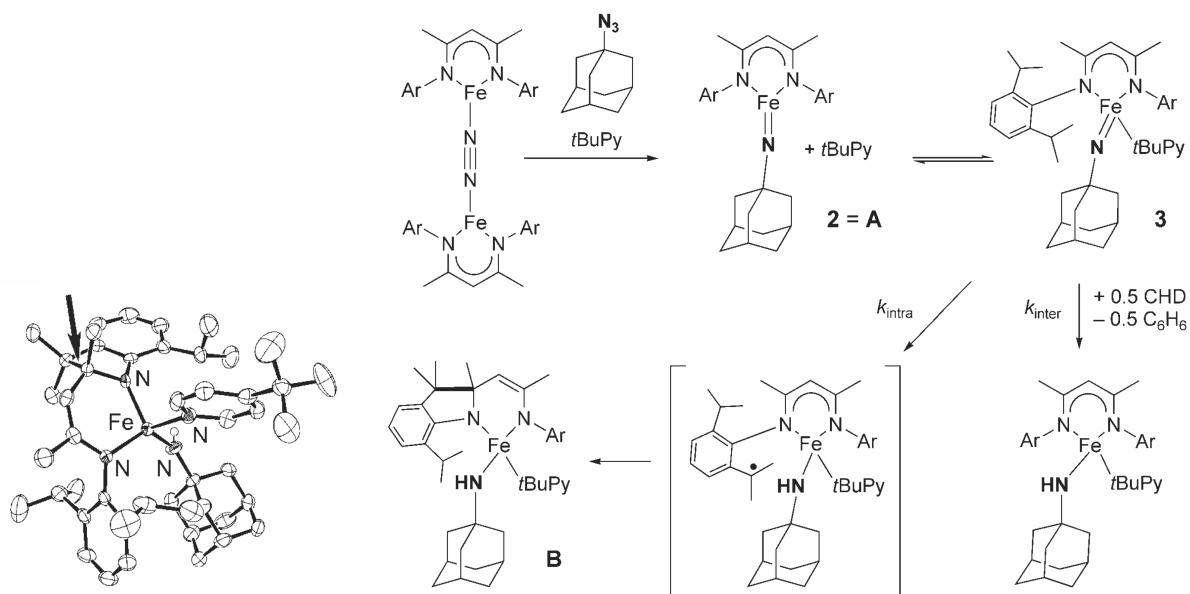


Figure 52 : structure cristallographique du complexe Fe^{III} (imido) ainsi que le mécanisme de la réaction d'arrachement d'hydrogène proposé par Holland et coll. ¹⁴²

III.A.3. Complexes amide et imide à coordinences 5 ou 6

Borovik et coll. ont synthétisé un complexe Fe^{III} -amido ¹⁴³ par réaction d'un complexe Fe^{II} avec l'azoture de tolyle (oxydant biélectronique) dans le diméthylacétamide (DMA) accompagnée d'une libération de diazote (Figure 53). L'isolement de l'espèce amido est facilité par un ligand tridentate de type ureate et amidate qui crée un réseau de liaisons hydrogène autour de l'unité Fe^{III} -N.

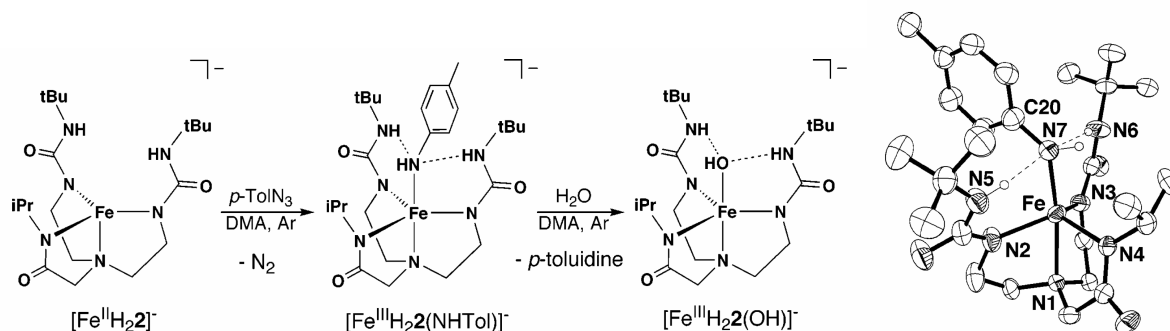


Figure 53 : réaction du complexe Fe^{II} avec l'azoture de tolyle (à gauche) et structure du complexe $[Fe^{III}H_2(NHTol)]^-$ obtenue par Borovik et coll. (à droite). ¹⁴³

Ils ont réussi à cristalliser le complexe Fe^{III} (amido) dont la structure a été obtenue par diffraction des RX (Figure 53). Elle révèle une distance Fe-N égale à 1,968 Å avec un angle N-Fe-N de 173.10° similaire aux autres espèces de type Fe^{III} -amido, à noter également, la présence d'une liaison hydrogène HN...H distante de 2.990 Å. Le cycle aryle du ligand amido est positionné entre les groupes uréa. Cet arrangement du groupe tolyle conduit à une liaison hydrogène pointant à l'intérieur de la cavité vers le groupe isopropyle le moins encombrant du ligand amidate. Le complexe Fe^{III} -amido évolue ensuite en solution en subissant une hydrolyse conduisant au complexe hydroxo Fe^{III} -OH.

Du fait que l'azote organique utilisé est un oxydant à deux électrons et que le complexe de fer initial est à l'état Fe^{II} , les auteurs postulent que la formation de l'espèce Fe^{III} -amido passerait par un intermédiaire de type $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{N-Tol}$ (imido) (Figure 54).

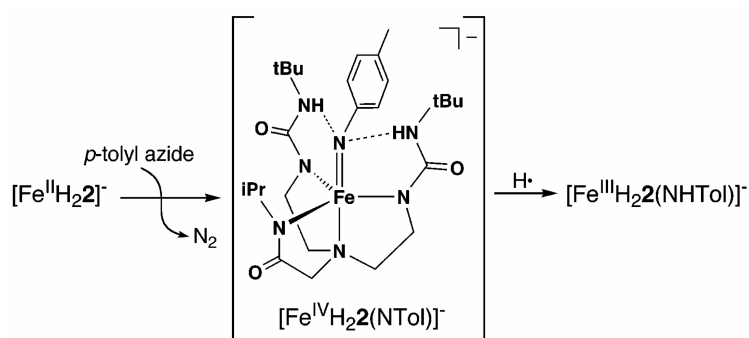
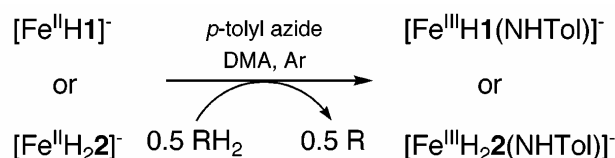


Figure 54 : mécanisme proposé par Borovik et coll. ¹⁴³

Ils avancent comme possibilité que la conversion de l'entité à haut degré d'oxydation du fer en complexe Fe^{III} -amido pourrait être due à un arrachement d'hydrogène sur le solvant le diméthylacétamide (DMA). Afin de valider leur hypothèse, ils ont réalisé des expériences en présence de substrats qui ont pour particularité de donner facilement des atomes d'hydrogène comme la diphenylhydrazine (DPH) ou le dihydroanthracène (DHA) et d'engendrer des espèces stables et relativement inertes (Figure 55). En effet, la diphenylhydrazine peut donner deux atomes d'hydrogène pour former l'azobenzène qui est entièrement conjugué et donc particulièrement stable. Le dihydroanthracène donne également deux atomes d'hydrogène mais il peut évoluer vers deux espèces qui sont l'anthracène et le produit de couplage le 9,9',10,10'-tétrahydro-9,9'-bianthracène.



$\text{RH}_2 = 1,2\text{-diphenylhydrazine}$ or $9,10\text{-dihydroanthracene}$

Figure 55 : Réaction du complexe Fe^{II} avec des donneurs d'hydrogène tels que la diphénylhydrazine ou le dihydroanthracène. ¹⁴³

Les résultats obtenus avec la DPH montrent une conversion à hauteur de 90% en azobenzène et la formation du complexe de type Fe^{III} -amido. Les résultats avec le DHA sont moins convaincants. D'après leurs résultats, Borovik et coll. suggèrent que les complexes Fe^{IV} -imido sont capables de réaliser la rupture de liaisons X-H tout comme les espèces Fe-oxo.

Que et coll. ont synthétisé une espèce Fe-oxo en utilisant un ligand tétradentate $\text{N}_4\text{Py} = \text{N,N-bis(2-pyridylmethyl)bis(2-pyridyl)methylamine}$ ¹⁴⁴ qui a la particularité de stabiliser les espèces à haut degré d'oxydation à température ambiante.

De manière analogue au complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ ¹⁴⁴, Que et coll. ont synthétisé un complexe tosylimido à haut degré d'oxydation du fer $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ en traitant le complexe précurseur $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCMe})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ avec le mésityl-N-tosyl-imidoiodinane (MsINTs) à température ambiante dans l'acétonitrile ¹⁴⁵. Ce complexe est caractérisé par spectroscopie UV-Visble, RMN, Mössbauer, par spectrométrie de masse, et les techniques XANES, EXAFS et par des calculs DFT. L'obtention de cet intermédiaire leur permet de réaliser une étude comparative entre les propriétés des complexes $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$.

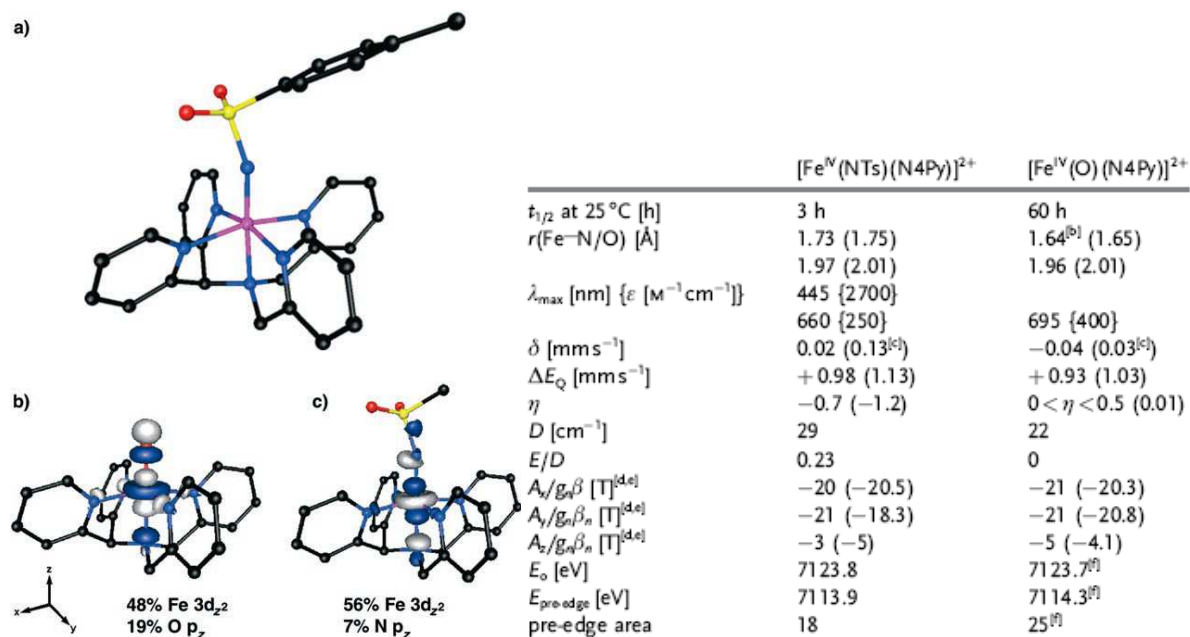


Figure 56 : à gauche, structure du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ déterminée par des calculs DFT par optimisation de géométrie (a), et tracé des orbitales atomiques $3d_{z^2}$ du fer du complexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ (b) et $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ (c) basés sur des calculs DFT ; à droite, propriétés des complexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$; (les valeurs entre parenthèses sont dérivées de calcul DFT) ¹⁴⁵

Le complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})$ se caractérise en UV-Visible par une bande d'absorption intense à $\lambda = 445 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et une autre plus faible à $\lambda = 660 \text{ nm}$ ($\epsilon = 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ce dernier chromophore pourrait être dû à une transition d-d. Les paramètres Mössbauer sont enregistrés à 4,2 K : $\delta = 0,02 \text{ mm/s}$ et $\Delta E_Q = 0,93 \text{ mm/s}$. En spectrométrie de masse à haute résolution, il donne un pic majoritaire à $m/z = 741.0860$ qui correspond à l'espèce $[\{\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)]^+$ (masse calculée $m/z=741.0859$). L'analyse EXAFS montre une distance établie pour la liaison Fe-N de 1.73 \AA qui est très proche de celle établie par des calculs DFT (Fe-N= $1,75 \text{ \AA}$). Cette liaison Fe-N est plus longue que les liaisons Fe-oxo observées par cristallographie et les liaisons Fe-N des deux autres complexes Fe^{IV} -imido ^{146,139,140} de la littérature.

III.B. Complexes amide et imide binucléaires

III.B.1. Complexes amide

III.B.1.a. Complexes de Matsuzaka, Tatsumi

Dans l'étude menée par Matsuzaka, les auteurs utilisent un complexe $[\text{Cp}^*\text{FeCl}]_x$ et LiNHPH pour former un complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}-\mu\text{-amido}-\mu\text{-imido}$ ¹⁴⁷ caractérisé par spectroscopie IR, RMN, RPE, par spectrométrie de masse, par magnétométrie et cristallographie (Figure 57). Toutes les données spectroscopiques montrent la présence de deux ions, ferreux et ferrique avec un couplage antiferromagnétique donnant un spin fondamental $S=1/2$. Les deux ponts sont différents du point de vue de la symétrie. En effet, le groupe amido pontant présente une distorsion pyramidale avec les deux ions fer et le carbone et une liaison Fe-N longue (1.990 et 2.00 Å) alors que le groupe imido est trigonal plan avec une courte distance Fe-N (1.745 et 1.75 Å).

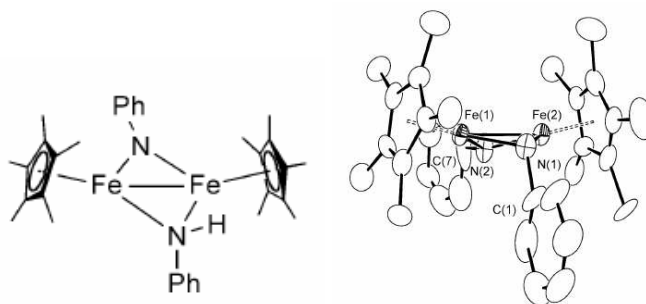


Figure 57 : schéma et structure cristallographique du complexe $L\text{-Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-NPh})-(\mu\text{-NHPh})\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-L}$ de Matsuzaka et coll.¹⁴⁷.

L'équipe de Tatsumi a publié la même année un complexe de nature bis- $\mu(\text{amido})\text{bisFe}^{\text{II}}$ $\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2(\mu\text{-NMePh})_2$ (avec Cp = cyclopentadiényle) en traitant le complexe $\text{Cp}^*\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ avec un équivalent de N-méthylaniline¹⁴⁸ (Figure 58). Le complexe binucléaire est paramagnétique à température ambiante. Il est caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie RMN. La structure cristallographique révèle des longueurs de liaisons Fe-N= 2,063(4) Å, Fe-N'= 2,087(4) Å et Fe-Fe'= 2,7925(8) avec un angle Fe-N-Fe'= 84,6(2).

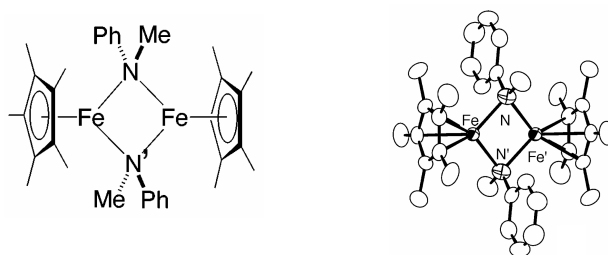


Figure 58 : représentation et structure cristallographique du complexe bis- $\mu(\text{amido})\text{bisFe}^{\text{II}}$ synthétisé par Tatsumi et coll.¹⁴⁸.

III.B.2. Complexes imide

III.B.2.a. Complexes de Peters

Le groupe de Peters a mis en évidence la formation de complexes binucléaires μ -imido du fer en exposant des complexes nitrures $[(\text{PhBP}h_3)_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{N}]$ et $[(\text{PhBP}h_3)\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{N})\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{PhBP}h_3)]$ ¹⁴⁹ à une atmosphère de dihydrogène à température ambiante. L'activation hétérolytique de H_2 par les complexes nitrures conduit aux complexes bis- $\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{NH})(\mu\text{H})$ et $[(\text{PhBP}h_3)\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{NH})(\mu\text{H})(\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{PhBP}h_3)])$ ¹⁵⁰ (Figure 59). La structure du complexe $[(\text{PhBP}h_3)\text{Fe}^{\text{II}}]_2(\mu\text{NH})(\mu\text{H})$ a été obtenue montrant un désordre au niveau des deux ligands pontants NH et H qui alternent leurs positions à travers le cristal. Cependant, ils ont réussi à différencier les ligands pontants par leur densité électronique et ils obtiennent les distances suivantes pour les liaisons Fe-NH (1.790(5) Å et 1.826(5) Å). L'angle Fe-NH-Fe montre une sévère contraction (94,7(3)°) à cause du pont μ -hydrure. Par contre les cristaux obtenus du complexe à valence mixte n'ont pas permis de résoudre la structure cristallographique. Il est également possible de passer du complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ au complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ par réaction avec divers oxydants. Le groupe a également étudié par électrochimie la transformation réversible entre les deux complexes.

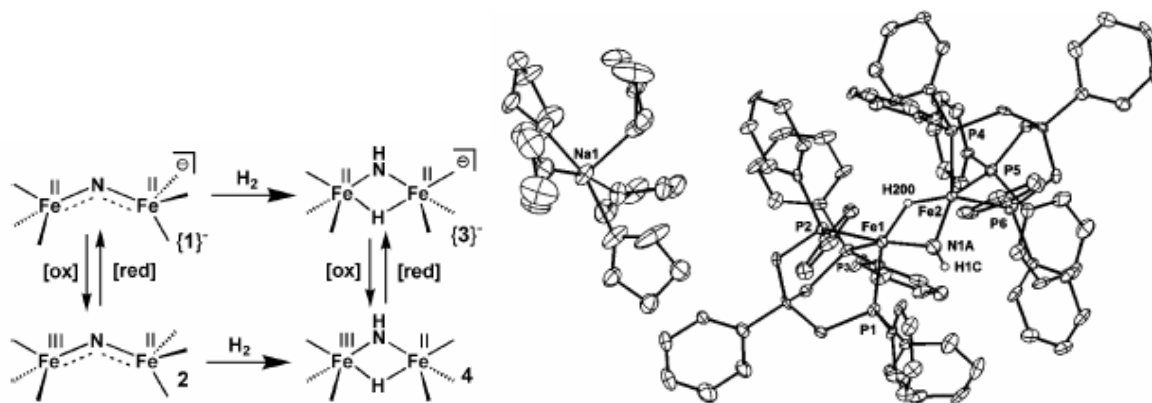


Figure 59 : complexes à ponts nitrure et hydrogène observés par Peters et coll. (à gauche) et structure cristallographique de la molécule $[(\text{PhBP}h_3)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-NH})(\mu\text{-H})][\text{Na}(\text{THF})_5]\{\text{Na}(\text{THF})_5\}$ (à droite). ¹⁵⁰

Les auteurs n'observent pas la scission totale de la liaison Fe-N par rapport aux complexes mononucléaires présentés précédemment. Cela est sans doute dû à la présence

d'un centre métallique supplémentaire qui capte les entités imido et hydruure pour former les complexes binucléaires.

III.B.2.b. Complexes de Matsuzaka, Tatsumi

Deux groupes, celui de Matsuzaka ¹⁴⁷ et celui de Tatsumi ¹⁴⁸, ont publié dans un intervalle de temps très proche le même complexe bis(μ_2 -imido) $[(Cp^*Fe^{III})_2(\mu_2NPh)_2]$ de nature organométallique (Figure 60). Ce complexe est diamagnétique et la structure cristallographique révèle une distance Fe-N de 1.80 Å et 1.81 Å.

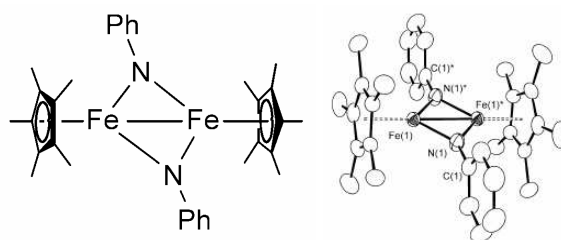


Figure 60 : schéma et structure cristallographique du complexe $L-Fe^{III}-(\mu-NPh)_2Fe^{III}-L$ des groupes de Tatsumi ¹⁴⁸ et de Matsuzaka ¹⁴⁷.

Ces caractéristiques indiquent une forte donation π de l'imido vers les centres de fer insaturés. Les deux groupes cependant n'utilisent pas la même stratégie pour former l'espèce bis(μ_2 -imido). Tatsumi et coll. font réagir le complexe $Cp^*Fe(N(SiMe_3)_2)$ avec la diphénylhydrazine (DPH), il s'en suit une déprotonation de la DPH et une rupture de la liaison N-N. Matsuzaka et coll. ¹⁴⁷ synthétisent leur complexe bis(μ_2 -imido) à partir du complexe $Fe^{III}Fe^{II}-\mu$ -amido- μ -imido en présence de 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile). Le mécanisme avancé est un arrachement d'hydrogène par rupture homolytique de la liaison N-H par le radical 2-cyano-4méthylpentyl.

III.B.2.c. Complexes de Lee

Le groupe de Lee a rationalisé la synthèse des complexes bis- μ -imido du fer(III) en développant une méthode générale d'accès au complexe *tert*butylimide pontant par protonolyse de complexes silylamidures par la *tert*butylamine. Dans un deuxième temps des réactions de substitution tant des ponts que des ligands terminaux donnent accès à une grande variété de complexes ¹⁵¹ (Figure 61). Tous ces complexes ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques et par cristallographie (Figure 62). La spectroscopie Mössbauer a

révélé que les ions Fe^{III} sont à haut spin. Les distances $Fe-N_{pontant}$ sont comprises entre 1.85 et 1.89 Å.

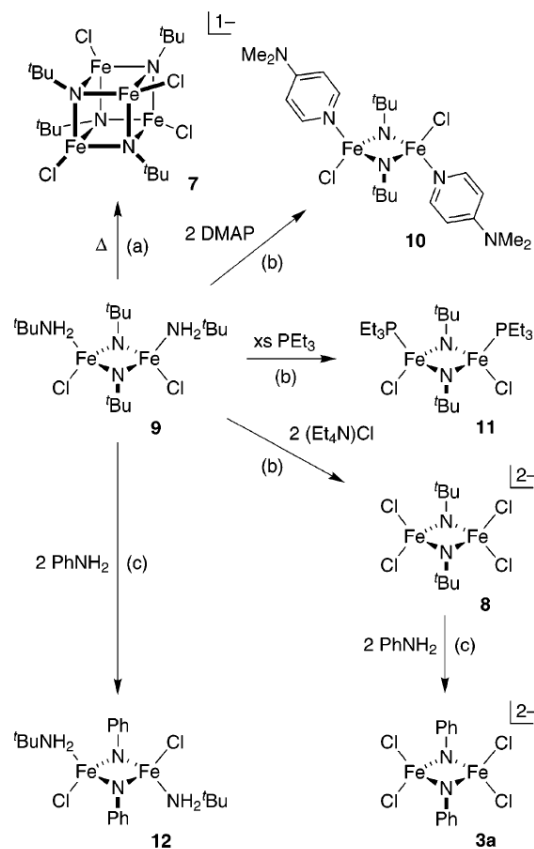


Figure 61 : méthode de synthèse de complexes Fe^{III} -imido binucléaires d'après Lee ¹⁵¹.

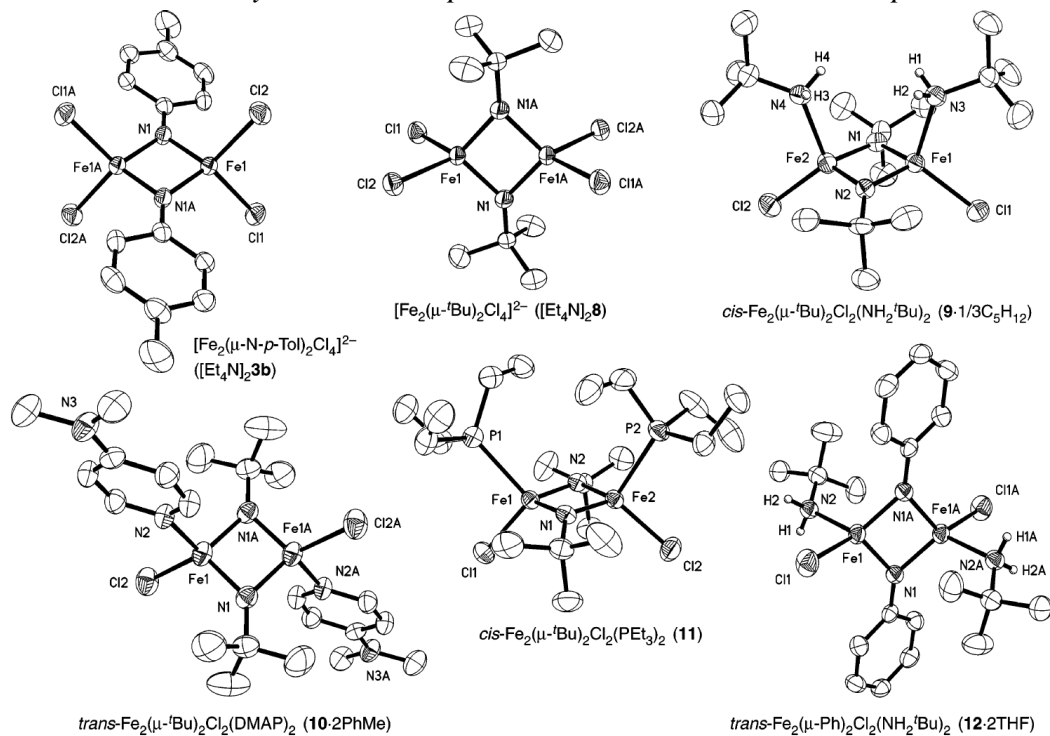


Figure 62 : structures de complexes Fe^{III} -imido binucléaires d'après Lee ¹⁵¹.

Ils ont également synthétisé des clusters à fer avec des ponts μ -imido¹⁵² dont un monoanionique $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3$ et un neutre Fe^{III}_4 ¹⁴⁶.

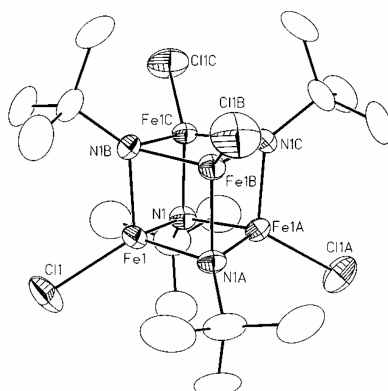


Figure 63 : structure du cubane de Lee et coll.¹⁴⁶.

En 2000, le premier exemple de complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NR}$ avec un ligand imido terminal (Figure 64) a été obtenu par le groupe de Lee¹⁴⁶ en synthétisant des clusters $[\text{Fe}_x\text{-N}_x]$ inspirés du cofacteur Mo-Fe des nitrogénases¹⁵³. La réaction anaérobie du chlorure ferrique avec deux équivalents de LiNH^tBu dans le THF donne, après un traitement à 70°C, deux complexes, un cubane $\text{Fe}_4\text{-N}_4$ $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})_4\text{Cl}_4]$, un cubane avec un *tert*-butylimide terminal lié à un ion fer à haut degré d'oxydation $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NR}$.

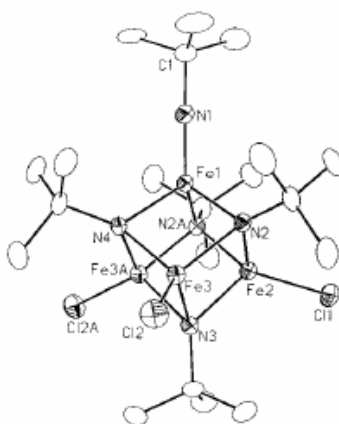


Figure 64 : structure du cluster $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-N}^t\text{Bu})_4(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3]$ de Lee et coll. [Verma, 2000 #63].

La structure cristallographique révèle que ce cubane est composé de trois ions ferriques Fe^{III} et un Fe^{IV} reliés entre eux par des ponts azotés et une courte distance de la liaison $\text{Fe}=\text{N}$ de 1.635Å indiquant une liaison multiple métal-ligand ainsi qu'un angle Fe-N-C de 178° proche de la linéarité. Ce complexe est caractérisé par MS, IR, RPE, Mössbauer. Un doublet minoritaire à hauteur de 21(2)% avec comme paramètres $\delta = -0.17$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.38$

mm/s est attribué à l'ion Fe^{IV} . Le doublet majoritaire (79(2)%) appartient aux ions ferriques haut spin possédant les paramètres suivants : $\delta = 0.36$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.43$ mm/s. Le rapport des doublets Mössbauer confirme bien la présence de 3 Fe^{III} pour 1 Fe^{IV} . Ces deux complexes sont totalement inertes vis-à-vis de divers substrats (aniline, styrène et triphénylphosphine) et ne montrent aucune réactivité.

III.B.2.d. Complexes de West, Borovik

Le groupe de West a synthétisé un complexe $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{N}(\text{tol})$ avec un pont μ -imido en faisant réagir le complexe $[\text{Fe}(\text{salen})\text{py}]$ avec l'azoture de tolyle dans le toluène ¹⁵⁴. Des cristaux ont été obtenus et la structure cristallographique (Figure 65) montre des distances Fe-N de 1.87 Å et 1.88 Å. Le complexe a été caractérisé également par les spectroscopies IR, Mössbauer, par magnétométrie et la spectrométrie de masse. Les paramètres Mössbauer $\delta = 0,43$ mm/s et $\Delta E_Q = 0,77$ mm/s ($\Gamma = 0,12$ mm/s) sont identiques pour les deux ions fer car la molécule est symétrique.

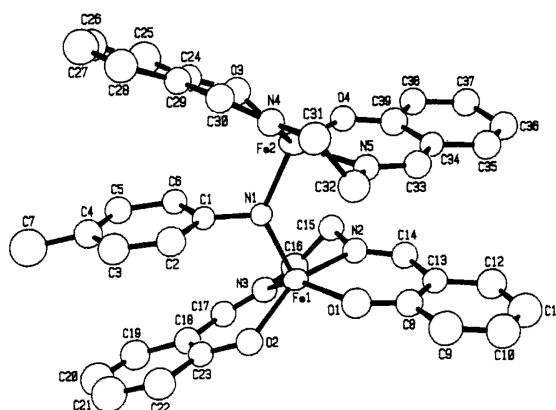


Figure 65 : complexe $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{N}(\text{tol})$ de West et coll. ¹⁵⁴

Un dixième complexe μ -imido-(bis Fe^{III}) a été synthétisé très récemment par Borovik et coll. ¹⁵⁵ (Figure 66). Ce complexe $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{1})_2(\mu\text{-N-xylil})]$ est assemblé avec un ligand tridentate $\text{H}_2\text{1} = \text{bis}[(N'\text{-tert-butylureido})\text{-N-éthyl}]\text{-N-méthylaminato}$. La structure cristallographique révèle une longueur moyenne Fe-N(imido) de 1,870(2) Å similaire à celle observée pour le complexe de l'équipe de West. Les ions ferriques à haut spin sont distants de 2,9741(4) Å avec un angle de 105,4(1)°.

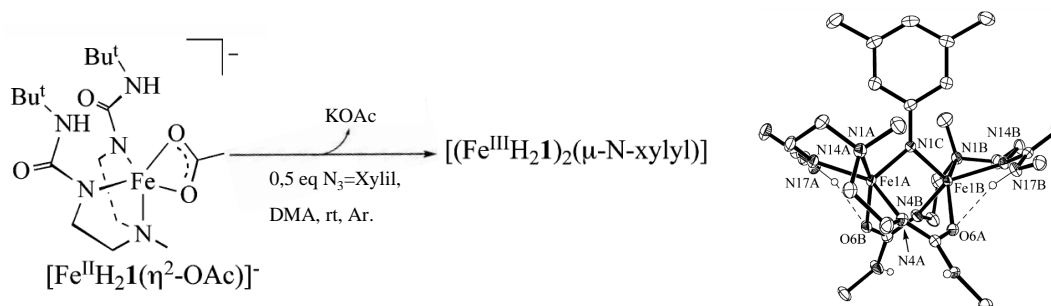
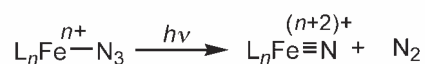


Figure 66 : synthèse et structure cristallographique du complexe $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\mathbf{1})_2(\mu\text{-N-xylyl})]$ de borovik et coll. ¹⁵⁵.

III.C. Complexes nitrures

Pour les complexes $\text{Fe}^{\text{IV,V,VI}}\text{-N}_{\text{nitrure}}$, l'approche synthétique traditionnelle est la photolyse de complexes azotures Fe-N_3 ¹⁵⁶. Selon le degré d'oxydation de l'ion Fe^n , la photolyse des complexes $\text{Fe}^n\text{-N}_3$ conduit à deux voies réactionnelles (Figure 67) : **(1)** par une voie réductrice, une formation partielle d'espèce Fe^{n+1} engendrée par une coupure homolytique de la liaison Fe-N avec la formation d'un radical azoture N_3^\bullet qui se combine rapidement en N_2 (1,5 équivalent) ; **(2)** par voie oxydante, conversion partielle d'espèce nitrure Fe-N^{n+2} accompagnée d'une expulsion stoechiométrique de diazote.

Photooxidation – Targeted



Photoreduction – Unwanted

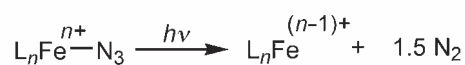


Figure 67 : photooxidation versus photoréduction de composés Fe-N_3 ¹⁵⁶.

Cependant le premier cas de complexe nitrure Fe-N que nous allons introduire est le seul n'étant pas synthétisé par photolyse d'espèce Fe-azoture.

III.C.1. Complexes mononucléaires

III.C.1.a. Complexes de Peters, Meyer

Toujours avec la génération de ligands de type trisphosphinoborate, Betley et Peters ont synthétisé un complexe de type $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N}_{\text{nitrure}} [\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N}$ ¹⁵⁷ (Figure 68). La réaction du complexe $[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{FeCl}$ avec $\text{Li}(\text{dbabh})$ ($\text{dbabh} = 2,3:5,6\text{-dibenzo-7-aza bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-}2,5\text{-diène}$) à -100°C dans le THF conduit à la formation du complexe imido $[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{Fe}(\text{dbabh})$.

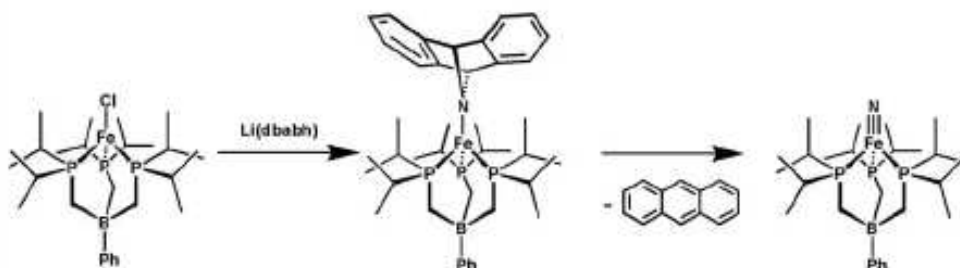


Figure 68 : formation du complexe $[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N}$ de Peters et coll. ¹⁵⁷

Ce complexe se montre thermiquement instable et le réchauffement de la solution entraîne la perte stoechiométrique d'un groupe anthracène formant une espèce diamagnétique qui est caractérisée comme étant le complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N}_{\text{nitrure}}$. La concentration de la solution du complexe dans le benzène par un balayage d'argon ou par vide mène au complexe binucléaire $[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{Fe}^{\text{I}}\text{-N}_2\text{-Fe}^{\text{I}}[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}]$ par la condensation bimoléculaire via un couplage des nitrures. Cette réaction a été observée pour des complexes d'osmium et de ruthénium à haut degré d'oxydation de type nitrure ce qui suggère la présence d'un complexe précurseur de type Fe^{IV} . Le complexe $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-nitrure}$ a été caractérisé par spectroscopie RMN du phosphore ^{31}P et RMN de l'azote ^{15}N , par spectroscopie Infra-Rouge ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) et, par les techniques EXAFS et XANES apportant une preuve spectroscopique directe de l'existence d'un complexe Fe^{IV} . Les résultats montrent une distance comprise entre 1,51 Å et 1,55 Å attribuée à une liaison triple Fe-N supportée par des calculs DFT ¹⁵⁸. En XANES, l'interaction hautement covalente de la liaison Fe-N induit un pic intense inhabituel dans le pré-seuil. La comparaison avec des entités $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-oxo}$ impliquées dans les cycles catalytiques des enzymes hémiques comme non hémiques montre que l'entité Fe-N du complexe $[\text{PhB}^{\text{iPr}_3}] \text{Fe}^{\text{IV}}\text{-N}$ possède la plus courte liaison multiple Fe-X (X=O ou N) et la plus haute valeur d'intensité du pré-seuil. Les auteurs avancent comme explication que ces différences sont dues à la plus grande basicité π des ligands nitrures par rapport à celle des ligands oxo.

La méthode classique pour synthétiser des complexes Fe(nitrures) à haut degré d'oxydation du fer est de réaliser la photolyse laser de complexe azoture Fe-N₃. Toutes les espèces que nous allons maintenant introduire sont générées par photochimie.

Un des premiers groupes à travailler sur la photolyse de porphyrines à fer est celui de Nakamoto. Ils ont synthétisé un complexe octaéthylporphyrinato, Fe^V-nitrures-(OEP) par photolyse laser à 30 K de complexes de type azoture correspondants¹⁵⁹. La formation du complexe Fe^V-nitrures induite photochimiquement entraîne l'expulsion du diazote. L'étude par spectroscopie Raman montre une vibration de la liaison Fe-N à 876 cm⁻¹. La formation d'un complexe binucléaire μ-nitruro est également observée par un réchauffement de la solution.

Très récemment, Meyer et coll ont rapporté l'analyse de la structure cristallographique d'un complexe Fe^{IV}-N de type nitrures¹⁶⁰ stabilisé par un encombrement stérique apporté par un ligand tris(carbène) (TIMEN^R=tris[2-(3-aryl-imidazol-2-ylidène)éthyl]amine avec R= xylil (xyl), mésityl (mes))¹⁶¹ (Figure 69). Structuellement et électroniquement très proche des ligands tripodaux phosphinatoborate de Peters et surtout du ligand développé par Smith et coll. (article paru quasi en même temps), le ligand tripodal N-hétérocyclique (NHC) coordonne un ion Fe^I haut spin dans une géométrie trigonale plane, formant ainsi un complexe ayant un nombre de coordination de 4 avec l'ion métallique dans un environnement pyramide à base trigonale.

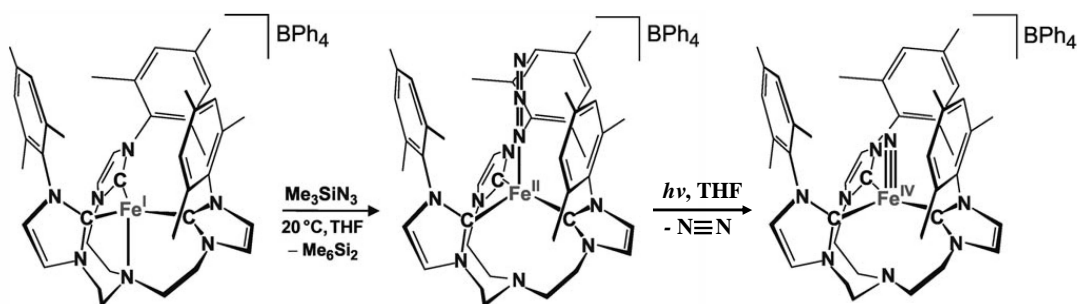


Figure 69 : synthèse du complexe Fe^{IV}-nitrures effectuée par K. Meyer et coll.¹⁶⁰.

La formation du complexe azoture [(TIMEN^{mes})-Fe(N₃)]BPh₄ est générée par réaction du complexe Fe^I avec un excès de triméthylsilylazoture dans le THF menant à l'élimination du Me₆Si₂. Ce complexe est facilement identifiable par l'intense et très caractéristique bande de vibration IR de l'azoture à 2094 cm⁻¹. La structure cristallographique montre une distance Fe-N = 1.947(2) Å.

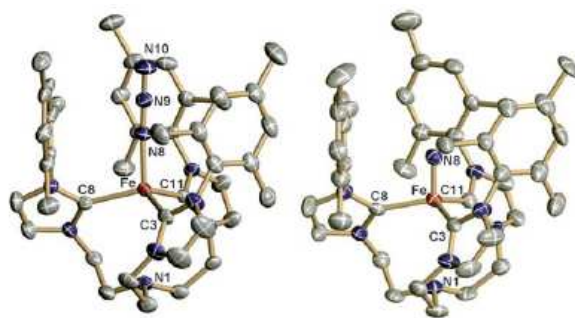


Figure 70 : structures des complexes $[(\text{TIMEN}^{\text{mes}})\text{Fe}(\text{N}_3)]\text{BPh}_4$ (3^{mes} , à gauche) et $[(\text{TIMEN}^{\text{mes}})\text{Fe}(\text{N})]\text{BPh}_4$ (4^{mes} , à droite) ¹⁶⁰.

L'irradiation de ce complexe par une lampe Xénon à température ambiante conduit au dégagement de diazote et à la formation d'un complexe de type $\text{Fe}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$. Ce complexe est caractérisé en spectroscopie Infra-Rouge par une bande à 1008cm^{-1} qui se déplace à 982cm^{-1} après un marquage à l'azote ^{15}N (décalage de 26cm^{-1}). La structure cristallographique révèle une distance courte Fe-N égale à $1,526(2)\text{Å}$ en accord avec les distances des liaisons M=N (M= Cr,Mn) et les résultat EXAFS de Peters dFe-N= $1.51/1.55\text{Å}$ et ceux de Wieghardt dFe-N= 1.57Å . Le spectre Mössbauer présente un doublet quadrupolaire fin (0.26mm/s largeur à mi-hauteur) avec des paramètres Mössbauer inhabituels $\delta = -0,27\text{mm/s}$ et $\Delta E_{\text{Q}}=6,04\text{mm/s}$. Le fait que le déplacement isomérique soit négatif et que l'écart quadrupolaire soit très large est en accord avec les paramètres enregistrés pour un ion Fe^{IV} ($S=0$, d^4).

III.C.1.b. Complexes de Wieghardt

Le groupe de Wieghardt a beaucoup étudié cette chimie avec des ligands de type cyclame. Pour éviter les complications induites par un ligand non innocent du point de vue redox et spectroscopique, Wieghardt et coll. ont développé une série de complexes Fe-N₃ de ligands tétradentates de type cyclame saturé (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane). L'expérience est faite à 4,2 K avec une lumière à 419 nm dans une matrice gelée d'acétonitrile. L'irradiation du complexe Fe^{III}-N₃ (Figure 71) conduit à la formation de 54 % de complexe Fe^{IV}-nitrure contre 29 % de complexe Fe^{II}. Ces quantités sont déterminées par des études spectroscopiques Mössbauer et RPE ¹⁶².

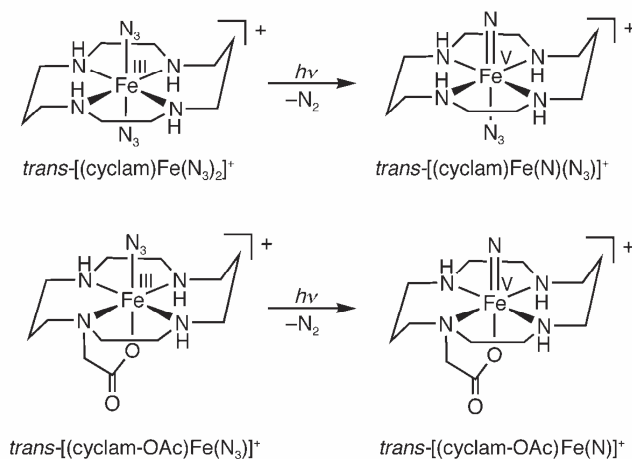


Figure 71 : synthèses de complexes $Fe(V)$ nitrure par photolyse de complexes Fe^{III} -azoture.¹⁵⁶

Les paramètres Mössbauer du complexe $[cyclam,aceto]Fe^V-N$ sont $\delta = -0,04$ mm/s et $\Delta E_Q = -1,67$ mm/s et l'analyse par l'hamiltonien de spin du spectre Mössbauer magnétique révèle un ion Fe^V avec un état de spin $S=3/2$ (d^3).

Le groupe Wieghardt ne s'est pas arrêté en si bon chemin puisqu'ils ont réussi à générer électrochimiquement le complexe Fe^{IV} -azoture stable. La photooxydation de ce composé à 77 K avec une lumière à une longueur d'onde de 650 nm mène à un complexe Fe^{VI} -N_{nitrure}¹⁶³ (Figure 72). Le spectre Mössbauer de ce produit montre un déplacement isomérique $\delta = -0,29$ mm/s et un écart quadrupolaire $\Delta E_Q = 1,53$ mm/s avec une largeur à mi-hauteur de $\Gamma = 0,33$ mm/s.

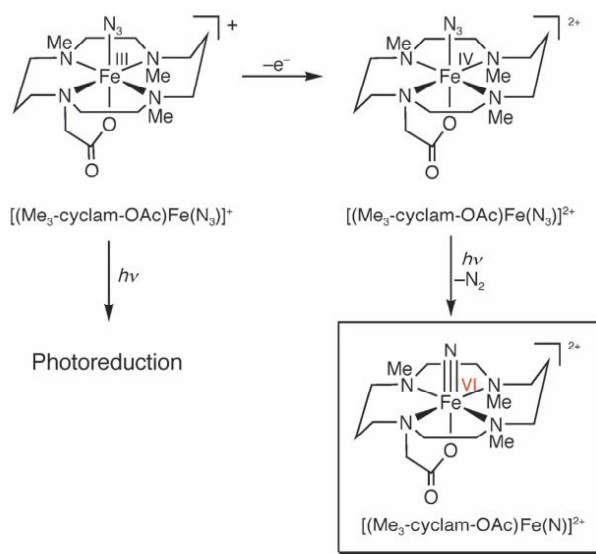


Figure 72 : photolyse du complexe $Fe(IV)$ azoture conduisant à la formation du complexe $Fe(VI)$ nitrure¹⁵⁶.

Les données EXAFS révèlent une distance calculée Fe^{VI}-N de 1,57 Å ce qui est sensiblement plus court que les liaisons Fe^V-N observées. La liaison Fe^{VI}-N calculée par DFT est de 1,53 Å en accord avec les données expérimentales ¹⁶³.

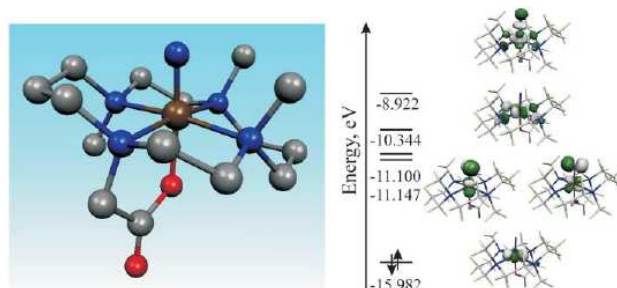


Figure 73 : structure du dication Fe^{VI}-N par calculs DFT sans les hydrogènes. ¹⁶³

III.C.2. Complexes binucléaires

III.C.2.a. Complexes de Peters

Dans une stratégie d'activation du dihydrogène, Peters et coll. ont développé deux complexes avec un pont μ -nitride ^{150,149} de type bis(L-Fe^{II})- μ N et L-Fe^{II}- μ -N-Fe^{III}-L avec L=PhBP₃ (Figure 74). Le premier composé obtenu est un complexe ([PhBP₃]₂Fe^{II})- μ N avec un pont nitride caractérisé par électrochimie, par cristallographie et par mesure de magnétisme révélant un couplage antiferromagnétique entre les ions ferreux haut spin. A partir du complexe Fe^{II}- μ -N-Fe^{II} à pont nitride, Peters et coll. ont généré le complexe Fe^{II}- μ -N-Fe^{III} par une oxydation pouvant être effectuée par différents oxydants. La structure cristallographique a été également obtenue pour ce composé. Les distances Fe-N de 1.675 Å à 1.705 Å du complexe Fe^{II}Fe^{II} sont similaires aux distances Fe-N de 1.668 Å et 1.683 Å du complexe Fe^{III}Fe^{II}. L'angle Fe-N-Fe dans le cas du complexe à valence mixte est de 142,4(1)°.

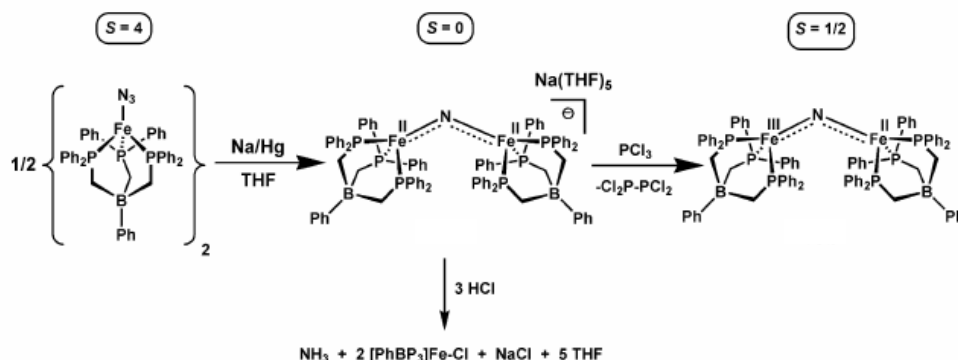


Figure 74 : synthèse des complexes Fe-N-Fe de Peters et coll. ¹⁴⁹

III.C.2.b. Complexes de Wieghardt

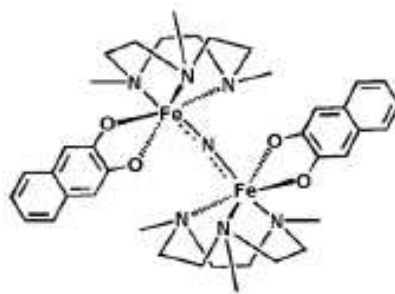


Figure 75 : représentation du complexe $LFe-N-FeL$ de Wieghardt et coll ¹⁶⁴.

Wieghardt et coll. ont découvert que la photolyse d'une solution contenant un complexe mononucléaire de Fe^{III} non-hémique comportant un ligand azoture ($[LFe^{III}(N_3)(nadiol)]$ avec $L = 1,4,7$ -triméthyl-1,4,7-triazacyclonane et $nadiol^{2-} =$ naphthaline-2,3-diolate ou $[L(Ph_2acac)Fe^{III}(N_3)]ClO_4$ dont Ph_2acac est un monocation 1,3-diphénylpropane-1,3-dionate et/ou le complexe $[L(Cl_4-cat)Fe^{III}(N_3)]$ avec $Cl_4-cat^{2-} =$ dianion tétrachlorocathécolate) conduit à la formation d'un complexe binucléaire avec un pont $\mu-N_{nitride}$ de type $[LFe-N-Fe]ClO_4$ ¹⁶⁴ (Figure 75). Ils ont réussi à synthétiser quatre complexes à pont $\mu-N_{nitride}$ dont ils ont résolu les structures cristallographiques. Il s'avère que les degrés d'oxydation des ions fer soient élevés puisqu'ils apparaissent à l'état $Fe^{IV}-\mu N-Fe^{III}$ et $Fe^{IV}-\mu N-Fe^{IV}$. Les structures cristallographiques révèlent des longueurs de liaisons $Fe^{IV}-N$ de 1,694(1) dans le cas d'un complexe $Fe^{IV}-\mu N-Fe^{IV}$ et $Fe^{III}-N$ de 1,785(7) $Fe^{IV}-N$ de 1,695(7) dans le cas d'un complexe valence mixte. La caractérisation de ces complexes a été complétée par les spectroscopies Mössbauer, RPE, résonance Raman et UV-visible, par électrochimie, par magnétométrie et par des calculs DFT.

III.D. Conclusion

Les ligands imido et nitrures se caractérisent par de fortes interactions σ et π avec le métal. Le haut degré de covalence de la liaison $Fe-N$ des espèces Fer-imido et Fer-nitride est un des facteurs importants influençant les propriétés chimiques de ces espèces. La stabilité des espèces imido et nitride est dépendante de la géométrie, de l'état d'oxydation du métal et des ligands auxiliaires employés. Les ligands tridentates riches en électron vont permettre de stabiliser les espèces à haut degré d'oxydation du fer comme c'est le cas dans les exemples de Peters, Meyer et de Smith.

La liaison chimique Fe-N dans ces espèces dépend très fortement de leur symétrie. La Figure 76 représente la comparaison des diagrammes d'énergie des orbitales d selon l'état de spin de l'ion fer en considérant le degré de symétrie suivant l'axe de la liaison Fe-N¹⁶⁵.

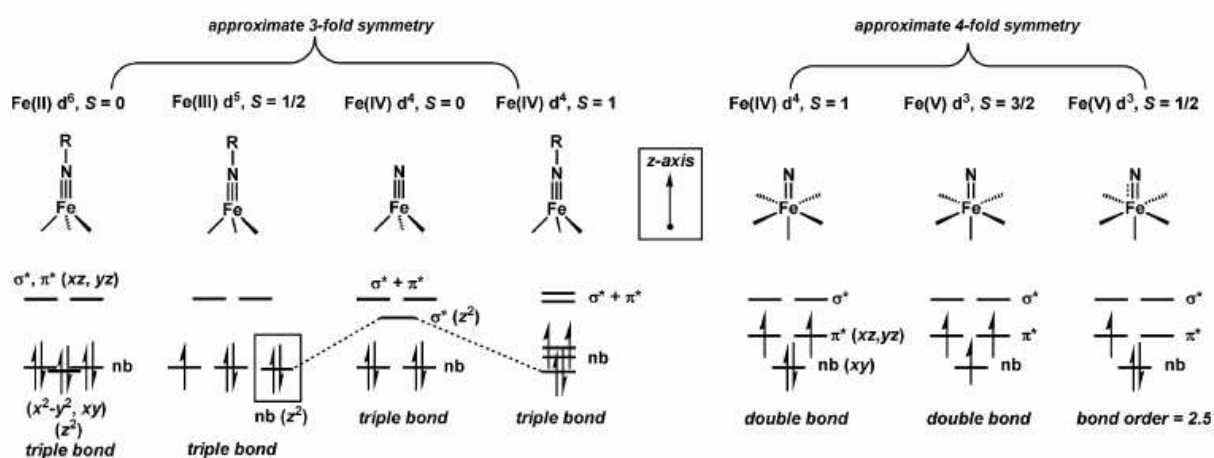


Figure 76 : comparaison de diagrammes d'énergie d'orbitales d pour des complexes Fe-N_{imido} et Fe-N_{nitride} selon le degré de symétrie C₃ et C₄ par rapport à l'axe de la liaison Fe-N¹⁶⁵.

Dans une configuration de symétrie C₃ par rapport à l'axe de la liaison Fe-N, il est d'usage de représenter l'interaction Fe-imido et Fe-nitride comme une triple liaison pour les systèmes à bas spin. En revanche, à partir d'une symétrie C₄ par rapport à l'axe de la liaison Fe-N, la liaison entre l'ion fer et les ligands nitrures dépend de la disposition des couches d et de l'état de spin du système. Pour les ions Fe^{IV}, une configuration haut spin (S = 1, 2) induit une double liaison Fe=N ainsi que pour les ions Fe^V une configuration haut spin (S = 3/2) alors que les ions Fe^V à bas spin (S = 1/2) induit une liaison intermédiaire entre une double liaison et une triple liaison.

Comme nous venons de le présenter, en termes d'espèces à haut degré d'oxydation du fer, la plupart des espèces Fe^{IV}-nitride à l'exception du complexe du groupe Peters sont réalisées par photolyse de complexe azoture. Grâce à cette technique, il a été possible d'isoler des complexes (Fe^{IV}, Fe^V et même Fe^{VI})-nitride ce qui constitue, le plus haut degré d'oxydation « possible » pour le fer. Par contre, ces espèces Fe(nitride) ne présentent aucune activité de transfert d'amine.

En ce qui concerne les espèce Fe^{IV} -imido, il existe seulement trois exemples de complexes Fe^{IV} -imido avec le ligand imido terminal dont les structures cristallographiques ont été résolues (travaux des groupes de Lee¹⁴⁶ (cubane), Peters¹³⁹, Smith¹⁴⁰). Parmi ces structures, les deux espèces Fe^{IV} -imido de Peters et Smith possèdent une géométrie de type tétraédrique autour du métal stabilisée par des ligands tridentates riche en électron. Pour l'instant, aucune étude ne révèle la capacité de ces systèmes à réaliser des réactions de transfert d'amines.

A notre connaissance, il n'existe aucun cas d'intermédiaire Fe-N caractérisé capable de réaliser des réactions de transfert d'amine. L'exemple qui se rapproche le plus est celui de Que et coll.¹⁴⁵ dont le ligand est pentadentate avec cinq azotes coordonnants. Malgré un temps de demi-vie de 3 heures à température ambiante, le composé n'a pas été cristallisé et il se décompose sans aucune activité d'amination.

En ce qui concerne les espèces actives à fer non hémique impliquées dans les transferts de groupe aminé, les études mécanistiques réalisées sont quasi inexistantes puisque seuls existent les travaux de Que à propos de l'amination d'arène intramoléculaire effectuée par un complexe mononucléaire à fer¹³⁰.

La réactivité des espèces binucléaires à fer non hémiques impliquées dans le transfert d'amine est, quant à elle, totalement inconnue. Les mécanismes mis en jeu ainsi que les espèces actives formées n'ont pas été encore étudiés.

Dans les deux tableaux suivants, nous avons compilé les données des complexes Fe- (amide ou imide) mono et binucléaires caractérisés à ce jour. Leurs examens permettent d'établir des longueurs caractéristiques des liaisons Fe-N :

Distances caractéristiques

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}(\text{amido})$	HS	: de 1,897(2) à 1,949(2) Å
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}(\text{amido})$	HS	: de 1,880(2) à 1,968(4) Å
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}(\text{imido})$	BS	: de 1,625(4) à 1,6578(2) Å
	spin intermédiaire	: de 1,705(2) à 1,717(2) Å
$\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}(\text{imido})$	BS	: 1,634(4) à 1,73(2) Å

Tableaux récapitulatifs des espèces amide et imide mono et binucléaires à fer.

Nature	d. o.	complexes	Etat de spin	Distance Fe-N (Å)
amido terminal	Fe ^{II}	[PhBP ₃]Fe ^{II} (N(H)-p-tolyl) (Peters)	2 (HS)	1,913(2)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NHxyl) (Holland)	2 (HS)	1,893(3)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NHdipp) (Holland)	2 (HS)	1,907 (2)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NHtol) (Holland)	2 (HS)	1,902(3)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NH <i>t</i> Bu) (Holland)	2 (HS)	1,787(11)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NHdipp)(<i>t</i> BuPyr) (Holland)	2 (HS)	1,949(2)
		L ^{tBu} Fe ^{II} (NHdipp)(MeCN) (Holland)	2 (HS)	1,940
		L ^{Me} Fe ^{II} (NHdipp)(THF) (Holland)	2 (HS)	1,931(5)
		L ^{Me} Fe ^{II} (NHxyl)(THF) (Holland)	2 (HS)	1,935(2)
		L ^{Me} Fe ^{II} (NHdipp) (Holland)	2 (HS)	1,897(2)
	Fe ^{III}	[Fe ^{III} H ₂ 2(NHTol)] ⁻ (Borovik)	5/2 (HS)	1,968(4)
		L ^{tBu} Fe ^{III} (NHdipp)(OTf) (Holland)	5/2 (HS)	
		L ^{tBu} Fe ^{III} (NHtol)(OTf) (Holland)	5/2 (HS)	
		L ^{Me} Fe ^{III} (NHdipp)(OTf) (Holland)	5/2 (HS)	1,880(2)
L ^{tBu} Fe ^{III} (NHad)(<i>t</i> BuPyr) (Holland)		5/2 (HS)	1,882(3)	
Imido terminal	Fe ^{II}	[PhBP ^{<i>iPr</i>} ₃]Fe ^{II} (NMe) (Peters)	2 (HS)	
	Fe ^{III}	[PhBP ₃]Fe ^{III} (N-p-tolyl) (Peters)	½ (BS)	1,6578(2)
		{[PhBP ^{<i>tBu</i>} ₂ (pz)]Fe ^{III} (NAd)} (Peters)	½ (BS)	
		{[PhBP ^{<i>iPr</i>} ₃]Fe ^{III} (NAd)} (Peters)	½ (BS)	1,638(2)
		L ^{Mes} Fe ^{III} -NAd (Smith)	½ (BS)	1,625(4)
		L ^{tBu} Fe ^{III} Nxyl (Holland)	3/2 (iHS)	
	(^{<i>iPr</i>} PDI)Fe ^{III} N(2,4- ^{<i>i</i>} Pr ₂ -C ₆ H ₃) (Chirik)	3/2 (iHS) -½	1,705(2)	
(^{<i>iPr</i>} PDI)Fe ^{III} N(2,4,6-Me ₃ -C ₆ H ₂) (Chirik)	3/2 (iHS) -½	1,717(2)		
Fe ^{IV}	[Fe ₄ (μ ₃ -N ^{<i>tBu</i>}) ₄ (N ^{<i>tBu</i>})Cl ₃ (Lee)	1 (BS)	1,635(4)	
	{[PhBP ^{<i>tBu</i>} ₂ (pz ^{Me} ₂)]Fe ^{IV} (NAd)}{B(Ar _F) ₄ } (Peters)	1 (BS)	1,634(4)	
	[L ^{Mes} Fe ^{IV} -NAd](OTf) (Smith)	1 (BS)	1,618(3)	
	[Fe ^{IV} (NTs)(N ₄ Py)] ²⁺ (Que)	1 (BS)	1,73(2) <i>cal. DFT</i>	

Nature	d. o.	complexes	Etat de spin	Distance Fe-N (Å)	angle Fe-N-Fe (Å)	Distance Fe-Fe (degré)
amido pontant	Fe ^{II} Fe ^{II}	{(Cp*Fe ^{II}) ₂ [μN(Ph)(Me)] ₂ } (Tatsumi)	2 (HS)	2,063(4) 2,087(4)	84,6(2)	2,7925(8)
	Fe ^{III} Fe ^{II}	L-Fe ^{II} -(μ-NPh)-(μ-NHPh)-Fe ^{III} -L (Matsuzaka) (Tatsumi)	2 (HS) Fe ^{II} 5/2 (HS) Fe ^{III}	1,990(4) _{NHR} 2,007(4) _{NHR}	77,12(2) _{NHR}	2,4916(6)
imido pontant	Fe ^{II} Fe ^{II}	[(PhBPh ₃)Fe ^{II}] ₂ -(μNH)-(μH) (Peters)	0 (BS) S _T = 0	1,790(5) 1,826(5)	94,7(3)	2,6588(9)
	Fe ^{III} Fe ^{II}	L-Fe ^{II} -(μ-NPh)-(μ-NHPh)-Fe ^{III} -L (Matsuzaka) (Tatsumi)	2 (HS) Fe ^{II} 5/2 (HS) Fe ^{III}	1,751(3) _{NR} 1,747(4) _{NR}	90,86(2) _{NR}	2,4916(6)
	Fe ^{III} Fe ^{III}	[Fe(salen)] ₂ N(tol) (West)	5/2 (HS)	1,87(1) 1,88(1)	129,6(6)	3,399(3)
		[(Cp*Fe ^{III}) ₂ (μNPh) ₂] (Matsuzaka / Tatsumi)	5/2 (HS)	1,802(2) 1,810(2)	85,38(8)	2,4449(1)
	[(Fe ^{III} H ₂) ₂ (μ-N-xylyl)] (borovik)	5/2 (HS)	1,872(2) 1,867(3)	105,4(1)	2,9741(4)	

IV. Conclusion générale et introduction du sujet

De façon générale, l'approche biomimétique du transfert d'amine par des complexes à fer est un domaine où subsistent encore de nombreuses interrogations. La recherche d'espèces Fe-N à haut degré d'oxydation est stimulée depuis quelques années grâce à leurs rôles proposés comme intermédiaires clés dans les réactions de transfert de groupe aminé par analogie avec les espèces métal-oxo. La caractérisation de ces espèces actives à haut degré d'oxydation du fer est un enjeu non seulement académique mais également économique. La connaissance des mécanismes mis en jeu est primordiale pour développer de nouveaux catalyseurs plus performants de transfert d'amine. De plus, la caractérisation d'espèces binucléaires Fe₂-N à haut degré d'oxydation du fer reste encore un défi puisqu'il n'existe à ce jour qu'un exemple dans la littérature¹⁶⁴.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de réactions de transfert d'amine et plus particulièrement dans le cas où le transfert est effectué par des complexes binucléaires à fer non hémique, une famille de complexes à valence mixte a été développée possédant un site de coordination échangeable sur lequel peut venir interagir un oxydant.

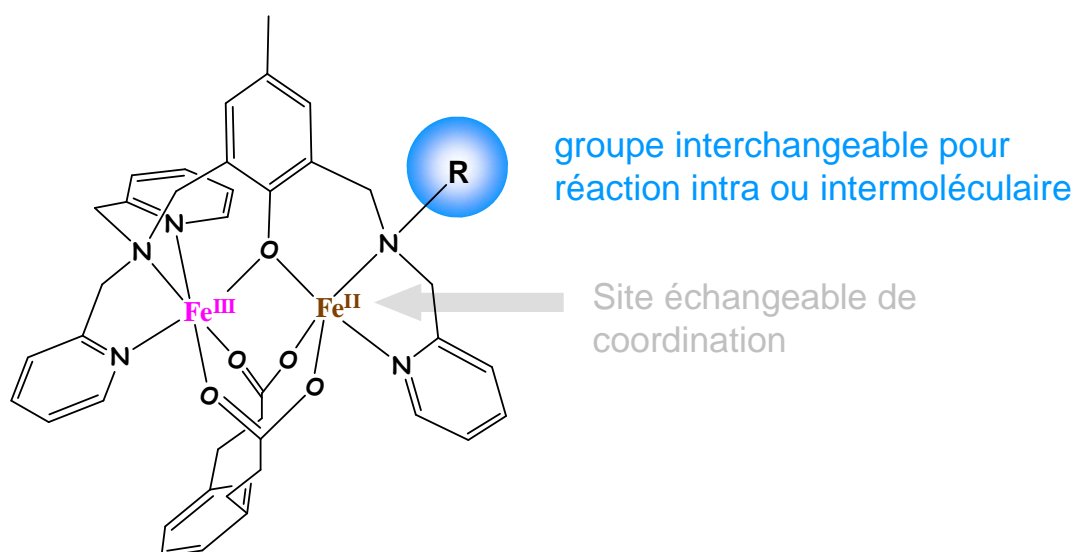


Figure 77 : représentation schématique des modèles binucléaires utilisés pour cette étude mécanistique.

Références :

- (1) Sono, M.; Roach, M. P.; Coulter, E. D.; Dawson, J. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841-2887.
- (2) Poulos, T. L.; Finzel, B. C.; Gunsalus, I. C.; Wagner, G. C.; Kraut, J. *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 6122-6130.
- (3) Schlichting, I.; Berendzen, J.; Chu, K.; Stock, A. M.; Maves, S. A.; Benson, D. E.; Sweet, B. M.; Ringe, D.; Petsko, G. A.; Sligar, S. G. *Science* **2000**, *287*, 1615-1622.
- (4) Denisov, I. G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Schlichting, I. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2253-2277.
- (5) Davydov, R.; Macdonald, I. D. G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10654-10655.
- (6) Selke, M.; Valentine, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2652-2653.
- (7) Kovaleva, E. G.; Neibergall, M. B.; Chakrabarty, S.; Lipscomb, J. D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 475-483.
- (8) Zhu, Y. Q.; Silverman, R. B. *Biochemistry* **2008**, *47*, 2231-2243.
- (9) Loenarz, C.; Schofield, C. J. *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 152-156.
- (10) Fitzpatrick, P. F. *Biochemistry* **2003**, *42*, 14083-14091.
- (11) Costas, M.; Mehn, M. P.; Jensen, M. P.; Que, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939-986.
- (12) Koehntop, K. D.; Emerson, J. P.; Que, L. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 87-93.
- (13) Karlsson, A.; Parales, J. V.; Parales, R. E.; Gibson, D. T.; Eklund, H.; Ramaswamy, S. *Science* **2003**, *299*, 1039-1042.
- (14) Kovaleva, E. G.; Lipscomb, J. D. *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 186-193.
- (15) Reichard, P. *Science* **1993**, *260*, 1773-1777.

- (16) Merckx, M.; Kopp, D. A.; Sazinsky, M. H.; Blazyk, J. L.; Muller, J.; Lippard, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2782-2807.
- (17) Solomon, E. I.; Brunold, T. C.; Davis, M. I.; Kemsley, J. N.; Lee, S. K.; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y. S.; Zhou, J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235-349.
- (18) Sazinsky, M. H.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 558-566.
- (19) Feig, A. L.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759-805.
- (20) Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625-2657.
- (21) Jin, S.; Kurtz, D. M.; Liu, Z. J.; Rose, J.; Wang, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9845-9855.
- (22) Stenkamp, R. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 715-726.
- (23) Higgins, I. J.; Best, D. J.; Hammond, R. C. *Nature* **1980**, *286*, 561-564.
- (24) Colby, J.; Stirling, D. I.; Dalton, H. *Biochem. J.* **1977**, *165*, 395-402.
- (25) Andersson, K. K.; Froland, W. A.; Lee, S. K.; Lipscomb, J. D. *N. J. Chem.* **1991**, *15*, 411-415.
- (26) Martino, M.; Choi, D. W.; Dispirito, A. A.; Antholine, W. E.; Semrau, J. D.; Munck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15783.
- (27) Hakemian, A.; Kondapalli, K. C.; Tesler, J.; Hoffamn, B. M.; Stemmler, T. L., Rosenzweig, A. C. *Biochemistry* **2008**, *47*, 6793.
- (28) Murray, L. J.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 466.
- (29) Woodland, M. P.; Dalton, H. *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 53-59.
- (30) Fox, B. G.; Hendrich, M. P.; Surerus, K. K.; Andersson, K. K.; Froland, W. A.; Lipscomb, J. D.; Munck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3688-3701.
- (31) Dewitt, J. G.; Bentsen, J. G.; Rosenzweig, A. C.; Hedman, B.; Green, J.; Pilkington, S.; Papaefthymiou, G. C.; Dalton, H.; Hodgson, K. O.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9219-9235.
- (32) Fox, B. G.; Froland, W. A.; Dege, J. E.; Lipscomb, J. D. *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 10023-10033.
- (33) Hendrich, M. P.; Munck, E.; Fox, B. G.; Lipscomb, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5861-5865.
- (34) Rosenzweig, A. C.; Nordlund, P.; Takahara, P. M.; Frederick, C. A.; Lippard, S. J. *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409-418.
- (35) Lee, S. K.; Nesheim, J. C.; Lipscomb, J. D. *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 21569-21577.
- (36) Stahl, S. S.; Francisco, W. A.; Merckx, M.; Klinman, J. P.; Lippard, S. J. *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 4549-4553.
- (37) Brazeau, B. J.; Lipscomb, J. D. *Biochemistry* **2000**, *39*, 13503-13515.
- (38) Lee, S. Y.; Lipscomb, J. D. *Biochemistry* **1999**, *38*, 4423-4432.
- (39) Valentine, A. M.; Stahl, S. S.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3876-3887.
- (40) Liu, K. E.; Valentine, A. M.; Wang, D. L.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Salifoglou, A.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10174-10185.
- (41) Liu, K. E.; Valentine, A. M.; Qiu, D.; Edmondson, D. E.; Appelman, E. H.; Spiro, T. G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11134-11134.
- (42) Lee, S. K.; Fox, B. G.; Froland, W. A.; Lipscomb, J. D.; Munck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6450-6451.
- (43) Shu, L. J.; Nesheim, J. C.; Kauffmann, K.; Munck, E.; Lipscomb, J. D.; Que, L. *Science* **1997**, *275*, 515-518.
- (44) Shilov, A.; Shteinman, A. A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 763.
- (45) Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 375.

- (46) Yoshizawa, K.; Ohta, T.; Yamabe, T.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12311-12321.
- (47) Yoshizawa, K. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1998**, *3*, 318-324.
- (48) Yoshizawa, K.; Ohta, T.; Yamabe, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1998**, *71*, 1899-1909.
- (49) Yoshizawa, K.; Suzuki, A.; Shiota, Y.; Yamabe, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2000**, *73*, 815-827.
- (50) Yoshizawa, K. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 23-34.
- (51) Yoshizawa, K.; Yumura, T. *Chem.-Europ. J.* **2003**, *9*, 2347-2358.
- (52) Siegbahn, P. E. M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3103-3113.
- (53) Siegbahn, P. E. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2880-2889.
- (54) Siegbahn, P. E. M. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 27-45.
- (55) Basch, H.; Mogi, K.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7249-7256.
- (56) Basch, H.; Musaev, D. G.; Mogi, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3615-3622.
- (57) Basch, H.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8452-8460.
- (58) Torrent, M.; Musaev, D. G.; Basch, H.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 59-76.
- (59) Dunietz, B. D.; Beachy, M. D.; Cao, Y. X.; Whittington, D. A.; Lippard, S. J.; Friesner, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2828-2839.
- (60) Gherman, B. F.; Dunietz, B. D.; Whittington, D. A.; Lippard, S. J.; Friesner, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3836-3837.
- (61) Friesner, R. A.; Dunietz, B. D. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 351-358.
- (62) Rowe, G. T.; Rybak-Akimova, E. V.; Caradonna, J. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10594-10606.
- (63) Xue, G. Q.; Wang, D.; De Hont, R.; Fiedler, A. T.; Shan, X. P.; Munckt, E.; Que, L. *P. N. A. S.* **2007**, *104*, 20713-20718.
- (64) Shan, X. P.; Que, L. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 421-433.
- (65) Costas, M.; Chen, K.; Que, L. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 517-544.
- (66) Miyake, H.; Chen, K.; Lange, S. J.; Que, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3534-3538.
- (67) Miyake, H. C., K.; Lange, S. J.; Que, L., Jr. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3534.
- (68) Lange, S. J.; Miyake, H.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6330-6331.
- (69) Jensen, M. P.; Lange, S. J.; Mehn, M. P.; Que, E. L.; Que Jr, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2113-2128.
- (70) Que, L. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493-500.
- (71) Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656.
- (72) Bernadou, J.; Fabiano, A.-S.; Robert, A.; Meunier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9375.
- (73) Bollinger, J. M.; Price, J. C.; Hoffart, L. M.; Barr, E. W.; Krebs, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4245-4254.
- (74) Krebs, C.; Price, J. C.; Baldwin, J.; Saleh, L.; Green, M. T.; Bollinger, J. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 742-757.
- (75) Hoffart, L. M.; Barr, E. W.; Guyer, R. B.; Bollinger, J. M.; Krebs, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 14738-14743.
- (76) Galonic, D. P.; Barr, E. W.; Walsh, C. T.; Bollinger, J. M.; Krebs, C. *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 113-116.
- (77) Rohde, J. U.; Stubna, A.; Bominaar, E. L.; Munck, E.; Nam, W.; Que, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6435-6445.
- (78) Rohde, J. U.; Que, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2255-2258.

- (79) Slep, L. D.; Mijovilovich, A.; Meyer-Klaucke, W.; Weyhermuller, T.; Bill, E.; Bothe, E.; Neese, F.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15554-15570.
- (80) Pestovsky, O.; Stoian, S.; Bominaar, E. L.; Shan, X. P.; Munck, E.; Que, L.; Bakac, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871-6874.
- (81) Leising, R. A.; Brennan, B. A.; Que, L.; Munck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3988-3990.
- (82) Dong, Y.; Fujii, H.; Hendrich, M. P.; Leising, R. A.; Pan, G.; Randall, C. R.; Wilkinson, E. C.; Zhang, Y.; Que Jr., L.; Fox, B. G.; Kauffmann, K.; Münck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2778.
- (83) Dong, Y.; Que Jr, L.; Kauffmann, K.; Münck, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11377 - 11378.
- (84) Mayer, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441-450.
- (85) Bordwell, F. G.; Cheng, J. P.; Ji, G. Z.; Satish, A. V.; Zhang, X. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9790-9795.
- (86) Gardner, K. A.; Mayer, J. M. *Science* **1995**, *269*, 1849-1851.
- (87) Mukerjee, S.; Stassinopoulos, A.; Caradonna, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8097-8098.
- (88) Foster, T. L.; Caradonna, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3678-3679.
- (89) Sharpless, K. B.; Patrick, D. W.; Truesdale, L. K.; Biller, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305.
- (90) Sharpless, K. B.; Chong, A. O.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 177.
- (91) Svastits, E. W.; Dawson, J. H.; Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6427.
- (92) Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6728.
- (93) Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T.; Anderson, B. A.; Barns, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328.
- (94) Li, Z.; Conser, K. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326.
- (95) Li, Z.; Quan, W.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5889.
- (96) Dauban, P.; Dodd, R. H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2327.
- (97) Fructos, M. R.; Trofimenko, S.; Diaz-Requejo, M. M.; Perez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11784.
- (98) Yu, X. Q.; Huang, J. S.; Zhou, X. G.; Che, C. M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2233-2236.
- (99) Espino, C. G.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 598-600.
- (100) Wehn, P. M.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12950-12951.
- (101) Fleming, J. J.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3926-3927.
- (102) Hinman, A.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11510-11511.
- (103) Davies, H. M. L.; R., M. J. *Nature* **2008**, *451*, 417.
- (104) Lebel, H.; Huard, K.; Lectard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14198-14199.
- (105) Lebel, H.; Huard, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 639-642.
- (106) Reddy, R. P.; Davies, H. M. L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5013-5016.
- (107) Correa, A.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2673-2676.
- (108) Correa, A.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 391-394.
- (109) Avenier, F.; Latour, J.-M. *Chem. Comm.* **2004**, 1544-1545.
- (110) Nakanishi, M.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, accepted for publication.
- (111) Mancheno, O. G.; Bolm, C. *Organic Letters* **2006**, *8*, 2349-2352.
- (112) Komeyama, K.; Morimoto, T.; Takaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2938-2941.
- (113) Terrasson, V.; Michaux, J.; Gaucher, A.; Wehbe, J.; Marque, S.; Prim, D.; Campagne, J. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5332-5335.

- (114) Michaux, J.; Terrasson, V.; Marque, S.; Wehbe, J.; Prim, D.; Campagne, J. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2601-2603.
- (115) Ricci, A. *Amino Group Chemistry: From Synthesis to the Life Sciences* **2007**.
- (116) Mansuy, D.; Mahy, J. P.; Dureault, A.; Bedi, G.; Battioni, P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1161-1163.
- (117) Mahy, J. P.; Bedi, G.; Battioni, P.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 1517.
- (118) Mansuy, D.; Battioni, P.; Mahy, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4487.
- (119) Mahy, J. P.; Battioni, P.; Mansuy, D.; Fisher, J.; Weiss, R.; Morgenstern-Badarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1699.
- (120) Groves, J. T.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2073-2074.
- (121) Liang, J. L.; Huang, J. S.; Yu, X. Q.; Zhu, N. Y.; Che, C. M. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 1563-1572.
- (122) Au, S. M.; Fung, W. H.; Cheng, M. C.; Che, C. M.; Peng, S. M. *Chem. Comm.* **1997**, 1655-1656.
- (123) Au, S. M.; Huang, J. S.; Yu, W. Y.; Fung, W. H.; Che, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9120-9132.
- (124) Leung, S. K. Y.; Tsui, W. M.; Huang, J. S.; Che, C. M.; Liang, J. L.; Zhu, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16629-16640.
- (125) Eikay, R. A.; Khan, S. I.; Abu-Omar, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3592-3595.
- (126) Zdilla, M. J.; Abu-Omar, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16971-16979.
- (127) Wang, S. H. L.; Mandimutsira, B. S.; Todd, R.; Ramdhanie, B.; Fox, J. P.; Goldberg, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 18-19.
- (128) Au, S. M.; Huang, J. S.; Che, C. M.; Yu, W. Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7858-7864.
- (129) Au, S. M.; Zhang, S. B.; Fung, W. H.; Yu, W. Y.; Che, C. M.; Cheung, K. K. *Chem. Comm.* **1998**, 2677-2678.
- (130) Jensen, M. P.; Mehn, M. P.; Que Jr, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357-4360.
- (131) Guroff, G.; Daly, J. W.; Jerina, D. M.; Renson, J.; Witkop, B.; Udenfrie. *Science* **1967**, *157*, 1524-&.
- (132) Barney, B. M.; McClead, J.; Lukoyanov, D.; Laryukhin, M.; Yang, T.-C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. *Biochemistry* **2007**, *46*, 6784.
- (133) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589-625.
- (134) Hendrich, M. P.; Gunderson, W.; Behan, R. K.; Green, M. T.; Mehn, M. P.; Betley, T. A.; Lu, C. C.; Peters, J. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 17107.
- (135) Ertl, G. *Catalytic Ammonia Synthesis : Fundamentals and Practice*, Plenum Press **1991**, New York.
- (136) Eckert, N. A.; Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3306-3321.
- (137) Brown, S. D.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4538-4539.
- (138) Brown, S. D.; Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 322-323.
- (139) Thomas, C. M.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956-4957.
- (140) Nieto, I.; Ding, F.; Bontchev, R. P.; Wang, H.; Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2716.
- (141) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Bill, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5302-5303.

Chapitre I - Introduction bibliographique

- (142) Eckert, N. A.; Vaddadi, S.; Stoian, S.; Lachicotte, R. J.; Cundari, T. R.; Holland, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6868-6871.
- (143) Lucas, R. L.; Powell, D. R.; Borovik, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11596-11597.
- (144) Klinker, E. J.; Kaizer, J.; Brennessel, W. W.; Woodrum, N. L.; Cramer, C. J.; Que, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690-3694.
- (145) Klinker, E. J.; Jackson, T. A.; Jensen, M. P.; Stubna, A.; Juhasz, G.; Bominaar, E. L.; Munck, E.; Que, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7394-7397.
- (146) Verma, A. K.; Nazif, T. N.; Achim, C.; Lee, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11013-11014.
- (147) Takemoto, S.; Ogura, S.; Yo, H.; Hosokoshi, Y.; Kamikawa, K.; Matsuzaka, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4871-4873.
- (148) Ohki, Y.; Takikawa, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3111-3113.
- (149) Brown, S. D.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1913-1923.
- (150) Brown, S. D.; Mehn, M. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13146-13147.
- (151) Duncan, J. S.; Zdilla, M. J.; Lee, S. C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1071.
- (152) Verma, A. K.; Lee, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10838-10839.
- (153) Atul K. Verma, S. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10838-10839.
- (154) Nichols, P. J.; Fallon, G. D.; Murray, K. S.; West, B. O. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2795-2800.
- (155) Zart, M. K.; Powell, D.; Borovik, A. S. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2397-2402.
- (156) Chirik, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6956-6959.
- (157) Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252-6254.
- (158) Rohde, J. U.; Betley, T. A.; Jackson, T. A.; Saouma, C. T.; Peters, J. C.; Que, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5720-5726.
- (159) Wagner, W. D.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1590-1598.
- (160) Vogel, C.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Anthon, C.; Meyer, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681.
- (161) Hu, X. L.; Meyer, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5474-5484.
- (162) Grapperhaus, C. A.; Mienert, B.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306-5317.
- (163) Berry, J. F.; Bill, E.; Bothe, E.; George, S. D.; Mienert, B.; Neese, F.; Wieghardt, K. *Science* **2006**, *312*, 1937-1941.
- (164) Justel, T.; Muller, M.; Weyhermuller, T.; Kressl, C.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lengen, M.; Grodzicki, M.; Trautwein, A. X.; Nuber, B.; Wieghardt, K. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 793-810.
- (165) Mehn, M. P.; Peters, J. C. *J. Inorg. biochem.* **2006**, *100*, 634.

Chapitre II :

Présentation des complexes utilisés et leurs
caractéristiques physico-chimiques

I. synthèse des ligands

Les deux ligands utilisés sont synthétisés par une voie classique élaborée au laboratoire ^{1,2}. L'essentiel des synthèses des ligands a été réalisé par une technicienne du laboratoire Nathalie Gon ce qui m'a permis de me concentrer entièrement sur la détermination du mécanisme d'amination.

La dissymétrie est introduite dès la première étape par une monooxydation du 2,6-bis(hydroxyméthyl)-4-méthylphénol. Le monoaldéhyde alcool formé est ensuite traité par le chlorure de thionyle aboutissant à une chloration puis le chlore est substitué par la bis(2-picolyl)amine (BPA). L'aldéhyde est alors réduit en alcool par l'emploi de NaBH₄. A partir de ce produit, une deuxième chloration, suivie d'une substitution par une amine secondaire, permettent d'obtenir le ligand désiré avec un rendement global voisin de 30% (Figure 78).

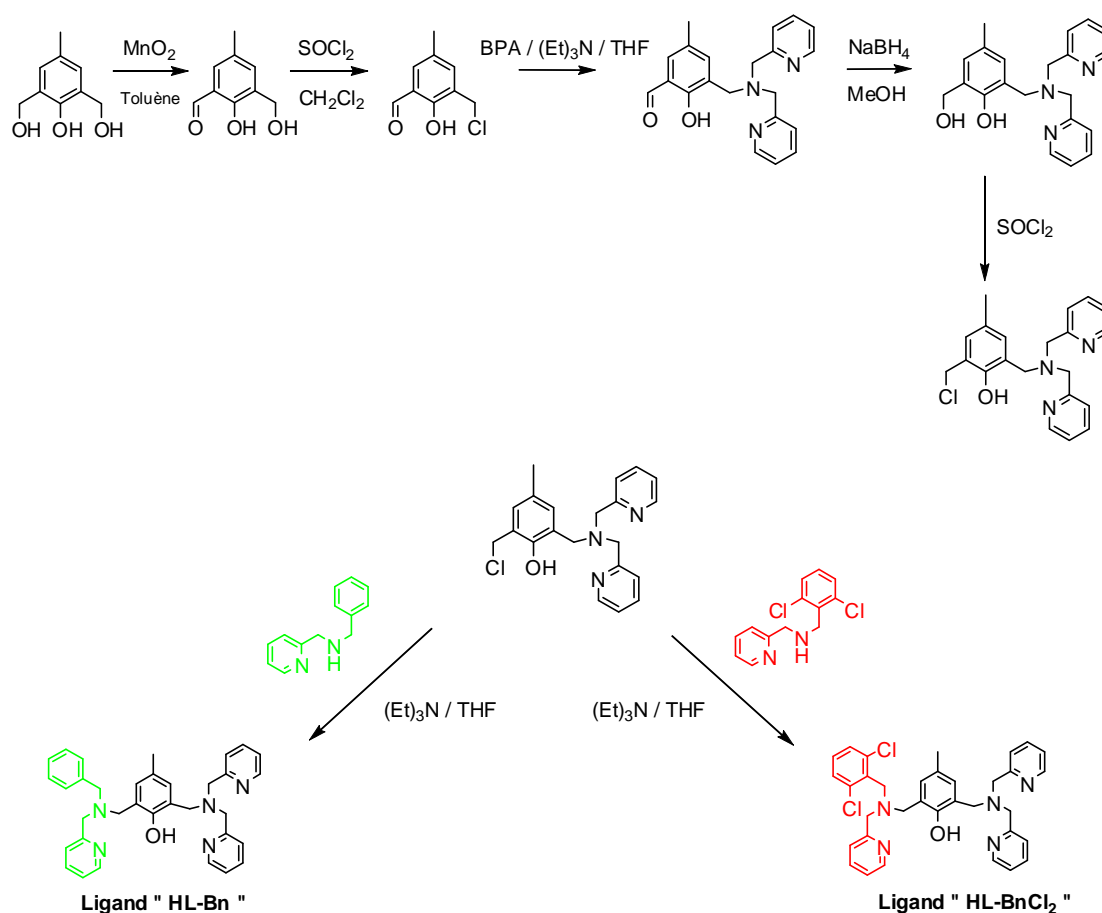


Figure 78 : schéma de la synthèse des ligands.

Le *meta*-phénylène dipropionate de sodium (Na_2mpdp) est synthétisé en trois étapes³ (Figure 79). L'isophtaldéhyde est condensé avec l'acide malonique pour donner après une décarboxylation le dérivé bi propionique. Celui-ci est ensuite hydrogéné sur un amalgame Pd/C et le diacide formé est traité par deux équivalents de soude pour obtenir le sel de sodium correspondant. Ce dicarboxylate permettra de renforcer la structure dinucléaire des complexes en fournissant deux ponts carboxylates entre les deux ions fer.

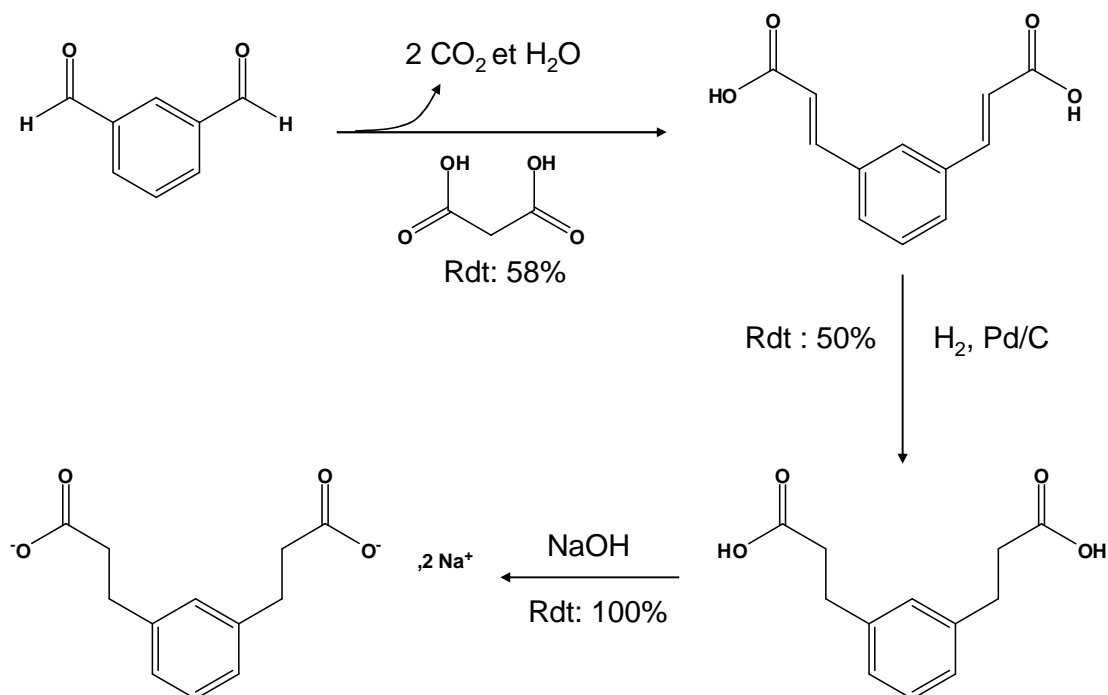


Figure 79 : schéma de la synthèse du *meta*-phénylène dipropionate de sodium.

II. Synthèse des complexes

Les complexes utilisés dans cette étude sont synthétisés dans le méthanol par addition, sous atmosphère inerte, d'une solution de perchlorate ferreux à une solution composée du ligand binucléant et du dicarboxylate Na_2mpdp . Les complexes formés à l'état bis- Fe^{II} sont ensuite oxydés par une exposition au dioxygène de l'air pour former les complexes à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (Figure 80).

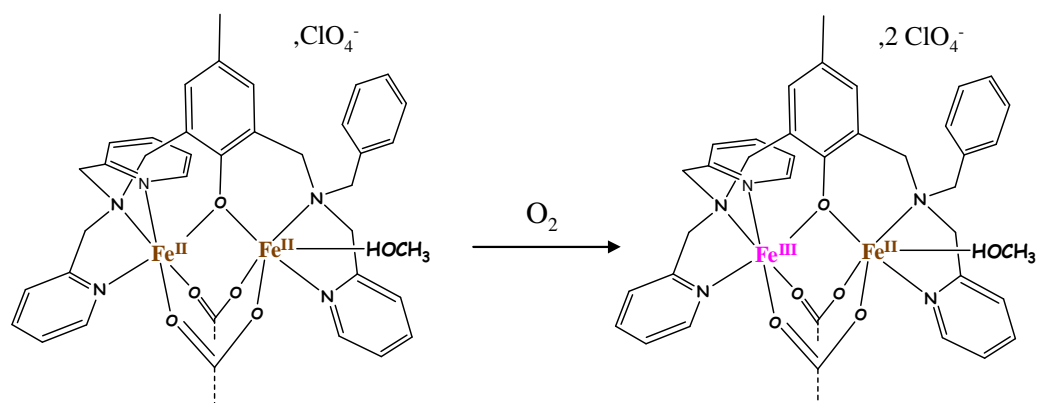


Figure 80 : synthèse des complexes à valences mixtes ⁴.

C'est seulement dans le mode d'isolement que les synthèses diffèrent. Le complexe à branche benzyle est cristallisé dans un mélange de méthanol et d'acétonitrile alors que le complexe à branche 2,6-dichlorobenzyle est cristallisé dans le méthanol.

III. Synthèse de l'oxydant 2-(*tert*-butylsulfonyl)(*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArINTs)

Le (*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (PhINTs) ⁵ est l'un des oxydants utilisés pour les réactions de transfert d'amines fonctionnalisées par analogie à PhIO pour les réactions de transfert d'oxygène. Il est généralement utilisé sous forme solide en phase hétérogène du fait de sa solubilité médiocre dans les solvants organiques. Pour pouvoir travailler en phase homogène avec des quantités connues de réactifs en solution, nous avons utilisé un dérivé substitué de PhINTs dont la solubilité est supérieure, ArINTs (Figure 81).

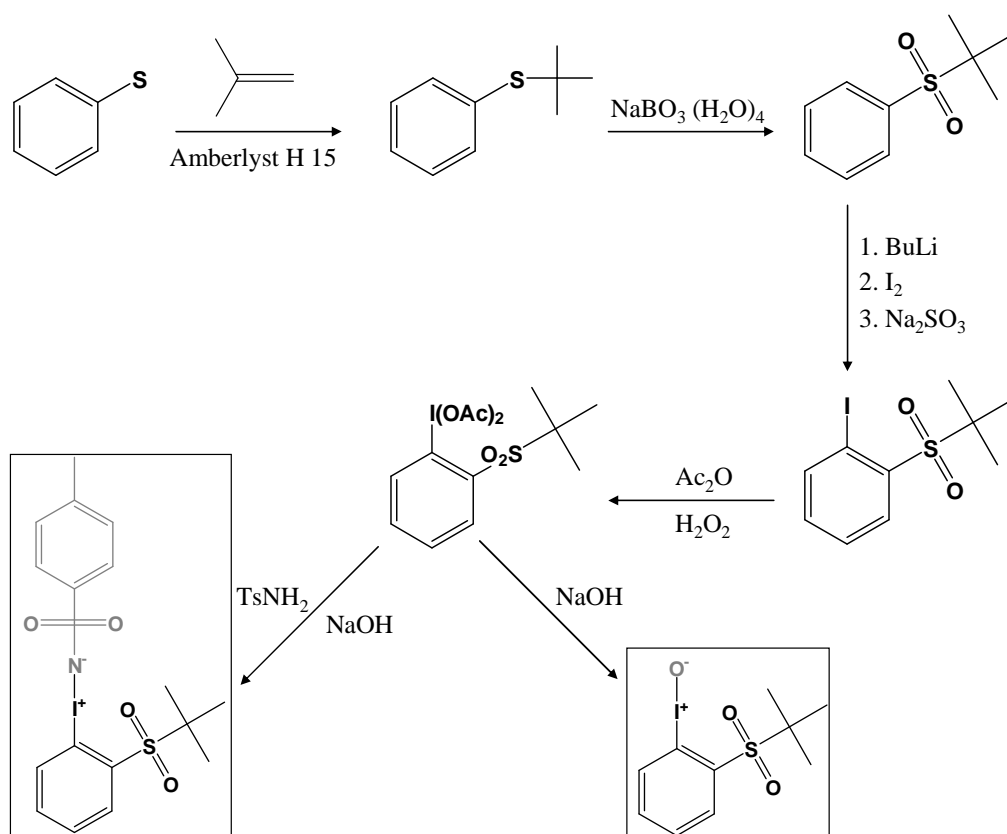


Figure 81 : synthèses d'ArINTs (carré gauche) et d'ArIO (carré droit).

Cet imino-iodosylarène est synthétisé en cinq étapes ⁶ selon la méthode décrite par Protasiewicz. La première étape de cette synthèse est réalisée par l'attaque du thiophénolate sur l'*iso*-butène en milieu acide (amberlyst H15). Le *tertio*-butyl-phényl-sulfure obtenu subit une oxydation par le perborate de sodium *tétra*-hydraté dans l'acide acétique pour donner la sulfone correspondante. Cette dernière est alors iodée en position *ortho* après un arrachement d'un hydrogène par le butyl-lithium. Les deux dernières étapes sont ensuite classiques de la synthèse des imino-iodosylarènes. La formation du diacétoxy-iodobenzène par oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence d'anhydride acétique est cependant une étape très capricieuse. Le rendement et la reproductibilité de cette étape sont souvent aléatoires. De plus, elle peut conduire à la formation d'une espèce explosive (ArIO₂) en présence d'une source de chaleur. Enfin, le diacétoxy-iodobenzène est traité par une solution de soude en présence de *para*-toluène-sulfonamide pour former le composé souhaité.

IV. Particularités physico-chimiques des complexes à valence mixte

Dans cette partie, nous présentons les propriétés spectroscopiques des complexes à valence mixte synthétisés au laboratoire. Comme vous pourrez le constater, ces complexes montrent des disparités d'ordre structural (inversion de valence des ions métalliques, changement de substituants liés au métal) et conformationnel (changement de conformation du substituant lié au métal). Or, ces modifications proches des sites de complexation ont des influences profondes sur la structure électronique de chaque site métallique dont les variations sont détectables par différentes spectroscopies (Mössbauer, RMN, UV-visible) et par les techniques électrochimiques classiques.

A travers deux exemples (Figure 82), nous allons présenter la puissance de la caractérisation spectroscopique. Le premier exemple est celui du complexe (1a) à branche benzyle dans l'acétonitrile dont le site échangeable est occupé par une molécule d'acétonitrile⁷. En présence d'eau, la molécule d'acétonitrile liée au Fe^{II} est chassée au profit d'une molécule d'eau⁷ (complexe 1b).

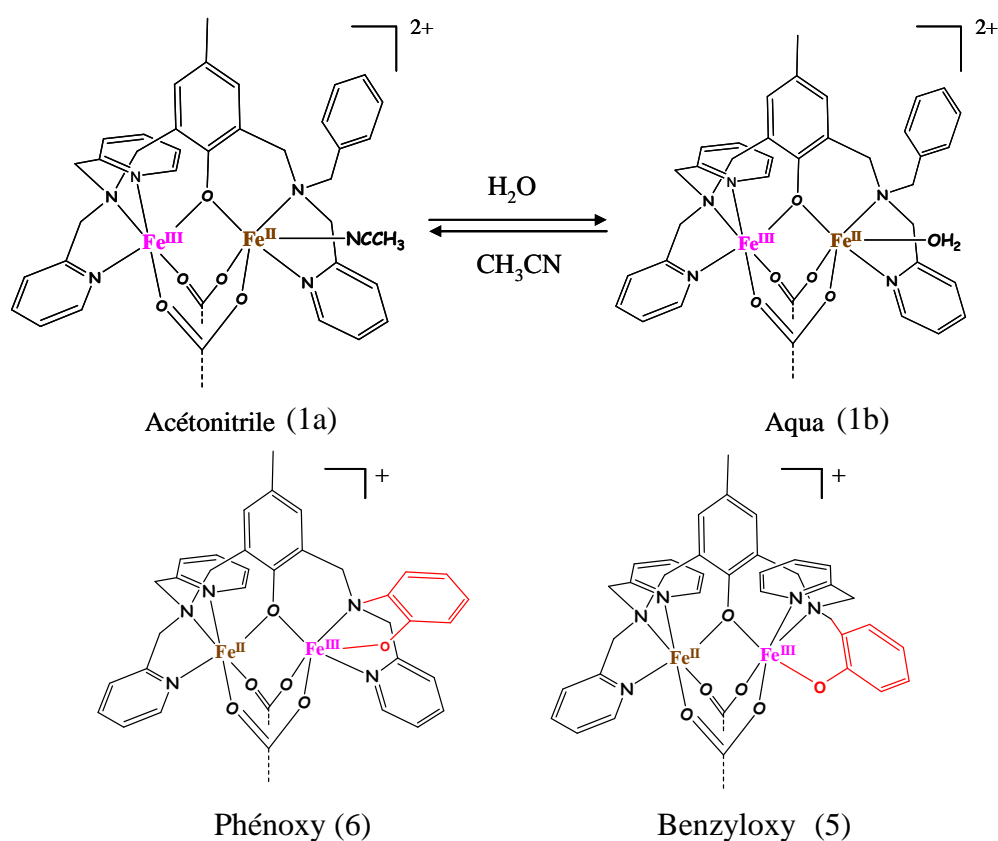


Figure 82 : représentation schématique des complexes étudiés 1(a,b), 5 et 6.

Le deuxième exemple est le complexe (6) phénoxy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-PhO})(\text{mpdp})](\text{BPh}_4)$ qui fut synthétisé pour mimer le site actif des enzymes phosphatases acides pourpres (enzymes PAP)² (Figures 82 et 83). Ce complexe à valence mixte possède un pont phénoxo entre les ions métalliques et un ligand phénolate lié à l'ion ferrique.

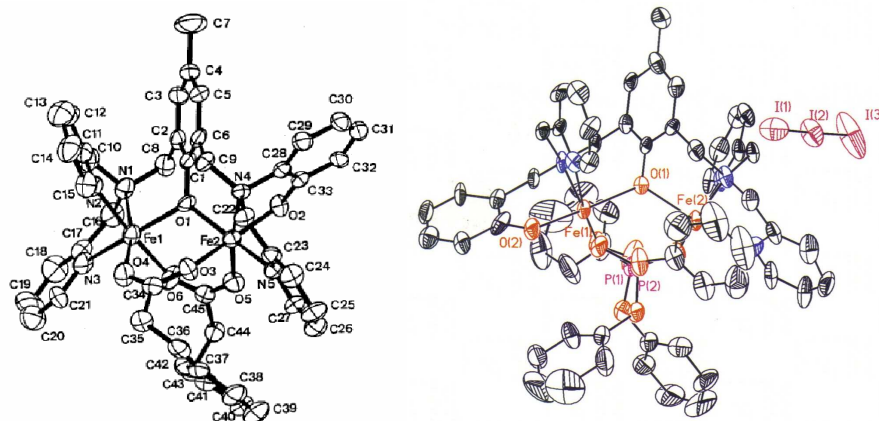


Figure 83 : structures cristallographiques des complexes (6) phénoxy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-PhO})(\text{mpdp})]^+$ (à gauche) et (5) benzyloxy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnO})(\text{dpp})_2](\text{I}_3)^-$ (à droite).

Les distances moyennes Fe-Ligand ainsi que les distances Fe-O_{phénoxo} indiquent que les valences des ions métalliques sont localisées avec l'ion Fe^{III} du côté de la branche phénolate et l'ion Fe^{II} du côté des deux pyridines. La structure cristallographique (illustrée Figure 83) révèle également que l'atome d'oxygène de la fonction phénolate est lié à l'ion ferrique en position *cis* par rapport à l'atome d'oxygène du pont phénoxo.

Ensuite, un complexe à valence mixte très proche du phénoxy fut synthétisé, le complexe (5) benzyloxy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnO})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)^-$ (Figure 83). Il diffère du précédent par un carbone supplémentaire au niveau de la branche modifiée reliant l'amine tripodale ce qui permet d'obtenir un fonction benzyloxy. Cette différence de longueur permet à l'atome d'oxygène de la fonction benzyloxy de se lier à l'ion ferrique en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo.

IV.A. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de sonder uniquement les ions fer et d'obtenir des informations sur la structure électronique des ions métalliques. Nous pouvons ainsi connaître leur état de spin et dans une certaine mesure la nature des atomes coordonnés au métal ainsi que leur position.

La Figure 84 représente les spectres Mössbauer des complexes (6) phénoxy et (5) benzyloxy à l'état $Fe^{II}Fe^{III}$ à 77 K². La localisation des valences est similaire dans les deux cas avec l'ion ferrique dans le site N_2O_3X et l'ion ferreux dans le site N_3O_3 (côté bis-picolylamine).

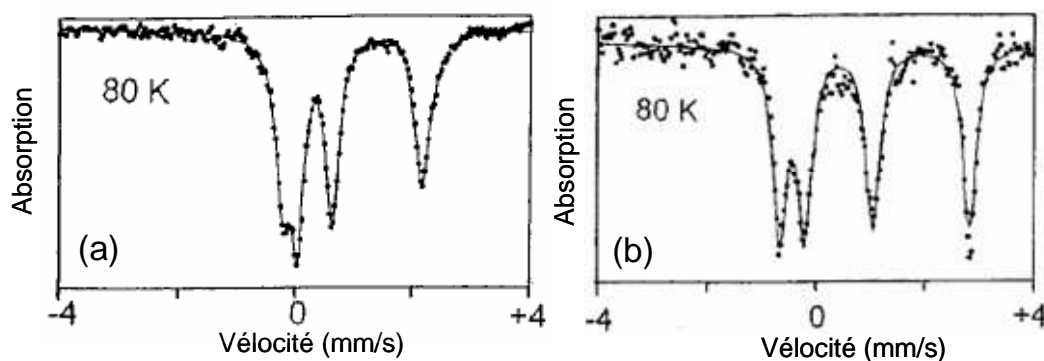


Figure 84 : spectres Mössbauer de poudre du complexe (6) phénoxy $[Fe^{II}Fe^{III}(L-PhO)(mpdp)](BPh_4)$ (a) et du complexe (5) benzyloxy $[Fe^{II}Fe^{III}(L-BnO)(mpdp)](ClO_4)$ (b) à 77 K².

On remarque que les spectres sont totalement différents. Pour le complexe (6) phénoxy, les paramètres ($\delta = 1,12$ mm/s, $\Delta E_Q = 2,38$ mm/s et $\delta = 0,49$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,59$ mm/s) sont typiques d'ions ferreux et ferrique haut spin. Par contre le complexe (5) benzyloxy se caractérise par des paramètres totalement différents ($\delta = 1,18$ mm/s, $\Delta E_Q = 3,36$ mm/s et $\delta = 0,55$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,22$ mm/s) en particulier pour l'ion ferrique très anisotrope dont l'éclatement quadrupolaire est extrêmement élevé. Ces paramètres se rapprochent de ceux du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(OH)(L-Bn)(mpdp)]^{2+}$ ($\delta = 0,56$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,51$ mm/s)⁷ et ils constituent la signature d'une coordination en *trans* d'un atome chargé par rapport à l'oxygène du pont phénoxo.

Cependant la spectroscopie Mössbauer se révèle encore plus fine puisque nous sommes capables de détecter le changement de ligand (CH_3CN ou H_2O) coordonné à l'ion ferreux pour le complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(LBn)(mpdp)](ClO_4)_2$. La Figure 85 représente le spectre de solution gelée à 80 K du complexe à branche benzyle dans l'acétonitrile puis en présence de 1500 équivalents d'eau⁷.

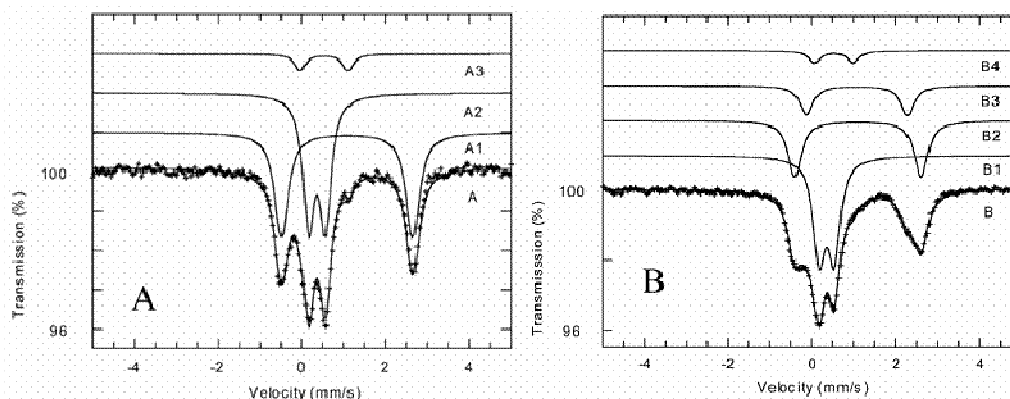


Figure 85 : spectres Mössbauer à 77 K de solutions gelées dans l'acétonitrile du complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(LBn)(mpdp)](ClO_4)_2$ en absence d'eau (A) et en présence de 1500 équivalent d'eau (B) ⁷.

Les paramètres Mössbauer sont représentés dans le tableau 86. Le spectre du complexe (1a) est déconvolué avec trois sites à fer dont un site Fe^{III} et Fe^{II} à égale proportion. En présence d'un large excès d'eau, on remarque un épaulement dans la zone des raies correspondant à l'ion ferreux. Ceci indique qu'il y a deux sites métalliques Fe^{II} soit deux complexes à valence mixte. La déconvolution en imposant les paramètres de l'espèce initiale (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(LBn)(mpdp)](ClO_4)_2$ dans l'acétonitrile avec deux sites métalliques (Fe^{III}, Fe^{II}) s'avère de bonne qualité. Une différence significative est enregistrée au niveau des paramètres de l'ion ferreux, par contre il n'y a quasiment aucun changement au niveau du site Fe^{III} . Ceci indique qu'il y a eu une modification du complexe au niveau du site de complexation Fe^{II} . Comme cet ion métallique possède un site échangeable de coordination, l'ajout d'eau permet à une molécule d'eau de se coordonner à la place de la molécule d'acétonitrile initiale.

Ligand	Complexe	Site N_3O_3		Site N_2O_3X	
		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
Phénoxy	$Fe^{II}Fe^{III}(O_{cis})$	1,12	2,38	0,49	0,59
Benzyloxy	$Fe^{II}Fe^{III}(O_{trans})$	1,18	3,36	0,55	1,22
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)^{\#}$	0,48	0,33	1,20	2,66
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)$	0,47	0,36	1,20	2,41
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)$	0,47	0,39	1,19	3,14

Figure 86 : tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer des complexes étudiés⁷ (1a et 1b) ([#] à l'état solide).

La spectroscopie Mössbauer est donc un formidable outil pour détecter les variations autour des sites de complexation cependant d'autres spectroscopies et techniques permettent également d'obtenir des informations structurales des complexes de cette famille.

IV.B. Spectroscopie RMN ^1H

La spectroscopie RMN des complexes paramagnétiques dinucléaires à fer n'est pas triviale. L'ion Fe^{III} à haut spin est isotrope au premier ordre en raison du spin élevé et induit un très fort déplacement chimique des protons proches de lui. L'ion ferreux, quant à lui, produit également un fort déplacement chimique mais de moindre importance par rapport à son homologue oxydé à un électron. Les combinaisons $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ n'auront donc pas les mêmes signatures spectrales.

En effet, si les deux fers sont sous la forme ferrique, le spectre RMN ^1H est inexploitable. Les protons situés à proximités des deux ions ferriques relaxent trop lentement et possèdent des temps de relaxation T_2 longs conduisant à la formation d'un massif de pics particulièrement large avec une gamme spectrale étendue sur environ 150 ppm (Figure 87). Il n'y a aucune possibilité de différencier par spectroscopie RMN deux complexes à l'état bis- Fe^{III} . Au regard du spectre, on peut seulement en déduire le degré d'oxydation des ions métalliques.

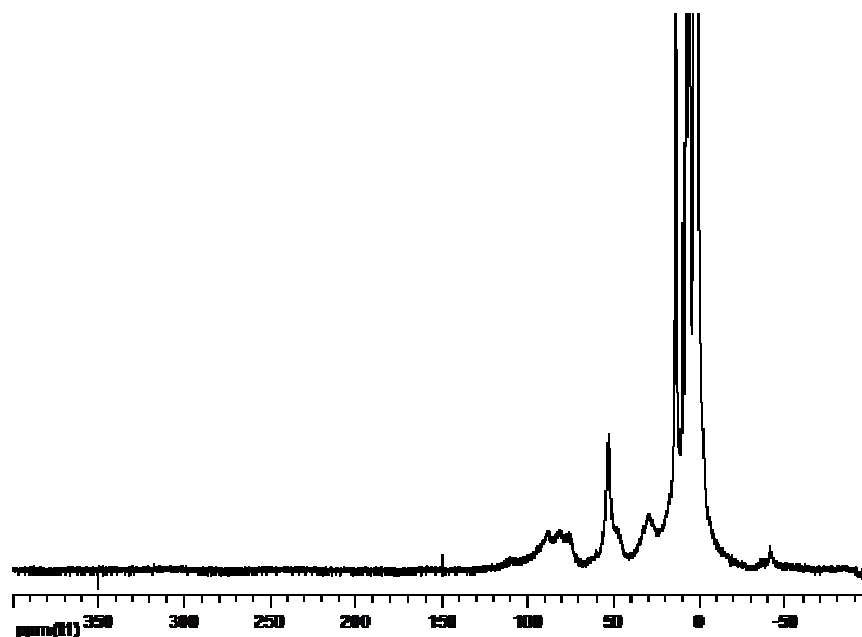


Figure 87 : spectre RMN du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{LBn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)^{2+}$ dans CD_3CN .

En revanche, pour les complexes à valence mixte de cette famille, le spectre RMN se caractérise par une gamme spectrale très étendue (environ 600 ppm). Les signaux observés sont fins, intenses et il est possible de distinguer deux complexes à valences mixtes. Dans l'exemple (Figure 88), le spectre RMN est celui du complexe à branche dichlorobenzyle avec l'ion ferrique du côté des deux pyridines et l'ion ferreux du côté de la branche amenant la dissymétrie.

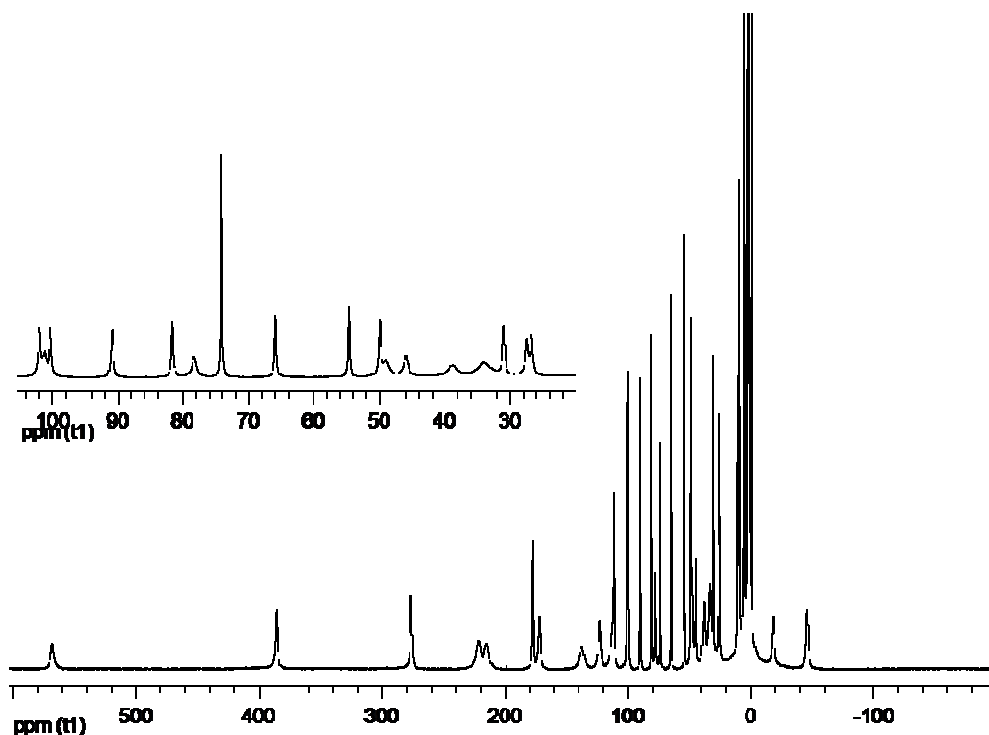


Figure 88 : spectre RMN du complexe $[Fe^{III}Fe^{II}(CH_3CN)(LBnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$ dans CD_3CN .

Les protons résonnant dans la région à bas champs (entre 200 ppm et 600 ppm) sont ceux proches de l'ion ferrique qui par sa densité de spin délocalise plus fortement les protons voisins que ne le fait l'ion ferreux. Les protons *ortho*-pyridiniques proches du Fe^{III} résonnent vers 220 ppm et sont caractérisés par deux signaux larges. Le proton *ortho*-pyridinique proche du Fe^{II} résonne quant à lui vers 170 ppm.

Il est également possible de différencier le ligand lié à l'ion ferreux comme dans le cas étudié en spectroscopie Mössbauer. La Figure 89 représente les spectres des complexes (1a) acétonitrile et (1b) aqua⁷. Les spectres RMN présentent de nombreuses similarités cependant les déplacements chimiques de certains protons diffèrent.

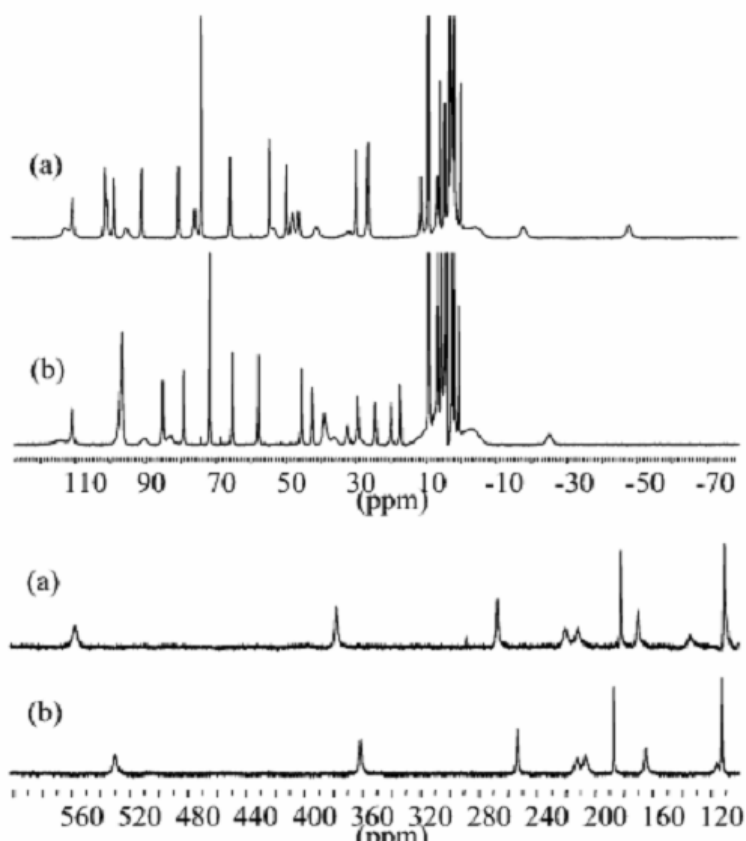


Figure 89 : spectres RMN des complexes (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(CH_3CN)(LBn)(mpdp)](ClO_4)_2$ (en haut) et (1b) $[Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)(LBn)(mpdp)](ClO_4)_2$ (en bas) dans CD_3CN ; zoom entre 100 et 600 ppm.⁷

On remarque que le changement de ligand au niveau du site de coordination de l'ion Fe^{II} a des répercussions sur l'ensemble de la gamme spectrale même dans la partie des protons proches de l'ion ferrique (entre 200 ppm et 600 pmm).

De plus, il est également possible de distinguer deux complexes à valence mixte avec les valences inversées, les complexes (6) phénoxy et (5) benzyloxy² (Figure 90).

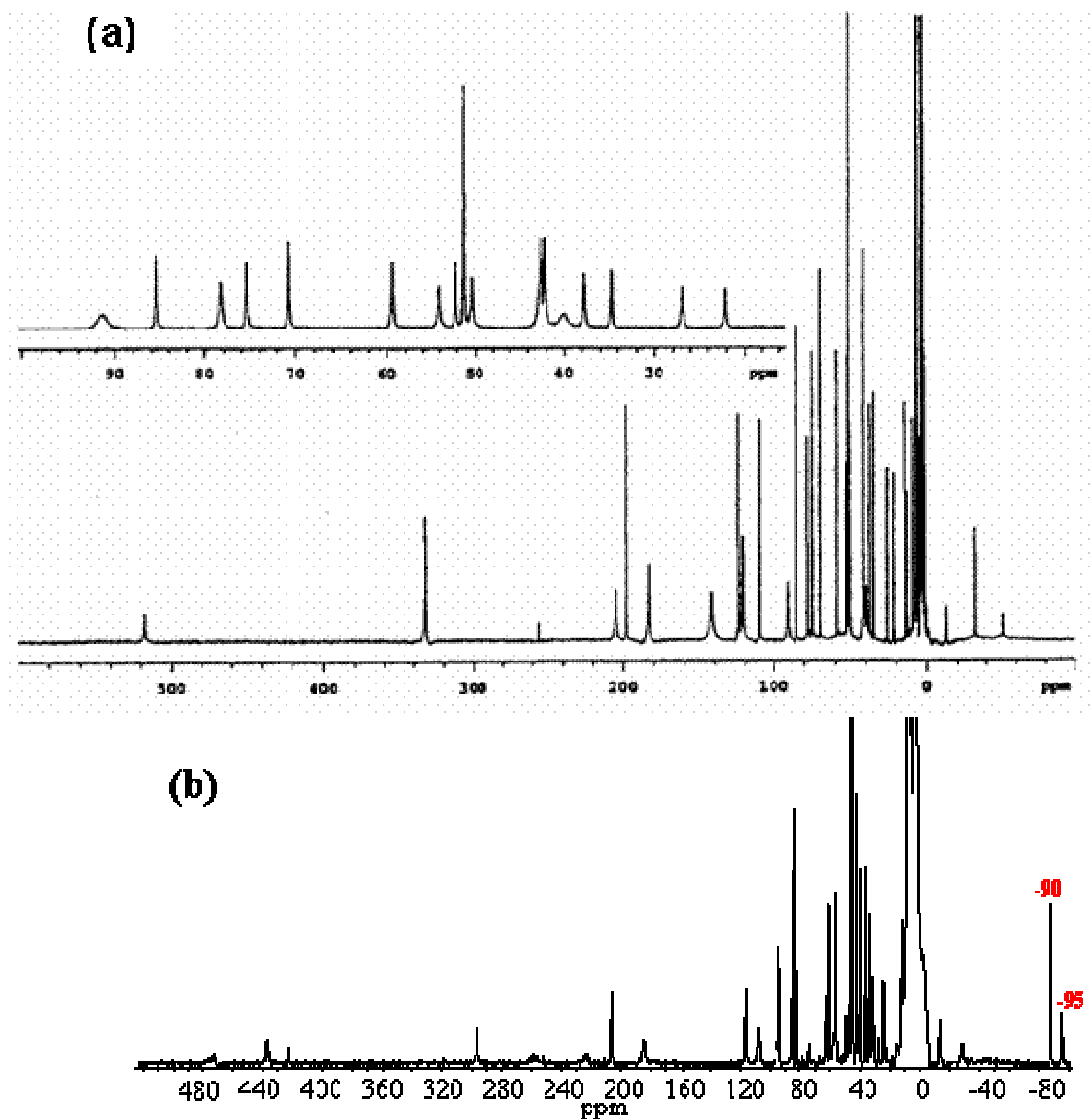


Figure 90 : (a) spectre RMN du complexe (6) phénoxy $[Fe^{II}Fe^{III}(L-PhO)(mpdp)](BPh_4)$; (b) spectre RMN du complexe (5) benzyloxy $[Fe^{II}Fe^{III}(L-BnO)(mpdp)](ClO_4)$; (dans CD_3CN)².

Ces spectres présentent une large gamme spectrale. Cependant le spectre du complexe benzyloxy se différencie de l'autre dans la partie négative du spectre. Dans le cas du complexe (6) phénoxy, aucun signal n'est détecté au-delà de -50 ppm alors que, dans le complexe (5) benzyloxy, deux protons résonnent à -90 et -95 ppm. Ces signaux sont attribués aux protons situés en *ortho* et *para* de la fonction phénolate. Ils traduisent la forte délocalisation de la densité de spin de l'ion Fe^{III} sur le cycle phénolique terminal et donc la forte covalence de la liaison Fe-O (phénolate terminal).

IV.C. Electrochimie

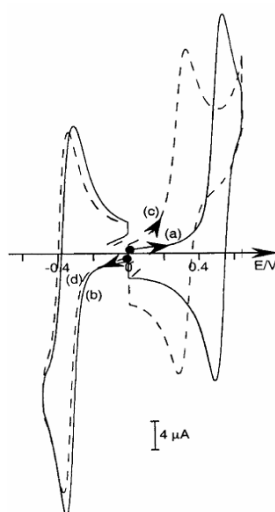


Figure 91 : courbes de voltamétrie cyclique du complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(LBn)(mpdp)]^{2+}$ dans l'acétonitrile en l'absence (a,b) et en présence (c,d) de 1500 équivalents d'eau (0,1 M TBAP et électrode de référence Ag/10mM Ag^+).⁷

Tout d'abord, le cas de l'échange de ligand acétonitrile / aqua du complexe à branche benzyle est observé par électrochimie dans l'acétonitrile ⁷. Les courbes de voltamétrie cyclique (Figure 91) montrent des transferts monoélectroniques réversibles et une diminution du potentiel redox $Fe^{III}Fe^{III} / Fe^{III}Fe^{II}$ en présence d'eau. En effet, plus on ajoute d'eau, plus le potentiel diminue pour arriver à une valeur de 0,86 V qui correspond au potentiel du couple $Fe^{III}Fe^{III}(OH_2) / Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)$ (valeur initiale $E_{(Fe^{III}Fe^{III}(NCCH_3)/Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3))} = 1,08$ V). En ce qui concerne les valeurs des potentiels de réduction, ils sont voisins : $E_{1/2}^{red} = 0,18 - 0,20$ V (H_2O vs CH_3CN). Les deux complexes présentent donc un domaine de stabilité à l'état valence mixte totalement différent (0,68 V et 0,88 V ; H_2O vs CH_3CN). Le tableau Figure 92 récapitule la caractérisation électrochimique des complexes (1a) et (1b).

Ligand	Complexe	$E_{1/2}^{ox}$ (V_{NHE})	$E_{1/2}^{red}$ (V_{NHE})	ΔE (V) ($E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$)
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)$	0,86	0,18	0,68
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)$	1,08	0,20	0,88

Figure 92: tableau des données électrochimiques des complexes acétonitrile et aqua à branche benzyle [couple de référence $Ag/Ag^+(NO_3^-)$ à 10^{-2} mole/L].⁷

La Figure 93 représente le double schéma carré de l'étude électrochimique du complexe « benzyle » dans l'acétonitrile en présence ou non d'eau.

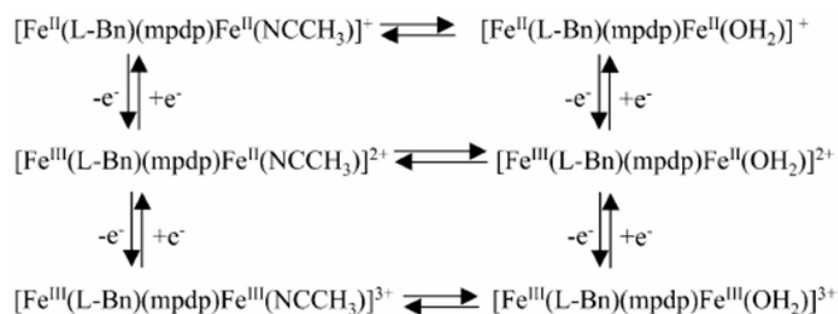


Figure 93 : schéma carré de l'échange de ligands observé⁷.

Une électrolyse oxydante exhaustive à 0,80 V du complexe (1b) aqua à branche benzyle $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{LBn})(\text{mpdp})]^{2+}$ est réalisée, nécessitant une mole d'électron/mole pour former le complexe à l'état bis- Fe^{III} . On observe ensuite sur le cyclovoltamogramme enregistré (Figure 94) un nouveau potentiel d'oxydation du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ enregistré à 0,35 V. Il s'agit en fait du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}) / \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})$ qui résulte de la déprotonation spontanée du ligand aqua⁷.

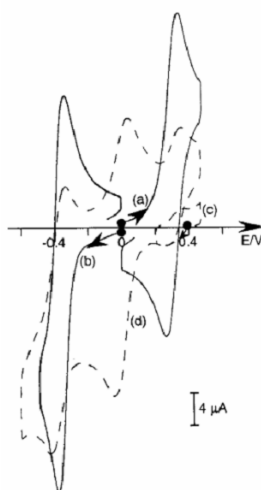


Figure 94 : Courbes de voltamétrie cyclique du complexe (1a) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NCCH}_3)(\text{LBn})(\text{mpdp})]^{2+}$ dans l'acétonitrile en présence de 7% d'eau avant (a,b) et après (c,d) l'électrolyse oxydante (0,1 M TBAP et électrode de référence $\text{Ag}/10\text{mM Ag}^+$).⁷

Le voltamogramme ci-dessus est représenté par le schéma carré (Figure 95). En attendant suffisamment longtemps à l'état oxydé bis- Fe^{III} , le complexe aqua se déprotonate au

profit du complexe bis-Fe^{III}-(OH)⁷. Lors de la réduction à un électron, ce dernier se reprotonne pour donner le complexe Fe^{III}Fe^{II}-(OH₂).

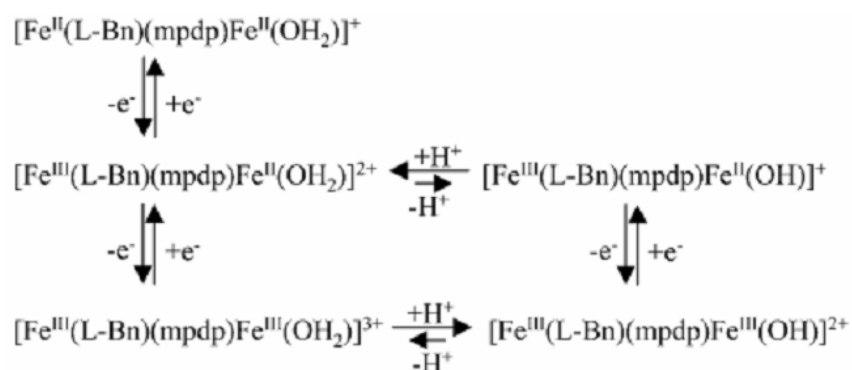


Figure 95 : schéma carré suite à l'électrolyse oxydante du complexe aqua à branche benzyle.⁷

En ce qui concerne les complexes à valence mixtes (6) phénoxy et (5) benzyloxy², les valeurs des potentiels d'oxydation (Fe^{III}Fe^{III}/ Fe^{III}Fe^{II}) sont très proches (vers 0.63 V/ENH). En revanche, les potentiels de réduction (Fe^{III}Fe^{II}/ Fe^{II}Fe^{II}) diffèrent (-0,35 V/ENH vs -0,25 V/ENH, phénoxy vs benzyloxy) impliquant des domaines de stabilité différents pour les espèces à valence mixte ($\Delta E = 0,63 \text{ V}$ vs $\Delta E = 0,87 \text{ V}$, phénoxy vs benzyloxy).

IV.D. Spectroscopie UV-visible

En spectroscopie d'absorption électronique, chaque spectre des complexes [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ et [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂ présente :

- une bande de transfert de charge phénolate-Fe^{III} [à 578 nm ($\epsilon = 1200 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et à 580 nm ($\epsilon = 1012 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)],
- une bande d'intervallence [à 1288 nm ($\epsilon = 160 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et à 1280 nm ($\epsilon = 140 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) respectivement attribuées aux complexes à branche benzyle et 2,6-dichlorobenzyle].

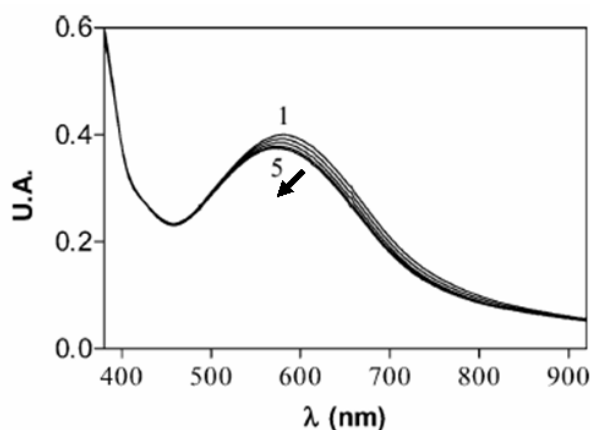


Figure 96 : spectres UV-visible du complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(L-Bn)(mpdp)]^{2+}$ dans l'acétonitrile (1) et après les additions successives de 400, 800, 1200, 1600 (5) équivalents d'eau.⁷

Le changement de ligand acétonitrile / aqua peut-être également détecté par spectroscopie UV-visible (Figure 96). Le spectre du complexe acétonitrile présente un maximum d'absorption à 578 nm alors que celui du complexe aqua se situe à 569 nm. Un déplacement de 9 nm est donc observé vers les hautes énergies⁷. Le changement est rapide mais très faible.

IV.E. Conclusion

En résumé, nous sommes en mesure grâce aux spectroscopies Mössbauer, RMN 1H , UV-visible et l'électrochimie de connaître le degré d'oxydation des fers dans le complexe, et dans le cas de complexes à valence mixte, la position des fers au sein du ligand. Si le cas se présente, nous sommes également capable de déterminer la position d'un substituant riche en électrons lié au Fe^{III} (soit en *trans*, soit en *cis* du pont phénoxo). En fin, le changement de ligand au niveau du site échangeable sur l'ion Fe^{II} est détectable.

En l'absence de structure cristallographique, nous avons donc les moyens d'obtenir, par comparaison, de nombreuses informations structurales sur les complexes à valences mixtes de cette famille de composés.

Références :

- (1) Kanda, W.; Moneta, W.; Bardet, M.; Bernard, E.; Debaecker, N.; Laugier, J.; Bousseksou, A.; Chardon-Noblat, S.; Latour, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 588.
- (2) Lambert, E.; Chabut, B.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Chottard, G.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; Laugier, J.; Bardet, M.; Latour, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9424.
- (3) Beer, R. H.; Tolman, W. B.; Bott, S. G.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4557.
- (4) Avenier, F. *Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble 1* **2005**.
- (5) Södergren, M. J.; Alonso, D. A.; Bedekar, A. V.; Andersson, P. G. *Tetrahedron lett.* **1997**, 38, 6897.
- (6) Macikenas, D.; Skrzypczak-Jankun, E.; Protasiewicz, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7164.
- (7) Chardon-Noblat, S.; Horner, O.; Chabut, B.; Avenier, F.; Debaecker, N.; Jones, P.; Pecaut, J.; Dubois, L.; Jeandey, C.; Oddou, J.-L.; Deronzier, A.; Latour, J.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1638.

Chapitre III :

Amination aromatique intramoléculaire

I. Présentation de la réaction d'amination

Mes prédécesseurs se sont intéressés dans un premier temps aux réactions de transferts d'oxygène avec les complexes à valences mixtes synthétisés au laboratoire ¹. Par réaction avec ArIO (Figure 97), ils ont mis en évidence des transferts d'oxygène sur des substrats internes aromatiques ² et aliphatiques ³ ou des substrats externes (cyclohexane, oléfines, thioéthers) suivant les complexes utilisés (Figure 98).

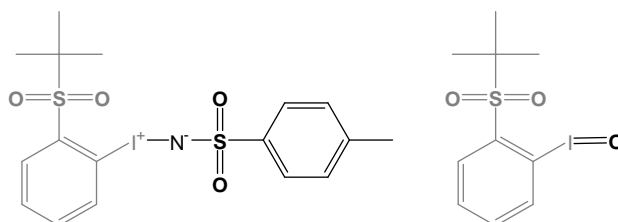


Figure 97 : représentation schématique du donneur d'amine ArINTs et du donneur d'oxygène ArIO.

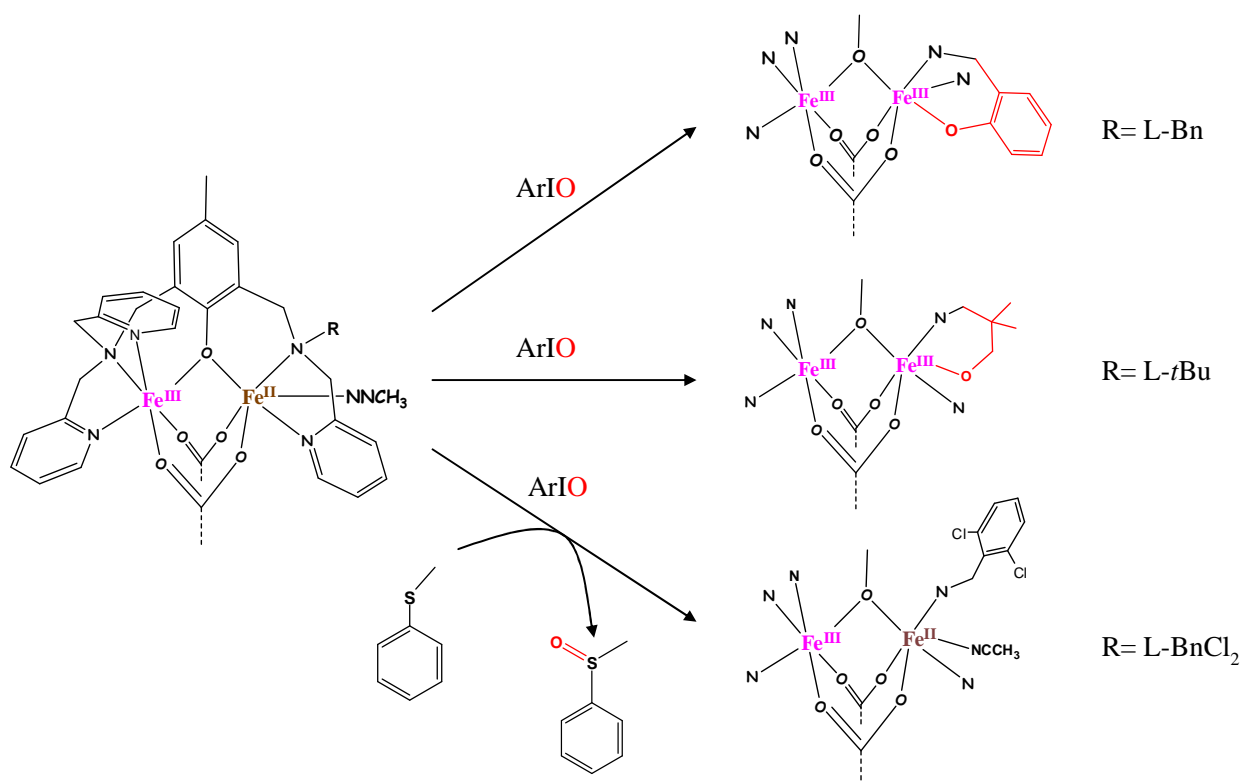


Figure 98 : réactions de transfert d'oxygène à partir des complexes à valences mixtes avec un excès d'oxydant ArIO ^{3,2}.

Fort de leur succès, ils se sont attaqués aux réactions de transfert d'amine. Pour cela, ils ont utilisé un analogue d'ArIO, le 2-(tertio-butyl-sulfonyl)(para-toluène-sulfonylimino-

iodo)benzène soit ArINTs (Figure 97). La réaction du complexe à branche benzyle avec 1,5 équivalent d'ArINTs dans l'acétonitrile conduit à la formation du complexe mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ (Figure 99). Il s'agit d'une insertion du groupement tosylamine dans une des liaisons *ortho* du groupe benzyle, analogue à la réaction de transfert d'oxygène.

En travaillant avec un excès d'oxydant (2 à 3 équivalents d'ArINTs), une seconde espèce est formée à l'état minoritaire. Intrigué par ce nouveau produit, nous avons cherché à déterminer sa nature.

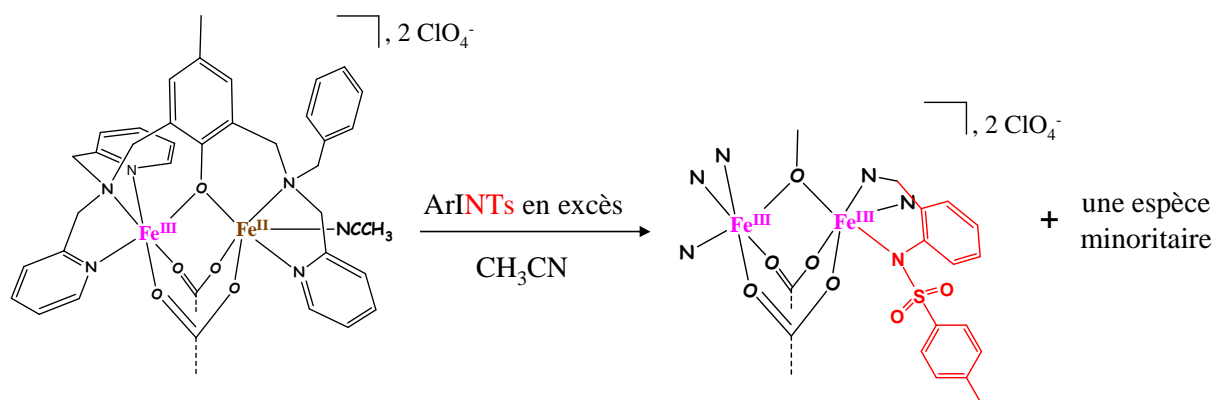


Figure 99 : réaction d'amination intramoléculaire du complexe à branche benzyle avec un excès d'oxydant.

Dans un premier temps, nous allons brièvement présenter la caractérisation du complexe mono-aminé puis nous chercherons à caractériser la deuxième espèce formée.

II. Caractérisation des produits de la réaction

II.A. Caractérisation du produit mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

La majorité de l'étude physico-chimique du complexe mono-aminé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-Bn}(\text{NTs}))(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avait déjà été réalisée au laboratoire par Frédéric Avenier¹. Seule sa caractérisation par électrochimie manquait jusque là. De plus, le spectre Mössbauer et les mesures d'aimantation de ce complexe révélaient la présence d'impuretés en quantité non négligeable, nous avons donc entrepris de compléter sa caractérisation.

II.A.1. Structure cristallographique par diffraction des RX

La structure cristallographique du complexe montre que le groupe tosylamine est bien transféré en position *ortho* du groupe benzyle et qu'il est coordonné au fer (Figure 100).

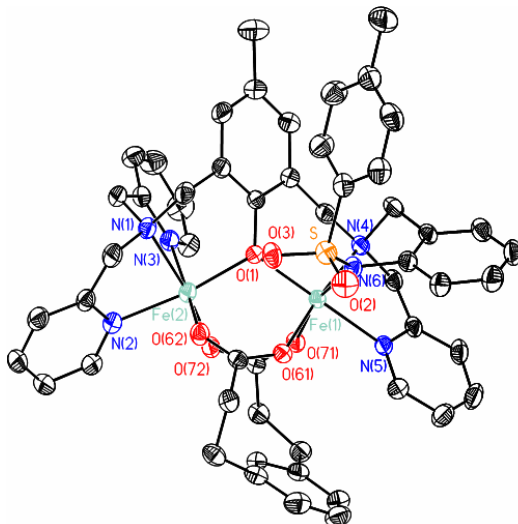


Figure 100 : structure cristallographique du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}^{2+}$ obtenue par diffraction des rayons X.

La moyenne des distances métal-ligands voisine de 2,07 Å indique que les ions fer sont sous la forme ferrique haut spin. De plus, deux contre-anions perchorate par molécule de complexe sont révélés ce qui implique que le ligand modifié possède deux charges négatives. Le groupe tosylamine transféré est donc déprotonné, par conséquent, il s'agit d'un anilate. La courte distance Fe-N correspondante (2,016 Å) confirme cette description.

Enfin, l'azote de la fonction anilate est coordonné au fer en position *cis* par rapport à l'oxygène du phénolate pontant. Par contre, dans le cas des complexes de la même famille qui possèdent un groupe *ortho*-hydroxybenzyle à la place du tosylanilate, les structures cristallographiques mettent en évidence que le phénolate terminal est coordonné en *trans* par rapport au phénolate pontant. Cette différence structurale (*trans* ou *cis*) a des répercussions sur la densité de spin de l'ion ferrique concerné et nous pourrions constater les fortes disparités pour les paramètres de certaines spectroscopies utilisées. Cette coordination est probablement imposée par l'encombrement stérique ou par l'hybridation particulière de l'azote du groupe tosylamide.

II.A.2. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les paramètres Mössbauer sont enregistrés à l'état solide à 77 K sans application de champ magnétique extérieur (Figure 101). En travaillant en quantité suffisante, l'abondance naturelle du ^{57}Fe est suffisante pour obtenir un signal.

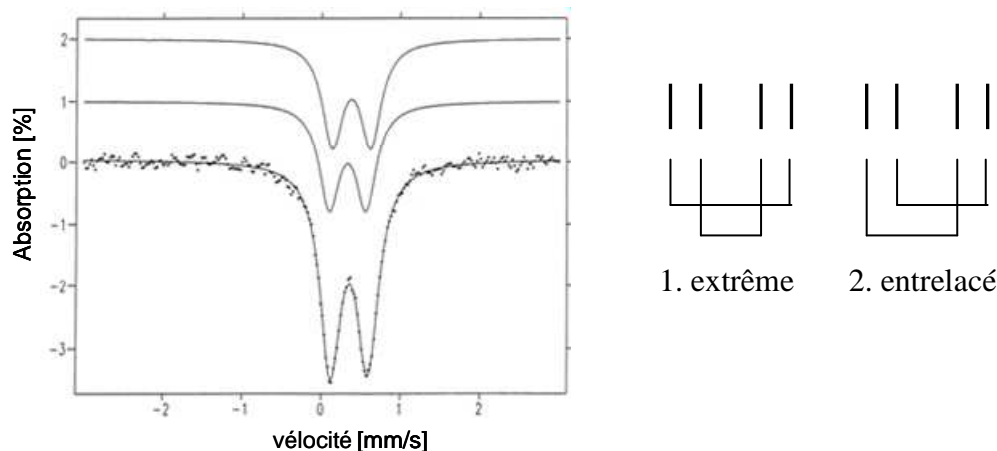


Figure 101 : spectre Mössbauer du composé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ en poudre à 77 K déconvolué suivant le cas entrelacé.

Les paramètres Mössbauer confirment les valences des ions métalliques déduites de l'étude de la structure cristallographique. Les deux doublets sont cependant très proches, il est donc impossible d'attribuer avec certitude une raie avec une autre car elles sont en égales proportions avec des largeurs similaires. Nous pouvons ainsi obtenir deux jeux de paramètres qui sont ceux représentés dans le tableau (Figure 102), en admettant dans un cas, un doublet composé des raies situées aux extrémités du spectre ou dans un autre cas les doublets composés d'une raie « extrême » et d'une raie « interne ».

$\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3\text{O}_3$		$\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_4\text{O}_2$	
	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)
1. cas extrême	0,45	0,46	0,43	0,53
2. cas entrelacé (raisonnable)	0,43	0,46	0,48	0,48

Figure 102 : tableau des paramètres Mössbauer du composé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$.

Les paramètres de l'ion Fe^{III} situé du côté de la branche bis-picolylamine sont voisins de ceux obtenus pour l'ion Fe^{III} dans le complexe à branche benzyle. Apparemment, ce site est peu sensible aux variations effectuées sur l'autre fer du complexe.

L'autre site métallique subit une forte variation car le fer change de valence et devient Fe^{III} . La présence de la charge négative supplémentaire apportée par le groupe sTN^- -Ph perturbe peu les paramètres Mössbauer car du fait de sa localisation en *cis* du pont phénoxo⁴, elle ne crée qu'une faible anisotropie sur le fer. Cette faible distorsion géométrique induite est due à un recouvrement orbitalaire moins important entre le métal et l'atome lié. En effet, si l'atome porteur de la charge négative était positionné en *trans* du pont phénoxo, les charges négatives ($\text{O}^-_{\text{phénolate}}$ et N^-_{Ts}) créeraient un phénomène « push-pull » impliquant une forte distorsion / une forte anisotropie autour de l'ion métallique. Les paramètres Mössbauer seraient dans ce cas très différents en particulier pour l'écart quadrupolaire qui est un paramètre sensible aux perturbations géométriques autour de l'ion métallique.

II.A.3. Caractérisation par électrochimie

L'étude électrochimique est réalisée avec ($0,1 \text{ M TBA}^+, \text{BF}_4^-$) comme électrolyte à $0,1 \text{ mole/L}$ et le couple $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ sert de référence. Le complexe est ainsi étudié avec les techniques électrochimiques suivantes : la voltamétrie cyclique, la voltampérométrie et l'électrolyse exhaustive couplée à la coulométrie.

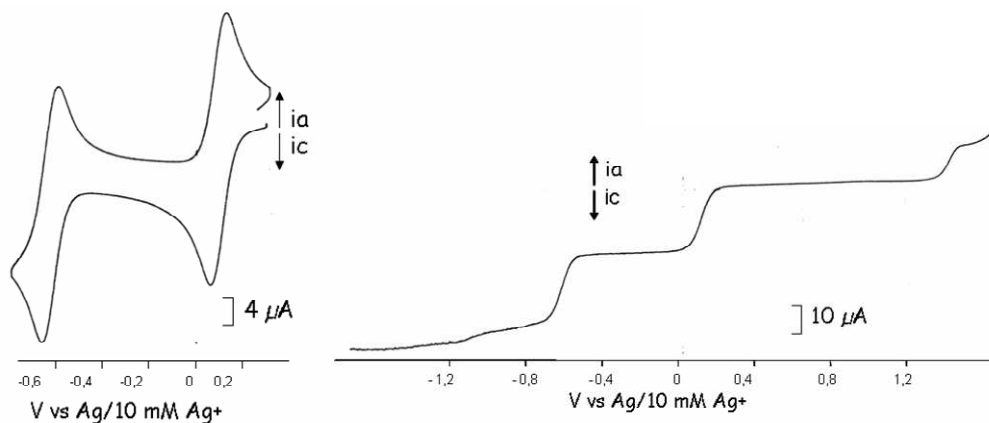


Figure 103 : voltamogramme (100 mV/s) et courbe d'ampérométrie (10 mV/s) du composé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile avec comme électrolyte ($\text{TBA}^+, \text{BF}_4^-$) à $0,1 \text{ M}$.

Le voltamogramme (Figure 103) montre deux transferts mono-électroniques réversibles observés à $-0,63 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$) et à $0,10 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) respectivement attribués aux couples $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$. L'écart entre les deux potentiels est $\Delta E = 730 \text{ mV}$. De plus, la valeur faible du potentiel d'oxydation du couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$

est voisine de celle enregistrée pour le même couple du complexe à branche « phénolate » ($E_{ox} = 0,08$ V). Ceci montre que le ligand tosylamide est électroniquement très proche du ligand phénolate ⁴.

II.A.4. Caractérisation par mesure de susceptibilité magnétique

L'étude des propriétés magnétiques a été réalisée sur le complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ à l'état solide. Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID entre 4 et 300 K à quatre champs (0,5 T, 1 T, 1,5 T, 5 T). Les résultats présentés sur la Figure 104 montrent qu'à l'état fondamental, la valeur de χ_M^*T est proche de zéro, puis augmente de façon assez régulière pour tendre vers un plateau.

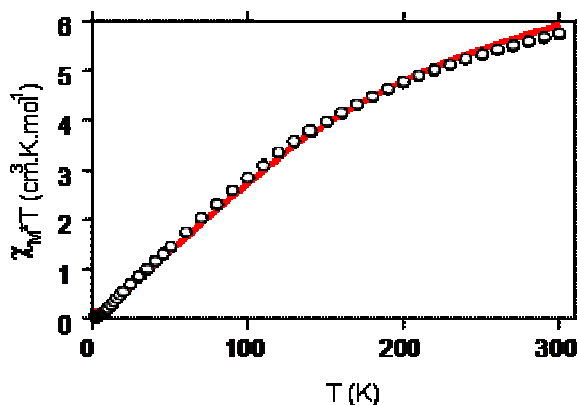


Figure 104 : mesures d'aimantation du composé $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$.

Cette allure est caractéristique d'un système composé de deux ions Fe^{III} haut spin ($S=5/2$) couplés de façon antiferromagnétique. Les données expérimentales sont simulées à partir de l'équation de Van Vleck appliquée à deux spins $5/2$ en interaction. Une excellente simulation est obtenue ($r^2 = 0,9993$) et montre une valeur d'interaction d'échange $J = -11(1)$ cm^{-1} avec l'hamiltonien d'échange $H = -2J(S_1S_2)$. La simulation indique un pourcentage d'impureté $i = 0,018$ (1). Le paramagnétisme indépendant de la température est fixé à $TIP(\text{fixé}) = 1.10^{-4} cm^3.mol^{-1}$.

Ces résultats confirment donc que le produit à l'état solide possède un spin fondamental $S=0$ résultant du couplage antiferromagnétique entre deux ions Fe^{III} haut spin ($S = 5/2$).

II.A.5. Caractérisation par spectroscopie RMN

L'étude par spectroscopie RMN est réalisée dans l'acétonitrile deutéré à des concentrations environ 20 fois supérieures à la concentration de la réaction. Nous sommes donc obligés de réaliser les spectres à partir du complexe à l'état solide dissous à environ 40 mmole/L. Le spectre RMN ^1H du complexe présente un massif de pics très large entre 0 et 100 ppm caractéristique de composés à l'état bis- Fe^{III} de cette série de complexes à pont phénoxo. Après une réduction avec 1,5 équivalent de NaI, le spectre résultant (Figure 105) est cette fois-ci caractéristique des complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ de cette série. Les informations déduites de ce spectre sont intéressantes. Sans la structure cristallographique, il est possible de déterminer la position de chaque fer et d'avoir un indice sur la position *cis* ou *trans* de l'azote du groupe tosylanilate. En effet, le fait de ne pas retrouver vers 220 ppm les deux pics larges caractéristiques des protons *ortho*-pyridiniques coordonnés au Fe^{III} suggère que le Fe^{II} se trouve du côté de la branche bis(picolyamine) et donc le Fe^{III} du côté de la fonction anilate tosylée. Dans le cas du complexe avec un phénolate terminal, l'oxygène chargé est en position *trans* et les protons *ortho* et *para* de la fonction phénolate sont situés à -90 ppm⁴. Ils sont caractérisés par deux pics fins et intenses. Dans notre cas, on retrouve, dans la partie à bas champ, des pics similaires vers -30 ppm. Il pourrait s'agir des protons *ortho* et *para* du groupe phénylanilate, cependant, pour en être sûr, il faudrait réaliser l'attribution de l'ensemble du spectre RMN par une étude RMN 2D du complexe. La différence de déblindage pourrait indiquer la position de l'atome chargé par rapport à l'oxygène du phénolate pontant.

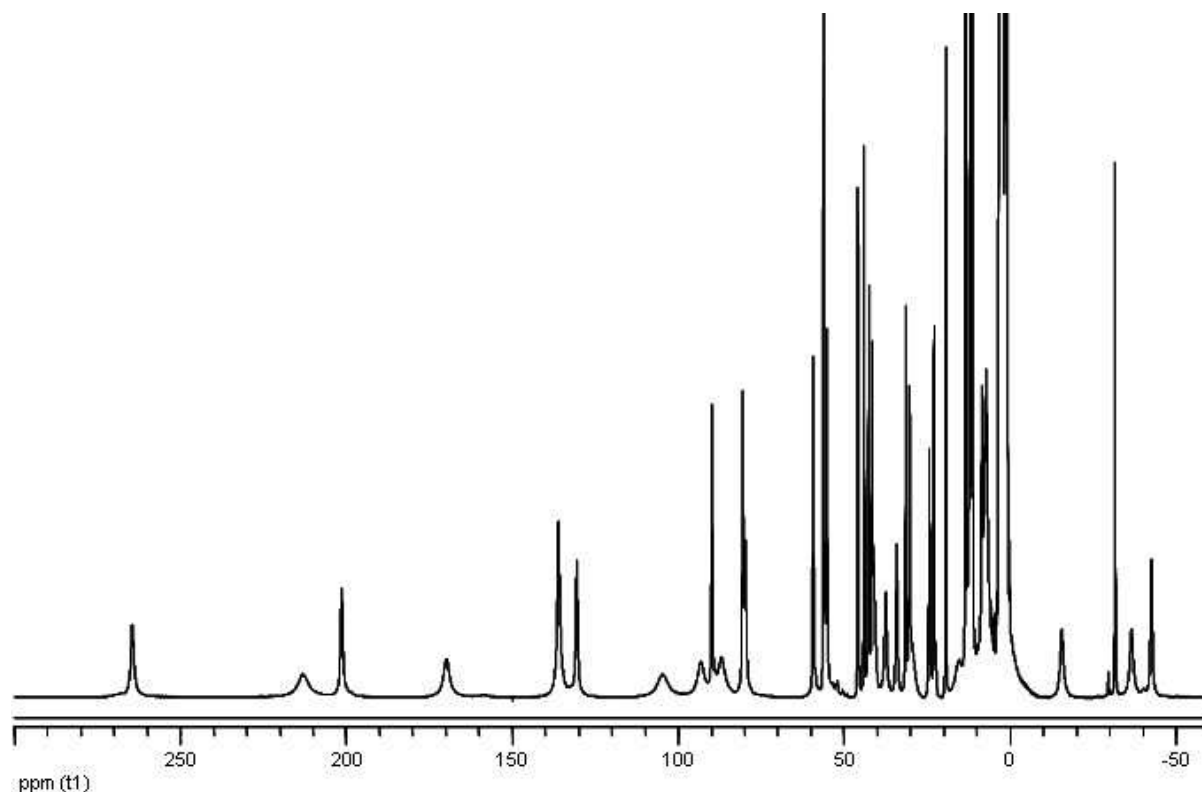


Figure 105 : extrait du spectre RMN ^1H du composé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ réduit à 1 électron par un ajout de 1,5 équivalent de NaI.

II.A.6. Caractérisation par spectrométrie de masse

En spectrométrie de masse (ESI-MS) en mode d'ionisation positif, deux monocations à $m/z = 1028$ et 1127 et un dication à $m/z = 514$ caractérisent le complexe mono-aminé à différents états de charge et d'oxydation. Les pics à $m/z = 514$ et 1127 correspondent respectivement aux complexes $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ et $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)^+$. Le pic à $m/z = 1028$ correspond au complexe réduit à un électron, $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)^+$ car en mode d'ionisation positif, il est possible de réduire certains composés à cause de la surtension impliquée.

Des études ont été réalisées pour déterminer la position de l'insertion du groupe tosylamine. Après un traitement à la soude, le ligand transformé est récupéré et analysé par spectrométrie de masse. Deux monocations à $m/z = 530$ et 699 sont obtenus correspondant respectivement au ligand H(L-Bn) et au ligand H(L-Bn) + 169 en masse.

Il est possible avec cet outil de sélectionner un monocation donc un produit par rapport à son poids moléculaire et de le fragmenter en lui impliquant une forte tension. Les fragments

chargés uniquement selon le mode d'ionisation sont détectés et appelés les ions fils. Ils permettent ainsi d'obtenir des renseignements sur la structure du composé initial. Après fragmentation du ligand à $m/z = 699$, deux ions fils à $m/z = 500$ et à $m/z = 332$ sont obtenus. Ce dernier correspond au ligand H(L-Bn) avec la perte de la branche N-benzyl-N-picolylamine indiquant que la branche bis-picolylamine reste inchangée. En revanche, le second ion fils voit sa masse augmentée de 169 suggérant que le groupe tosylamine est inséré dans une des liaisons du groupe benzyle.

II.A.7. Conclusion

Comme l'avait démontré F. Avenier, la réaction du complexe à branche benzyle avec ArINTs conduit à la formation du complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$. La structure cristallographique montre que le groupe tosylamine d'ArINTs a été transféré sur le ligand en position *ortho*-benzylique et que la fonction anilate est coordonnée au fer. L'ensemble des résultats spectroscopiques montre l'existence de deux ions Fe^{III} à haut spin couplés de manière antiferromagnétique.

II.B. Caractérisation du complexe bis-aminé $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

Après plusieurs études sur la réaction d'amination du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, nous avons obtenu à chaque tentative la présence minoritaire d'un autre complexe de type $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (à l'état de trace) en observant les spectres RMN ^1H après réduction par ajout d'iodure de sodium (NaI). Chaque réaction étudiée est réalisée avec un excès d'oxydant soit deux ou trois équivalents. En optimisant les conditions expérimentales, nous sommes arrivés à produire environ 40% de la deuxième espèce ce qui n'est plus une quantité négligeable et nous avons pu ainsi déterminer sa nature.

L'analyse des spectre RMN ^1H avant réduction par NaI montre clairement les signes distinctifs d'un complexe à l'état bis- Fe^{III} de cette série de complexes à pont phénoxo à savoir une gamme spectrale d'environ 100 ppm avec des pics très larges. Après la réduction à un électron par un ajout de NaI, nous obtenons le spectre RMN présenté dans la Figure 106 avec pour comparaison le spectre RMN du complexe mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$.

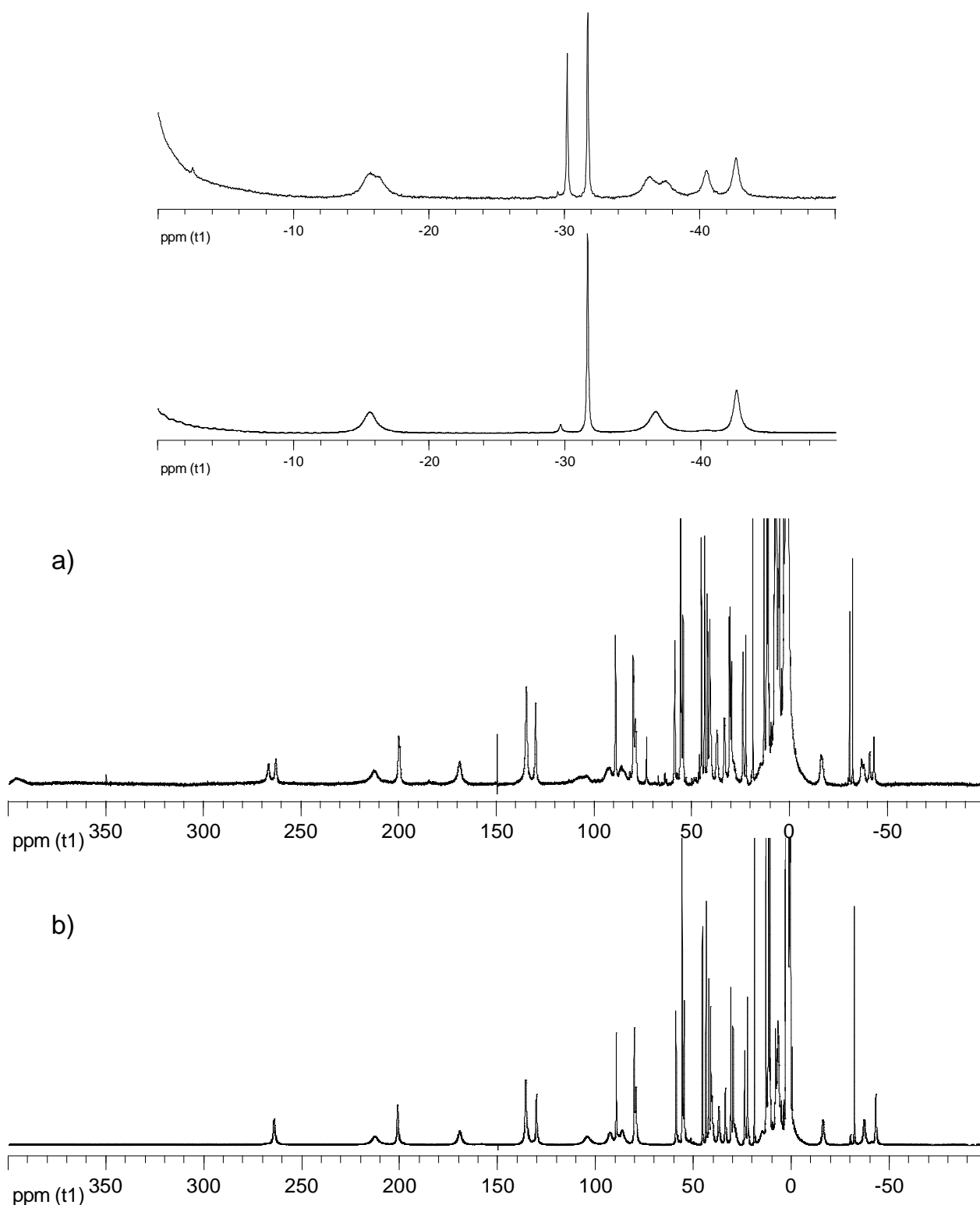


Figure 106 : (a) spectre RMN ^1H du mélange réduit à 1 électron obtenu par réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}-(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 3 équivalents d'ArINTs. (b) spectre RMN ^1H du complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)^+$; dans CD_3CN .

Au regard de ce spectre, il est évident que le complexe de départ à branche benzyle a été entièrement consommé. L'espèce inconnue est à l'état bis-Fe^{III} et après réduction avec NaI, elle devient à l'état Fe^{III}Fe^{II} tout comme le complexe mono-aminé. La comparaison avec le spectre RMN du complexe mono-aminé montre que la deuxième espèce formée est très voisine de ce dernier. On remarque seulement certains dédoublements de pics dans quelques zones du spectre notamment dans la zone entre 0 et -50 ppm où l'on peut apprécier la quantité des deux produits avec les deux pics fins et intenses vers -30 ppm. Cette forte similitude nous laisse à penser que l'espèce inconnue résulterait de l'insertion d'un groupe tosylamine dans une autre position que celle en *ortho* du groupe benzyle ou une double insertion du groupement aminé.

Sachant qu'il ne s'agit pas du complexe [Fe^{II}Fe^{III}(L-Bn)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ qui a été entièrement consommé, nous avons entrepris de déterminer la nature de cette espèce présente au sein du mélange réactionnel et dans un premier temps, nous avons utilisé la spectrométrie de masse.

II.B.1. Caractérisation par spectrométrie de masse

La solution est ensuite analysée par spectrométrie de masse (ESI-MS) en mode d'ionisation positif dont la Figure 107 illustre le spectre. Le spectre obtenu révèle la présence attendue du complexe mono aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂ caractérisé par deux monocations à $m/z = 1127$ {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)⁺ et 1028 {Fe^{II}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}⁺ et un dication à $m/z = 514$ {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}²⁺.

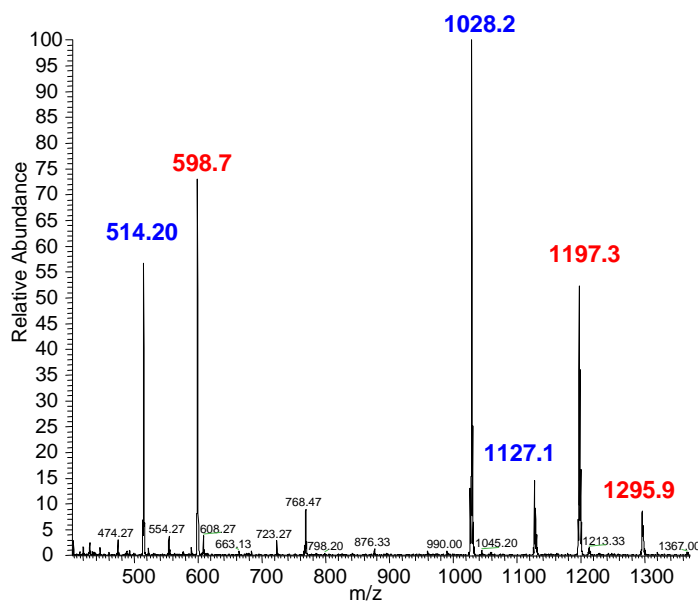


Figure 107 : (a) spectre de masse du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ dans CH_3CN ; (b) spectre de masse de la réaction entre 3 équivalents d'ArINTs avec le complexe $[Fe^{II}Fe^{III}(L-Bn)(CH_3OH)(mpdp)](ClO_4)_2$ dans CH_3CN .

On remarque également une seconde série de monocations à $m/z = 1197,3$ et 1296 et un dication à $m/z = 598,7$. Par analogie avec les espèces obtenues pour le complexe mono-aminé, ces cations ($m/z = 598,7$, $1197,3$ et 1296) semblent posséder la même masse molaire ($M = 1197$ g/mole), mais ont un état de charge différent. Ce nouveau composé possède une masse molaire supérieure de 169 g/mole par rapport à celle du complexe mono aminé $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$. Sachant que le groupement nitrène tosylé ($NSO_2C_7H_7 = NTs$) a une masse molaire de 169 g/mole, en partant de la masse molaire du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$, on obtient le calcul suivant :

$$[1028 - H + 169]H^+ = 1197 \text{ g/mole}$$

Le pic à $m/z = 1197$ correspondrait au monocation $\{Fe^{III}Fe^{II}-[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)\}^+$, celui à $m/z = 1296$ correspondrait au monocation $\{Fe^{III}Fe^{III}-[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)\}(ClO_4)^+$ et le dernier à $m/z = 598,5$ serait le dication $\{Fe^{III}Fe^{III}-[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)\}^{2+}$. En définitive, nous proposons qu'il y a eu une incorporation de deux groupements tosylamine par une double insertion dans les liaisons C-H de la branche benzyle. La structure cristallographique du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ montre que les sphères de coordination des deux ions Fe^{III} sont pleines, alors la deuxième tosylamine insérée sur le ligand ne peut se coordonner au métal. Elle est donc libre et de ce fait, elle doit être certainement protonée.

Le composé obtenu contiendrait un anilate N-tosylé lié à l'ion Fe^{III} et une aniline NH-tosylée libre. Par contre, d'après l'analyse de ce spectre de masse, on ne peut conclure sur l'état d'oxydation des deux ions fer contenus dans le complexe minoritaire car dans le mode d'ionisation positif les composés sont susceptibles d'être réduits. Cependant l'allure du spectre RMN ^1H du mélange après réaction semble indiquer que les complexes sont sous la forme bis- Fe^{III} . En ce qui concerne l'insertion du second groupe aminé tosylé, d'après le spectre de masse, nous ne pouvons conclure quant à sa position sur le groupe benzyle. Il y a de fortes chances qu'elle se produise en *ortho* cependant on ne peut exclure le fait que l'insertion soit faite en position *para* du groupe benzyle ou même dans une autre liaison C-H du ligand.

Afin de déterminer quelle liaison C-H subit l'insertion du second groupement tosylamine, nous avons utilisé la même stratégie que celle employée pour la caractérisation du complexe mono aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ qui consiste à extraire les ions fer par un traitement à la potasse concentrée et à analyser les ligands par spectrométrie masse.

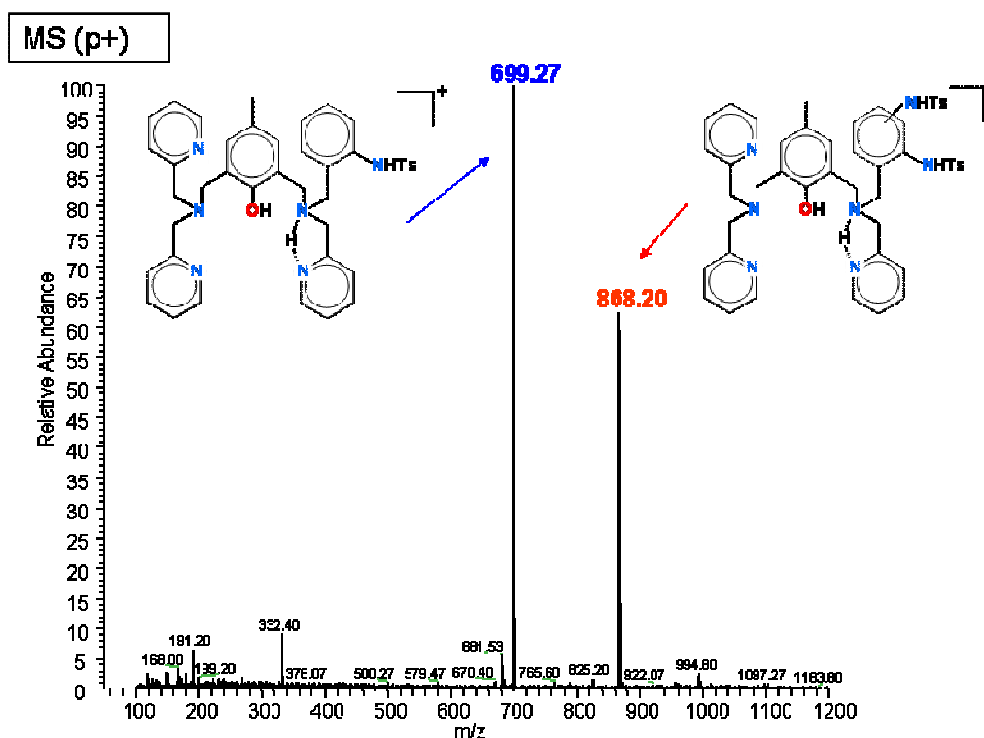


Figure 108 : (MS) spectre de masse des ligands récupérés après réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 3 équivalents d'ArINTs et décomplexation par emploi de potasse.

La Figure 108 représente le spectre obtenu après la décomplexation. Deux monocations à $m/z = 699$ et à $m/z = 868$ sont détectés correspondant respectivement aux ligands mono aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]\text{H}^+$ et bis aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]\text{H}^+$. En effet, la masse (868 g/mole) correspond à la somme des masses du ligand mono aminé et du groupement NH-tosylé :

$$\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]\text{H}^+ (699) + \text{HNTs} (170) - \text{H insertion} (1) = 868$$

Ceci indique que le groupement tosylamine a bien été transféré dans une liaison C-H du ligand. Il nous reste maintenant à savoir dans quelle liaison l'insertion s'est faite.

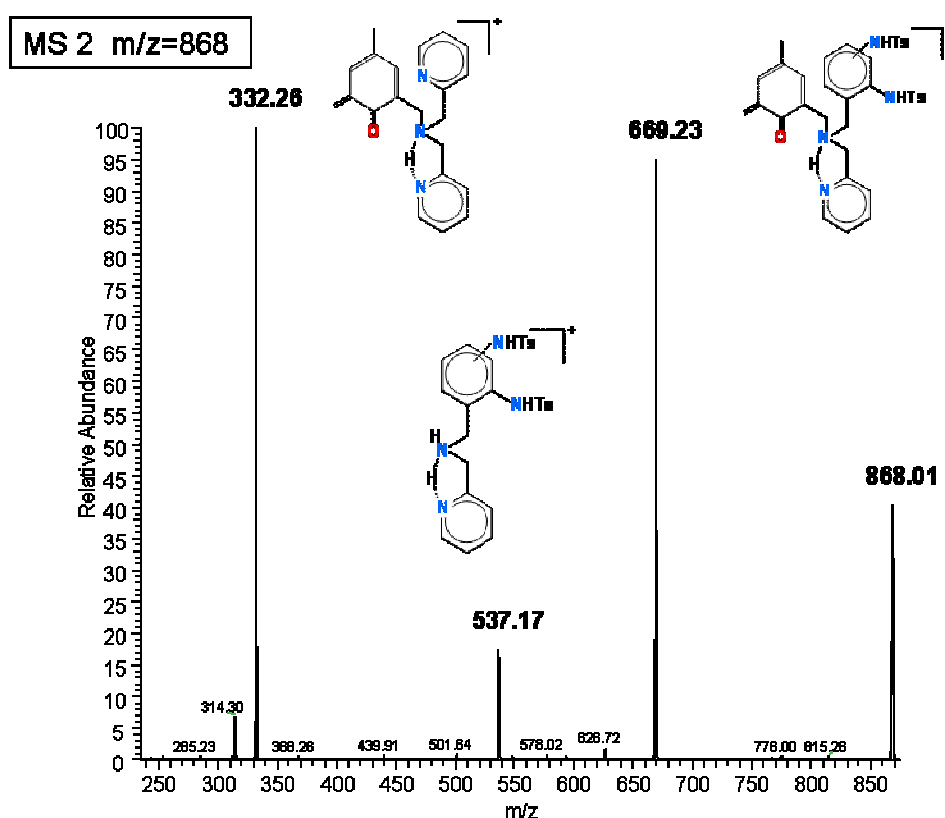
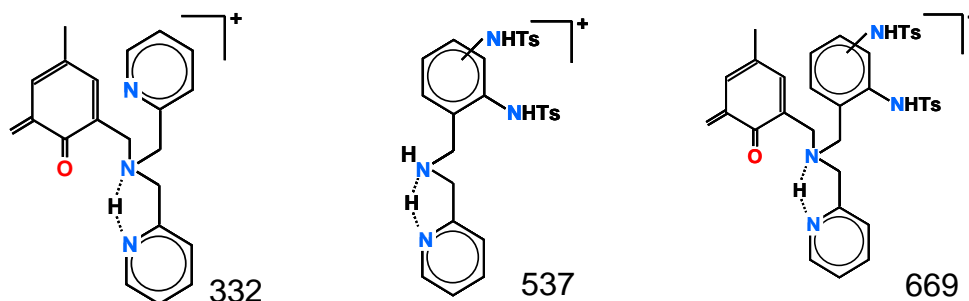


Figure 109 : (MS2) fragmentation (MS/MS) du ligand ayant une masse $m/z = 868$.

Pour cela, nous avons fragmenté le ligand ($m/z = 868$) en spectrométrie de masse en sélectionnant ce dernier par sa masse. La fragmentation du monocation à $m/z = 868$ illustrée sur la Figure 109 conduit à la formation de trois ions fils à $m/z = 332$, 537 et 669 qui correspondent d'après leurs masses aux monocations suivants :

- $m/z = 332$: perte de la branche benzylpicolyllamine à partir du ligand de départ (L-Bn)

- $m/z = 537$: branche benzylpicolyllamine avec deux groupements tosylamine insérés
- $m/z = 669$: perte de la branche bispicolyllamine



Cette fragmentation confirme qu'il y a bien eu insertion de deux groupements tosylamine. Cependant nous ne pouvons pas conclure si la deuxième insertion est faite sur le groupement benzyle car il reste sur le fragment à $m/z = 537$ une branche picolyllamine. Pour y répondre, nous avons fragmenté le monocation à $m/z = 669$ (Figure 110). On obtient majoritairement un ion fils à $m/z = 535$ correspondant aux pertes de la branche bispicolyllamine et d'un hydrogène mais possédant toujours une branche picolyllamine. Nous fragmentons alors ce monocation et un ion fils est obtenu à $m/z = 429$ (Figure 110). La masse de ce fragment correspond à la somme du groupe benzyle ($M = 91$ g/mole) plus une masse de 338 g/mole c'est-à-dire deux groupements N-tosyle ($M = 169$ g/mole).

Nous pouvons donc affirmer qu'il y a bien eu transfert d'un deuxième groupement tosylamine sur le groupe benzyle. En revanche, nous ne pouvons conclure sur la localisation de la seconde insertion au niveau du groupe benzyle (en position *ortho* ou *para*).

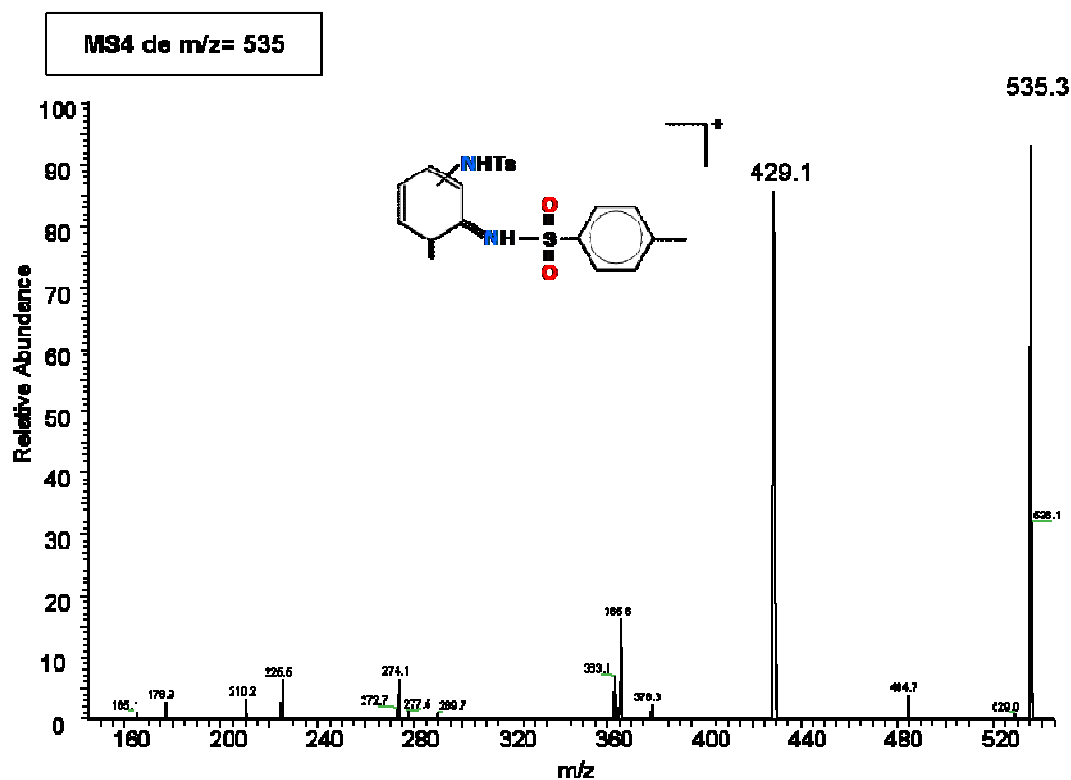
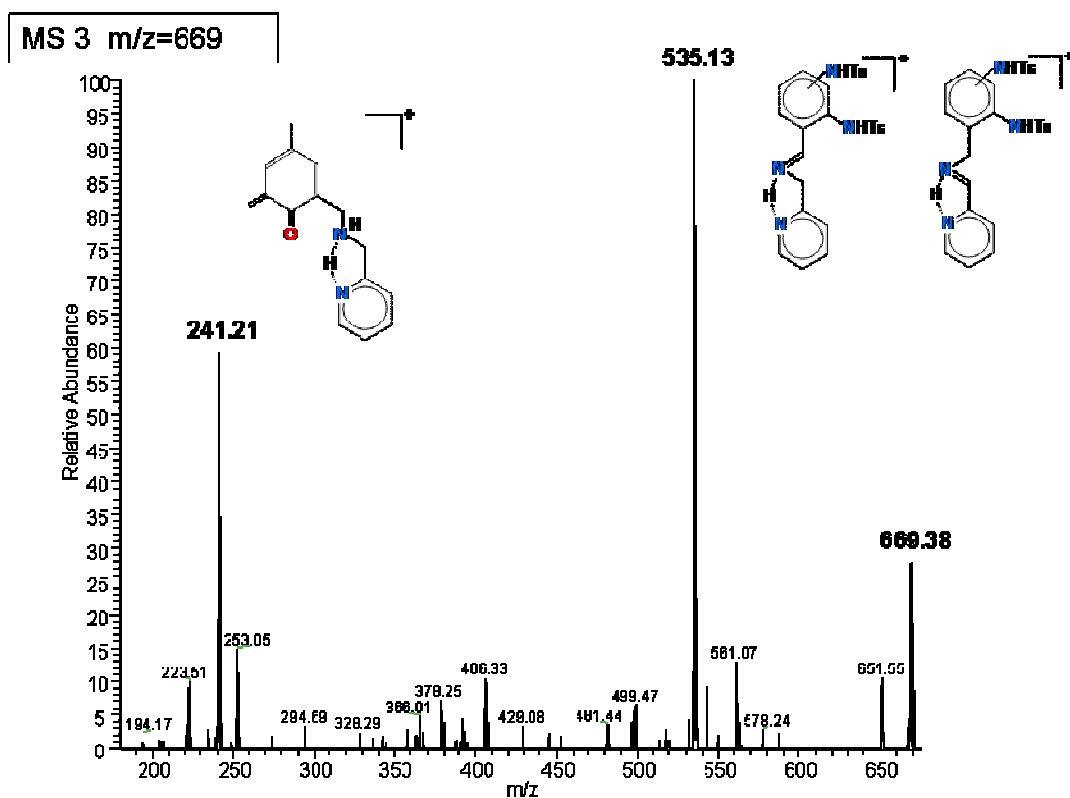


Figure 110 : (MS3) fragmentation (MS/MS/MS) du ligand ayant une masse $m/z = 669$; (MS4) Fragmentation (MS/MS/MS/MS) du ligand ayant une masse $m/z = 535$.

II.B.2. Caractérisation par spectroscopie RMN

II.B.2.a. Caractérisation par spectroscopie RMN ^1H du ligand bis-aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$

Pour connaître la localisation de la seconde insertion, nous avons séparé les ligands obtenus après décomplexation avec un appareil HPLC et une colonne phase inverse. Après séparation, deux produits majoritaires sont obtenus comme nous l'attendions d'après l'analyse par spectrométrie de masse. L'analyse RMN de ces deux produits obtenus est représentée dans la Figure 111 où sont comparés les spectres du mélange des ligands et des deux produits séparés par HPLC.

On remarque que l'addition des deux spectres des ligands reproduit le spectre du mélange ce qui est cohérent et montre également que les ligands n'ont pas subi de dégradation suite aux manipulations. L'analyse RMN ^1H comparée des ligands $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ et $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$ révèle des informations déterminantes pour la caractérisation du ligand bis-aminé, dans la zone des protons aromatiques. En effet, le proton *ortho*-benzylique du ligand $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ résonne à $\delta = 7,19$ ppm et les deux protons *meta*-benzyliques apparaissent à $\delta = 7,02$ ppm et $\delta = 7,53$ ppm. Dans le spectre du ligand $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$, nous ne détectons pas de signaux appartenant à un proton *ortho*-benzylique et les deux protons *meta*-benzyliques résonnent à la même fréquence $\delta = 7,31$ ppm ce qui implique qu'ils sont identiques. Ceci indique que le ligand $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$ a subi une substitution bis-*ortho*-benzylique.

En conclusion, l'étude RMN ^1H 1D et 2D du ligand $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$ montre que les deux groupements tosylamine ont bien été transférés sur les deux positions *ortho* du groupe benzyle.

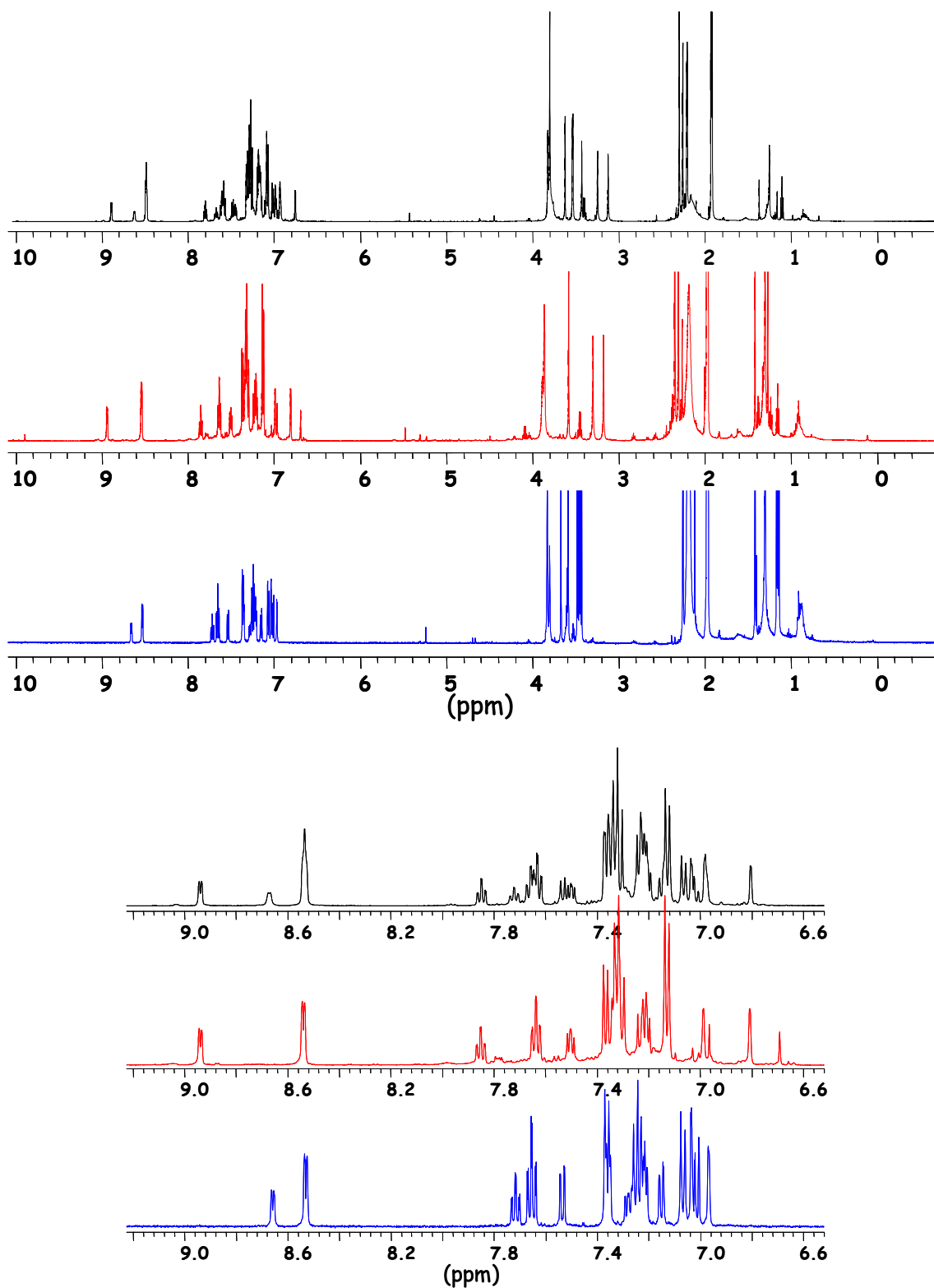


Figure 111 : spectre RMN ^1H du ligand bis-aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})_2]$ en rouge, spectre RMN ^1H du ligand mono-aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ en bleu et spectre RMN ^1H du mélange initial de ligands en noir (en haut spectre entier et en bas zoom sur la partie aromatique) dans CD_3CN .

II.B.2.b. Caractérisation du complexe bis-aminé $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$

Afin de déterminer si le ligand isolé conduit exactement au même complexe présent dans le mélange initial, nous avons entrepris une complexation du ligand bis-aminé $H[L-Bn(NHTs)_2]$.

La complexation du ligand $H[L-Bn(NHTs)_2]$ est réalisée avec le même protocole expérimental que la synthèse des autres complexes décrits dans la partie expérimentale. Après l'exposition au dioxygène de l'air, la solution vire du marron foncé à une couleur rougeâtre. Sachant qu'en fin de réaction entre le complexe $[Fe^{III}Fe^{II}-(L-Bn)(CH_3CN)(mpdp)](ClO_4)_2$ et ArINTs la solution est de couleur bleu profond, la complexation du ligand $H[L-Bn(NHTs)_2]$ conduit certainement à un complexe de même nature mais avec un état d'oxydation différent des fers. Pour y répondre, nous avons enregistré le spectre RMN 1H du complexe obtenu illustré par la Figure 112.

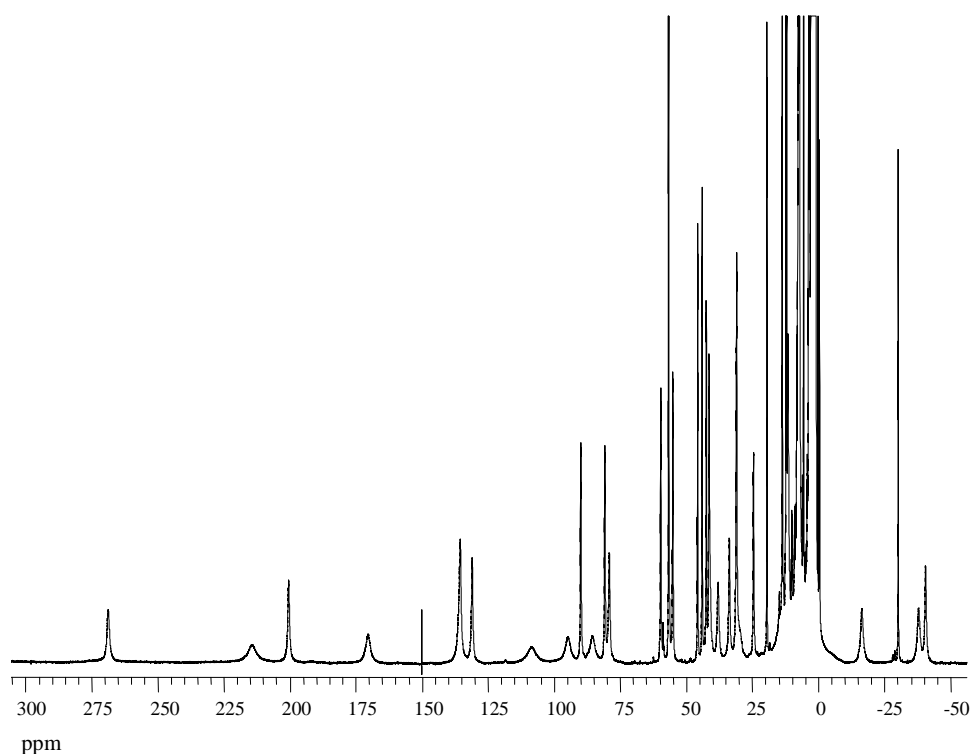


Figure 112 : spectre RMN 1H du complexe issu de la complexation du ligand $[H-LBn(NHTs)_2]$ après la mise à l'air dans CD_3CN .

Premièrement, nous n'avons qu'une espèce en solution et le spectre obtenu est « propre ». Deuxièmement, l'allure du spectre indique que le complexe obtenu est sous la forme valence mixte $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

Pour vérifier que nous avons synthétisé le bon complexe, le spectre RMN de ce dernier est comparé à ceux du complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$ et du mélange initial de complexes réduits à un électron (Figure 113). On remarque que l'addition des spectres des complexes mono- et bis-aminé reproduit exactement le spectre du mélange initial de complexes.

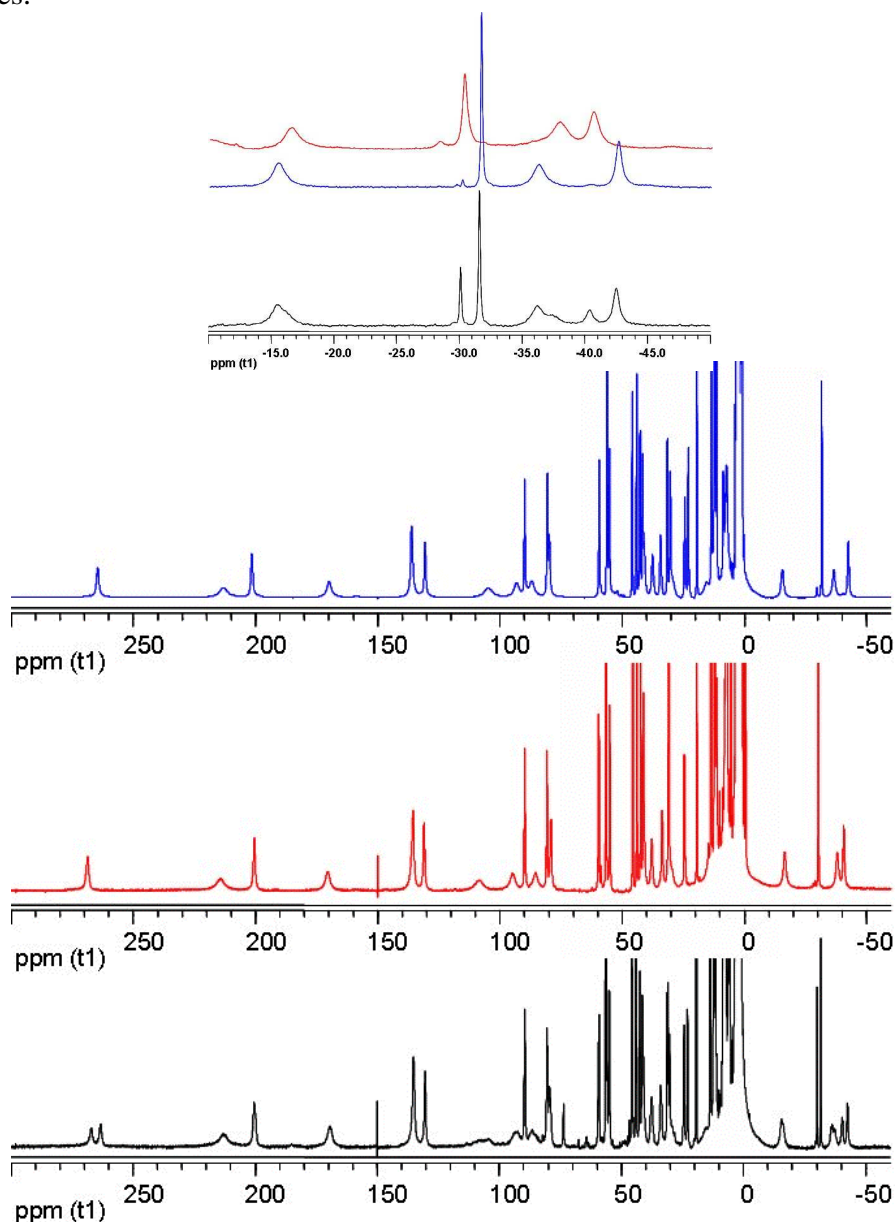


Figure 113 : (**en bleu**) spectre RMN ^1H du complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$; (**en rouge**) spectre RMN ^1H du complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$; (**en noir**) spectre RMN ^1H du mélange réactionnel après réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs ; (spectres enregistrés dans CD_3CN).

Pour obtenir le complexe bis-aminé à l'état bis-Fe^{III}, une solution de perchlorate ferrique est additionnée au complexe à valence mixte. On observe alors la solution virer du rouge à un bleu profond très proche de la couleur de la solution après la réaction d'amination. Le spectre d'absorption électronique révèle une longueur d'onde d'absorption maximale à 585 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $\epsilon \approx 2850 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La comparaison du spectre UV-visible du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ avec celui du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ montre une grande similitude (Figure 114).

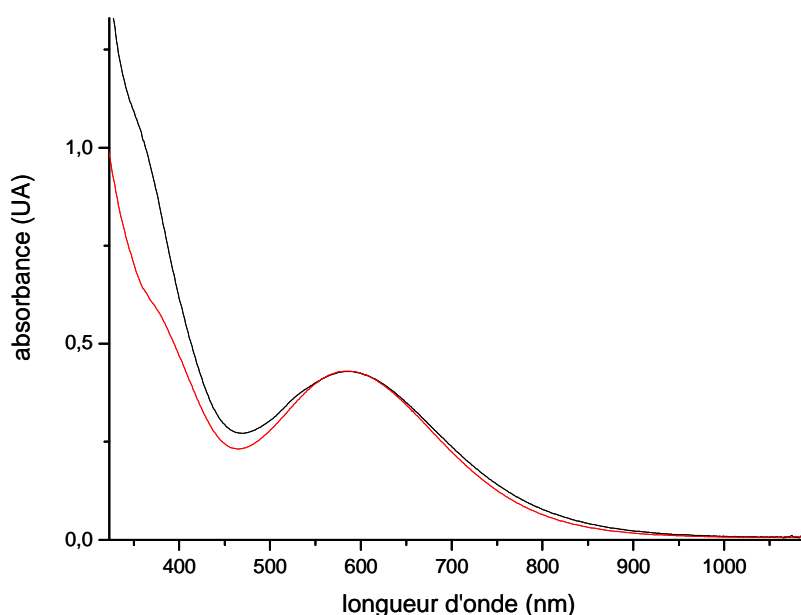


Figure 114 : (en noir) spectre UV-visible du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$; (en rouge) spectre UV-visible du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ dans l'acétonitrile.

II.B.3. Conclusion

L'espèce minoritaire formée dans la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 3 équivalents d'ArINTs est le complexe bis aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ caractérisé par spectrométrie de masse (ESI-MS) et spectroscopie RMN ¹H. Nous avons également prouvé que ce complexe est le résultat d'une double insertion du groupement tosylamine sur les positions *ortho* du groupe benzyle par spectroscopie RMN 1D et 2D du ligand après réaction. D'après les spectroscopies UV-visible et RMN du complexe, il semble que le composé conserve la même géométrie autour

du métal que le complexe mono-aminé avec certainement le même arrangement des ligands c'est-à-dire le groupe NTs lié à l'ion Fe^{III} en position *cis* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo. Ce produit secondaire est le résultat d'une double fonctionnalisation aromatique en une seule réaction.

II. Conclusion sur la réaction d'amination

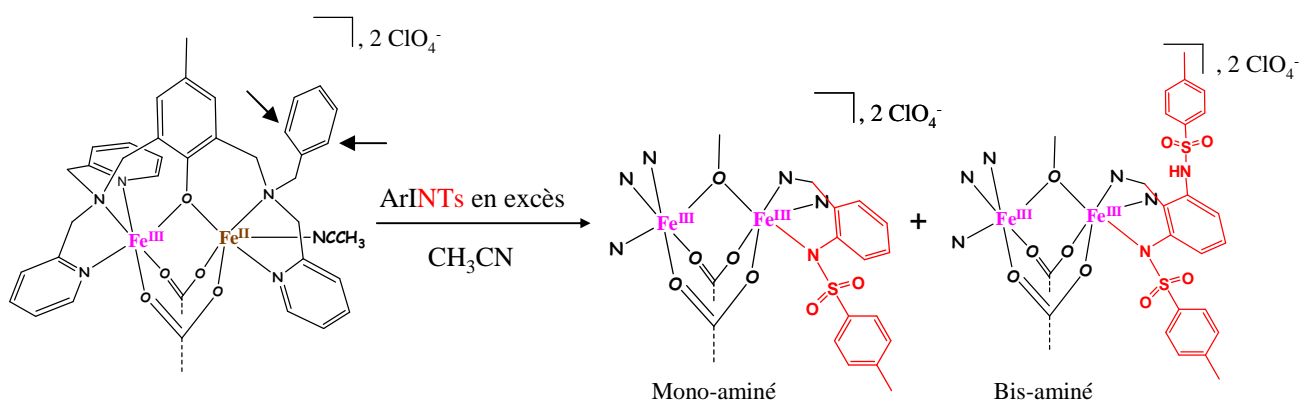


Figure 115 : schéma de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec un excès d'ArINTs.

La réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et un excès d'ArINTs conduit à la formation de deux produits, l'un majoritaire le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ et l'autre minoritaire le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ (Figure 115). En résumé, on observe une simple insertion et une double insertion du groupement tosylamine dans les liaisons C-H des positions *ortho* du groupe benzyle⁵. Le fait intéressant de cette réaction est la double fonctionnalisation aromatique à hauteur de 40% dans des conditions optimisées. D'un point de vue purement académique, il serait intéressant de savoir par quel mécanisme se forme ce composé et nous répondrons à cette interrogation dans l'étude mécanistique réalisée sur cette réaction dans les chapitres suivants. Mais, auparavant, nous allons nous intéresser au mécanisme de la mono-amination du complexe à branche benzyle et nous allons surtout nous focaliser sur l'espèce active.

Références :

- (1) Avenier, F. *Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble 1* **2005**.
- (2) Avenier, F.; Dubois, L.; Latour, J.-M. *New . J. Chem.* **2004**, 28, 782.
- (3) Avenier, F.; Dubois, L.; Dubourdeaux, P.; Latour, J.-M. *Chem. Comm.* **2005**, 480.
- (4) Lambert, E.; Chabut, B.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Chottard, G.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J. P.; Laugier, L.; Bardet, M.; Latour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9424.
- (5) Avenier, F.; Gouré, E.; Dubourdeaux, P.; Sénèque, O.; Oddou, J.-L.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Latour, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 715.

Chapitre IV :
Etude mécanistique

I. Etude mécanistique de la réaction mono amination

Il n'existe selon nos connaissances qu'un seul exemple d'étude mécanistique d'amination d'arène effectuée par un complexe à fer non hémique. En effet, Que et coll. ont étudié une réaction d'amination aromatique intramoléculaire effectuée par un complexe mononucléaire à fer avec un ligand tétradentate de type tripodal¹ (TPA modifiée par un substituant arène en position *ortho*-pyridinique) (Figure 116).

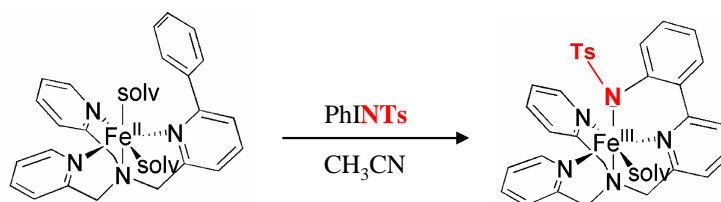


Figure 116 : réaction proposé par Que et coll.¹.

L'oxydant utilisé était PhINTs, un oxydant de la même famille que ArINTs. Nous avons donc adapté le mécanisme qu'ils ont mis en évidence à notre cas c'est-à-dire en utilisant un complexe dinucléaire à fer (Figure 117).

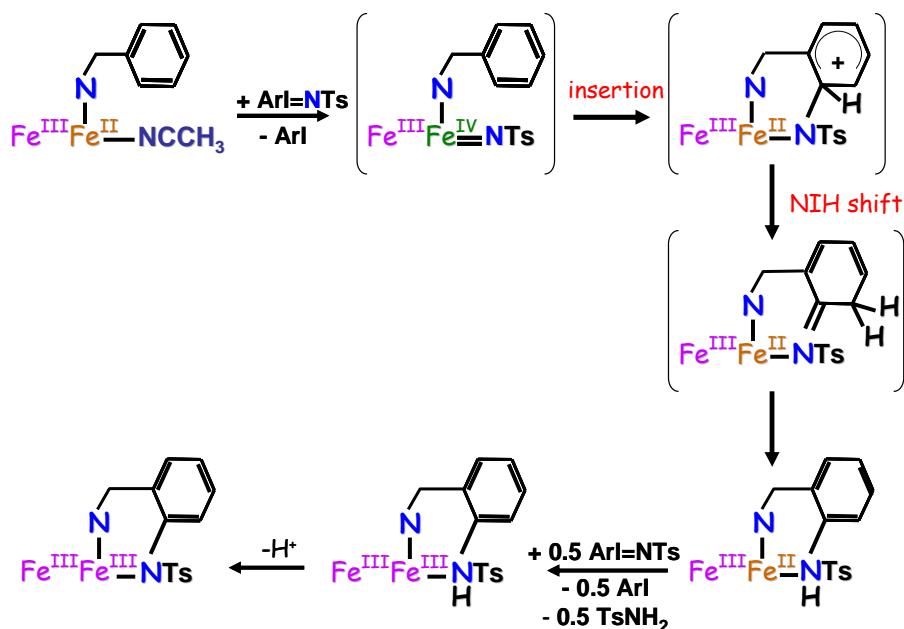


Figure 117 : schéma du mécanisme inspiré de celui établi par Que et coll. pour un complexe mono-nucléaire à fer¹.

D'après ce mécanisme hypothétique, le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{mpdp})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ réagit avec ArINTs pour former l'espèce active de nature $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ par une réaction d'addition oxydante. Cette espèce active déficitaire en électron est capable d'insérer le groupe N-tosylé dans une des liaisons C-H en *ortho* du groupe benzyle. Il s'en suit alors deux étapes de réarrangement du groupe benzyle. La première phase est une migration du proton de la liaison H-C-NTs vers le carbone situé en *meta* (appelée NIH shift)² suivie par une deuxième migration d'un proton en *meta* vers l'azote du groupe tosylamine sulfoné (apparentée à une tautométrie) pour rétablir l'aromaticité du groupe benzyle. Il y a alors formation de l'espèce $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{L-Bn}(\text{NHTs}))](\text{mpdp})\}$. Sachant que le produit de la réaction est le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{L-Bn}(\text{NTs}))](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$, il nous faut ajouter deux étapes supplémentaires, une oxydation à un électron et une déprotonation. D'après l'expérience d'électrolyse du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, l'oxydation à un électron du complexe entraîne une déprotonation spontanée du ligand aqua pour donner le composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ ³. C'est pourquoi nous pensons que l'oxydation intervient avant la déprotonation.

Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme, nous avons utilisé dans un premier temps la spectroscopie UV-visible. Cette spectroscopie est simple de mise en œuvre et consomme peu de produit. Si des intermédiaires sont relativement stables, nous devrions pouvoir les observer, bien entendu si ces derniers présentent une bande d'absorption détectable.

I.A. Etude cinétique de la réaction dans des temps longs

Cette étude cinétique a été réalisée en grande partie par F. Avenier⁴. Nous avons cependant réalisé des études complémentaires montrant une différence dans les cinétiques réactionnelles observées par rapport à celles déterminées auparavant. Dans un but de mieux comprendre le mécanisme et de compléter les données collectées par le précédent doctorant, nous avons entrepris de réexaminer la cinétique de la réaction de mono-amination.

I.A.1. Suivi de la réaction par spectroscopie d'absorption électronique

De façon à pouvoir suivre l'évolution des chromophores au cours de la réaction, 1,5 équivalents d'ArINTs sont ajoutés dans une cuve UV contenant le complexe concentré aux alentours de 0,2 mmole/L dans l'acétonitrile sous agitation.

I.A.1.a. Suivi de la réaction en condition classique (CH₃CN commercial, à l'air)

Les spectres, obtenus en fonction du temps, sont représentés dans la Figure 118. A $t = 0$, on observe la bande d'absorption du complexe de départ à 578 nm (spectre noir, Figure 118). Compte tenu des conditions expérimentales, le premier spectre que l'on peut obtenir après addition d'ArINTs (1,5 eq) est réalisé à $t=10$ s. On observe alors deux bandes d'absorption à 480 nm et à 600 nm (spectre rouge, Figure 118). Puis, entre 10 secondes et 55 min, le chromophore à 480 nm diminue d'intensité au profit de celui à 600 nm (spectre bleu, Figure 118). Enfin, entre 55 minutes et 3 h 30 minutes de réaction, le chromophore à 480 nm finit sa décroissance lentement alors que la bande à 600 nm se déplace vers les hautes énergies tout en perdant un peu d'intensité pour aboutir au spectre du complexe final $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ vers 585 nm (spectre bleu clair, Figure 118).

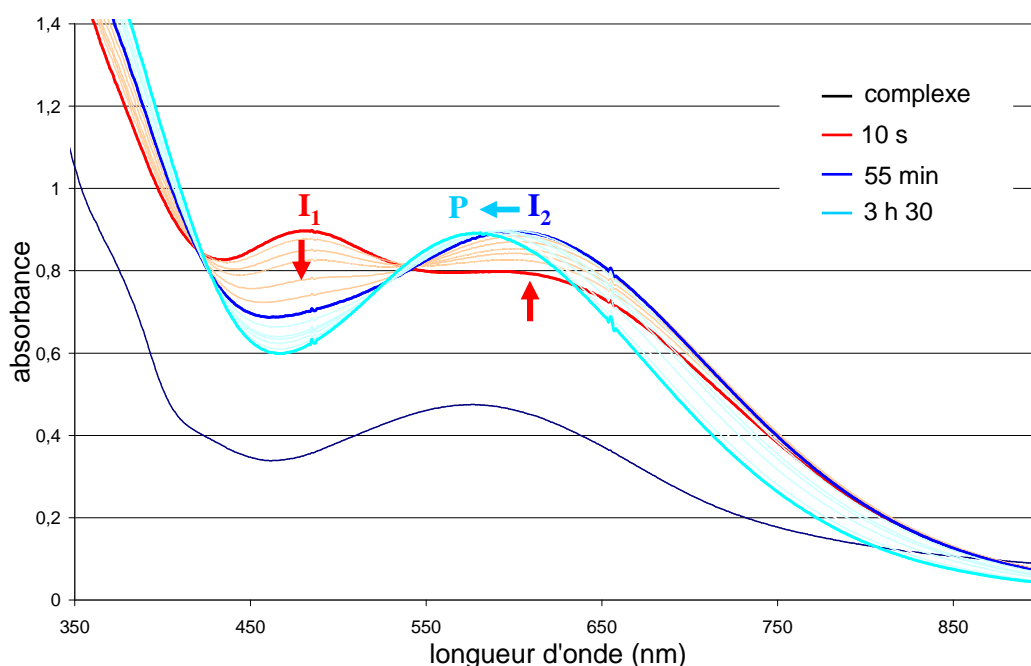


Figure 118 : suivi UV-visible de la réaction dans l'acétonitrile commercial à température ambiante (complexe, 0,4 M ; 1,5 eq ArINTs).

En résumé, ce suivi par spectroscopie UV-visible met en évidence deux intermédiaires réactionnels I₁ et I₂ absorbant respectivement à 480 nm et 600 nm. Nous observons également trois phases cinétiques :

1. formation des deux intermédiaires I₁ et I₂ (absorbant à 480 nm et 600 nm),

2. disparition de I_1 (480 nm) au profit de I_2 (600 nm),
3. transformation de I_2 (600 nm) en produit P (585 nm).

En ce qui concerne les intermédiaires, on remarque qu'après 10 secondes le chromophore à 480 nm est en phase de décroissance alors que la bande à 600 nm semble croître. La deuxième phase entre 10 s et 55 minutes confirme ce que l'on observe précédemment. L'intermédiaire I_1 (480 nm) semble se transformer en un deuxième intermédiaire I_2 (600 nm). Dans la troisième phase, on remarque un point isobestique à 530 nm entre l'intermédiaire I_2 et le complexe final traduisant la transformation simple entre l'intermédiaire I_2 et le complexe final P.

I.A.1.b. Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH_3CN anhydre

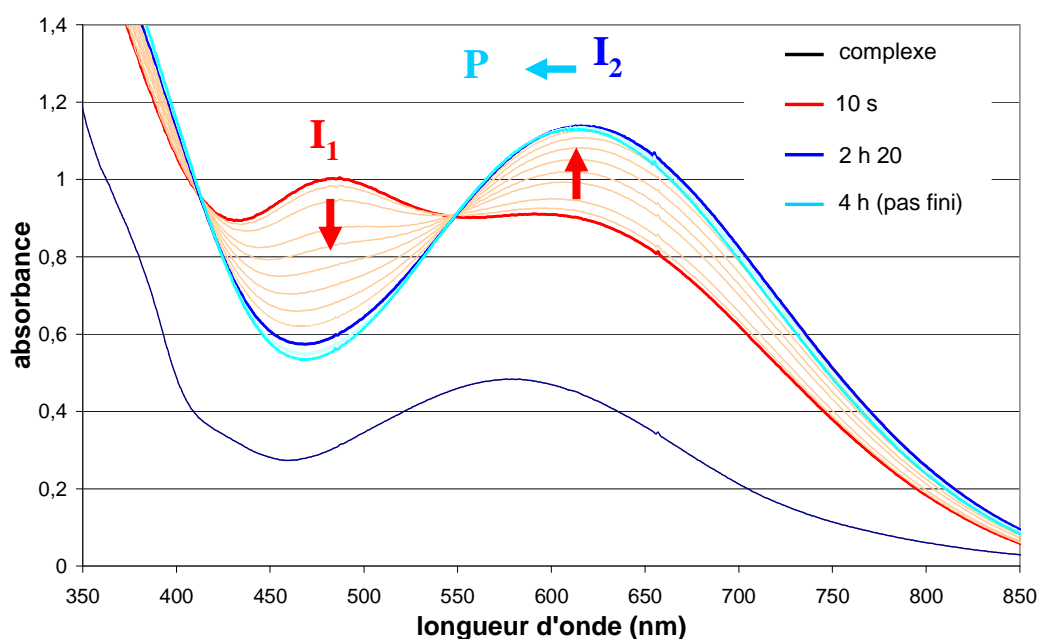


Figure 119 : suivi UV-visible de la réaction dans l'acétonitrile anhydre à température ambiante.

Pour compléter cette étude cinétique, un suivi de la réaction a été réalisé sous atmosphère d'argon en utilisant de l'acétonitrile anhydre (Figure 119). Dans ces conditions, la réaction est plus lente puisqu'il faut plus de quatre heures pour qu'elle soit terminée. De plus, la formation de l'intermédiaire I_2 ($\lambda_{\max} = 610$ nm) à partir du complexe de départ prend 2 h 20. La dernière étape est également ralentie puisqu'au bout de 4 heures, le spectre d'absorption n'a pas atteint la valeur du chromophore du produit P (585 nm) indiquant que la

réaction n'est pas terminée. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas attendu la fin de la réaction cependant les données sont suffisantes pour conclure quant à l'influence de conditions anhydre et anaérobie.

I.A.1.c. Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH₃CN anhydre avec un ajout de 100 équivalents d'eau

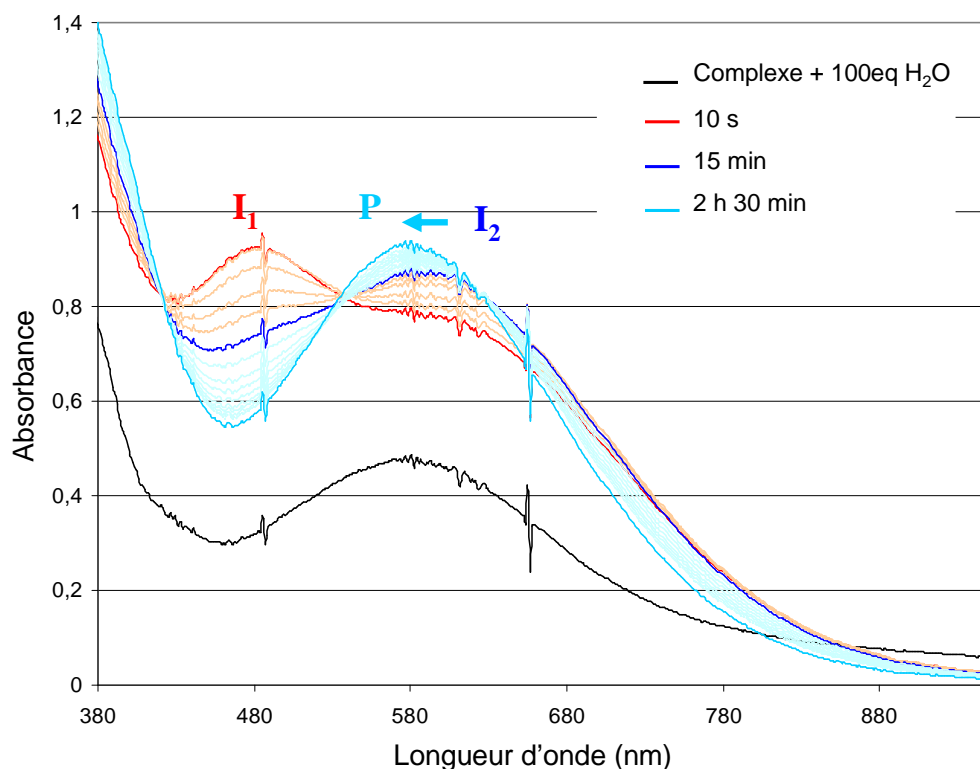


Figure 120 : suivi UV-visible de la réaction dans l'acétonitrile anhydre avec 100 équivalents d'eau à température ambiante.

En présence de 100 équivalents d'eau, la réaction est modérément accélérée puisqu'elle est terminée en seulement 2 heures et 30 minutes (Figure 120). On observe toujours, dans les temps relativement courts (10 secondes), la présence des deux intermédiaires I₁ et I₂. On remarque également qu'il n'y a pas d'accumulation de l'intermédiaire I₂ absorbant à 600 nm ce qui peut être dû à une forte augmentation de la vitesse de la dernière étape.

I.A.1.d. Suivi de la réaction sous atmosphère inerte dans CH₃CN anhydre en présence de 10 équivalents de collidine (pK_a = 7,5)

Le mécanisme hypothétique implique une réaction de déprotonation. Si c'est le cas, la cinétique de réaction devrait être dépendante du pH. Afin d'évaluer l'influence d'une base sur la cinétique de la réaction, nous avons reproduit l'expérience en présence de 10 équivalents de collidine (Figure 121).

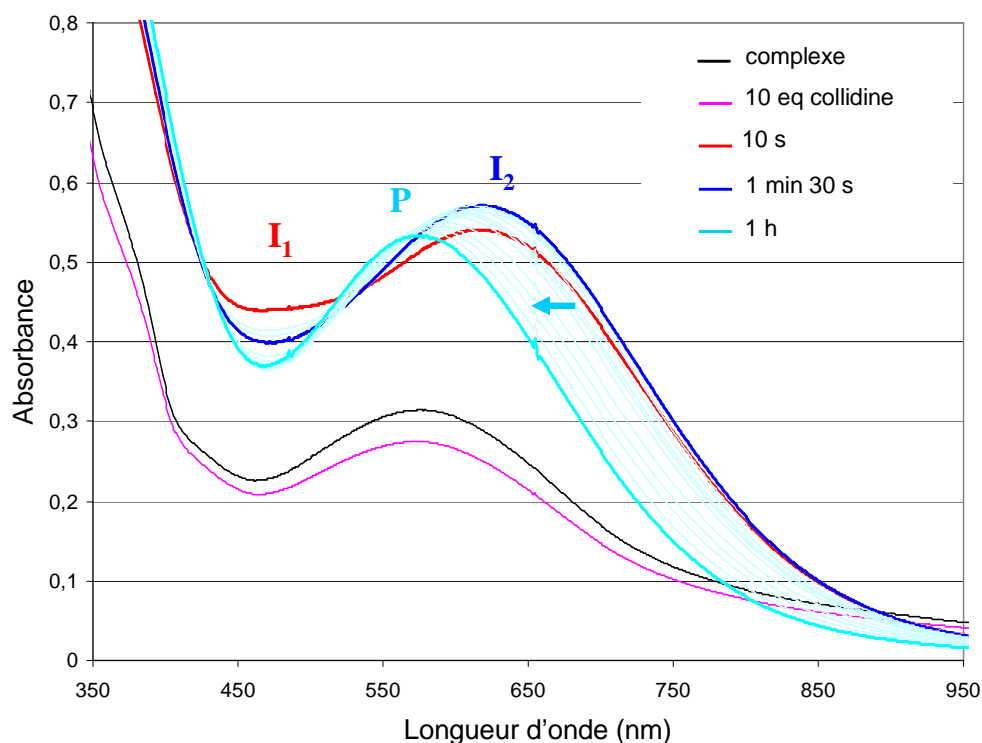


Figure 121 : suivi UV-visible de la réaction d'amination du complexe benzyle dans l'acétonitrile distillé en présence de 10 équivalents de collidine.

La réaction est terminée en une heure au lieu de plus de quatre heures en l'absence de base. De plus, on n'observe pas de bande d'absorption à 480 nm dans les temps courts (10 secondes). Il semble donc que l'intermédiaire I_1 ait déjà été presque entièrement consommé. Par contre, après une minute et trente secondes, l'intermédiaire I_2 est déjà formé avec un maximum du chromophore à 620 nm. La dernière étape est également accélérée par la présence de base puisqu'elle ne nécessite qu'une heure dans ces conditions.

I.A.1.e. Bilan sur les suivis par spectroscopie UV-visible

En conclusion, les suivis de réactions par spectroscopie UV-visible mettent en évidence deux intermédiaires réactionnels, les chromophores absorbant à 480 nm et 620 nm et trois phases cinétiques. La première étape est la formation de l'intermédiaire I_1 (480 nm).

Durant la seconde étape, il semble que l'intermédiaire I_1 (480 nm) évolue pour donner le second intermédiaire I_2 (620nm). Il est à noter que le maximum d'absorption de I_2 varie selon les conditions expérimentales (de 600 à 620 nm). Enfin, la dernière de ces phases cinétiques est une transformation simple entre l'intermédiaire I_2 (620 nm) et le produit (P) car on observe la présence d'un point isobestique aux alentours de 530 nm.

De plus, la cinétique de la réaction est influencée par les conditions expérimentales. La réaction est :

- ralentie en conditions anhydre anaérobie, ce qui est cohérent avec la formation finale d'une espèce diferrique,
- modérément accélérée en présence d'eau,
- fortement accélérée en présence de base.

Les questions que nous nous posons légitimement sont les suivantes :

- Quelle est la nature de ces intermédiaires I_1 et I_2 ?
- D'où proviennent-ils, comment se forment-ils ?
- Y a-t-il formation concomitante ou successive des deux intermédiaires ?

Dans la suite de ce chapitre, nous allons répondre à ces questions en commençant par la première, quelle est la nature des intermédiaires détectées par spectroscopie UV-visible ? D'après le mécanisme hypothétique, la dernière étape serait une déprotonation de la fonction aniline conduisant au produit de la réaction. D'après l'analyse par spectroscopie UV-visible, la dernière étape cinétique ($I_2 \rightarrow P$) est une transformation simple dépendante cinétiquement du pH. Nous allons commencer par déterminer la nature de l'intermédiaire I_2 puis celle de l'intermédiaire I_1 .

I.B. Caractérisation de l'intermédiaire I_2 absorbant vers 620 nm

Comme nous l'avons montré précédemment, la longueur d'onde du maximum d'absorption associée à l'intermédiaire I_2 varie selon les conditions opératoires qui modifient sa proportion dans le mélange d'espèces. Dans l'acétonitrile anhydre, le maximum apparaît à 610 nm alors qu'en présence de 100 équivalents d'eau, aucun maximum d'absorbance n'est détecté au dessus de 600 nm.

L'évolution spectrale de la réaction effectuée dans l'acétonitrile hydraté est représentée sur la Figure 122. Un examen des spectres montre que deux points isobestiques

existent à 522 nm et 581 nm dans la plage allant de 5 min à 210 min correspondant à la dernière phase cinétique. Leur présence permet de penser que l'on a affaire à une transformation simple entre deux produits, l'intermédiaire I₂ et le produit final de l'insertion, le complexe {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mdp)}(ClO₄)₂ : I₂ → P

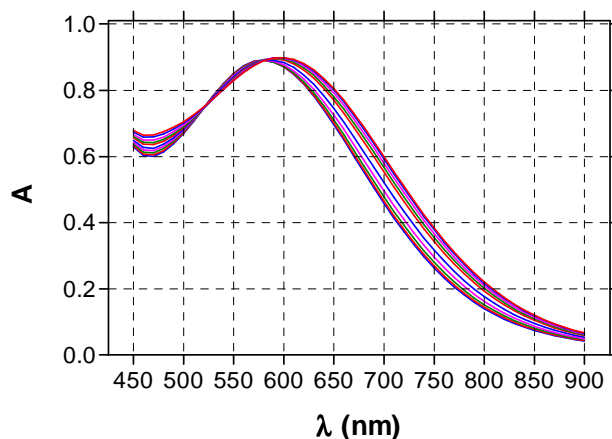


Figure 122 : évolution spectrale dans la gamme de 55 à 210 minutes pour la réaction dans l'acétonitrile hydraté.

Afin d'analyser cette réaction, les variations des absorbances des solutions à des longueurs d'onde espacées de 10 nm sont tracées en fonction du temps et simulées en utilisant une équation cinétique de décroissance monoexponentielle :

$$A(t) = A_P + \Delta A * \exp(-k * t) \quad (7)$$

Avec A_P, ΔA et k représentant respectivement l'absorbance du produit P, la différence d'absorbance entre l'intermédiaire I₂ et le produit P et la constante de vitesse.

La Figure 123 illustre les évolutions temporelles des absorbances de 450 nm à 900 nm avec des écarts de 50 nm et les simulations obtenues avec l'équation 7. Il convient de noter que les simulations effectuées dans la gamme spectrale de 620 nm à 900 nm conduisent à des valeurs cohérentes de la constante de vitesse 0,0086(2) min⁻¹. A plus basses longueurs d'ondes, par contre, des valeurs erratiques sont obtenues du fait de la proximité des points isobestiques qui rend les variations spectrales très faibles et par voie de conséquence les simulations non significatives. Cependant, les variations spectrales dans la gamme 450 nm à 610 nm peuvent être simulées de façon satisfaisante (r² > 0,99) en imposant une valeur de constante de vitesse de 0,0086(2) min⁻¹.

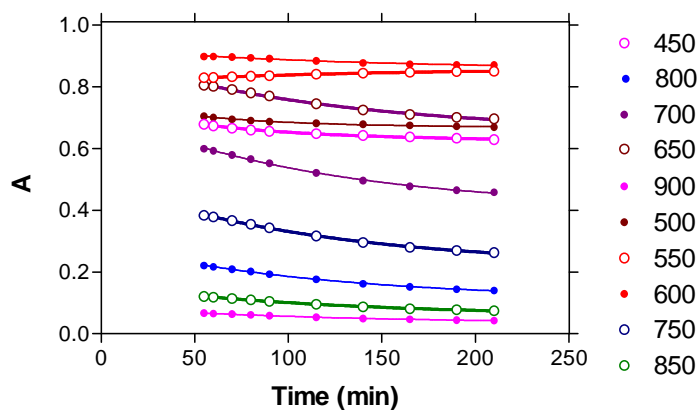


Figure 123 : évolution temporelle des absorbances de 450 nm à 900 nm et leurs simulations avec une équation monoexponentielle.

Les valeurs obtenues pour A_P et ΔA au terme des simulations permettent de calculer les spectres théoriques de l'intermédiaire I_2 et du produit P. Ils sont représentés sur la Figure 124. La connaissance de ces spectres donne accès aux pourcentages respectifs des deux espèces dans le mélange. On peut noter également que le maximum d'absorption de l'intermédiaire I_2 est situé à 620 nm. Le maximum observé expérimentalement change avec les proportions relatives de I_2 et de P dans le mélange.

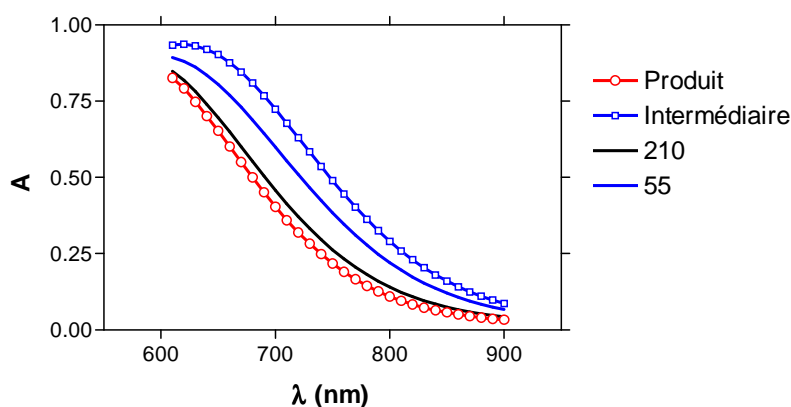


Figure 124 : spectres calculés de l'intermédiaire I_2 et du produit, et spectres expérimentaux à 55 et 210 minutes.

La dépendance temporelle du pourcentage d'intermédiaire I_2 est illustrée sur la Figure 125. Cette analyse montre qu'il est formé au maximum à 60 % après une heure de réaction mais qu'il persiste à 25 % après 3h30.

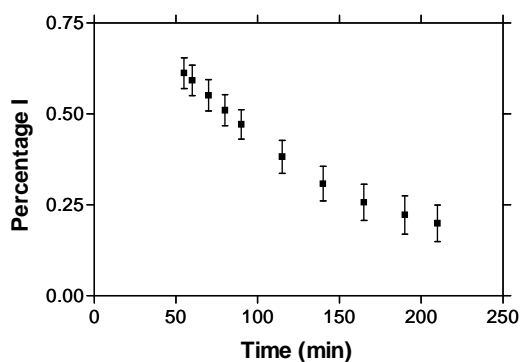


Figure 125 : dépendance temporelle de la proportion d'intermédiaire. Les barres d'erreurs correspondent aux variations des simulations aux diverses longueurs d'onde.

Une analyse cinétique similaire a été réalisée à partir d'une expérience faite dans l'acétonitrile anhydre. Dans ces conditions, la phase cinétique finale que nous venons d'étudier est extrêmement ralentie ce qui permet d'étudier la formation de l'intermédiaire absorbant à 620 nm et la décroissance de l'intermédiaire absorbant à 480 nm. Une gamme temporelle allant de 10 min à 120 min a été sélectionnée sur la base de la présence d'un point isobestique à 550 nm et les analyses cinétiques ont été effectuées sur la gamme spectrale de 470 nm à 920 nm. En dépit de la présence d'un point isobestique valable sur la totalité de la fenêtre temporelle, les courbes à grande longueur d'onde ($\lambda \geq 750$ nm) font apparaître après 60 minutes de réaction une baisse d'absorbance qui révèle donc une transformation de l'intermédiaire. La fenêtre temporelle fut donc réduite de 10 à 60 minutes. Dans ces conditions, les courbes peuvent être simulées avec la même équation que précédemment sur la totalité de la gamme spectrale avec une constante de vitesse invariante $k = 0,03385 \text{ min}^{-1}$. Le spectre de l'intermédiaire recalculé à partir de ces analyses cinétiques est totalement superposable à celui déduit précédemment ce qui valide l'analyse.

I.B.1. Etude de la réaction par spectrométrie de masse

Afin d'accumuler l'intermédiaire I_2 et de le détecter par spectrométrie de masse, nous avons travaillé dans les conditions expérimentales les plus favorables à savoir dans l'acétonitrile distillé sous atmosphère inerte.

Nous avons suivi la réaction entre le complexe à branche benzyle et ArINTs par spectroscopie UV-visible. Des prélèvements de 150 μL ont été effectués sous argon à différents temps de réaction et analysés immédiatement par spectrométrie de masse dans le

but de limiter au maximum le décalage entre le temps de prélèvement et le temps effectif de réaction.

La Figure 126 illustre le spectre de masse correspondant au prélèvement effectué après 20 minutes de réaction. Ce spectre présente un massif isotopique avec un pic de base à $m/z = 514$ correspondant d'après la masse au dication $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnNTs})(\text{mpdp})]^{2+}$. Cependant le massif isotopique observé diffère du massif isotopique théorique de ce dication par la présence de pics plus intenses dans la gamme 514,5-516 (Figure 126). Cette différence indique qu'il existe dans la solution une autre espèce de masse plus élevée qui contribue au massif isotopique observé.

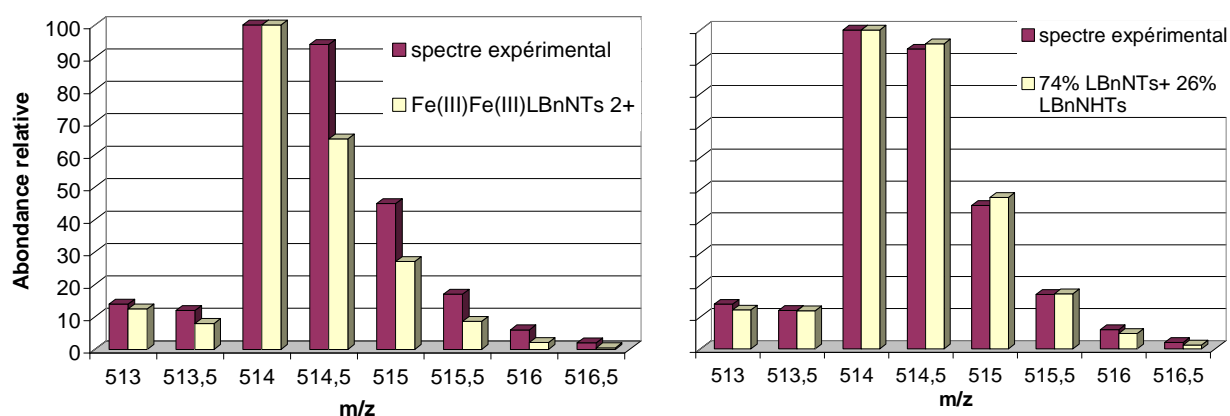


Figure 126 : (à gauche) massif isotopique observé après 20 minutes de réaction (en rouge) et massif isotopique théorique du dication $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ (en jaune) ; (à droite) comparaison des massifs isotopiques du spectre expérimental observé après 20 minutes de réaction (en rouge) et celui calculé avec 74% du dication $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ et 26% du monocation $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ (en jaune).

On remarque que la différence la plus importante est sur le pic à $m/z = 514,5$. L'hypothèse la plus simple est qu'il s'agit d'un dication de $m/z = 514,5$. L'augmentation de 0,5 unité de masse pour le dication suggère une protonation de l'espèce sans augmentation de la charge, donc couplée à une réduction mono-électronique. On peut donc attribuer à la nouvelle espèce la formule $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$. Cette attribution est confortée par le fait qu'une combinaison pondérée des massifs isotopiques de cette espèce et du dication $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ permet de reproduire le spectre expérimental comme illustré par la Figure 126. Le calcul indique que le spectre observé correspond à 74 % de l'espèce $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ et 26 % de l'espèce $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$.

En résumé, il semble que l'intermédiaire I_2 soit le complexe $\{\text{Fe}_2[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mdpd})\}^{\text{X}+}$ cependant nous ne pouvons pas conclure quant au degré d'oxydation des ions métalliques du fait d'une possible réduction dans le spectromètre de masse. D'après l'étude ESI-MS, l'intermédiaire I_2 pourrait être soit à l'état valence mixte soit à l'état bis- Fe^{III} .

I.B.2. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Afin de déterminer le degré d'oxydation des ions fer de l'intermédiaire I_2 , nous avons réalisé une étude Mössbauer de la réaction entre le complexe à branche benzyle et ArINTs.

Pour cette étude, nous avons utilisé le complexe à branche benzyle enrichi en ^{57}Fe pour travailler en solution gelée à 77K à des concentrations relativement faibles. Sachant que la concentration est plus élevée par rapport à celle de l'étude réalisée en spectroscopie UV-visible, nous avons travaillé dans l'acétonitrile distillé au cas où l'augmentation de la cinétique serait trop importante.

Après l'ajout de l'oxydant à la solution de complexe, nous suivons l'évolution de la réaction par spectroscopie UV-visible et nous prélevons à des temps précis une quantité de solution (environ 300 μL) que l'on introduit dans une cellule Mössbauer. Aussitôt remplie, celle-ci est congelée dans l'azote liquide.

Après ajout d'ArINTs, les spectres Mössbauer présentent tous des signaux d'ions Fe^{III} haut spin. Les doublets quadrupolaires des ions Fe^{III} sont très proches des uns des autres et se superposent. Ceci rend impossible l'attribution exacte des paramètres Mössbauer de chaque espèce. Nous pouvons cependant conclure que l'intermédiaire I_2 est sous la forme bis- Fe^{III} .

D'après les analyses de la spectroscopie Mössbauer et de la spectrométrie de masse, il semble que l'intermédiaire I_2 soit sous la forme : $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mdpd})\}^{3+}$. Ceci indiquerait que la dernière phase cinétique ($I_2 \rightarrow \text{P}$) serait une déprotonation.

I.B.3. Etude cinétique en présence de différentes bases

Si cette dernière étape est une déprotonation, sa cinétique doit être sensible à l'ajout de base. Afin de valider cette hypothèse, nous avons réalisé une étude cinétique de la dernière phase entre le chromophore absorbant à 620 nm et le produit de la réaction en présence de différentes bases. Expérimentalement, il convient d'ajouter un équivalent d'une base à un

temps précis correspondant au maximum du chromophore à 620 nm, et de déterminer la constante de réaction. Il nous faut cependant déterminer les meilleures conditions pour réaliser cette étude.

Dans l'acétonitrile anhydre, les phases cinétiques intermédiaires sont relativement longues puisqu'il faut plus d'une heure pour arriver au maximum du chromophore à 620 nm. De plus, à ces temps, nous détectons encore la présence d'un résidu du chromophore absorbant à 480 nm. Or, nous avons montré que les deux phases cinétiques précédentes (formation du chromophore absorbant à 480 nm et formation du chromophore absorbant à 620 nm au dépend du précédent) sont également accélérées en présence de bases. Dans ces conditions expérimentales, les mesures cinétiques seraient donc faussées par la présence de réactions parasites.

Par contre, lorsque nous réalisons l'expérience dans l'acétonitrile anhydre en présence d'un équivalent de pyridine, nous observons que les deux premières phases cinétiques sont accélérées puisque le maximum de chromophore à 620 nm est atteint après 40 minutes de réaction. De plus, on n'observe pas la présence, même faible, du chromophore absorbant à 480 nm. En revanche, la dernière phase cinétique est très peu affectée. L'autre point positif de ces conditions expérimentales est d'un ordre technique car ces expériences sont très longues et le fait d'accélérer sensiblement les premières phases cinétiques permet d'éviter des décalages non linéaires (aléatoires) de la ligne de base du spectrophotomètre qui sont observés pour des temps longs. Dans ces conditions, l'étude cinétique de la dernière étape observée en spectroscopie UV-visible avec les différentes bases peut être menée. Toutes les expériences ont été réalisées dans l'acétonitrile distillé à une concentration en complexe de 0,2 mM en présence d'un équivalent de pyridine. Après l'ajout de 1,5 équivalent d'oxydant (ArINTs), un équivalent d'une des bases choisies pour cette étude est ajouté à 40 minutes, temps correspondant au maximum du chromophore absorbant à 620 nm. Le tableau ci-dessous énumère toutes les amines utilisées lors de cette étude ainsi que leur pKa respectif dans l'eau (Figure 127).

Bases	pKa (mesurés dans l'eau)
<i>ortho</i> -Toluidine	4,44
Pyridine	5,25
3,5-Lutidine	6,14
3,4-Lutidine	6,52
2,6-Lutidine	6,77
Imidazole	6,95
Collidine	7,50
2-Méthyl-imidazole	7,75
Benzylamine	9,33
Pipéridine	11,22

Figure 127 : tableau récapitulatif des bases utilisées.

Nous enregistrons ensuite les spectres correspondant à l'évolution de la solution jusqu'à la formation du produit de réaction.

Les évolutions temporelles des absorbances de 620 nm à 900 nm avec des écarts de 10 nm sont simulées avec l'équation 7 comme précédemment pour chaque base ce qui permet d'évaluer les constantes de réaction. La Figure 128 représente les valeurs des logarithmes décimaux de chaque constante de réaction en fonction du pKa de la base utilisée.

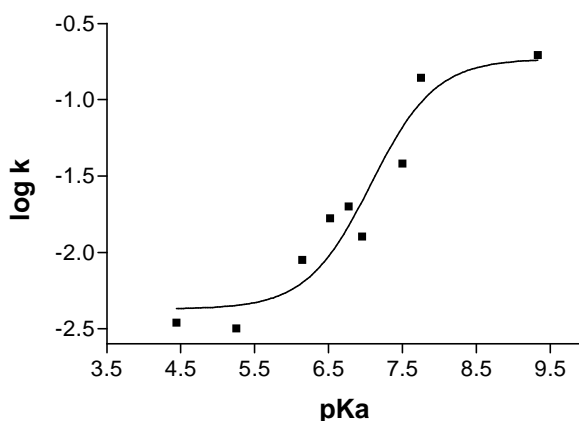


Figure 128 : courbe log k en fonction du pKa des bases utilisées

Les points expérimentaux obtenus sont simulés avec une courbe sigmoïde d'équation :

$$\text{Log } k(x) = 1 / (1 + \exp(A * x)) \quad (7)$$

Avec k, x et A représentant respectivement la cinétique de réaction entre l'intermédiaire I₂ et le produit P, la valeur du pKa de chaque base dans l'eau et une constante.

Le résultat de la simulation montre que la courbe simulée représente correctement l'allure globale des points expérimentaux avec tout de même une très légère dispersion. Ce résultat est en accord avec une dépendance en pH de la dernière phase cinétique avec un pKa compris entre $7 < \text{pKa} \{ \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]-(\text{mdp}) \}^{3+} < 7,5$. Cette expérience prouve que l'intermédiaire I_2 absorbant à 620 nm subit une déprotonation pour donner le produit P de la réaction, le complexe $\{ \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mdp}) \}(\text{ClO}_4)_2$.

I.B.4. Conclusion sur l'intermédiaire I_2 (620 nm)

En résumé, nous avons démontré par l'étude cinétique de la dernière phase observée en spectroscopie d'absorption électronique que le passage de l'intermédiaire I_2 absorbant à 620 nm au produit P est une transformation simple ($I_2 \rightarrow \text{P}$). L'intermédiaire I_2 est donc le précurseur du produit de réaction.

L'étude de la réaction par spectrométrie de masse révèle la présence d'un dication ayant une masse supérieure d'une unité par rapport au produit de la réaction. De plus, le spectre Mössbauer de l'échantillon prélevé au maximum du chromophore absorbant à 620 nm révèle la présence d'ions Fe^{III} haut spin. Ceci semble indiquer que l'intermédiaire I_2 est le complexe $\{ \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mdp}) \}^{3+}$ (Figure 129). De ce fait, la dernière étape cinétique serait alors une déprotonation. Cette hypothèse est confirmée par l'étude cinétique de la transformation de I_2 en P en présence de base. Une dépendance en pH de la réaction est observée avec un pKa établi vers 7,25.

D'après ces éléments, on peut affirmer que l'intermédiaire I_2 absorbant à 620 nm est le complexe « protonné » de la réaction. Il s'agit donc de l'espèce $\{ \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mdp}) \}^{3+}$. Lors de l'étude cinétique en présence de diverses bases, le pKa observé aux environs de 7,25 dans l'acétonitrile serait celui de l'aniline tosylée.

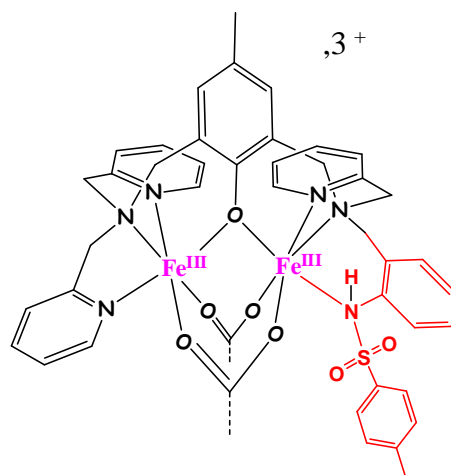


Figure 129 : représentation de l'intermédiaire I_2 , le complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NHTs)](mpdp)\}^{3+}$.

I.C. Caractérisation de l'intermédiaire I_1 absorbant à 480 nm

D'après l'expérience de spectrométrie de masse réalisée par F. Avenier sur la réaction entre le complexe à branche benzyle et ArINTs à -40°C dans l'acétonitrile, un intermédiaire de type $Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-Bn)(mpdp)]^{2+}$ est accumulé en solution. Il se distingue par un dication à $m/z = 515$. Comme on peut le constater, d'après la masse de ce dernier, le ligand NHTs ne semble pas être inséré dans le ligand ⁵.

Pour vérifier cette hypothèse, le complexe $[Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl_2)(CH_3CN)(mpdp)](ClO_4)_2$ fut synthétisé possédant un ligand 2,6-dichlorobenzyle c'est-à-dire avec les positions *ortho*-benzyliques protégées par des chlores. La réaction de ce complexe avec ArINTs ne pourra donc pas conduire à l'insertion de la tosylamine en position *ortho* du groupe benzyle. Par contre, si le complexe se montre réactif avec l'oxydant, il y a la possibilité d'obtenir un complexe qui par comparaison pourra nous servir à déterminer la nature de l'intermédiaire I_1 absorbant à 480 nm (réaction avec le complexe L-Bn).

Nous vous présentons un condensé de l'étude du complexe $[Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl_2)(CH_3CN)(mpdp)](ClO_4)_2$ avec ArINTs faite par F. Avenier.

I.C.1. Etude avec le complexe $[Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl_2)(CH_3CN)(mpdp)](ClO_4)_2$

I.C.1.a. Caractérisation du produit de réaction

La réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et ArINTs est suivie par spectroscopie d'absorption électronique. Des additions successives de 0,2 équivalent d'ArINTs sont effectuées de manière à déterminer quel chromophore se forme et quelle quantité de donneur d'amine est nécessaire.

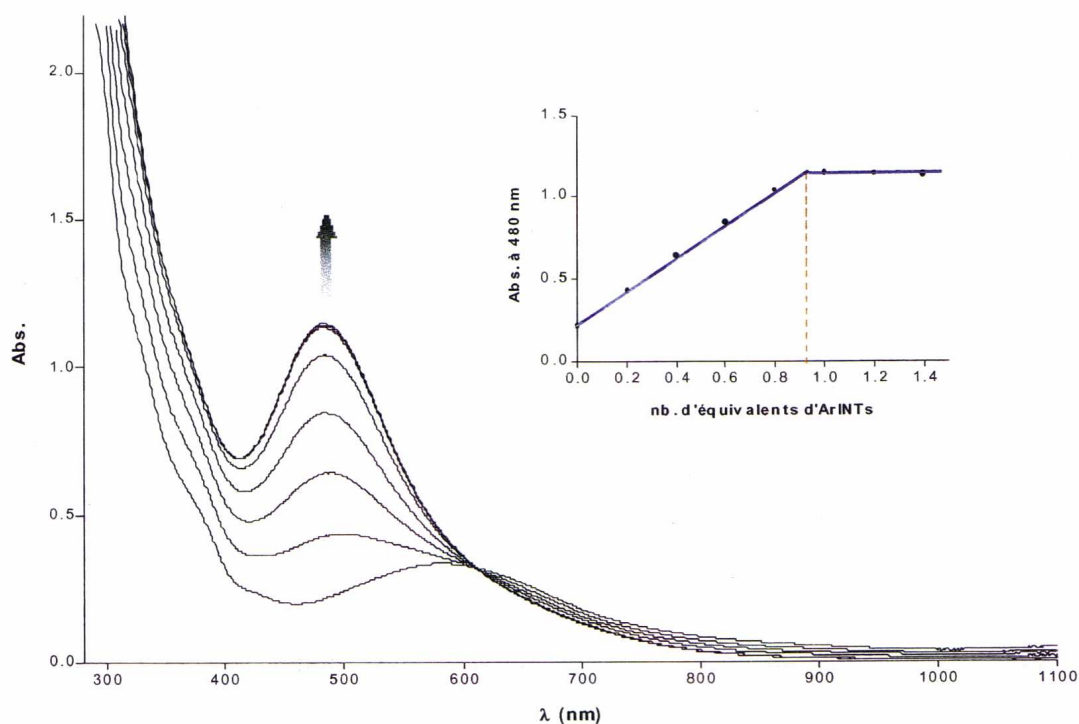


Figure 130 : suivi par spectroscopie UV-visible des additions successives d'ArINTs à une solution du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ à 0,2 mmole/L dans l'acétonitrile ⁵.

La Figure 130 montre que le complexe réagit avec l'intermédiaire pour former un chromophore à 480 nm dont le maximum est atteint pour environ un équivalent d'oxydant. Cette espèce se montre stable une heure en solution. De plus, ce chromophore est identique à celui de l'intermédiaire I_1 de la réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et ArINTs.

I.C.1.a.1. Caractérisation par spectrométrie de masse

Le spectre de masse (ESI-MS) en mode positif de la solution formée entre le complexe et ArINTs révèle plusieurs pics. Le pic majoritaire à $m/z = 464$ est attribué au « complexe de départ » $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})]^{2+}$ ($M = 928$ g/mole). Par contre un dication à $m/z = 549$

est détecté dont la masse molaire ($M = 1098$ g/mole) est supérieure de 170 g/mole soit la masse molaire d'un groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-).

En mode d'ionisation négatif, un pic majoritaire est enregistré à $m/z = 1397$ soit en réalité un anion de masse de 1395 g/mole car le massif isotopique montre un maximum à $M+2$ en raison de la présence de cinq chlores. Cette masse molaire correspond à : $1098+3*99=1095$ g/mole soit la masse du complexe de départ plus le groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-).

Il a été montré également que ce proton est échangeable car, en présence de D_2O , un marquage au deutérium est détecté. En effet, ils observent un dication à $m/z = 549,5$ soit une différence en masse molaire de 1 g/mole par rapport à la masse molaire du complexe en l'absence de D_2O . Ceci suggère que le proton est situé sur l'azote du groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-).

I.C.1.a.2. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer du complexe formé après réaction du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs est réalisé à 77 K en poudre. Les doublets obtenus montrent des largeurs de raies particulièrement importantes rendant difficile une attribution précise des paramètres Mössbauer. Cependant on peut affirmer au regard du spectre que nous sommes en présence d'un complexe dinucléaire de Fe^{III} .

I.C.1.a.3. Caractérisation par mesure de susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique révèlent que le produit à l'état solide est à l'état de spin $S=0$ résultant du couplage antiferromagnétique entre deux ions Fe^{III} haut spin ($S = 5/2$). Les résultats ont été simulés en utilisant l'équation de Van-Vleck appliquée à deux spin $5/2$ en interaction.

I.C.1.a.4. Conclusion

En résumé, le produit formé par réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et ArINTs est un adduit entre le complexe et le groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-) d'après la spectrométrie de masse. La spectroscopie Mössbauer ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique confirment que ce composé

possède deux ions Fe^{III} haut spin couplés antiferromagnétiquement. Le produit formé est donc le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2^5$ (Figure 131).

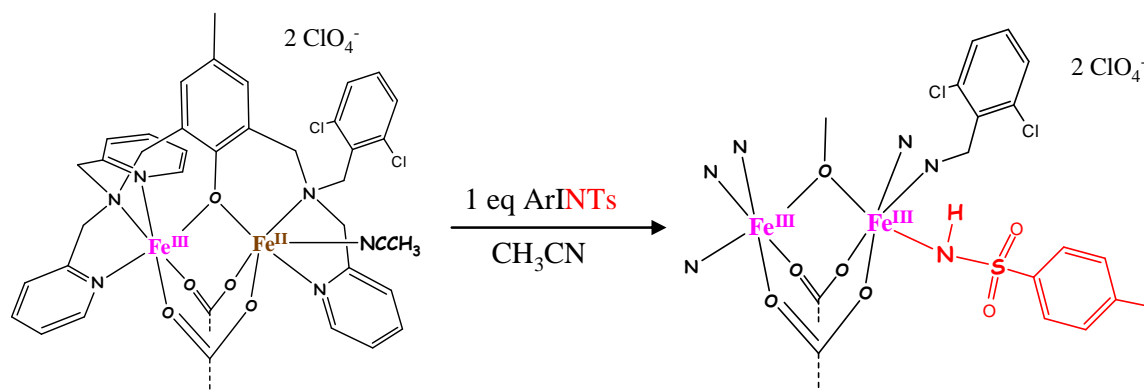


Figure 131 : réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec un équivalent d'ArINTs.

I.C.2. Conclusion sur la nature de l'intermédiaire I_1 (480 nm)

Pour conclure sur l'intermédiaire I_1 , nous avons vu, d'après les travaux de F. Avenier, que l'étude par spectrométrie de masse de la réaction entre le complexe à branche benzyle et ArINTs (-40°C) montrait la présence d'une espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})]^{2+}$, d'après sa masse.

Le complexe à branche 2,6-dichlorobenzyle, dont les positions *ortho*-benzyliques sont protégées par des chlores, montre quant à lui une réactivité avec ArINTs. En effet, en présence d'un équivalent d'oxydant, il se forme un chromophore absorbant à 480 nm ce qui est précisément l'absorbance de l'intermédiaire I_1 . La caractérisation par spectrométrie de masse révèle une espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})]^{2+}$. De plus, un marquage au deutérium est constaté lors d'ajout de 1000 équivalents D_2O ce qui suggère que le proton est échangeable. C'est pourquoi il doit être certainement lié à l'azote de la fonction tosylamine déprotonnée (TsHN^-). La masse molaire du dication montre également que le groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-) n'est pas été incorporé au ligand mais qu'il est coordonné au métal. La spectroscopie Mössbauer et les mesures de magnétisme nous confirment que le complexe est sous la forme bis- Fe^{III} avec deux ions Fe^{III} haut spin.

Par comparaison avec la réactivité du complexe à branche 2,6-dichlorobenzyle avec ArINTs, nous suggérons que l'intermédiaire I_1 est le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-}$

$\text{Bn}(\text{mpdp})]^{2+}$ avec le groupe tosylamine déprotonnée (TsHN^-) lié à un des ions Fe^{III} . Cette espèce n'a donc pas subi d'insertion du groupe aminé.

I.D. Conclusion sur l'étude cinétique à des temps longs

Les deux intermédiaires I_1 et I_2 sont maintenant caractérisés comme étant respectivement les espèces $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})]^{2+}$ et $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^+$. Comme le représente la Figure 132, l'intermédiaire I_2 s'insère parfaitement dans le mécanisme hypothétique. Par contre, l'intermédiaire I_1 n'est pas prévu par ce dernier. N'étant pas un produit issu de l'insertion d'amine dans le ligand, l'intermédiaire I_1 est probablement un produit de réduction de l'espèce active supposée.

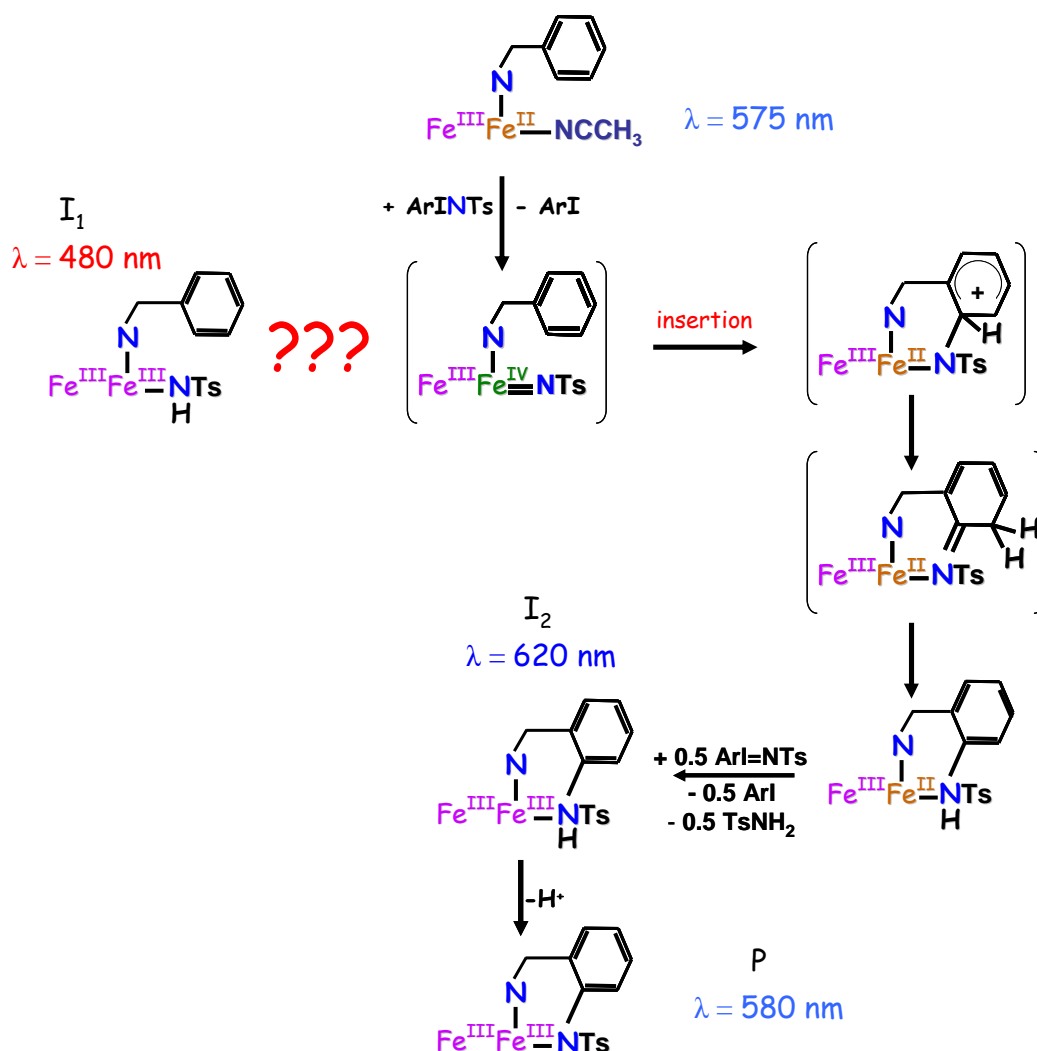


Figure 132 : schéma du mécanisme proposé d'après l'étude cinétique à des temps longs.

Afin de déterminer l'existence d'un tel intermédiaire réactionnel $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ et de connaître la provenance de l'intermédiaire I_1 , nous avons étudié les temps courts de la réaction par la technique de stopped-flow.

I.E. Etudes cinétiques pour des temps courts

L'étude cinétique de la réaction entre le complexe « benzyle » et ArINTs à des temps courts nous permettra de déterminer si les intermédiaires I_1 et I_2 se forment de manière concomitante ou successive dans le mélange réactionnel. Dans un second temps, nous étudierons la cinétique de la réaction entre le complexe « 2,6-dichlorobenzyle » et ArINTs qui conduit à la formation exclusive de l'analogue de I_1 .

I.E.1. Etude cinétique par « stopped-flow » de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs

L'échelle de temps sur laquelle ont été réalisées les études cinétiques initiales ne permet pas d'étudier les tout premiers instants de la réaction. Pour y remédier, nous avons réalisé des expériences de stopped-flow couplé à un spectrophotomètre à barrette de diodes. Cette technique permet d'obtenir des spectres UV-visible à des temps très courts (de l'ordre de 20 ms) relativement à un spectrophotomètre standard.

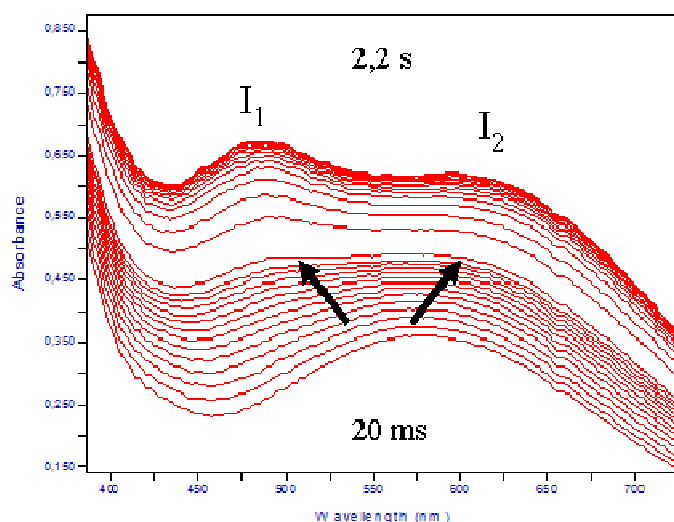


Figure 133 : suivi par spectroscopie UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1,5 équivalents ArINTs dans CH_3CN commercial sous Ar pour des temps compris entre 20 ms et 2,2 s⁴.

Les spectres obtenus pour les temps compris entre 20 ms et 2,2 s (Figure 133) montrent que le produit de départ, qui présente une bande à 575 nm, se transforme pour générer de manière concomitante deux nouveaux chromophores à 480 nm et 620 nm. Pour des temps supérieurs à 2,2 s (Figure 134), la bande à 480 nm commence à décroître, alors que la bande à 620 nm continue d'augmenter d'intensité. Cette deuxième phase correspond alors à la phase initiale observée dans les expériences précédentes.

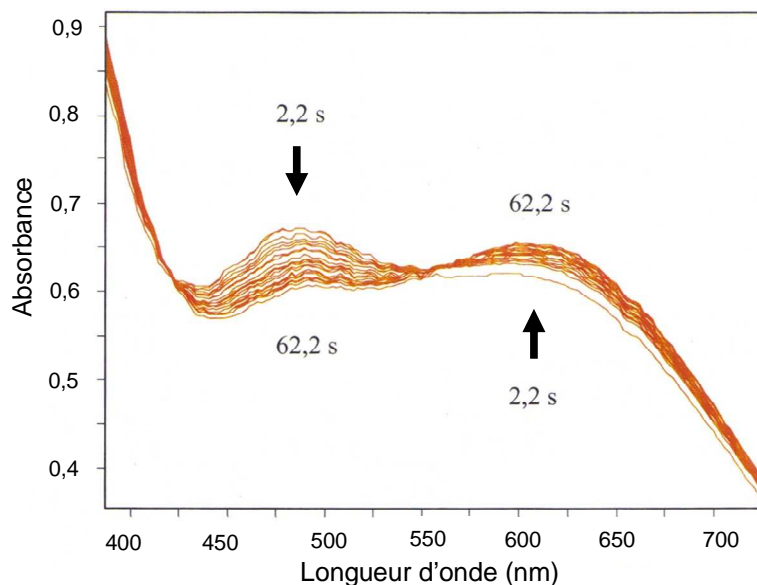


Figure 134 : suivi par spectroscopie UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1,5 équivalents ArINTs dans CH_3CN commercial sous Ar pour des temps compris entre 2,2 et 62,2 s⁴.

Cette expérience est riche de renseignements sur le mécanisme de la réaction. Les expériences initiales suggéraient que l'intermédiaire à 480 nm se formait puis évoluait pour donner l'autre intermédiaire. L'expérience de stopped-flow montre clairement que les deux intermédiaires I_1 et I_2 se forment simultanément dans les tout premiers temps de la réaction. Il est raisonnable d'envisager que tous les deux dérivent de la même espèce active qui n'est pas détectée soit parce qu'elle ne possède pas d'absorption caractéristique, soit parce que sa formation et son évolution sont trop rapides. Du fait que l'analyse cinétique de la réaction est compliquée par la compétition, nous l'avons simplifiée en utilisant le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ qui conduit à la formation exclusive de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

I.E.2. Etude cinétique par « stopped-flow » de la réaction du complexe

[Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs

Un équivalent d'ArINTs est ajouté au complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ à une concentration de 0,2 mmole/L de complexe dans l'acétonitrile anhydre et sous argon. Les traces cinétiques montrent clairement que le complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ se transforme pour donner le composé [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂ (Figure 135). L'existence d'un point isobestique situé à environ 590 nm révèle la transformation simple entre les deux entités. A t = 1 seconde, l'intensité de la bande à 480 nm est quasiment au maximum. Entre 1 seconde et 10 secondes de réaction, le chromophore à 480 nm reste stable puis il décroît lentement.

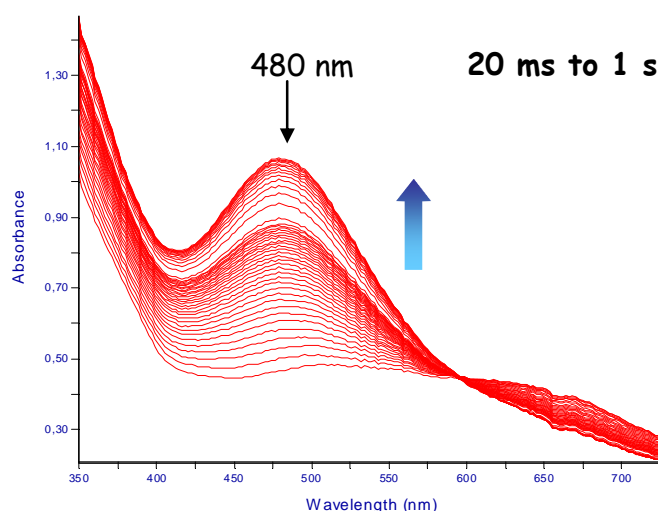


Figure 135 : étude cinétique par spectroscopie d'absorption électronique de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec un équivalent d'ArINTs pour des temps compris entre 20 ms et 1 s.

Si l'on trace l'évolution du chromophore à 480 nm en fonction du temps, on obtient la courbe représentée dans la Figure 136. Dans un premier temps, la courbe expérimentale est simulée par une courbe monoexponentielle croissante en considérant que le complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ se transforme en complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂ de manière directe c'est-à-dire sans intermédiaire réactionnel (réaction1).



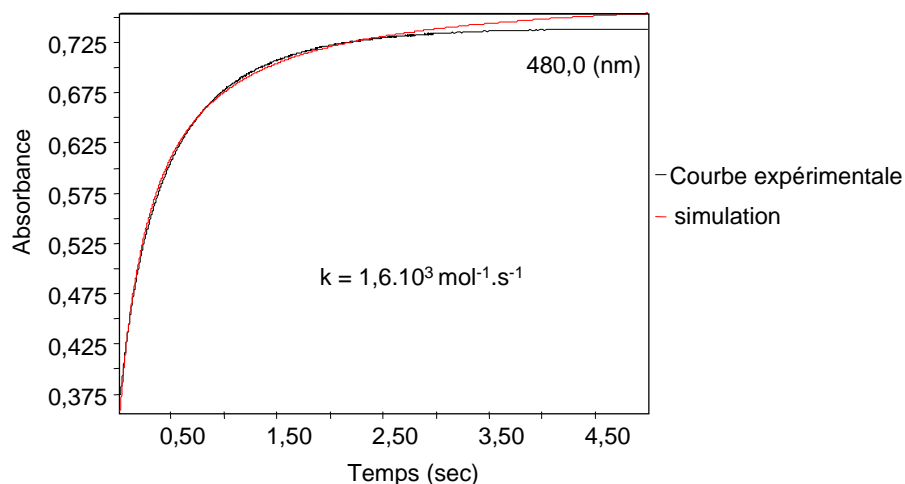


Figure 136 : simulation de l'évolution du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ par une courbe monoexponentielle.

Au regard du résultat de la simulation, le mécanisme envisagé n'est pas correct. Dans une deuxième simulation, nous prenons en compte la formation d'un intermédiaire réactionnel avant la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. La courbe expérimentale est alors simulée avec une courbe d'équation du second ordre (Figure 137) :

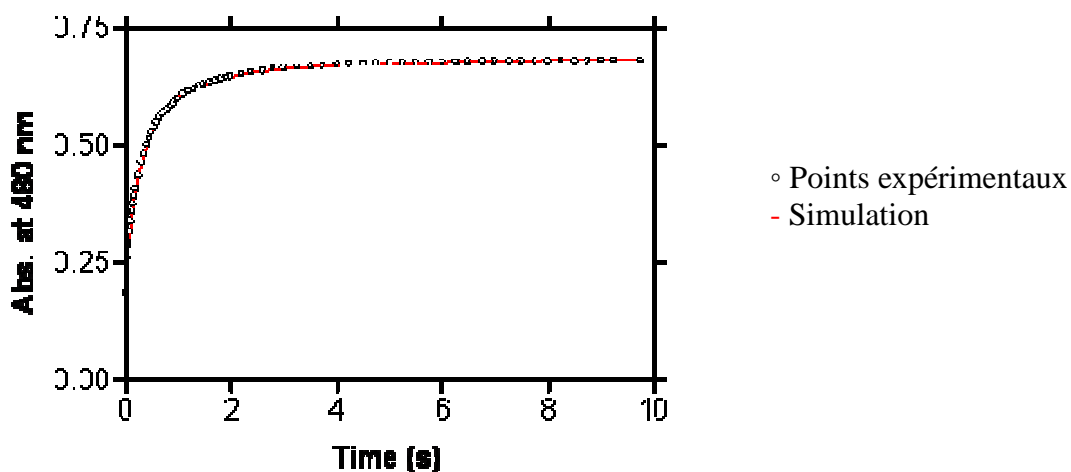
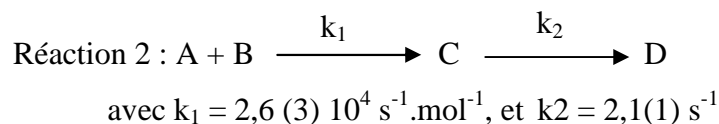


Figure 137: simulation avec un intermédiaire de l'évolution du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

Nous obtenons deux constantes de réaction k_1 et k_2 avec k_1 constante de formation de l'intermédiaire et k_2 constante de formation du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. L'excellent résultat de la simulation semble indiquer que le mécanisme envisagé est correct. Comme nous travaillons à une concentration de 0,2 mmol/L en complexe, on remarque que les deux constantes sont comparables, elles possèdent le même ordre de grandeur (quelques unités) ce qui implique que la réaction est sous contrôle cinétique des deux étapes. Par contre, si nous augmentons la concentration en complexe, la réaction devient sous le contrôle cinétique de la formation du complexe bis- Fe^{III} -amido (k_2 avec $k_2 < k_1$).

La cinétique de formation du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ révèle une preuve cinétique de l'existence d'un intermédiaire.

I.E.3. Utilisation de la diphénylhydrazine

Dans cette étude, nous avons voulu déterminer l'origine de l'intermédiaire I_1 , le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. En émettant l'hypothèse que les deux intermédiaires I_1 et I_2 proviennent de l'espèce active formée par réaction entre le complexe et ArINTs, la formation de l'intermédiaire I_1 serait certainement issue d'une réduction de l'intermédiaire actif. Elle nécessite alors le transfert d'un électron et d'un proton à partir de l'espèce active supposée $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ ce qui correspondrait à un transfert d'atome d'hydrogène (HAT).

Dans la littérature, il existe des travaux en particulier ceux de Mayer⁶ relatant l'arrachement d'hydrogène exécuté par des espèces oxydantes à haut degré d'oxydation. Borovik et al ont également démontré l'arrachement d'hydrogène par l'emploi de substrats donneurs d'hydrogène (diphénylhydrazine et dihydroanthracène) en quantifiant les produits de la réaction⁷.

La diphénylhydrazine est une molécule qui peut donner deux atomes d'hydrogène pour engendrer une espèce entièrement conjuguée très stable. L'énergie de dissociation de la liaison C-H est de 69 kcal/mole ce qui est faible à comparer de celle de l'acétonitrile qui est de l'ordre de 83 kcal/mole. Cette molécule est donc connue pour être un très bon donneur d'atome d'hydrogène.

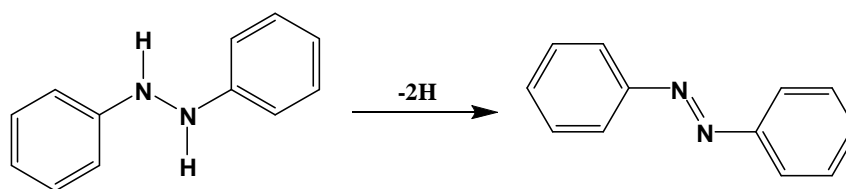


Figure 138 : réaction de la diphénylhydrazine en azobenzène.

Pour déterminer s'il s'agit effectivement d'un arrachement d'hydrogène, nous avons réalisé l'expérience en présence de diphénylhydrazine. La réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs en présence d'un excès de diphénylhydrazine a été suivie par spectroscopie UV-visible (Figure 139).

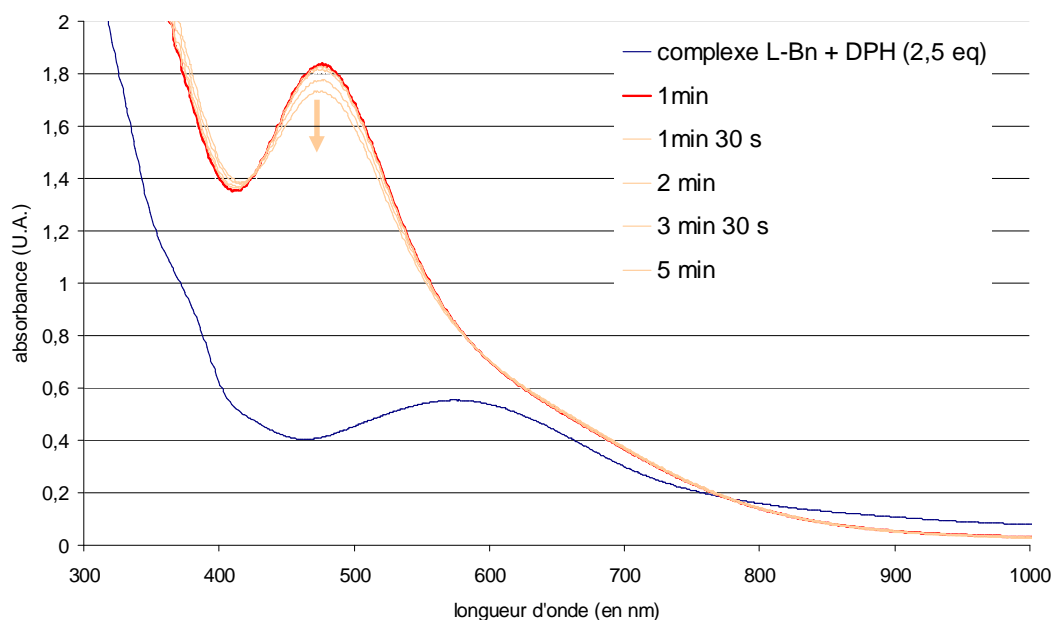


Figure 139 : suivi UV-Visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1,5 équivalents ArINTs et un excès de diphénylhydrazine.

Après l'addition de l'oxydant, l'intermédiaire I_1 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ est formé avec sa bande d'absorption caractéristique à 480 nm. Après 5 minutes de réaction, le chromophore à 480 nm diminue très légèrement et aucune bande d'absorption n'est observée vers 620 nm. Cela implique que l'insertion de la fonction tosylamine n'a pas été effectuée dans le ligand. La réaction est donc dirigée vers la réduction par la formation de l'intermédiaire I_1 de type bis- Fe^{III} -amido aux dépens de l'insertion (intermédiaire I_2). Cette expérience nous renseigne également sur l'origine de l'intermédiaire

I₁. Sa formation semble provenir d'un arrachement d'hydrogène effectué par l'espèce oxydante du mécanisme. Néanmoins, cela ne suffit pas pour affirmer la nature de l'espèce active de la réaction. Nous verrons par la suite que cette réaction nous servira à plus d'un titre.

I.E.4. Conclusion

D'après le suivi par la technique de stopped-flow de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs, nous savons que les deux intermédiaires I₁ et I₂ se forment simultanément dans les tout premiers temps de la réaction suggérant la présence de deux voies réactionnelles compétitives.

Ensuite, lorsque l'expérience est réalisée en présence d'un bon donneur d'hydrogène (la diphénylhydrazine), nous observons la formation unique de l'intermédiaire I₁. Aucun produit d'insertion n'est détecté, en particulier l'intermédiaire I₂. Cette expérience suggère donc que l'intermédiaire I₁ est un produit de réduction de l'espèce active du mécanisme.

De plus, la présence de cet intermédiaire réactionnel est prouvée par l'étude cinétique à temps courts de la réaction entre le complexe « 2,6-dichlorobenzyle » et ArINTs. L'existence d'un intermédiaire est nécessaire pour simuler la transformation du complexe à l'état Fe^{III}Fe^{II} en complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂ (480 nm).

I.F. Discussion sur la première phase du mécanisme

Pour conclure cette partie, nous avons déterminé la nature des deux intermédiaires réactionnels détectés en spectroscopie UV-visible à savoir le complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ (I₁) qui absorbe à 480 nm et le complexe {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NHTs)](mpdp)}(ClO₄)₂ (I₂) (620 nm), ce dernier ayant subi le transfert d'amine sur le groupe benzyle. D'après l'expérience de stopped flow de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs, nous avons une preuve cinétique de la présence d'un intermédiaire avant la formation du complexe bis-Fe^{III}(NHTs). De plus, l'expérience de stopped flow de la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ avec ArINTs indique que les deux intermédiaires I₁ et I₂ se forment de manière concomitante dans les tous premiers temps de la réaction. Nous pouvons donc envisager que l'espèce active formée est à l'origine de la formation des deux intermédiaires et que ces deux voies réactionnelles sont en compétition (Figure 140). La première est la voie de l'insertion conduisant au produit de la réaction en passant par l'intermédiaire I₂ et la seconde voie conduit à la formation de

l'intermédiaire I_1 probablement par un arrachement d'hydrogène comme l'expérience réalisée avec la diphenylhydrazine l'a montrée.

Nous ne sommes cependant pas en mesure de déterminer exactement quel est le donneur d'hydrogène impliqué. Nous avons pensé que l'hydrogène arraché provenait d'une molécule d'acétonitrile en fort excès dans la réaction, cependant nous n'avons pas réussi à le prouver. En effet, en utilisant de l'acétonitrile deutéré, les expériences n'ont révélé aucun effet isotopique sur la cinétique de formation de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. Ce résultat négatif peut venir du fait de la présence de molécules d'eau au sein de l'acétonitrile deutéré faussant ainsi l'expérience ou parce que l'arrachement d'hydrogène se fait sur une autre molécule que le solvant (par exemple les CH_2 du ligand). Les seuls autres donneurs d'hydrogène présents dans l'expérience sont les ligands par leurs positions benzyliques facilement oxydables. Cela impliquerait la dégradation catalytique d'une faible partie du complexe qui n'a pas été mise en évidence. Cette question n'est donc toujours pas résolue.

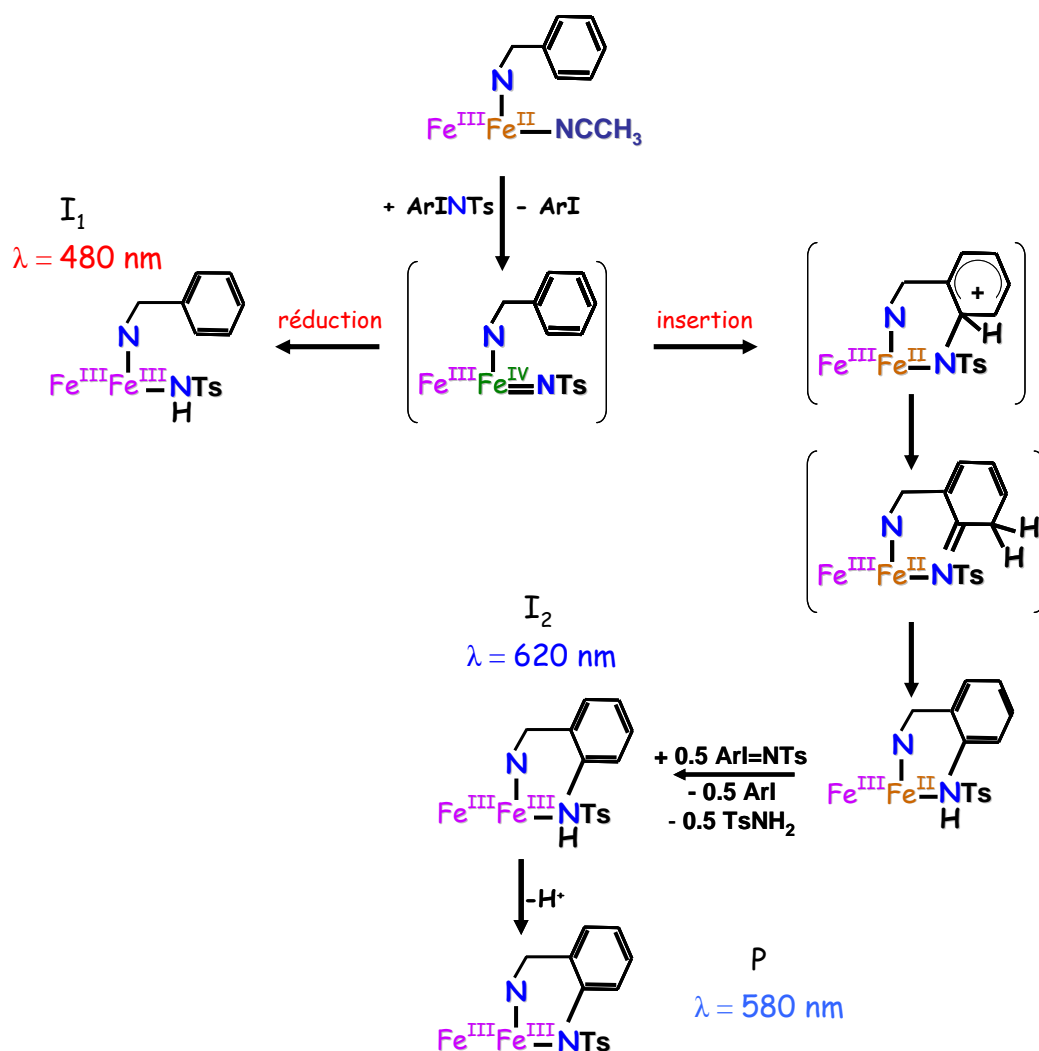


Figure 140 : schéma du mécanisme selon l'étude de la réaction de mono-amination du complexe à branche benzyle.

Si nous voulons confirmer la validité du mécanisme décrit ci-dessus, il nous faut déterminer la nature de l'espèce active de cette réaction. Si nous prouvons que l'intermédiaire est bien de nature $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{(=NTs)}]$, nous pourrions valider le mécanisme par comparaison avec les travaux de Que et coll.¹.

II. Détermination des espèces actives du mécanisme d'amination aromatique

II.A. 1^{er} espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{(=NTs)}]$

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs conduit à deux voies réactionnelles en compétition (la réduction et l'insertion). En présence d'un substrat comme la diphenylhydrazine (DPH), nous avons déterminé qu'il était possible d'influencer la réactivité au niveau de l'espèce active en favorisant une voie réactionnelle par rapport à l'autre.

Ici, nous allons utiliser une stratégie qui consiste à influencer la réactivité de l'intermédiaire réactionnel afin de court-circuiter les voies réactionnelles établies. Si l'on additionne dans le milieu réactionnel un substrat qui réagit plus rapidement avec l'espèce active formée que les deux voies réactionnelles existantes (l'insertion (I_2) et la réduction (I_1)) et que ce substrat est capable de subir l'addition du groupement tosylamine, nous pouvons ainsi piéger « chimiquement » l'espèce active.

Dans la littérature, il existe plusieurs classes de substrats facilement oxydables et nous avons opté pour la famille des thioéthers et notamment le thioanisole (PhSMe). De nombreuses études ont été faites avec ce substrat montrant la possibilité de réaliser des transferts d'oxygène et notamment d'amines fonctionnalisées sur le soufre. Dans toutes ces études, le thioanisole subit uniquement des oxydations biélectroniques. De plus, au laboratoire, Frédéric Avenier a montré que le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ en présence de PhINTs était capable de catalyser la réaction de transfert d'amine sur divers substrats comme le cyclohexane, l'éthylbenzène et notamment le thioanisole (Figure 141) de façon extrêmement efficace ⁵.

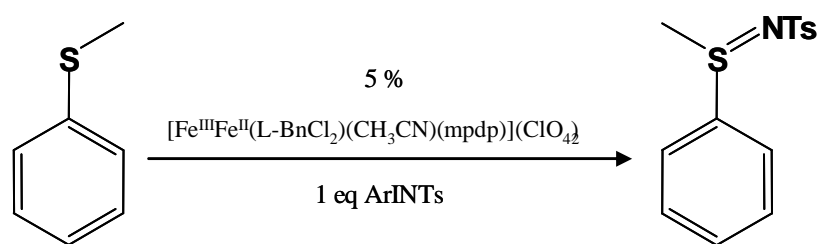


Figure 141 : réaction de sulfamidation du thioanisole catalysée par le complexe à branche dichlorobenzyle avec ArINTs.

Dans un premier temps, nous allons travailler avec le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ pour vérifier que notre stratégie est correcte puis nous utiliserons le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ pour déterminer la nature de l'espèce active.

II.A.1. Piégeage chimique de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(\text{LBn})]$ par le thioanisole

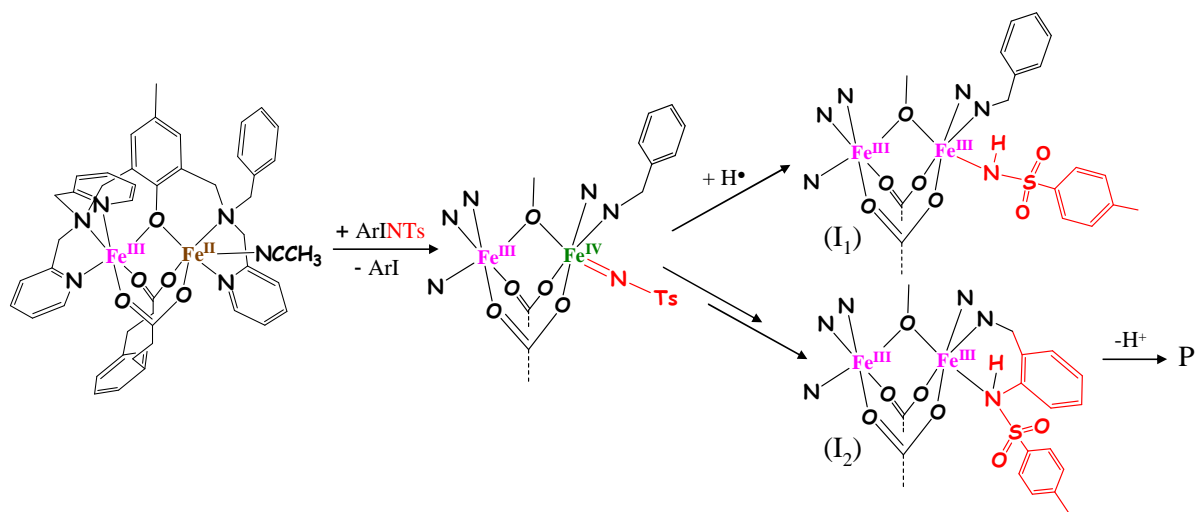


Figure 142 : mécanisme hypothétique simplifié de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs.

Le suivi par spectroscopie UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 3 équivalents d'ArINTs en présence de 10 équivalents de thioanisole montre qu'il n'y a aucune évolution de l'absorption de la solution (Figure 143). Après addition de l'oxydant, on observe toujours le spectre du complexe de départ avec sa bande d'absorption à 575 nm. Ceci suggère que le thioanisole a joué son rôle en interceptant l'espèce active de la réaction avant que celle-ci soit réduite pour donner l'intermédiaire I₁ absorbant à 480 nm ou réalise l'insertion conduisant à l'intermédiaire I₂.

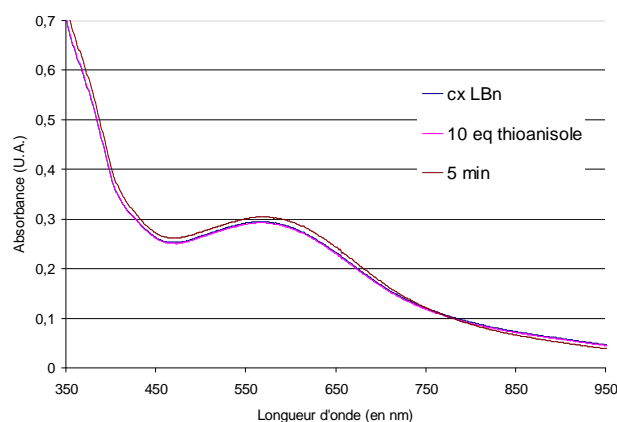


Figure 143 : suivi UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1,5 équivalents d'ArINTs en présence d'un excès de thioanisole (10 équivalents).

L'analyse par spectroscopie RMN révèle la présence unique du complexe de départ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. Aucun produit d'insertion n'est détecté.

En présence de thioanisole, l'espèce active est donc bien piégée car on n'observe pas la bande d'absorption caractéristique du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ à 480 nm par spectroscopie UV-visible et, en spectroscopie RMN, on ne détecte pas le complexe mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$.

La réaction intramoléculaire est donc défavorisée au profit de la réaction intermoléculaire avec le thioanisole. Cependant la nature des réactions mises en jeu dans les deux cas est différente. L'une est une amination aromatique alors que l'autre est une sulfamidation de thioéther mais l'espèce active reste identique. Pour faciliter l'étude, nous allons utiliser le complexe à branche dichlorobenzyle.

II.A.2. Piégeage chimique de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(\text{LBnCl}_2)]$

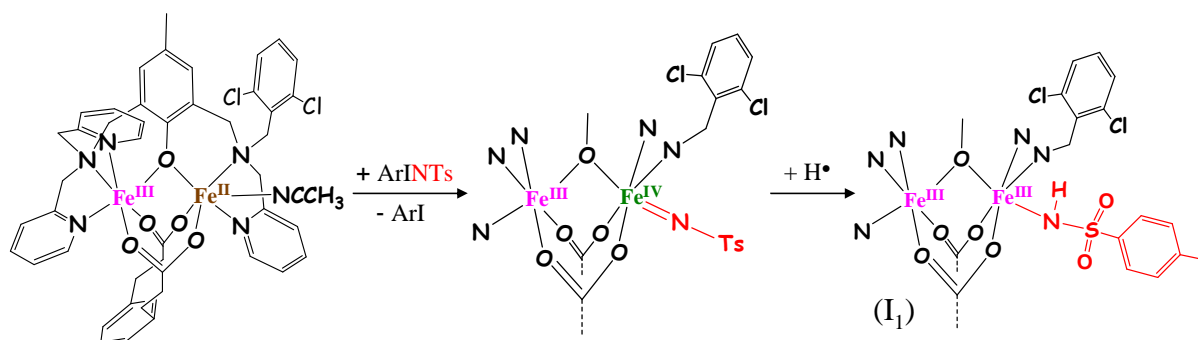


Figure 144 : mécanisme simplifié de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs.

II.A.2.a. Expérience de piégeage chimique avec le thioanisole

Nous avons la preuve cinétique qu'il y a bien un intermédiaire réactionnel dans la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. Nous allons maintenant déterminer sa nature. Pour cela, nous avons réalisé une réaction de piégeage de l'intermédiaire réactionnel avec le thioanisole en utilisant une quantité stoechiométrique d'oxydant par rapport au complexe couplé à une quantification des espèces formées après réaction.

II.A.2.a.1. Suivi par spectroscopie UV-visible

Nous réalisons la même expérience qu'avec le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. La réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et un équivalent d'ArINTs en présence d'un excès de thioanisole (10 équivalents) est suivie par spectroscopie UV-visible dont la Figure 145 illustre les spectres.

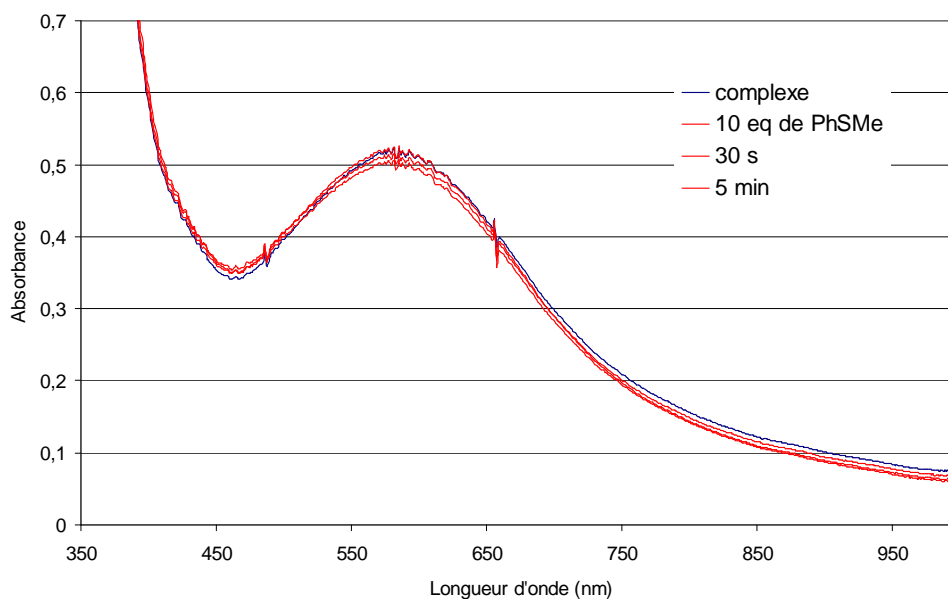


Figure 145 : suivi UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1 équivalent d'ArINTs en présence de 10 équivalents de thioanisole.

On peut remarquer que l'ajout du thioéther et l'ajout d'un équivalent d'ArINTs ne modifient pas le spectre UV-visible du complexe « de départ » dont le chromophore absorbe à 575 nm. Comme dans le cas du complexe à branche benzyle, l'intermédiaire de type bis- Fe^{III} -amido avec sa bande d'absorption caractéristique à 480 nm n'est pas détecté.

II.A.2.a.2 Quantification des produits de réaction par HPLC

Pour connaître le degré d'oxydation de l'espèce active, nous avons quantifié les produits de la réaction suivie par spectroscopie UV-visible par un appareil HPLC et une colonne phase inverse.

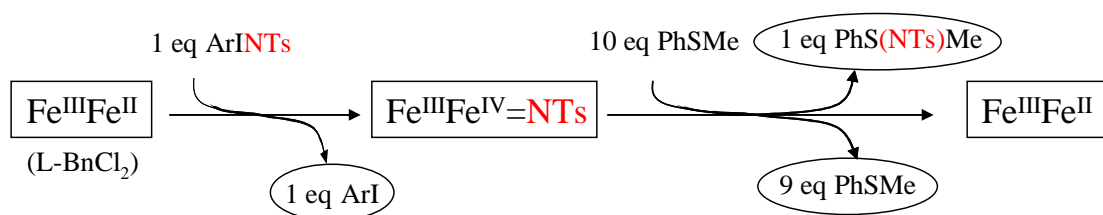


Figure 146 : réaction effectuée avec la stoechiométrie attendue des produits de la réaction (dans les rectangles : les complexes ; entourés : les stoechiométries des produits).

La Figure 146 représente la réaction bilan si l'intermédiaire est de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$. En effet, si la réaction passe par l'espèce que nous supposons $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$, nous devons alors obtenir un équivalent de 2-(*tert*-butylsulfonyl)iodobenzène (ArI) pour un équivalent de sulfilimine $[\text{PhS}(\text{NTs})\text{Me}]$ par rapport au complexe de départ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

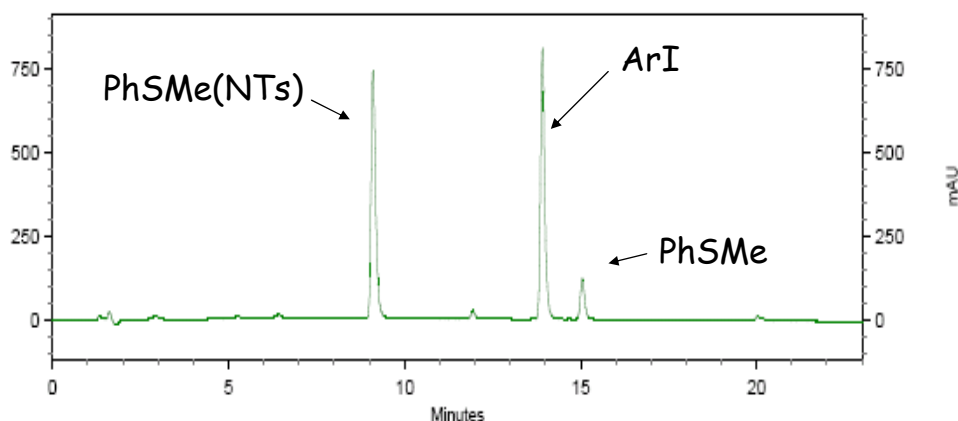


Figure 147 : chromatogramme de la réaction après filtration sur SiO_2 , évaporation totale du mélange et dilution dans un mélange 70/30 (A/B) (avec A : 100 % H_2O / 0,01 % TFA ; et B : 90 % CH_3CN / 10 % H_2O / 0,01 % TFA).

D'après le chromatogramme illustré par la Figure 147, nous obtenons trois produits après réaction. Le produit ayant le temps de rétention le plus long correspond au thioanisole. Le thioanisole est mis en excès (10 équivalents) au début de la réaction, il est donc logique de le détecter en fin d'expérience. Sa quantification est cependant faussée car avant d'injecter la solution dans l'appareil HPLC, nous évaporons la solution à sec en abaissant la pression et le thioanisole, qui est volatile malgré son point d'ébullition élevé ($\approx 190^\circ\text{C}$), est également évaporé. Le produit ayant le temps de rétention le plus court est la sulfilimine formée (vers 9 minutes) et vers 14 minutes vient le 2-(*tert*-butylsulfonyl)iodobenzène (ArI).

L'analyse du chromatogramme montre que 0,9 équivalent de sulfilimine est formé pour 1 équivalent d'ArI ce qui est conforme à ce que nous attendions.

Produits	Temps de rétention (en min)	Quantification (en mM)	Normalisation par rapport à ArI	Normalisation par rapport au complexe
TsNH ₂	5,3	0,03	0,02 eq	0,02 eq
PhS(NTs)Me	9,1	1,19	0,92 eq	0,92 eq
ArI	13,9	1,30	1 eq	1 eq

Figure 148 : tableau récapitulatif de résultats d'HPLC.

II.A.2.b. Expérience de piégeage chimique avec le 3,5-di-tert-butylphénol

Afin d'étudier la réactivité de l'intermédiaire actif vis-à-vis d'un substrat subissant des oxydations mono-électroniques, nous avons utilisé le 3,5-di-tert-butylphénol (DtBP). Ce substrat est capable d'être oxydé à un électron pour donner le radical phénoxy correspondant. Ce radical évolue ensuite pour donner un produit de couplage (Pc), issu de la recombinaison de deux radicaux phénoxy, qui est détectable par spectroscopie RMN ¹H. La Figure 149 représente la réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylphénol (DtBP).

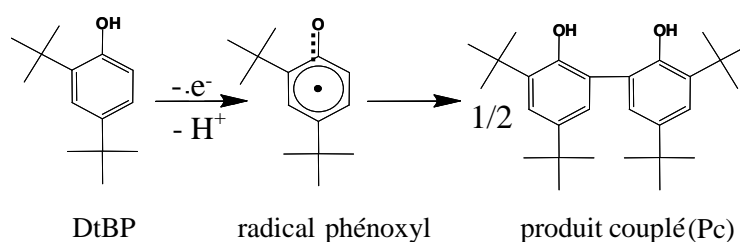


Figure 149 : réaction d'oxydation du 3,5 di-tert-butyl-phénol.

Nous avons utilisé la même stratégie qu'avec le thioanisole, le 3,5-di-tert-butylphénol qui est un réactif facilement oxydable est ajouté en excès avec un équivalent d'oxydant ArINTs au complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂.

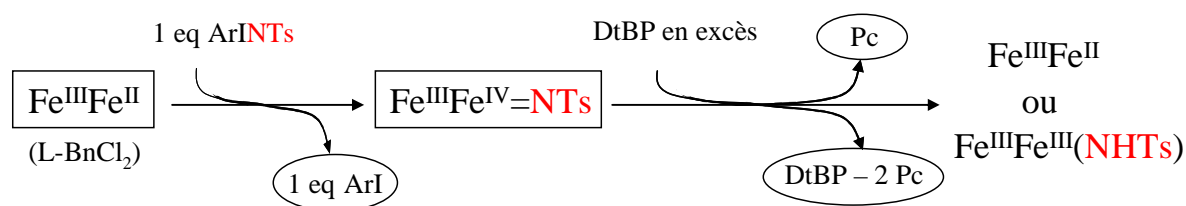


Figure 150 : réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec un équivalent d'ArINTs en présence d'un excès de substrats (*dans les rectangles : les complexes ; entourés : les stoechiométries des produits ; Pc = produit couplé*).

La Figure 150 illustre l'équation bilan attendue de la réaction avec son incertitude. En effet, il est difficile d'anticiper sur le résultat de l'expérience car le substrat étant oxydable à un électron, nous ne savons pas si l'intermédiaire de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ sera réduit à 1 ou 2 électrons. La réduction mono ou bi-électronique de l'intermédiaire conduit à la formation soit du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, soit du complexe de départ $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

II.A.2.b.1. Suivi par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est un moyen très efficace pour répondre à cette interrogation. La Figure 151 représente les spectres UV-visible en fonction des ajouts effectués.

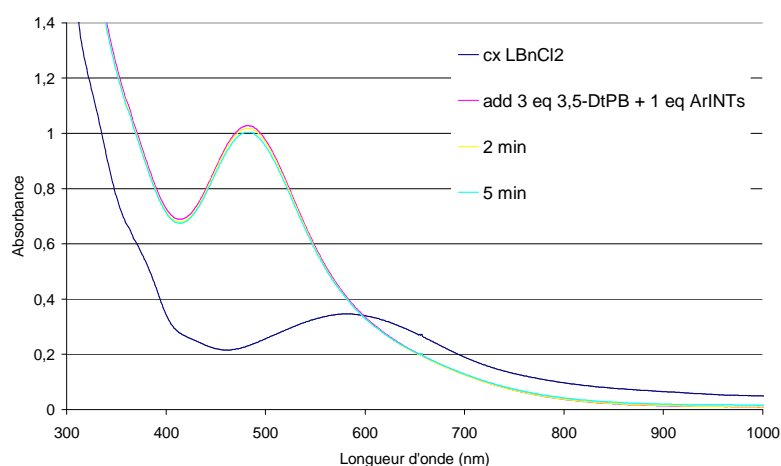


Figure 151 : suivi UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1 équivalent d'ArINTs en présence d'un excès de 3,5-di-tert-butylphénol.

Le suivi par spectroscopie UV-visible de la réaction montre qu'après l'addition d'un équivalent d'ArINTs avec trois équivalents de 3,5-di-*tert*-butylphénol, il y a formation du complexe de type bis-Fe^{III}-amido absorbant à 480 nm suggérant une réduction monoélectronique de l'espèce active. Pour conclure sur la présence de l'intermédiaire de type [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)], nous devons alors quantifier par spectroscopie RMN ¹H le produit de couplage formé. La réaction illustrée par la Figure 152, montre la stoechiométrie attendue pour être en accord avec l'expérience précédente.

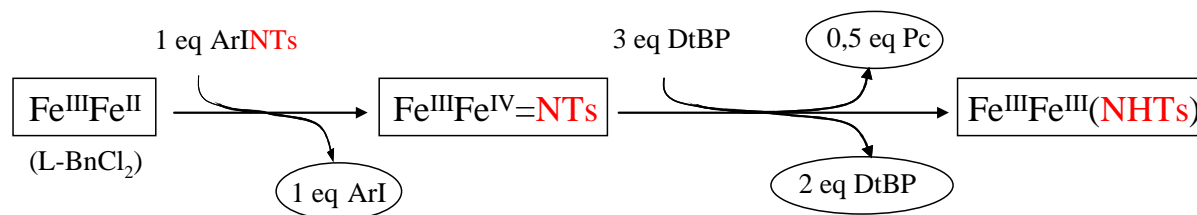


Figure 152 : réaction effectuée avec la stoechiométrie attendue des produits de la réaction (dans les rectangles : les complexes ; entourés : les stoechiométries des produits ; Pc = produit couplé).

II.A.2.b.2. Quantification par spectroscopie RMN

L'analyse du spectre RMN ¹H obtenu après la filtration de la solution sur silice (Figure 153) montre qu'il est possible de quantifier les produits de la réaction en étudiant sur la partie du spectre des protons des groupes *tert*-butyl (entre 1 et 1,5 ppm). ArI et le 3,5-di-*tert*-butylphénol possèdent effectivement un groupe *tert*-butyle et le produit couplé en possède deux.

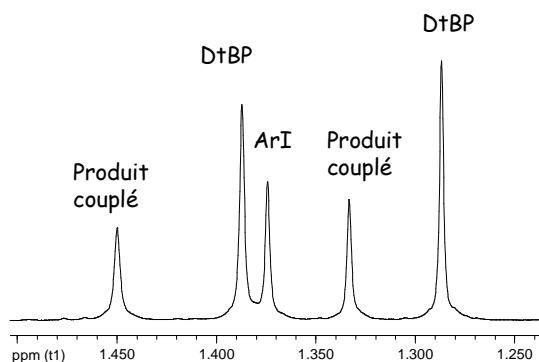


Figure 153 : spectre RMN ¹H dans CD₃CN de la solution après réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec 1 équivalent d'ArINTs en présence d'un excès de 3,5-di-*tert*-butylphénol filtrée sur SiO₂ (zoom sur la partie des protons des groupes *tert*-butyle).

La quantification des produits est regroupée dans le tableau illustré par la Figure 154 et nous remarquons que le résultat est en accord avec nos prédictions.

Produits	ppm	Intégrales	Nb d'équivalent
DtBP	1,287 1,387	1,06 1 (imposé)	2 eq
Produit couplé (Pc)	1,334 1,450	0,57 0,53	0,5 eq
ArI	1,375	0,62	≈ 1 eq

Figure 154 : tableau récapitulatif de la quantification des produits de réaction par RMN.

Tout d'abord, les intégrales des signaux à $\delta=1,334$ ppm et $\delta=1,450$ ppm indiquent qu'il y a 0,5 équivalent de produit couplé formé. Sachant que le produit couplé possède deux entités 3,5-di-*tert*-butylphénol, 0,5 équivalent de produit couplé formé suggère qu'un équivalent de 3,5-di-*tert*-butylphénol a réagi avec l'espèce active. D'après les intégrales des signaux à $\delta=1,287$ ppm et $\delta=1,387$ ppm, deux équivalents de 3,5-di-*tert*-butylphénol sont détectés par rapport aux trois équivalents ajoutés en début de réaction. Ceci implique qu'un équivalent de 3,5-di-*tert*-butylphénol a été consommé. Ce résultat est cohérent avec la quantité formée de produit couplé.

Enfin, cette explication est confirmée par le suivi par spectroscopie UV-visible où l'on observe la formation du complexe de type bis-Fe^{III}-amido qui résulte d'une réduction à un électron de l'espèce active de type [Fe^{III}Fe^{IV}=NTs] et d'un transfert d'un proton.

II.A.3. Conclusion / discussion

Plusieurs réactions nous permettent de conclure que l'espèce active générée par la réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec un équivalent d'ArINTs est du type [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)].

Premièrement, le fait que le thioanisole soit transformé en sulfilimine prouve que l'intermédiaire actif possède une entité aminée (le groupe N-Ts). Ceci est confirmé par la formation de l'intermédiaire I₁ dans la réaction avec le DtBP.

Deuxièmement, la quantification des produits de la réaction par HPLC entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, un équivalent d'ArINTs et le thioanisole montre que l'on forme un équivalent de sulfilimine par rapport au complexe de départ. Sachant que le complexe de départ est à l'état d'oxydation $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, l'addition oxydante engendrée par la réaction avec ArINTs, conduit à un état $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$. Cette espèce active à haut degré d'oxydation du fer est capable d'ajouter le groupement nitrene tosylé sur le thioanisole formant la sulfilimine par une oxydation à deux électrons du thioanisole. Le complexe revient alors à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ puisqu'il perd deux électrons ce qui est confirmé par le suivi réalisé par spectroscopie UV-visible de la réaction.

Troisièmement, la réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, un équivalent d'ArINTs et trois équivalents de 3,5-di-*tert*-butylphénol montre que l'espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ réagit de façon mono-électronique avec le substrat pour donner le complexe de type bis- Fe^{III} -amido. La quantification par spectroscopie RMN ^1H des produits de la réaction révèle la formation de 0,5 équivalent de produit couplé et l'oxydation d'un équivalent de 3,5-di-*tert*-butylphénol. Ce résultat confirme l'oxydation à un électron du substrat.

Toutes les expériences faites pour déterminer la nature de l'intermédiaire convergent vers une seule espèce qui est du type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}]$ que le substrat subisse une oxydation mono-électronique ou bi-électronique. Les preuves obtenues sont cependant des preuves indirectes de la nature de l'intermédiaire réactionnel. Cette étude se rapproche en ce sens des travaux de Borovik et coll. où les auteurs suggèrent le passage putatif par un intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NR}$ lors de la formation du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{L}(\text{NHTol})]$. Ce complexe de type Fe^{III} -amido est le résultat de la réaction du complexe mononucléaire de Fe^{II} avec l'azote de tolyle. Pour avancer l'existence de l'espèce active, ils ont utilisé la diphenylhydrazine comme réducteur et ils ont quantifié l'azobenzène formé⁷.

Il est à noter que nous n'avons pas encore réussi à obtenir une preuve directe à savoir, par exemple, des données spectroscopiques de l'espèce active ou une structure cristallographique. La formation de l'espèce active et sa disparition sont trop rapides pour être détectées par l'appareillage utilisé (stopped-flow) ce qui limite les chances de pouvoir piéger directement l'espèce active. Les expériences de freeze-quench n'ont donné aucun résultat. Du fait que l'intermédiaire est très réactif, il est très difficile de l'accumuler en solution. Les essais effectués en abaissant la température se sont avérés également infructueux. Que et coll. sont les seuls à avoir obtenu une preuve directe de l'existence d'un complexe mononucléaire

de type Fe-imido à haut degré d'oxydation du fer avec un environnement du métal proche de notre complexe. Il s'avère que leur intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{NTs})(\text{N}_4\text{Py})]^{2+}$ est peu réactif ce qui leur a permis de le caractériser par spectroscopie UV-visible, Mössbauer et EXAFS ⁸.

En effet, les deux structures connues d'espèces Fe^{IV} -imido mononucléaires possèdent un métal coordonné par un ligand tridentate très riche en électrons qui permet de stabiliser des complexes à haut degré d'oxydation du fer. Ils sont d'une grande importance puisqu'ils permettent de mieux comprendre ces systèmes et leurs propriétés spectroscopiques. Cependant aucune étude ne prouve leur capacité à réaliser des réactions de transfert d'amine ^{9,10}.

En conclusion, l'intermédiaire de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ est le premier intermédiaire binucléaire de ce type. Il est à noter que le deuxième métal semble n'avoir qu'un rôle de spectateur dans la réactivité puisqu'il ne change pas de degré d'oxydation au cours de la réaction.

II.B. 2^{ième} espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que le mécanisme de la réaction d'amination impliquait le passage par l'espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ capable de réaliser le transfert d'amine.

Nous pensons cependant que cet intermédiaire actif n'est pas l'unique système oxydant dans le mécanisme. En effet, si l'on revient aux résultats du suivi par spectroscopie UV-visible de la réaction du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArINTs, nous avons observé la formation du composé I_1 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ (480 nm) qui est consommé lors de la réaction pour donner l'intermédiaire I_2 (produit d'insertion). En fin d'expérience, nous observons que l'amination du complexe de départ est totale ce qui suggère que la voie de la réduction mène également à une insertion. Or nous savons que l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ analogue à I_1 n'est pas capable de réagir avec le thioanisole. En conséquence, l'intermédiaire I_1 ne peut pas réaliser l'amination aromatique du ligand. De ce fait, cela suggère que l'intermédiaire I_1 n'est pas un intermédiaire actif de transfert d'amine mais probablement un précurseur.

Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de Che et coll. sur les transferts d'amine catalysés par des complexes au ruthénium. En effet, le complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_3\text{-tacn})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]$ catalyse l'amidation de substrats par PhINTs, mais en contrepartie le complexe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_3\text{-tacn})(\text{NHTs})_2(\text{OH})]$ n'est pas actif¹¹. Par contre, lorsque ce dernier est

oxydé par AgClO_4 , il est capable de réaliser l'amidation stoechiométrique de substrats. Ceci indique dans leur cas que l'entité $\text{Ru}^{\text{VI}}=\text{NTs}$ ¹² est l'espèce active et qu'elle peut-être générée par oxydation de l'espèce de type Ru-NHTs.

La question légitime que nous nous posons est la suivante : quelle est l'espèce active générée à partir de l'intermédiaire I_2 de type bis Fe^{III} -amido ? Elle est illustrée par la Figure 155.

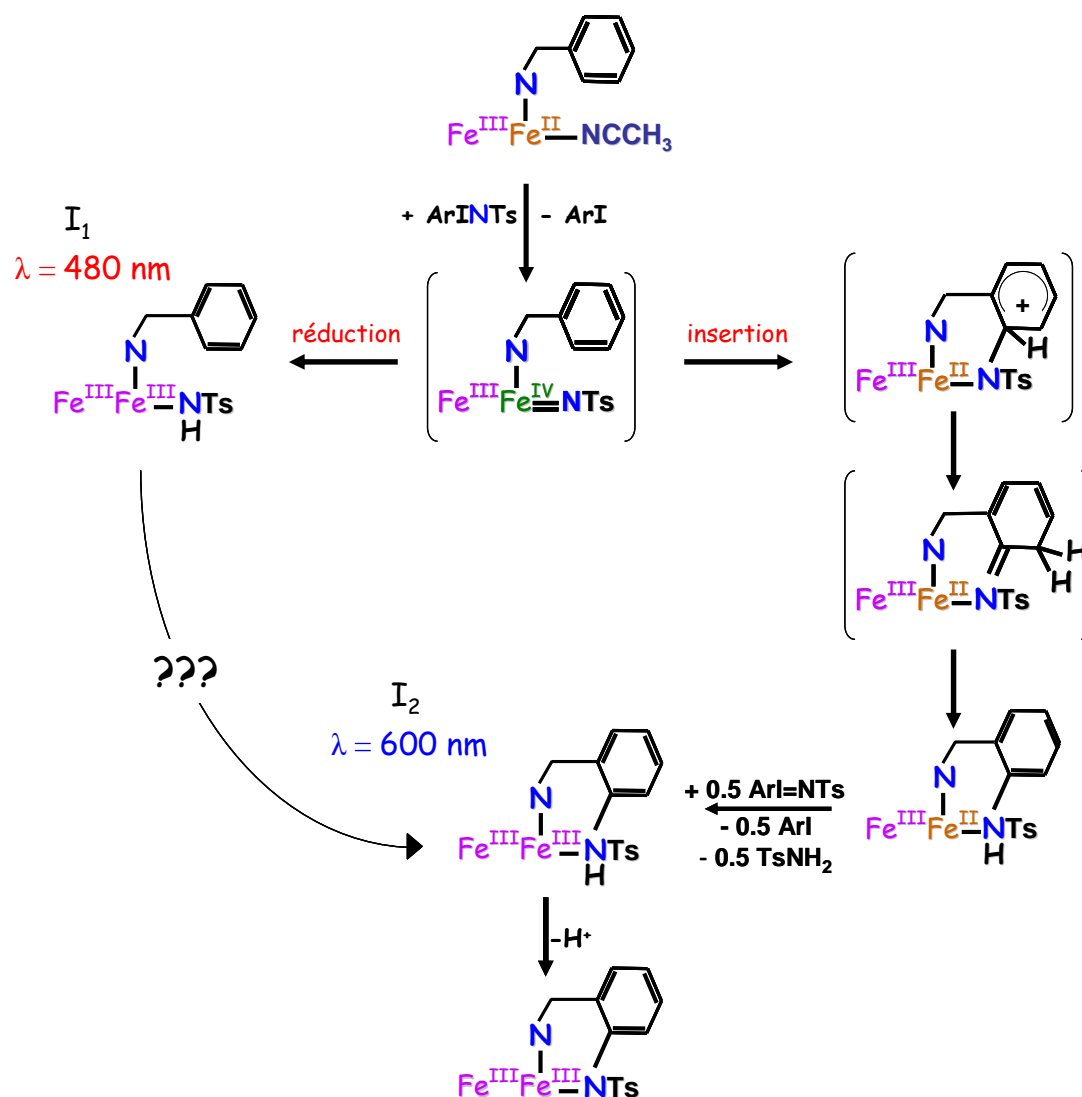


Figure 155 : schéma du mécanisme de la réaction de monoamination.

On pourrait alors envisager que l'intermédiaire I_1 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ réagit avec l'oxydant en excès (ArINTs) pour former une nouvelle espèce active à haut degré d'oxydation du fer qui, elle, est capable de réaliser le transfert d'amine sur le ligand. Si cette hypothèse est vérifiée, nous pouvons, a priori, former trois types d'intermédiaires (Figure 156) :

- soit par oxydation à un e^- : intermédiaire du type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$
- soit par oxydation à deux e^- : intermédiaire du type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$
- soit par addition oxydante à deux e^- : intermédiaire du type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$

On peut également envisager que l'intermédiaire I_1 se dismute pour donner deux complexes de nature, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$. Le complexe de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ réagirait dans ce cas avec l'oxydant en excès pour générer l'espèce active type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$. Ceci semble impossible sinon nous détecterions un transfert d'amine partiel au niveau de l'intermédiaire I_1 .

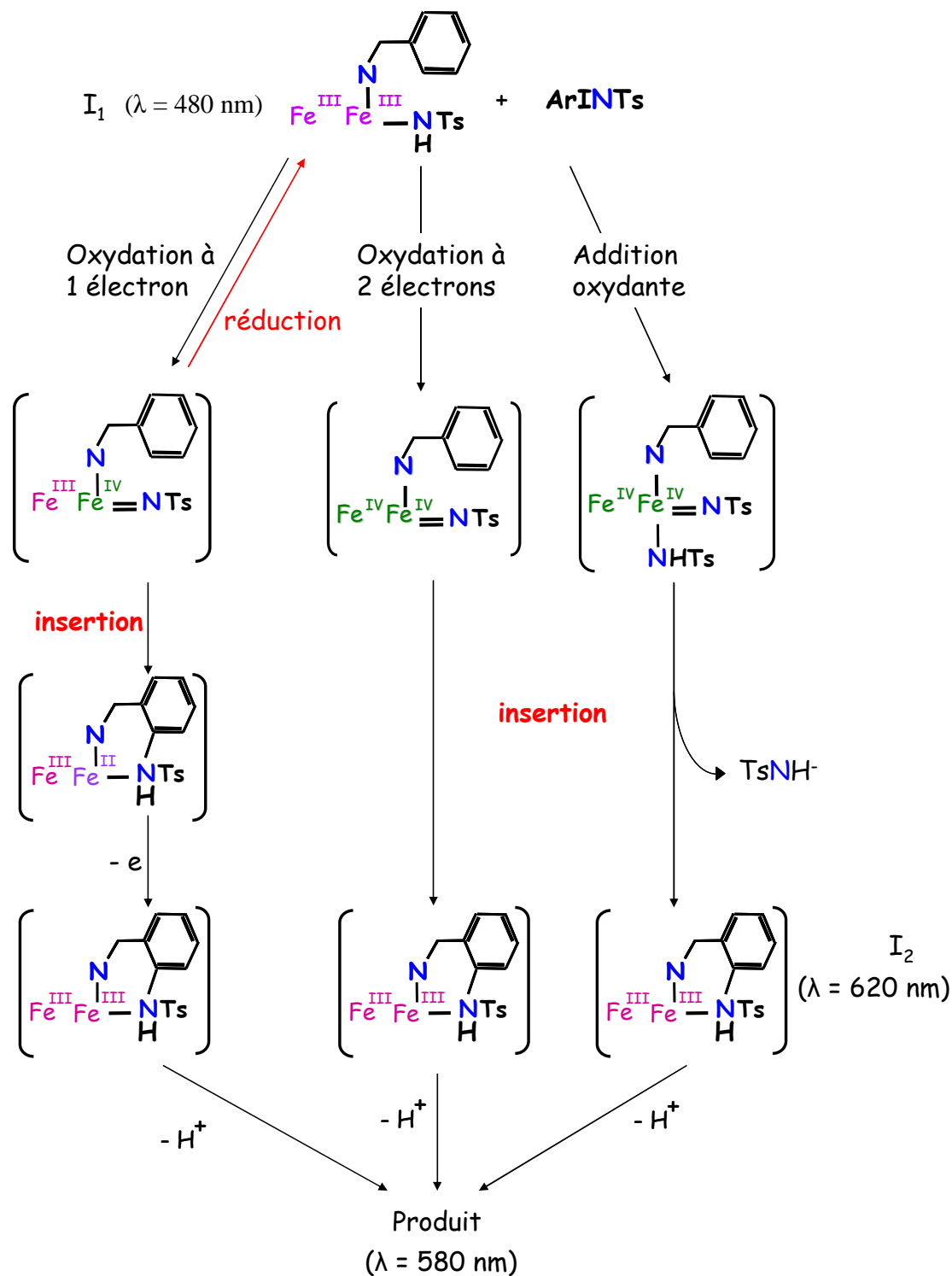


Figure 156 : schéma des intermédiaires possibles formés à partir de l'intermédiaire I_1 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

La première possibilité est que l'intermédiaire I_1 réagit avec l'oxydant pour reformer l'espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ par une oxydation à un électron et la perte d'un proton. L'espèce active ainsi formée conduirait au produit de la réaction et il n'y aurait qu'une seule espèce active dans le mécanisme. Cette option est cependant compromise car nous savons que le passage par cet intermédiaire réactionnel conduit à deux voies en compétition, l'insertion et la réduction donc deux produits dont l'intermédiaire I_1 . Cela voudrait dire que l'intermédiaire I_1 de type bis- Fe^{III} -amido serait consommé lentement et que l'expérience nécessiterait plus d'oxydant (≥ 2 équivalents) pour que la réaction soit totale. Or, 1,5 équivalents d'oxydant sont suffisants pour réaliser l'amination du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

Une autre possibilité, est de former à partir de I_1 , l'intermédiaire du type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ par une oxydation à deux électrons. Il y aurait alors dans ce cas, une perte du groupe tosylamine (NHTs) puis un transfert du nitrène de l'oxydant sur l'intermédiaire. On peut aussi expliquer la formation de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ par une oxydation à deux électrons suivi d'une perte d'un proton faisant passer le groupe amido en groupe imido (-HNTs vs =NTs). Dans cette éventualité, le groupe nitrène ne proviendrait pas de l'oxydant (ArINTs).

Par analogie avec la formation du premier intermédiaire réactionnel, la dernière possibilité est de former l'espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ par une addition oxydante à partir du complexe I_1 bis- Fe^{III} -amido. Il s'agit d'une oxydation à deux électrons avec le transfert du nitrène tosylé (N-Ts) de l'oxydant vers le complexe.

En résumé, nous avons comme possibilités de former les intermédiaires $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$, $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ et $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$. Dans un premier temps, nous allons déterminer le degré d'oxydation des ions fer dans l'espèce active en réalisant un contrôle par spectroscopie UV-visible du piégeage chimique avec le thioanisole suivi d'une quantification par HPLC. Nous pourrions ainsi savoir si l'espèce active est du type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ ou $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$. Nous déterminerons ensuite la nature de l'espèce active par des expériences de marquage isotopique à l'azote ^{15}N . Nous pourrions ainsi déduire si l'espèce oxydante possède un ou deux groupes aminés. En combinant ces résultats, nous pourrions ainsi déterminer indirectement l'espèce active formée.

II.B.1. Degré d'oxydation des ions fer de l'espèce active

II.B.1.a. Expérience de piégeage chimique par le thioanisole

Pour connaître le degré d'oxydation de l'espèce active, nous avons réalisé la réaction illustrée par la Figure 157. Cette expérience est contrôlée par spectroscopie UV-visible suivie d'une quantification par HPLC sur une colonne phase inverse des produits de la réaction. Nous utilisons donc la même stratégie que celle employée pour l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$.

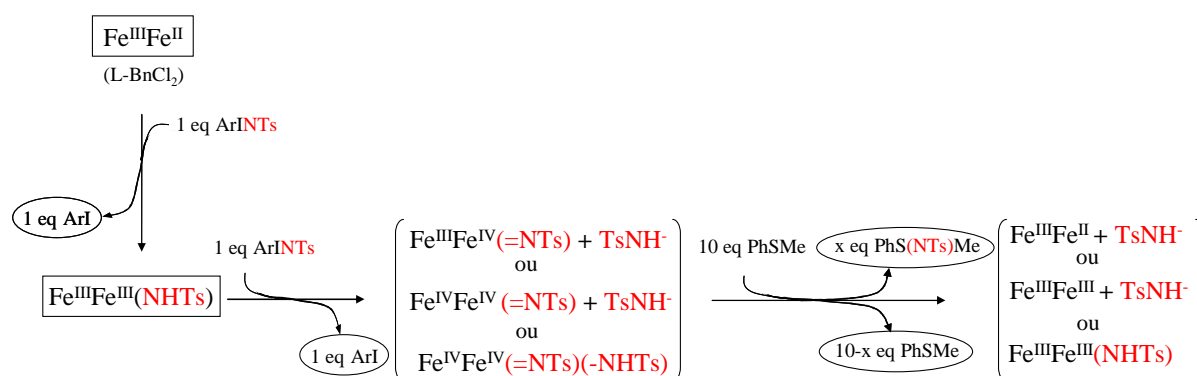


Figure 157 : réaction de piégeage de l'intermédiaire réactionnel généré à partir du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ (dans les rectangles : les complexes ; entourés : les stoechiométries des produits).

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ est généré par réaction entre le complexe à branche 2,6-dichlorobenzyle et un équivalent d'ArINTs. Le thioéther est ensuite ajouté en excès (10 équivalents) puis un équivalent d'ArINTs est ajouté. L'analyse par spectroscopie UV-Visible permet de déterminer le complexe formé en fin de réaction, en particulier le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NHTs}$ avec sa bande d'absorption à 480 nm. Sachant que la quantité de sulfilimine produite est fonction du complexe formé après oxydation, des informations sur la nature de l'espèce active peuvent être déduites:

- 1,5 eq de sulfilimine pour le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ formé en présence de TsNH^- ,
- 1 eq de sulfilimine pour le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} + \text{TsNH}^-$ qui peut évoluer pour former le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})$,
- 1 eq de sulfilimine pour le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})$

II.B.1.a.1. Suivi par spectroscopie UV-visible

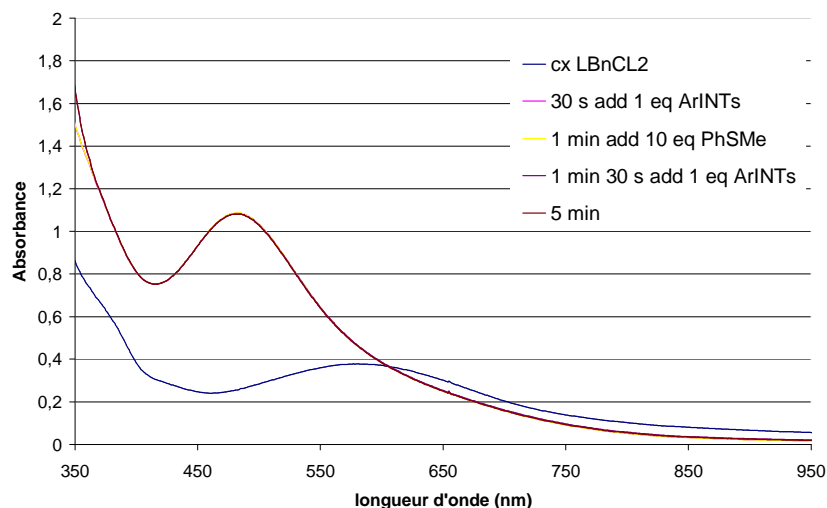


Figure 158 : suivi UV-Visible de la réaction de piégeage de l'intermédiaire généré à partir du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$.

Le spectre du complexe de départ $[Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl_2)(CH_3CN)(mpdp)](ClO_4)_2$ est représenté en bleu avec une bande caractéristique à 575 nm. L'addition d'un équivalent d'ArINTs conduit à la formation du complexe de type bis- Fe^{III} -amido avec un chromophore intense à 480 nm. Après 2 min d'agitation, le thioanisole est ajouté au mélange réactionnel. On ne voit aucune évolution du spectre UV-visible. Un deuxième équivalent d'ArINTs est alors ajouté. Après 5 minutes, on observe toujours la bande à 480 nm, caractéristique du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$. Après l'ajout du deuxième équivalent d'ArINTs, le complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$ est reformé. Ceci est en accord avec l'équation bilan écrite ci-dessus et suggère une oxydation biélectronique.

II.B.1.a.2. Quantification par HPLC

Après 5 minutes de réaction, le mélange réactionnel est analysé par HPLC. Le chromatogramme montre la présence de quatre pics illustrés par la Figure 159. Le produit ayant le temps de rétention le plus court est la tosylamine ($TsNH_2$). La filtration sur silice permet d'éliminer le complexe en fin de réaction, cependant la tosylamine doit partiellement se dissocier du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$ ce qui explique sa présence. Sa quantification n'est donc pas significative. Dans l'ordre de détection, on retrouve la sulfilimine vers 9 minutes puis l'étalon interne que nous avons introduit la 1-*tertio*-butylphénylsulfone (Ar) vers 11 minutes et enfin ArI vers 14 minutes d'élution. Le

thioanisole qui est détecté vers 15 minutes est quant à lui en très faible quantité car il est en grande partie évaporé lorsque la solution est amenée à sec avant l'injection.

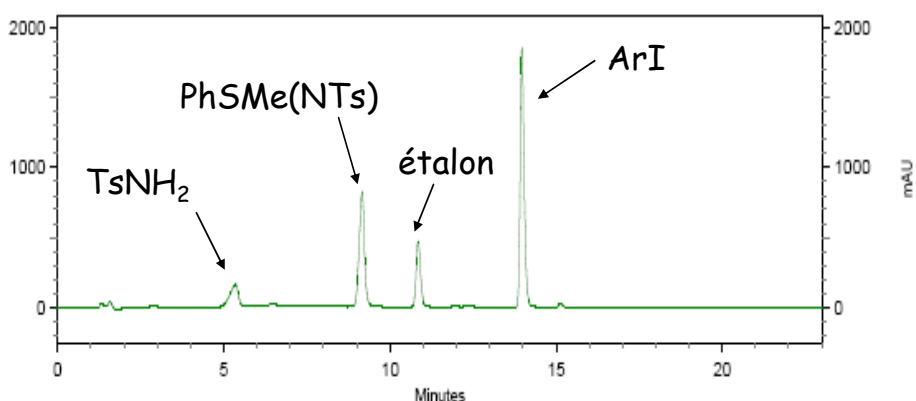


Figure 159 : chromatogramme de la solution injectée après filtration sur SiO₂, évaporation totale du mélange et dilution dans un mélange 70/30 (A/B) (avec A : 100 % H₂O / 0,01 % TFA ; et B : 90 % CH₃CN / 10 % H₂O / 0,01 % TFA).

Les résultats de quantification des produits de la réaction sont présentés dans le tableau ci-dessous (Figure 160).

Produits	Temps de rétention (en min)	Quantification (en mM)	Normalisation par rapport à ArI	Normalisation par rapport au complexe
TsNH ₂	5,3	0,62	0,84 eq	0,77 eq
PhS(NTs)Me	9,1	0,71	0,97 eq	0,88 eq
ArI	13,9	1,47	2,00 eq	1,81 eq

Figure 160 : tableau récapitulatif de la quantification des produits de réaction à partir de l'intermédiaire bis-Fe^{III}-amido.

D'après le chromatogramme, environ un équivalent de sulfilimine est formé pour deux équivalents d'ArI. Pour mieux appréhender les résultats, nous les avons reportés sur l'équation bilan (Figure 161).

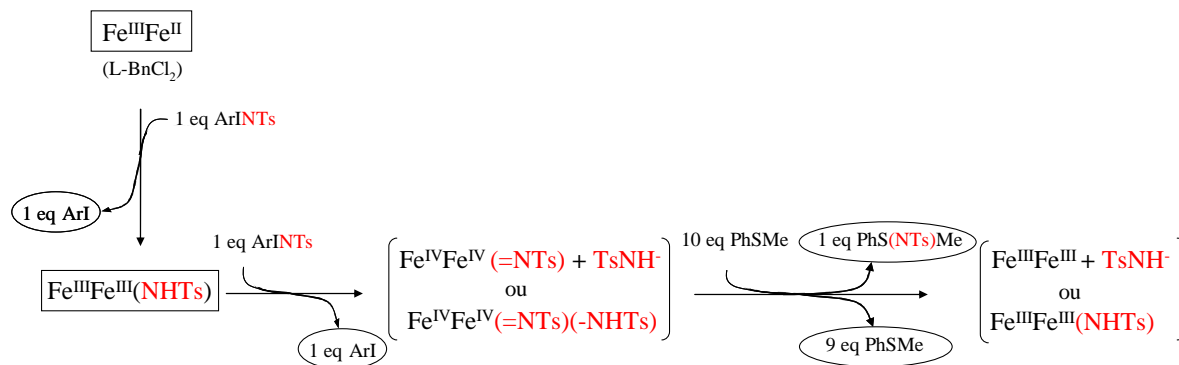


Figure 161 : équation bilan de la réaction de piégeage chimique par le thioanisole de l'intermédiaire réactionnel généré à partir du complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$ (dans les rectangles : les complexes ; entourés : les stoechiométries des produits).

D'après le suivi par spectroscopie UV-visible, l'espèce $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$ absorbant à 480 nm est observée avant et après l'oxydation du thioanisole ce qui implique que le degré d'oxydation du complexe ne varie pas après réaction avec le thioanisole et ArINTs. De plus, un équivalent de sulfilimine est formé, d'après la quantification par HPLC. Comme le thioanisole subit une oxydation à deux électrons, cette expérience prouve que l'espèce active possède deux électrons de moins que le complexe précurseur.

II.B.1.a.3. conclusion

On se retrouve dans le même cas de Figure que la réaction de piégeage par le thioanisole de l'intermédiaire $[Fe^{III}Fe^{IV}(=N-Ts)]$. Le thioanisole ne peut être oxydé qu'à deux électrons et le complexe (à l'état bis- Fe^{III}) ne change pas de degré d'oxydation avant et après la réaction de sulfamidation du thioanisole.

Comme un équivalent de sulfilimine est formé, on peut conclure que l'espèce active formée possède deux électrons de moins que le complexe $[Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl_2)(mpdp)](ClO_4)_2$. L'intermédiaire à haut degré d'oxydation du fer serait donc du type $[Fe^{III}Fe^V]$ ou du type $[Fe^{IV}Fe^{IV}]$. Ce résultat nous permet donc d'éliminer la possibilité de former l'entité $[Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)]$. D'après notre hypothèse, il nous reste encore deux possibilités : l'espèce $[Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)]$ et l'espèce $[Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)]$.

II.B.2. Nature chimique de l'intermédiaire

Afin de déterminer le nombre d'entité aminée liée à l'espèce active, nous avons effectué des expériences de marquage isotopique en utilisant de l'ArI¹⁵NTs marqué à l'azote ¹⁵N et de l'ArINTs non marqué. Les expériences sont réalisées à température ambiante (22°C) et à une concentration en complexe d'environ 0,27 mmole/L. Chaque expérience est contrôlée par une quantification avec l'appareil HPLC ou par spectroscopie RMN des produits formés et analysée ensuite par ESI-MS en mode positif. L'utilisation de l'appareil HPLC permet de connaître la quantité de sulfilimine formée et de valider la légitimité du marquage isotopique obtenu. En effet si le rendement de la réaction est très faible (5 % à 10 % de sulfilimine), le marquage isotopique détecté n'a plus aucune signification.

Nous allons étudier, dans un premier temps, le cas de l'insertion intramoléculaire puis le cas de l'addition intermoléculaire sur le thioanisole et le diphénylsulfure. Notre objectif est de déterminer s'il y a un marquage isotopique des produits obtenus et auquel cas de savoir si ce marquage est partiel ou total. Selon le taux de marquage, nous pourrions déterminer la nature de l'espèce active.

II.B.2.a. Expérience de marquage isotopique

II.B.2.a.1. Réaction d'insertion intramoléculaire

Le complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ est généré par réaction du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(CH₃CN)(mpdp)](ClO₄)₂ avec un équivalent d'ArINTs en présence de 0,5 équivalent de diphénylhydrazine pour éviter l'insertion.

Une fois le complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-Bn)(mpdp)](ClO₄)₂ formé, un équivalent ArI¹⁵NTs est ajouté. La réaction est agitée pendant 4 heures sous atmosphère inerte. L'analyse par spectroscopie RMN ¹H de la solution indique que la réaction d'insertion du groupement tosylamine est totale. On ne détecte que le complexe mono-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂. Pour savoir s'il y a eu un marquage isotopique, nous avons recours à la spectrométrie de masse. L'analyse par spectrométrie de masse de la solution en fin de réaction montre la présence des monocations à m/z = 1029 et 1128 et un dication à 514,5. Le complexe mono aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂ possède comme signature en spectrométrie de masse deux monocations à m/z = 1028 et 1127 et un dication à 514.

Apparemment, les pics obtenus correspondraient à la masse du complexe mono-aminé plus un c'est-à-dire au complexe mono-aminé marqué à l'azote ^{15}N .

L'étude plus fine de ces massifs isotopiques (ici, celui à $m/z = 514,5$, Figure 162), révèle la présence de deux espèces, l'une non marquée à $m/z = 514$, et l'autre marquée à ^{15}N à $m/z = 514,5$ à hauteur de 50% chacune. Une proportion similaire de marquage isotopique est calculée d'après les autres massifs isotopiques à $m/z = 1029$ et $m/z = 1128$.

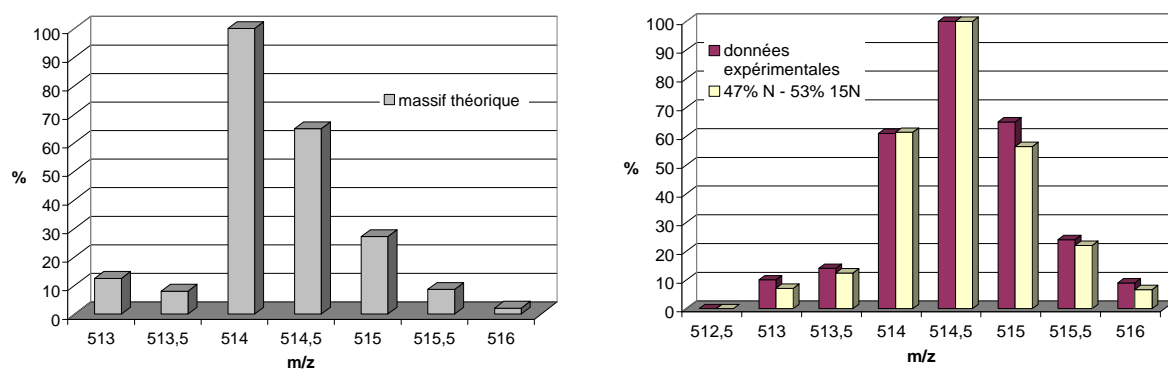


Figure 162 : massif isotopique théorique du dication $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ (à gauche); spectre de masse de la solution avec agrandissement sur le massif isotopique à $m/z = 514,5$ (en rouge) et massif isotopique recalculé avec environ 50 % d'espèces marqué et non marqué à ^{15}N (en jaune) (à droite).

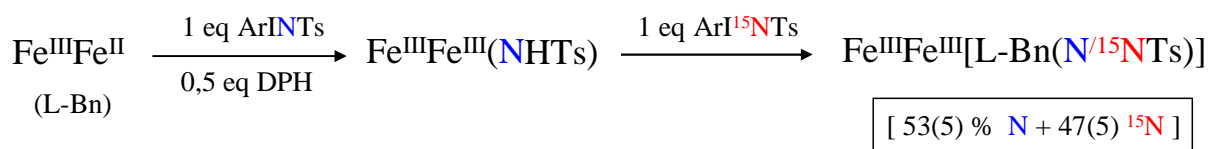


Figure 163 : réaction d'insertion d'amine intramoléculaire et bilan du marquage isotopique.

En résumé, l'analyse par ESI-MS indique un résultat de 50% de produit marqué à l'azote ^{15}N (Figure 163).

II.B.2.a.2. Réaction de sulfamidation intermoléculaire

La même expérience est réalisée avec le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et un équivalent d'Ar ^{15}NTs en présence d'un excès de thioanisole. Après 5 minutes d'agitation, la solution est analysée par spectrométrie de masse. Le spectre révèle un massif dont le pic le plus important est à $m/z = 295$ (Figure 164). La sulfilimine possède une masse molaire de 293 g/mole, elle serait donc représentée par un monocation à

$m/z = 294$ en mode positif correspondant à la forme protonnée. Le pic à $m/z = 295$ peut être alors attribué à la sulfilimine marquée à l'azote ^{15}N . L'analyse du massif isotopique montre qu'il y a 99% de produit marqué à l'azote ^{15}N .

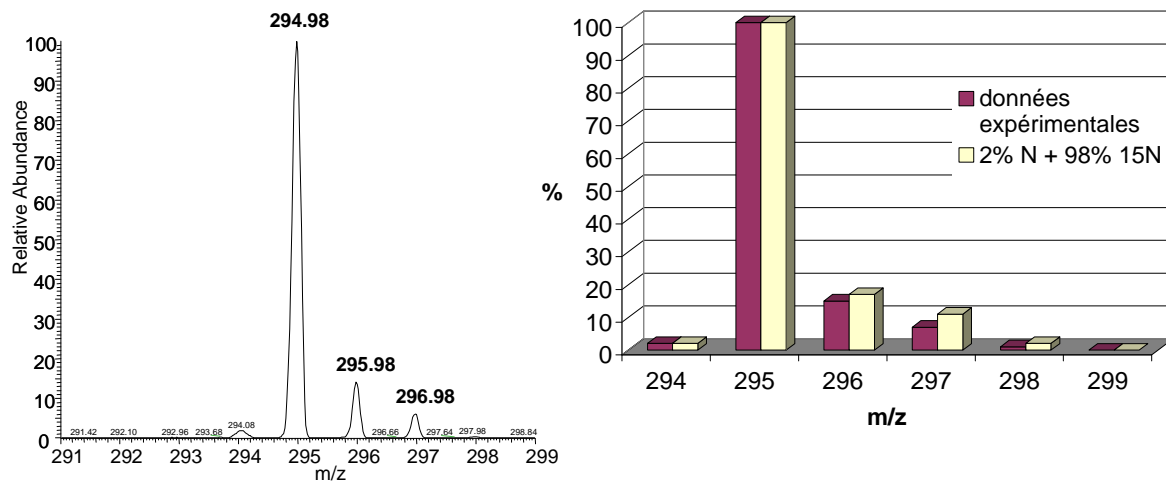
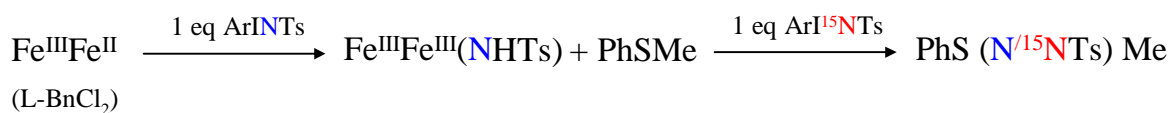


Figure 164 : (à gauche) agrandissement à $m/z = 295$ du spectre de masse de la solution après filtration sur silice (réaction avec le thioanisole à température ambiante) ; (à droite) calcul du pourcentage de produit non marqué et marqué ^{15}N .

La même expérience est réalisée en formant le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(^{15}\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ puis en rajoutant un équivalent d'ArINTs non marqué. L'étude par spectrométrie de masse de la solution révèle 99% de produit non marqué.

Ces expériences montrent que seul le groupement tosylamine apporté par le deuxième équivalent d'ArINTs ajouté au mélange réactionnel est additionné au thioanisole. Le groupement tosylamine (NHTs) contenu dans le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ n'est quant à lui pas transféré au thioéther (Figure 165).



1 ^{er} ajout d'oxydant	2 ^{ème} ajout d'oxydant	Taux de marquage (sulfilimine)
ArINTs	Ar 15 NTs	[1(5) % N + 99(5) ^{15}N]
Ar 15 NTs	ArINTs	[99(5) % N + 1(5) ^{15}N]

Figure 165 : réaction de transfert d'amine intermoléculaire sur le thioanisole et bilan du marquage isotopique.

Un marquage isotopique total de la sulfilimine formée est obtenu pour les expériences avec le thioanisole et en ce qui concerne l'expérience d'insertion intramoléculaire, nous obtenons 50% de marquage isotopique. De tels résultats peuvent être expliqués par le fait que l'oxydation du thioanisole est plus facile que l'oxydation du groupe aromatique. Ceci a été confirmé par la réaction de piégeage chimique de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}(\text{L-Bn})$ par le thioanisole. En conclusion, il semble alors que le taux d'insertion d'azote ^{15}N dépend de la difficulté de la réaction et donc de la cinétique.

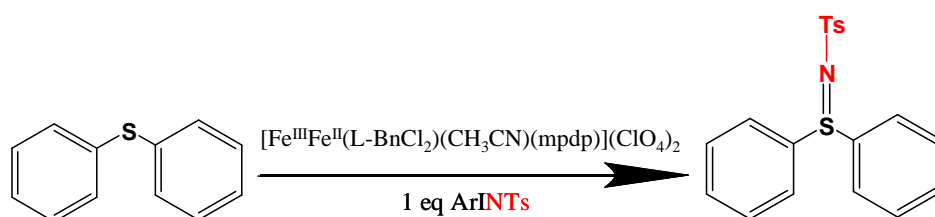


Figure 166 : réaction de sulfamidation du diphénylsulfure.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'expérience avec le diphénylsulfure (Figure 166) qui est moins oxydable que le thioanisole. Nous obtenons cette fois-ci, par spectrométrie de masse, un monocation à $m/z = 357$ (Figure 167). Le diphénylsulfure ayant une masse molaire de 186 g/mole, la sulfilimine correspondante a une masse de 355 g/mole (186 g/mole $\text{S}(\text{Ph})_2$ + 169 g/mole NTs). En mode positif, la sulfilimine aurait un monocation à $m/z = 356$. Le pic à $m/z = 357$ correspond alors au produit issu de l'addition du groupement ^{15}N -tosylamine sur le diphénylsulfure [^{15}N Ts) $\text{S}(\text{Ph})_2$]. L'analyse du massif isotopique révèle un mélange de marquage isotopique, 92% de produit marqué à l'azote ^{15}N et 8% de produit non marqué (Figure 167).

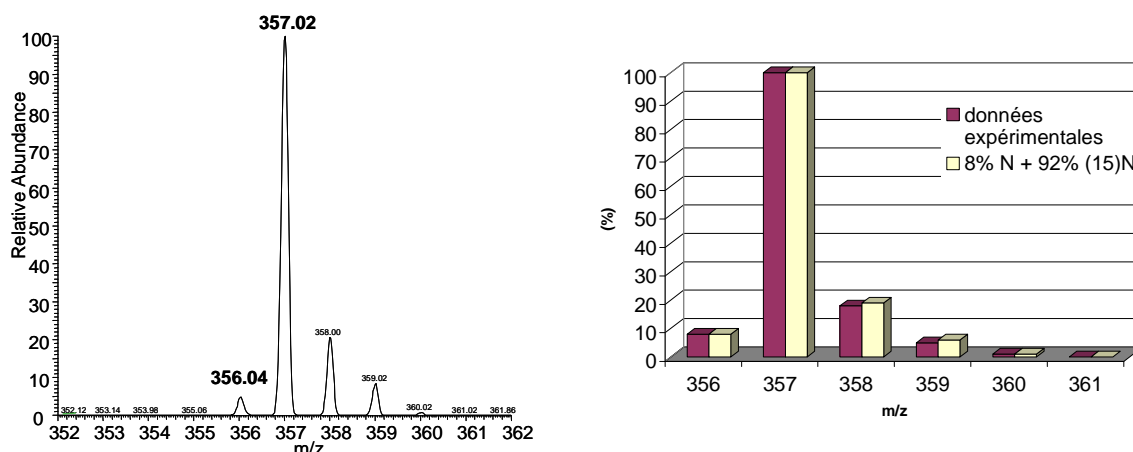


Figure 167 : (à gauche) agrandissement à $m/z = 357$ du spectre de masse de la solution après filtration sur silice (réaction avec le diphénylsulfure à température ambiante) ; (à droite) calcul du pourcentage de produit non marqué et marqué ^{15}N .

Nous rééditons cette expérience mais cette fois-ci, nous abaissons la température à 0°C . Nous obtenons un résultat de 84% de produit marqué à l'azote ^{15}N contre 16% non marqué (Figure 168).

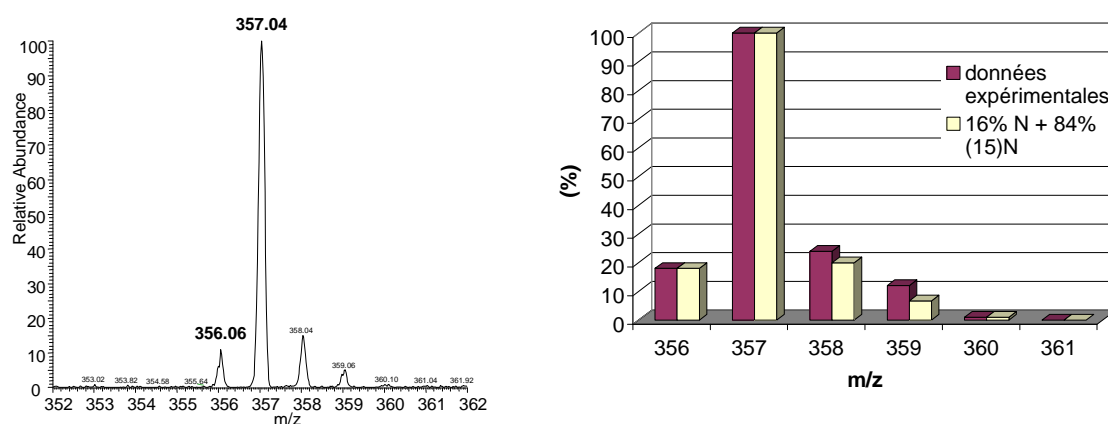
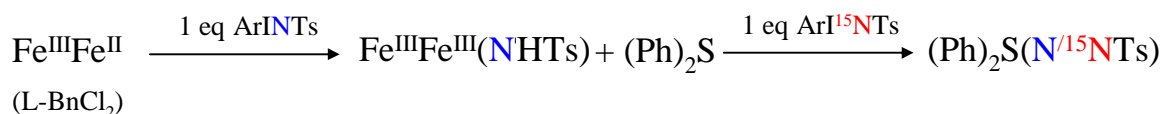


Figure 168 : (à gauche) agrandissement à $m/z = 357$ du spectre de masse de la solution après filtration sur silice (réaction avec le diphénylsulfure à $T = 0^\circ\text{C}$) ; (à droite) calcul du pourcentage de produit non marqué et marqué ^{15}N .

Premièrement, nous obtenons un mélange de marquage isotopique en utilisant le diphénylsulfure. Le taux de produit non marqué est certes faible mais significatif en comparaison du résultat avec le thioanisole où un seul isotope est transféré.

Deuxièmement, le taux de marquage isotopique de la sufylimine évolue en fonction de la température de la réaction à savoir que plus la température diminue, plus l'addition du

groupe tosylamine contenu dans le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ est importante sur le thioéther (169).



Température	Taux de marquage (sulfilimine)
à 22° C	8(5) % N + 92(5) ¹⁵ N
à 0° C	16(5) % N + 84(5) ¹⁵ N

Figure 169 : réaction de transfert d'amine intermoléculaire sur le diphénylsulfure et bilan du marquage isotopique selon la température.

En conclusion, les deux isotopes (¹⁴N/¹⁵N) étant transférés sur les substrats suggèrent que l'espèce active de type $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ possède deux ligands aminés. Nous savons que seul le ligand imido (=NTs) peut être transféré sur le substrat. Or le ligand aminé amido du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(-\text{NHTs})]$ est également transféré sur le substrat. Pour comprendre ce résultat, nous avons activé l'espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(-\text{NHTs})]$ avec un oxydant biélectronique ne possédant pas de ligand aminé, ArIO (analogue à ArINTs).

II.B.2.b. Expérience d'échange avec ArIO

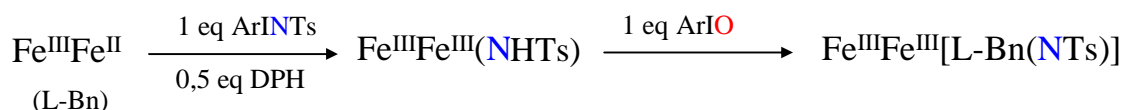


Figure 170 : réaction d'insertion d'amine intramoléculaire en présence d'un donneur d'oxygène ArIO.

Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ est synthétisé avec un équivalent d'ArINTs et nous le mettons en présence d'un équivalent de ArIO (Figure 170). La réaction est agitée pendant 4 heures puis la solution est évaporée à sec. ArIO est l'équivalent de ArINTs sauf que le groupe tosylamine est remplacé par un oxygène. C'est un oxydant à deux électrons qui transfère un atome d'oxygène. Nous avons introduit au début de ce rapport qu'en présence d'ArIO, le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ subissait une hydroxylation intramoléculaire sur une des positions *ortho* du groupe benzyle. Cependant

cette réaction est très lente et requiert 24 heures pour être complète. Le spectre RMN ^1H de la solution après 4 heures de réaction montre la formation exclusive du complexe mono aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$. Il n'y a pas de trace de formation du complexe hydroxylé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnO})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ qui possède un spectre RMN caractéristique avec un signal vers -90 ppm après réduction par NaI.

Le groupement tosylamine contenu dans le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ est donc entièrement transféré dans une des positions *ortho* du groupe benzyle. Or, nous savons que le groupement amido n'est pas réactif, ce n'est donc pas lui qui est transféré sur le ligand. Par contre, le groupement imido (ou nitrène tosylé) peut être transféré ce qui suggère la présence d'un échange au niveau de l'espèce active.

II.B.2.c. Test d'échange en ESI-MS

Afin de déterminer si des échanges étaient possibles au niveau de l'espèce $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et de l'oxydant ArINTs , nous avons réalisé des tests d'échange (Figure 171) au niveau de ces deux espèces clés dans le mécanisme pour pouvoir conclure sur les expériences de marquage isotopique. Chaque test est effectué à des concentrations voisines de 0,2 mM et analysé par spectrométrie de masse.

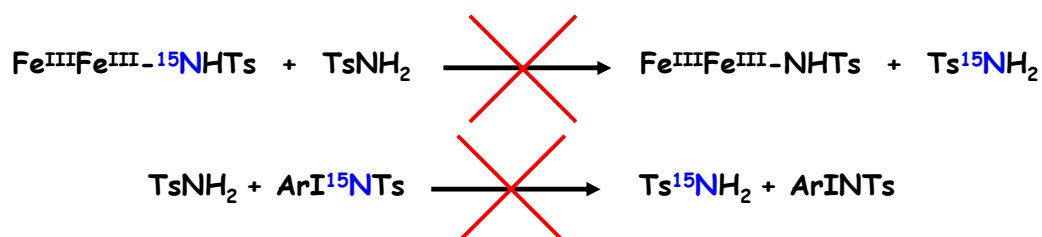


Figure 171 : ensemble des réactions d'échange étudiées en spectrométrie de masse.

Dans un premier temps, nous avons étudié le cas de l'échange au niveau du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$. En effet, lorsque nous ajoutons l'équivalent d' $\text{ArI}^{15}\text{NTs}$ dans la réaction, il pourrait y avoir un échange des ligands aminés. Cependant l'échange entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(^{15}\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et la tosylamine qui proviendrait de la décomposition d' ArINTs , est négatif. Il semble donc que l'échange au niveau du complexe de type bis- Fe^{III} -amido n'ait pas lieu lors de réaction de sulfamidation.

Nous avons ensuite étudié la possibilité d'échange entre l'oxydant $\text{ArI}^{15}\text{NTs}$ et la tosylamine. Ce test s'est également avéré négatif.

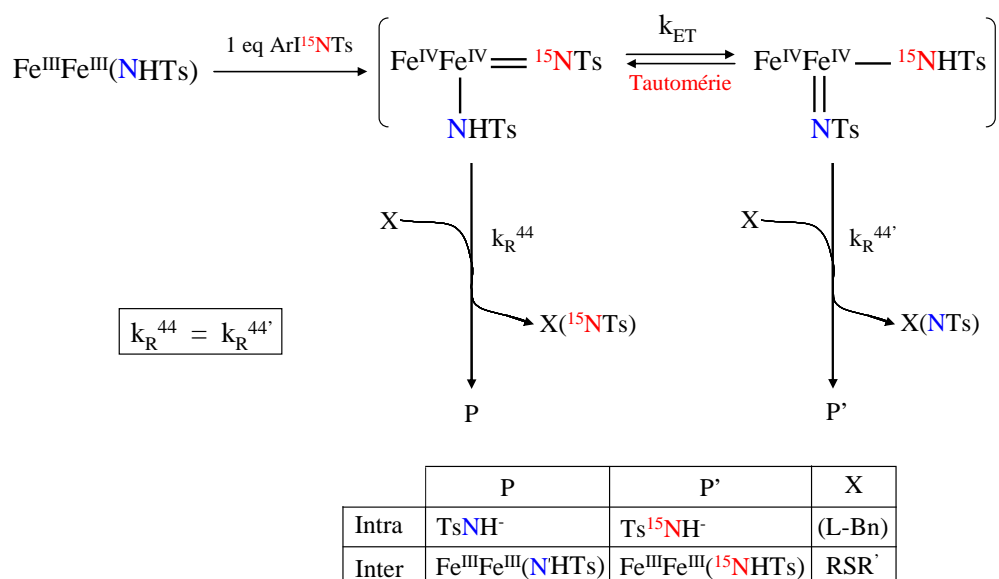
II.B.2.d. Conclusion

Dans un souci de clarté, nous avons récapitulé tous les résultats de marquages isotopiques à l'azote ^{15}N avec les thioéthers en présence du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ et le résultat avec le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ dans le tableau (Figure 172). Les résultats présentés sont ceux avec l'addition d'ArINTs en premier au complexe de départ de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ puis l'addition d'Ar ^{15}N Ts au complexe de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})$.

Type de ligand	substrats	Produit non marqué	Produit marqué à l'azote ^{15}N
Ligand L-Bn	à 22°C	50 (5)%	50 (5)%
Ligand L-BnCl ₂	PhSMe à 22°C	1 (5)%	99 (5)%
	(Ph) ₂ S à 22°C	8 (5)%	92 (5)%
	(Ph) ₂ S à 0°C	16 (5)%	84 (5)%

Figure 172 : tableau récapitulatif des expériences de marquages isotopiques.

Ces études ont montré que les deux groupes tosylamine, marqué à ^{15}N et non marqué, sont transférés aux substrats (à l'exception du thioanisole). Du fait que les expériences d'échange *préalable* des groupes tosylamine au niveau du réactif ArINTs et du complexe amido $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(-\text{NHTs})]$ se sont révélées négatives, ceci implique que l'espèce responsable de l'amination contient les deux groupes tosylamine marqué et non marqué. Ce serait donc l'espèce résultant de l'addition oxydante du nitrène tosylé sur le complexe amido : $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NHTs})(-\text{NHTs})]$. Cependant, un groupe amido ne peut pas en lui-même être transféré. Pour que son transfert soit observé, il faut qu'il ait été transformé en groupe imido. Ceci peut intervenir au sein de l'espèce active $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NHTs})(-\text{NHTs})]$ par un équilibre tautomère entre les deux groupes amide et imide. (Figure 173).



$$\underline{k_{ET} \ll k_R^{44}} : 100 \% R(^{15}\text{NTs})$$

$$\underline{k_{ET} \approx k_R^{44}} : 50 \% < R(^{15}\text{NTs}) < 100 \%$$

$$\underline{k_{ET} \gg k_R^{44}} : 50 \% R(^{15}\text{NTs})$$

Figure 173: schéma de l'équilibre tautomère au niveau de l'espèce active supposée avec $k_R^{44} = k_R^{44'}$ = constantes de réaction de transfert d'amine, k_{ET} = constante d'échange de l'équilibre tautomère et X = substrat (intra ou intermoléculaire).

Les expériences avec les différents substrats montrent que le taux de groupe ^{15}NTs introduit dans le produit final est directement relié à la facilité de la transformation [Ph-S-Me (100 %) > Ph-S-Ph à 22°C (92 %) > Ph-S-Ph à 0°C (84 %) > Bn (50 %)] et donc de sa vitesse. Ces observations peuvent être rationalisées en considérant que le taux de marquage est la conséquence directe de la compétition entre le transfert du groupe imide ^{15}NTs et l'établissement de l'équilibre tautomère. Dans le cas de l'insertion dans le groupe benzyle qui est lente ($k_R^{44} < k_{ET}$) l'équilibre tautomère est atteint et l'espèce active existe sous la forme d'un mélange équimolaire des deux espèces $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{}^{15}\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ et $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(-\text{}^{15}\text{NHTs})(=\text{NTs})]$ avant que le transfert du groupe amine n'intervienne. Dans le cas de l'amination des thioéthers qui est une réaction très rapide ($k_{ET} < k_R^{44}$), le ralentissement de la réaction en passant de Ph-S-Me à Ph-S-Ph et en abaissant la température de réaction de 22 à 0°C pour Ph-S-Ph permet à l'équilibre tautomère de s'établir partiellement. La possibilité que la différence de réactivité entre le thioanisole et le diphenylsulfure puisse avoir une origine stérique peut être éliminée car les études antérieures de l'aziridination du styrène et des cis- et

trans-stilbène n'ont pas révélé d'influence particulière. Incidemment, ces observations indiquent, sans surprise, que l'espèce active $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ est de nature électrophile puisque l'amination des thioéthers riches en électrons est favorisée. Enfin, il apparaît que l'abaissement de la température ralentit davantage la réaction d'amination que l'équilibre tautomère; ceci n'est pas surprenant puisque ce dernier est une réaction intramoléculaire qui implique seulement la migration d'un proton et d'un électron au sein d'une entité unique.

Le dernier point que nous avons étudié est la réactivité de l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArIO , un donneur d'oxygène. L'amination de la branche benzyle est observée alors qu'aucune hydroxylation n'est détectée. D'après les études faites avec ArIO , l'expérience d'hydroxylation de la branche benzyle est très lente puisqu'il faut environ 24 heures pour réaliser l'insertion de l'oxygène dans le ligand. Par contre, l'amination de ce dernier est très rapide car il ne suffit que de quelques minutes pour que le groupe tosylamine soit transféré dans la liaison C-H du groupe benzyle. On observe ensuite d'autres réactions conduisant au produit de la réaction. Lors de la réaction du complexe, l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec ArIO , il devrait se former l'intermédiaire actif $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{O})(-\text{NHTs})$ en admettant que ArIO réagisse de la même manière que ArINTs . L'espèce oxydante $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{O})(-\text{NHTs})$ dans cette configuration ne peut que transférer le groupe oxo, or aucune hydroxylation est détectée d'après le spectre RMN et l'analyse par spectrométrie de masse du complexe. Un équilibre tautomère peut s'établir puisque la réactivité de la forme oxo est lente ($k_{\text{O}}^{44} \ll k_{\text{N}}^{44}$) et l'espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{OH})$ générée peut oxyder le ligand. Comme l'espèce de type imido est consommée au cours de la réaction, l'équilibre tautomère est déplacé vers la formation de l'espèce hydroxo/imido.

En conclusion, le taux de marquage isotopique sur le produit ayant subi le transfert d'amine est sous le contrôle cinétique de l'équilibre tautomère et de la cinétique de réaction de l'espèce active $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ avec le substrat. En conséquence, il varie en fonction de la nature du substrat et de la température à laquelle la réaction est effectuée.

II.B.3. Conclusion / discussion

Les études mécanistiques réalisées à partir de l'intermédiaire I_2 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L}-\text{BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ ont montré qu'il était le précurseur d'une espèce active capable d'effectuer le transfert d'amine sur le ligand.

Grâce à des expériences de nature chimique, nous avons déterminé que cette espèce active ne pouvait être celle générée dans la première phase du mécanisme $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$. En effet, le piégeage chimique par un substrat facilement oxydable couplé à une quantification des produits de réaction nous prouve que l'espèce active « $n^{\circ}2$ » ne possède pas le même degré d'oxydation pour les ions fer. L'intermédiaire actif est de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{V}}]$ ou du type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}]$ puisqu'il est déficitaire de deux électrons par rapport à l'intermédiaire I_1 .

Les expériences de marquage isotopique par l'emploi combiné d'oxydant non marqué et marqué à l'azote ^{15}N lors de réactions d'amination de thioéthers et du complexe à branche benzyle ont permis de prouver que l'espèce active possède deux entités aminées. Le marquage partiel des produits obtenus ne peut pas être expliqué par une espèce ne possédant qu'un seul groupe aminé.

En conséquence, l'intermédiaire actif issu de l'activation du composé $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L}-\text{BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ par ArINTs est l'espèce de type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ ou $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{V}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ avec deux groupes aminés (amido-imido).

Sur chaque schéma, nous représentons l'espèce réactive avec les groupes amido et imido terminaux. Les preuves indirectes obtenues ne nous permettent pas de conclure quant au type de coordination des groupes aminés. Il est conceptuellement possible d'envisager trois possibilités :

- les deux groupes terminaux
- les deux groupes pontants
- l'un pontant, l'autre terminal.

Des études antérieures réalisées au laboratoire par L. Dubois ont montré que l'architecture de ce type de complexe était compatible avec un noyau bis-M-(bis- μ -oxo). Dans le cadre du cycle catalytique de dismutation du peroxyde d'hydrogène par le complexe à branche benzyle $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-LBn})(\mu\text{-OAc})_2]^+$, un intermédiaire de type bis(μ -oxo)- $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ est proposé comme l'espèce active (Figure 174). Les études spectroscopiques de cette espèce suggèrent que le pont phénoxo est rompu et accompagné de la perte des ponts carboxylates ¹³.

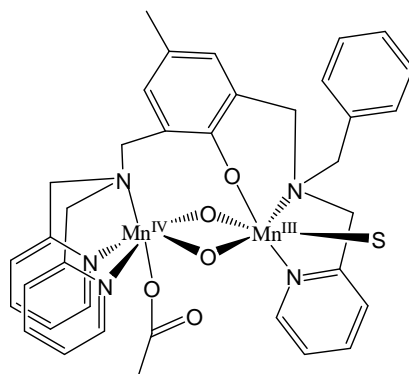


Figure 174 : schéma de l'intermédiaire bis(μ -oxo)- $Mn^{III}Mn^{IV}$ proposé par Dubois et Latour.

Ceci confirme que le ligand peut supporter un noyau de type ($\text{bis-}\mu\text{-O}$)- M_2 ¹³. Ce type de composé n'est pas sans rappeler les modèles proposés de l'intermédiaire Q de la méthane monooxygénase. En effet, Que et coll. ont synthétisé un complexe bis-(μ -oxo)-bis- Fe^{IV} par oxydation à un électron du complexe $Fe^{III}Fe^{IV}$ correspondant¹⁵. Une étude comparative révèle que l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}$ -bis(μ -oxo) est moins oxydant que le système mononucléaire Fe^{IV} -oxo correspondant. Or, la MMO dans son activité catalytique réalise l'oxydation du méthane en méthanol, ce qui nécessite un intermédiaire réactionnel extrêmement réactif. Les auteurs suggèrent alors qu'il est possible que le noyau bis- Fe^{IV} -bis-(μ -oxo) s'isomérise en une forme plus réactive, par exemple une unité $Fe^V=O$ terminale impliquant une structure de type Fe^{III} -(μ -oxo)- $Fe^V=O$ ¹⁶. Or, les données spectroscopiques de l'espèce Q isolée de la MMO et de l'intermédiaire bis- Fe^{IV} -bis-(μ -oxo) montrent une forte similarité. Une possibilité envisageable est que l'intermédiaire de type « cœur en losange » ne soit en réalité qu'une forme relaxée de l'espèce active. Dans sa stratégie de protection des sites enzymatiques actifs, la nature, en l'absence de substrat, pourrait masquer l'espèce extrêmement oxydante (Fe^{III} -(μ -oxo)- $Fe^V=O$) en adoptant un noyau de type bis- Fe^{IV} -bis-(μ -oxo). Cette possibilité est corroborée par l'étude du groupe de Caradonna sur un complexe dinucléaire à fer capable d'oxyder le cyclohexane en cyclohexanol en présence d'un donneur d'atome d'oxygène. Des études cinétiques par spectroscopie UV-visible avec la technique stopped-flow ont montré quatre phases cinétiques dont l'une d'elles est le réarrangement des ligands d'un intermédiaire non actif de type $Fe^{II}Fe^{IV}=O$ en un intermédiaire actif avec le même noyau métallique¹⁷.

Dans notre cas, il serait présomptueux de trancher quant à la position des ligands aminés amido et imido de l'intermédiaire actif. Nos connaissances sur le précurseur de l'espèce active, l'intermédiaire I_1 présentent quelques lacunes dont la plus importante est sa structure. Nous ne pouvons dire actuellement si le ligand amido (NHTs) est pontant ou terminal ce qui limite l'interprétation du cas de l'intermédiaire [$Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$]. De

plus, nos preuves ne sont qu'indirectes et ne peuvent nous renseigner sur la structure de l'intermédiaire. Actuellement, des calculs DFT ont été entrepris pour obtenir plus d'information sur la structure de I₁ et des deux espèces actives.

Comme nous l'avons vu, les complexes binucléaires de fer à pont aminé ne sont pas légion. Matsuzaka et coll.¹⁴ rapportent l'unique exemple de complexe à valence mixte de type L-Fe^{II}-(μ-NPh)-(μ-NHPh)-Fe^{III}-L montrant la possibilité de groupes amino et imido d'être pontants entre deux ions fer (Figure 175).

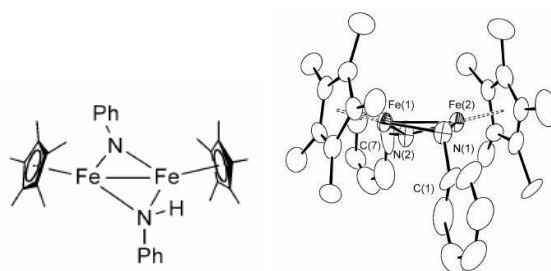


Figure 175 : schéma et structure cristallographique du complexe L-Fe^{II}-(μ-NPh)-(μ-NHPh)-Fe^{III}-L de Matsuzaka et coll.¹⁴.

Par ailleurs, il n'existe actuellement que quatre exemples de complexes dinucléaires à fer à haut degré d'oxydation possédant un ligand aminé mais ils impliquent un nitrure pontant (Fe-μN-Fe). Wieghardt et coll. ont obtenu la structure cristallographique de complexes de type Fe^{IV}-μN-Fe^{III} et Fe^{IV}-μN-Fe^{IV} synthétisés par photolyse de complexes Fe^{III}-azoture¹⁸. Ces complexes sont inactifs du point de vue transfert d'amine.

L'intermédiaire réactionnel caractérisé dans cette étude mécanistique constitue le premier exemple d'espèce dinucléaire de type Fe₂-(amido)-(imido) à haut degré d'oxydation du fer impliquée dans une réaction de transfert d'amine.

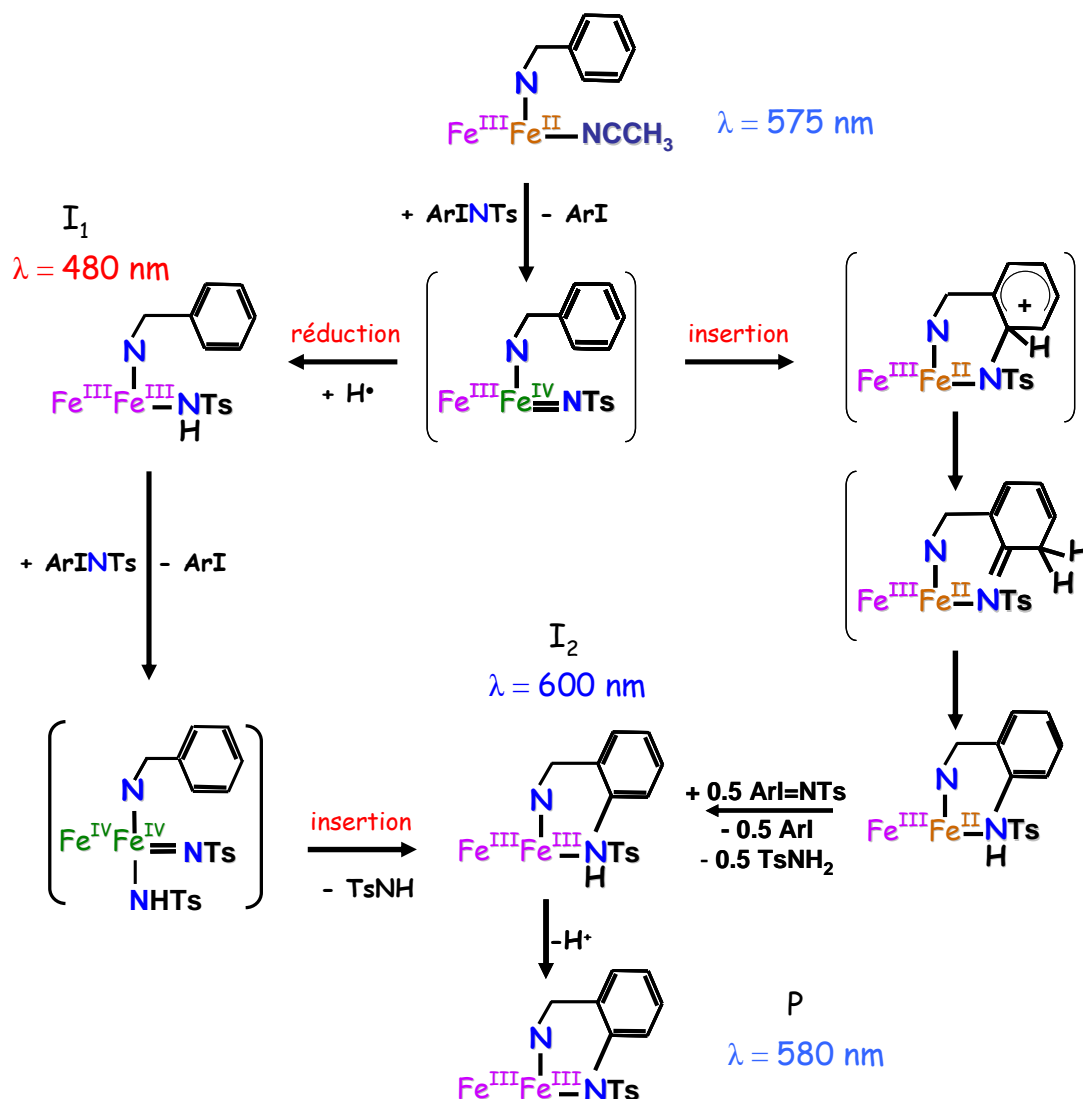


Figure 176 : schéma du mécanisme de la réaction de mono-amination du complexe à branche benzyle.

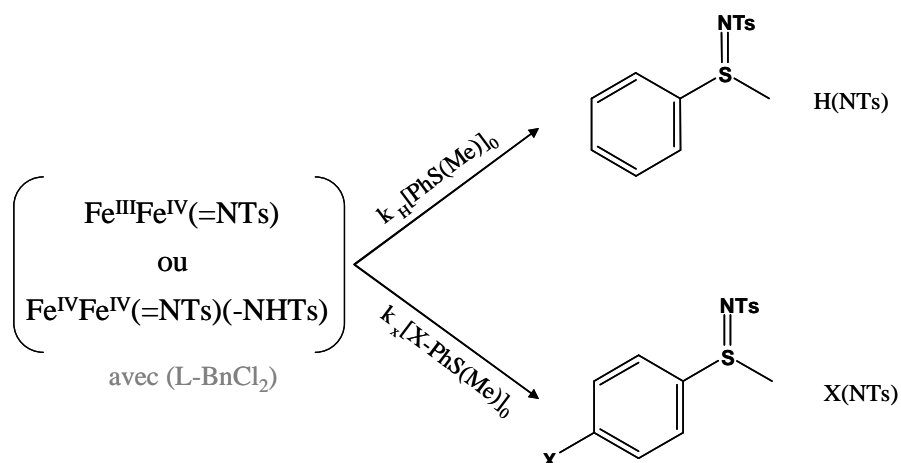
II.C. Sensibilité des intermédiaires

II.C.1. Transfert d'amine avec différents thioéthers

Connaissant la nature des deux espèces actives du mécanisme, nous allons maintenant chercher à les comparer du point de vue de leur réactivité dans les réactions de sulfimidation.

Nous allons étudier l'influence d'effets électroniques sur la réactivité des espèces actives en utilisant des thioéthers dont on fait varier la nature du substituant en para du groupe phényle. Il est d'usage d'utiliser une gamme étendue de substrats visant à enrichir ou appauvrir la densité électronique du soufre.

Pour réaliser cette étude, il est normalement nécessaire d'obtenir pour chaque substrat la constante cinétique de réaction. Il suffit ensuite de reporter le logarithme des rapports de ces constantes cinétiques (k_X) avec la constante cinétique du thioanisole (k_H) en fonction de constantes de Hammett choisies représentatives des effets observés¹². Dans notre cas, nous sommes dans l'incapacité d'obtenir une constante cinétique de réaction puisque la réaction est trop rapide et on ne détecte pas de variation de l'absorbance de la solution par stopped-flow.

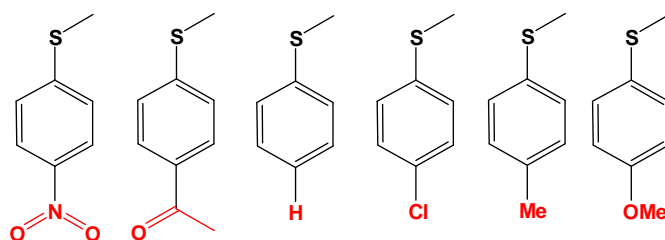


$$\frac{[X-(NTs)]_{\infty}}{[H(NTs)]_{\infty}} = \frac{k_X [X-PhS(Me)]_0}{k_H [PhS(Me)]_0}$$

Figure 177 : schéma de la compétition des réactions de sulfamidation de thioéthers.

Nous avons alors choisi de contourner le problème en travaillant par compétition entre les différents thioéthers (Figure 177) en s'inspirant des travaux d'Abu-Omar et coll.¹⁹ sur des aziridinations. Nous allons générer les espèces actives en présence d'un excès de thioanisole et du même excès d'un autre thioéther. Une fois l'oxydation réalisée, nous pouvons détecter et quantifier par HPLC les produits formés. Le rapport ($[C_{X(NTs)}] / [C_{H(NTs)}]$) de la quantité de sulfilimine issue du thioéther substitué par la quantité de sulfilimine issue du thioanisole peut-être assimilé au rapport des constantes cinétiques de réaction (k_X / k_H). Si l'on trace le logarithme décimal du rapport des concentrations en fonction des coefficients de Hammett, nous pouvons ainsi déterminer l'influence des effets électroniques. Les différents thioéthers utilisés pour cette étude sont représentés Figure 178 avec leurs valeurs respectives pour chaque type de constante de Hammett. La composante σ_p exprime l'effet inducteur du substituant en *para*, σ_p^+ et σ_{mb} sont très voisins et ils expriment également l'effet inducteur du substituant en *para* mais aussi la capacité de l'état de transition de délocaliser la charge positif. Un traitement mathématique par une combinaison linéaire ($y = \alpha^{mb} \sigma_{mb} + \beta^{JJ} \sigma_{JJ}$) est

également possible dont la composante σ_{JJ} reflète la capacité de l'état de transition à délocaliser la charge radicalaire.



	Constante	σ_p	σ_p^+	σ_{mb}	σ_{JJ}°
	Substituant				
1	<i>p</i> -NO ₂	0.78	0.79	0.86	0.36
2	<i>p</i> -COMe	0.50		0.56	0.54
3	<i>p</i> -Cl	0.23	0.11	0.11	0.22
4	<i>p</i> -Me	- 0.07	- 0.31	- 0.29	0.15
5	<i>p</i> -OMe	- 0.27	- 0.78	- 0.77	0.23

Figure 178 : ensemble des thioéthers utilisés pour cette étude avec les valeurs des constantes de Hammett correspondantes.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$ puis nous enchaînerons sur l'autre espèce active de type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$ pour enfin conclure.

II.C.1.a. A partir de l'espèce active $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$

La réaction de compétition à partir de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ est illustrée par la Figure 179.

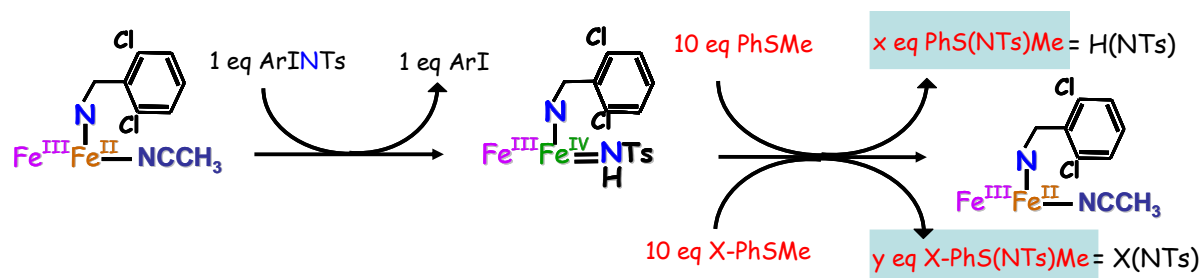


Figure 179 : schéma de la réaction de compétition étudiée à partir de l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$.

Les résultats obtenus lors de la quantification des sulfilimines sont présentés dans le tableau Figure 180.

$[Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)]$	Expérience 1	Expérience 2	Moyenne	Log [(X(NTs)/H(NTs))]
Substituant				
<i>p</i> -NO ₂ / <i>p</i> -H	19 / 75	19 / 76	19 / 75	- 0.60
<i>p</i> -COMe / <i>p</i> -H	33 / 58	33 / 55	33 / 56	- 0.23
<i>p</i> -Cl / <i>p</i> -H	41 / 46	43 / 47	42 / 46	- 0.04
<i>p</i> -Me / <i>p</i> -H	63 / 29		63 / 29	0.34
<i>p</i> -OMe / <i>p</i> -H	72 / 19	69 / 21	70 / 20	0.57

Figure 180 : tableau récapitulatif des expériences de compétitions de sulfamidation à partir de l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$.

Les logarithmes décimaux des rapports des concentrations des sulfilimines formées (en faisant l'hypothèse que $\log[(X(NTs)/H(NTs))] = \log(k_X/k_H)$) sont tracés en fonction des différents coefficients de Hammett (σ_p , σ_p^+ , σ_{mb} , $\alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ}$) afin de déterminer l'influence des effets électroniques (Figure 181). Les résultats des simulations associées (équations linéaires $\log(k_X/k_H) = a \sigma_X$ et la double corrélation $\log(k_X/k_H) = \alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ}$) sont représentés dans le tableau Figure 182.

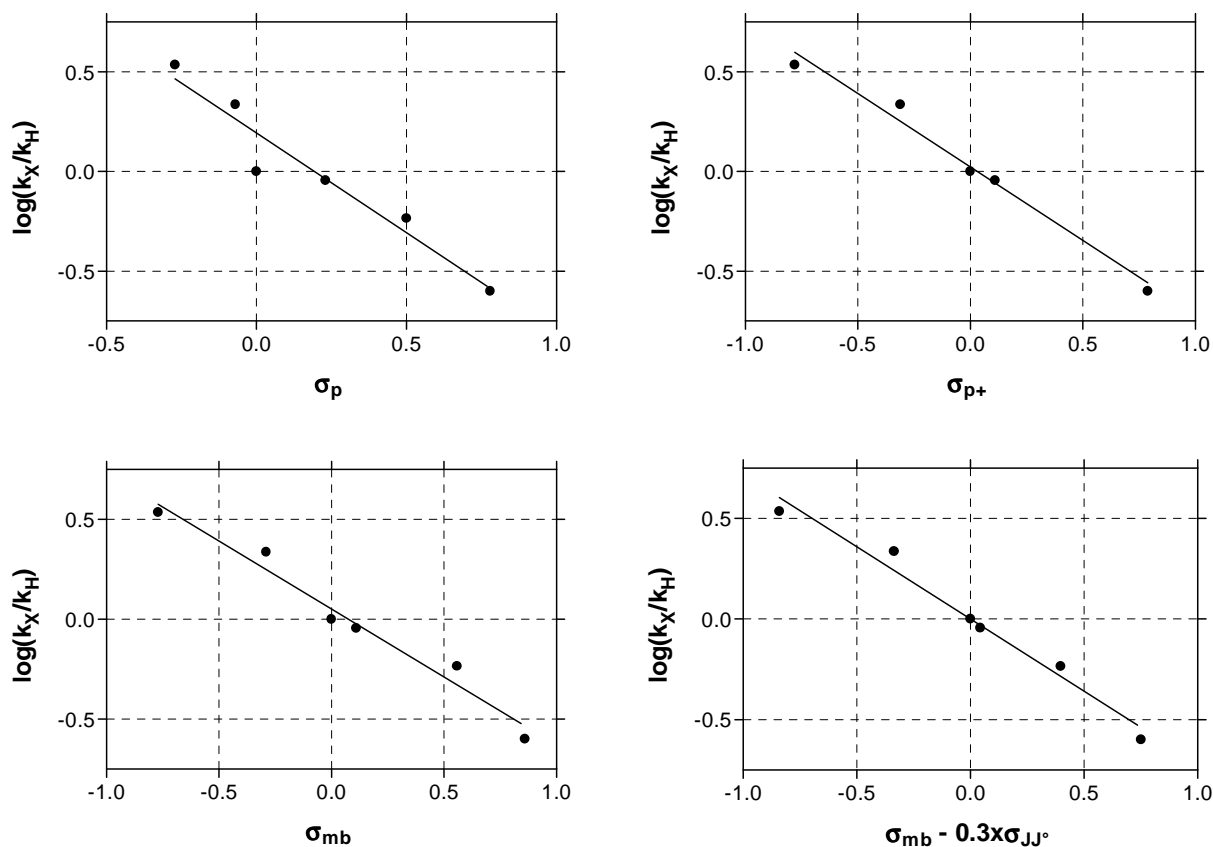


Figure 181 : tracés des $\log(k_X/k_H)$ calculés à partir de la quantification par HPLC des sulfilimines formées en fonction des différentes constantes de Hammett et des simulations associées (équation linéaire $\log(k_X/k_H) = a \sigma_X$ et la double corrélation $\log(k_X/k_H) = \alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ^\circ}$).

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$	σ_P	σ_P^+	σ_{mb}	$0.719 \sigma_{mb} - 0.216 \sigma_{JJ^\circ}$
Pente (a)	-1.0 ± 0.1	-0.74 ± 0.06	-0.68 ± 0.06	-0.72 ± 0.06
r^2	0.93	0.98	0.96	0.97

Figure 182 : tableau récapitulatif des simulations effectuées avec une fonction affine $\log(k_X/k_H) = a \sigma_X$ (avec r^2 =indice de confiance et a = pente).

Au regard des indices de confiance, on remarque que les corrélations avec σ_P^+ et σ_{mb} sont bonnes. La meilleure d'entre elles est obtenue pour σ_P^+ ($r^2 = 0,98$). La double corrélation avec la combinaison linéaire ($\log(k_X/k_H) = \alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ^\circ}$) est exprimée par la relation :

$$\log(k_X/k_H) = 0.719 \sigma_{mb} - 0.216 \sigma_{JJ^\circ}$$

L'évolution des paramètres entre les corrélations σ_{mb} et ($\alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ}$) est très faible. En conséquence, le système n'est pas très sensible à σ_{JJ} . Au regard des différentes corrélations, le meilleur facteur d'accord obtenu avec la double corrélation est inférieur à celui obtenu avec σ_{p^+} : 0.97 vs 0.98. Cependant la comparaison est biaisée puisque la corrélation avec σ_{p^+} ne prend pas en compte l'effet du substituant acétylé (AcO).

Au final, les données indiquent que la réaction est dominée par l'effet inducteur du substituant et que l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$ possède un fort caractère électrophile.

II.C.1.b. A partir de l'espèce active $[Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)]$

La réaction de compétition à partir de l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$ est illustrée par la Figure 183.

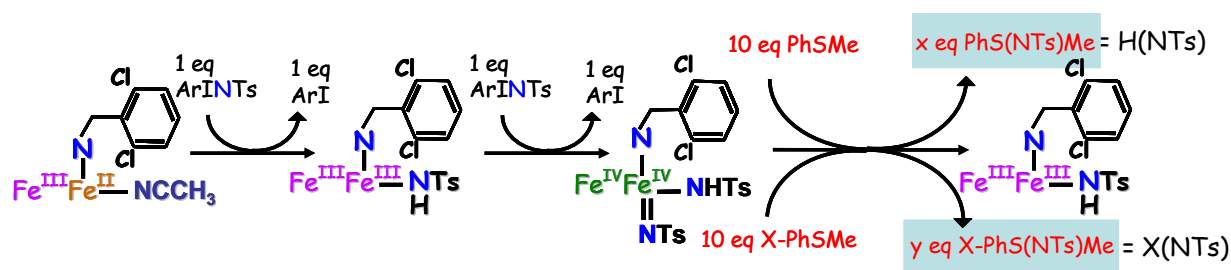


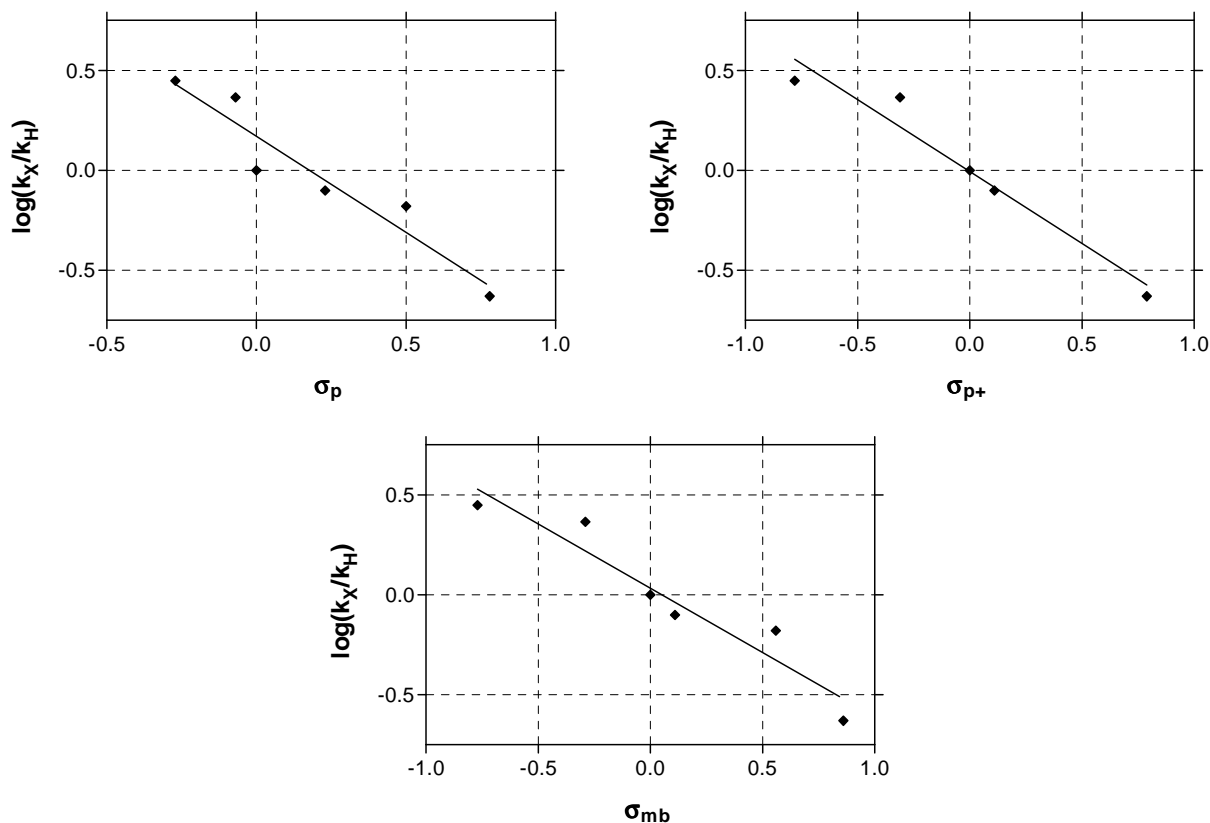
Figure 183 : schéma de la réaction de compétition étudiée à partir de l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$.

Le traitement des données obtenues est identique à celui de l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$. Les résultats obtenus de quantification des sulfilimines sont présentés dans le tableau Figure 184.

$[Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)]$	Expérience 1	Expérience 2	Moyenne	Log (X/H)
Substituant				
<i>p</i> -NO ₂ / <i>p</i> -H	19 / 77	18 / 80	18 / 79	- 0.63
<i>p</i> -COMe / <i>p</i> -H	38 / 57	39 / 59	39 / 59	- 0.18
<i>p</i> -Cl / <i>p</i> -H	51 / 47	49 / 52	46 / 50	-0.01
<i>p</i> -Me / <i>p</i> -H	69 / 30	69 / 30	69 / 30	0.37
<i>p</i> -OMe / <i>p</i> -H	72 / 24	73 / 27	73 / 26	0.45

Figure 184 : tableau récapitulatif des expériences de compétitions de sulfamidation à partir de l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$.

La Figure 185 illustre les tracés des $\log(k_X/k_H)$ en fonction des constantes de Hammett (σ_p , σ_p^+ , σ_{mb}) ainsi que les simulations associées (équation linéaire $\log(k_X/k_H) = a \sigma_X$).



$\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$ (-NHTs)	σ_p	σ_p^+	σ_{mb}
penste	-1.0 ± 0.1	-0.73 ± 0.09	-0.6 ± 0.1
r^2	0.91	0.95	0.91

Figure 185 : tracés des $\log(k_X/k_H)$ calculés à partir de la quantification par HPLC des sulfilimines formées en fonction de différentes constantes de Hammett et tableau récapitulatif des simulations effectuées avec une fonction affine $\log(k_X/k_H) = a \sigma_X$ (avec r^2 =indice de confiance et a = pente).

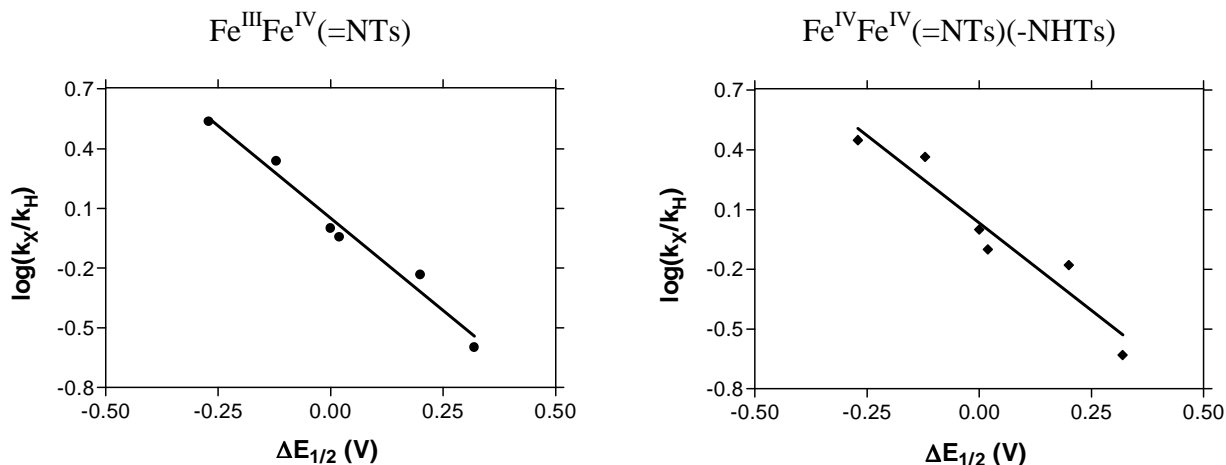
Au regard de l'ensemble des corrélations (Figure 185), l'analyse est très similaire à celle de l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$. On remarque que la qualité des corrélations est moins bonne que dans le cas du $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$, la dispersion des points expérimentaux est plus importante.

En ce qui concerne la double corrélation avec la combinaison linéaire ($\log(k_X/k_H) = \alpha \sigma_{mb} + \beta \sigma_{JJ}$), nous obtenons un résultat similaire à celui de l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$ avec $-0.3 \sigma_{JJ}$ mais la qualité de la corrélation linéaire est nettement plus mauvaise (0,94 vs 0,97).

La conclusion est que l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$ possède également un fort caractère électrophile.

II.C.1.c. Corrélations avec $\Delta E_{1/2}$

La corrélation avec les potentiels d'oxydation des substrats permet en fonction du résultat de déterminer si le mécanisme de la réaction de sulfimidation passe par un transfert d'électron pur ou s'il s'agit d'un transfert d'atomes (dans ce cas, le groupe NTs). Les résultats des deux intermédiaires sont corrélés avec les potentiels d'oxydation des thioéthers ($\Delta E_{1/2}$ = potentiel du thioéther substitué – potentiel du thioanisole).



$\Delta E_{1/2}$	$Fe^{III}Fe^{IV}=NTs$	$Fe^{IV}Fe^{IV}=NTs$ (-NHTs)
pente	-1.9 ± 0.2	-1.8 ± 0.3
r^2	0.97	0.92

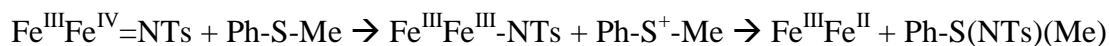
Figure 186 : corrélations des $\log(k_X/k_H)$ en fonction des potentiels d'oxydation des thioethers $\Delta E_{1/2}$ (**en gauche** : données pour l'intermédiaire $Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)$; **en droite**: données pour l'intermédiaire $Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)$), résultats des simulations dans le tableau (équation $\log(k_X/k_H) = a \Delta E_{1/2}$).

Les résultats de ces corrélations (Figure 186) montrent que les deux intermédiaires ont le même comportement et les pentes obtenues sont voisines de -1,8. Comme pour les corrélations avec les coefficients de Hammett, la qualité de la corrélation pour l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ est moins bonne que celle obtenue pour l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ (0,97 vs 0,92).

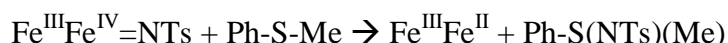
II.C.2. Conclusion

Les valeurs expérimentales obtenues pour les réactions de compétitions de substrats avec les intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ sont très proches et non distinguables. Dans les deux cas, la réactivité est interprétable essentiellement par l'effet inducteur du substituant, ce qui traduit le caractère électrophile des espèces actives. Ceci est illustré par les corrélations $\sigma_{\text{p}+}$ et $\Delta E_{1/2}$. Les corrélations effectuées avec la combinaison linéaire ($\log(k_{\text{X}}/k_{\text{H}}) = \alpha \sigma_{\text{mb}} + \beta \sigma_{\text{J}}$) ne montrent pas de meilleurs résultats que les corrélations avec $\sigma_{\text{p}+}$. Ceci indique qu'il n'y a pas de stabilisation d'un radical intermédiaire dans l'état de transition. Par analogie avec l'oxydation de thioéthers en sulfoxydes, deux mécanismes possibles existent pour l'amination des thioéthers :

1 – transfert d'électron puis recombinaison (corrélation avec $\Delta E_{1/2}$, pente ≈ -10)



2 – transfert direct du groupe NTs (corrélation avec $\Delta E_{1/2}$, pente comprise -1,7 et 2,9)



Le premier mécanisme est très sensible au potentiel rédox des substrats ; une corrélation en fonction des potentiels rédox donne une pente voisine de - 9, alors qu'elle est comprise entre - 1,7 et - 2,9 pour des transferts directs d'oxygène dans le deuxième mécanisme. Comme la formation des sulfoxydes catalysée par des complexes salen²⁰ et des porphyrines de fer²¹, la réaction implique un transfert direct du groupe NTs (mécanisme S_{N}^2). La possibilité d'un transfert d'électron initial suivi d'une recombinaison est éliminée sur la base de la pente de la corrélation en fonction des potentiels des substrats qui avoisine - 1.8 dans notre cas.

III. Etude mécanistique de la réaction de bis amination

Le mécanisme de la mono-amination étant maintenant connu, nous nous intéressons à celui de la réaction de la bis-amination. A priori, la « deuxième » amination du ligand pourrait être réalisée de deux manières.

La première possibilité est une réaction de type intermoléculaire (Figure 187). Le complexe mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ formé subit une seconde insertion par réaction avec le complexe de départ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ restant et ArINTs.

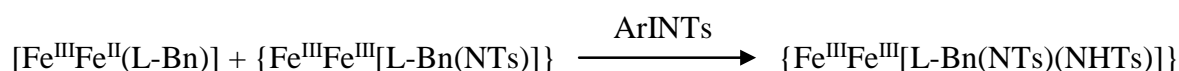


Figure 187 : équation de la réaction proposée pour la bis-amination.

Ce scénario semble cependant improbable. Premièrement, si ce mécanisme s'avérait exact, la quantité de produit bis-aminé devrait être dépendante de la concentration en complexe. Plus la concentration en complexe serait élevée, plus il se formerait de complexe bis-aminé. Or, les études effectuées à plus forte concentration en complexe n'ont pas montré une augmentation du taux de complexe bis-aminé. De plus, du point de vue cinétique, une réaction intermoléculaire est défavorisée par rapport à une réaction intramoléculaire. Il est donc fort improbable qu'il puisse y avoir un transfert intermoléculaire du groupe tosylamine. Enfin, si la réaction était intermoléculaire, l'amination se produirait de préférence en position *para* qui est électroniquement quasi équivalente à la position *ortho* mais stériquement plus accessible.

L'autre possibilité est qu'après l'insertion, le complexe résultant plus ou moins stable réagisse de nouveau avec l'oxydant. Dans ce cas, vu que le mécanisme comporte deux espèces actives, deux possibilités sont envisageables (Figure 188) :

- soit les deux intermédiaires « post-insertion » sont réactifs vis-à-vis d'ArINTs,
- soit l'un est réactif et l'autre ne l'est pas.

Les deux complexes en question sont les complexes du ligand aniline $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ et $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{3+}$ (entourés, Figure 188) et ne diffèrent que par leur degré d'oxydation. Le premier résulte de l'insertion d'amine effectuée par l'intermédiaire de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}]$ et du réarrangement (NIH shift). Le second résulte de l'insertion d'amine par les deux voies : directement par l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-$

NHTs)] et après une oxydation à un électron par l'intermédiaire de type $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}]$ (Figure 188).

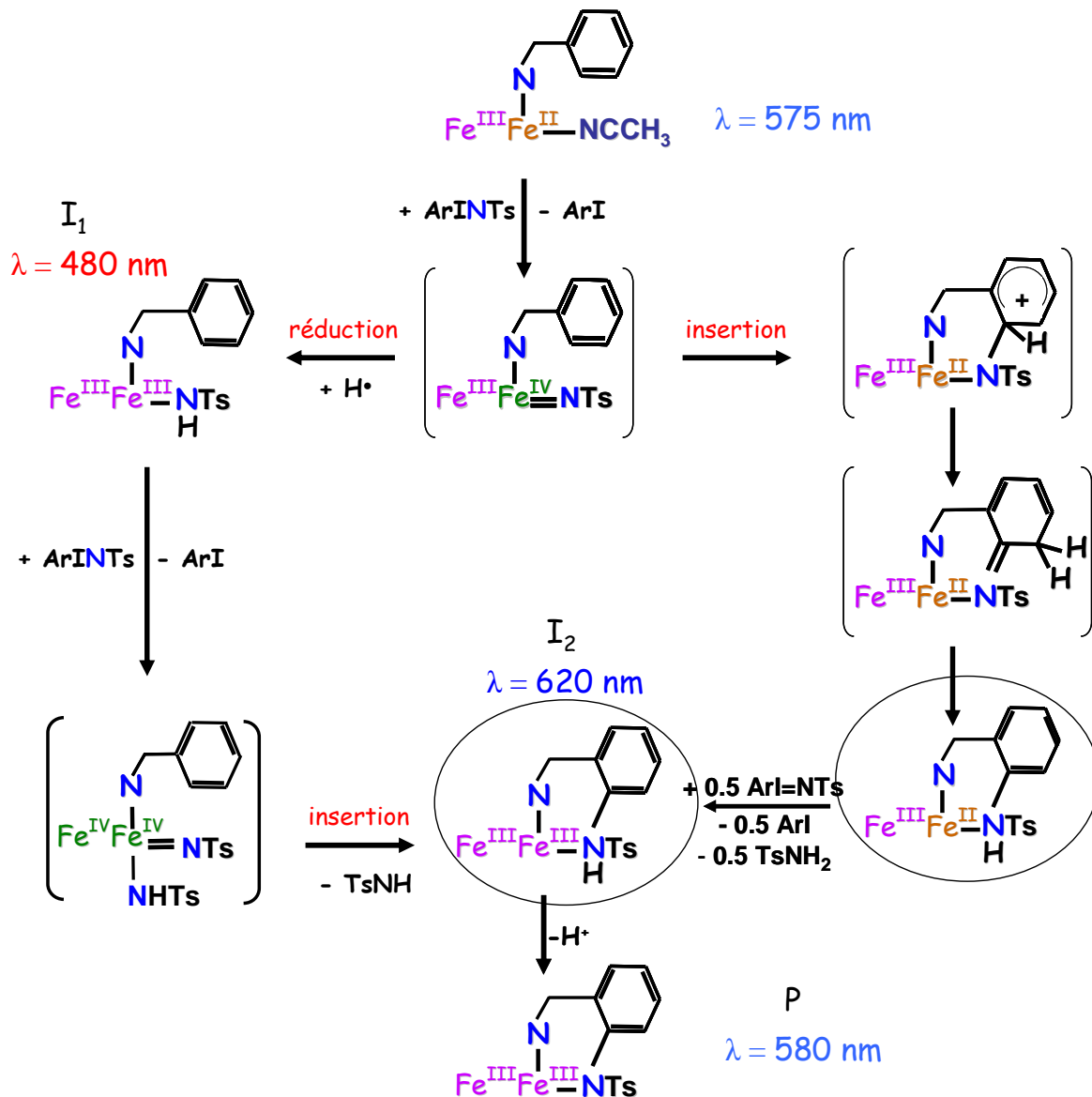


Figure 188 : schéma du mécanisme (« espèces post-insertion » entourées).

Dans un premier temps, nous avons cherché à réaliser la réaction d'insertion d'amine en générant qu'une seule de deux espèces oxydantes c'est-à-dire en passant par une seule voie réactionnelle afin de déterminer si le produit bis-aminé est généré suivant une voie particulière du mécanisme. Pour cela, nous avons utilisé la diphenylhydrazine.

III.A. Réaction d'amination du complexe à branche benzyle en présence de diphénylhydrazine

En présence de diphénylhydrazine, l'expérience d'amination du complexe à branche benzyle est effectuée par la voie de la « réduction » c'est-à-dire que l'insertion d'amine est réalisée exclusivement par l'espèce de type $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$.

En effet, lorsque l'on réalise la réaction entre le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})]^{2+}$ et un équivalent d'ArINTs en présence de diphénylhydrazine (DPH), on génère l'intermédiaire I_1 qui n'est pas capable d'oxyder le ligand. En revanche, en présence d'un excès d'oxydant, ce dernier réagit pour former exclusivement le complexe mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$, d'après l'analyse par spectroscopie RMN ^1H de la solution illustrée par la Figure 189.

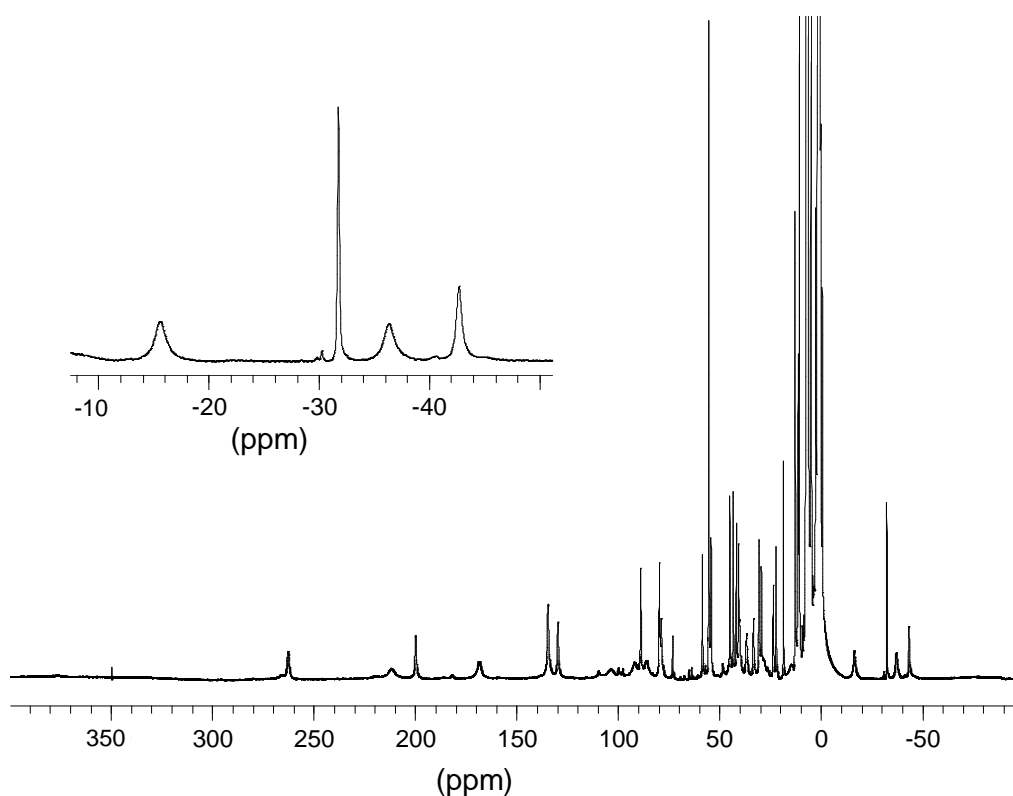


Figure 189 : spectre RMN ^1H de la solution du complexe obtenu réduit à un électron par NaI après réaction du complexe à branche benzyle avec ArINTs en présence de diphénylhydrazine.

Le complexe bis-aminé n'est pas détecté même à l'état de traces et ce résultat est conforté par l'analyse par spectrométrie de masse.

Comment expliquer cette différence de réactivité ?

Si l'on se focalise sur l'état d'oxydation des complexes après l'insertion, dans le cas de l'insertion par l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})]$, le premier complexe formé est sous la forme $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ alors que dans le cas de l'insertion par l'intermédiaire $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$, il se forme l'intermédiaire I_2 $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{3+}$ absorbant à 620 nm (Figure 190). D'après l'expérience réalisée en présence de diphénylhydrazine, l'insertion effectuée par l'intermédiaire $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ conduit à la formation exclusive du complexe mono-aminé. Il semble donc que l'intermédiaire I_2 « post-insertion » $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{3+}$ ne serait pas capable de réagir avec l'oxydant dans les conditions de la réaction pour réaliser la deuxième insertion du groupe tosylamine sur le ligand. La liaison $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NHTs}(\text{Bn})$ doit être suffisamment forte pour que ArINTs ne puisse approcher du métal afin de réagir avec celui-ci. Pourtant, nous venons de démontrer que l'intermédiaire de $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ analogue à I_1 était capable de réagir avec ArINTs pour former l'intermédiaire de type $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})]$. Il existe cependant des différences entre les deux intermédiaires. La première est que l'intermédiaire I_2 possède un groupe benzyle lié à l'azote tosylé. Le groupe benzyle et le groupe tosylamine peuvent engendrer un encombrement stérique empêchant l'approche de l'oxydant vers le métal. De plus, l'intermédiaire I_1 est électroniquement différent de I_2 puisqu' I_1 est plus riche en électron et donc plus facilement oxydable que I_2 . De ce fait, l'intermédiaire I_2 $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{3+}$ ne réagit pas avec ArINTs mais subit une déprotonation lente conduisant au produit mono-aminé.

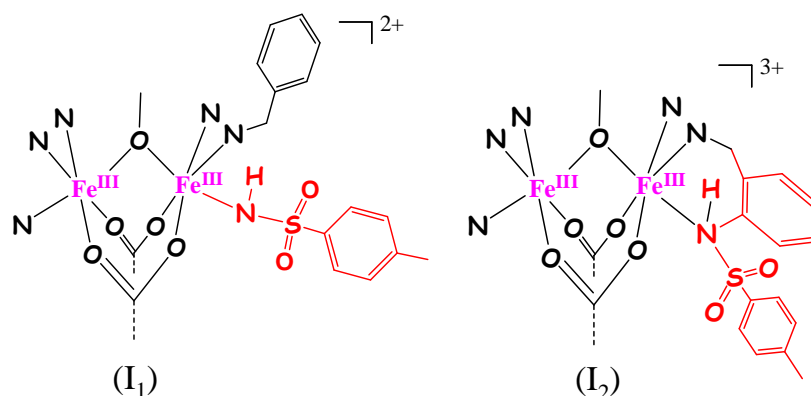


Figure 190 : représentation des intermédiaires I_1 et I_2 .

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de valider notre hypothèse sur le mécanisme de la réaction de la bis-amination. Pour cela, nous avons synthétisé le complexe mono-aminé à différents états d'oxydation et nous avons étudié leur réactivité vis-à-vis d'ArINTs.

III.B. Réactions d'amination à partir des complexes mono-aminés

III.B.1. A partir du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

Nous ne détaillerons pas la synthèse du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ puisque nous l'avons présentée au début de ce manuscrit. Le complexe mono-aminé à l'état bis- Fe^{III} est totalement inerte en présence d'ArINTs. Il n'y a aucune réaction observée.

III.B.2. A partir du complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

La synthèse de ce complexe est quasiment identique aux autres. Une solution de perchlorate ferreux est additionnée à une solution du ligand mono-aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ avec le dicarboxylate Na_2mddp en présence d'acide perchlorique. L'ajout d'acide permet d'éviter la déprotonation de la fonction aniline. En effet, la complexation du ligand $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ sans acide mène à la formation d'un mélange de complexes dont l'un est le complexe avec la fonction anilate $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$. Après exposition au dioxygène de l'air, la solution passe de la couleur marron au bleu. Le complexe est ensuite précipité par un ajout de diéthyléther.

Le spectre RMN de la solution après la complexation est représenté par la Figure 191. Le spectre présente dans sa partie centrale (0 à 100 ppm) une zone où des signaux larges apparaissent. Cette observation nous renseigne sur la présence d'un complexe à l'état bis- Fe^{III} . On remarque également la présence de signaux plus fins, mieux définis étendus sur une gamme spectrale d'environ 600 ppm impliquant la présence de complexes à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La comparaison avec le spectre du complexe acétonitrile à branche benzyle montre une grande similarité. Ils sont même identiques. Ceci prouve qu'il y a une espèce très proche du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$, il s'agit donc vraisemblablement du

complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ avec l'aniline tosylée non liée au Fe^{II} mais avec une molécule d'acétonitrile liée à l'ion métallique.

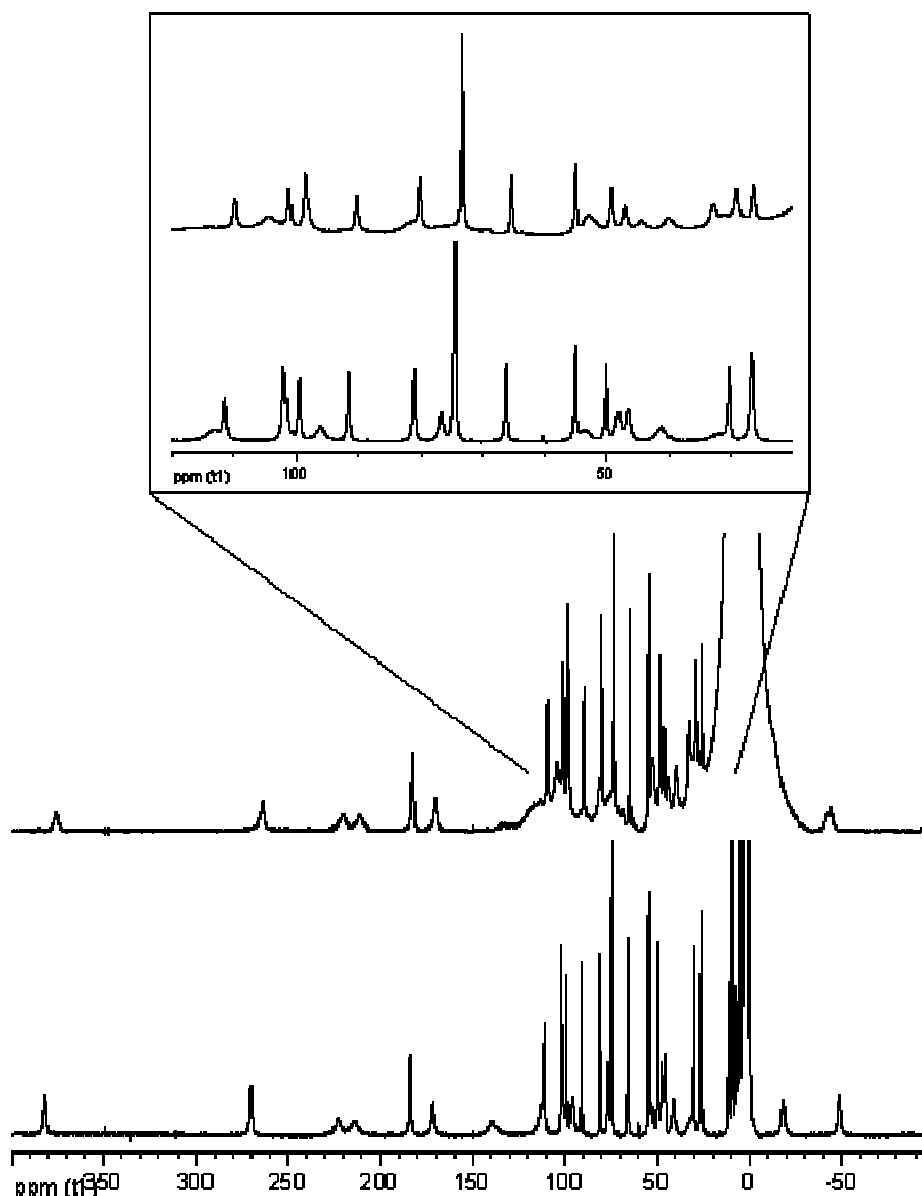


Figure 191 : (en haut) spectre RMN ^1H de la solution après complexation du ligand mono-aminé $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ en présence d'acide perchlorique ; (en bas) spectre RMN ^1H du complexe (1a) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}-(\text{NCCH}_3)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})]^{2+}$; (dans CD_3CN).

Pour être plus précis, nous avons comparé les spectres RMN des complexes (1b) aqua et (1a) acétonitrile à branche benzyle³ et celui de la solution après complexation du ligand mono-aminé illustrés par la Figure 192. Il s'avère que le complexe synthétisé est identique à celui du complexe acétonitrile à branche benzyle et diffère légèrement du complexe aqua.

Cette comparaison prouve que nous sommes en présence du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)(\text{L-Bn}(\text{NHTs}))(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$.

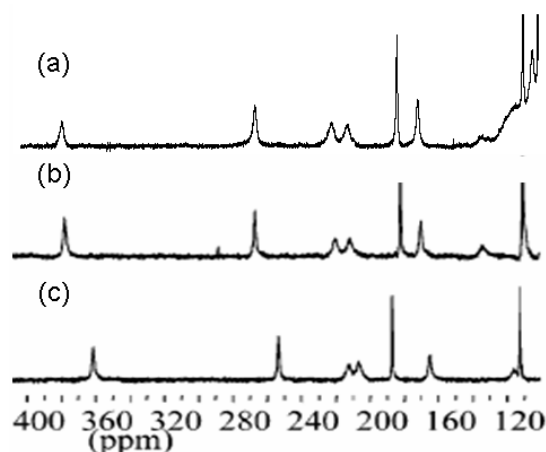


Figure 192 : comparaison des spectres RMN dans la zone entre 100 et 40 ppm avec (a) spectre de la solution après complexation du ligand $\text{H}(\text{L-BnNHTs})$ en présence d'acide perchlorique (b) spectre du composé (1a) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ (c) spectre du composé (1b) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$; (dans CD_3CN).

En résumé, d'après la spectroscopie RMN, nous avons deux espèces en solution, le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)(\text{L-Bn}(\text{NHTs}))(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec la branche aniline non liée au métal et un autre complexe certainement à l'état diferrique.

L'analyse du spectre Mössbauer de la solution après complexation (Figure 193) montre la présence des plusieurs espèces. En effet, une déconvolution correcte du spectre est obtenue avec cinq sites à fer.

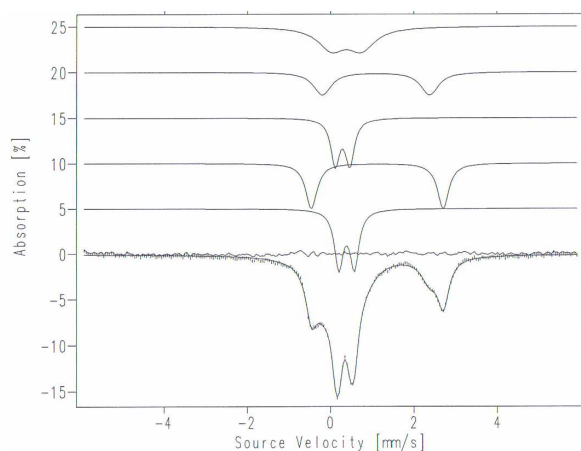


Figure 193 : spectre Mössbauer de la solution après complexation du ligand mono-aminé $\text{H}(\text{L-BnNHTs})$ en présence d'acide perchlorique, en solution gelée dans l'acétonitrile à 77 K.

Complexes étudiés	Fe ^{III} N ₃ O ₃		Fe ^{II} N ₃ O ₂ X		Quantité
	δ (mm/s)	ΔE _Q (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE _Q (mm/s)	
complexe Fe ^{III} Fe ^{II}	0,40	0,35	1,21	2,58	33,5 %
complexe Fe ^{III} Fe ^{II}	0,50	0,37	1,24	3,16	43 %
impureté	δ = 0,50 mm/s et ΔE _Q = 0,72 mm/s				23,5 %

Figure 194 : tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer obtenus par simulation.

Dans la région à grande vitesse (2-3 mm/s) l'absorption des ions Fe^{II} présente un épaulement. Ceci indique que nous avons deux sites Fe^{II}. Au regard des proportions de chaque doublet du spectre, on peut conclure qu'il y a deux espèces à valences mixtes. La première espèce présente à hauteur de 43 % possède un site dont les paramètres δ = 0,50 mm/s et ΔE_Q = 0,37 mm/s identifient un site Fe^{III} haut spin. Les paramètres du second site δ = 1,24 mm/s et ΔE_Q = 3,16 mm/s identifient un site Fe^{II} haut spin. Les paramètres du site Fe^{II} sont très voisins de ceux du complexe acétonitrile à branche benzyle³ (δ = 0,47 mm/s, ΔE_Q = 0,36 mm/s et δ = 1,19 mm/s, ΔE_Q = 3,14 mm/s). Ceci est cohérent avec l'étude par spectroscopie RMN de la solution. En revanche, les paramètres de la deuxième espèce à valence mixte (33,5 %) (δ = 0,40 mm/s, ΔE_Q = 0,35 mm/s et δ = 1,21 mm/s, ΔE_Q = 2,58 mm/s) sont assez proches de ceux du complexe aqua à branche benzyle³ (δ = 0,47 mm/s, ΔE_Q = 0,36 mm/s et δ = 1,20 mm/s, ΔE_Q = 2,41 mm/s). Enfin, une impureté ferrique est détectée à hauteur de 23,5 %.

En conclusion, d'après les spectroscopies Mössbauer et RMN, l'échantillon comprend un complexe à valence mixte {Fe^{III}Fe^{II}(NCCH₃)[L-Bn(NHTs)](mpdp)}(ClO₄)₂ avec une impureté ferrique. De plus, en spectroscopie Mössbauer, on détecte un second complexe à valence mixte qui possède des paramètres voisins de ceux du complexe aqua à branche benzyle. Les deux spectroscopies ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions ce qui peut expliquer la différence des résultats. La spectroscopie RMN est réalisée en température ambiante alors que le spectre Mössbauer est enregistré à 77 K. Il est possible que de l'eau atmosphérique puisse être piégée lors de la congélation. Il se peut également que les températures basses engendrent la liaison d'une molécule d'eau aux dépens de la molécule d'acétonitrile ou favorisent la complexation de l'aniline. De plus, Il est envisageable que les présences d'acide perchlorique et d'impureté puissent avoir une incidence sur le complexe.

Réactivité vis-à-vis d'ArINTs :

La réactivité de l'espèce $\{Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)[L-Bn(NHTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ vis-à-vis d'ArINTs est quasi nulle à température ambiante. On observe une oxydation à un électron du complexe conduisant au complexe à l'état bis- Fe^{III} . Par contre, en chauffant le mélange réactionnel à 40°C, on observe une réactivité avec ArINTs. Le spectre RMN de la solution réduite après réaction révèle la formation de 20 % de complexe bis-aminé (Figure 195).

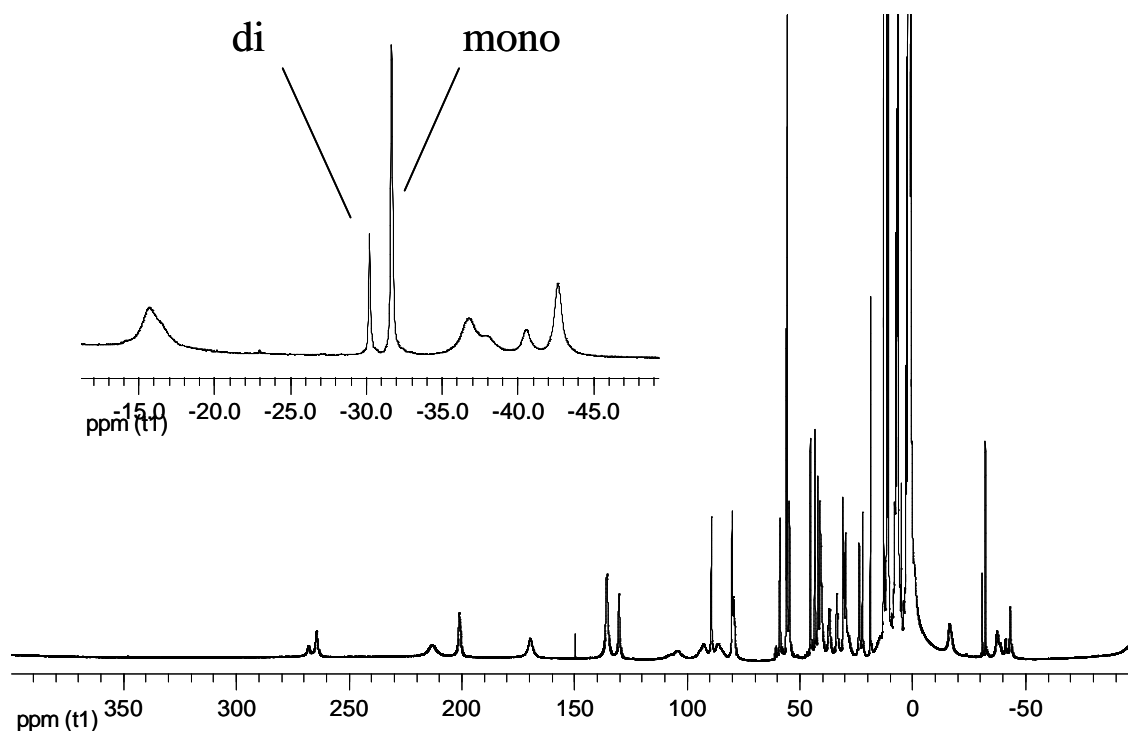


Figure 195: spectre RMN de la solution réduite à un électron par NaI après réaction du complexe $\{Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)[L-Bn(NHTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ avec ArINTs à 40°C.

III.B.3. A partir du complexe $\{Fe^{II}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)$

La synthèse de ce complexe est légèrement différente de la précédente. Une solution de perchlorate ferreux est additionnée à une solution du ligand mono-aminé $H[L-Bn(NHTs)]$ avec le dicarboxylate Na_2mpdp en présence de triéthylamine. L'ajout de base permet de déprotonner la fonction aniline. Après exposition au dioxygène de l'air, la solution passe de la couleur marron au rouge. Le complexe est ensuite précipité par un ajout de diéthyléther.

Le spectre RMN 1H du complexe est similaire à celui du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ réduit à un électron par NaI. Ceci prouve que le complexe

synthétisé est l'espèce $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn(NTs)}](\text{mpdp})\{\text{ClO}_4\}_2$. La Figure 196 représente le spectre RMN du complexe après synthèse sans réduction.

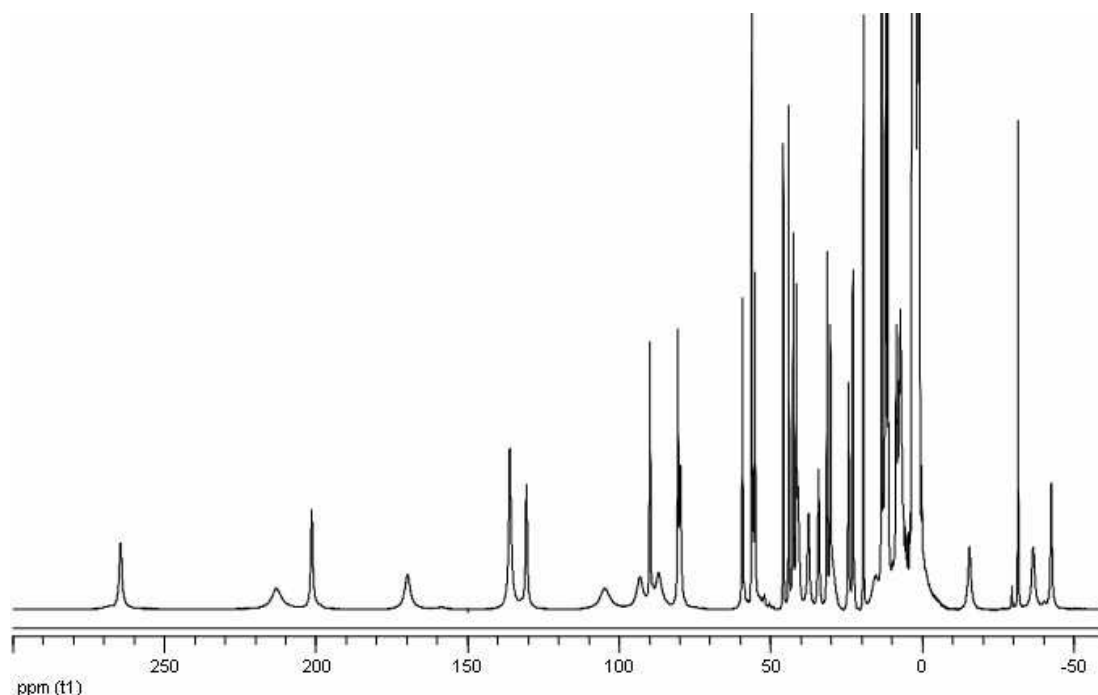


Figure 196 : spectre RMN ^1H du complexe $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn(NTs)}](\text{mpdp})^+$ dans CD_3CN .

Nous avons également étudié par spectroscopie Mössbauer le complexe issu de la synthèse en présence de base. Cependant, nous avons dû utiliser un complexe enrichi en ^{57}Fe pour réaliser l'expérience en solution car nous n'avons pas assez de ligand $\text{H}[\text{L-Bn(NHTs)}]$ pour réaliser une synthèse de complexe suffisante pour l'étude. L'échantillon analysé en spectroscopie Mössbauer n'est pas le même que celui analysé en spectroscopie RMN. Il s'agit de l'échantillon Mössbauer étudié en présence d'acide qui a été réchauffé à température ambiante, puis additionné à un excès de triéthylamine et enfin recongelé. Le spectre Mössbauer de l'échantillon enregistré à 77 K est présenté par la Figure 197.

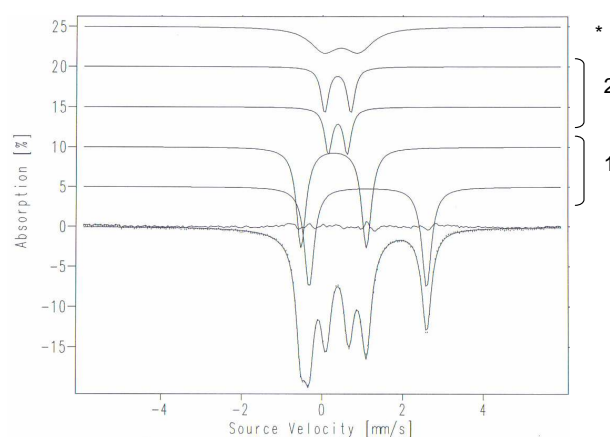


Figure 197 : spectre Mössbauer du complexe $[Fe^{II}Fe^{III}(L-Bn(NTs))(mpdp)]^{+}$ en solution gelée dans l'acétonitrile à 77 K (* = impureté ferrique ; 2 = complexe diferrique ; 1 = complexe $[Fe^{II}Fe^{III}(LBn(NTs))(mdp)](ClO_4)$).

Le spectre Mössbauer est décomposé en cinq doublets quadrupolaires correspondant à cinq sites à fer dont deux sont majoritaires et en égales proportions (1, Figure 197) ce qui implique la présence d'un espèce dinucléaire majoritaire à 60 %. Au sein de cette espèce dinucléaire, les paramètres du premier site $\delta = 1,25$ mm/s et $\Delta E_Q = 2,92$ mm/s identifient un ion Fe^{II} haut spin, quant à ceux du second $\delta = 0,40$ mm/s et $\Delta E_Q = 1,62$ mm/s, ils identifient un ion Fe^{III} haut spin très anisotrope du fait de son éclatement quadrupolaire très important. La déconvolution fait apparaître une autre espèce dinucléaire en plus faible quantité (21 %) (2, Figure 197) dont les paramètres sont ceux du complexe $\{Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)\}(ClO_4)_2$. Enfin, une impureté ferrique est détectée en hauteur de 19 %.

Complexes étudiés	$Fe N_3O_3$		$Fe N_3O_2X$		Quantité
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	
complexe $Fe^{II} Fe^{III}$	1,25	2,92	0,40	1,62	60 %
complexe $Fe^{III} Fe^{III}$	0,495	0,47	0,49	0,65	21 %
Impureté (*)	$\delta = 0,57$ mm/s et $\Delta E_Q = 0,87$ mm/s				19 %

Figure 198 : tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer obtenus par simulation.

Réactivité vis-à-vis d'ArINTs :

L'échantillon maintenant caractérisé, nous avons étudié sa réactivité vis-à-vis d'ArINTs. Pour cela, nous avons utilisé la solution analysée en spectroscopie RMN qui présente moins d'impuretés. La réactivité de cette espèce vis-à-vis d'ArINTs est quasi nulle. On observe seulement une oxydation à un électron du complexe conduisant au complexe équivalent à l'état bis-Fe^{III}. Après l'ajout de l'oxydant, la solution vire au bleu et le spectre RMN montre des signaux larges sur une gamme spectrale d'environ 100 ppm révélateurs de la présence d'un complexe à l'état Fe^{III}Fe^{III}. En observant le spectre en détail après réduction du complexe par NaI, on n'observe aucune présence du complexe bis-aminé même à l'état de trace.

III.D. Conclusion sur le mécanisme de la réaction de bis amination

La réaction du complexe benzyle avec ArINTs en présence de diphenylhydrazine conduit à la formation unique du complexe mono-aminé. En d'autres termes, l'oxydation par l'intermédiaire de type [Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)] ne mène pas à la formation de complexe bis-aminé.

Cette information tend à prouver que l'intermédiaire I₂ engendré par l'insertion d'amine dans le ligand, {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NHTs)](mpdp)}³⁺, n'est pas réactif vis-à-vis de l'oxydant.

Pour confirmer que la liaison Fe^{III}-anilate ne pouvait être réactive avec ArINTs, nous avons synthétisé le complexe {Fe^{II}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}⁺ et le produit final {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}²⁺. Ces complexes ne montrent aucune activité de transfert d'amine en présence d'ArINTs.

Nous avons également synthétisé le complexe {Fe^{III}Fe^{II}(NCCH₃)[L-Bn(NHTs)](mpdp)}²⁺ pour reproduire l'intermédiaire « post-insertion » engendré par l'intermédiaire Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs). Il s'avère que ce composé montre la capacité d'insérer le groupe tosylamine dans le ligand à hauteur de 20% en présence ArINTs et en augmentant la température de réaction.

En conclusion, les tentatives de réaction d'amination effectuées à partir des complexes mono-aminés à différents états d'oxydation montrent que seul le complexe à valence mixte possédant la branche aniline tosylée non liée à l'ion métallique peut engendrer le complexe

bis-aminé. Ce résultat confirme que le degré d'oxydation de l'ion métallique ainsi que sa coordination avec le ligand aniline tosylée influence la réactivité vis-à-vis d'ArINTs.

Dans le mécanisme, l'intermédiaire post-insertion $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{2+}$ possède la fonction aniline soit liée à l'ion Fe^{II} , soit libre auquel cas l'ion métallique est coordonné par une molécule de solvant. L'oxydant qui est en excès vient former un adduit L-Fe-N(Ts)-IAr qui conduit à la formation de l'espèce $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$. Comme nous l'avons démontré précédemment, cette espèce active est capable de réaliser l'insertion d'amine dans le ligand benzyle. La suite du mécanisme est classique et mène au produit bis-aminé à l'état bis- Fe^{III} .

Références :

- (1) Jensen, M. P.; Mehn, M. P.; Que Jr, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357-4360.
- (2) Guroff, G.; Daly, J. W.; Jerina, D. M.; Renson, J.; Witkop, B.; Udenfrie, S. *Science* **1967**, *157*, 1524-&.
- (3) Chardon-Noblat, S.; Horner, O.; Chabut, B.; Avenier, F.; Debaecker, N.; Jones, P.; Pecaut, J.; Dubois, L.; Jeandey, C.; Oddou, J.-L.; Deronzier, A.; Latour, J.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1638.
- (4) Avenier, F. *Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble 1* **2005**.
- (5) Avenier, F.; Latour, J.-M. *Chem. Comm.* **2004**, 1544-1545.
- (6) Mayer, J. M. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 441-450.
- (7) Lucas, R. L.; Powell, D. R.; Borovik, A. S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11596-11597.
- (8) Klinker, E. J.; Jackson, T. A.; Jensen, M. P.; Stubna, A.; Juhasz, G.; Bominaar, E. L.; Munck, E.; Que, L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7394-7397.
- (9) Nieto, I.; Ding, F.; Bontchev, R. P.; Wang, H.; Smith, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2716-+.
- (10) Thomas, C. M.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4956-4957.

- (11) Au, S. M.; Zhang, S. B.; Fung, W. H.; Yu, W. Y.; Che, C. M.; Cheung, K. K. *Chem. Comm.* **1998**, 2677-2678.
- (12) Leung, S. K. Y.; Tsui, W. M.; Huang, J. S.; Che, C. M.; Liang, J. L.; Zhu, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16629-16640.
- (13) Dubois, L. *Université Joseph Fourier Grenoble 1* **2001**.
- (14) Takemoto, S.; Ogura, S.; Yo, H.; Hosokoshi, Y.; Kamikawa, K.; Matsuzaka, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4871-4873.
- (15) G. Xue, D. W., R. De Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Münck, L. Que Jr *P. N. A .S.* **2007**, *104*, 20713.
- (16) Xue, G. Q.; Wang, D.; De Hont, R.; Fiedler, A. T.; Shan, X. P.; Munckt, E.; Que, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 20713-20718.
- (17) Rowe, G. T.; Rybak-Akimova, E. V.; Caradonna, J. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10594-10606.
- (18) Justel, T.; Muller, M.; Weyhermuller, T.; Kressl, C.; Bill, E.; Hildebrandt, P.; Lengen, M.; Grodzicki, M.; Trautwein, A. X.; Nuber, B.; Wieghardt, K. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 793-810.
- (19) Zdilla, M. J.; Abu-Omar, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16971-16979.
- (20) Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1506.
- (21) Goto, Y.; Matsui, T.; Ozaki, S.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9497.

Chapitre V :

Conclusion générale sur le mécanisme de la réaction
d'amination du complexe à branche benzyle

Chapitre V - Conclusion générale sur le mécanisme de la réaction d'amination du complexe à branche benzyle

La réaction du complexe à valence mixte $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-Bn})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec 1,5 équivalent d'ArINTs conduit à une insertion d'un groupe tosylamine dans une des liaisons *ortho* du groupe benzyle. Le produit mono-aminé $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ majoritaire a été caractérisé avec deux ions ferriques à haut spin couplés de façon antiferromagnétique donnant un spin nul $S=0$. Nous avons également caractérisé un second produit, minoritaire, le complexe bis-aminé issu d'une double amination aromatique des positions *ortho* du groupe benzyle. Après optimisation des conditions expérimentales (cf partie expérimentale, page 270), 40% de produit bis-aminé est produit.

Durant mes travaux de thèse, nous avons cherché à élucider le mécanisme de la réaction de mono-amination aromatique. La figure 199 représente le mécanisme global tel que nous l'envisageons. Cependant cette étude mécanistique a été compliquée par deux facteurs principaux, la présence de deux voies réactionnelles en compétition et la réaction de bis-amination.

Parmi ces deux voies compétitives (à partir de l'espèce active), la première est l'insertion du groupe tosylamine dans le ligand conduisant à la formation de l'intermédiaire I_2 $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHs})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_3$ après un NIH shift suivi d'une oxydation à un électron. L'intermédiaire I_2 subit ensuite une déprotonation pour former le produit mono-aminé. La seconde voie réactionnelle est la réduction de l'espèce active pour former l'intermédiaire I_1 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NHTs})(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_3$. L'origine de la formation de I_1 proviendrait vraisemblablement d'un arrachement d'hydrogène réalisé par l'espèce active.

Par des réactions de piégeages chimiques et de quantification des produits de réaction, la nature de l'espèce active a été déterminée comme étant de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$. Elle est capable de réaliser des réactions d'oxydation mono- et bi-électroniques suivant le substrat. Cette espèce active est très similaire aux intermédiaires $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$ proposés par Que ^{1,2} dont une est impliquée dans une réaction d'amination d'arène similaire et, à un degré moindre, à deux espèces $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NAr}$ caractérisées par cristallographie ^{3,4}. Nous ne possédons pas de preuves directes de l'existence de cette espèce mais les preuves chimiques sont suffisantes pour déterminer sa nature comme dans le cas des travaux de Borovik ⁵. Afin de connaître si une telle structure est envisageable, des calculs DFT sont réalisés.

Nous avons montré également que l'intermédiaire I_1 issu de la voie de la réduction n'est pas capable de réagir vis-à-vis de substrats. Par contre, il est le précurseur d'une seconde espèce active en réagissant avec ArINTs. En conséquence, la voie de la réduction à partir de

Chapitre V - Conclusion générale sur le mécanisme de la réaction d'amination du complexe à branche benzyle

l'intermédiaire actif $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ conduit à une réaction d'insertion d'amine. D'après des réactions de piégeages chimiques couplées à une quantification des produits et à des expériences de marquage isotopique, un intermédiaire actif de type $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ est proposé. Cette espèce oxydante a la particularité de posséder deux ligands aminés, imido ($=\text{NTs}$) et amido ($-\text{NHTs}$). En revanche, les données expérimentales ne nous permettent pas de conclure quant au mode de coordination de ces ligands (soit pontants, soit terminaux, ou les deux). Or, cette espèce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ pourrait être analogue à l'intermédiaire Q de la méthane monooxygénase. D'après des travaux récents sur des modèles^{6,7}, la structure $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-bis-}\mu(\text{oxo})$ en coeur de losange admise pour Q pourrait dériver d'une espèce plus active avec un ligand oxo terminal $\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-oxo})\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$. Dans notre cas, ce comportement pourrait être envisageable. Pour déterminer si notre système tend vers un des modes de coordination des ligands aminés, des calculs DFT sont réalisés pour chaque forme.

Nous avons ensuite cherché à comparer la réactivité des deux intermédiaires $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$. Les expériences de compétition de sulfimidation de thioéther suggèrent que les espèces actives possèdent un fort caractère électrophile. Malgré un degré d'oxydation des ions fer différents, ces intermédiaires ont un comportement similaire. Par analogie à l'oxydation de thioéthers en sulfoxydes^{8,9}, ces expériences indiquent également que le mécanisme de sulfimidation des thioéthers passe par un transfert direct du groupe NTs.

Enfin, nous nous sommes intéressé à la réaction de bis-amination. Le précurseur de l'espèce active serait le complexe $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$ ayant subi une première insertion d'amine sur le groupe benzyle. Ce dernier réagirait avec ArINTs pour former l'espèce active $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})[\text{L-Bn}(\text{NHTs})]$.

En conclusion, l'originalité de cette étude mécanistique réside en la présence de deux espèces actives binucléaires à fer de type $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ et $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ et une réaction de bis-amination.

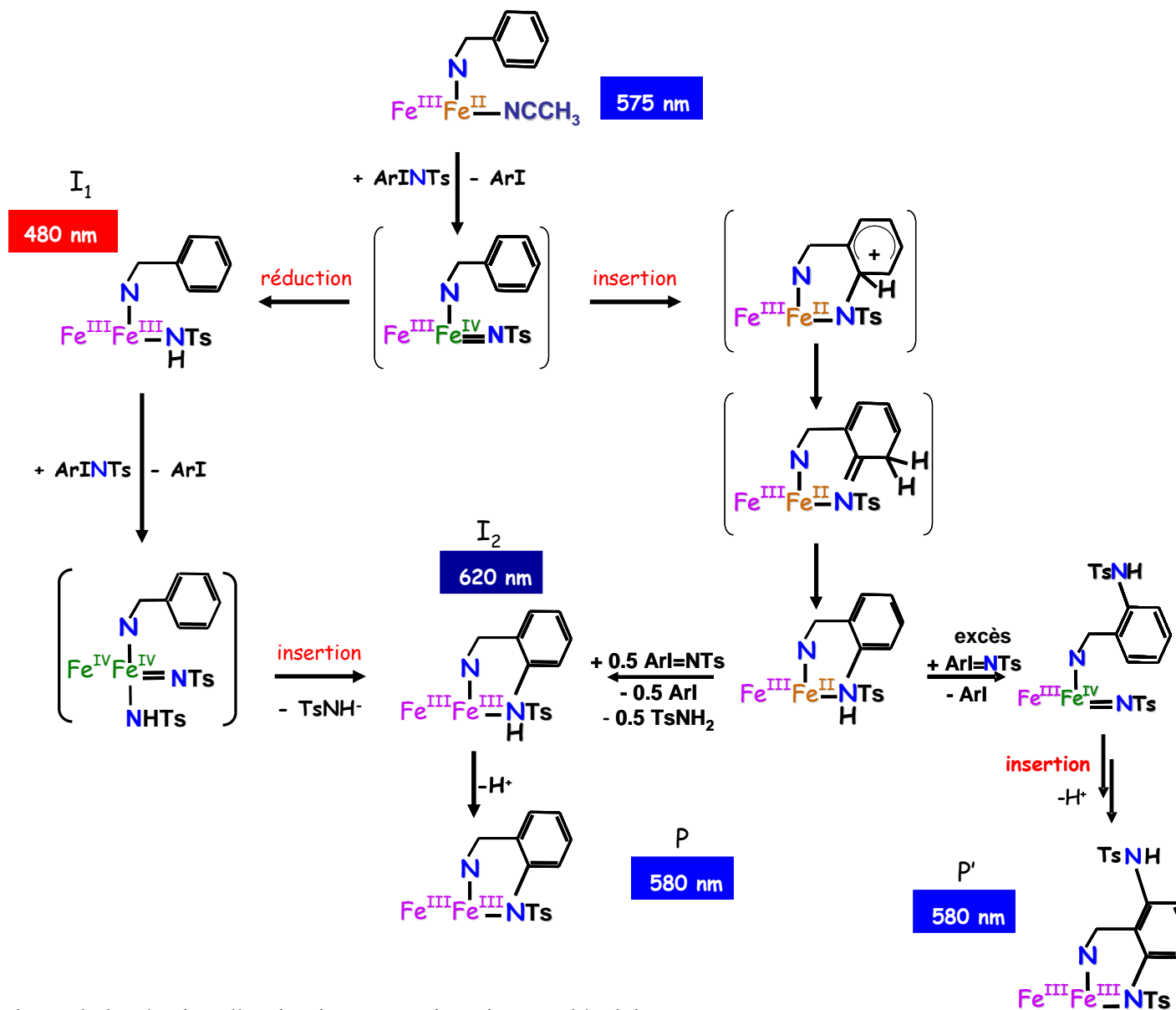


Figure 199 : mécanisme de la réaction d'amination aromatique intramoléculaire.

Références :

- (1) Jensen, M. P.; Mehn, M. P.; Que Jr, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357-4360.
- (2) Klinker, E. J.; Jackson, T. A.; Jensen, M. P.; Stubna, A.; Juhasz, G.; Bominaar, E. L.; Munck, E.; Que, L. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*, 7394-7397.
- (3) Nieto, I.; Ding, F.; Bontchev, R. P.; Wang, H.; Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2716-+.
- (4) Thomas, C. M.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956-4957.
- (5) Lucas, R. L.; Powell, D. R.; Borovik, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11596-11597.
- (6) Xue, G. Q.; Wang, D.; De Hont, R.; Fiedler, A. T.; Shan, X. P.; Munckt, E.; Que, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 20713-20718.
- (7) Rowe, G. T.; Rybak-Akimova, E. V.; Caradonna, J. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10594-10606.
- (8) Goto, Y.; Matsui, T.; Ozaki, S.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9497.
- (9) Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1506.

Deuxième partie :

Etude d'une inversion de valence induite par une
déprotonation

Chapitre I :

Introduction bibliographique

Pour étayer les études mécanistiques de l'amination du ligand benzyle, nous avons entrepris de synthétiser un complexe porteur d'une fonction aniline non tosylée. Un tel complexe présente un intérêt supplémentaire comme modèle potentiel d'une classe d'enzymes découvertes récemment, les arylamines oxygénases. Il s'est avéré que ce complexe aniline présente des propriétés physiques remarquables qui, à notre connaissance, n'ont d'équivalent que dans une forme particulière de l'hémérythrine. C'est l'étude de ce complexe qui est l'objet de cette deuxième partie.

I. Hémérythrine

L'hémérythrine est l'une des trois métalloprotéines majeures qui fixent le dioxygène de manière réversible. Elle diffère fondamentalement de l'hémoglobine et de l'hémocyanine en possédant un site actif composé de deux ions fer liés par des groupes carboxylates et un pont μ -(oxo ou hydroxo).

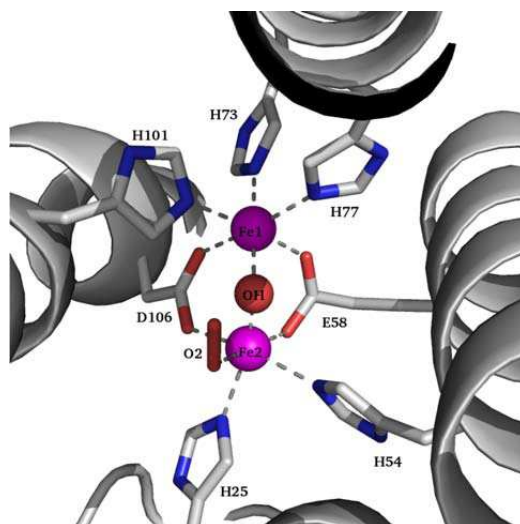


Figure 200 : site actif de l'hémérythrine avec la liaison O_2 avec un des cations (Fe_2) montrant le pont oxo (ou hydroxo) et les ponts constitués des résidus aspartate et glutamate.

L'hémérythrine est une protéine contenant des fers non hémiques impliquée dans la respiration notamment chez certains invertébrés marins ¹. Les différentes souches de protéines Hr possèdent un site actif chimiquement similaire malgré des différences de séquences ². La protéine coelomique de *sipunculid phascolopsis gouldii* a une structure octamérique quaternaire³ (masse moléculaire d'environ 108 000 g/mole) comme la plupart des protéines de ce groupe. Chaque sous-unité est constituée d'une chaîne polypeptidique de 115 acides aminés qui adopte une structure en paquet de 4 hélices α toutes parallèles entre elles (masse

moléculaire d'environ 13 500 g/mole) contenant un site de fixation du dioxygène. Ce site inclut deux atomes de fer qui dans le cas de la forme deoxy de l'hémérythrine sont à l'état ferreux^{4,5} et à l'état ferrique⁶ dans la forme oxygénée (oxyHr).

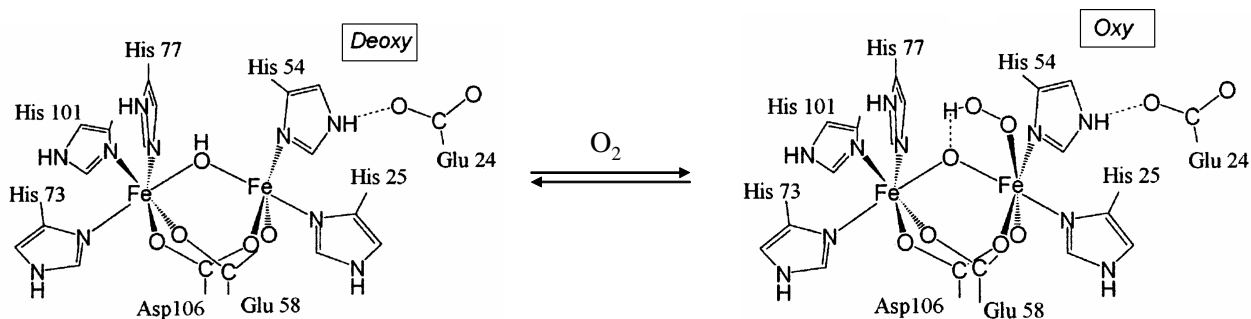


Figure 201 : sites actifs des formes oxy et deoxy de l'hémérythrine ⁷.

Dans la forme deoxy, les deux ions Fe^{II} sont reliés par un pont μ -hydroxo et deux ponts carboxylates (résidus aspartate et glutamate). Cependant la sphère de coordination des deux ions fer est légèrement différente. L'un, lié par trois résidus histidines se trouve hexacoordonné. L'autre est lié seulement par deux histidines, et possède donc un site de coordination accessible au dioxygène ou à différents substrats.

L'oxygénation de l'hémérythrine sous sa forme deoxyHr entraîne la déprotonation du pont μ -hydroxo conduisant à une unité μ -oxo- Fe_2^{III} .⁴ Celui-ci est stabilisé par une liaison hydrogène avec un ligand hydroperoxo terminal⁸. Dans les deux formes oxy et deoxy, les ions fer sont à haut spin et sont couplés de façon antiferromagnétique (deoxy $J = -14 \text{ cm}^{-1}$, oxy $J = -77 \text{ cm}^{-1}$)⁹.

Lorsque l'hémérythrine est traitée par des anions (N_3^- , SCN^- , OCN^- , CN^- et Cl^-), ceux-ci substituent le ligand hydroperoxo et les formes oxydées méthémérythrine sont obtenues¹⁰. Les structures de plusieurs d'entre elles ont été résolues.

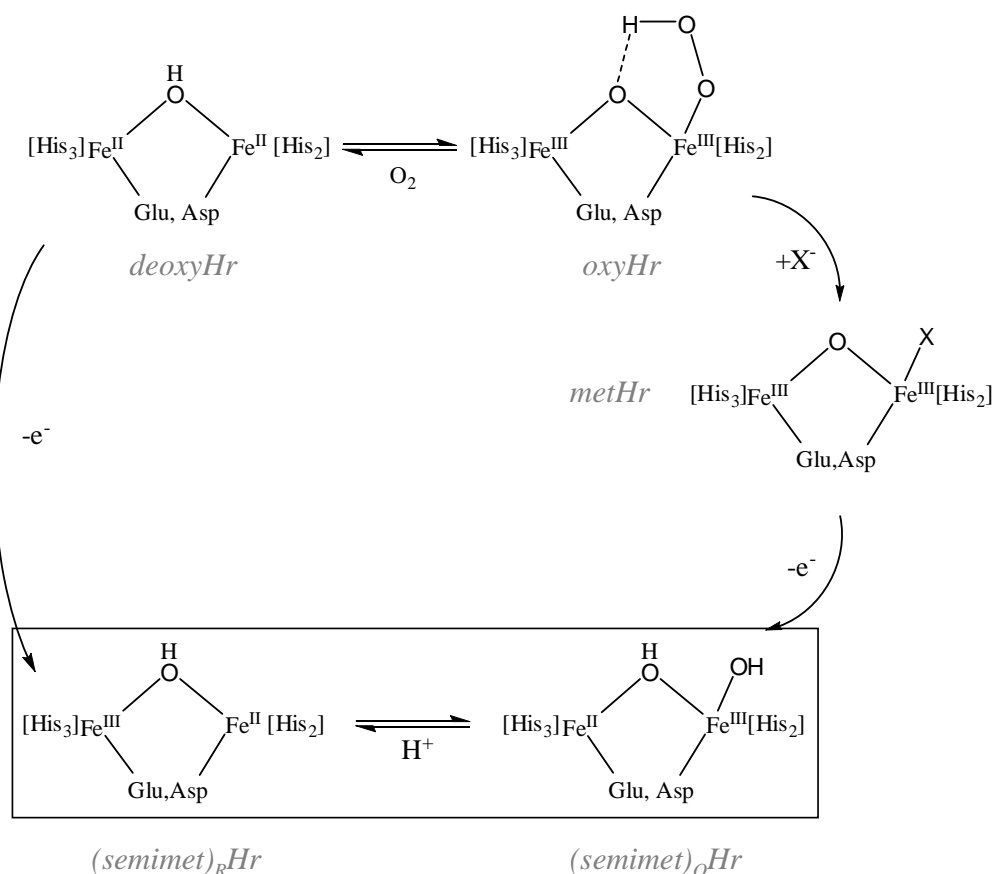


Figure 202 : schéma des formes dérivées de l'hémérythrine et structures proposées des formes semimet de l'hémérythrine (His = histidine, Glu = acide L-glutamique, Asp = acide L-aspartatique) ¹¹

A partir des formes bis-Fe^{II} et bis-Fe^{III} de l'hémérythrine, deux entités à valences mixtes Fe^{II}Fe^{III} ont été préparées et caractérisées par diverses spectroscopies. La forme semimetHr a été obtenue soit par oxydation de la forme deoxyHr conduisant à l'espèce (semimet)_OHr ou soit par réduction de la forme oxyHr menant à l'espèce (semimet)_RHr (Figure 202). A ce jour, aucune structure obtenue par diffraction des rayons X n'est connue pour les formes semimetHr, mais des méthodes spectroscopiques EXAFS¹² et RMN¹³ ont révélé une unité Fe^{II}-μOH-Fe^{III}. Les expériences de spectroscopie RMN de la forme semimetHr en solution ont montré que les valences des ions métalliques sont localisées¹⁴. Suite à ces travaux, Kurtz et coll.¹⁵ et Solomon et coll.¹⁶ ont proposé que les deux formes semimetHr diffèrent en terme de localisation des valences des ions fer dans l'environnement du ligand (Figure 202).

Solomon et coll. ont montré que les deux formes s'échangent véritablement en modifiant le pH de 6 (forme semimet_O) à 8 (forme semimet_R). Au cours de cette

transformation, il se produit une inversion des valences des deux ions fer induite par le pH. A notre connaissance, c'est le seul exemple rapporté dans la littérature.

II. Complexes impliquant une liaison Fe-N(aniline)/N(anilate)

Labisbal et coll. ont synthétisé des complexes mononucléaires de Fe(III)¹⁷ dont les ligands sont des bases de Schiff terdentates N-[(2-pyrrolyl)méthylidène]-N'-tosylbenzène-1,2-diamine (H_2L^1) et N-[(2-hydroxyphényl)méthylidène]-N'-tosylbenzène-1,2-diamine (H_2L^2). Chacun de ces ligands contient une fonction aniline tosylée (Figure 203). Ces complexes ont été caractérisés par les spectroscopies UV-visible, RMN ¹H, Infra-Rouge, par ESI-MS, par électrochimie et par diffraction des rayons X. Les distances Fe-N(anilate tosylé) varient de 2,146(3) et 2,094(3) Å pour le complexe $[Et_3NH][Fe^{III}L^1]$ et de 2,141(3) à 2,133(3) Å pour le complexe $[Et_3NH][Fe^{III}L^2]$.

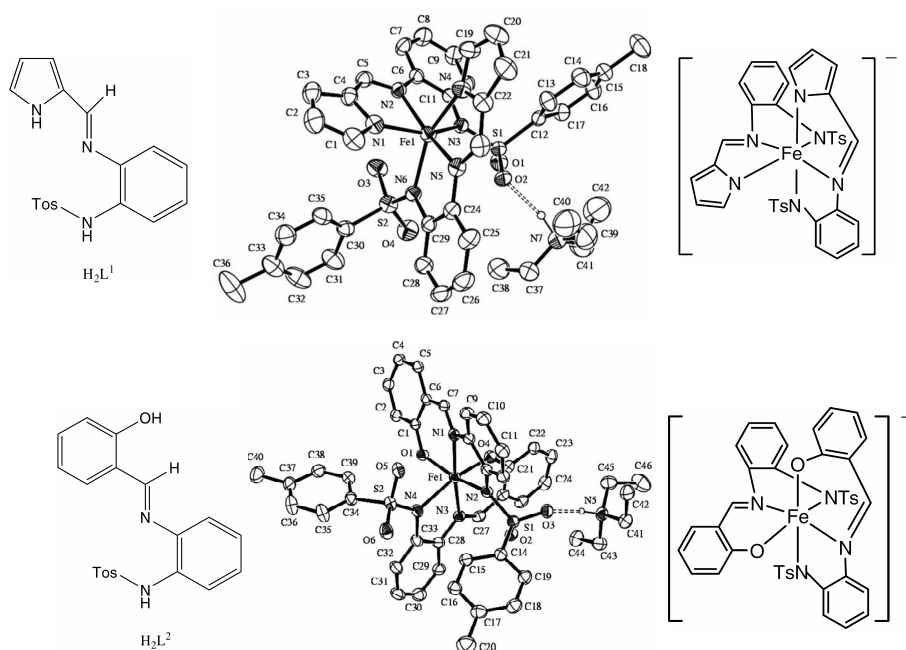


Figure 203 : structures cristallographiques et représentations des complexes $[Et_3NH][Fe^{III}L^1]$ (en haut) et $[Et_3NH][Fe^{III}L^2]$ (en bas) de Labisbal et coll.¹⁷

Goswami et coll. ont étudié un complexe de fer avec deux ligands 2-(arylamino)phénylazo]-pyridine caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie RPE, par mesure de susceptibilité magnétique (Figure 204)¹⁸. L'ion ferrique est à l'état bas spin ($S = 1/2$). Les distances Fe-N(anilate) varient de 1,914(2) à 1,921(2) Å.

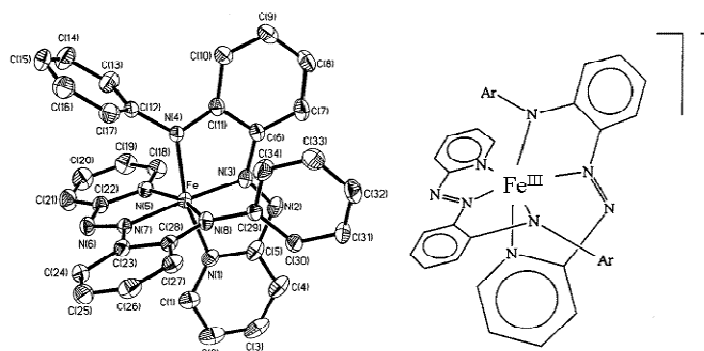


Figure 204 : structure cristallographique et représentation du cation $[Fe(L^{2a})_2]^+$ avec $L_2H = \{2-[2-(arylamino)phénylazo]-pyridine\}$ synthétisé par Goswami et coll. ¹⁸.

Wieghardt et coll. ont étudié des complexes de fer contenant un ligand commun de type cyclame et des ligands non innocents de type iminobenzosemiquinonate¹⁹ (Figure 205).

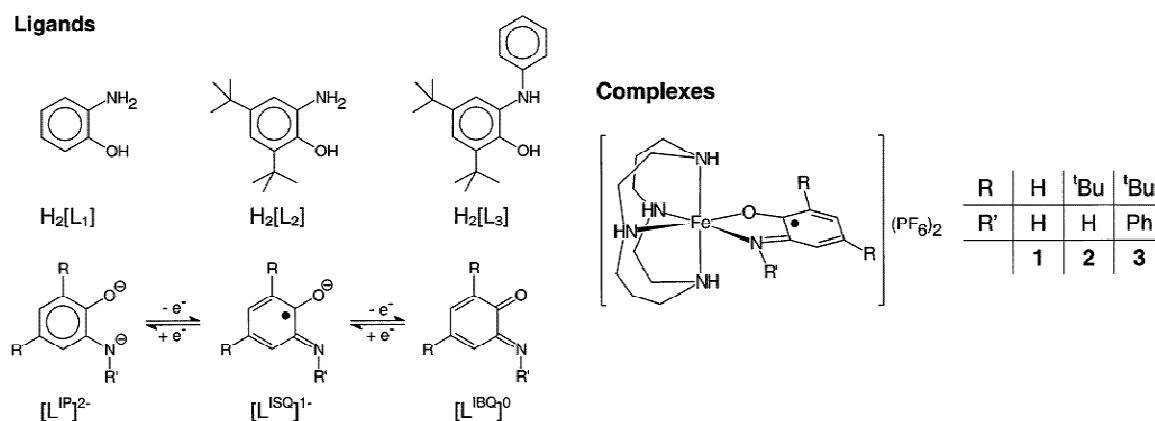


Figure 205 : complexes étudiés par Wieghardt et coll. ²⁰.

Les complexes de type iminobenzosemiquinonate $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_1^{ISQ})]^{2+}$, $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_2^{ISQ})]^{2+}$ et $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_3^{ISQ})]^{2+}$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 206), par spectroscopies Mössbauer, RPE, par ESI-MS et par analyse élémentaire. Ils présentent chacun des ions ferriques bas spin ($S = 1/2$). Un couplage antiferromagnétique est établi entre l'ion métallique ($S_{Fe} = 1/2$) et le ligand radical anion ($S_{rad} = 1/2$) impliquant un spin résultant nul ($S = 0$). Les paramètres Mössbauer des ions ferriques bas spin des complexes montrent peu de différences ($\delta = 0,26$ mm/s et $\Delta E_Q = 1,96$ mm/s pour L_1 , $\delta = 0,28$ mm/s et $\Delta E_Q = 1,93$ mm/s pour L_2 , $\delta = 0,33$ mm/s et $\Delta E_Q = 1,88$ mm/s pour L_3). Les distances Fe- N_{ISQ} des complexes L_1 et L_2 sont similaires avec Fe- $N_{ISQ} = 1,864(2) - 1,865(2)$. En revanche, la distance Fe- N_{ISQ} du complexe L_3 avec un groupe phényle lié à l'azote coordonnant est plus grande avec Fe- $N_{ISQ} = 1,920(3)$.

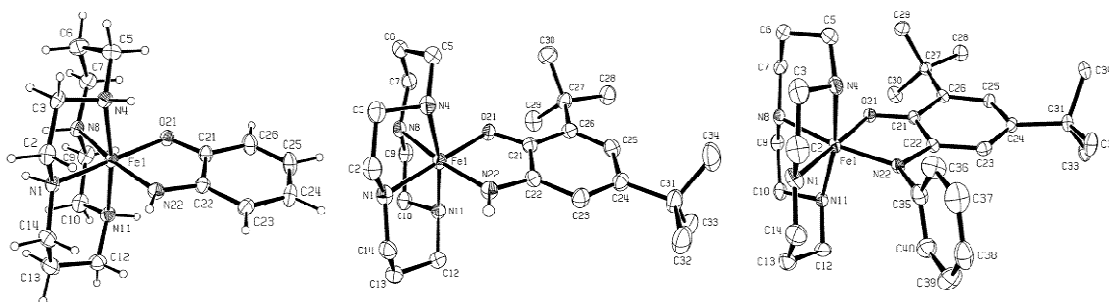


Figure 206 : structures cristallographiques des complexes $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_1^{ISQ})]^{2+}$ (à gauche) $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_2^{ISQ})]^{2+}$ (au centre) et $[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_3^{ISQ})]^{2+}$ (à droite) de Wiegardt et coll.²⁰.

Ils ont également synthétisé un complexe dinucléaire $[Fe^{III}_2(\mu-O)(L_3^{ISQ})_4]$ possédant un pont μ -oxo entre deux ions Fe^{III} haut spin ($S=5/2$)²⁰. Il est à noter que les ligands anioniques sont non innocents ($S_{rad}=1/2$) ce qui implique un état de spin $S^*=3/2$ pour chaque centre métallique. Ces ions métalliques sont couplés antiferromagnétiquement via le pont oxo conduisant à un spin résultant nul ($S_T=0$). La distance moyenne des liaisons Fe-N_{ISQ} est de 2,06 Å.

Schlager et coll. ont synthétisé les complexes $[Fe^{II}(L)]^{2+}$, $[Fe^{III}(L)]^{3+}$ et $[Fe^{III}(L-3H)]$ avec un ligand de type triazacyclononane (L = 1,4,7-tris(o-aminobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane, et L-3H est le trianion correspondant Figure 207). La réaction du complexe Fe^{II} avec la triéthylamine à l'air engendre la formation du complexe $[Fe^{III}(L-3H)]$ avec des liaisons Fe-N(anilinate). Ce dernier réagit en présence d'acide perchlorique pour former le complexe $[Fe^{III}(L)]^{3+}$ par protonation des fonctions anilinate. D'après les auteurs, le processus de protonation-déprotonation entre les complexes $[Fe^{III}(L-3H)]^{3+}$ et $[Fe^{III}(L)]^{3+}$ est complètement réversible (Figure 207).

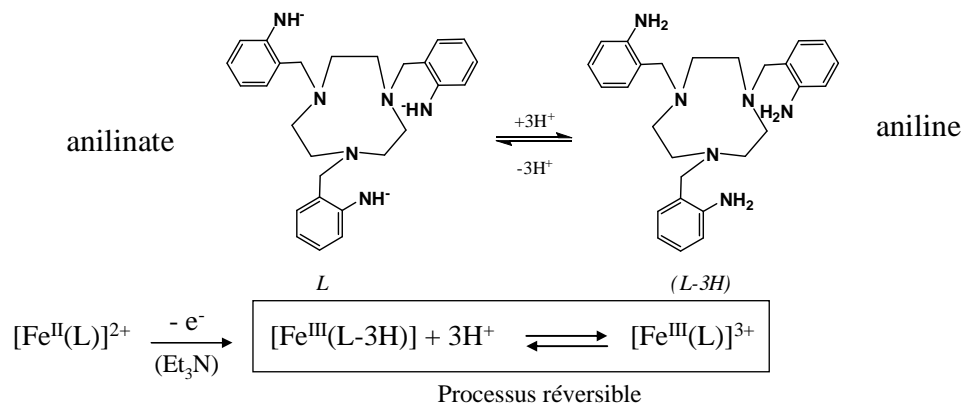


Figure 207 : ligands développés par Schlager et coll., synthèse des complexes et réaction acido-basique réversible^{21,22}.

Seuls les complexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ à haut spin ($S=2$)²² et le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}-3\text{H})]^{3+21}$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Le spectre IR du complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}-3\text{H})]^{3+}$ présente une large bande ($\nu = 3313 \text{ cm}^{-1}$) attribuée à l'énergie de vibration de la liaison N-H indiquant la présence de fonction anilinate. Les mesures de susceptibilité magnétique indiquent que l'ion ferrique est haut spin ($S= 5/2$). En électrochimie, le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}-3\text{H})]^{3+}$ se caractérise par une réduction réversible à un électron à $-1,32 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) dans le diméthylformamide anhydre avec 0,1M de TBAPF₆.

Fallis et coll. ont développé un nouveau type de ligand 1,4,7-tris(2-aminophényl)-1,4,7-triazacyclononane²³ (**L1**) proche de ceux utilisés par le groupe de Wiegardht (Figure 208). Il s'agit d'un macrocycle avec trois atomes d'azote électrodonneurs et trois fonctions anilines également électrodonneuses. En présence de sel ferreux, le complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ est formé avec un ion Fe^{II} à bas spin. Ce complexe est caractérisé par diffraction des rayons X, par spectroscopie RPE, par mesure de magnétisme et par électrochimie. La structure cristallographique révèle des distances Fe-N(anilino) comprises entre 2,092(3) et 2,113(3) Å.

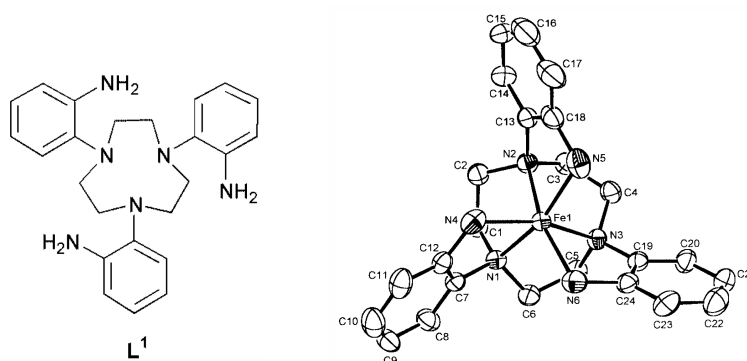


Figure 208 : dication $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^{2+}$ synthétisé par Fallis et coll.²³.

Les études par spectroscopie RPE et magnétisme montrent 5% d'une espèce ferrique bas spin. Les auteurs suggèrent que cette espèce serait le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1-\text{H})](\text{ClO}_4)_2$.

Lippard et coll. ont synthétisé des complexes dinucléaires de fer de type $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O}_2\text{CAr}^{\text{R}})_2(\text{O}_2\text{CAr}^{\text{R}})_2(\text{L})_2]$ dans le but de mimer le site actif de la composante hydroxylase de la méthane monooxygénase²⁴. Or, l'un des ces complexes possède deux ligands anilines [$\text{L}_2 = 2\text{-benzylaniline (2-Bnan)}$] (Figure 209). Ce complexe à double ponts dicarboxylates a été

caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie Infra-Rouge. Les deux ions ferreux haut spin ($S=2$) sont reliés par deux carboxylates coordonnés de façon syn,syn-bidentate entre les deux centres métalliques. Les sphères de coordination des ions ferreux sont complétées par un ligand benzylaniline et un carboxylate. Les fer sont distants de 4,522(3) Å et la distance Fe-N(aniline) est de 2,175(2) Å.

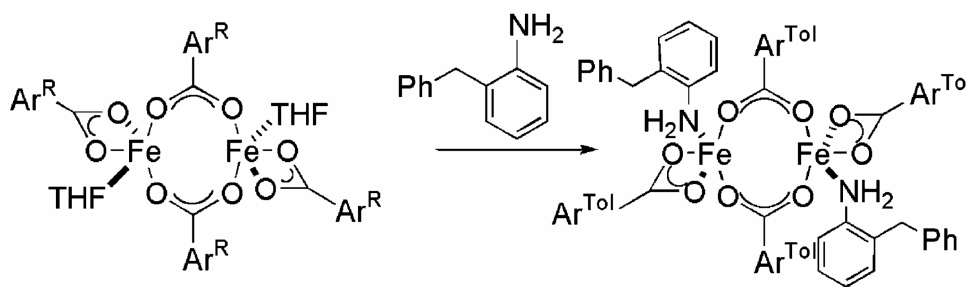


Figure 209 : structure cristallographique du complexe $[Fe_2(\mu-O_2CAR^{Tol})_2(O_2CAR^{Tol})_2(2-Bnan)_2]$ de Lippard et coll.²⁴.

Conclusion sur les complexes Fe-aniline/anilate :

Comme on peut le constater, il n'existe que peu de complexes impliquant une liaison fer-aniline. Le tableau (Figure 210) récapitule les exemples de complexes présentés dans cette brève introduction.

Nature de la liaison	Etat de spin	complexes	Distance Fe-N (Å)
Fe^{II}-NH₂R	HS (S=2)	$[Fe_2(\mu-O_2CAR^{Tol})_2(O_2CAR^{Tol})_2(2-Bnan)_2]$ (Lippard)	2,175(2)
		$[Fe^II(L^1)][ClO_4]_2$ (Fallis)	2,092(3) à 2,113(3)
Fe^{III}-NHR ou Fe^{III}-NRR'	BS (S=1/2)	$[Fe(2-[2-(arylamino)phenylazo]-pyridine)_2]$ (Goswami)	1,914(2) - 1,921(2)
	BS (S=1/2)	$[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_1 \text{ et } 2^{ISQ})]^{2+}$ (NH) (Wieghardt)	1,864(2) – 1,865(2)
	BS (S=1/2)	$[Fe^{III}(cis-cyclam)(L_3^{ISQ})]^{2+}$ (NR) (Wieghardt)	1,920(3)
	HS (S=5/2)	$[Fe^{III}_2(\mu-O)(L_3^{ISQ})_4]$ (NR) (Wieghardt)	2,06
Fe^{III}-N(Ts)R	HS (S=5/2)	$[Et_3NH][Fe^{III}L_2^1]$ (Labisbal)	2,146(3) - 2,094(3)
	HS (S=5/2)	$[Et_3NH][Fe^{III}L_2^2]$ (Labisbal)	2,141(3) - 2,133(3)

Figure 210 : tableau récapitulatif des complexes impliquant une liaison Fe-N (aniline ou anilate ou sulfonamide).

III. conclusion et introduction du sujet

Cet examen rapide des propriétés de l'hémérythrine nous a permis de mettre en évidence le comportement particulier de ses formes à valences mixtes. Leur inversion en fonction du pH fait de l'hémérythrine un commutateur biologique « pH dépendant ». C'est le même type de comportement que possède le complexe porteur d'une fonction aniline que nous avons obtenu (Figure 211).

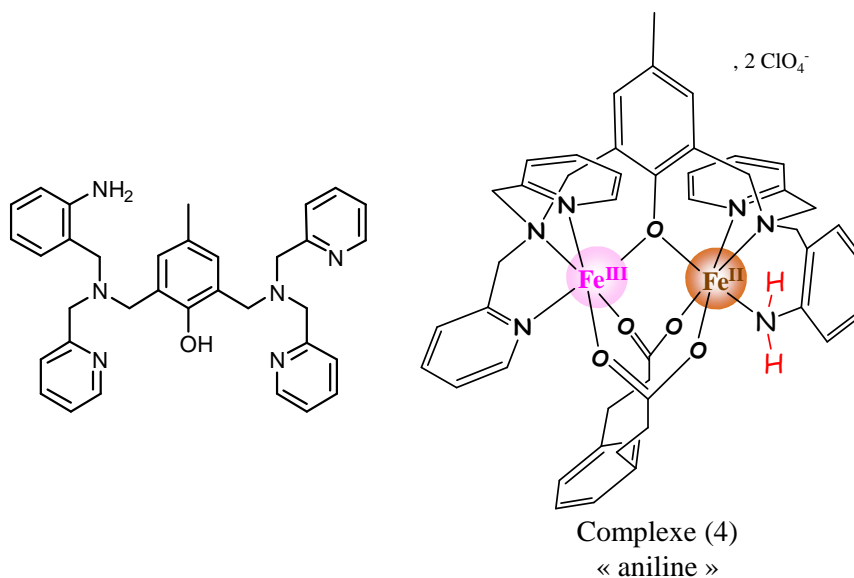


Figure 211 : représentations du ligand $H[L-Bn(NH_2)]$ et du complexe (4) $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ avec une fonction aniline.

Comme l'analyse de la littérature l'a montré, les complexes aniline avec le Fe^{II} sont très rares. Ceci nous amène à utiliser plusieurs méthodes spectroscopiques et analytiques pour caractériser le complexe en solution et étudier ses propriétés.

Références :

- (1) H. Bock; I. Göbel; Z. Halvas; S. Liedle; Oberhammer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 34, 588.
- (2) Stenkamp, R. E. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 715.
- (3) J. C. Murrell, H. D. *Plenum New-York* **1992**.
- (4) Garbett, K.; Darnall, D. W.; Klotz, I. M.; Williams, R. J. *Arch. Biochem. Biophys.* **1969**, 135, 419.
- (5) J. L. York; Bearden, A. J. *Biochemistry* **1970**, 9, 4549.
- (6) Stenkamp, R. E.; Sieker, L. C.; Jensen, L. H.; McCallum, J. D.; Loehr, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1985**, 82, 713.
- (7) M. A. Holmes; I. Letrong; S. Turley; L. C. Sieker; Stenkamp, R. E. *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 583.
- (8) Shiemke, A. K.; Loehr; T. M.; Sanders-Loehr, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2437.
- (9) J. W. Dawson; H. B. Gray; H. E. Hoening; G. R. Rossman; J. M. Schredder; Wang, R. H. *Biochemistry* **1972**, 11, 461.
- (10) H. Burger; N. Niepel; G. Pawelke; Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.* **1979**, 54, 159.
- (11) W. Kanda; W. Moneta; M. Bardet; E. Bernard; N. Debaecker; J. Laugier; A. Bousseksou; S. Chardon-Noblat; Latour, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 588.
- (12) M. Gaensslen; U. Gross; H. Oberhammer; Rudiger, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1467.
- (13) L. S. Bartell; Higginbotham, H. K. *Inorg. Chem.* **1965**, 9, 1346.
- (14) R. L. Kirchmeier; J. M. Shreeve; Verma, R. D. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 112, 169.
- (15) G. Sarwar; N. R. Patel; Y. Y. Zheng; E. O. John; R. L. Kirchmeier; Shreeve, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 527, 198.
- (16) H. Oberhammer; W. Gombler; Willner, H. *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273.
- (17) Labisbal, E.; Rodriguez, L.; Pedrares, A. S.; Alonso, M.; Vizoso, A.; Romero, J.; Vazquez, J. A. G.; Sousa, A. *J. Organometallic Chem.* **2006**, 691, 1321.
- (18) Saha, A.; Majumdar, P.; Peng, S. M.; Goswami, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2631.
- (19) Chun, H.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5091.
- (20) Mukherjee, S.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Chauldhuri, P. *Dalton Trans.* **2003**, 3483.
- (21) Schlager, O.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6456.
- (22) Schlager, O.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6449.
- (23) Fallis, I. A.; Farley, R. D.; Malik, K. M. A.; Murphy, D. M.; J. Smith, H. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3632.
- (24) Carson, E. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 828.

Chapitre II :

Etude d'une inversion de valence induite par une déprotonation

I. Synthèse du ligand

La synthèse du ligand $H[L-Bn(NH_2)]$ (Figure 212) est similaire à la synthèse des ligands $H(L-Bn)$ et $H(L-BnCl_2)$ jusqu'à la formation du 2-(N,N-bis(2-picolyl)-aminométhyl)-6-chlorométhyl-p-crésol (BPA-Cl). La condensation de l'intermédiaire BPA-Cl avec la picolyl-2-aminobenzylamine conduit à des mélanges complexes. Nous l'avons donc condensé avec la picolyl-2-nitrobenzylamine conduisant à la formation du ligand portant la fonction nitro $H[L-Bn(NO_2)]$. La dernière étape est une réduction du groupement nitro par l'étain en milieu acide pour générer l'aniline désirée.

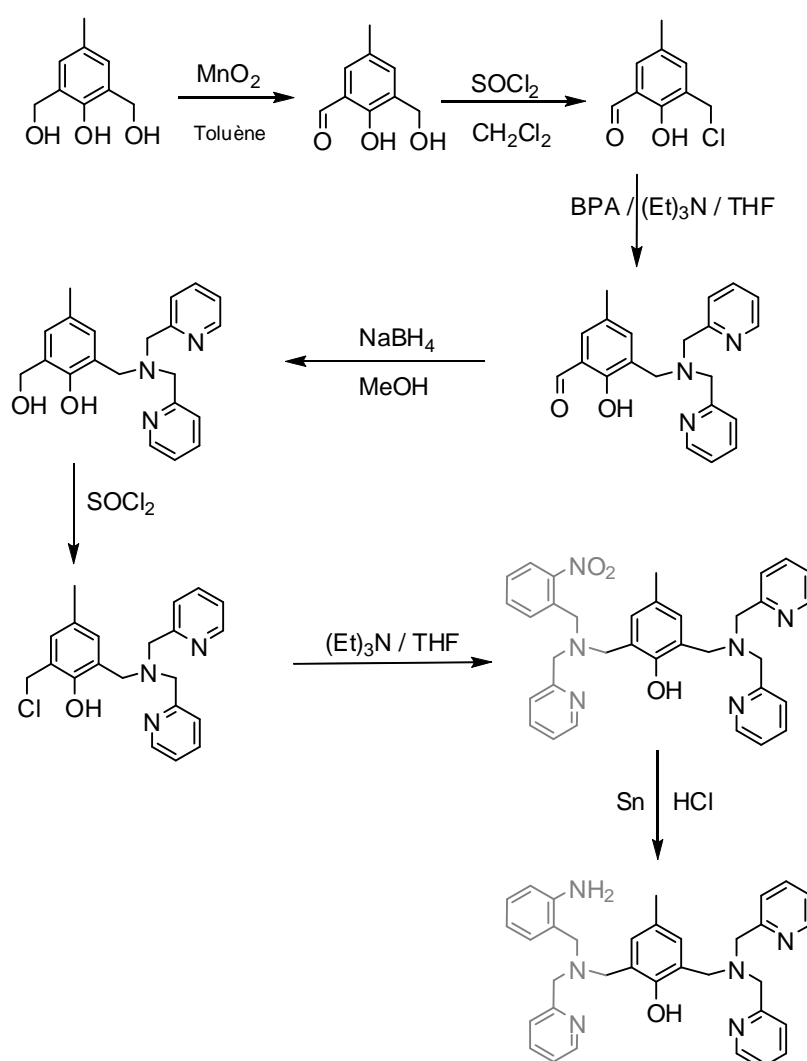


Figure 212 : synthèse du ligand aniline $H[L-Bn(NH_2)]$.

II. Synthèse du complexe (4) à branche aniline $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

Le complexe (4) $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ est synthétisé suivant un mode opératoire légèrement différent de celui des complexes (1) et (2). La solution n'est pas mise au contact du dioxygène de l'air mais à celui d'une bouteille de O_2 car le complexe est sensible à l'eau. En fin d'expérience, la solution de complexe est concentrée par un flux d'argon puis stockée sous argon à 4°C où le complexe (4) précipite lentement, il est ensuite récupéré par filtration de la solution.

III. Caractérisation du complexe (4) à branche aniline $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$

Par rapport aux autres ligands [$\text{H}(\text{L-Bn})$ et $\text{H}(\text{L-BnCl}_2)$], le ligand aniline $\text{H}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)]$ possède une fonction amine qui est potentiellement capable de se coordonner au métal. La question est de savoir si cette dernière est coordonnée ou non à l'ion métallique en solution et à l'état solide.

III.A. Structure cristallographique

Des cristaux du complexe (4) de petites tailles ont été obtenus par une cristallisation dans le méthanol. En fin de complexation, la solution est concentrée et laissée au repos à température ambiante. Des petits cristaux de couleur marron apparaissent après quelques heures. La structure cristallographique a été obtenue par diffraction des rayons X sur une ligne de lumière de l'ESRF à Grenoble (en collaboration avec Adeline Robin et Lilian Jacquamet).

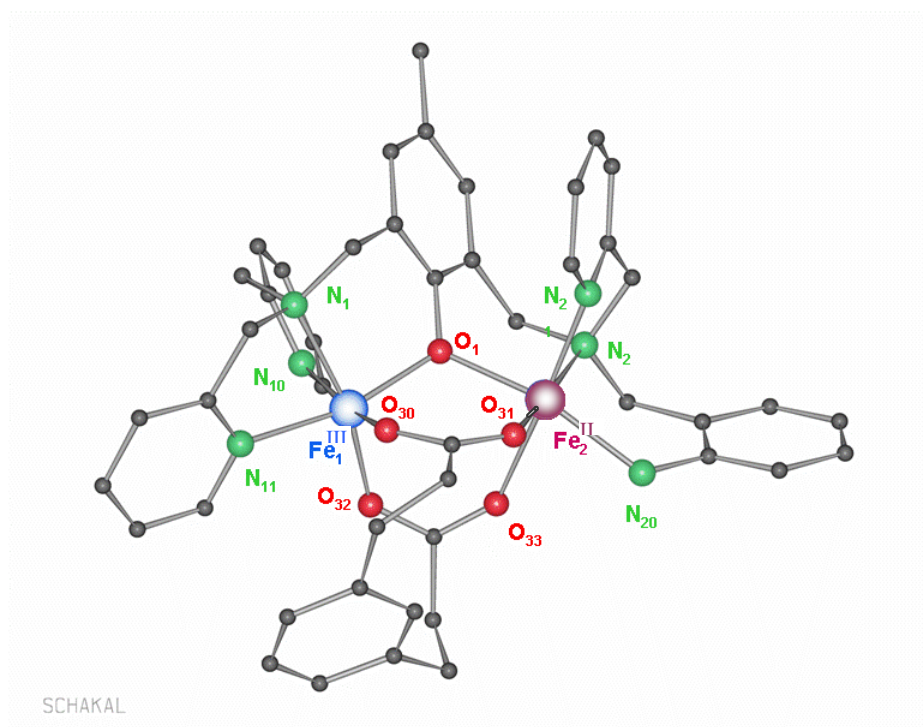


Figure 213 : représentation SHAKAL de la structure cristallographique du dication (4) à branche aniline $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}^{2+}$ dans MeOH.

Distance Fe-Fe (Å)	3.473(3)	
Angle Fe-O ₁ -Fe (degré)	118.2	
Longueur des liaisons (Å)	Fe₁	Fe₂
Fe-N ₂₀ (aniline)		2.162(11)
Fe-N (tertiaire)	2.192(9)	2.229(10)
Fe-N (pyridine)	2.120(9) 2.162(10)	2.135(10)
Fe-O (mpdp)	1.949(8) 1.949(8)	2.073(8) 2.208(9)
Fe-O (phénolate)	1.956(8)	2.057(8)
Distance moyenne Fe-Ligands	2.055	2.144

Figure 214 : tableau récapitulatif des distances des liaisons Fe_X -Ligands et Fe-Fe du complexe (4).

La structure (Figure 213) met en évidence la présence de deux contre-anions perchlorate par molécule de complexe. Nous sommes donc en présence d'un dication. Cet état de charge du complexe peut être cohérent avec deux cas de Figure :

- un complexe à valence mixte $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ avec la fonction aniline,
- un complexe bis- Fe^{III} avec la fonction aniline déprotonée.

Or, les distances moyennes métal-ligands diffèrent avec $d(\text{Fe}_1\text{-ligands}) = 2,055 \text{ \AA}$ et $d(\text{Fe}_2\text{-ligands}) = 2,144 \text{ \AA}$. De plus, les distances des liaisons des ions fer avec l'oxygène du phénolate pontant (Fe-O_p) confirment cette tendance avec des distances de $1,956(8) \text{ \AA}$ ($\text{Fe}_1\text{-O}_1$) et $2,057(8) \text{ \AA}$ ($\text{Fe}_2\text{-O}_1$). Ceci indique que nous sommes en présence d'un complexe à valence mixte et que les valences sont localisées, avec l'ion Fe^{III} du côté des deux pyridines et l'ion Fe^{II} du côté de la branche aniline.

La structure cristallographique révèle également que la branche aniline est liée à l'ion ferreux et que l'azote coordonnant de l'aniline est en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo. La distance $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}_{(20)}(\text{aniline}) = 2,162(11) \text{ \AA}$ est cohérente avec la distance de la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}(\text{aniline}) = 2,175(2) \text{ \AA}$ du complexe binucléaire du groupe Lippard¹.

III.B. Caractérisation par spectroscopie d'absorption électronique

Le complexe (4) étant caractérisé à l'état solide, nous avons réalisé la caractérisation du complexe (4) en solution dans l'acétonitrile.

Les spectres UV-visible de la solution du complexe (4) sont enregistrés dans l'acétonitrile commercial à des concentrations de 0,2 mM et 10 mM. La Figure 215 illustre l'expérience réalisée à 10 mM. Dans les deux cas, on remarque une dérive des bandes vers les basses énergies accompagnée d'une augmentation de l'intensité. Or cette faible dérive n'est pas observée avec les autres complexes de la même famille.

Dans le cas de l'étude à faible concentration (0,2 mM), après 4 minutes en solution, le spectre UV-visible du complexe (4) possède un maximum d'absorption à $569(2) \text{ nm}$ résultant d'une bande transfert de charge ligand-métal LMTC phénolate $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. On observe ensuite une augmentation de l'absorbance et un décalage vers les basses énergies aboutissant à un maximum d'absorption à 586 nm après plus de 7 heures.

Dans le cas de l'étude à plus forte concentration (10 mM), après 4 minutes en solution, le spectre UV-visible du complexe (4) possède un maximum d'absorption à cette fois-ci 574 nm résultant également d'une bande transfert de charge ligand-métal LMTC phénolate $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$. On observe ensuite une évolution similaire de l'absorbance aboutissant à un maximum d'absorption à 586 nm après plus de 7 heures (Figure 215).

La comparaison entre les deux expériences montre que la valeur de maximum d'absorption du complexe (4) à des temps courts est différente (à 0,2 mM, $A_{\max} = 569(2)$ nm et à 10 mM, $A_{\max} = 574$ nm). En revanche, la même longueur d'onde est obtenue pour des temps longs dans les deux cas. Après 2 heures en solution, l'évolution des spectres est très faibles.

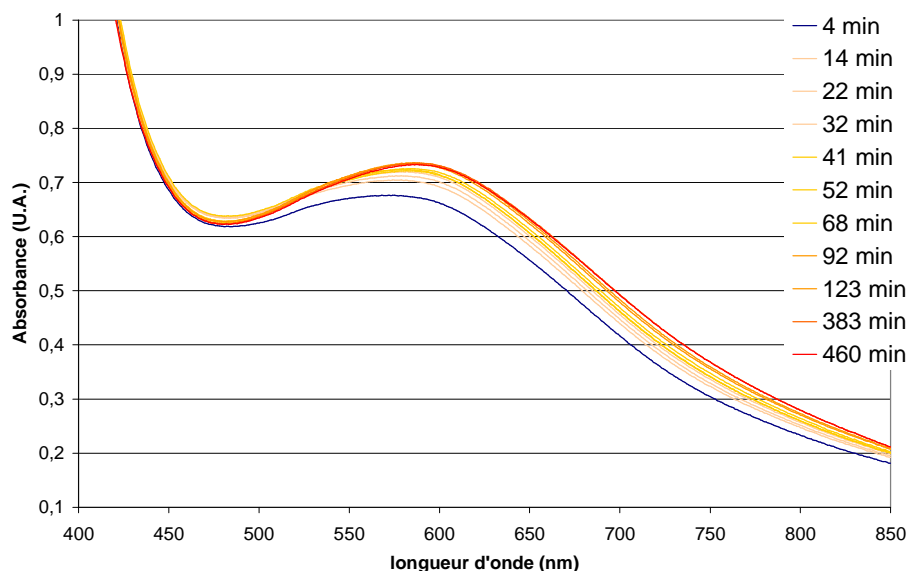


Figure 215 : spectres UV-visible du complexe (4) dans l'acétonitrile (cuve UV 1mm de trajet optique) à 0,2 mM.

Afin d'étudier plus précisément l'évolution des solutions, nous avons tracé la variation de l'absorbance du chromophore à 586 nm en fonction du temps dans les deux cas de concentration. Le résultat est présenté pour la concentration à 10 mM par la Figure 216.

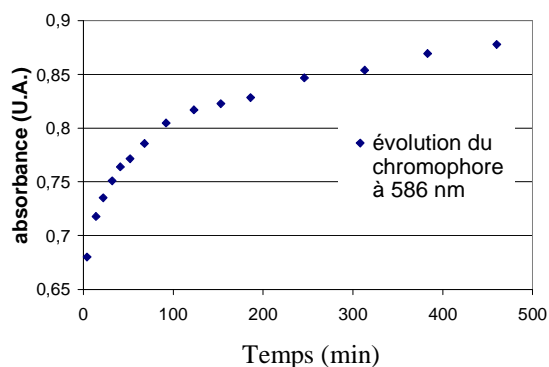


Figure 216 : évolution en fonction du temps de la solution du complexe (4) à 586 nm [expérience à 10 mmole/L].

Entre le début de l'expérience et deux heures en solution, l'évolution de la solution semble suivre une courbe monoexponentielle croissante. Par contre, après deux heures, l'absorption de la solution semble évoluer de manière linéaire en fonction du temps qui pourrait être expliquée par une évaporation de la solution. Il serait alors judicieux de simuler ces courbes avec une équation de type monoexponentiel après un traitement des données avec une fonction linéaire.

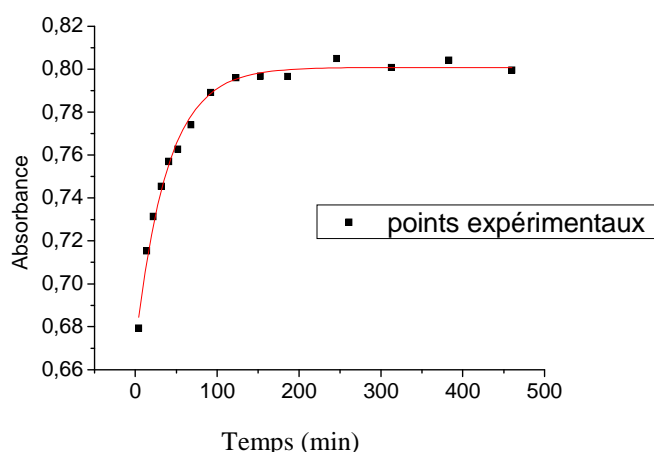


Figure 217 : simulation de l'évolution du chromophore absorbant à 586 nm en fonction du temps.

En postulant que l'évolution constatée est le résultat d'une transformation simple et après traitement par une fonction linéaire, les points expérimentaux sont simulés avec une courbe mono exponentielle croissante d'équation :

$$Y(t) = A + B \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (7)$$

Avec k , t , A et B représentant respectivement la vitesse de réaction, le temps, l'absorbance initiale et la différence d'absorbance en fin de réaction.

On obtient une vitesse de réaction de $0,026(2) \text{ min}^{-1}$ ($r^2 = 0,99$). Nous ne savons actuellement pas ce qui est à l'origine de cette évolution. Il est possible qu'un changement de ligand au niveau du site Fe^{II} puisse entraîner une perturbation du spectre UV-visible mais cela reste à prouver. Les simulations effectuées à basse concentration donnent des résultats similaires ce qui suggère que la transformation ne dépend pas de la concentration en complexe.

III.C. Caractérisation par spectroscopie RMN ^1H

Afin d'obtenir plus d'information sur l'évolution du complexe (4) en solution, nous avons utilisé la spectroscopie RMN. Le complexe est étudié dans l'acétonitrile deutéré à une concentration avoisinant 20 mM.

A des temps courts en solution :

Après cinq premières minutes d'acquisition de la FID, nous obtenons le spectre RMN représenté dans la Figure 218 ci-dessous.

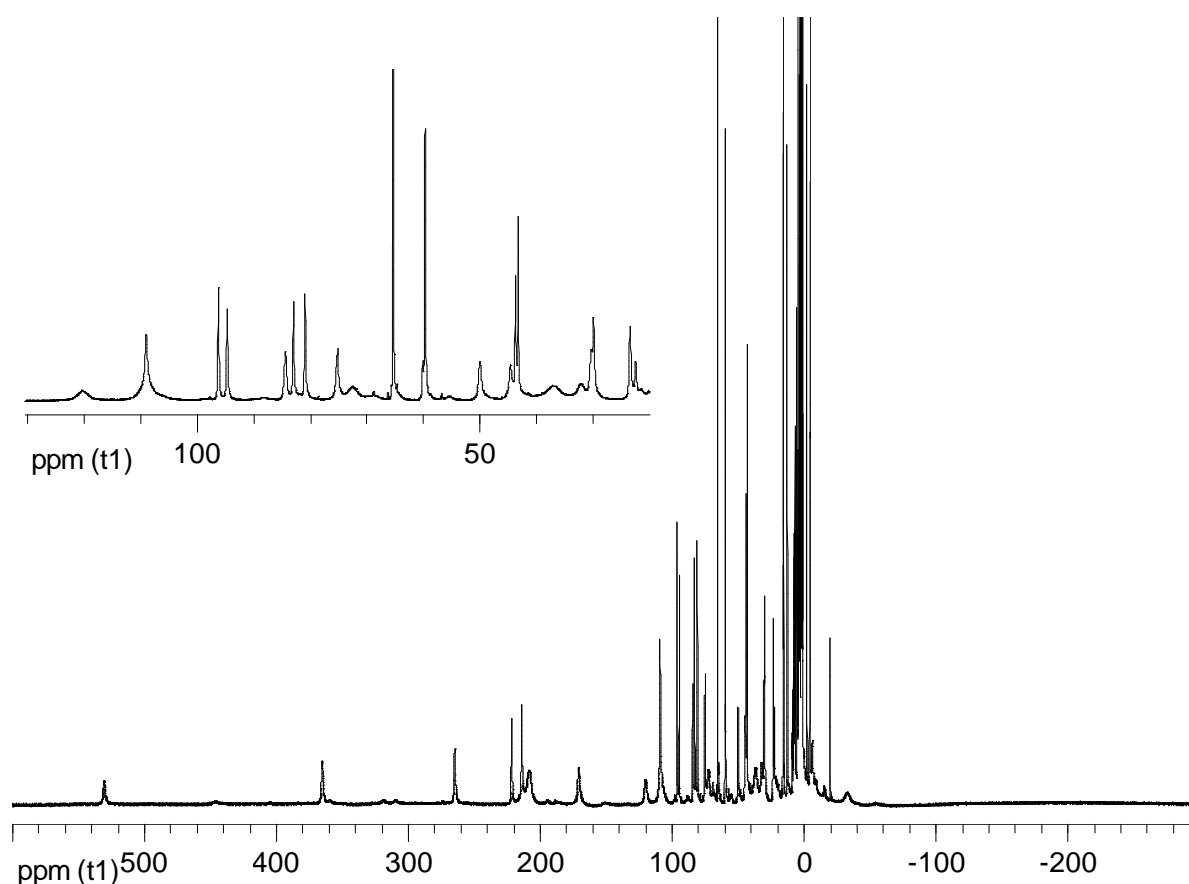


Figure 218 : spectre RMN du complexe (4) $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ dans CD_3CN après 5 minutes.

La gamme spectrale très étendue (environ 550 ppm) et les signaux relativement bien définis sont en accord avec les données d'un complexe à valence mixte $Fe^{III}Fe^{II}$ à pont phénoxo. Dans la partie négative du spectre, on observe un signal très large vers -30 ppm. Entre 100 et 220 ppm, nous avons la présence de signaux normalement attribués aux protons

ortho-pyridiniques. Dans la zone entre 0 et 100 ppm, il est difficile d'obtenir des informations sans une attribution complète du spectre RMN.

En revanche, nous pouvons obtenir des informations en comparant le spectre du complexe (4) avec d'autres complexes synthétisés au laboratoire. La Figure 219 représente les spectres RMN des complexes à branche *tertio*-butyle (3), benzyle (1) et aniline (4) à des temps courts en solution. On remarque que les spectres possèdent de fortes similitudes (rectangles jaunes, Figure 219) dans la zone supérieure à 250 ppm. Cependant le spectre du complexe (4) diffère des deux autres dans les zones de -50 ppm à 0 ppm et aux alentours de 200 ppm.

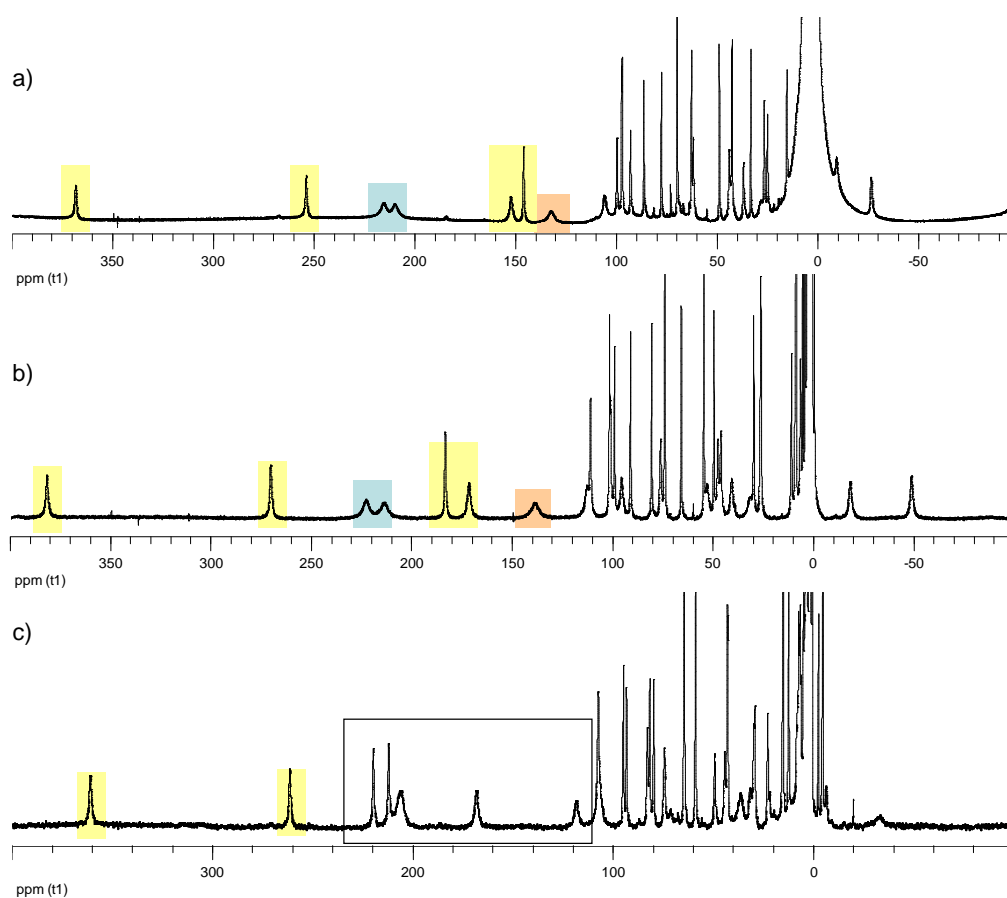


Figure 219 : **a)** spectre RMN du complexe (3); **b)** spectre RMN du complexe (1); **c)** spectre RMN du complexe (4) après 5 minutes en solution ; Tous les spectres sont enregistrés dans CD₃CN.

En effet, dans la zone des protons *ortho*-pyridiniques (cadre noir, de 120 ppm à 220 ppm), il est difficile d'interpréter le spectre du complexe (4). On retrouve des signaux à 120 ppm, 170 ppm et 210 ppm donc assez proches de ceux des complexes (1) et (3) (carré bleu =

protons *ortho*-pyridiniques liés au Fe^{III}, carré rose = proton *ortho*-pyridinique liés au Fe^{II}, Figure 219). Ceci laisse à penser que le complexe (4) serait du type Fe^{III}Fe^{II} avec l'ion Fe^{II} du côté de la branche aniline.

Dans le cas du complexe (3) à branche *tertio*-butyle où cette dernière n'est pas liée au métal (où l'ion Fe^{II} est sans doute coordonné par une molécule de solvant), les signaux correspondants aux protons *ortho*-pyridiniques sont quasi superposables à ceux du complexe à branche benzyle malgré une différence notable du ligand. En conséquence, au regard du spectre RMN du complexe (4), il semblerait que la branche aniline soit liée au Fe^{II}.

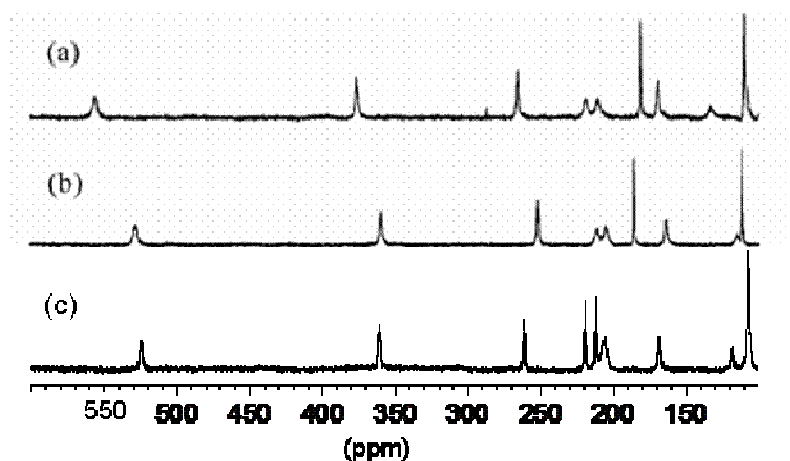


Figure 220 : spectres RMN des complexes : (a) complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)(L-Bn)(mpdp)](ClO_4)_2$, (b) complexe (1b) $[Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)(L-Bn)(mpdp)](ClO_4)_2$, (c) complexe (4) $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ à 4 minutes ; (dans CD_3CN).

La Figure 220 représente la comparaison des spectres RMN du complexe (1a) acétonitrile à branche benzyle², du complexe (1b) aqua à branche benzyle² et du complexe (4) à des temps courts en solution avec une gamme spectrale de 100 à 600 ppm. Dans le cas du complexe à branche benzyle, on remarque que le remplacement d'une molécule d'acétonitrile par une molécule d'eau influence le spectre dans la zone des protons proches de l'ion ferrique². Le spectre du complexe (4) est quasi superposable à celui du complexe (1b) pour les signaux à 100 ppm, 170 ppm, 260 ppm, 360 ppm et 530 ppm. Par contre, Il diffère aux alentours de 200 ppm dans la forme des signaux observés.

Or, une information importante est apportée par le complexe à branche aniline tosylée $\{Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)[L-Bn(NHTs)](mpdp)\}^{2+}$ étudié dans le chapitre de la bisamination. Ce complexe ne diffère du complexe (4) que par un groupe tosyle lié à l'azote de la fonction aniline. D'après son spectre RMN dans CD_3CN , nous avons montré que le complexe à branche aniline tosylée est similaire en tout point à celui du complexe (1a) (de -50 ppm à 600

ppm). En définitive, le fait que le spectre du complexe (4) diffère partiellement de celui du complexe (1b) suggère que l'ion Fe^{II} n'est pas lié à une molécule d'eau.

A des temps longs en solution :

Nous avons également étudié le complexe (4) à des temps longs en solution. Pour cela, nous avons réalisé un spectre RMN de la même solution après 5 heures. La Figure 221 illustre les spectres du complexe (4) dans les temps courts et dans les temps longs.

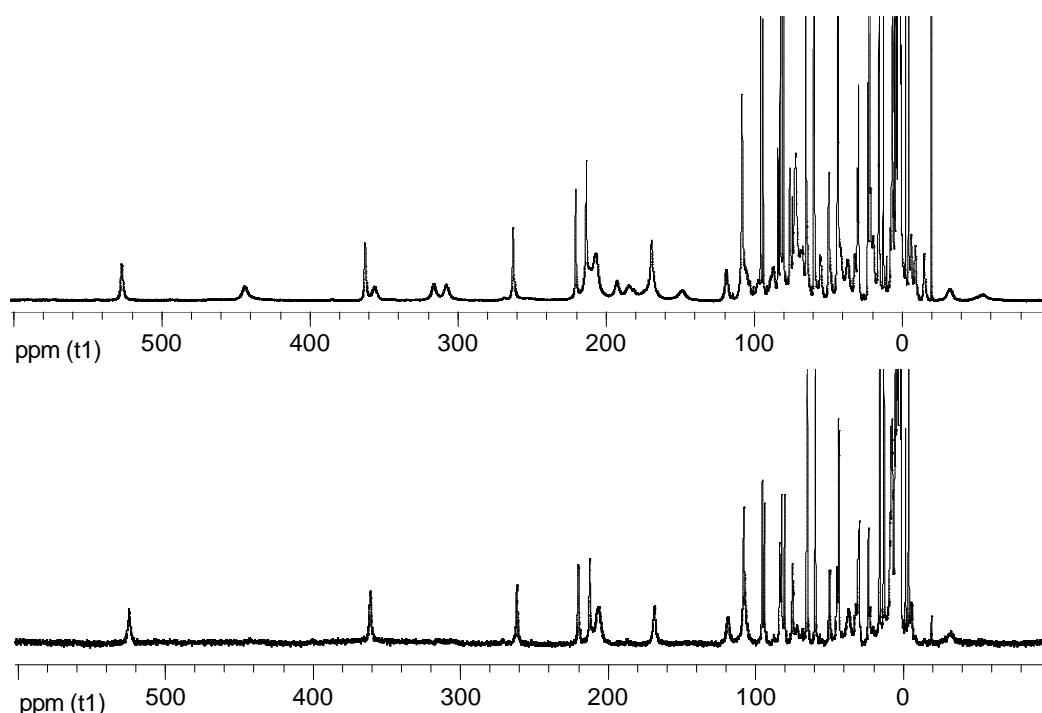


Figure 221 : spectre RMN dans CD_3CN du complexe (4) après 5 minutes (**en bas**) et spectre du complexe (4) à l'équilibre après 2 heures en solution (**en haut**).

Le spectre RMN montre l'apparition de nouveaux pics sur toute la gamme spectrale cependant les pics du complexe initial sont toujours présents. Dans l'ensemble, les nouveaux pics ont un aspect très large et couvrent une gamme spectrale étendue entre -30 ppm et 500 ppm. Cette nouvelle espèce est sans aucun doute un complexe binucléaire à fer issu du complexe (4). De plus, il semble que les deux complexes soient en égales proportions au sein du mélange réactionnel puisque les protons compris entre 100 et 500 ppm (zone entre autres des protons pyridiniques) possèdent les mêmes intégrales. On remarque que le spectre de la deuxième espèce formée ne ressemble pas aux spectres des complexes (1a) et (1b)². Ceci indique que le complexe (4) n'évolue pas vers la formation d'un complexe aqua ou acétonitrile à branche aniline non lié.

Nous allons maintenant étudier l'évolution du complexe (4) en solution. Il faut savoir qu'en général l'acquisition de la FID de ce genre de complexe prend environ 30 minutes pour obtenir des signaux suffisamment intenses par rapport à la ligne de base. Afin d'analyser les premiers temps de l'expérience et suivre une évolution de la solution, nous avons optimisé les paramètres de traitement pour obtenir un spectre de qualité suffisante toutes les cinq minutes.

Dès le premier spectre enregistré après 5 minutes, on observe l'apparition de la série de nouveaux pics au sein du spectre RMN. Cette série de pics évolue ensuite au cours du temps pour se stabiliser après approximativement 100 minutes en solution. En observant de plus près les spectres, entre 0 et -25 ppm, parmi les protons de la nouvelle espèce, on observe l'apparition d'un pic à -19 ppm suffisamment bien défini pour être intégré avec précision (Figure 222). De plus, en fin d'expérience, les deux complexes sont en égales proportions au sein du mélange. Ce rapport est également observé entre le proton à -19 ppm de la nouvelle espèce et un proton à -4 ppm du complexe initial. L'intégrale normalisée de ce pic à -19 ppm par rapport à la somme des intégrales des protons à -4 ppm et à -19 ppm ($\int (-19 \text{ ppm}) / [\int (-19 \text{ ppm}) + \int (-4 \text{ ppm})]$) est calculée à chaque temps ce qui nous a permis de tracer la courbe représentée par dans la Figure 222.

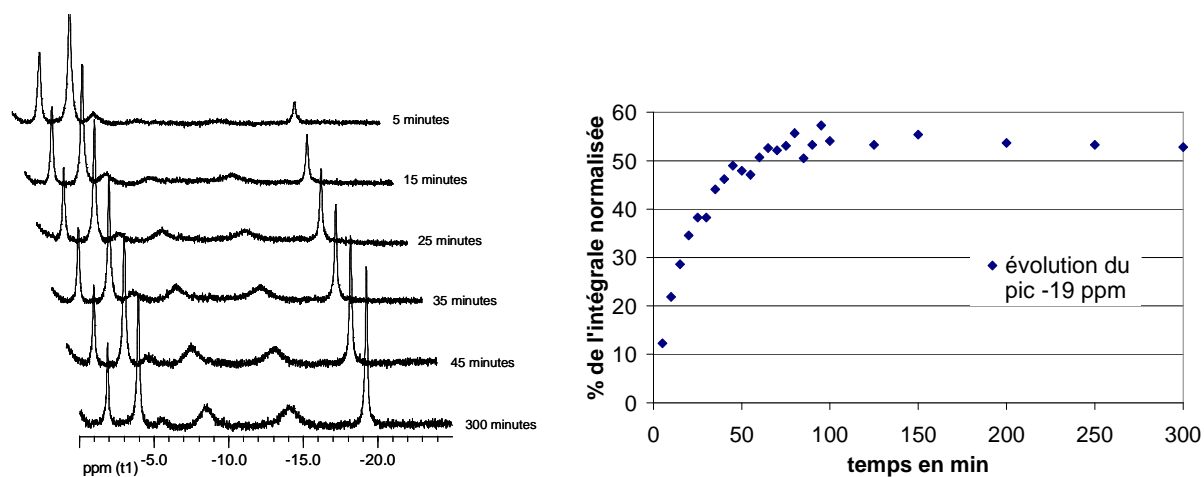


Figure 222 : spectres RMN du complexe (4) dans CD_3CN en fonction du temps de 0 et -25 ppm (à gauche) et évolution de la seconde espèce en fonction du temps par le suivi de l'évolution de l'intégrale du pic à -19 ppm dans CD_3CN (à droite).

En émettant l'hypothèse que nous avons toujours à faire à une transformation simple, la courbe est simulée par une courbe monoexponentielle croissante de même équation (équation 7) que celle utilisée dans l'étude par spectroscopie UV-visible. On obtient comme

constante de réaction $k = 0,030(4) \text{ min}^{-1}$ avec un indice de confiance $r^2 = 0,98$. La cinétique d'évolution du complexe (4) calculée par spectroscopie RMN est comparable à celle calculée en spectroscopie d'absorption électronique ($k=0,026(2) \text{ min}^{-1}$).

En conclusion, nous observons un phénomène lent comme dans le cas de la spectroscopie UV-visible.

III.D. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les expériences de spectroscopie RMN et UV-visible ne nous permettent pas de conclure quant à la fixation de la branche aniline à l'ion métallique en solution. Dans le cas où cette branche aniline serait libre, l'ion métallique serait alors coordonné par une molécule de solvant CH_3CN ou H_2O . Or, la spectroscopie Mössbauer nous permet de distinguer les espèces $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2^2$ dans le cas du complexe à branche benzyle (1), c'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier le complexe (4) par spectroscopie Mössbauer.

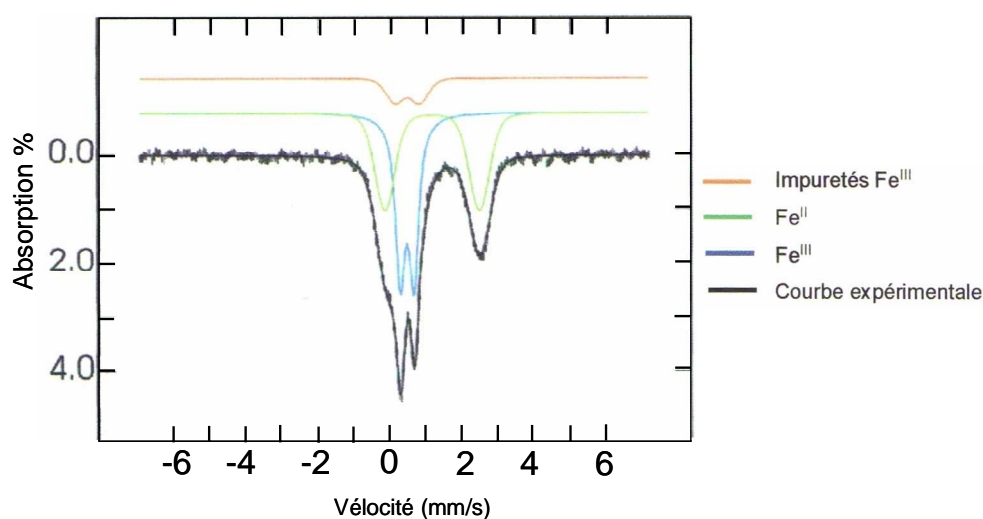


Figure 223 : spectre Mössbauer du complexe (4) $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ enrichi en ^{57}Fe en solution gelée dans CH_3CN à 77 K.

L'analyse par la spectroscopie Mössbauer est effectuée à 77 K en solution gelée dans l'acétonitrile dont le spectre est illustré dans la Figure 223. Nous avons donc synthétisé pour cette étude le complexe (4) totalement enrichi en ^{57}Fe car l'abondance naturelle de l'isotope ^{57}Fe (2,2 %) ne suffit pas pour obtenir un signal exploitable aux concentrations auxquelles nous travaillons. Le spectre représenté ci-dessous est décomposé en deux doublets

quadrupolaires correspondant à deux sites à fer. Les paramètres du premier site ($\Delta E_Q = 0,39$ mm/s, $\delta = 0,49$ mm/s) identifient un site Fe^{III} haut spin, quant à ceux du second site ($\Delta E_Q = 2,62$ mm/s, $\delta = 1,18$ mm/s), ils identifient un site Fe^{II} haut spin. La déconvolution fait également apparaître une impureté ferrique à hauteur de 10%. Le doublet quadrupolaire du site Fe^{II} possède une largeur de raie anormalement grande Γ de l'ordre de 0,5 à 0,7 mm/s alors que la largeur moyenne est autour de 0,3 mm/s. Cette particularité peut traduire l'existence de plusieurs espèces voisines qui ont pratiquement le même déplacement isomérique mais des écarts quadrupolaires légèrement différents. La comparaison des paramètres Mössbauer du complexe à branche aniline avec ceux des autres complexes synthétisés montre une similitude avec les paramètres du complexe (1b). Par contre, ces paramètres diffèrent de ceux du complexe (1a) $[Fe^{III}Fe^{II}(CH_3CN)(L-Bn)(mpdp)](ClO_4)_2$ au niveau de l'éclatement quadrupolaire ($\Delta E_Q = 2.62$ mm/s pour le complexe (4) et $\Delta E_Q = 3.14$ mm/s pour le complexe acétonitrile)².

Ligand	Complexe	Site N_3O_3		Site N_2O_3X	
		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)^{\#}$	0,48	0,33	1,20	2,66
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(OH_2)$	0,47	0,36	1,20	2,41
Benzyl	$Fe^{III}Fe^{II}(NCCH_3)$	0,47	0,39	1,19	3,14
Aniline	$Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)]$	0,49	0,39	1,18	2,62

Figure 224 : tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer des complexes (1a) et (1b)² (# à l'état solide).

En conclusion, d'après l'analyse Mössbauer du complexe (4), nous pouvons éliminer l'hypothèse où l'ion Fe^{II} est coordonné par une molécule d'acétonitrile. En revanche, nous pouvons interpréter les résultats de deux manières distinctes :

- 1) soit la branche aniline est liée à l'ion Fe^{II} ,
- 2) soit la branche aniline n'est pas liée à l'ion Fe^{II} et une molécule d'eau la remplace.

Or pour générer le complexe aqua (1b) à partir du complexe acétonitrile (1a), il faut additionner 1000 équivalents d'eau². Compte tenu que la concentration en complexe (4) utilisée était de 3 mM, pour former totalement le complexe aqua, il faudrait une concentration en eau de 3 M. Bien que nous ayons travaillé dans l'acétonitrile commercial, il est peu probable d'obtenir une telle concentration en eau dans le solvant. Il est à noter que le spectre

est enregistré pour un complexe (4) en solution à des temps courts puisque la solubilisation du complexe (4) et la congélation de la solution sont relativement rapides (2 minutes).

III.E. Etude électrochimique

Les études électrochimiques sont réalisées dans l'acétonitrile distillé. Le complexe (4) est étudié à des temps relativement longs en solution.

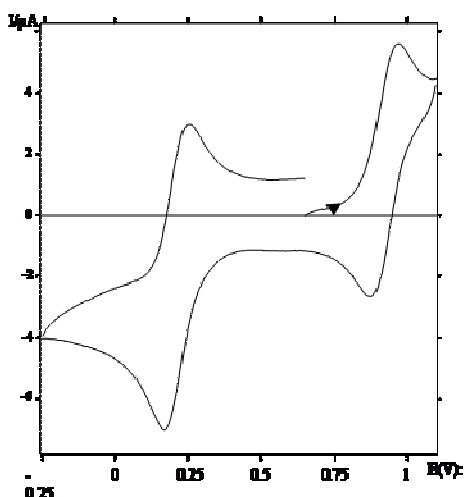


Figure 225 : courbe de voltamétrie cyclique d'une solution à 0.9 mM de complexe (4) dans l'acétonitrile distillé contenant 0,1 M de TBABF₄ et sur électrode de platine ($v = 100$ mV/s) (électrode de référence Ag/AgCl).

Le voltamogramme représenté par la Figure 225 confirme que le complexe (4) est une espèce à valence mixte. En effet, on observe l'existence d'un couple réversible à la fois en oxydation au potentiel $E_{1/2}(\text{ox}) = 0,92$ V ($\Delta E_p = 90$ mV) et en réduction au potentiel de $E_{1/2}(\text{red}) = 0,23$ V ($\Delta E_p = 91$ mV) avec un écart $\Delta = [E_{1/2}(\text{ox}) - E_{1/2}(\text{red})] = 690$ V. Les études réalisées en faisant varier la vitesse de balayage confirment que les transferts d'électrons impliqués sont rapides et réversibles.

Par contre, par rapport aux résultats obtenus par les spectroscopies UV-visible et RMN, l'étude électrochimique ne révèle la présence que d'un seul complexe à valence mixte. Or les conditions électrochimiques sont foncièrement différentes de celles des autres techniques de caractérisation car elles nécessitent la présence d'un électrolyte support à 0,1 M ce qui complique la comparaison des résultats. Il est envisageable que l'électrolyte support

empêche l'évolution du complexe (4) ou au contraire l'accélère ne permettant d'observer que l'espèce transformée.

Une autre information nous est donnée par une expérience d'électrolyse exhaustive oxydante du complexe (4). Lorsque l'on oxyde le complexe à l'état bis-Fe^{III} et que l'on réalise un cyclovoltamogramme de la solution, on n'observe pas de formation de complexe bis-Fe^{III}-hydroxo². Ce résultat montre que le complexe étudié n'est pas lié à une molécule d'eau et suggère donc que l'aniline est liée à l'ion Fe^{II}.

III.F. Conclusion / Discussion

Nous avons mené sur le complexe (4) et son évolution une étude physicochimique approfondie afin de déterminer sa nature en solution et son évolution au cours du temps. Nous avons fait le bilan de cette étude en nous focalisant successivement sur la nature du complexe aux temps courts et ensuite sur son évolution. La question sous-jacente est de savoir si le groupe aniline, dont nous avons vu qu'il n'est pas un bon ligand du fer(II), demeure coordonné au métal en solution. La structure cristallographique obtenue atteste qu'à l'état solide l'aniline est coordonnée. En solution, l'aniline pourrait être remplacée par le solvant, l'acétonitrile, ou par l'eau, dans des conditions particulières où l'acétonitrile serait très hydraté.

Les diverses spectroscopies utilisées (UV-visible, RMN, Mössbauer) attestent que l'acétonitrile n'est pas coordonné au fer(II). En effet, immédiatement après dissolution, le complexe (4) possède une absorption vers 574 (3) nm qui diffère de celle du complexe acétonitrile (1a) située à 578 nm. Cette conclusion est confortée par l'analyse des spectres RMN qui montre que dans la zone à haut champ la signature caractéristique des complexes acétonitrile (1a, ligand benzyle)² et (3, ligand tertbutyle) n'est pas observée. De même, l'écart quadrupolaire du site Fe^{II} en spectroscopie Mössbauer ($\Delta E_Q = 2.62$ mm/s) exclut la coordination de l'acétonitrile manifestée par un écart quadrupolaire singulier dans cette série de complexes ($\Delta E_Q = 3.14$ mm/s)².

Pouvons-nous pour autant conclure que l'aniline est liée au fer(II) en solution ? A ce stade ce serait prématuré car l'analyse spectroscopique révèle des similitudes importantes avec le complexe aqua qu'il faut analyser. En effet, ce dernier possède une absorption UV-

visible à 569 nm. De plus, son site Fe^{II} possède un écart quadrupolaire en solution de $\Delta E_Q = 2.41$ mm/s ($\Delta E_Q = 2.66$ mm/s à l'état solide)². La similitude entre ces paramètres et ceux enregistrés pour (4) amène à considérer que l'aniline pourrait être substituée, au moins partiellement par une molécule d'eau. La largeur anormale de l'absorption Mössbauer du site Fe^{II} pourrait s'expliquer dans ce contexte. A première vue, cette hypothèse est confortée par l'étude électrochimique qui indique pour une solution de (4) un domaine de stabilité de l'espèce Fe^{II}Fe^{III} de $\Delta E = 690$ mV qui est très voisin de celui observé pour le complexe aqua ($\Delta E = 680$ mV)² (Nous pouvons noter en passant que le domaine de stabilité de l'espèce Fe^{II}Fe^{III} du complexe acétonitrile est de $\Delta E = 880$ mV², ce qui confirme que l'acétonitrile n'est pas coordonné.). Cependant, le comportement électrochimique observé après oxydation exhaustive diffère totalement de celui du complexe aqua caractérisé par l'apparition d'un nouveau couple associé au complexe hydroxo². Ceci exclut donc la présence du complexe aqua. Au final, il semble donc que l'aniline soit effectivement coordonnée en solution acétonitrile dans des conditions d'hydratation « normales ». Dans des conditions où l'acétonitrile pourrait être fortement hydraté (expériences Mössbauer nécessitant une congélation de la solution qui peut entraîner le piégeage de l'eau atmosphérique), la formation du complexe aqua ne peut pas être totalement exclue. Cependant, il faut noter que, pour être totale, la formation du complexe aqua requiert au moins 1000 équivalents d'eau par rapport au complexe². Aux concentrations proches du millimolaire (3 mM) requises pour les expériences Mössbauer dans l'acétonitrile, cela conduit à des teneurs en eau proches du molaire (3 M) qui sont peu réalistes. La conclusion que le complexe (4) possède toujours l'aniline coordonnée en solution demeure donc la plus probable. Les propriétés spectroscopiques du complexe (4) sont voisines de celles du complexe aqua ce qui est en accord avec la similitude des ligands terminaux H₂O et amine (même si celle-ci est aromatique).

Le dernier point à considérer est l'évolution du complexe en solution. Nous avons vu que les spectroscopies UV-visible et RMN ont mis en évidence une transformation du complexe (4) se déroulant sur une période de deux heures et aboutissant à un mélange de deux espèces en proportions égales. Si l'on admet que l'espèce initiale est le complexe avec l'aniline coordonnée, quelle est l'autre ? L'étude électrochimique, par contre, n'a pas mis en évidence l'existence de deux espèces. Dans ce contexte, il faut noter que les expériences d'échange de ligands acétonitrile / aqua ont montré que ceux-ci sont rapides par rapport au transfert d'électron et que, en présence des deux espèces, un seul couple électrochimique est

observé en oxydation dont le potentiel reflète leurs concentrations relatives². La cinétique lente de transformation ne paraît pas en accord avec un simple échange de ligands. Il semble donc que deux espèces devraient être détectées par électrochimie. Ceci étant, la cinétique lente de transformation a été observée pour le complexe (4) à l'état à valence mixte et on ne peut exclure que dans l'état oxydé cette cinétique puisse être accélérée ou qu'une seule forme existe. Ceci expliquerait la présence d'un seul couple rédox en oxydation. Enfin, les expériences de déprotonation (confer paragraphe suivant) ont montré que cette réaction était totale, ce qui indique que les deux espèces doivent être déprotonnées de manière similaire. Cette dernière observation suggère que l'aniline doit être coordonnée dans les deux espèces. Ceci amène à considérer que la transformation lente observée pourrait être un changement conformationnel et le plus simple à envisager est un changement de l'aniline de la position trans par rapport au phénol pontant observée à l'état solide à la position cis (Figure 226).

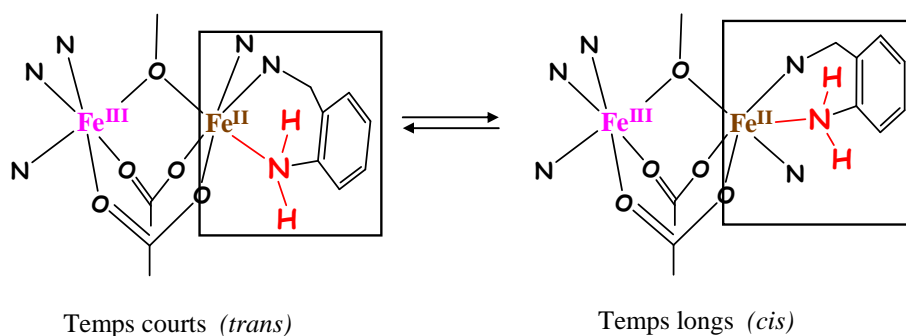


Figure 226 : hypothèse de l'isomérisie cis / trans pour le complexe (4) en solution.

Les études spectroscopiques de l'anilate ont permis de conclure que celui-ci occupe une position de coordination trans mais celle-ci peut être favorisée par la structure électronique particulière qui lui est associée. Elle pourrait donc être atteinte quelle que soit la structure initiale. A ce stade, il s'agit seulement d'une hypothèse, plausible, mais qui reste à démontrer. Pour ce faire, il conviendrait de réaliser des expériences RMN montrant l'existence d'un équilibre entre les deux formes et d'enregistrer les spectres Mössbauer du mélange en espérant que les écarts quadrupolaires du site Fe^{II} diffèrent suffisamment pour être distingués.

IV. Caractérisation du complexe anilate $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NH})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la réactivité du complexe (4) vis-à-vis de bases et dans un premier temps avec la triéthylamine. Lors de la réaction d'amination du

complexe à branche benzyle, le produit de réaction est le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mdpd})\}(\text{ClO}_4)_2$ avec une fonction anilate tosylé liée au fer. Au cours des études mécanistiques, nous avons également identifier le précurseur de ce produit, le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mdpd})\}^{3+}$. La dernière étape est donc une déprotonation de l'aniline tosylée ($\text{pK}_a \approx 7$). Il est intéressant d'étudier le comportement du complexe à branche aniline non tosylée vis-à-vis de bases pour établir son pK_a et le comparer avec celui établi pour le complexe « aniline tosylée ».

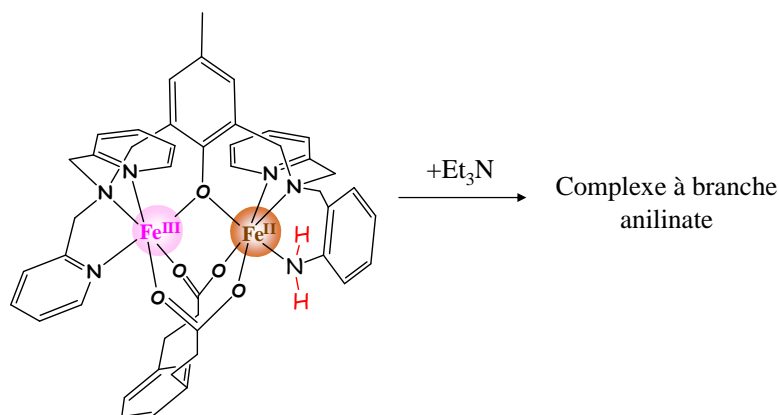


Figure 227 : réaction envisagée entre le complexe (4) et une base, la triéthylamine.

IV.A. suiti par spectroscopie d'absorption électronique

La Figure 228 représente le dosage entre le complexe (4) et la triéthylamine suivi par spectroscopie UV-visible. L'expérience est réalisée à une concentration d'environ 0,2 mmole/L sous argon avec de l'acétonitrile distillé.

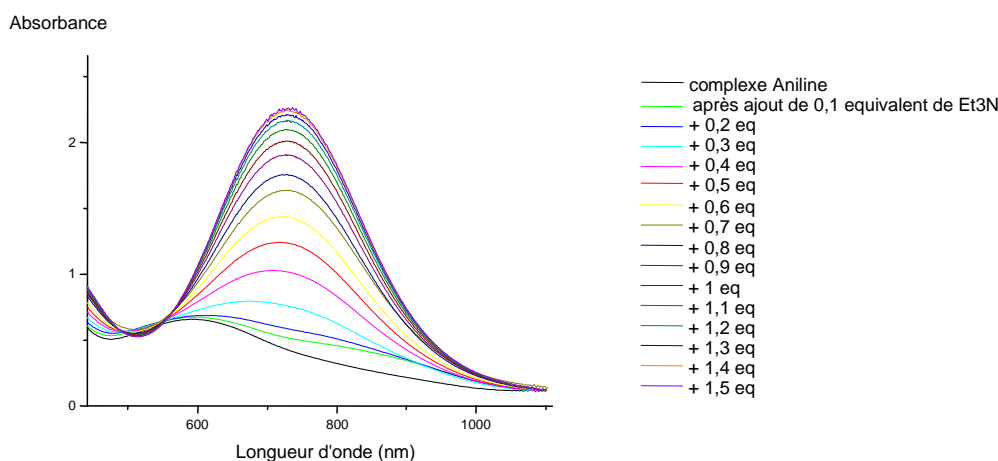


Figure 228 : suivi UV-visible de la réaction entre le complexe (4) et la triéthylamine additionnée par incréments de 0,1 équivalent dans l'acétonitrile.

Lors de l'ajout de triéthylamine, on observe la formation rapide d'un nouveau chromophore plus intense à 720 nm. Le phénomène est visible à l'œil nu puisque la solution passe d'un bleu gris au vert intense. On note également la présence de deux points isobestiques à 480 nm et 560 nm indiquant une transformation simple entre le complexe (4) et le produit qui est probablement le complexe (4) à branche « anilate ».

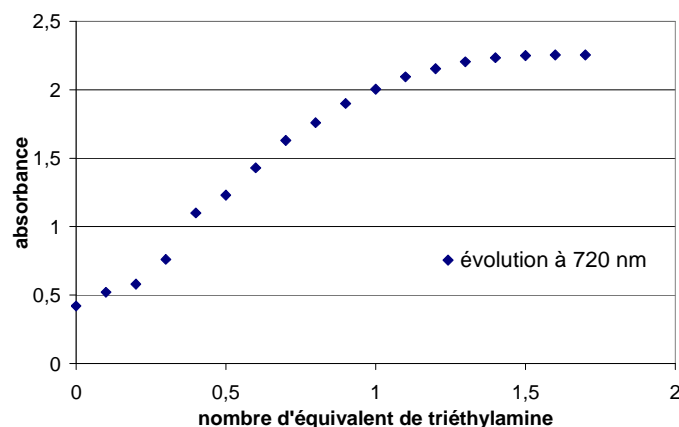


Figure 229 : suivi par spectroscopie UV-visible du dosage du complexe (4) par ajouts successifs de 0,1 équivalent de triéthylamine.

La courbe de l'évolution du chromophore à 720 nm en fonction du temps est représentée par la Figure 229. D'après le dosage, il est nécessaire d'ajouter 1,5 équivalents de base pour arriver au maximum du chromophore.

Nous avons remarqué que l'évolution du complexe (4) en solution n'a aucune influence sur sa réactivité avec la triéthylamine.

IV.B. Etude électrochimique

La réaction entre le complexe (4) et la triéthylamine a été également étudiée par électrochimie. La Figure 231 représente le cyclovoltamogramme du complexe (4) en présence de base. L'analyse des voltammogrammes indique que le complexe obtenu est à valence mixte. En effet, on observe la présence d'un couple réversible à la fois en oxydation au potentiel $E_{1/2}(ox) = 0,47$ V ($\Delta E_p = 89$ mV) et en réduction au potentiel de $E_{1/2}(red) = 0,23$ V ($\Delta E_p = 91$ mV). De plus, les études réalisées en faisant varier la vitesse de balayage confirment que les transferts d'électrons impliqués sont rapides et réversibles.

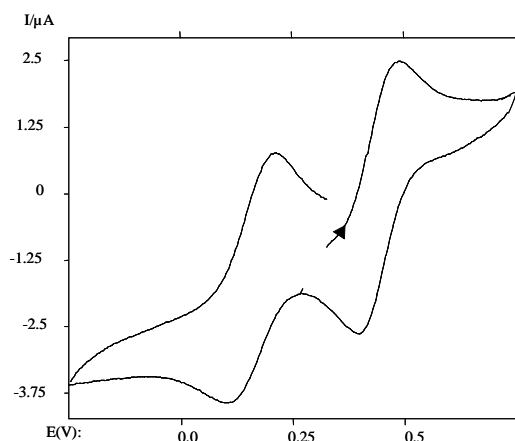


Figure 230 : a) voltamétrie cyclique sur électrode de platine d'une solution à 0,9 mM de complexe (4) après addition de 1,5 équivalent de triéthylamine dans CH_3CN contenant 0,1 M de TBABF_4 , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (électrode de référence Ag/AgCl)

On observe également après l'ajout de triéthylamine, un pic de réduction vers -0,9 V attribué à la réduction du proton de Et_3NH^+ . Cette observation est importante car elle prouve que l'ajout de triéthylamine implique une déprotonation du complexe.

La réaction de déprotonation du complexe (4) a été suivie par voltampérométrie dont les courbes sont représentées dans la Figure 232.

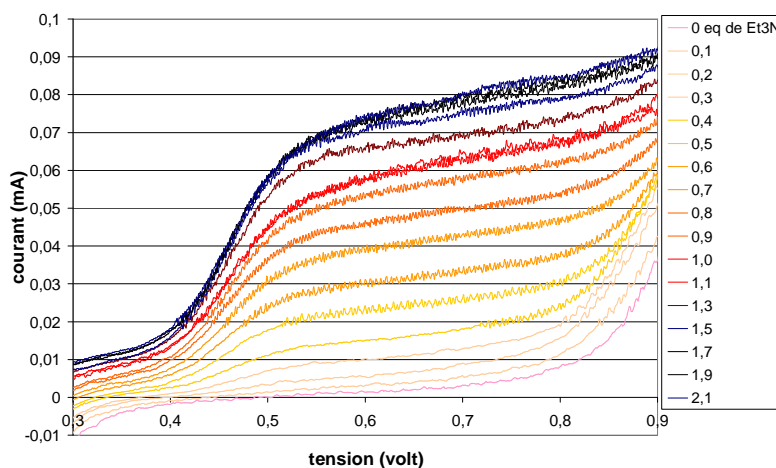


Figure 231 : courbes de voltampérométrie du dosage du complexe (4) par ajouts de triéthylamine.

L'évolution du courant au niveau du potentiel de réduction du complexe « anilate » permet de suivre la formation de ce dernier. La Figure 232 représente l'évolution du courant à 0,48 V et 0,53 V en fonction du nombre d'équivalents de triéthylamine ajoutés et montre

clairement qu'il est nécessaire d'ajouter 1,5 équivalents de base pour transformer la totalité du complexe. Ce résultat est cohérent avec l'observation faite en spectroscopie UV-visible.

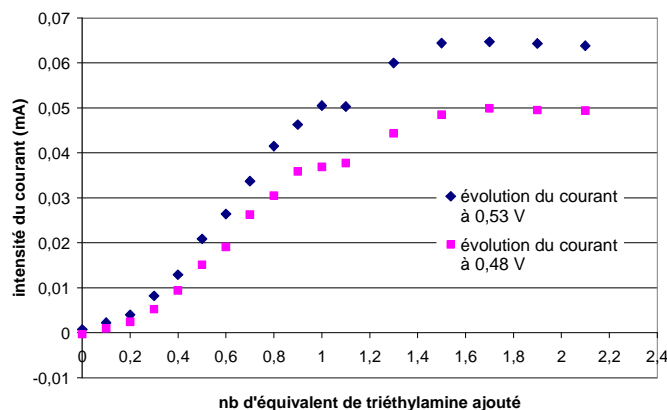


Figure 232 : suivi voltampérométrique du dosage du complexe « (4) » par la triéthylamine à 0,48 V et 0,53 V.

La comparaison des potentiels avant et après déprotonation révèle deux informations. Premièrement, le potentiel de réduction reste inchangé dans le cas du complexe « anilate » ce qui suggère que le couple rédox impliqué est le même en absence ou en présence de triéthylamine. Par contre, le potentiel d'oxydation est abaissé considérablement après l'ajout de triéthylamine : -446 mV. Ceci indique que l'oxydation du complexe à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est extrêmement facilitée après la déprotonation, ce qui est en accord avec une réduction de la charge positive du complexe. En effet, le complexe « anilate » $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NH})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$ est déficitaire d'une charge positive par rapport au complexe (4) $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$. En d'autres termes, plus le métal est riche en électrons, plus il est facile de l'oxyder, comme cela est attendu.

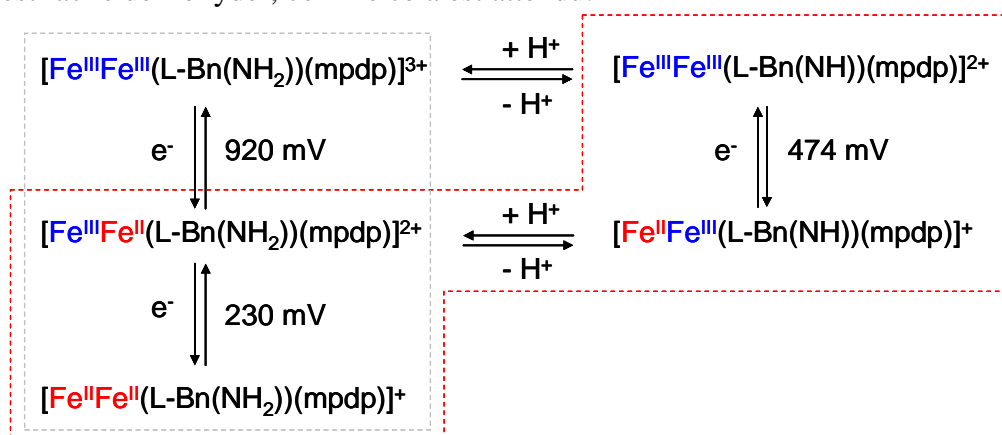


Figure 233 : équilibres rédox du complexe « (4) » en présence et en absence de triéthylamine.

La Figure 233 illustre l'ensemble des phénomènes observés lors de l'étude électrochimique. En l'absence de triéthylamine, on observe des transferts électroniques simples (cadre pointillé gris). Au sein du complexe (4), l'azote de la fonction aniline est lié à l'ion Fe^{II} d'après la structure cristallographique et les données spectroscopiques. En augmentant le potentiel, on observe donc l'oxydation de l'ion Fe^{II} du côté de la fonction aniline.

Par contre, en présence de triéthylamine impliquant la déprotonation, l'atome d'azote de la fonction anilate est lié à l'ion Fe^{III} et on observe l'oxydation de l'ion Fe^{II} situé dans l'autre site de complexation. Dans cette configuration, l'ion Fe^{III} est extrêmement stabilisé par la coordination de la fonction anilate riche en électron. Il s'en suit que sa réduction est défavorisée par rapport à celle du complexe initial non déprotonné où l'ion Fe^{III} est situé du côté de la branche bis-picolylamine. De ce fait, lorsqu'on réduit le complexe $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NH})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$, la protonation de la fonction anilate intervient avant la réduction de l'ion Fe^{III} (mécanisme CE, illustré par le cadre en pointillé rouge). C'est pourquoi la vague de réduction observée pour le complexe « anilate » est celle du complexe (4). Par analogie avec le complexe benzyloxy³, le potentiel auquel cette réduction devrait intervenir en l'absence de protonation peut-être estimé vers - 400 mV. Le comportement du complexe (4) en présence de base est similaire à celui du complexe (1b) $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{L-Bn})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ suite à une électrolyse exhaustive oxydante à un électron².

Nous avons également réalisé l'électrolyse à 1,5 V de la solution du complexe (4) après ajout de triéthylamine. Cette expérience montre qu'il ne faut que 0,4 équivalent de triéthylamine pour générer le couple rédox attribué au complexe « anilate » par rapport à 1,5 équivalent de base avec le complexe à valence mixte. Cela montre la corrélation entre la réaction chimique et la réaction rédox. Le site $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NH}_2\text{Ar}$ est plus facile à déprotoner que celui $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NH}_2\text{Ar}$ du fait de l'acidité plus importante de l'ion Fe^{III} par rapport à l'ion Fe^{II} .

IV.C. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Nous avons maintenant la preuve qu'il y a une déprotonation de l'aniline lors d'ajout de base. Nous savons également que cette déprotonation a une influence sur les ions métalliques qui devrait être détectable par spectroscopie Mössbauer.

L'échantillon du complexe (4) analysé en spectroscopie Mössbauer à 77 K est réchauffé à température ambiante afin que la solution redevienne liquide puis on ajoute 1,5 équivalent de triéthylamine pour générer le complexe « anilate ». Une fois apparue la

couleur verte caractéristique de la transformation, l'échantillon est recongelé dans un bain d'azote liquide et analysé à 77 K par spectroscopie Mössbauer. La Figure 234 illustre le spectre Mössbauer de l'échantillon ainsi que la déconvolution appliquée. Les paramètres Mössbauer de cet échantillon diffèrent totalement de ceux de l'échantillon du complexe (4). En effet on observe deux doublets quadrupolaires avec une aire identique appartenant à une espèce binucléaire et un autre doublet minoritaire qui appartient à l'impureté ferrique haut spin déjà présente dans le spectre du complexe (4).

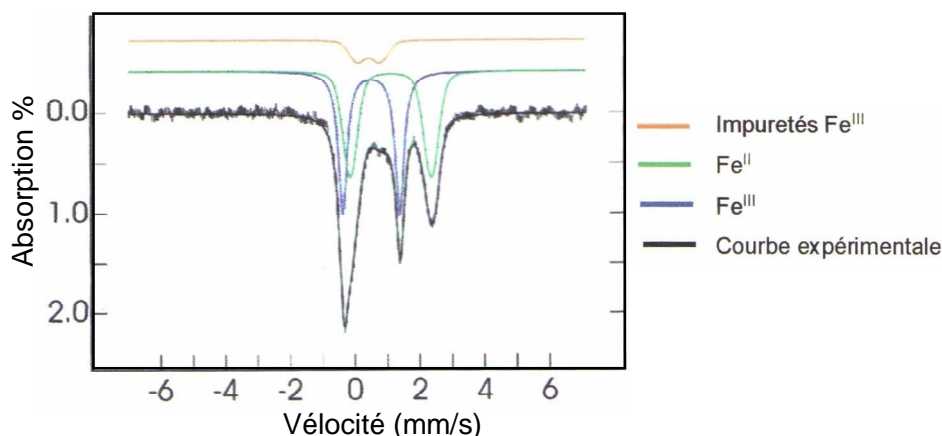


Figure 234 : spectre Mössbauer du complexe « anilate » en solution gelée dans l'acétonitrile à 77 K.

La proportion de l'espèce binucléaire étant très proche de celle du complexe (4), on peut donc affirmer que les paramètres Mössbauer de l'espèce majoritaire appartiennent au complexe « anilate ». Le doublet ayant les paramètres ($\Delta E_Q = 1,17$ mm/s, $\delta = 2,50$ mm/s) correspond à un site Fe^{II} haut spin. Les paramètres ($\Delta E_Q = 1,76$ mm/s, $\delta = 0,56$ mm/s) correspondent à site Fe^{III} haut spin très anisotrope du fait de son éclatement quadrupolaire très important. Les paramètres Mössbauer indiquent que le complexe « anilate » est à valence mixte $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. De plus, de telles valeurs sont rares pour les sites Fe^{III} et traduisent une forte anisotropie de la répartition des charges associée à la fixation de ligands fortement covalents. Dans la série de complexes à valence mixte synthétisés au laboratoire, des valeurs comparables sont obtenues seulement lorsque l'ion Fe^{III} accessible (le site $\text{N}_2\text{O}_3\text{X}$) fixe des anions oxygénés de type hydroxo (HO^-)² ($\Delta E_Q = 1,51$ mm/s) ou benzyloxy³ (BnO^-) ($\Delta E_Q = 1,22$ mm/s) en position *trans* par rapport à l'oxygène du phénolate pontant. Elles constituent la signature de cette coordination. Nous pouvons donc conclure que le groupe anilate est coordonné au Fe^{III} en position *trans* par rapport au phénolate pontant.

IV.D. Caractérisation par spectroscopie RMN

La Figure 235 présente le spectre RMN du complexe (4) avant et après ajout de triéthylamine dans le tube RMN et le spectre RMN du complexe (5) benzyloxy³, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-Bn(O)})(\text{mdp})](\text{ClO}_4)_2$ avec l'oxygène de la fonction phénolate coordonné à l'ion Fe^{III} en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo.

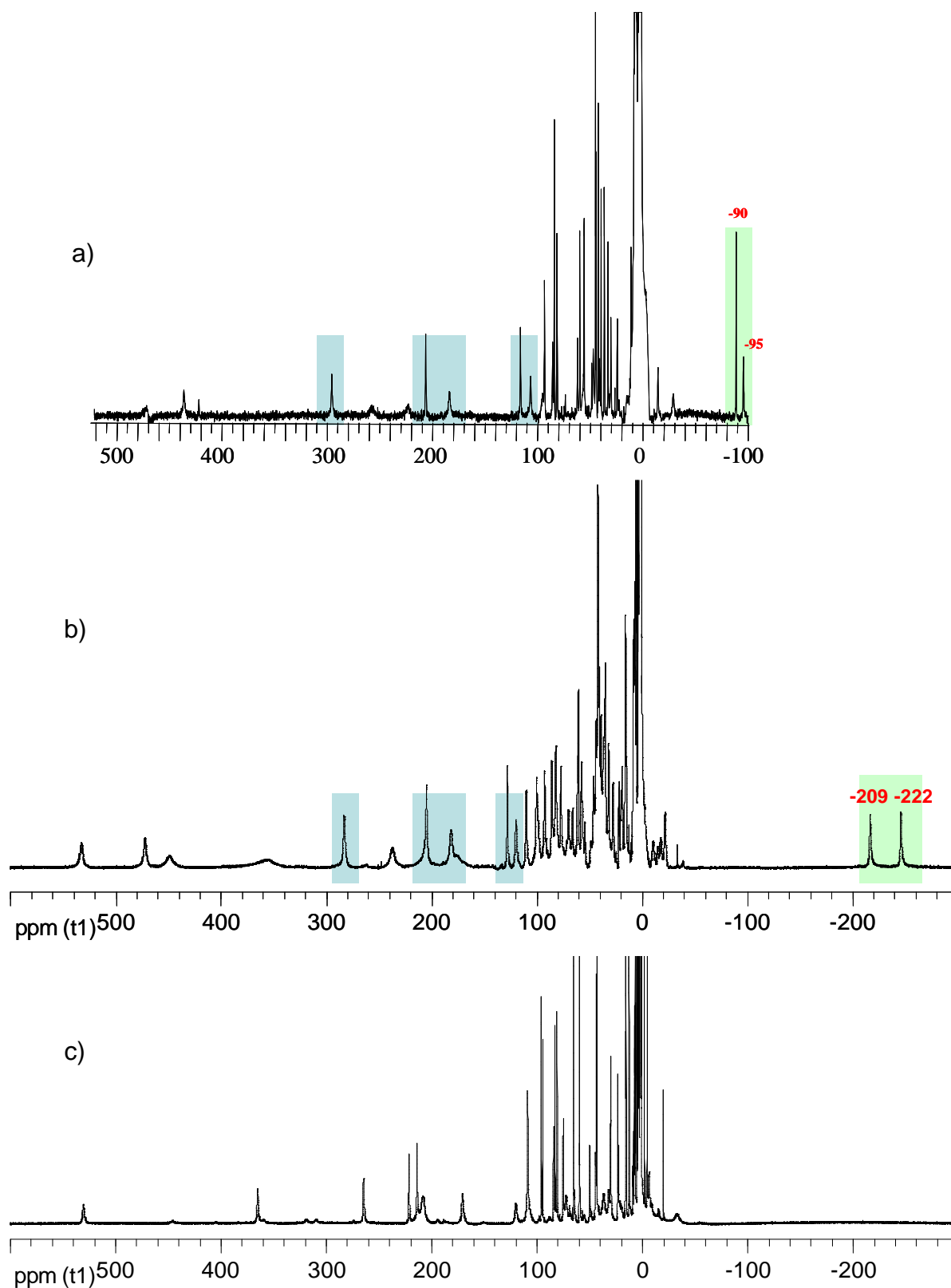


Figure 235 : a) spectre RMN du complexe (5) benzyloxy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnO})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)$ dans CD_3CN ; b) spectre RMN du complexe anilate $\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NH})](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)$ dans CD_3CN ; c) spectre RMN du complexe (4) $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ dans CD_3CN après 5 minutes.

Premièrement, la transformation du complexe (4) en « anilate » est totale car on ne retrouve aucun pic du complexe (4) dans la zone à bas champ après l'ajout de triéthylamine.

Deuxièmement, on remarque que la gamme spectrale est extrêmement étendue (environ 800 ppm) et que les pics sont relativement bien définis. D'après nos connaissances sur les complexes à valence mixte de cette famille de composés, ces informations nous indiquent que le complexe formé est à l'état d'oxydation $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

En ce qui concerne le complexe (5) benzyloxy, il se caractérise à très haut champ par deux protons à -90 ppm et à -95 ppm (Figure 235, cadre vert) qui ont été attribués aux protons situés en *ortho* et en *para* de cette fonction phénolate terminale³. Dans ce système, l'oxygène de la fonction phénolate est situé en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo.

Or une ressemblance est observée entre les spectres du complexe « anilate » et le complexe (5) benzyloxy³. Entre 100 ppm et 300 ppm, quatre signaux sont très proches que ce soit par leurs intensités ou par leurs déplacements chimiques (Figure 235, cadres bleus). L'autre similitude dans les spectres RMN se situe dans la partie négative de la gamme spectrale. Pour le complexe « anilate », on observe également deux signaux à très haut champ, à -210 ppm et à -220 ppm (Figure 235, cadre vert) qui pourraient être les équivalents des signaux à haut champ du complexe (5) benzyloxy³. Il s'agirait donc des protons situés en *ortho* et en *para* de la fonction anilate liée à l'ion Fe^{III} avec l'azote (anilate) en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo. Ce déplacement vers les hauts champs traduit une augmentation de la délocalisation de spin.

En conclusion, le fait que le spectre RMN du complexe « anilate » ressemble à celui du complexe (5) benzyloxy est un autre indice pour avancer le fait que le complexe « anilate » est à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. De plus, la similitude dans la zone à haut champ suggère que le complexe « anilate » possède le site de Fe^{III} du côté de la fonction anilate et le site Fe^{II} du côté de la branche bis-picolylamine comme dans le cas du complexe (5) benzyloxy³. La spectroscopie RMN nous révèle une information structurale importante, la fonction anilate serait liée à l'ion Fe^{III} en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénoxo.

IV.E. Conclusion

En résumé, l'ajout de triéthylamine au complexe à branche (4) conduit à la formation du complexe « anilate ». La preuve de la déprotonation est apportée par

l'observation de la vague de réduction du proton de Et_3NH^+ . D'après les dosages suivis par spectroscopie UV-visible et par électrochimie, il est nécessaire d'ajouter 1,5 équivalent de base pour transformer la totalité du complexe. De plus, cette réaction est visible à l'œil nu suite à la formation du chromophore intense à 720 nm se traduisant par une coloration verte de la solution.

La déprotonation de la fonction aniline implique des changements structuraux importants autour du site métallique concerné. L'analyse spectroscopique révèle que le complexe « anilate » existe à l'état d'oxydation $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ avec l'azote de la fonction anilate lié à l'ion Fe^{III} en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénolate. La déprotonation induit donc une inversion des valences des ions métalliques.

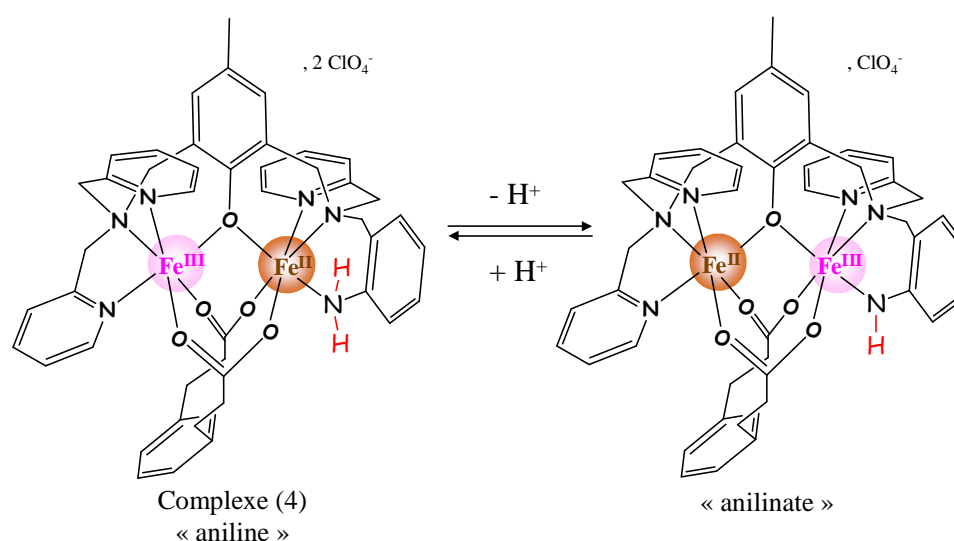


Figure 236 : réaction d'inversion de valence induite par la déprotonation du complexe (4) par 1,5 équivalent de Et_3N .

En effet, l'éclatement quadrupolaire (ΔE_Q) très important de l'ion Fe^{III} traduit une forte anisotropie de la répartition des charges. Dans la série de complexes à valence mixtes synthétisés au laboratoire, cette valeur importante de ΔE_Q est associée à la fixation de ligands fortement covalents en position *trans* par rapport à l'oxygène du phénolate. Ceci est confirmé en spectroscopie RMN où les spectres des complexes « anilate » et (5) benzyloxy³ possèdent des similitudes importantes.

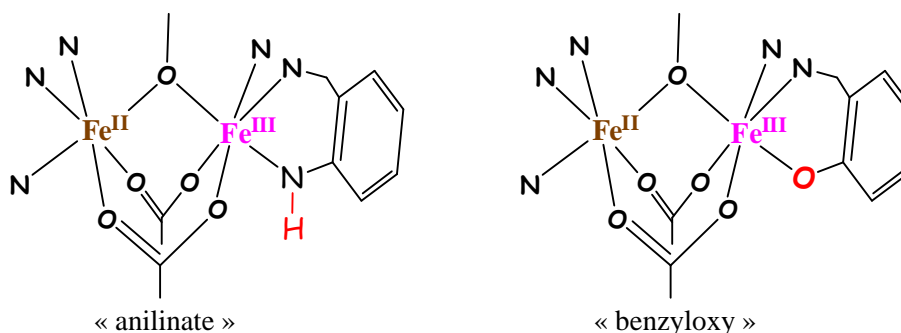


Figure 237 : représentation des complexes « anilate » et « benzyloxy » (5).

D'une manière plus globale, la comparaison entre les données spectroscopiques des complexes « anilate » et (5) benzyloxy montre une forte similitude traduisant leur ressemblance structurale. Mais, elle permet également d'étudier la différence des liaisons Fe-N et Fe-O. En spectroscopie Mössbauer, l'éclatement quadrupolaire (ΔE_Q) de l'ion Fe^{III} du complexe « anilate » ($\Delta E_Q = 1,76 \text{ mm/s}$) est supérieur à celui du complexe (5) benzyloxy ($\Delta E_Q = 1,22 \text{ mm/s}$)³. En spectroscopie RMN, le déplacement à haut champ des protons *ortho* et *para* du groupe anilate (situé vers -210 ppm) est plus important que celui des protons du groupe benzyloxy (situé vers -90 ppm). Ces paramètres (ΔE_Q et déplacement chimique en RMN) sont directement dépendants de l'anisotropie de la répartition des charges au métal qui est plus ou moins marquée suivant la covalence de la liaison Fe-X (avec $X = \text{N}$ ou O). En conclusion, la liaison Fe-N possède une plus forte covalence que la liaison Fe-O. Cette conclusion est cohérente avec les travaux réalisés par Peters et Que sur la différence entre les liaisons multiples Fe=X ($X = \text{O}$ ou N)⁴.

En ce qui concerne le phénomène d'inversion de valence, il peut-être expliqué par la théorie de Pearson. Après réaction avec la base, la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NHAr}$ est déstabilisée au profit de la formation de la liaison $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NHAr}$ (Figure 238). Dans ce cas, la théorie de Pearson HSAB postule que les interactions acide fort / base forte et acide mou / base molle sont privilégiées. L'ion Fe^{II} et le ligand H_2NAr sont mous par rapport à l'ion Fe^{III} et au ligand ArNH . L'anilate formé (plus dur au sens de Pearson que l'aniline) induit une liaison privilégiée avec l'ion Fe^{III} plus acide.



Figure 238 : réaction d'inversion des valences des ions fer du complexe (4) induite par la déprotonation de la fonction aniline.

C'est dans cette inversion de valence que cette étude se rapproche du cas de l'hémérythrine. Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, les deux formes semiméthémérythrine ((semimet)_RHr et (semimet)_OHr) sont des espèces binucléaires de fer à valence mixte en équilibre ayant la particularité de subir une inversion de valence induite par une (dé)protonation.

A ce jour, cet exemple est le seul cas d'inversion de valence engendrée par une réaction acido-basique reproduisant le phénomène observé pour les formes semiméthémérythrine.

V. Sensibilité du complexe (4) $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ vis-à-vis de bases

Ayant montré que le complexe (4) réagissait avec la triéthylamine, nous avons voulu approfondir cette étude afin d'évaluer si ce complexe pouvait présenter un intérêt dans la détection d'amine.

Dans un premier temps, nous avons cherché à savoir si la réaction est réversible. Pour cela, nous avons utilisé la triéthylamine pour générer le complexe « anilate » absorbant à 720 nm puis nous avons ajouté de l'acide perchlorique qui est un acide fort avec des sels non coordonnants. Comme le montre la Figure 240, l'ajout d'acide perchlorique permet de revenir à la solution de départ soit le complexe (4). L'expérience suggère également que la réversibilité est reproductible puisque l'ajout à nouveau de base conduit à la formation de l'espèce absorbant à 720 nm.

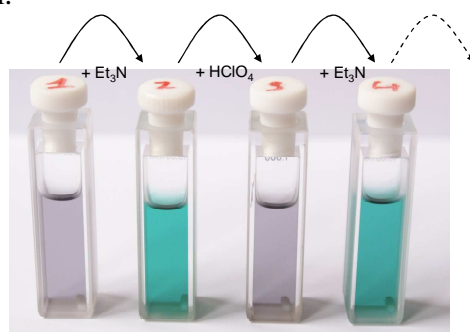


Figure 239 : réversibilité de la réaction entre le complexe « (4) » avec la triéthylamine.

La réactivité du complexe (4) avec la triéthylamine est intéressante du point de vue du phénomène observé d'inversion de valence mais aussi du point de vue du contraste entre les

deux formes aniline et anilate. En effet, la faible couleur pâle du complexe (4) laisse place à une couleur verte vive et intense propice à une détection visuelle après déprotonation.

Dans un premier temps, nous avons déterminé le pKa apparent du complexe (4) en solution puis nous avons étudié la détection en phase solide de gaz acides et basiques.

V.A. réaction vis-à-vis de bases en solution organique (CH₃CN)

Après avoir caractérisé les deux complexes (4) et « anilate », nous avons étudié la réaction de déprotonation afin de déterminer le pKa apparent de du complexe (4). Pour cela, nous avons utilisé diverses amines de basicité couvrant une gamme de pKa de 4,5 jusqu'à 12,3. Toutes les expériences ont été réalisées dans l'acétonitrile commercial à une concentration en complexe de 0,2 mM. Le tableau ci-dessous énumère toutes les amines ainsi que leurs pKa respectifs dans l'eau. Un équivalent de base est ajouté à la solution de complexe « (4) » et l'évolution de la solution est suivie par spectroscopie UV-visible.

Bases	pKa (mesurés dans l'eau)
<i>Ortho</i> -toluidine	4,44
Pyridine	5,25
2,6-lutidine	6,77
Collidine	7,50
2-Mét-imidazole	7,75
Morpholine	8,36
Diéthanolamine	8,90
Cyclohexylamine	10,66
Pipéridine	11,22
Eponge à proton	12,36

Figure 240 : tableau récapitulatif des bases utilisées.



Figure 241 : photo des piluliers après réaction entre le complexe aniline et les diverses bases.

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'expérience peut-être suivie à l'œil nu (voir Figure 241) cependant il est difficile d'estimer avec un maximum de précision le pKa apparent de la réaction. Pour cela, nous avons enregistré des spectres UV-visible de chaque échantillon et les résultats sont présentés dans la Figure 242 où le logarithme décimal de chaque valeur d'absorbance du chromophore à 720 nm est reporté en fonction du pKa de chaque base.

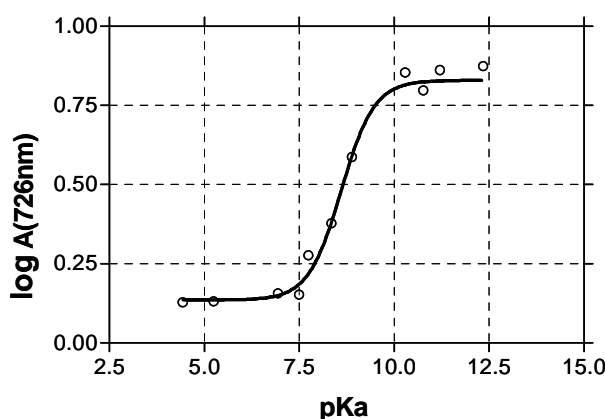


Figure 242 : log (A) en fonction du pKa ; le logarithme décimal de chaque valeur d'absorbance du chromophore à 720 nm est reporté en fonction du pKa de chaque base.

Les points expérimentaux obtenus sont simulés avec une courbe sigmoïde d'équation :

$$\text{Log A (x)} = 1 / [1 + \exp (\text{B} - \text{x})] \quad (8)$$

Avec A, x et B représentant respectivement la valeur de l'absorbance du chromophore à 726 nm, la valeur du pKa de chaque base dans l'eau et le pKa recherché.

Le résultat de la simulation montre que la courbe simulée représente correctement l'allure globale des points expérimentaux ($r^2 = 0,98$). Le pKa apparent est de 8,5(3). Nous disons pKa apparent car le phénomène observé est en réalité une inversion de valence couplée à une déprotonation. Il est raisonnable de penser que le phénomène électronique a une influence sur la valeur du pKa.

De ce fait, la comparaison du pKa apparent du complexe (4) avec celui établi pour le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NTs})](\text{mdpd})\}(\text{ClO}_4)_2$ avec la fonction aniline tosylée est impossible. Afin de déterminer l'influence du groupe tosyloxy sur la déprotonation de la fonction aniline, il faudrait déterminer le pKa du complexe (4) à l'état bis Fe^{III} .

V.B. réaction acido-basique en phase solide

Sachant que le complexe (4) est sensible aux bases de type amine en solution organique de façon réversible, nous avons cherché à savoir si le complexe (4) est sensible cette fois-ci à l'état solide à des bases à l'état de gaz.

Le montage détaillé de l'expérience est décrit par la Figure 243. Nous avons utilisé comme base, la triéthylamine sous forme gaz en faisant buller de l'argon dans une solution de Et_3N . Le flux d'argon chargé de molécules de base est dirigé vers une pipette de Pasteur (sur schéma petite colonne) remplie de silice dans laquelle une couche de silice portant du complexe (4) adsorbé.

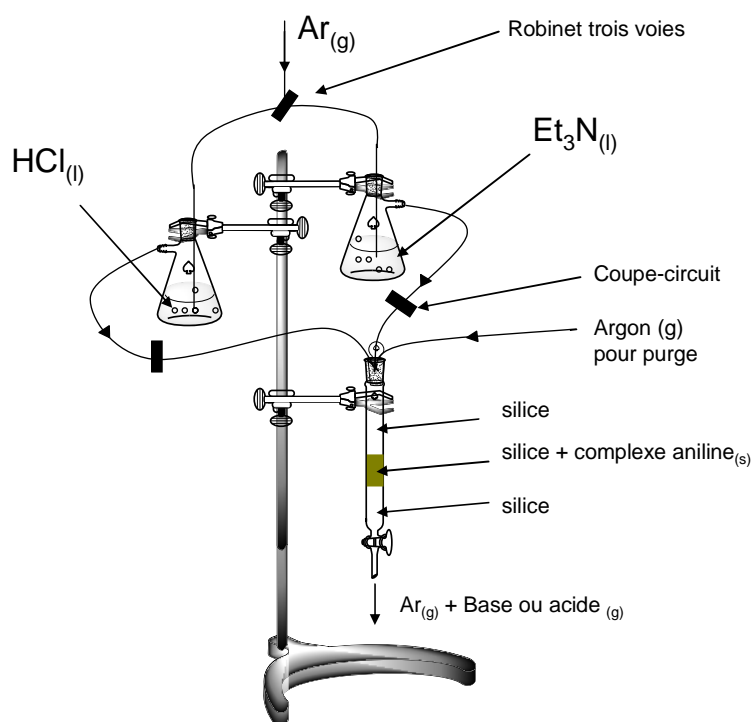


Figure 243 : schéma du montage de la réaction à l'état solide du complexe (4) avec un gaz basique puis acide.

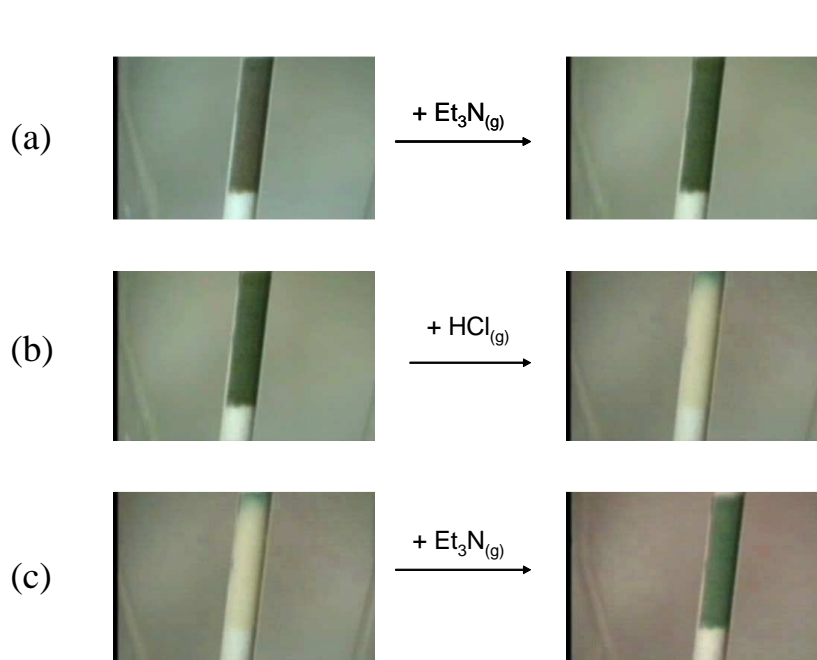


Figure 244 : photos prises à partir des films lors de réactions successives du complexe (4) à l'état solide avec une base et un acide sous forme gaz [(a) réaction avec Et_3N gaz, (b) réaction du résultat de (a) avec $HClO_4$, (c) réaction du résultat de (b) avec Et_3N gaz].

La Figure 244 illustre les réactions successives du complexe (4) avec la triéthylamine gaz et l'acide chlorhydrique gaz. La diffusion à l'état gazeux de la triéthylamine entraîne un changement de couleur de la silice mélangée au complexe. Elle passe d'une couleur marron au vert proche de la couleur du complexe « anilate » en solution (Figure 244, (a)). Ceci semble indiquer que la formation du complexe anilate est réalisée à l'état solide. Au fur et à mesure de l'expérience, la diffusion du gaz s'effectue et l'on suit l'avancement d'un ménisque coloré sur la colonne de silice.

Après avoir purgé le système par un balayage d'argon, le gaz HCl est diffusé dans le montage comprenant le complexe. Dans ce cas, on observe une perte de la coloration rapide (couleur de la silice) (Figure 244, (b)). Première remarque, on ne revient pas à la couleur originale de la silice déposée qui était marron. On peut vraisemblablement penser que, suite à la diffusion d'acide, le pont phénoxo entre les deux ions fer présent au sein du complexe (4) est rompu suite à la protonation du phénolate. Les complexes à valence mixte de cette famille absorbent dans le visible grâce à une bande de transfert de charge $L \rightarrow M$ ($O_{\text{phénolate}} \rightarrow Fe^{III}$). Si le phénolate est protonné, le transfert de charge LMTC n'est plus et le complexe est incolore.

Enfin, en diffusant la triéthylamine sous forme gaz, on observe le retour à la couleur verte de la silice identique à celle observée lors de la première étape (Figure 244, (c)). Apparemment, le complexe « anilate » se reforme après réaction avec $\text{Et}_3\text{N}_{(g)}$. Ceci suggère que le traitement précédent du complexe à l'acide chlorhydrique ne l'aurait pas dégradé et tend plutôt vers la protonation de la fonction phénolate pontant.

Le système continue ainsi réversiblement. Nous avons exécuté quatre fois l'expérience d'affilée cependant nous ne connaissons pas le nombre de cycles de protonation-déprotonation que le complexe est capable de réaliser avant sa dégradation. De plus, les réactions observées durent environ une minute mais la diffusion des gaz au sein de la silice n'a pas été optimisée. Nous ne connaissons donc pas le temps de réponse du complexe au stimuli basique. Nous remarquons également que la phase de protonation avec $\text{HCl}_{(g)}$ est plus rapide que la phase de déprotonation avec Et_3N . Ce phénomène est sans doute lié aux différences de volatilité de HCl et Et_3N . L'acide chlorhydrique est très volatile ($T_{\text{eb}} = 90^\circ\text{C}$, pression de vapeur saturante : 20 mbar à 20°C) par rapport à la triéthylamine ($T_{\text{eb}} = 89,5^\circ\text{C}$, pression de vapeur saturante : 7,2 mbar à 20°C).

V.C. discussion

En solution organique dans l'acétonitrile, le complexe (4) se montre réactif vis-à-vis d'amines de la même manière qu'avec la triéthylamine. Une réaction de déprotonation de la fonction aniline est observée avec une inversion de valence. L'étude avec différentes bases nous a permis d'établir le pK_a apparent de la réaction situé vers $8 \leq \text{pK} \leq 8,5$ dans l'acétonitrile. La comparaison avec le pK_a expérimental de la fonction aniline tosylée dans le complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NHTs})](\text{mpdp})\}^{3+}$ montre une différence significative d'environ une unité de pK_a . Ce résultat est peu surprenant car le groupe tosylo lié à l'amine diminue la densité électronique sur l'atome d'azote. Les protons de l'aniline tosylée sont ainsi plus acides que ceux liés à l'azote de l'aniline « seule ». Cependant la comparaison des pK_a peut être faussée car dans le cas du complexe (4), il y a le phénomène d'inversion de valence qui se greffe à la déprotonation de la fonction aniline. Pour réaliser une étude comparative correcte, il faudrait déterminer le pK_a du complexe (4) à l'état $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_3$.

En ce qui concerne la détection en phase solide, nous avons prouvé la capacité du complexe (4) à pouvoir détecter des bases (à l'état de gaz) de façon réversible. De plus, le

système présente un réel avantage une fois activé en possédant un fort contraste de couleur entre la forme basique et la forme acide permettant de le suivre à l'œil nu. Il serait intéressant de connaître les limites du système en terme de réversibilité autrement dit le nombre de cycles protonation-déprotonation qu'il peut effectuer sans dégradation notable. On pourrait également déterminer le seuil de détection de gaz basique et le temps de réponse du complexe (4). En terme de détecteur d'amine, le contraste entre la forme « acide » (sans couleur) et la forme « basique » (couleur verte) est très intéressant puisqu'il permet facilement de repérer le changement d'atmosphère. De plus, ce système est efficace en phase liquide (solution organique) et en phase solide (à l'air, détection de gaz).

A l'avenir, il serait intéressant de développer un système capable de fonctionner en solution aqueuse. Pour cela, nous pensons réaliser une électrode sur laquelle on dépose une monocouche du complexe (4). Cette électrode serait ensuite trempée dans une solution conductrice aqueuse à un potentiel établi vers 0,7 V vs Ag/AgCl c'est-à-dire dans le domaine de stabilité du complexe (4) sous la forme valence mixte. La présence d'une base de type amine ($pK_a > 7,5$) pourrait transformer le complexe (4) en « anilate » et de ce fait, un courant électrique, proportionnel à la quantité d'amine serait détecté à un potentiel proche de 0,5 V vs Ag/AgCl.

Les détecteurs d'amines sont utilisés dans des cas de Figure multiples et variés⁵. Par exemple, des taux d'ammoniac gaz sont mesurés dans l'haleine de patients pour diagnostiquer un dysfonctionnement du système de régulation d'urée dû à un problème rénal ou un ulcère causé par la bactérie *Helicobacter pylori* qui provoque une infection de l'estomac. Dans ce cas précis, la limite basse de détection est de 50 ppb (partie par milliards), les détecteurs doivent être sélectifs à l'ammoniac et le temps de réponse peut prendre plusieurs minutes. Des quantités d'ammoniac sont également mesurées à la sortie de pots d'échappement d'automobiles pour déterminer la qualité de l'air. Dans ce cas, les détecteurs d'ammoniac doivent posséder un temps de réponse très rapide (quelques secondes) et fonctionner à des températures élevées.

En conclusion, l'étude préliminaire que nous avons réalisée montre que le complexe (4) présente quelques caractéristiques intéressantes pour un détecteur d'amines :

- sensibilité
- spécificité
- réversibilité
- possibilités de détection optique ou ampérométrique quantitative
- rapidité de la réponse

La littérature actuelle, en particulier celle des brevets, révèle un besoin très important pour ces dispositifs, en particulier les détecteurs d'ammoniac, pour des applications dans de très nombreux domaines : l'environnement, les industries chimique et automobile et la santé. Naturellement, la grande diversité des applications se traduit par une diversité aussi grande des spécifications requises en termes de limite de détection, de spécificité de détection, de vitesse de réponse et de température d'opération ⁵. Le complexe (4) présente un certain nombre d'atouts dans ces domaines. Cependant, sa préparation ne permet pas d'envisager une utilisation. Par contre, le phénomène mis en jeu (déprotonation d'un ligand) paraît de nature à pouvoir donner lieu, avec des espèces plus simples (mononucléaires), à des dispositifs potentiellement intéressants.

Références :

- (1) Carson, E. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 828.
- (2) Chardon-Noblat, S.; Horner, O.; Chabut, B.; Avenier, F.; Debaecker, N.; Jones, P.; Pecaut, J.; Dubois, L.; Jeandey, C.; Oddou, J.-L.; Deronzier, A.; Latour, J.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1638.
- (3) Lambert, E.; Chabut, B.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Chottard, G.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; Laugier, J.; Bardet, M.; Latour, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9424.
- (4) Rohde, J. U.; Betley, T. A.; Jackson, T. A.; Saouma, C. T.; Peters, J. C.; Que, L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5720-5726.
- (5) Timmer, B.; Olthuis, W.; Van den Berg, A. *Sensors and Actuators B* **2005**, *107*, 666.

Chapitre III :

Conclusion générale sur l'étude de l'inversion de valence induite par une déprotonation

Chapitre III - conclusion générale sur l'étude de l'inversion de valence induite par une déprotonation

Nous avons synthétisé un complexe binucléaire de fer à valence mixte $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{L-Bn}(\text{NH}_2)](\text{mpdp})\}(\text{ClO}_4)_2$ (appelé 4) possédant un ligand aniline susceptible de se lier au métal.

D'après la structure cristallographique du complexe (4), la fonction aniline est liée à l'ion ferreux. En revanche, en solution, l'aniline pourrait être remplacée par le solvant, l'acétonitrile, ou par l'eau car elle est un mauvais ligand. Or, en solution, le complexe (4) évolue d'après les analyses spectroscopiques RMN et UV-visible. Par une étude physicochimique approfondie, nous suggérons que l'aniline reste coordonnée au métal que ce soit après solubilisation ou à des temps longs en solution. Comment expliquer les différences spectroscopiques enregistrées ? Nous proposons comme hypothèse, que l'évolution du complexe (4) réside en un changement conformationnel : une isomérisation de conformation (*cis* / *trans*) de l'azote de la fonction aniline lié à l'ion Fe^{II} par rapport à l'oxygène du pont phénoxo. Des études plus poussées sont nécessaires pour répondre à cette question.

L'aniline peut être déprotonée pour donner un anilate comme le montre l'exemple de Wieghardt¹ avec un complexe mononucléaire de fer. Le complexe (4) aniline subit une déprotonation en présence de base de la fonction aniline en anilate. Cette réaction est totalement réversible comme dans le cas de Wieghardt¹. L'étude spectroscopique du complexe résultant indique que les valences des fers sont inversées. Les analyses par spectroscopie Mössbauer, RMN, et par électrochimie montrent que l'azote de la fonction anilate est coordonné en position *trans* par rapport à l'oxygène du pont phénolate. Il est notamment détecté un fort éclatement quadrupolaire de l'ion ferrique qui constitue la signature de la coordination en *trans* d'un atome chargé par rapport au pont phénoxo pour les complexes de cette famille.

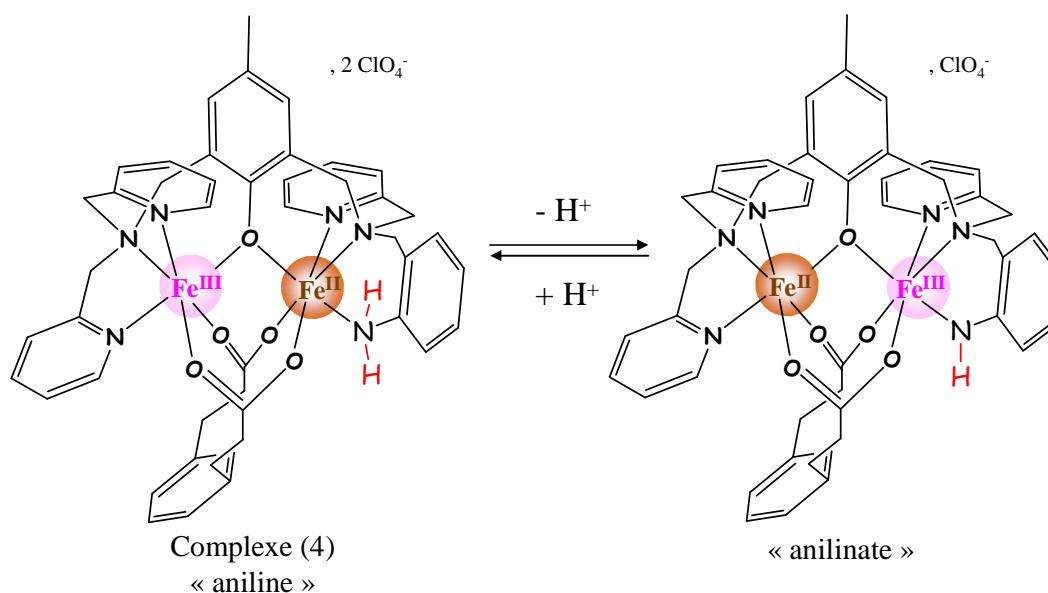


Figure 245 : réaction d'inversion de valence induite par la déprotonation du complexe (4) $\{Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH_2)](mpdp)\}(ClO_4)_2$ par 1,5 équivalent de Et_3N .

En conclusion, la réaction de déprotonation de la fonction aniline induit une inversion des valences du complexe (Figure 245).

A l'état solide, le complexe (4) est également capable de détecter des amines gazeuses de manière réversible. De plus, le système présente un réel avantage une fois activé en possédant un fort contraste de couleur entre la forme basique et la forme acide permettant de le suivre à l'œil nu. Il n'est cependant pas envisageable de l'utiliser comme détecteur d'amine du fait de la complexité de sa préparation. En revanche, le développement de complexes mononucléaires plus simples pourrait être une alternative intéressante.

Référence :

- (1) Schlager, O.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6456.

Partie expérimentale

I. Conditions générales

I.A. Appareillages utilisés

RMN : Les spectres RMN ^1H des composés organiques et des complexes ont été enregistrés sur une spectromètre à 200 MHz à transformée de Fourier Bruker, AC 200. Les spectres RMN ^1H 1D et 2D des ligands H-LBn(NHTs) et H-LBn(NHTs)₂ ont été enregistrés sur un Bruker, Avance 500.

UV-Visible : Les spectres UV-Visible ont été enregistrés sur un spectromètre Hewlett Packard HP 89090A, dans des cuves en quartz HELLMMA de 1 cm de trajet optique. Pour quelques expériences, nous avons eu recours à une pompe péristaltique.

ESI-MS : Les spectres de masse avec la méthode d'ionisation par électronébulisation (electrospray) ont été enregistrés sur un appareil LCQ Finnigan-Thermoquest à mode electrospray équipé d'un analyseur octapolaire et à trappe d'ions.

Diffraction des rayons X : Les structures obtenues par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker SMART, les structures étant résolues à l'aide du programme SHELXTL 5.1. Ces dernières ont été obtenues à l'aide de méthodes directes et affinées par moindre carré sur F_2 . La structure cristallographique du complexe (4) a été obtenue par diffraction des rayons X sur une ligne de lumière de l'ESRF à Grenoble. Nous avons collaboré avec Adeline Robin et Lilian Jacquamet du laboratoire IBS / LCCP.

Magnétisme : Les mesures de magnétisme sont effectuées avec un magnétomètre à SQUID de la société SHE, modèle VTS 905 ou un appareil Quantum Design modèle MPMS 5.

Stopped-flow : L'appareil utilisé est un mélangeur MP-400 Bio-Logic à quatre seringues d'injections. Les spectres UV-Visible sont enregistrés soit de façon monochromatique par l'utilisation d'une lampe Xénon Xe(Hg) soit sur une gamme spectrale de 400 à 700 ppm par une barrette de diode (diode array).

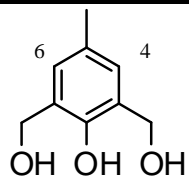
HPLC : L'appareil de chromatographie en phase liquide à haute performance utilisé est un appareil VWR La Prep qui fonctionne en mode préparatif et en mode analytique. Deux colonnes de silice phase inverse RP 18 (5 μm) sont utilisées. Nous utilisons comme éluant des mélanges de deux solvants A/B avec A= 100% H_2O + 0,1% TFA et B= 90% CH_3CN + 10% H_2O + 0,1% TFA.

I.B. Solvants et réactifs utilisés

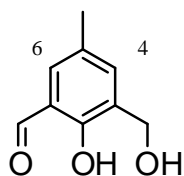
Les solvants de qualité RP Normapur sont utilisés de deux manières : (1) sans purification préalable. (2) distillés sous argon à la sorbonne (l'acétonitrile distillé sur pentoxyde de diphosphore, le dichlorométhane sur CaH_2 , l'éther et le tétrahydrofurane distillé sur Na, benzophénone.

Les réactifs utilisés comme les thioéthers (PhSMe, NO_2PhSMe ,...), la triéthylamine (Et_3N), le 2,4-di-*tert*-butylphénol et l'azobenzène sont des produits commerciaux.

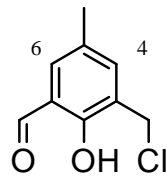
II. Synthèse des ligands :



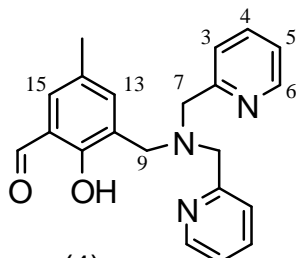
(1)



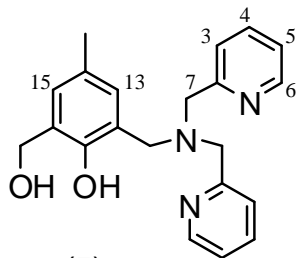
(2)



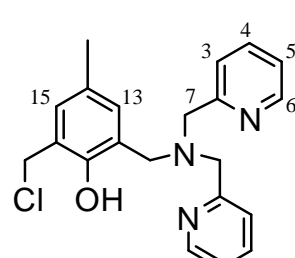
(3)



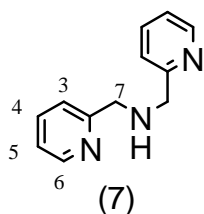
(4)



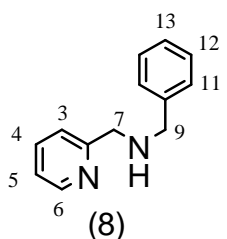
(5)



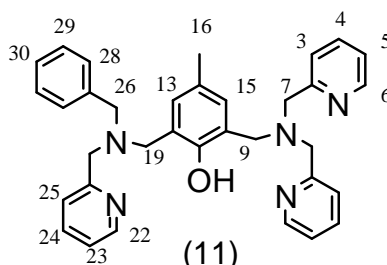
(6)



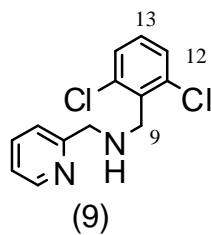
(7)



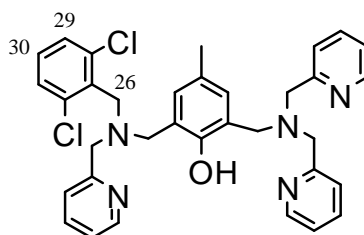
(8)



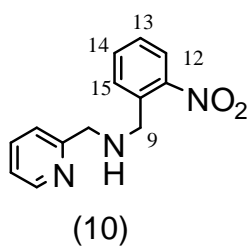
(11)



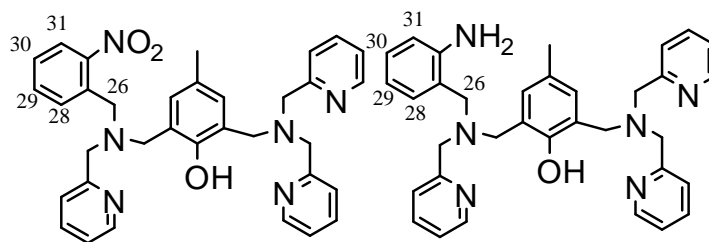
(9)



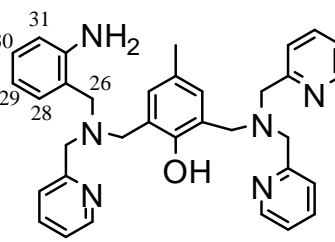
(12)



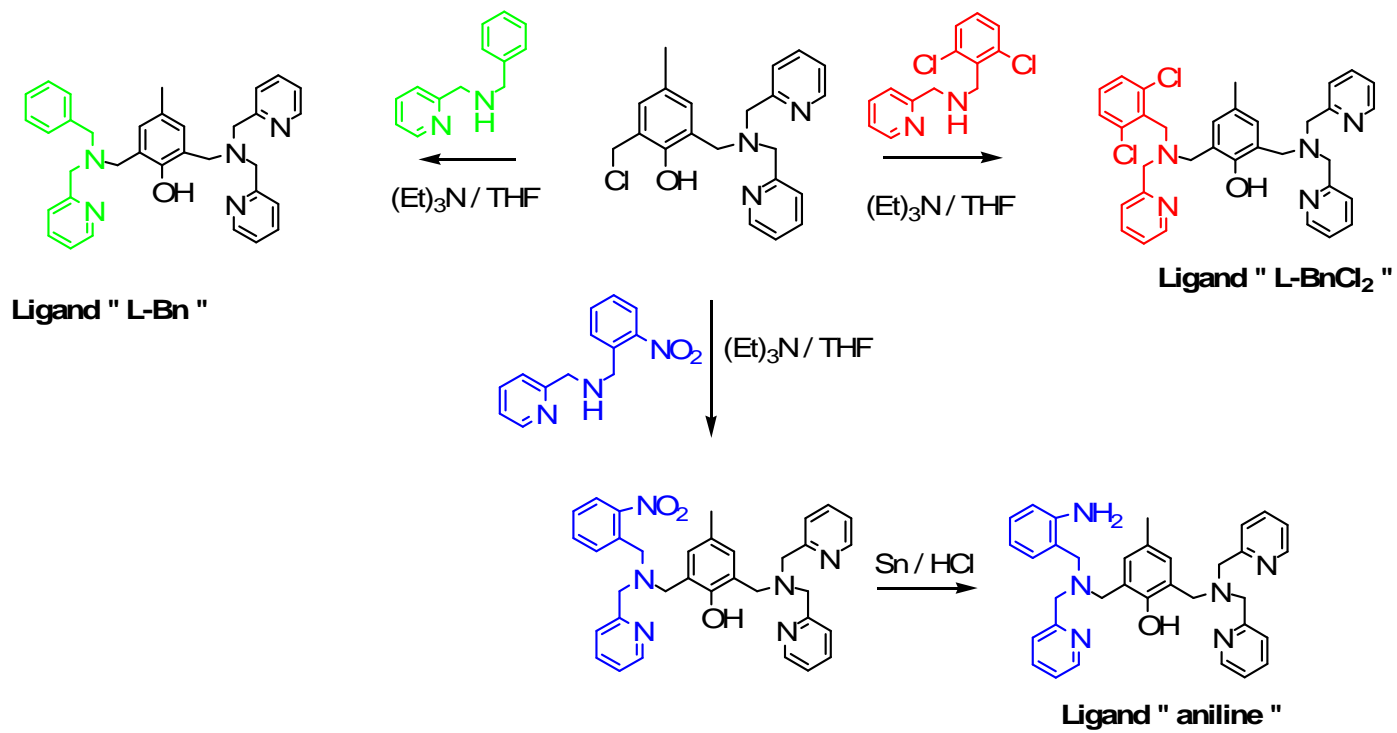
(10)



(13)



(14)



Synthèse du 2-hydroxyméthyl-6-carboxaldéhyde-p-crésol (2) :

15 g ($8,9 \cdot 10^{-2}$ mole) de 2,6-bis(hydroxyméthyl)-p-crésol ($M=168$ g/mole) et 19,5 g ($2,24 \cdot 10^{-1}$ mole) de MnO_2 (activé par un passage à l'étuve à $110^\circ C$ pendant 24 heures) sont agités dans 3 mL de toluène à température ambiante pendant 4 jours. Le mélange réactionnel est filtré sur 100 g de silice. Le produit est récupéré après élution avec un mélange dichlorométhane / méthanol 99 / 1. L'éluant est évaporé pour obtenir 9,3 g de produit brut qui est recristallisé dans le n-hexane (10 mL/g). 7,4 g de monoaldéhyde sous forme de fines aiguilles blanches sont, filtrés.

Rendement : 50%

CCM silice (éluant CH_2Cl_2 / MeOH : 9/1) : $R_f = 3$

RMN 1H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 2,33 (s, 3H, CH_3) ; 4,74 (d, 2H, CH_2-OH) ; 7,30 (s, 1H, CH-6) ; 7,40 (s, 1H, CH-4) ; 9,85 (s, 1H, $CH=O$) ; 11,18 (s, 2H, OH).

Synthèse du 2-chloroxyméthyl-6-carboxaldéhyde-p-crésol (3) :

6,5 g (0,039 mole) de monoaldéhyde (2) ($M=166$ g/mole) est dissous dans 10 mL de dichlorométhane, 7 mL (0,039 mole) de chlorure de thionyle en solution dans 10 mL de dichlorométhane est ajouté goutte à goutte. Après deux heures d'agitation, le solvant et le chlorure de thionyle sont évaporés sous vide pour donner 6,5 g de produit brut. Celui-ci est recristallisé dans l'hexane (10 mL / 1,5 g) afin d'obtenir 6,3 g de fines aiguilles blanches.

Rendement : 90%

CCM silice (éluant CH_2Cl_2 / MeOH : 9/1) : $R_f = 0,5$

RMN 1H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 2,33 (s, 3H, CH_3) ; 4,65 (d, 2H, CH_2-Cl) ; 7,32 (s, 1H, CH-6) ; 7,44 (s, 1H, CH-4) ; 9,84 (s, 1H, $CH=O$) ; 11,23 (s, 1H, OH).

Synthèse de la bis-(2-picoly)amine (BPA, 7) :

10 g (0,093 mole) de pyridine-2-carboxaldéhyde ($M=106$ g/mole) et 10 g (0,093 mole) de 2-picolyamine ($M=108$ g/mole) sont dissous dans 100 mL de méthanol. La solution est agitée deux heures, puis refroidie à $-50^\circ C$. 3,5 g (0,093 mole) de borohydrure de sodium ($M=37,8$ g/mole) sont ajoutés. Lorsque le milieu réactionnel atteint la température ambiante, le méthanol est évaporé sous vide (pompe à palettes). Le produit brut est repris dans le dichlorométhane et lavé avec une solution de chlorure d'ammonium saturée, puis le solvant évaporé. L'amine est chlorhydratée avec HCl concentré, puis recristallisée dans l'éthanol afin d'obtenir 17 g d'amine pure sous forme de chlorhydrate.

Rendement (en chlorhydrate) : 80%

RMN 1H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 3,94 (s, 4H, CH_2-7) ; 7,11 (ddd, 2H, CH-5) ; 7,32 (d, 2H, CH-3) ; 7,59 (dt, 2H, CH-4) ; 8,52 (ddd, 2H, CH-6).

Synthèse du 2-(N,N-bis(2-picoly)-aminométhyl)-6-carboxaldéhyde-p-crésol (BPA-aldéhyde, 4) :

5,2 g ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole) de BPA (préalablement déchlorhydratée) ($M=199$ g/mole), 5,6 g ($2,99 \cdot 10^{-2}$ mole) de chlorure (3) ($M=184$ g/mole) et 13,4 mL (10^{-1} mole) de triéthylamine ($M=101$ g/mole) sont mis en solution dans 150 mL de THF. Un précipité de chlorhydrate de triéthylamine apparaît instantanément et la solution devient jaune citron. L'agitation est

Partie expérimentale

maintenue pendant une nuit à température ambiante. Le précipité est filtré, et le solvant évaporé afin d'obtenir 11 g de produit brut. L'excès de chlorure introduit est éliminé en acidifiant le brut par une solution aqueuse d'HCL à 37 %. Le BPA-aldéhyde sous forme de chlorhydrate reste en phase aqueuse, tandis que le chlorure en excès est extrait au dichlorométhane. La solution est neutralisée par du carbonate de sodium et extraite au dichlorométhane, séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé pour obtenir 8 g de produit sous forme d'une huile verte qui cristallise lentement.

Rendement : 96 %

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 2,17 (s, 3H, CH₃) ; 3,70 (s, 2H, CH₂-9) ; 3,80 (s, 4H, CH-7) ; 7,08 (t, 2H, CH-5) ; 7,12 et 7,35 (2d, 2H, CH-13 et CH-15) ; 7,91 (d, 2H, CH-3) ; 7,55 (dt, 2H, CH-4) ; 8,47 (dd, 2H, CH-6) ; 10,36 (s, 1H, CH=O).

Synthèse du 2-(N,N-bis(2-picoly)-aminométhyl)-6- hydroxyméthyl-p-crésol (BPA-alcool, 5) :

1,2 g (0,032 mole) de borohydrure de sodium (M=37,8 g/mole) sont ajoutés lentement à une solution de 4 g (1,15.10⁻² mole) de BPA-aldéhyde (4) (M=347 g/mole) dans 30 mL de méthanol. Après 15 minutes d'agitation, le mélange est chauffé à reflux durant 30 minutes. Le méthanol est évaporé sous vide après refroidissement de la solution. L'huile obtenue est dissoute dans le dichlorométhane et lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après séchage et évaporation du solvant, 4 g de produit sont obtenus.

Rendement voisin de 100 %.

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 2,21 (s, 3H, CH₃) ; 3,74 (s, 2H, CH₂-9) ; 3,85 (s, 4H, CH-7) ; 4,71 (s, 2H, CH₂-OH) ; 6,81 et 6,93 (2d, 2H, CH-13 et CH-15) ; 7,16 (td, 2H, CH-5) ; 7,30 (d, 2H, CH-3) ; 7,62 (dt, 2H, CH-4) ; 8,55 (dd, 2H, CH-6) ; 10,70 (s, 1H, OH).

Synthèse du 2-(N,N-bis(2-picoly)-aminométhyl)-6- chlorométhyl-p-crésol (BPA-Cl, 6) :

Sous une atmosphère d'argon, 1g (2,87.10⁻³ mole) de BPA-alcool (5) (M=49 g/mole) est dissous dans un minimum de chlorure de thionyle. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 heures, puis le chlorure de thionyle est éliminé par distillation sous vide à 30-40°C. Le produit est repris dans du dichlorométhane, précipité dans l'hexane et les solvants sont évaporés (répéter plusieurs fois cette opération afin d'éliminer les traces de chlorure de thionyle). Conserver le produit huileux obtenu sous argon au congélateur (-20°C).

Rendement voisin de 100 %.

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 2,11 (s, 3H, CH₃) ; 3,76 (s, 2H, CH₂-Cl) ; 4,44 (s, 4H, CH-7) ; 4,53 (s, 2H, CH₂-9) ; 6,83 et 6,94 (2d, 2H, CH-13 et CH-15) ; 7,91 (dt, 2H, CH-5) ; 8,02 (d, 2H, CH-3) ; 8,48 (dt, 2H, CH-4) ; 8,80 (dd, 2H, CH-6).

Synthèse de la N-benzyl-N-picolyamine (8) :

5,41 g (0,050 mole) de picolyamine (M=108 g/mole) sont dissous dans 150 mL de méthanol, puis l'on verse goutte à goutte 5,3 g (0,050 mole) de benzaldéhyde (M=106 g/mole). La solution jaune obtenue est agitée pendant 2 heures à température ambiante, puis l'on ajoute 2,5 g (0,066 mole) de borohydrure de sodium (M=37,8 g/mole). La solution est alors agitée 1 heure supplémentaire, puis le réducteur en excès est détruit par l'addition de 5 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Au cours de cette hydrolyse un violent

Partie expérimentale

dégagement gazeux est susceptible de se produire. Après 30 minutes d'agitation, le solvant est évaporé et le produit brut obtenu est chlorhydraté avec HCl concentré. Le chlorhydrate est ensuite recristallisé dans le minimum d'éthanol, et l'on obtient 7,76 g de cristaux blancs ayant l'aspect de sucre en poudre.

Rendement voisin de 70 %.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm) : 3,60 (s, 2H, CH_2 -9) ; 3,69 (s, 2H, CH_2 -7) ; 7,10 (dd, 1H, CH-5) ; 7,25 (m, 6H, CH-3 et CH-phényl) ; 7,58 (td, 1H, CH-4) ; 8,50 (ddd, 1H, CH-6).

Synthèse de la N-(2,6-dichloro)benzyl-N-picolylamine (9) :

3,24 g ($1,85 \cdot 10^{-2}$ mole) de 2,6-dichlorobenzaldéhyde sont mis en solution dans 60 mL de méthanol, puis on ajoute goutte à goutte 2 g ($1,85 \cdot 10^{-2}$ mole) de picolylamine dissous dans 10 mL du même solvant. Au bout de 2 heures d'agitation, on ajoute lentement à 0,7 g ($1,85 \cdot 10^{-2}$ mole) de NaBH_4 et on maintient l'agitation pendant une heure. Le solvant est évaporé et l'huile obtenue est dissoute dans le dichlorométhane. La solution est lavée par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl et séchée sur Na_2SO_4 puis le dichlorométhane est évaporé pour obtenir une huile. Le produit est alors chlorhydraté avec HCl concentré puis recristallisé dans l'éthanol.

Rendement : 70 %.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm) : 3,92 (s, 2H, CH_2 -7) ; 4,12 (s, 2H, CH_2 -9) ; 7,17 (m, 4H, CH-5 et CH-phényl) ; 7,34 (d, 1H, CH-3) ; 7,59 (td, 1H, CH-4) ; 8,49 (ddd, 1H, CH-6).

Synthèse de la N-(2-nitro)benzyl-N-picolylamine (10) :

756 mg ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de 2-nitrobenzaldéhyde sont mis en solution dans 10 mL de méthanol, puis on ajoute goutte à goutte 541 mg ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de picolylamine dissous dans 5 mL du même solvant. Au bout de 5 heures d'agitation, on ajoute lentement à 0,25 g ($6,6 \cdot 10^{-3}$ mole) de NaBH_4 et on maintient l'agitation pendant 10 heures. Le solvant est évaporé et l'huile obtenue est dissoute dans le dichlorométhane. La solution est lavée par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl et séchée sur Na_2SO_4 puis le dichlorométhane est évaporé pour obtenir une huile.

Rendement : 94 % huile orange.

RMN ^1H (CD_3CN), δ (ppm) : 4,01 (s, 2H, CH_2 -7) ; 4,19 (s, 2H, CH_2 -9) ; 7,17 à (protons aromatiques).

Synthèse de ligand 2-(bis(2-picolyl)-aminométhyl)-6-(N-benzylméthyl-N-(2-picolyl)-aminométhyl-p-crésol. (HL-Bn, 11) :

1,95 g (5,3 mmole) de BPA-chlorure ($M=367,5$ g/mole), 1 g (5,1 mmole) de N-benzyl N-picolylamine ($M=198$ g/mole) et 3,7 mL de triéthylamine ($M=101$ g/mole) sont mis en solution dans 60 mL de THF et 20 mL de MeOH. On maintient l'agitation pendant 24 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée et le solvant évaporé. L'huile obtenue est dissoute dans le dichlorométhane, précipitée dans l'hexane puis les solvants sont évaporés. Cette dernière opération servant à éliminer le chlorure de thionyle est répétée 3 fois. L'huile obtenue est de nouveau dissoute dans du dichlorométhane et la solution est lavée par une solution tampon pH 7 puis séchée sur Na_2SO_4 . Le ligand pur est obtenu sous forme d'une huile marron.

Rendement : 78 %

Spectrométrie de masse : (+ESI-MS) : m/z [M+H]⁺ : 530

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 2,23 (s, 3H, CH₃) ; 3,66 (s, 2H, CH₂-26) ; 3,72 (s, 2H, CH-9) ; 3,74 (s, 2H, CH₂-17) ; 3,77 (s, 2H, CH₂-19) ; 3,84 (s, 4H, CH₂-7) ; 6,95 (s, 1H, CH-13) ; 7,01 (s, 1H, CH-15) ; 7,05-7,5 (m, 6H, CH-3, CH-5, CH-23, CH-25) ; 7,57 (td, 2H, CH-4) ; 7,61 (td, 1H, CH-24) ; 8,5 (ddd, 3H, CH-6 et CH-22).

Synthèse de ligand 2-(bis(2-picolyl)-aminométhyl)-6-(N-2,6-dichlorobenzylméthyl-N-(2-picolyl)-aminométhyl-p-crésol. (HL-BnCl₂, 12) :

La synthèse est la même que pour le ligand HL-Bn, mais nous utilisons l'amine N-(2,6-dichloro)benzyl-N-picolylamine à la place de l'amine N-benzyl-N-picolylamine.

Rendement : 70 %

Spectrométrie de masse : (+ESI-MS) : m/z [M+H]⁺ : 598

RMN ¹H (CD₃OD), δ (ppm) : 2,19 (s, 3H, CH₃) ; 3,97 (s, 2H, CH₂-26) ; 3,72 (s, 2H, CH-9) ; 3,75 (s, 2H, CH₂-17) ; 3,81 (s, 2H, CH₂-19) ; 3,84 (s, 4H, CH₂-7) ; 6,90 (s, 1H, CH-13) ; 6,98 (s, 1H, CH-15) ; 7,0-7,3 (m, 3H, CH-5, CH-23) ; 7,42 (d, 1H, CH-25) ; 7,52 (d, 1H, CH-3) ; 7,54 (td, 2H, CH-4) ; 7,57 (td, 1H, CH-24) ; 8,45 (ddd, 1H, CH-22) ; 8,48 (ddd, 2H, CH-6).

Synthèse de ligand 2-(bis(2-picolyl)-aminométhyl)-6-(N-(2-nitro)benzyl-N-(2-picolyl)-aminométhyl-p-crésol. (HL-BnNO₂, 13) :

0,43 g (1,18 mmole) de BPA-chlorure (M=367,5 g/mole), 0,277 g (1,14 mmole) de N-(2-nitro)benzyl-N-picolylamine (M=243 g/mole) et 0,80 mL de triéthylamine (5,75 mmole, M=101 g/mole d=0,726) sont mis en solution dans 15 mL de THF. On maintient l'agitation pendant 24 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée et le solvant évaporé. L'huile obtenue est dissoute dans le dichlorométhane, précipitée dans l'hexane puis les solvants sont évaporés. Cette dernière opération servant à éliminer le chlorure de thionyle est répétée 3 fois. L'huile obtenue est de nouveau dissoute dans du dichlorométhane et la solution est lavée par une solution tampon pH 7 puis séchée sur Na₂SO₄. Le ligand pur est obtenu sous forme d'une huile marron.

Rendement : 70%

RMN ¹H (CD₃CN), δ (ppm) : 2,23 (s, 3H, CH₃) ; 4,00 (s, 2H, CH₂-26) ; 3,74 (s, 2H, CH₂-9) ; 3,89 (s, 2H, CH₂-17) ; 3,76 (s, 2H, CH₂-19) ; 3,82 (s, 4H, CH₂-7) ; 6,87 (dd, 1H, CH-28) ; 6,90 (s, 1H, CH-13) ; 6,98 (s, 1H, CH-15) ; 7,0-7,2 (m, 3H, CH-5, CH-23) ; 7,58 (d, 1H, CH-25) ; 7,7 (d, 1H, CH-3) ; 7,7 (td, 2H, CH-4) ; 7,83 (td, 1H, CH-24) ; 8,44 (ddd, 1H, CH-22) ; 8,52 (ddd, 2H, CH-6).

Synthèse de ligand 2-(bis(2-picolyl)-aminométhyl)-6-(N-(2-amino)benzyl-N-(2-picolyl)-aminométhyl-p-crésol. (HL-BnNH₂, 14) :

318 mg (0,55 mmole) de HL-BnNO₂ sont dissous dans 18 mL de méthanol donnant une solution orange vif. 6,8 mL (soit environ 80 mmole) d'acide chlorhydrique est alors ajouté. 100 mg (0,8 mmole) d'étain (sous forme de poudre) est ajouté par petites fractions sous une agitation soutenue. La solution devient de couleur orange clair. Le mélange est agité pendant une heure. L'acide chlorhydrique en excès est ensuite neutralisé par ajout de NH₄OH jusqu'à ce que le pH de la solution soit de 7. Un précipité dense de couleur blanche est éliminé par

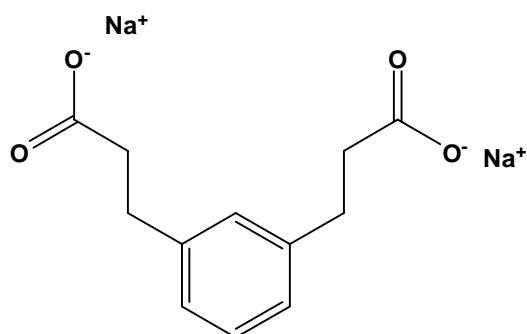
Partie expérimentale

filtration sur verre fritté porosité 3. La solution de couleur jaune obtenue est évaporée à sec. Elle est ensuite reprise dans 20 mL de chloroforme. Un précipité blanc se forme à nouveau. Ce dernier est éliminé par filtration. Cette manipulation est répétée deux fois. Le produit obtenu est séché sur Na_2SO_4 puis évaporé à sec. Une huile orange est obtenue.

Rendement : 90%

RMN ^1H (CD_3OD), δ (ppm) : 2,24 (s, 3H, CH_3) ; 3,95 (s, 2H, CH_2 -26) ; 4,01 (s, 2H, CH_2 -9) ; 4,04 (s, 2H, CH_2 -17) ; 3,95 (s, 2H, CH_2 -19) ; 4,12 (s, 4H, CH_2 -7) ; 6,65 (dd, 1H, CH-28) ; 6,68 (s, 1H, CH-13) ; 6,70 (s, 1H, CH-15) ; 7,0-7,2 (m, 3H, CH-5, CH-23) ; 7,4 (d, 1H, CH-25) ; 7,69 (d, 1H, CH-3) ; 7,7 (td, 2H, CH-4) ; 7,76 (td, 1H, CH-24) ; 8,54 (ddd, 1H, CH-22) ; 8,57 (ddd, 2H, CH-6).

Synthèse du 1,3-benzène dipropionate de sodium (Na_2mpdp) :



Première étape : 10 g ($7,46 \cdot 10^{-2}$ mole) d'isophtaldéhyde et 34 g (4,4 équivalents) d'acide malonique sont dissous dans 100 mL de pyridine et 0,3 mL de pipéridine. Le mélange, exothermique, prend une couleur jaunâtre. La solution est chauffée, et après trente minutes environ, il se produit un fort dégagement de CO_2 et la solution devient limpide. Le dégagement gazeux cesse au bout de deux heures. La solution est alors portée à ébullition pendant cinq minutes. Le mélange est refroidi, puis 150 mL d'acide chlorhydrique concentré sont additionnés. Un précipité blanc très hygroscopique apparaît. Il est filtré (difficilement) sur fritté de porosité 2, puis recristallisé dans 30 mL d'acide acétique.

Rendement : 68 %

RMN ^1H (CD_3OD), δ (ppm) : 7,42 (t, 1H, CH-5) ; 7,52 (d, 2H, CH-7) ; 7,60 (dd, 2H, CH-4 et CH-6) ; 7,66 (d, 2H, CH-1 et CH-3) ; 7,78 (s, 1H, CH-2).

Deuxième étape : Le diacide obtenu précédemment (11 g : $5,04 \cdot 10^{-2}$ mole) est solubilisé dans une solution aqueuse de soude (4,1 g dans 150 mL d'eau) et 500 mg de Pd/C sont additionnés. L'hydrogénation est réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique. Le volume d'hydrogène consommé est de 1,2 L en trois jours. Le Pd/C est filtré, et le solide est lavé à l'eau. Après addition d'acide chlorhydrique concentré, un précipité blanc épais apparaît. 20 mL d'acide acétique sont ajoutés, puis le mélange est porté à 80°C . Après retour à température ambiante, le précipité est filtré sur büchner, séché sous vide puis à l'air. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans 200 mL d'acétate d'éthyle.

Rendement : 50 %

RMN ^1H (CD_3OD), δ (ppm) : 2,58 (t, 4H, CH_2 -7 et CH_2 -7') ; 2,87 (t, 4H, CH_2 -8 et CH_2 -8') ; 7,05 (d, 2H, CH-4 et CH-6) ; 7,08 (s, 1H, CH-2) ; 7,17 (t, 1H, CH-5).

Troisième étape : le diacide est ensuite dissous dans du méthanol et on ajoute deux équivalents de soude pour former le sel de sodium correspondant. La solution est évaporée et on récupère le Na₂mpdp sous la forme d'une poudre blanche.

III. Synthèse des complexes

III.A. Synthèse du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-Bn)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂

150 mg de ligand H-LBn (0,28 mmole) et 76 mg de Na₂mpdp (0,28 mmole) sont mis en solution sous atmosphère inerte dans 5 mL de méthanol préalablement dégazé sous argon. Puis 250 mg (0,69 mmole soit 2,5 eq) de Fe(ClO₄)₂ hydraté, en solution dans 15 mL de méthanol préalablement dégazé, sont ajoutés goutte à goutte toujours sous atmosphère inerte. La solution devenue marron est agitée trente minutes sous argon. Elle est ensuite exposée à l'air sous agitation pendant trente minutes. La solution passe d'une couleur marron à une couleur bleue très foncée lors de l'exposition à l'air, ce qui correspond à l'oxydation de l'état bis-Fe^{II} à l'état Fe^{III}Fe^{II}. Le complexe ainsi formé est filtré par gravité sur coton dans une pipette pasteur avant d'être placé à 4°C pendant deux jours pour obtenir des cristaux bleus très foncés. Les cristaux sont filtrés sur verre fritté et le filtrat est partiellement évaporé avant d'être remis à cristalliser.

Rendement : 70 % après deux cristallisations successives.

Analyse élémentaire : [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(H₂O)(mpdp)](BPh₄)₂·2(H₂O)

C (cal. 72,69 ; exp. 72,9) ; H (cal. 5,97 ; exp. 5,9) ; N (cal. 4,51 ; exp. 4,44) ; Fe (cal. 7,19 ; exp. 6,9)

Spectrométrie de masse : (+ESI-MS) : m/z : 430 pour [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(mpdp)]²⁺ et m/z : 959 pour [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(mpdp)(ClO₄)]⁺.

III.B. Synthèse du complexe [Fe^{III}Fe^{II}(L-BnCl₂)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂

Sa synthèse est identique à celle du complexe [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂.

Rendement : 80 % après deux cristallisations successives.

Analyse élémentaire : [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(H₂O)(mpdp)](BPh₄)₂·2(H₂O)

C (cal. 80,38 ; exp. 80,5) ; H (cal. 4,26 ; exp. 4,3) ; N (cal. 5,91 ; exp. 5,7) ; Fe (cal. 9,45 ; exp. 9,5)

Spectrométrie de masse : ((-)ESI-MS) : m/z : 1225 pour [Fe^{II}Fe^{III}-(L-BnCl₂)(mpdp)(ClO₄)₃]⁻.

III.D. Synthèse du complexe {Fe^{III}Fe^{II}[L-Bn(NH₂)](CH₃OH)(mpdp)}(ClO₄)₂

Sa synthèse est différente des deux autres. Après obtention du complexe bis-Fe^{II} sous argon, le complexe est oxydé avec de l'oxygène de bouteille. Le complexe à valence mixte obtenu est alors concentré au rotavapor puis stocké au 4°C. Celui-ci précipite lentement après une semaine. Le complexe est récupéré par filtration sur verre fritté de porosité 3 et lavé avec 10 mL EtO₂. Enfin, le complexe est séché à la pompe à palettes et stocké sous vide.

Rendement : 40 %

Cristaux de couleur marron

IV. Synthèse des complexes enrichi à 100% en ^{57}Fe

Le protocole expérimental est le même pour chaque complexe synthétisé.

Synthèse de la solution de perchlorate ferreux à partir de fer métallique :

Dans un pilulier de 3 mL, 16 mg de ^{57}Fe métallique en fine poudre sont mis en présence de 900 μL d'acétonitrile commercial avec un barreau magnétique. Cette solution est dégazée sous un flux d'argon et stockée sous pression d'Ar. Une solution d'acide perchlorique est également dégazée dans un pilulier (attention de ne pas utiliser de seringue en métal pour dégazer, pipette en verre ou capillaire en téflon). 120 μL d'acide perchlorique sont ajoutés à la solution d'acétonitrile avec le fer. Immédiatement un dégagement gazeux se produit autour des particules métalliques. La solution est alors chauffée à 60°C sous agitation pendant 1 heure dans un bain d'huile. Après une heure, la solution est agitée à température ambiante jusqu'à ce que la totalité du fer soit entièrement solubilisée (de 5 heures à 10 heures). Si un résidu de fer métallique persiste, il faut additionner une quantité supplémentaire d'acide perchlorique. Il est important de vérifier le volume d'acétonitrile car celui-ci peut s'évaporer, auquel cas la réaction ne se fait plus (en cas d'évaporation, rajouter l'acétonitrile dégazé jusqu'à obtention du même volume). Une fois la solution de perchlorate ferreux obtenue, il est nécessaire de neutraliser l'acide en excès. La solution est amenée à pH 5 par additions successives de triéthylamine dégazée (120 μL de triéthylamine au final). Un changement de couleur est détecté. La solution passe du vert au marron (attention de ne pas additionner trop de base auquel cas un précipité important est obtenu).

Synthèse des complexes :

La solution de perchlorate ferreux préparée dans l'acétonitrile est additionnée à la solution de ligand et du dicarboxylate dans le méthanol sous argon. Le reste du protocole expérimental est identique à celui des autres complexes.

V. Synthèse des donneurs d'amine et d'oxygène

Attention, la synthèse de ces produits peut conduire à la formation de produits secondaires explosifs. Il est donc important de travailler avec de faibles quantités de produit, notamment lors des deux dernières étapes.

V.A. Synthèse du 2-(*tert*-butylsulfonyl) iodobenzène (ArIO)

V.A.1. Synthèse de la *tertio*-butylphénylsulfone (Ar)

11 g de thiophénol (0,1 mole) et 3 g d'amberlyst H15 dans 10 mL d'éther éthylique sont refroidis à -77°C dans un bain d'acétate d'éthyle et d'azote liquide. 14 g d'isobutène (0,25 mole) sont alors ajoutés au bullage (l'isobutène de point de fusion -6°C se condense au contact de la solution). Lorsque l'addition est terminée, on laisse la réaction revenir à température ambiante en maintenant l'agitation pendant 72 heures. La suspension obtenue est filtrée et le produit est distillé sous pression réduite (température de distillation 82°C sous une pression de 10 mm de Hg) pour obtenir 13,28 g de *tertio*-butylphénylsulfure pur.

Rendement : 84 %

20,8 g (120 mmole) de perborate de sodium *tétra*-hydraté sont ajoutés à 5 g (30 mmole) de *tertio*-butylphénylsulfure en solution dans 60 mL d'acide acétique. Cette solution est alors agitée pendant 3 heures à 50°C, puis refroidie et ajoutée à 500 mL d'eau distillée avant d'être extraite au dichlorométhane. La solution de dichlorométhane est ensuite rincée par une solution de NaHCO₃ saturée puis par de l'eau distillée avant d'être séchée sur sulfate de sodium. L'évaporation du solvant donne un solide blanc qui est recristallisé dans l'hexane pour aboutir à 4,65 g de cristaux blancs.

Rendement : 78 %

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 1,21 (s, 9H) ; 6,8-6,9 (m, 3H) ; 7,50-7,56 (m, 2H)

V.A.2. Synthèse du 2-(*tert*-butylsulfonyl)iodobenzène (ArI)

A 4,3 g (21,7 mmole) de *tertio*-butylphénylsulfone en solution dans 50 mL de THF anhydre distillé refroidi à -78°C, on ajoute, à la seringue, 19mL de butyllithium (1,6 mole/L dans l'hexane) en 20 minutes. La solution est agitée pendant 40 minutes à froid, puis on ajoute 8,6 g (33,8 mmole) de I₂ en solution dans 30 mL de THF anhydre. La solution est de nouveau agitée vigoureusement tout en laissant remonter la température jusqu'à 0°C. L'excès d'iode est ensuite détruit par Na₂SO₃. On récupère la phase organique, et la phase aqueuse est extraite à l'éther éthylique. Les deux phases organiques sont recombinaées, séchées sur sulfate de sodium puis évaporées. Le solide blanc obtenu est alors recristallisé dans l'hexane pour donner 2,7 g de cristaux blancs.

Rendement : 40 %

Point de fusion : 138°C

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 1,42 (s, 9H) ; 7,23 (m, 1H) ; 7,54 (t, 1H), 8,09 (m, 1H), 8,17 (d,1H)

V.A.3. Synthèse du 2-(*tert*-butylsulfonyl)diacétoxy-iodobenzène ArI(OAc)₂

Pour cette synthèse, j'utilise un ballon de 50 mL avec un petit rodage. 1,3 mL de peroxyde d'hydrogène est ajouté à 7,2 mL d'anhydride acétique à 0°C (bain de glace, agitation pendant 2 minutes). Le ballon est alors fermé par un bouchon à jupe rabattable (RJB). Le mélange est ensuite chauffé à température ambiante pendant 5 min puis à 50°C pendant 4 heures. 1,00 g (3,09 mmole) de 2(*tert*-butylsulfonyl)iodobenzène est ajouté à température ambiante. Cette solution est agitée pendant 24 heures à une température de 27°C avec une plaque chauffante thermostatée. Il est important de maintenir fermé le ballon avec le RJB pendant les 24 heures de chauffage. Ensuite, le solvant est évaporé à la pompe à palettes à température ambiante jusqu'à obtenir un solide blanc que l'on peut utiliser directement pour la suite de la synthèse.

Cette expérience est très capricieuse. Il est nécessaire de trouver les bonnes proportions de réactifs et la température adéquate pour que la réaction se fasse. Il est préférable d'utiliser toujours la même solution d'anhydride acétique car celle-ci peut évoluer dans le temps. Si ArI est obtenu en fin d'expérience, il faut augmenter la dose d'anhydride acétique et de H₂O₂. Au contraire si le produit ArIO₂ se forme (produit explosif avec une source de chaleur), il faut diminuer la quantité de peroxyde d'hydrogène et contrôler la température de réaction (27°C précis).

Rendement : 50%

Point de fusion : 141°C

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 1,45 (s, 9H) ; 1,96 (s, 6H) ; 7,66-7,73 (m, 1H) ; 7,82-7,90 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,58 (d, 1H)

V.A.4. Synthèse du 2-(*tert*-butylsulfonyl)iodosylbenzène (ArIO)

Au solide obtenu lors de la synthèse du diacétate est ajoutée, goutte à goutte et sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse de soude 3 N jusqu'à obtenir un pH supérieur à 7. Le solide jaune obtenu est filtré sur un verre fritté de porosité 4, puis rincé trois fois à l'eau, à l'acétonitrile et à l'éther éthylique avant d'être séché sous vide.

Rendement : 95 %, mais il dépend beaucoup du nombre de rinçages à l'acétonitrile dans lequel le produit est faiblement soluble.

Point de fusion : 128°C

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 1,40 (s, 9H) ; 7,62-7,69 (m, 1H) ; 7,84-7,92 (m, 2H), 8,06-8,12 (m, 1H)

V.B. Synthèse du 2-(*tert*-butylsulfonyl)(*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArI=NTs)

692 mg (4,05 mmole) de *para*-toluène sulfonamide et 900 mg (16 mmole) de potasse en solution dans 20 mL de méthanol et préalablement refroidis à 0°C, sont ajoutés à 1,79 g de 2-(*tert*-butylsulfonyl)diacétoxy-iodobenzène (4,05 mmole) ou du mélange obtenu suite à la synthèse du diacétate (i.e diacétate + impureté même s'il n'y a que 50 % de diacétate). Une suspension jaune pâle se forme instantanément qui est ensuite agitée pendant trente minutes. De la glace pilée est ajoutée au mélange et un solide jaune pâle se forme. Attention, il ne faut pas laisser le précipité en solution trop longtemps (10 minutes max.). Ce précipité est filtré sur verre fritté de porosité 4 avant d'être rincé à l'eau (5 mL), au méthanol (5 mL) et à l'éther éthylique (5 mL) puis séché sous vide.

Rendement : 45 %.

Point de fusion : 148°C

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 1,45 (s, 9H) ; 2,39 (s, 3H) ; 7,23 (d, 2H) ; 7,66-7,75 (m, 1H) ; 7,78-7,93 (m, 4H), 8,35 (d, 1H)

V.C. Synthèse du *para*-toluène-sulfonylimino-iodobenzène (PhI=NTs)

3,2 g (10 mmole) de diacétate de iodobenzène, 1,71 g (10 mmole) de *para*-toluène sulfonamide et 1,4 g de potasse (2,5 équivalents) sont placés dans 40 mL de méthanol à 0°C et laissés sous agitation 30 minutes. Le mélange est ensuite agité trois heures à température ambiante, puis la solution est laissée à 4°C pendant trois jours pour obtenir un précipité jaune qui est filtré sur verre fritté de porosité 4 et séché sous vide.

Rendement : 60 %.

Point de fusion : 116°C

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 2,51 (s, 3H) ; 7,44 (d, 2H) ; 7,66 (m, 3H) ; 7,86 (d, 2H), 8,12 (m, 2H)

VI. Synthèse de la diphenylhydrazine (hydrogénation de l'azobenzène)

3 g (16,5 mmole, M= 182 g/mole) d'azobenzène sont dissous dans 200 mL de méthanol commercial dégazé à l'argon. 300 mg de Pd/C sont rajoutés à la solution. La solution orange intense est ensuite agitée pendant 5 heures sous une atmosphère de 1 bar de H₂ à température ambiante. Après l'hydrogénation, la solution incolore est centrifugée à 4000 tr/min pendant 15 min. Le liquide surnageant est récupéré ce qui permet l'élimination du Pd/C. La solution est évaporée à sec.

Rendement : 100%

RMN ¹H :

VII. Synthèse du complexe {Fe^{II}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂

28 mg d'ArINTs (1,5 équivalents) en solution dans un 10 mL d'acétonitrile sont ajoutés à une solution à 0,4 mmole/L de complexe [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂ dans l'acétonitrile (44 mg , M= 1090 g/mole dans 100 mL) en présence de 3,7 mg de diphenylhydrazine (M=184 g/mole, soit 0,5 équivalent). Après 2h d'agitation, la solution est évaporée aux trois quarts et le complexe est précipité par addition d'éther éthylique. Le solide est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 3, rincé au diéthyl-éther et séché sous vide. La caractérisation du produit est décrite dans la partie étude mécanistique.

VIII. Expériences de décomplexation des complexes mono- et bis-aminé (obtention des ligands mono- et bis-aminé)

Première partie : synthèse classique (réalisée 6 fois)

28 mg d'ArINTs (1,5 équivalents) en solution dans un minimum d'acétonitrile (3 mL) sont ajoutés rapidement à une solution à 0,4 mmole/L de complexe [Fe^{II}Fe^{III}-(L-Bn)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂ dans l'acétonitrile sous forte agitation (40 mg, M=1090g/mole dans 100 mL). Après 4h d'agitation, la solution est évaporée aux trois quarts et le complexe est précipité par addition d'éther éthylique. Le solide est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 3, rincé au diéthyl-éther et séché sous vide. L'analyse par spectroscopie RMN du mélange montre la présence de deux complexes dont le complexe bis aminé à hauteur de 30 à 40 % suivant les expériences.

Rendement : 40 % de bis-aminé 60% de mono-aminé.

Rendement global : 100%

Masse = 50 mg

Contrôle RMN de la solution (CD₃CN)

Deuxième partie : décomplexation (réalisé 2 fois)

Les complexes obtenus de trois expériences précédentes (150 mg) sont repris dans 20 mL d'acétonitrile et ajoutés à une solution de potasse KOH concentrée (100 mL). Ce mélange est agité vigoureusement pendant 4 heures. La solution passe rapidement du bleu foncé au marron clair et un dépôt rougeâtre se forme. La solution est centrifugée pendant 15 minutes à 4000 tr/min. Le surnageant est récupéré et lavé trois fois avec 50 mL de dichlorométhane pour extraire les ligands. Les phases organiques sont récoltées, additionnées et concentrées aux ¾ quarts au rotavapor. La solution est alors filtrée sur une colonne de silice (RP18- 3cm

Partie expérimentale

hauteur/2 cm diamètre) pour enlever des impuretés. L'élution se fait avec de l'acétonitrile. La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄ puis évaporée à sec au rotavapor.

Masse récupéré : 100 mg par expérience
Contrôle RMN de la solution (CD₃CN)

Troisième partie : séparation HPLC des ligands par HPLC préparative

La séparation par HPLC préparative est réalisée avec une colonne phase inverse RP 18 (5µm) Purospher STAR à un débit est de 30 mL/min en mode préparatif. Le mélange de produits obtenus (m = 200 mg) est repris dans 40 mL d'une solution 60/40 (A/B avec A = 100% H₂O + 0,1% TFA et B = 90% CH₃CN, 10% H₂O + 0,1% TFA). La solution est ensuite filtrée à l'aide de filtre en téflon et des injections de 4 mL sont effectuées suivant le profil d'élution représenté dans le tableau ci-dessous.

Profil d'élution :

Temps (en min)	Proportion de A et de B	Débit (mL/min)
0	60-40	30
20	60-40	30
25	0-100	30

Le ligand mono-aminé possède un temps de rétention de 2,6 min et le ligand bis-aminé de 6,2 min. Une fois les ligands séparés, les solutions sont évaporées à sec au rotavapor à 30°C. Ensuite, deux lavages basiques sont réalisés pour éliminer l'acide TFA. 80 mg de ligand mono-aminé et 40 mg de ligand bis-aminé sont récupérés.

Rendements totaux :

Ligand mon-aminé : 80 mg soit 52% par rapport à la masse initiale

Ligand bis-aminé : 40 mg soit 21 % par rapport à la masse initiale

IX. Synthèse des complexes mono-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)](mpdp)}(ClO₄)₂ et bis-aminé {Fe^{III}Fe^{III}[L-Bn(NTs)(NHTs)](mpdp)}(ClO₄)₂

La synthèse de ces complexes est identique à celles des complexes à branche benzyle et 2,6-dichlorobenzyle.

X. Conditions utilisées pour les expériences suivies par spectroscopie UV-Visible avec le complexe [Fe^{III}Fe^{III}(L-Bn (NHTs))(mpdp)](ClO₄)₂ en présence de différentes bases

Une solution à 0,4 mM de complexe à branche benzyle dans l'acétonitrile distillé est préparée (4,39 mg de complexe dans 10 mL de CH₃CN). 2,5 mL de cette solution (soit 1 µmole de complexe) sont placés dans une cuve UV de 3mL avec un trajet optique 1cm dégazée à l'argon et munie d'un barreau magnétique. Un équivalent de pyridine (1 µmole, M= 79,10 g/mole, d= 0,978 à 25°C) est ajouté au mélange (ajout de 8 µL d'une solution de pyridine diluée 100 fois dans l'acétonitrile distillé). 1,5 équivalent d'ArINTs (1,5 µmole, M=493 g/mole) solubilisé dans 250 µL d'acétonitrile est ensuite ajouté au mélange. Après 40 minutes, un équivalent de base (1µmole, V≈10µL) est additionné à la solution contenue dans la cuve UV. La solution est agitée pendant toute la durée de l'expérience et des spectres UV-visible sont enregistrés.

Liste des amines utilisées avec leurs valeurs de pKa :

Bases	pKa (mesurés dans l'eau)
<i>ortho</i> -Toluidine	4,44
Pyridine	5,25
3,5-Lutidine	6,14
3,4-Lutidine	6,52
2,6-Lutidine	6,77
Imidazole	6,95
Collidine	7,50
2-Méthyl-imidazole	7,75
Benzylamine	9,33
Pipéridine	11,22

XI. Synthèse du complexe [Fe^{III}Fe^{III}(NHTs)(L-BnCl₂)(mpdp)](ClO₄)₂

28 mg d'ArINTs (1,5 équivalents) en solution dans un 10 mL d'acétonitrile sont ajoutés à une solution à 0,4 mmole/L de complexe [Fe^{II}Fe^{III}-(L-BnCl₂)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂ dans l'acétonitrile (59 mg, M= 1490 g/mole dans 100 mL). La solution change instantanément de couleur (du bleu au rouge). Après 2 minutes d'agitation, la solution est évaporée aux trois quarts et le complexe est précipité par addition d'éther éthylique. Le solide est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 3, rincé au diéthyl-éther et séché sous vide. Cette filtration permet d'éliminer ArI. La caractérisation du produit est décrite dans la partie étude mécanistique.

XII. Conditions utilisées pour les expériences de piégeage chimique avec l'intermédiaire [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)(L-Bn)(mpdp)]

XII.1. Avec le thioanisole

6,2 mg (1,26.10⁻⁵ mole, 1 équivalent, M= 493 g/mole) de 2-(*tert*-butylsulfonyl)(*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArINTs) et 20 µL (1,26.10⁻⁴ mole, 10 équivalents, M=124 g/mole) de thioanisole dilués dans 3 mL d'acétonitrile distillé sont ajoutés à une solution de 13,7 mg (1,26.10⁻⁵ mole, 0,4 mmol/L) de complexe [Fe^{III}Fe^{II}-(L-Bn)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂ dilués dans 26 mL d'acétonitrile distillé. Après 10 minutes d'agitation sous argon, le mélange est filtré sur une colonne de silice (4 cm de hauteur / 2 cm de diamètre), puis élué avec 100 mL d'acétonitrile et 50 mL de méthanol. Ceci permet d'éliminer le complexe. La solution obtenue est ensuite évaporée à sec.

Analyse RMN de la solution dans CD₃CN

Contrôle UV-visible de la réaction

Spectre de masse de la solution en fin d'expérience

XII. 2. Avec la diphénylhydrazine (DPH)

Même protocole qu'avec le thioanisole.

Contrôle UV-visible de la réaction
Analyse RMN de la solution dans CD₃CN

XIII. Conditions utilisées pour les réactions de transfert d'amine intermoléculaire

XIII.1. A partir de l'intermédiaire de type [Fe^{III}Fe^{IV}(=NTs)(L-BnCl₂)(mpdp)]

XIII.1.a. Avec le thioanisole (quantification par HPLC analytique)

6,2 mg ($1,26 \cdot 10^{-5}$ mole 1 équivalent) de 2-(*tert*-butylsulfonyl)(*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArINTs) et 15,7 mg ($5,08 \cdot 10^{-5}$ mole, M=124 g/mole) 10 équivalents) de thioanisole dilués dans 3 mL d'acétonitrile distillé sont ajoutés à une solution de 15 mg ($1,26 \cdot 10^{-5}$ mole, 0,4 mmole/L) de complexe [Fe^{II}Fe^{III}(L-BnCl₂)(CH₃OH)(mpdp)](ClO₄)₂ dilués dans 26 mL d'acétonitrile (dégazé et stocké sur Na₂SO₄). Après 10 minutes d'agitation sous argon, le mélange est filtré sur une colonne de silice (4 cm de hauteur / 2 cm de diamètre), élué avec 100 mL d'acétonitrile et 50 mL de méthanol. La solution obtenue est évaporée à sec. La quantification des produits est réalisée par HPLC analytique (1 mL/min) avec une colonne phase inverse RP 18 Purospher STAR. Le solide est repris dans 10 mL d'un mélange 70/30 (A/B) (A = 99,9% H₂O + 0,1% TFA ; B = 90% CH₃CN + 10% H₂O + 0,1% TFA) et injecté en HPLC.

Profil d'éluion :

Temps (en min)	Proportion de A et de B	Débit (mL/min)
0	70-30	1
2	70-30	1
20	0-100	1

Les temps de rétention des produits ainsi que leurs courbes de calibration sont répertoriés dans le tableau en annexe 1.

Suivi UV-visible de la solution.

Quantification des produits par HPLC analytique.

XIII.1.b. Avec le 2,4-di-*tert*-butylphénol (quantification par RMN)

Le même protocole expérimental est suivi sauf que l'on utilise 3 équivalents de 2,4-di-*tert*-butylphénol (M= 206 g/mole) à la place des 10 équivalents de thioanisole. En fin d'expérience, le solide est repris dans CD₃CN et analysé par spectroscopie RMN. La quantification des produits se fait par RMN ¹H en analysant la zone du spectre où les protons *tertio*-butyle résonnent.

Suivi UV-visible de la solution.

Quantification des produits par RMN dans CD₃CN

XIII.2. A partir de l'intermédiaire de type [Fe^{IV}Fe^{IV}(=NTs)(-NHTs)(L-BnCl₂)(mpdp)]

6,2 mg ($1,26 \cdot 10^{-5}$ mole, 1 équivalent) de 2-(*tert*-butylsulfonyl)(*para*-toluène-sulfonylimino-iodo)benzène (ArINTs) dilués dans 3 mL d'acétonitrile distillé sont ajoutés à une solution de 15 mg ($1,26 \cdot 10^{-5}$ mole, 0,4 mmole/L) de complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ dilués dans 26 mL d'acétonitrile distillé. La solution est agitée pendant 5 minutes puis est ajoutée une solution de 6,2 mg ($1,26 \cdot 10^{-5}$ mole, 1 équivalent) de ArINTs et de 15,7 mg ($5,03 \cdot 10^{-5}$ mole, 10 équivalents) de thioanisole dilués dans 3 mL d'acétonitrile dégazé. Après 10 minutes supplémentaires d'agitation, le mélange est filtré sur une colonne de silice (4 cm de hauteur / 2 cm de diamètre), élué avec 100 mL d'acétonitrile et 50 mL de méthanol. La solution obtenue est évaporée à sec. La quantification se fait par HPLC analytique suivant le même protocole que l'expérience XIII.1.a.

Même protocole avec le diphenylsulfure.

XIV. Conditions utilisées pour les réactions de compétition entre thioéthers

Identique aux expériences précédentes avec le thioanisole au niveau du $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})]$ et $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})(\text{L-BnCl}_2)(\text{mpdp})]$ sauf que 10 équivalent de thioanisole et 10 équivalents de thioéthers sont additionnés en même temps au mélange réactionnel à la place du thioanisole seul.

XV. Conditions utilisées pour les réactions de catalyse d'amination des thioéthers

0,39 mmole (20 eq) de thioether sont ajoutés à 145 mg (0,39 mmole, soit 20 eq) de *para*-toluène-sulfonylimino-iodobenzène (PhINTs) dans 2 mL d'acétonitrile dégazé. 22,5 mg ($0,019 \cdot 10^{-3}$ mmole) de complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{mpdp})](\text{ClO}_4)_2$ dilué dans 500 μL d'acétonitrile dégazé sont ajoutés au mélange réactionnel. La solution toujours sous argon est agitée pendant 2 heures (jusqu'à ce que le PhINTs soit entièrement solubilisé) puis la solution est filtrée sur une colonne de silice (4cm de silice) et éluée avec 50 mL d'acétonitrile puis 10 mL de méthanol. Le filtrat est évaporé à sec. Le produit pur est obtenu après une séparation par une colonne de silice (6 cm de hauteur, 2 cm de diamètre) élué avec 50 mL d'acétonitrile.

Thioéthers synthétisés : $[\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{NO}_2)\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{Cl})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{Me})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{OMe})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{Ph})_2\text{S}(\text{NTs})]$, $[(\text{NO}_2-\text{Ph})(\text{Ph})\text{S}(\text{NTs})]$

Rendements : avoisinant 90 %

Structures des produits ($[\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{NO}_2)\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{OMe})\text{PhSMe}(\text{NTs})]$, $[(\text{Ph})_2\text{S}(\text{NTs})]$ en annexe 2.

XVI. détecteur d'amine

XVI. 1. en solution dans l'acétonitrile

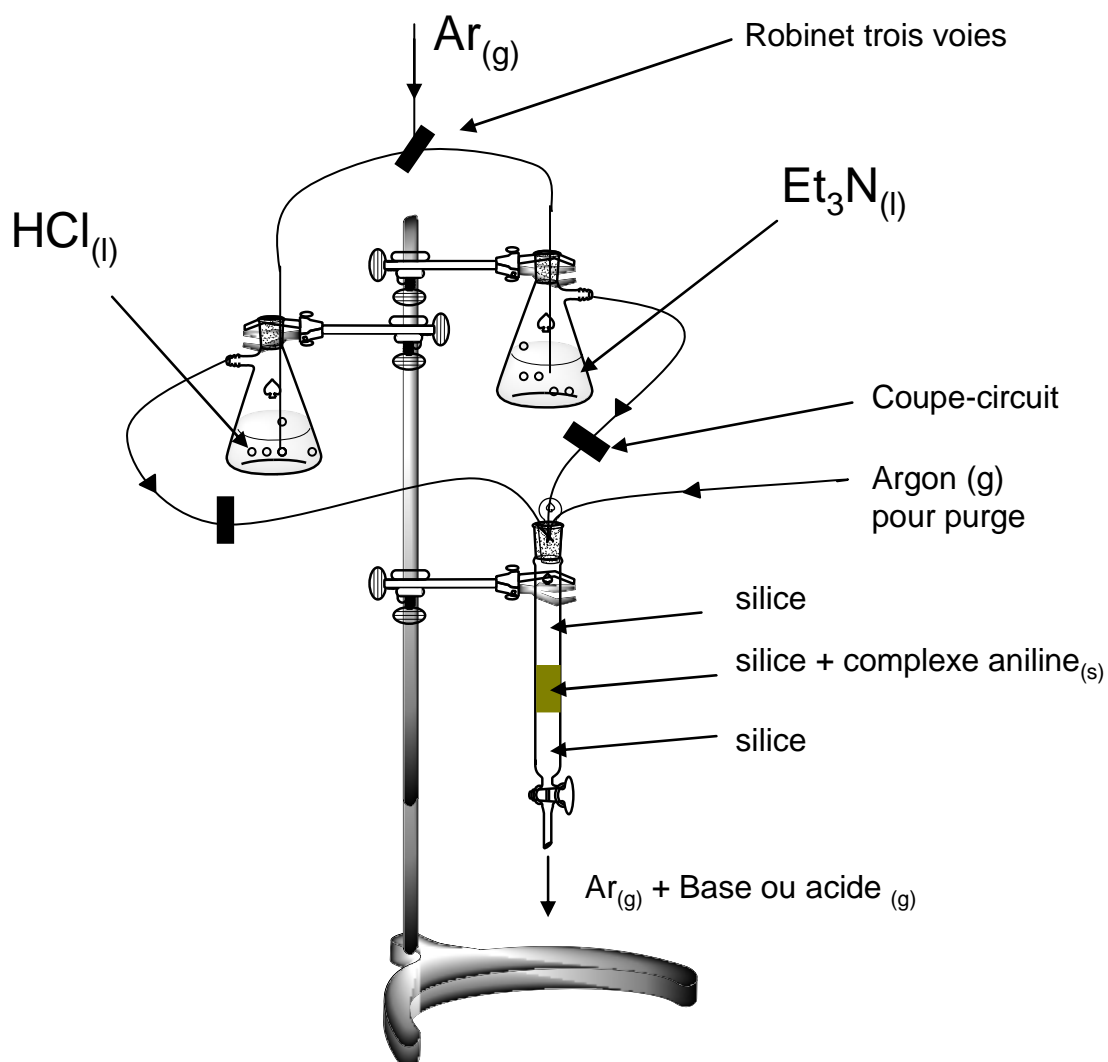
1 équivalent (soit $8 \cdot 10^{-7}$ mole) de base est ajouté à une solution de complexe (4) aniline à 0,4 mmole/L (2 mL d'acétonitrile) disposée dans une cellule UV-visible. La solution est ensuite agitée pendant 1 minute. Des spectres UV-Visible sont enregistrés pour chaque expérience.

Listes des amines utilisées avec leurs valeurs de pKa dans l'eau :

Partie expérimentale

Bases	pKa (mesurés dans l'eau)
<i>Ortho</i> -toluidine	4,44
Pyridine	5,25
2,6-lutidine	6,77
Collidine	7,50
2-Mét-imidazole	7,75
Morpholine	8,36
Diéthanolamine	8,90
Cyclohexylamine	10,66
Pipéridine	11,22
Eponge à proton	12,36

XVI. 2. en phase solide déposé sur SiO₂



Partie expérimentale

3 mg (2,8 μ mole) de complexe « aniline » sont dissous dans 2 mL d'acétonitrile. 300 mg de silice sont ajoutés et le mélange est évaporé à sec par évaporation au rotavapor. Le complexe déposé sur silice est mis dans une pipette Pasteur entre deux couches de silice pure. Un flux de triéthylamine gazeux est entraîné par de l'argon gaz jusqu'à la pipette Pasteur. A près le changement de couleur de la silice, la pipette pasteur est purgée à l'argon pendant 15 minutes. Un flux d'acide chlorhydrique gazeux est ensuite entraîné par de l'argon gaz vers la pipette Pasteur. Après 2 minutes, la pipette est purgée à l'argon pendant 15 minutes.

Partie expérimentale

Annexe 1

Annexe 1 : tableau récapitulatif des expériences HPLC.

Produits testés	Condition d'élution (A/B)	Temps de rétention (en s)	Courbes de calibration	Coefficient de détermination (R ²)
Thioéthers				
NO ₂ -PhSMe	30 / 70	14,29	y = 2,42 E+06x	9,99 E-01
CH ₃ CO- PhSMe	30 / 70	12,24	y = 1,72 E+06x	9,99 E-01
Cl-PhSMe	30 / 70	17,48	y = 2,61 E+06x	9,93 E-01
PhSMe	30 / 70	15,08	Non calculé	Non calculé
Me-PhSMe	30 / 70	16,92	y = 2,76 E+06x	9,94 E-01
OMe-PhSMe	30 / 70	14,82	Non calculé	Non calculé
S(Ph) ₂	30 / 70	19,82	y = 4,19 E+06x	9,45 E-01
Sulfimide / tosylimine				
NO ₂ -PhS(NTs)Me	30 / 70	10,36	y = 4,70 E+06x	9,92 E-01
CH ₃ CO- PhS(NTs)Me	30 / 70	8,72	y = 4,60 E+06x	9,98 E-01
Cl-PhS(NTs)Me	30 / 70	11,35	y = 5,23 E+06x	9,93 E-01
PhS(NTs)Me	30 / 70	9,15	y = 5,56 E+06x	9,99 E-01
Me-PhS(NTs)Me	30 / 70	10,49	y = 5,17 E+06x	9,99 E-01
OMe-PhS(NTs)Me	30 / 70	9,57	y = 4,82 E+06x	9,98 E-01
(NTs)S(Ph) ₂	30 / 70	13,66	y = 8,61 E+06x	9,99 E-01
Produits secondaires				
TsNH ₂	30 / 70	5,31	y = 2,90 E+06x	9,99 E-01
ArI	30 / 70	13,94	y = 5,38 E+06x	9,99 E-01

Avec A = H₂O + 0,1 % TFA, et B = 90 % CH₃CN + 10% H₂O + 0,1 % TFA

Annexe 1

Annexe 2

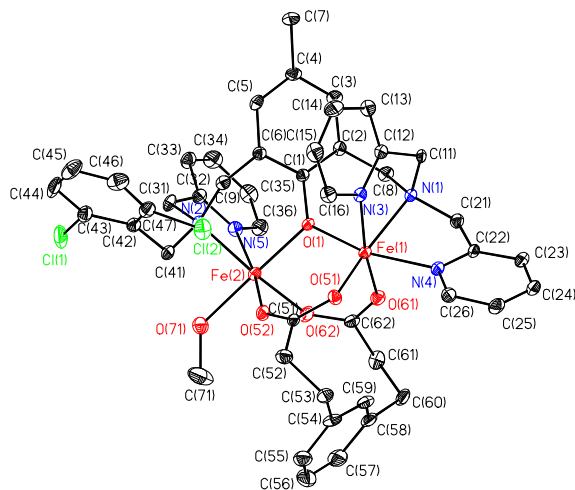
Annexe 2 : tables cristallographiques**Complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-BnCl}_2)(\text{CH}_3\text{OH})(\text{mdp})]^{2+}$** 

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₅ O ₁₅	
Formula weight	1192.45	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 13.3095(14) Å	alpha = 90 deg.
	b = 20.1073(19) Å	beta = 94.471(2) deg.
	c = 19.4997(19) Å	gamma = 90 deg.
Volume, Z	5202.6(9) Å ³ , 4	
Density (calculated)	1.522 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.835 mm ⁻¹	
F(000)	2460	
Crystal size	0.08 x 0.2 x 0.3 mm	
Theta range for data collection	1.84 to 28.79 deg.	
Limiting indices	-17<=h<=11, -21<=k<=21, -18<=l<=26	
Reflections collected	12993	
Independent reflections	9004 [R(int) = 0.0348]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9004 / 0 / 875	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1521	
R indices (all data)	R1 = 0.1135, wR2 = 0.2013	
Largest diff. peak and hole	1.416 and -1.144 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0.29635(2)	0.619617(19)	0.239229(16)	0.02117(9)
Fe(2)	0.13994(3)	0.65860(2)	0.097123(16)	0.02338(9)
Cl(1)	0.10176(7)	0.85211(5)	-0.10183(4)	0.0505(2)
Cl(2)	0.32321(6)	0.87916(4)	0.14402(3)	0.0421(2)
O(1)	0.28243(11)	0.62941(9)	0.13950(7)	0.0213(4)
O(51)	0.23290(12)	0.70079(9)	0.26837(8)	0.0263(5)
O(52)	0.12874(13)	0.72722(10)	0.17774(8)	0.0293(5)
O(61)	0.18092(12)	0.55893(10)	0.23999(8)	0.0281(5)
O(62)	0.07372(13)	0.58187(10)	0.14819(9)	0.0341(5)
O(71)	-0.00396(14)	0.69268(11)	0.05824(9)	0.0362(6)
N(1)	0.40257(14)	0.53721(11)	0.22784(9)	0.0215(5)
N(2)	0.21984(15)	0.73319(11)	0.03241(9)	0.0231(6)
N(3)	0.43898(14)	0.67194(10)	0.23910(9)	0.0205(5)
N(4)	0.33658(15)	0.58741(11)	0.34247(9)	0.0247(6)
N(5)	0.15778(15)	0.60311(12)	0.00501(10)	0.0269(6)
C(1)	0.36008(16)	0.61841(13)	0.09875(10)	0.0200(6)
C(2)	0.41555(18)	0.56029(13)	0.10515(11)	0.0211(6)
C(3)	0.50058(19)	0.55411(14)	0.06762(12)	0.0264(7)
C(4)	0.52951(18)	0.60448(14)	0.02435(12)	0.0277(7)
C(5)	0.46950(19)	0.66087(14)	0.01759(11)	0.0267(7)
C(6)	0.38388(17)	0.67002(14)	0.05364(11)	0.0238(7)
C(7)	0.6271(2)	0.59923(17)	-0.01062(13)	0.0390(8)
C(8)	0.38828(19)	0.50842(14)	0.15674(12)	0.0258(7)
C(9)	0.33012(18)	0.73542(14)	0.05464(12)	0.0251(7)
C(11)	0.50853(17)	0.56074(13)	0.24195(11)	0.0216(6)
C(12)	0.51864(18)	0.63269(14)	0.22474(12)	0.0258(7)
C(13)	0.60459(19)	0.65974(14)	0.20067(13)	0.0286(7)
C(14)	0.6104(2)	0.72775(17)	0.19275(16)	0.0426(9)
C(15)	0.5323(2)	0.76664(16)	0.21080(16)	0.0399(9)
C(16)	0.4474(2)	0.73759(15)	0.23304(13)	0.0311(8)
C(21)	0.37714(18)	0.48784(14)	0.28105(12)	0.0261(7)
C(22)	0.36975(17)	0.52424(14)	0.34856(11)	0.0245(7)
C(23)	0.3949(2)	0.49592(15)	0.41151(12)	0.0312(7)
C(24)	0.3850(2)	0.53361(16)	0.47037(13)	0.0357(8)
C(25)	0.3512(2)	0.59858(16)	0.46443(12)	0.0353(8)
C(26)	0.32838(19)	0.62382(15)	0.39896(12)	0.0291(7)
C(31)	0.2020(2)	0.71022(15)	-0.03992(11)	0.0293(7)
C(32)	0.19798(18)	0.63639(14)	-0.04622(12)	0.0258(7)
C(33)	0.2273(2)	0.60397(15)	-0.10460(12)	0.0319(8)
C(34)	0.2098(2)	0.53652(17)	-0.11191(14)	0.0413(9)
C(35)	0.1654(2)	0.50196(16)	-0.06073(15)	0.0378(9)
C(36)	0.1427(2)	0.53716(16)	-0.00191(13)	0.0341(8)
C(41)	0.17362(19)	0.80032(15)	0.04431(11)	0.0298(7)
C(42)	0.22641(19)	0.85989(15)	0.01667(12)	0.0310(7)
C(43)	0.2020(2)	0.88494(15)	-0.05060(13)	0.0352(8)
C(44)	0.2527(3)	0.93847(17)	-0.07644(14)	0.0502(10)
C(45)	0.3318(3)	0.96779(17)	-0.03607(15)	0.0495(10)
C(46)	0.3537(2)	0.94668(17)	0.03023(16)	0.0466(9)
C(47)	0.3003(2)	0.89581(15)	0.05606(13)	0.0338(8)
C(51)	0.16267(17)	0.73684(13)	0.23765(11)	0.0217(6)
C(52)	0.12334(19)	0.79266(15)	0.27941(14)	0.0329(8)
C(53)	0.0833(2)	0.76683(16)	0.34721(12)	0.0336(8)
C(54)	0.00461(19)	0.71250(15)	0.33312(12)	0.0331(7)
C(55)	-0.0945(2)	0.72906(16)	0.31548(15)	0.0396(9)
C(56)	-0.1640(2)	0.67954(19)	0.29638(18)	0.0476(10)
C(57)	-0.1340(2)	0.61491(17)	0.29241(17)	0.0447(9)
C(58)	-0.03456(19)	0.59588(15)	0.31127(13)	0.0315(7)
C(59)	0.03273(18)	0.64622(15)	0.33203(12)	0.0308(7)
C(60)	-0.0003(2)	0.52580(16)	0.30617(13)	0.0360(8)
C(61)	0.0216(2)	0.50673(15)	0.23238(13)	0.0330(8)
C(62)	0.09665(18)	0.55117(15)	0.20375(12)	0.0287(7)
C(71)	-0.0834(3)	0.7145(2)	0.0983(2)	0.0673(13)
Cl(3)	0.33683(15)	0.59074(4)	0.69888(4)	0.0401(2)
O(101)	0.2808(2)	0.64857(15)	0.6792(2)	0.0974(13)
O(102)	0.27031(19)	0.53792(14)	0.71471(13)	0.0680(8)
O(103)	0.40301(18)	0.60439(13)	0.75950(12)	0.0597(8)
O(104)	0.39538(18)	0.56903(15)	0.64481(11)	0.0647(9)
Cl(4)	-0.11954(6)	0.64814(5)	-0.10701(4)	0.0462(2)
O(111)	-0.1818(2)	0.60558(18)	-0.15022(17)	0.1068(11)
O(112)	-0.0898(2)	0.61446(13)	-0.04475(13)	0.0719(9)
O(113)	-0.0323(3)	0.6639(3)	-0.1374(2)	0.1584(19)
O(114)	-0.1735(3)	0.70489(16)	-0.0908(2)	0.1036(13)
O(72)	0.0932(2)	0.61750(16)	0.59039(16)	0.0810(11)
C(72)	0.0930(4)	0.6572(3)	0.5311(3)	0.0954(18)

Table 4. Hydrogen bonds for struc [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(71)-H(71O)...O(112)	0.90(3)	1.84(3)	2.730(3)	172(3)
O(72)-H(72O)...O(101)	1.12(6)	1.88(6)	2.992(4)	168(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Annexe 2

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

Fe(1)-O(51)	1.9429(18)	C(51)-O(52)-Fe(2)	140.10(17)
Fe(1)-O(1)	1.9490(15)	C(62)-O(61)-Fe(1)	136.05(17)
Fe(1)-O(61)	1.9630(18)	C(62)-O(62)-Fe(2)	133.88(17)
Fe(1)-N(4)	2.1426(19)	C(71)-O(71)-Fe(2)	126.11(18)
Fe(1)-N(3)	2.171(2)	C(11)-N(1)-C(21)	110.16(17)
Fe(1)-N(1)	2.200(2)	C(11)-N(1)-C(8)	110.02(17)
Fe(2)-O(62)	2.070(2)	C(21)-N(1)-C(8)	111.5(2)
Fe(2)-O(1)	2.0928(16)	C(11)-N(1)-Fe(1)	110.36(15)
Fe(2)-O(52)	2.1055(18)	C(21)-N(1)-Fe(1)	104.37(14)
Fe(2)-O(71)	2.1180(19)	C(8)-N(1)-Fe(1)	110.34(14)
Fe(2)-N(5)	2.143(2)	C(31)-N(2)-C(9)	111.35(19)
Fe(2)-N(2)	2.276(2)	C(31)-N(2)-C(41)	112.80(19)
Cl(1)-C(43)	1.734(3)	C(9)-N(2)-C(41)	109.31(19)
Cl(2)-C(47)	1.751(3)	C(31)-N(2)-Fe(2)	105.94(16)
O(1)-C(1)	1.370(3)	C(9)-N(2)-Fe(2)	110.41(14)
O(51)-C(51)	1.293(3)	C(41)-N(2)-Fe(2)	106.89(14)
O(52)-C(51)	1.234(3)	C(16)-N(3)-C(12)	118.8(2)
O(61)-C(62)	1.288(3)	C(16)-N(3)-Fe(1)	124.09(17)
O(62)-C(62)	1.264(3)	C(12)-N(3)-Fe(1)	114.36(16)
O(71)-C(71)	1.431(4)	C(26)-N(4)-C(22)	119.5(2)
N(1)-C(11)	1.493(3)	C(26)-N(4)-Fe(1)	125.41(18)
N(1)-C(21)	1.494(3)	C(22)-N(4)-Fe(1)	115.09(15)
N(1)-C(8)	1.501(3)	C(36)-N(5)-C(32)	118.6(2)
N(2)-C(31)	1.486(3)	C(36)-N(5)-Fe(2)	124.86(17)
N(2)-C(9)	1.498(3)	C(32)-N(5)-Fe(2)	116.04(18)
N(2)-C(41)	1.509(4)	O(1)-C(1)-C(2)	120.4(2)
N(3)-C(16)	1.331(4)	O(1)-C(1)-C(6)	117.3(2)
N(3)-C(12)	1.368(3)	C(2)-C(1)-C(6)	122.2(2)
N(4)-C(26)	1.334(3)	C(1)-C(2)-C(3)	118.4(2)
N(4)-C(22)	1.347(4)	C(1)-C(2)-C(8)	119.3(2)
N(5)-C(36)	1.346(4)	C(3)-C(2)-C(8)	122.1(2)
N(5)-C(32)	1.347(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(2)
C(1)-C(2)	1.383(4)	C(5)-C(4)-C(3)	117.9(2)
C(11)-C(6)	1.412(3)	C(5)-C(4)-C(7)	121.4(2)
C(2)-C(3)	1.400(3)	C(3)-C(4)-C(7)	120.6(2)
C(2)-C(8)	1.513(4)	C(4)-C(5)-C(6)	123.1(2)
C(3)-C(4)	1.392(4)	C(5)-C(6)-C(1)	116.6(2)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(5)-C(6)-C(9)	122.1(2)
C(4)-C(7)	1.517(4)	C(11)-C(6)-C(9)	120.4(2)
C(5)-C(6)	1.397(3)	N(1)-C(8)-C(2)	109.2(2)
C(6)-C(9)	1.498(4)	C(6)-C(9)-N(2)	115.3(2)
C(11)-C(12)	1.494(4)	N(1)-C(11)-C(12)	111.47(19)
C(12)-C(13)	1.381(4)	N(3)-C(12)-C(13)	121.2(3)
C(13)-C(14)	1.379(4)	N(3)-C(12)-C(11)	115.3(2)
C(14)-C(15)	1.368(4)	C(13)-C(12)-C(11)	123.3(2)
C(15)-C(16)	1.372(4)	C(14)-C(13)-C(12)	118.9(3)
C(21)-C(22)	1.516(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.2(3)
C(22)-C(23)	1.371(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.9(3)
C(23)-C(24)	1.390(4)	N(3)-C(16)-C(15)	121.8(3)
C(24)-C(25)	1.384(5)	N(1)-C(21)-C(22)	108.4(2)
C(25)-C(26)	1.385(3)	N(4)-C(22)-C(23)	121.7(2)
C(31)-C(32)	1.490(4)	N(4)-C(22)-C(21)	114.9(2)
C(32)-C(33)	1.393(4)	C(23)-C(22)-C(21)	123.3(3)
C(33)-C(34)	1.382(5)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(3)
C(34)-C(35)	1.385(4)	C(25)-C(24)-C(23)	119.8(2)
C(35)-C(36)	1.401(4)	C(24)-C(25)-C(26)	118.0(2)
C(41)-C(42)	1.509(4)	N(4)-C(26)-C(25)	122.3(3)
C(42)-C(47)	1.401(4)	N(2)-C(31)-C(32)	113.0(2)
C(42)-C(43)	1.419(4)	N(5)-C(32)-C(33)	121.7(3)
C(43)-C(44)	1.386(4)	N(5)-C(32)-C(31)	116.6(2)
C(44)-C(45)	1.394(5)	C(33)-C(32)-C(31)	121.5(2)
C(45)-C(46)	1.370(4)	C(34)-C(33)-C(32)	119.2(3)
C(46)-C(47)	1.364(4)	C(33)-C(34)-C(35)	119.7(3)
C(51)-C(52)	1.505(4)	C(34)-C(35)-C(36)	117.9(3)
C(52)-C(53)	1.553(4)	N(5)-C(36)-C(35)	122.7(3)
C(53)-C(54)	1.524(4)	N(2)-C(41)-C(42)	116.6(2)
C(54)-C(55)	1.378(4)	C(47)-C(42)-C(43)	115.1(3)
C(54)-C(59)	1.385(4)	C(47)-C(42)-C(41)	122.7(2)
C(55)-C(56)	1.389(5)	C(43)-C(42)-C(41)	122.2(2)
C(56)-C(57)	1.363(5)	C(44)-C(43)-C(42)	121.9(3)
C(57)-C(58)	1.399(4)	C(44)-C(43)-Cl(1)	117.5(2)
C(58)-C(59)	1.391(4)	C(42)-C(43)-Cl(1)	120.5(2)
C(58)-C(60)	1.487(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119.4(3)
C(60)-C(61)	1.539(4)	C(46)-C(45)-C(44)	119.8(3)
C(61)-C(62)	1.481(4)	C(47)-C(46)-C(45)	120.1(3)
Cl(3)-O(101)	1.418(3)	C(46)-C(47)-C(42)	123.2(3)
Cl(3)-O(104)	1.427(2)	C(46)-C(47)-Cl(2)	116.7(2)
Cl(3)-O(102)	1.432(3)	C(42)-C(47)-Cl(2)	120.0(2)
Cl(3)-O(103)	1.444(2)	O(52)-C(51)-O(51)	123.3(2)
Cl(4)-O(113)	1.382(4)	O(52)-C(51)-C(52)	120.8(2)
Cl(4)-O(114)	1.398(3)	O(51)-C(51)-C(52)	115.9(2)
Cl(4)-O(112)	1.419(3)	C(51)-C(52)-C(53)	111.6(2)
Cl(4)-O(111)	1.421(3)	C(54)-C(53)-C(52)	111.3(2)
O(72)-C(72)	1.405(6)	C(55)-C(54)-C(59)	118.9(3)
		C(55)-C(54)-C(53)	120.2(3)
O(51)-Fe(1)-O(1)	101.38(7)	C(59)-C(54)-C(53)	120.7(2)
O(51)-Fe(1)-O(61)	99.30(8)	C(54)-C(55)-C(56)	119.8(3)
O(1)-Fe(1)-O(61)	93.25(7)	C(57)-C(56)-C(55)	120.5(3)
O(51)-Fe(1)-N(4)	93.53(8)	C(56)-C(57)-C(58)	121.4(3)
O(1)-Fe(1)-N(4)	164.88(8)	C(59)-C(58)-C(57)	116.9(3)
O(61)-Fe(1)-N(4)	86.75(8)	C(59)-C(58)-C(60)	121.0(2)
O(51)-Fe(1)-N(3)	89.61(8)	C(57)-C(58)-C(60)	122.0(3)
O(1)-Fe(1)-N(3)	87.99(7)	C(54)-C(59)-C(58)	122.4(2)
O(61)-Fe(1)-N(3)	170.55(8)	C(58)-C(60)-C(61)	112.3(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	89.61(7)	C(62)-C(61)-C(60)	112.6(2)
O(51)-Fe(1)-N(1)	163.61(7)	O(62)-C(62)-O(61)	123.6(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	89.27(7)	O(62)-C(62)-C(61)	119.5(2)
O(61)-Fe(1)-N(1)	92.41(8)	O(61)-C(62)-C(61)	116.8(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	75.63(7)	O(101)-Cl(3)-O(104)	110.9(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	78.23(8)	O(101)-Cl(3)-O(102)	110.24(18)
O(62)-Fe(2)-O(1)	90.44(7)	O(104)-Cl(3)-O(102)	108.35(17)
O(62)-Fe(2)-O(52)	94.12(7)	O(101)-Cl(3)-O(103)	109.86(19)
O(1)-Fe(2)-O(52)	90.22(7)	O(104)-Cl(3)-O(103)	109.23(14)
O(62)-Fe(2)-O(71)	90.36(8)	O(102)-Cl(3)-O(103)	108.20(15)
O(1)-Fe(2)-O(71)	176.76(7)	O(113)-Cl(4)-O(114)	112.0(3)
O(52)-Fe(2)-O(71)	86.59(7)	O(113)-Cl(4)-O(112)	106.8(2)
O(62)-Fe(2)-N(5)	95.40(8)	O(114)-Cl(4)-O(112)	108.0(2)
O(1)-Fe(2)-N(5)	91.64(7)	O(113)-Cl(4)-O(111)	110.7(2)
O(52)-Fe(2)-N(5)	170.29(8)	O(114)-Cl(4)-O(111)	109.9(2)
O(71)-Fe(2)-N(5)	91.41(8)	O(112)-Cl(4)-O(111)	109.31(19)
O(62)-Fe(2)-N(2)	172.96(8)		
O(1)-Fe(2)-N(2)	87.45(7)		
O(52)-Fe(2)-N(2)	92.61(7)		
O(71)-Fe(2)-N(2)	92.11(7)		
N(5)-Fe(2)-N(2)	77.96(8)		
C(1)-O(1)-Fe(1)	123.04(13)		
C(1)-O(1)-Fe(2)	121.17(12)		
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	115.79(7)		
C(51)-O(51)-Fe(1)	130.59(15)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Annexe 2

Table 5. Anisotropic displacement parameters (A²) for struc.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 pi² [h² a² U11 + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	0.02341(14)	0.0239(2)	0.01663(13)	0.00049(13)	0.00411(12)	0.00117(15)
Fe(2)	0.02463(14)	0.0288(2)	0.01698(13)	0.00165(14)	0.00314(12)	0.00107(15)
Cl(1)	0.0666(5)	0.0498(5)	0.0330(3)	0.0095(3)	-0.0095(3)	0.0178(4)
Cl(2)	0.0579(4)	0.0349(5)	0.0325(3)	-0.0070(3)	-0.0037(3)	0.0036(4)
O(1)	0.0243(7)	0.0244(10)	0.0156(6)	0.0014(6)	0.0048(6)	0.0025(7)
O(51)	0.0308(8)	0.0258(11)	0.0221(7)	-0.0018(7)	0.0009(7)	0.0075(8)
O(52)	0.0353(8)	0.0366(12)	0.0159(7)	0.0009(7)	0.0018(7)	0.0079(8)
O(61)	0.0287(8)	0.0277(11)	0.0280(8)	0.0030(7)	0.0036(7)	-0.0033(8)
O(62)	0.0331(8)	0.0419(13)	0.0274(8)	0.0111(8)	0.0035(7)	-0.0042(9)
O(71)	0.0327(9)	0.0451(13)	0.0298(9)	0.0008(9)	-0.0035(8)	0.0027(9)
N(1)	0.0228(8)	0.0251(13)	0.0168(8)	0.0024(8)	0.0030(7)	0.0017(8)
N(2)	0.0266(9)	0.0258(13)	0.0170(8)	0.0034(8)	0.0023(7)	0.0039(9)
N(3)	0.0285(9)	0.0128(12)	0.0203(8)	-0.0025(7)	0.0029(7)	-0.0023(8)
N(4)	0.0282(9)	0.0285(13)	0.0176(8)	0.0011(8)	0.0036(8)	0.0015(9)
N(5)	0.0292(9)	0.0256(14)	0.0256(9)	-0.0018(9)	0.0008(8)	0.0011(9)
C(1)	0.0228(9)	0.0216(14)	0.0158(9)	-0.0022(9)	0.0019(8)	0.0004(10)
C(2)	0.0313(11)	0.0127(14)	0.0194(9)	-0.0038(9)	0.0029(9)	0.0018(10)
C(3)	0.0327(11)	0.0221(16)	0.0252(10)	-0.0076(10)	0.0066(10)	0.0016(11)
C(4)	0.0267(10)	0.0374(17)	0.0196(9)	-0.0073(10)	0.0057(9)	0.0026(11)
C(5)	0.0346(11)	0.0299(16)	0.0159(9)	0.0008(10)	0.0039(9)	-0.0015(12)
C(6)	0.0264(10)	0.0235(15)	0.0218(10)	-0.0002(10)	0.0040(9)	0.0019(10)
C(7)	0.0337(12)	0.053(2)	0.0324(12)	0.0029(12)	0.0151(10)	0.0096(13)
C(8)	0.0346(12)	0.0215(15)	0.0219(10)	-0.0067(10)	0.0054(9)	-0.0010(11)
C(9)	0.0298(11)	0.0190(15)	0.0271(10)	-0.0013(10)	0.0064(9)	-0.0026(10)
C(11)	0.0268(10)	0.0189(14)	0.0192(9)	0.0070(9)	0.0040(9)	0.0059(10)
C(12)	0.0266(10)	0.0289(16)	0.0219(10)	0.0027(10)	0.0025(9)	0.0022(11)
C(13)	0.0299(11)	0.0226(16)	0.0330(12)	-0.0005(11)	0.0001(10)	-0.0049(11)
C(14)	0.0350(13)	0.045(2)	0.0496(15)	0.0056(14)	0.0116(12)	-0.0109(13)
C(15)	0.0418(14)	0.0258(19)	0.0513(16)	0.0041(13)	-0.0016(14)	-0.0084(13)
C(16)	0.0355(12)	0.0245(17)	0.0332(12)	-0.0049(11)	0.0014(11)	0.0006(12)
C(21)	0.0299(11)	0.0217(15)	0.0272(11)	0.0030(10)	0.0054(9)	0.0008(11)
C(22)	0.0228(10)	0.0326(16)	0.0182(9)	0.0081(10)	0.0016(9)	0.0009(10)
C(23)	0.0352(12)	0.0320(17)	0.0274(11)	0.0077(11)	0.0084(10)	0.0003(12)
C(24)	0.0328(12)	0.0496(19)	0.0251(11)	0.0125(12)	0.0057(10)	0.0017(13)
C(25)	0.0263(12)	0.053(2)	0.0167(10)	-0.0010(11)	0.0030(10)	-0.0007(13)
C(26)	0.0306(11)	0.0320(17)	0.0249(10)	-0.0004(11)	0.0029(10)	0.0033(12)
C(31)	0.0392(13)	0.0368(17)	0.0116(9)	0.0015(10)	0.0007(10)	-0.0013(12)
C(32)	0.0278(11)	0.0280(16)	0.0213(10)	-0.0014(10)	0.0011(9)	-0.0028(11)
C(33)	0.0403(13)	0.0354(18)	0.0200(10)	-0.0020(10)	0.0030(10)	0.0012(13)
C(34)	0.0467(15)	0.051(2)	0.0268(12)	-0.0129(12)	0.0035(12)	0.0051(15)
C(35)	0.0390(14)	0.0323(19)	0.0412(14)	-0.0067(13)	-0.0025(12)	-0.0006(13)
C(36)	0.0385(13)	0.0352(18)	0.0285(12)	-0.0028(12)	0.0032(11)	-0.0010(13)
C(41)	0.0349(12)	0.0395(17)	0.0157(9)	0.0046(10)	0.0061(9)	0.0089(12)
C(42)	0.0366(12)	0.0326(17)	0.0250(10)	0.0042(10)	0.0101(10)	0.0110(12)
C(43)	0.0489(14)	0.0307(18)	0.0272(11)	0.0030(11)	0.0112(11)	0.0114(13)
C(44)	0.088(2)	0.0341(19)	0.0317(12)	0.0160(12)	0.0248(13)	0.0190(17)
C(45)	0.0778(19)	0.028(2)	0.0468(14)	0.0007(13)	0.0282(14)	-0.0102(16)
C(46)	0.0534(16)	0.034(2)	0.0543(16)	-0.0101(14)	0.0189(14)	-0.0026(15)
C(47)	0.0459(13)	0.0255(17)	0.0315(11)	-0.0006(11)	0.0132(11)	0.0047(13)
C(51)	0.0244(10)	0.0163(14)	0.0254(10)	0.0049(9)	0.0078(9)	0.0014(10)
C(52)	0.0311(12)	0.0327(18)	0.0356(12)	-0.0027(12)	0.0081(10)	0.0028(12)
C(53)	0.0376(12)	0.0408(18)	0.0234(10)	-0.0030(11)	0.0088(10)	0.0054(13)
C(54)	0.0341(11)	0.0385(18)	0.0289(11)	-0.0059(11)	0.0173(9)	-0.0020(12)
C(55)	0.0399(13)	0.0343(19)	0.0466(14)	-0.0001(13)	0.0154(12)	0.0038(13)
C(56)	0.0311(13)	0.052(2)	0.0590(18)	0.0076(16)	0.0021(14)	-0.0027(14)
C(57)	0.0384(13)	0.038(2)	0.0595(16)	0.0083(15)	0.0147(13)	-0.0111(14)
C(58)	0.0350(11)	0.0301(17)	0.0316(11)	0.0066(11)	0.0159(10)	-0.0037(11)
C(59)	0.0284(11)	0.0409(18)	0.0246(10)	-0.0007(11)	0.0116(9)	-0.0041(12)
C(60)	0.0395(13)	0.0394(18)	0.0299(11)	0.0149(11)	0.0082(11)	-0.0069(13)
C(61)	0.0419(13)	0.0259(17)	0.0307(12)	-0.0017(11)	-0.0009(11)	-0.0072(13)
C(62)	0.0288(11)	0.0330(17)	0.0258(10)	0.0007(10)	0.0108(9)	0.0019(11)
C(71)	0.0389(15)	0.095(3)	0.068(2)	-0.018(2)	0.0030(16)	0.0205(18)
Cl(3)	0.0391(3)	0.0343(5)	0.0474(3)	-0.0048(3)	0.0074(3)	0.0034(3)
O(101)	0.0823(18)	0.0505(19)	0.154(3)	0.0034(19)	-0.024(2)	0.0336(15)
O(102)	0.0733(14)	0.0693(18)	0.0647(13)	-0.0200(12)	0.0265(12)	-0.0319(13)
O(103)	0.0567(13)	0.0640(17)	0.0564(13)	-0.0246(12)	0.0076(12)	-0.0053(13)
O(104)	0.0593(13)	0.098(2)	0.0373(11)	-0.0066(13)	0.0104(10)	0.0034(14)
Cl(4)	0.0392(3)	0.0599(6)	0.0381(3)	0.0081(3)	-0.0060(3)	0.0013(4)
O(111)	0.0905(18)	0.118(2)	0.1015(18)	-0.0591(17)	-0.0626(16)	0.0218(19)
O(112)	0.1044(19)	0.0500(17)	0.0541(13)	0.0182(12)	-0.0384(14)	-0.0069(16)
O(113)	0.095(2)	0.272(5)	0.111(2)	0.074(3)	0.025(2)	-0.040(3)
O(114)	0.115(2)	0.053(2)	0.135(3)	-0.0200(19)	-0.043(2)	0.0318(18)
O(72)	0.0821(18)	0.075(2)	0.0853(18)	-0.0130(16)	0.0050(16)	0.0097(17)
C(72)	0.092(3)	0.102(4)	0.094(3)	0.032(3)	0.023(3)	0.022(3)

Table 6. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (A²) for struc.

	x	y	z	U(eq)
H(710)	-0.029(2)	0.6637(17)	0.0265(17)	0.053(10)
H(3)	0.5462(19)	0.5098(13)	0.0758(13)	0.025(7)
H(5)	0.4855(16)	0.6932(12)	-0.0103(11)	0.012(6)
H(7A)	0.618(2)	0.6133(16)	-0.0564(16)	0.048(9)
H(7B)	0.681(3)	0.6255(18)	0.0126(18)	0.067(11)
H(7C)	0.650(3)	0.5568(19)	-0.0127(19)	0.071(12)
H(8A)	0.3145(18)	0.4931(13)	0.1468(12)	0.020(6)
H(8B)	0.4286(18)	0.4701(13)	0.1508(12)	0.021(6)
H(9A)	0.3649(17)	0.7646(12)	0.0232(12)	0.017(6)
H(9B)	0.342(2)	0.7570(15)	0.1056(15)	0.044(9)
H(11A)	0.5523(17)	0.5369(12)	0.2156(11)	0.012(6)
H(11B)	0.519(2)	0.5551(15)	0.2883(14)	0.036(8)
H(13)	0.658(2)	0.6359(16)	0.1877(15)	0.043(9)
H(14)	0.661(2)	0.7439(17)	0.1709(17)	0.056(10)
H(15)	0.537(2)	0.8074(16)	0.2069(15)	0.043(9)
H(16)	0.3939(16)	0.7624(12)	0.2431(11)	0.010(6)
H(21A)	0.4211(16)	0.4555(12)	0.2800(11)	0.011(6)
H(21B)	0.313(2)	0.4681(14)	0.2680(13)	0.030(7)
H(23)	0.4241(19)	0.4534(13)	0.4338(13)	0.025(7)
H(24)	0.394(2)	0.5160(15)	0.5098(15)	0.041(8)
H(25)	0.348(2)	0.6297(14)	0.5062(14)	0.034(8)
H(26)	0.3101(18)	0.6668(13)	0.3946(12)	0.018(6)
H(31A)	0.2527(17)	0.7312(12)	-0.0683(12)	0.016(6)
H(31B)	0.1377(19)	0.7241(13)	-0.0551(13)	0.025(7)
H(33)	0.257(2)	0.6324(16)	-0.1394(16)	0.047(9)
H(34)	0.225(2)	0.5127(15)	-0.1541(14)	0.036(8)
H(35)	0.149(2)	0.4527(16)	-0.0612(16)	0.047(9)
H(36)	0.1107(18)	0.5083(13)	0.0342(13)	0.023(7)
H(41A)	0.1674(15)	0.8051(11)	0.0831(11)	0.005(5)
H(41B)	0.096(2)	0.7968(15)	0.0201(14)	0.036(8)
H(44)	0.234(2)	0.9506(16)	-0.1170(16)	0.048(9)
H(45)	0.367(2)	1.0050(15)	-0.0578(15)	0.042(8)
H(46)	0.403(2)	0.9707(15)	0.0566(14)	0.035(8)
H(52A)	0.182(2)	0.8257(16)	0.2914(16)	0.050(9)
H(52B)	0.075(2)	0.8094(16)	0.2568(16)	0.047(9)
H(53A)	0.1410(18)	0.7503(13)	0.3769(12)	0.021(6)
H(53B)	0.0542(19)	0.8090(13)	0.3736(13)	0.024(7)
H(55)	-0.1094(17)	0.7758(13)	0.3186(12)	0.018(6)
H(56)	-0.241(2)	0.6923(16)	0.2813(16)	0.051(9)
H(57)	-0.181(2)	0.5811(17)	0.2804(17)	0.058(10)
H(59)	0.1029(18)	0.6337(13)	0.3445(12)	0.022(7)
H(60A)	-0.0466(19)	0.4945(14)	0.3236(13)	0.028(7)
H(60B)	0.061(2)	0.5162(14)	0.3339(14)	0.034(8)
H(61A)	0.0434(15)	0.4635(11)	0.2280(10)	0.003(5)
H(61B)	-0.043(2)	0.5016(15)	0.1996(14)	0.038(8)
H(71A)	-0.055(3)	0.7539(18)	0.1302(19)	0.069(11)
H(71B)	-0.138(5)	0.733(3)	0.065(3)	0.19(3)
H(71C)	-0.096(4)	0.698(3)	0.141(3)	0.15(2)
H(720)	0.169(5)	0.628(3)	0.618(3)	0.17(2)
H(72A)	0.155(4)	0.685(2)	0.533(2)	0.111(17)
H(72B)	0.052(6)	0.688(4)	0.538(4)	0.20(3)
H(72C)	0.145(4)	0.635(3)	0.509(3)	0.14(2)

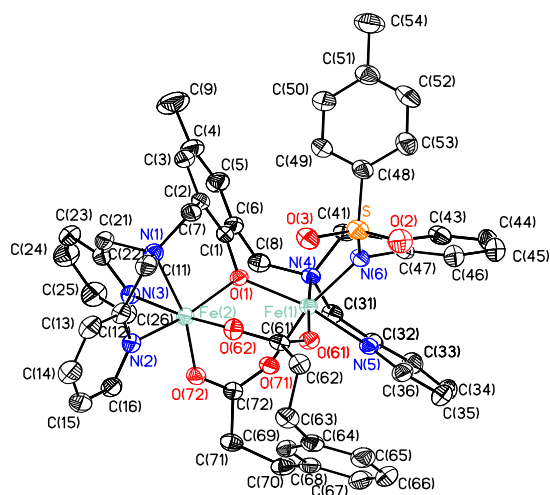
Complexe $\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{L-Bn}(\text{NTs}))](\text{mdpd})\}^{2+}$ 

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc	
Empirical formula	C ₅₃ H ₅₂ Cl ₂ Fe ₂ N ₆ O ₁₅ S	
Formula weight	1227.67	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.2230(7) Å	alpha = 90 deg.
	b = 20.1740(11) Å	beta = 92.7270(10) deg.
	c = 22.0094(12) Å	gamma = 90 deg.
Volume, Z	5421.1(5) Å ³ , 4	
Density (calculated)	1.504 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.746 mm ⁻¹	
F(000)	2536	
Crystal size	0.2 x 0.4 x 0.5 mm	
Theta range for data collection	2.02 to 28.91 deg.	
Limiting indices	-9<=h<=15, -25<=k<=27, -21<=l<=29	
Reflections collected	18402	
Independent reflections	11804 [R(int) = 0.0245]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11804 / 0 / 920	
Goodness-of-fit on F ²	0.935	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0956	
R indices (all data)	R1 = 0.0863, wR2 = 0.1062	
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.399 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0.83037(3)	0.339886(17)	0.753124(15)	0.03671(11)
Fe(2)	0.65813(3)	0.453876(18)	0.817117(16)	0.03956(11)
S	0.95225(7)	0.42828(4)	0.65415(3)	0.0510(2)
O(1)	0.69697(14)	0.39856(8)	0.74496(7)	0.0382(4)
O(2)	1.06860(18)	0.43913(10)	0.65706(10)	0.0682(6)
O(3)	0.88711(18)	0.47522(9)	0.68577(9)	0.0566(5)
O(61)	0.91824(15)	0.40212(9)	0.80375(8)	0.0447(5)
O(62)	0.81109(16)	0.48800(9)	0.82333(8)	0.0486(5)
O(71)	0.76250(15)	0.30427(8)	0.83392(8)	0.0437(5)
O(72)	0.67774(15)	0.38678(9)	0.87964(8)	0.0453(5)
N(1)	0.59894(19)	0.53303(10)	0.75682(10)	0.0436(6)
N(2)	0.63096(18)	0.53433(10)	0.87712(10)	0.0446(6)
N(3)	0.49005(18)	0.42846(11)	0.80245(10)	0.0439(6)
N(4)	0.73958(18)	0.26203(10)	0.70380(9)	0.0390(5)
N(5)	0.92975(19)	0.25542(10)	0.77389(9)	0.0404(5)
N(6)	0.91827(19)	0.35584(10)	0.67929(9)	0.0428(6)
C(1)	0.6247(2)	0.39747(13)	0.69479(11)	0.0325(6)
C(2)	0.5915(2)	0.45732(13)	0.66826(12)	0.0460(7)
C(3)	0.5142(3)	0.45535(18)	0.61938(13)	0.0595(9)
C(4)	0.4714(3)	0.39676(18)	0.59666(14)	0.0676(9)
C(5)	0.5083(3)	0.33879(18)	0.62372(14)	0.0594(9)
C(6)	0.5836(2)	0.33767(13)	0.67308(12)	0.0450(7)
C(7)	0.6368(3)	0.52109(15)	0.69346(13)	0.0502(8)
C(8)	0.6188(2)	0.27355(14)	0.70393(14)	0.0466(7)
C(9)	0.3854(7)	0.3964(4)	0.5450(3)	0.110(2)
C(11)	0.6476(3)	0.59444(15)	0.78333(15)	0.0533(8)
C(12)	0.6335(2)	0.59473(13)	0.85050(13)	0.0471(7)
C(13)	0.6257(3)	0.65150(16)	0.88481(17)	0.0590(9)
C(14)	0.6164(3)	0.64702(18)	0.94643(17)	0.0673(10)
C(15)	0.6143(3)	0.58609(17)	0.97348(15)	0.0609(9)
C(16)	0.6217(3)	0.53058(17)	0.93749(14)	0.0526(8)
C(21)	0.4773(3)	0.53647(15)	0.75653(15)	0.0491(7)
C(22)	0.4270(2)	0.47065(14)	0.76832(12)	0.0465(7)
C(23)	0.3213(3)	0.4547(2)	0.74953(15)	0.0615(9)
C(24)	0.2783(4)	0.3957(2)	0.76686(18)	0.0751(11)
C(25)	0.3400(3)	0.3532(2)	0.80272(18)	0.0712(10)
C(26)	0.4458(3)	0.37042(16)	0.81932(15)	0.0544(8)
C(31)	0.7663(3)	0.19868(13)	0.73636(14)	0.0445(7)
C(32)	0.8841(2)	0.19692(13)	0.75884(11)	0.0422(7)
C(33)	0.9419(3)	0.13834(15)	0.76704(15)	0.0553(8)
C(34)	1.0472(3)	0.14044(19)	0.79130(16)	0.0671(10)
C(35)	1.0934(3)	0.20016(18)	0.80692(16)	0.0643(10)
C(36)	1.0325(3)	0.25684(16)	0.79737(13)	0.0516(8)
C(41)	0.7730(3)	0.25733(15)	0.63843(12)	0.0474(7)
C(42)	0.8932(2)	0.24910(13)	0.63181(11)	0.0444(7)
C(43)	0.9353(3)	0.19140(15)	0.60541(13)	0.0551(8)
C(44)	1.0453(3)	0.18582(19)	0.59670(15)	0.0639(9)
C(45)	1.1143(4)	0.2360(2)	0.61335(17)	0.0733(10)
C(46)	1.0761(3)	0.29303(18)	0.64075(15)	0.0615(9)
C(47)	0.9642(2)	0.29965(13)	0.64936(11)	0.0455(7)
C(48)	0.9068(3)	0.42673(13)	0.57663(13)	0.0509(8)
C(49)	0.7964(3)	0.4297(2)	0.56189(16)	0.0706(10)
C(50)	0.7570(4)	0.42752(19)	0.50239(16)	0.0735(10)
C(51)	0.8281(3)	0.42258(15)	0.45580(14)	0.0633(9)
C(52)	0.9367(4)	0.41837(18)	0.47053(16)	0.0704(10)
C(53)	0.9782(3)	0.42009(17)	0.53066(16)	0.0640(9)
C(54)	0.7838(6)	0.4207(4)	0.3904(2)	0.0948(16)
C(61)	0.9041(2)	0.46042(13)	0.82270(11)	0.0405(6)
C(62)	1.0019(3)	0.49740(17)	0.84882(14)	0.0493(8)
C(63)	1.0130(3)	0.48627(17)	0.91871(14)	0.0554(8)
C(64)	1.0299(3)	0.41409(15)	0.93348(12)	0.0525(8)
C(65)	1.1326(3)	0.3849(2)	0.93290(15)	0.0673(9)
C(66)	1.1438(3)	0.3169(2)	0.94061(16)	0.0731(11)
C(67)	1.0530(3)	0.2781(2)	0.94763(14)	0.0649(9)
C(68)	0.9479(3)	0.30526(15)	0.94776(11)	0.0499(8)
C(69)	0.9400(3)	0.37367(16)	0.94273(12)	0.0491(8)
C(70)	0.8488(3)	0.26148(16)	0.95088(16)	0.0548(9)
C(71)	0.7385(3)	0.29522(16)	0.94056(13)	0.0475(8)
C(72)	0.7264(2)	0.33043(12)	0.88002(12)	0.0379(6)
Cl(1)	0.46084(8)	0.19146(4)	0.88156(4)	0.0722(3)
O(11)	0.5064(3)	0.13414(15)	0.90682(15)	0.1238(11)
O(12)	0.4622(3)	0.24460(14)	0.92270(14)	0.1252(11)
O(13)	0.3552(3)	0.17881(17)	0.8636(2)	0.179(2)
O(14)	0.5205(4)	0.2084(2)	0.83285(19)	0.192(2)
Cl(2)	0.68707(7)	0.06329(4)	0.60115(4)	0.0583(2)
O(21)	0.61608(19)	0.11662(12)	0.61576(13)	0.0951(8)
O(22)	0.7371(2)	0.07407(14)	0.54537(11)	0.0987(9)
O(23)	0.76879(18)	0.05892(11)	0.64920(11)	0.0765(7)
O(24)	0.6240(2)	0.00302(12)	0.59763(12)	0.0873(8)

Annexe 2

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

Fe(1)-O(61)	1.9639(17)	O(62)-Fe(2)-N(1)	94.13(8)	O(71)-C(72)-O(72)	123.6(2)
Fe(1)-O(1)	2.0161(16)	O(1)-Fe(2)-N(1)	90.55(7)	O(71)-C(72)-C(71)	119.8(2)
Fe(1)-N(6)	2.016(2)	N(3)-Fe(2)-N(1)	78.10(8)	O(72)-C(72)-C(71)	116.6(2)
Fe(1)-O(71)	2.1230(18)	N(2)-Fe(2)-N(1)	76.22(8)	O(14)-C(1)-O(13)	110.8(3)
Fe(1)-N(5)	2.130(2)	O(2)-S-O(3)	116.59(13)	O(14)-C(1)-O(11)	107.7(2)
Fe(1)-N(4)	2.182(2)	O(2)-S-N(6)	112.99(13)	O(13)-C(1)-O(11)	108.5(2)
Fe(2)-O(72)	1.9370(17)	O(3)-S-N(6)	105.74(12)	O(14)-C(1)-O(12)	108.9(2)
Fe(2)-O(62)	1.9909(19)	O(2)-S-C(48)	108.06(14)	O(13)-C(1)-O(12)	108.3(2)
Fe(2)-O(1)	2.0161(16)	O(3)-S-C(48)	108.84(14)	O(11)-C(1)-O(12)	112.7(2)
Fe(2)-N(3)	2.127(2)	N(6)-S-C(48)	103.83(12)	O(22)-C(1)-O(23)	109.74(16)
Fe(2)-N(2)	2.129(2)	C(1)-O(1)-Fe(1)	123.07(14)	O(22)-C(1)-O(21)	111.84(18)
Fe(2)-N(1)	2.178(2)	C(1)-O(1)-Fe(2)	118.24(14)	O(23)-C(1)-O(21)	106.97(15)
S-O(2)	1.437(2)	Fe(1)-O(1)-Fe(2)	118.33(8)	O(22)-C(1)-O(24)	109.60(16)
S-O(3)	1.438(2)	C(61)-O(61)-Fe(1)	134.66(18)	O(23)-C(1)-O(24)	110.05(15)
S-N(6)	1.624(2)	C(61)-O(62)-Fe(2)	133.46(17)	O(21)-C(1)-O(24)	108.59(16)
S-C(48)	1.769(3)	C(72)-O(71)-Fe(1)	135.07(16)		
O(1)-C(1)	1.381(3)	C(72)-O(72)-Fe(2)	131.72(17)		
O(61)-C(61)	1.263(3)	C(11)-N(1)-C(21)	110.2(2)		
O(62)-C(61)	1.266(3)	C(11)-N(1)-C(7)	111.2(2)		
O(71)-C(72)	1.243(3)	C(21)-N(1)-C(7)	110.7(2)		
O(72)-C(72)	1.283(3)	C(11)-N(1)-Fe(2)	104.94(17)		
N(1)-C(11)	1.482(4)	C(21)-N(1)-Fe(2)	109.86(17)		
N(1)-C(21)	1.488(4)	C(7)-N(1)-Fe(2)	109.78(16)		
N(1)-C(7)	1.509(4)	C(16)-N(2)-C(12)	119.0(2)		
N(2)-C(16)	1.341(4)	C(16)-N(2)-Fe(2)	126.49(19)		
N(2)-C(12)	1.353(3)	C(12)-N(2)-Fe(2)	114.24(18)		
N(3)-C(26)	1.349(4)	C(26)-N(3)-C(22)	118.3(3)		
N(3)-C(22)	1.352(3)	C(26)-N(3)-Fe(2)	124.35(19)		
N(4)-C(31)	1.494(3)	C(22)-N(3)-Fe(2)	116.98(19)		
N(4)-C(8)	1.495(4)	C(31)-N(4)-C(8)	109.0(2)		
N(4)-C(41)	1.517(3)	C(31)-N(4)-C(41)	109.8(2)		
N(5)-C(36)	1.336(4)	C(8)-N(4)-C(41)	108.8(2)		
N(5)-C(32)	1.340(3)	C(31)-N(4)-Fe(1)	106.42(15)		
N(6)-C(47)	1.438(3)	C(8)-N(4)-Fe(1)	111.48(16)		
C(1)-C(6)	1.383(4)	C(41)-N(4)-Fe(1)	111.29(16)		
C(1)-C(2)	1.393(3)	C(36)-N(5)-C(32)	119.2(2)		
C(2)-C(3)	1.398(4)	C(36)-N(5)-Fe(1)	125.60(19)		
C(2)-C(7)	1.497(4)	C(32)-N(5)-Fe(1)	115.15(18)		
C(3)-C(4)	1.377(5)	C(47)-N(6)-S	116.20(18)		
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(47)-N(6)-Fe(1)	118.54(16)		
C(4)-C(9)	1.512(5)	S-N(6)-Fe(1)	124.97(12)		
C(5)-C(6)	1.390(4)	O(1)-C(1)-C(6)	119.9(2)		
C(6)-C(8)	1.514(4)	O(1)-C(1)-C(2)	118.9(2)		
C(11)-C(12)	1.496(4)	C(6)-C(1)-C(2)	121.2(2)		
C(12)-C(13)	1.378(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.1(3)		
C(13)-C(14)	1.369(5)	C(1)-C(2)-C(7)	119.6(2)		
C(14)-C(15)	1.366(5)	C(3)-C(2)-C(7)	122.3(3)		
C(15)-C(16)	1.377(4)	C(4)-C(3)-C(2)	122.4(3)		
C(21)-C(22)	1.491(4)	C(3)-C(4)-C(5)	117.4(3)		
C(22)-C(23)	1.376(4)	C(3)-C(4)-C(9)	121.1(4)		
C(23)-C(24)	1.363(5)	C(5)-C(4)-C(9)	121.5(4)		
C(24)-C(25)	1.367(5)	C(44)-C(6)-C(5)	122.8(3)		
C(25)-C(26)	1.372(5)	C(1)-C(6)-C(5)	118.2(3)		
C(31)-C(32)	1.501(4)	C(1)-C(6)-C(8)	120.0(2)		
C(32)-C(33)	1.384(4)	C(5)-C(6)-C(8)	121.8(3)		
C(33)-C(34)	1.370(5)	C(2)-C(7)-N(1)	110.8(2)		
C(34)-C(35)	1.367(5)	N(4)-C(8)-C(6)	113.0(2)		
C(35)-C(36)	1.375(4)	N(1)-C(11)-C(12)	109.2(3)		
C(41)-C(42)	1.492(4)	N(2)-C(12)-C(13)	120.5(3)		
C(42)-C(47)	1.382(4)	N(2)-C(12)-C(11)	115.5(2)		
C(42)-C(43)	1.409(4)	C(13)-C(12)-C(11)	124.0(3)		
C(43)-C(44)	1.372(5)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(3)		
C(44)-C(45)	1.357(5)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(3)		
C(45)-C(46)	1.390(5)	C(14)-C(15)-C(16)	118.5(3)		
C(46)-C(47)	1.397(4)	N(2)-C(16)-C(15)	122.3(3)		
C(48)-C(53)	1.373(4)	N(1)-C(21)-C(22)	112.2(2)		
C(48)-C(49)	1.375(5)	N(3)-C(22)-C(23)	121.5(3)		
C(49)-C(50)	1.374(5)	N(3)-C(22)-O(21)	115.4(2)		
C(50)-C(51)	1.379(5)	C(23)-C(22)-C(21)	123.0(3)		
C(51)-C(52)	1.354(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119.3(3)		
C(51)-C(54)	1.515(5)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(4)		
C(52)-C(53)	1.395(5)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(4)		
C(61)-C(62)	1.501(4)	N(3)-C(26)-C(25)	122.1(3)		
C(62)-C(63)	1.554(4)	N(4)-C(31)-C(32)	111.3(2)		
C(63)-C(64)	1.504(4)	N(5)-C(32)-C(33)	121.0(3)		
C(64)-C(65)	1.388(5)	N(5)-C(32)-C(31)	116.3(2)		
C(64)-C(69)	1.391(4)	C(33)-C(32)-C(31)	122.6(3)		
C(65)-C(66)	1.387(5)	C(34)-C(33)-C(32)	119.2(3)		
C(66)-C(67)	1.372(5)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(3)		
C(67)-C(68)	1.396(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(4)		
C(68)-C(69)	1.387(4)	N(5)-C(36)-C(35)	122.2(3)		
C(68)-C(70)	1.503(4)	C(42)-C(41)-N(4)	114.2(2)		
C(70)-C(71)	1.518(4)	C(47)-C(42)-C(43)	119.2(3)		
C(71)-C(72)	1.511(4)	C(47)-C(42)-C(41)	119.9(3)		
Cl(1)-O(14)	1.369(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.8(3)		
Cl(1)-O(13)	1.356(3)	C(44)-C(43)-C(42)	120.3(3)		
Cl(1)-O(11)	1.388(3)	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(4)		
Cl(1)-O(12)	1.403(3)	C(44)-C(45)-C(46)	121.2(4)		
Cl(2)-O(22)	1.414(2)	C(45)-C(46)-C(47)	119.3(4)		
Cl(2)-O(23)	1.423(2)	C(42)-C(47)-C(46)	119.8(3)		
Cl(2)-O(21)	1.428(2)	C(42)-C(47)-N(6)	117.1(3)		
Cl(2)-O(24)	1.440(2)	C(46)-C(47)-N(6)	122.9(3)		
		C(53)-C(48)-C(49)	118.8(3)		
O(61)-Fe(1)-O(1)	95.36(7)	C(53)-C(48)-S	122.1(3)		
O(61)-Fe(1)-N(6)	93.28(8)	C(49)-C(48)-S	119.1(2)		
O(1)-Fe(1)-N(6)	107.11(8)	C(50)-C(49)-C(48)	121.3(4)		
O(61)-Fe(1)-O(71)	88.05(7)	C(49)-C(50)-C(51)	120.4(4)		
O(1)-Fe(1)-O(71)	85.80(7)	C(52)-C(51)-C(50)	118.2(3)		
N(6)-Fe(1)-O(71)	166.81(8)	C(52)-C(51)-C(54)	121.9(4)		
O(61)-Fe(1)-N(5)	95.67(8)	C(50)-C(51)-C(54)	120.0(4)		
O(1)-Fe(1)-N(5)	159.98(8)	C(51)-C(52)-C(53)	122.3(4)		
N(6)-Fe(1)-N(5)	88.68(8)	C(48)-C(53)-C(52)	119.1(4)		
O(71)-Fe(1)-N(5)	77.94(7)	O(61)-C(61)-O(62)	123.4(2)		
O(61)-Fe(1)-N(4)	173.57(7)	O(61)-C(61)-C(62)	118.0(3)		
O(1)-Fe(1)-N(4)	89.33(7)	O(62)-C(61)-C(62)	118.5(3)		
N(6)-Fe(1)-N(4)	89.53(8)	C(61)-C(62)-C(63)	109.7(3)		
O(71)-Fe(1)-N(4)	87.90(7)	C(64)-C(63)-C(62)	111.0(3)		
N(5)-Fe(1)-N(4)	78.59(8)	C(65)-C(64)-C(63)	118.3(3)		
O(72)-Fe(2)-O(62)	96.24(8)	C(65)-C(64)-C(69)	121.6(3)		
O(72)-Fe(2)-O(1)	98.46(7)	C(69)-C(64)-C(63)	119.9(3)		
O(62)-Fe(2)-O(1)	89.42(7)	C(66)-C(65)-C(64)	120.2(4)		
O(72)-Fe(2)-N(3)	91.45(8)	C(67)-C(66)-C(65)	120.1(4)		
O(62)-Fe(2)-N(3)	172.23(8)	C(66)-C(67)-C(68)	121.7(4)		
O(1)-Fe(2)-N(3)	90.51(8)	C(69)-C(68)-C(67)	116.8(3)		
O(72)-Fe(2)-N(2)	96.30(8)	C(69)-C(68)-C(70)	122.3(3)		
O(62)-Fe(2)-N(2)	82.38(8)	C(67)-C(68)-C(70)	120.9(3)		
O(1)-Fe(2)-N(2)	163.81(8)	C(68)-C(69)-C(64)	122.8(3)		
N(3)-Fe(2)-N(2)	95.73(8)	C(68)-C(70)-C(71)	116.2(3)		
O(72)-Fe(2)-N(1)	166.31(8)	C(72)-C(71)-C(70)	113.0(3)		

Symmetry transformations used to generate
equivalent atoms:

Annexe 2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²) for struc.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 pi² [h² a² U11 + ... + 2 h k a² b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	0.0436(2)	0.0321(2)	0.0342(2)	-0.00174(15)	-0.00011(17)	0.00229(18)
Fe(2)	0.0417(2)	0.0356(2)	0.0414(2)	-0.00019(17)	0.00196(17)	0.00360(18)
S	0.0578(5)	0.0448(4)	0.0508(4)	0.0026(3)	0.0082(4)	-0.0054(4)
O(1)	0.0423(11)	0.0362(10)	0.0356(9)	-0.0001(7)	-0.0014(8)	0.0042(8)
O(2)	0.0562(14)	0.0709(14)	0.0779(15)	0.0049(12)	0.0072(12)	-0.0178(12)
O(3)	0.0769(15)	0.0378(11)	0.0562(12)	-0.0027(9)	0.0136(11)	-0.0002(10)
O(61)	0.0501(12)	0.0407(11)	0.0427(10)	-0.0048(8)	-0.0051(9)	0.0012(9)
O(62)	0.0441(12)	0.0441(11)	0.0578(12)	-0.0077(9)	0.0032(10)	-0.0012(10)
O(71)	0.0546(12)	0.0400(10)	0.0368(10)	0.0014(8)	0.0056(9)	0.0025(9)
O(72)	0.0545(12)	0.0418(11)	0.0398(10)	-0.0004(8)	0.0052(9)	0.0068(10)
N(1)	0.0475(15)	0.0369(12)	0.0467(13)	0.0021(10)	0.0055(11)	0.0054(11)
N(2)	0.0426(14)	0.0418(13)	0.0494(14)	0.0003(11)	0.0027(11)	0.0024(11)
N(3)	0.0445(14)	0.0425(13)	0.0447(13)	-0.0005(10)	0.0030(11)	0.0031(11)
N(4)	0.0467(14)	0.0363(12)	0.0339(11)	-0.0011(9)	0.0022(10)	0.0000(10)
N(5)	0.0509(15)	0.0363(12)	0.0341(11)	0.0000(9)	0.0037(11)	0.0054(11)
N(6)	0.0523(15)	0.0364(12)	0.0401(12)	0.0010(10)	0.0080(11)	0.0023(11)
C(1)	0.0396(16)	0.0468(16)	0.0324(14)	-0.0007(12)	0.0041(12)	0.0056(13)
C(2)	0.0537(18)	0.0490(16)	0.0358(14)	0.0033(13)	0.0072(13)	0.0107(15)
C(3)	0.066(2)	0.069(2)	0.0443(17)	0.0070(16)	0.0028(16)	0.0238(19)
C(4)	0.073(2)	0.080(2)	0.0487(18)	-0.0056(17)	-0.0142(17)	0.018(2)
C(5)	0.061(2)	0.062(2)	0.0541(19)	-0.0115(17)	-0.0139(16)	0.0038(18)
C(6)	0.0457(17)	0.0481(16)	0.0409(15)	-0.0035(13)	-0.0013(13)	0.0047(14)
C(7)	0.062(2)	0.0450(17)	0.0449(17)	0.0125(14)	0.0097(16)	0.0107(16)
C(8)	0.051(2)	0.0437(17)	0.0441(17)	-0.0057(14)	-0.0029(15)	-0.0089(15)
C(9)	0.115(5)	0.128(5)	0.081(4)	-0.010(3)	-0.047(4)	0.021(4)
C(11)	0.061(3)	0.0343(17)	0.065(2)	0.0050(15)	0.0027(18)	0.0036(17)
C(12)	0.0407(17)	0.0384(16)	0.0617(19)	-0.0041(14)	-0.0020(14)	0.0000(13)
C(13)	0.056(2)	0.0436(18)	0.076(2)	-0.0056(17)	-0.0119(18)	0.0015(16)
C(14)	0.073(3)	0.057(2)	0.071(2)	-0.0257(19)	-0.0149(19)	0.0077(18)
C(15)	0.064(2)	0.069(2)	0.048(2)	-0.0126(17)	-0.0060(16)	0.0034(18)
C(16)	0.051(2)	0.052(2)	0.0538(19)	0.0003(16)	-0.0038(15)	0.0057(16)
C(21)	0.053(2)	0.0458(17)	0.0482(18)	0.0012(15)	0.0003(15)	0.0137(15)
C(22)	0.0448(18)	0.0521(18)	0.0429(15)	-0.0053(13)	0.0042(14)	0.0070(14)
C(23)	0.050(2)	0.074(2)	0.060(2)	0.0016(18)	-0.0068(17)	0.010(2)
C(24)	0.056(3)	0.087(3)	0.091(3)	-0.008(2)	-0.012(2)	-0.011(2)
C(25)	0.058(2)	0.067(2)	0.088(2)	0.008(2)	0.001(2)	-0.017(2)
C(26)	0.051(2)	0.0518(19)	0.060(2)	0.0035(15)	0.0044(17)	-0.0013(16)
C(31)	0.059(2)	0.0324(16)	0.0420(17)	-0.0034(13)	0.0046(16)	-0.0024(14)
C(32)	0.0584(19)	0.0371(15)	0.0320(14)	0.0010(11)	0.0098(13)	0.0065(14)
C(33)	0.072(3)	0.0379(17)	0.0566(19)	-0.0024(15)	0.0117(17)	0.0096(17)
C(34)	0.077(3)	0.056(2)	0.069(2)	0.0102(18)	0.012(2)	0.032(2)
C(35)	0.056(2)	0.070(3)	0.067(2)	0.0075(18)	-0.0013(19)	0.018(2)
C(36)	0.056(2)	0.0494(19)	0.0489(17)	0.0027(14)	-0.0018(15)	0.0058(17)
C(41)	0.067(2)	0.0409(17)	0.0342(15)	-0.0042(13)	-0.0006(14)	-0.0039(16)
C(42)	0.057(2)	0.0464(16)	0.0301(14)	0.0000(12)	0.0090(13)	0.0054(15)
C(43)	0.076(3)	0.0467(18)	0.0436(17)	-0.0003(14)	0.0101(17)	0.0026(18)
C(44)	0.078(3)	0.061(2)	0.055(2)	-0.0065(17)	0.0180(19)	0.022(2)
C(45)	0.065(3)	0.085(3)	0.071(2)	-0.004(2)	0.012(2)	0.021(2)
C(46)	0.058(2)	0.067(2)	0.061(2)	-0.0045(17)	0.0070(17)	0.0090(19)
C(47)	0.056(2)	0.0454(17)	0.0359(15)	0.0041(12)	0.0081(14)	0.0071(15)
C(48)	0.063(2)	0.0428(16)	0.0479(17)	0.0090(13)	0.0143(16)	-0.0004(15)
C(49)	0.068(3)	0.097(3)	0.048(2)	0.0141(19)	0.015(2)	0.018(2)
C(50)	0.073(3)	0.091(3)	0.057(2)	0.0170(19)	0.009(2)	0.012(2)
C(51)	0.086(3)	0.0526(19)	0.052(2)	0.0079(15)	0.010(2)	0.0000(19)
C(52)	0.092(3)	0.071(2)	0.051(2)	-0.0008(17)	0.028(2)	-0.005(2)
C(53)	0.060(3)	0.068(2)	0.066(2)	0.0027(17)	0.016(2)	-0.004(2)
C(54)	0.128(5)	0.104(4)	0.052(2)	0.009(3)	0.001(3)	0.012(4)
C(61)	0.0476(18)	0.0408(16)	0.0332(14)	0.0011(12)	0.0021(13)	-0.0064(14)
C(62)	0.052(2)	0.0420(18)	0.0541(19)	-0.0016(15)	0.0035(16)	-0.0062(16)
C(63)	0.054(2)	0.060(2)	0.0522(19)	-0.0109(16)	-0.0032(17)	-0.0165(19)
C(64)	0.056(2)	0.063(2)	0.0381(16)	-0.0048(14)	-0.0059(15)	-0.0083(17)
C(65)	0.056(2)	0.088(3)	0.057(2)	0.0043(19)	-0.0048(18)	-0.006(2)
C(66)	0.056(3)	0.101(3)	0.062(2)	0.004(2)	-0.0091(19)	0.016(2)
C(67)	0.076(3)	0.065(2)	0.0518(19)	0.0004(17)	-0.0102(18)	0.015(2)
C(68)	0.060(2)	0.0566(19)	0.0319(14)	0.0029(13)	-0.0044(14)	0.0031(17)
C(69)	0.050(2)	0.056(2)	0.0409(16)	-0.0034(13)	-0.0058(15)	0.0072(17)
C(70)	0.075(3)	0.0424(18)	0.0467(19)	0.0055(16)	-0.0059(17)	0.0039(17)
C(71)	0.059(2)	0.0419(17)	0.0416(17)	0.0046(17)	0.0034(15)	-0.0078(16)
C(72)	0.0375(16)	0.0358(15)	0.0404(15)	0.0010(12)	0.0018(13)	-0.0084(12)
Cl(1)	0.0806(7)	0.0521(5)	0.0827(6)	-0.0011(4)	-0.0076(5)	-0.0096(5)
O(11)	0.141(3)	0.090(2)	0.137(3)	0.0150(19)	-0.025(2)	0.023(2)
O(12)	0.161(3)	0.092(2)	0.122(2)	-0.0452(18)	-0.003(2)	-0.018(2)
O(13)	0.098(3)	0.122(3)	0.106(5)	-0.086(3)	-0.085(3)	0.025(2)
O(14)	0.279(5)	0.147(3)	0.161(4)	0.038(3)	0.126(4)	0.002(3)
Cl(2)	0.0551(5)	0.0612(5)	0.0584(5)	-0.0009(4)	0.0018(4)	0.0008(4)
O(21)	0.0625(16)	0.0795(17)	0.142(2)	-0.0248(16)	-0.0091(15)	0.0220(14)
O(22)	0.109(2)	0.126(2)	0.0626(16)	0.0155(15)	0.0210(15)	-0.0196(18)
O(23)	0.0656(15)	0.0837(16)	0.0783(16)	-0.0010(13)	-0.0166(13)	0.0090(13)
O(24)	0.0945(19)	0.0694(16)	0.0985(18)	-0.0096(14)	0.0100(15)	-0.0304(14)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for struc.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	0.483(2)	0.4968(15)	0.6030(13)	0.068(9)
H(5)	0.487(2)	0.3004(13)	0.6085(12)	0.047(8)
H(7A)	0.718(2)	0.5193(13)	0.6982(11)	0.047(8)
H(7B)	0.610(2)	0.5561(13)	0.6699(12)	0.047(8)
H(8A)	0.5973(19)	0.2755(11)	0.7457(11)	0.036(7)
H(8B)	0.5827(19)	0.2376(12)	0.6875(11)	0.037(7)
H(9A)	0.412(5)	0.421(3)	0.513(3)	0.20(3)
H(9B)	0.326(4)	0.399(3)	0.561(2)	0.12(2)
H(9C)	0.356(4)	0.355(2)	0.530(2)	0.120(18)
H(11A)	0.619(2)	0.6274(13)	0.7664(11)	0.039(8)
H(11B)	0.722(2)	0.5947(13)	0.7770(11)	0.045(9)
H(13)	0.621(2)	0.6899(14)	0.8624(12)	0.056(9)
H(14)	0.608(2)	0.6823(14)	0.9693(13)	0.057(9)
H(15)	0.605(2)	0.5787(12)	1.0176(12)	0.047(8)
H(16)	0.619(2)	0.4898(14)	0.9536(12)	0.046(8)
H(21A)	0.4559(18)	0.5651(11)	0.7895(10)	0.029(6)
H(21B)	0.450(2)	0.5533(13)	0.7195(13)	0.052(8)
H(23)	0.284(2)	0.4839(14)	0.7291(12)	0.050(9)
H(24)	0.216(3)	0.3885(18)	0.7537(16)	0.088(13)
H(25)	0.313(3)	0.3186(18)	0.8185(16)	0.086(13)
H(26)	0.490(2)	0.3440(12)	0.8481(12)	0.044(7)
H(31A)	0.744(2)	0.1628(13)	0.7134(12)	0.045(7)
H(31B)	0.7217(18)	0.1992(11)	0.7694(10)	0.024(6)
H(33)	0.914(2)	0.1021(13)	0.7502(12)	0.044(8)
H(34)	1.084(3)	0.1042(15)	0.7968(13)	0.065(10)
H(35)	1.157(3)	0.2012(18)	0.8265(16)	0.095(13)
H(36)	1.063(2)	0.2984(14)	0.8063(12)	0.051(8)
H(41A)	0.729(2)	0.2194(13)	0.6208(12)	0.054(8)
H(41B)	0.7448(18)	0.2972(12)	0.6184(10)	0.032(6)
H(43)	0.874(2)	0.1600(12)	0.5943(11)	0.042(7)
H(44)	1.071(2)	0.1443(14)	0.5785(12)	0.058(8)
H(45)	1.195(3)	0.2350(16)	0.6048(15)	0.085(12)
H(46)	1.127(3)	0.3290(15)	0.6547(14)	0.072(10)
H(49)	0.751(3)	0.4370(16)	0.5914(16)	0.076(11)
H(50)	0.680(3)	0.4226(16)	0.4948(15)	0.081(12)
H(52)	0.985(3)	0.4137(18)	0.4386(17)	0.102(13)
H(53)	1.048(3)	0.4146(14)	0.5391(13)	0.055(10)
H(54A)	0.824(6)	0.404(3)	0.365(3)	0.20(3)
H(54B)	0.764(4)	0.455(2)	0.384(2)	0.11(2)
H(54C)	0.694(5)	0.407(3)	0.387(3)	0.19(3)
H(62A)	0.988(2)	0.5379(13)	0.8403(11)	0.038(8)
H(62B)	1.066(2)	0.4798(13)	0.8283(11)	0.045(8)
H(63A)	0.947(2)	0.5020(13)	0.9361(12)	0.044(8)
H(63B)	1.071(3)	0.5092(15)	0.9321(13)	0.065(10)
H(65)	1.196(2)	0.4132(14)	0.9175(13)	0.062(9)
H(66)	1.214(3)	0.2979(15)	0.9427(13)	0.064(10)
H(67)	1.060(3)	0.2318(16)	0.9522(14)	0.071(10)
H(69)	0.8748(19)	0.3939(11)	0.9473(10)	0.024(7)
H(70A)	0.863(2)	0.2292(15)	0.9216(14)	0.065(9)
H(70B)	0.849(3)	0.2385(15)	0.9844(15)	0.071(10)
H(71A)	0.687(2)	0.2643(14)	0.9387(12)	0.058(9)
H(71B)	0.7203(19)	0.3263(12)	0.9740(11)	0.041(7)

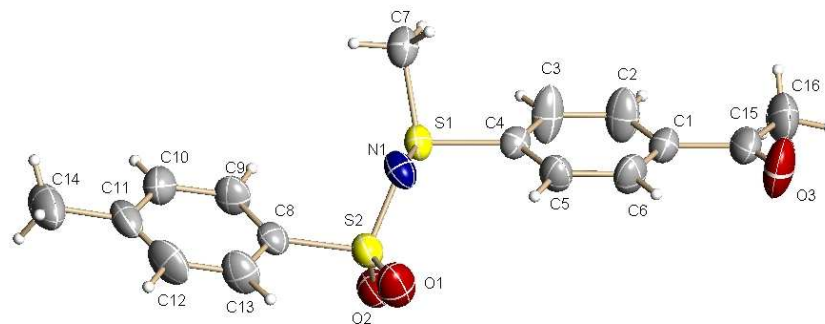
(CH₃CO)PhSMe(NTs)

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₇ N O ₃ S ₂	
Formula weight	335.43	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.448(4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 8.483(4) Å	beta = 91.274(8) deg.
	c = 18.213(8) Å	gamma = 90 deg.
Volume, Z	1614.0(12) Å ³ , 4	
Density (calculated)	1.380 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.341 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal size	0.50 x 0.10 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.23 to 23.25 deg.	
Limiting indices	-11<=h<=10, -9<=k<=9, -19<=l<=20	
Reflections collected	6365	
Independent reflections	2291 [R(int) = 0.0268]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2291 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	1.231	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1242	
R indices (all data)	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1292	
Largest diff. peak and hole	0.261 and -0.298 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
S(1)	1	0.25303(11)	0.58579(14)	0.22970(6)	0.0367(3)
S(2)	1	0.48562(11)	0.67832(15)	0.18390(6)	0.0426(4)
O(1)	1	0.5242(3)	0.8054(5)	0.13787(19)	0.0670(11)
O(2)	1	0.4776(3)	0.5239(4)	0.15145(17)	0.0558(10)
O(3)	1	-0.1537(4)	0.8240(6)	-0.0374(2)	0.0908(15)
N(1)	1	0.3539(3)	0.7291(4)	0.2210(2)	0.0421(10)
C(1)	1	-0.0626(4)	0.6738(6)	0.0588(2)	0.0426(12)
C(2)	1	-0.0751(6)	0.5587(7)	0.1104(3)	0.0649(17)
C(3)	1	0.0216(6)	0.5323(7)	0.1624(3)	0.0660(18)
C(4)	1	0.1284(4)	0.6240(5)	0.1632(2)	0.0353(11)
C(5)	1	0.1430(5)	0.7404(7)	0.1117(3)	0.0480(14)
C(6)	1	0.0465(5)	0.7643(7)	0.0602(3)	0.0527(14)
C(7)	1	0.1719(6)	0.6388(7)	0.3113(3)	0.0469(13)
C(8)	1	0.6006(4)	0.6700(6)	0.2576(2)	0.0388(11)
C(9)	1	0.5771(5)	0.5778(6)	0.3180(3)	0.0487(13)
C(10)	1	0.6661(5)	0.5749(7)	0.3750(3)	0.0526(14)
C(11)	1	0.7781(5)	0.6576(6)	0.3725(3)	0.0507(14)
C(12)	1	0.7989(5)	0.7480(7)	0.3112(4)	0.0622(16)
C(13)	1	0.7118(5)	0.7541(7)	0.2540(3)	0.0558(15)
C(14)	1	0.8730(8)	0.6510(14)	0.4365(5)	0.082(3)
C(15)	1	-0.1660(5)	0.7109(7)	0.0026(3)	0.0540(14)
C(16)	1	-0.2813(7)	0.6107(12)	-0.0017(4)	0.076(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²) for struc. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 pi² [h² a² U11 + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0355(6)	0.0323(6)	0.0419(6)	0.0003(5)	-0.0090(5)	0.0023(5)
S(2)	0.0380(7)	0.0445(8)	0.0452(7)	-0.0014(6)	-0.0026(5)	0.0039(6)
O(1)	0.057(2)	0.076(3)	0.068(2)	0.028(2)	0.0024(18)	0.000(2)
O(2)	0.050(2)	0.061(2)	0.056(2)	-0.0185(18)	-0.0097(16)	0.0097(18)
O(3)	0.094(3)	0.109(4)	0.068(3)	0.031(3)	-0.041(2)	-0.013(3)
N(1)	0.034(2)	0.033(2)	0.059(2)	-0.0057(19)	-0.0068(18)	0.0035(18)
C(1)	0.044(3)	0.049(3)	0.034(2)	0.000(2)	-0.006(2)	0.000(3)
C(2)	0.058(4)	0.062(4)	0.073(4)	0.019(3)	-0.026(3)	-0.025(3)
C(3)	0.068(4)	0.056(4)	0.072(4)	0.036(3)	-0.030(3)	-0.028(3)
C(4)	0.041(3)	0.031(3)	0.034(2)	0.000(2)	-0.002(2)	0.001(2)
C(5)	0.034(3)	0.062(4)	0.047(3)	0.007(3)	-0.001(2)	-0.007(3)
C(6)	0.053(3)	0.065(4)	0.040(3)	0.019(3)	-0.001(2)	-0.003(3)
C(7)	0.049(3)	0.043(4)	0.048(3)	0.000(3)	-0.012(3)	-0.002(3)
C(8)	0.035(3)	0.036(3)	0.046(3)	-0.003(2)	-0.001(2)	0.007(2)
C(9)	0.037(3)	0.053(3)	0.057(3)	0.008(3)	0.001(3)	-0.011(3)
C(10)	0.050(3)	0.059(4)	0.049(3)	0.004(3)	-0.004(3)	0.008(3)
C(11)	0.036(3)	0.052(3)	0.064(3)	-0.020(3)	-0.012(3)	0.011(3)
C(12)	0.029(3)	0.064(4)	0.093(5)	-0.004(3)	-0.003(3)	-0.013(3)
C(13)	0.039(3)	0.054(4)	0.074(4)	0.012(3)	0.000(3)	-0.009(3)
C(14)	0.056(4)	0.108(7)	0.081(5)	-0.036(5)	-0.025(4)	0.021(5)
C(15)	0.049(3)	0.071(4)	0.041(3)	-0.010(3)	-0.010(2)	0.007(3)
C(16)	0.055(4)	0.105(7)	0.066(5)	0.000(4)	-0.025(4)	-0.002(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

S(1)-N(1)	1.619(4)
S(1)-C(7)	1.785(6)
S(1)-C(4)	1.789(4)
S(2)-O(1)	1.429(4)
S(2)-O(2)	1.439(3)
S(2)-N(1)	1.605(4)
S(2)-C(8)	1.783(4)
O(3)-C(15)	1.213(6)
C(1)-C(2)	1.363(7)
C(1)-C(6)	1.375(7)
C(1)-C(15)	1.505(6)
C(2)-C(3)	1.388(7)
C(3)-C(4)	1.360(7)
C(4)-C(5)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.377(7)
C(8)-C(13)	1.366(7)
C(8)-C(9)	1.375(7)
C(9)-C(10)	1.379(7)
C(10)-C(11)	1.367(7)
C(11)-C(12)	1.376(8)
C(11)-C(14)	1.514(8)
C(12)-C(13)	1.368(8)
C(15)-C(16)	1.475(9)
N(1)-S(1)-C(7)	102.4(2)
N(1)-S(1)-C(4)	105.3(2)
C(7)-S(1)-C(4)	99.6(2)
O(1)-S(2)-O(2)	117.4(2)
O(1)-S(2)-N(1)	107.5(2)
O(2)-S(2)-N(1)	112.0(2)
O(1)-S(2)-C(8)	106.1(2)
O(2)-S(2)-C(8)	107.8(2)
N(1)-S(2)-C(8)	105.3(2)
S(2)-N(1)-S(1)	114.0(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.7(4)
C(2)-C(1)-C(15)	122.7(5)
C(6)-C(1)-C(15)	118.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(4)
C(3)-C(4)-S(1)	119.2(3)
C(5)-C(4)-S(1)	120.2(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118.7(5)
C(1)-C(6)-C(5)	121.6(5)
C(13)-C(8)-C(9)	120.1(5)
C(13)-C(8)-S(2)	120.2(4)
C(9)-C(8)-S(2)	119.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)	118.9(5)
C(11)-C(10)-C(9)	122.0(5)
C(10)-C(11)-C(12)	117.6(5)
C(10)-C(11)-C(14)	120.1(7)
C(12)-C(11)-C(14)	122.2(7)
C(13)-C(12)-C(11)	121.6(5)
C(8)-C(13)-C(12)	119.7(5)
O(3)-C(15)-C(16)	121.4(5)
O(3)-C(15)-C(1)	119.3(5)
C(16)-C(15)-C(1)	119.3(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for struc.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	-0.146(6)	0.494(7)	0.112(3)	0.09(2)
H(3)	1	0.014(5)	0.456(7)	0.195(3)	0.09(2)
H(5)	1	0.215(4)	0.788(5)	0.109(2)	0.044(14)
H(6)	1	0.059(4)	0.845(6)	0.027(3)	0.050(14)
H(7A)	1	0.146(4)	0.741(5)	0.3040(19)	0.022(11)
H(7B)	1	0.233(4)	0.628(5)	0.348(3)	0.049(14)
H(7C)	1	0.101(5)	0.573(6)	0.314(2)	0.052(15)
H(9)	1	0.503(5)	0.529(6)	0.325(3)	0.063(17)
H(10)	1	0.650(4)	0.507(5)	0.411(2)	0.042(14)
H(12)	1	0.874(5)	0.802(6)	0.306(3)	0.073(17)
H(13)	1	0.724(5)	0.823(6)	0.213(3)	0.066(17)
H(14A)	1	0.838(7)	0.668(9)	0.479(4)	0.11(3)
H(14B)	1	0.916(9)	0.728(11)	0.435(5)	0.15(5)
H(14C)	1	0.930(7)	0.578(8)	0.432(3)	0.09(3)
H(16A)	1	-0.328(6)	0.635(8)	-0.041(4)	0.10(2)
H(16B)	1	-0.264(6)	0.505(9)	0.001(4)	0.10(3)
H(16C)	1	-0.335(7)	0.608(9)	0.037(4)	0.12(3)

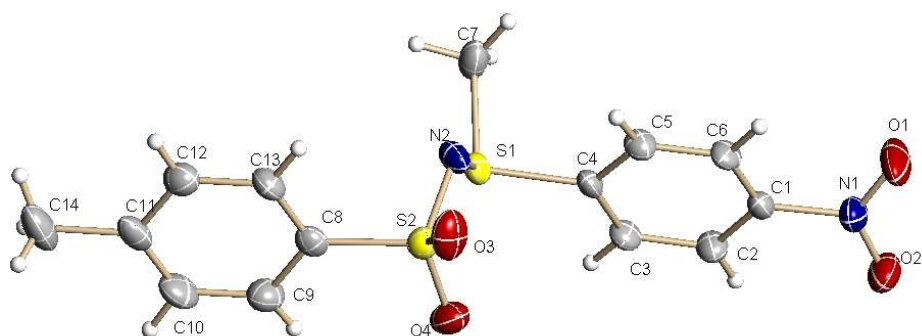
(NO₂)PhSMe(NTs)

Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc	
Empirical formula	C14 H14 N2 O4 S2	
Formula weight	338.39	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.175(2) Å	alpha = 77.393(9) deg.
	b = 10.086(4) Å	beta = 71.511(6) deg.
	c = 11.115(5) Å	gamma = 84.831(7) deg.
Volume, Z	744.3(5) Å ³ , 2	
Density (calculated)	1.510 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.377 mm ⁻¹	
F(000)	352	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	1.97 to 24.71 deg.	
Limiting indices	-4<=h<=8, -10<=k<=11, -13<=l<=12	
Reflections collected	3715	
Independent reflections	2462 [R(int) = 0.0251]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2462 / 0 / 255	
Goodness-of-fit on F ²	1.138	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1480	
R indices (all data)	R1 = 0.0906, wR2 = 0.1552	
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.387 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
S(1)	1	0.66244(12)	0.35981(8)	0.71471(8)	0.0248(2)
S(2)	1	0.27191(12)	0.30746(9)	0.79627(8)	0.0287(2)
O(1)	1	0.7067(5)	1.0312(3)	0.5555(3)	0.0611(9)
O(2)	1	0.7427(4)	1.0055(2)	0.7447(2)	0.0442(7)
O(3)	1	0.1113(4)	0.3649(3)	0.7493(3)	0.0453(8)
O(4)	1	0.2883(4)	0.3458(3)	0.9107(2)	0.0410(7)
N(1)	1	0.7181(4)	0.9600(3)	0.6582(3)	0.0317(8)
N(2)	1	0.4687(4)	0.3423(3)	0.6752(3)	0.0294(7)
C(1)	1	0.7004(5)	0.8126(3)	0.6749(3)	0.0241(8)
C(2)	1	0.7652(5)	0.7265(3)	0.7699(3)	0.0289(9)
C(3)	1	0.7544(5)	0.5882(3)	0.7818(3)	0.0267(9)
C(4)	1	0.6789(5)	0.5402(3)	0.6999(3)	0.0241(8)
C(5)	1	0.6094(5)	0.6287(3)	0.6075(3)	0.0280(9)
C(6)	1	0.6218(5)	0.7656(3)	0.5943(3)	0.0263(9)
C(7)	1	0.8474(5)	0.3406(4)	0.5672(4)	0.0353(10)
C(8)	1	0.2492(5)	0.1288(3)	0.8318(3)	0.0266(9)
C(9)	1	0.2824(5)	0.0501(4)	0.9413(3)	0.0357(10)
C(10)	1	0.2695(6)	-0.0885(4)	0.9648(3)	0.0403(11)
C(11)	1	0.2252(5)	-0.1534(4)	0.8805(3)	0.0348(10)
C(12)	1	0.1914(5)	-0.0733(4)	0.7705(3)	0.0347(10)
C(13)	1	0.1984(5)	0.0667(4)	0.7469(3)	0.0302(9)
C(14)	1	0.2154(6)	-0.3061(4)	0.9053(4)	0.0517(14)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for struc.

S(1)-N(2)	1.619(3)
S(1)-C(7)	1.788(4)
S(1)-C(4)	1.802(3)
S(2)-O(3)	1.437(3)
S(2)-O(4)	1.449(3)
S(2)-N(2)	1.614(3)
S(2)-C(8)	1.769(3)
O(1)-N(1)	1.231(4)
O(2)-N(1)	1.217(4)
N(1)-C(1)	1.470(4)
C(1)-C(6)	1.377(5)
C(1)-C(2)	1.388(5)
C(2)-C(3)	1.379(5)
C(3)-C(4)	1.381(5)
C(4)-C(5)	1.395(5)
C(5)-C(6)	1.365(5)
C(8)-C(9)	1.377(5)
C(8)-C(13)	1.390(5)
C(9)-C(10)	1.372(5)
C(10)-C(11)	1.378(6)
C(11)-C(12)	1.389(5)
C(11)-C(14)	1.508(6)
C(12)-C(13)	1.381(5)
N(2)-S(1)-C(7)	99.30(18)
N(2)-S(1)-C(4)	104.99(15)
C(7)-S(1)-C(4)	98.65(15)
O(3)-S(2)-O(4)	117.98(16)
O(3)-S(2)-N(2)	105.90(16)
O(4)-S(2)-N(2)	111.41(16)
O(3)-S(2)-C(8)	107.06(16)
O(4)-S(2)-C(8)	107.16(16)
N(2)-S(2)-C(8)	106.76(15)
O(2)-N(1)-O(1)	123.5(3)
O(2)-N(1)-C(1)	119.4(3)
O(1)-N(1)-C(1)	117.1(3)
S(2)-N(2)-S(1)	114.54(18)
C(6)-C(1)-C(2)	122.7(3)
C(6)-C(1)-N(1)	118.5(3)
C(2)-C(1)-N(1)	118.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	121.4(3)
C(3)-C(4)-S(1)	119.8(2)
C(5)-C(4)-S(1)	118.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.6(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(3)
C(9)-C(8)-C(13)	119.4(3)
C(9)-C(8)-S(2)	121.3(3)
C(13)-C(8)-S(2)	119.3(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)	121.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)	117.7(3)
C(10)-C(11)-C(14)	121.6(4)
C(12)-C(11)-C(14)	120.8(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.4(4)
C(12)-C(13)-C(8)	119.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²) for struc. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 pi² [h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0285(4)	0.0208(4)	0.0244(4)	0.0004(3)	-0.0101(3)	-0.0019(3)
S(2)	0.0266(4)	0.0286(4)	0.0299(4)	-0.0070(3)	-0.0069(3)	0.0008(3)
O(1)	0.118(2)	0.0260(14)	0.0450(15)	0.0051(12)	-0.0387(15)	-
O(2)	0.0690(17)	0.0303(13)	0.0403(13)	-0.0110(11)	-0.0230(12)	-
O(3)	0.0325(13)	0.0323(14)	0.0709(17)	-0.0093(13)	-0.0186(12)	0.0084(11)
O(4)	0.0459(14)	0.0441(14)	0.0330(13)	-0.0156(11)	-0.0054(11)	-
N(1)	0.0414(16)	0.0214(14)	0.0316(15)	-0.0026(12)	-0.0123(13)	0.0010(12)
N(2)	0.0346(15)	0.0293(15)	0.0241(14)	0.0004(12)	-0.0091(12)	-
C(1)	0.0268(16)	0.0202(16)	0.0214(15)	-0.0020(13)	-0.0028(13)	-
C(2)	0.0383(18)	0.0284(18)	0.0244(15)	-0.0055(13)	-0.0145(14)	-
C(3)	0.0325(17)	0.0266(17)	0.0212(15)	0.0009(13)	-0.0126(14)	0.0010(14)
C(4)	0.0269(16)	0.0195(16)	0.0204(15)	0.0010(13)	-0.0026(13)	-
C(5)	0.0323(17)	0.0297(18)	0.0240(16)	-0.0034(14)	-0.0121(14)	-
C(6)	0.0352(17)	0.0244(17)	0.0195(15)	0.0004(13)	-0.0125(13)	0.0024(14)
C(7)	0.0303(19)	0.0247(17)	0.047(2)	-0.0104(16)	-0.0027(17)	-
C(8)	0.0187(15)	0.0294(18)	0.0265(16)	-0.0022(14)	-0.0018(13)	-
C(9)	0.041(2)	0.038(2)	0.0288(18)	-0.0065(16)	-0.0118(15)	0.0025(17)
C(10)	0.046(2)	0.041(2)	0.0272(18)	0.0052(17)	-0.0117(17)	0.0044(18)
C(11)	0.0260(18)	0.0313(19)	0.0322(19)	0.0056(16)	0.0030(15)	0.0023(15)
C(12)	0.0334(19)	0.037(2)	0.0317(18)	-0.0077(16)	-0.0061(15)	-
C(13)	0.0312(18)	0.0299(19)	0.0253(17)	0.0034(14)	-0.0085(14)	-
C(14)	0.044(2)	0.035(2)	0.054(3)	0.013(2)	0.000(2)	-

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for struc.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	0.810(4)	0.759(3)	0.823(3)	0.024(9)
H(3)	1	0.796(4)	0.528(3)	0.845(3)	0.023(9)
H(5)	1	0.553(5)	0.597(3)	0.563(3)	0.031(10)
H(6)	1	0.580(4)	0.824(3)	0.530(3)	0.026(9)
H(7A)	1	0.834(5)	0.250(4)	0.561(4)	0.051(12)
H(7B)	1	0.970(4)	0.356(3)	0.575(3)	0.021(8)
H(7C)	1	0.818(5)	0.400(4)	0.488(4)	0.053(12)
H(9)	1	0.318(5)	0.091(4)	0.990(3)	0.040(11)
H(10)	1	0.285(5)	-0.138(4)	1.041(4)	0.048(11)
H(12)	1	0.160(4)	-0.111(3)	0.714(3)	0.019(8)
H(13)	1	0.174(4)	0.118(3)	0.675(3)	0.014(8)
H(14A)	1	0.322(6)	-0.340(4)	0.926(4)	0.055(13)
H(14B)	1	0.228(8)	-0.337(6)	0.830(6)	0.12(2)
H(14C)	1	0.106(5)	-0.331(3)	0.956(3)	0.026(9)

PhSMe(NTs)

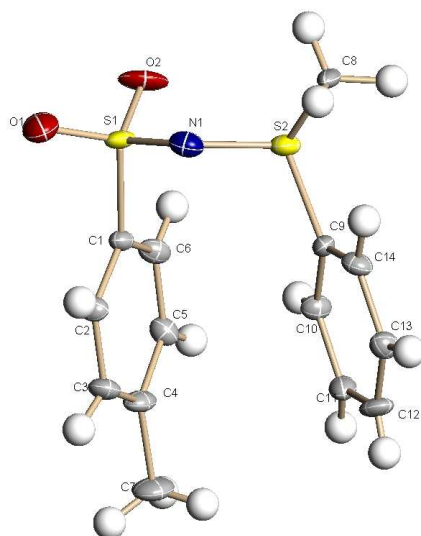


Table 1. Crystal data and structure refinement for phsme_nts.

Identification code	phsme_nts	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₅ N O ₂ S ₂	
Formula weight	293.39	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 7.254(5) Å	alpha = 90.000(5) deg.
	b = 15.567(5) Å	beta = 90.000(5) deg.
	c = 24.145(5) Å	gamma = 90.000(5) deg.
Volume, Z	2727(2) Å ³ , 8	
Density (calculated)	1.429 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.387 mm ⁻¹	
F(000)	1232	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	3.11 to 28.80 deg.	
Limiting indices	-8<=h<=8, -19<=k<=15, -30<=l<=29	
Reflections collected	4917	
Independent reflections	2382 [R(int) = 0.0367]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.91959	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2382 / 0 / 232	
Goodness-of-fit on F ²	0.992	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1730	
R indices (all data)	R1 = 0.1039, wR2 = 0.1863	
Largest diff. peak and hole	1.600 and -0.546 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for phSMe_NTS. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
S(1)	1	1	1.07219(19)	0.03857(6)	0.61718(4)	0.0196(3)
S(2)	1	1	1.7086(2)	0.04434(6)	0.65024(4)	0.0217(4)
O(1)	1	1	1.2471(6)	0.0261(2)	0.64439(14)	0.0377(11)
O(2)	1	1	1.0208(6)	-0.02209(19)	0.57544(12)	0.0360(11)
N(1)	1	1	0.9259(7)	0.0432(2)	0.66885(14)	0.0243(11)
C(1)	1	1	1.0690(7)	0.1419(2)	0.58622(15)	0.0169(11)
C(2)	1	1	1.1297(8)	0.2121(3)	0.61700(17)	0.0201(11)
C(3)	1	1	1.1062(8)	0.2941(3)	0.59549(17)	0.0232(13)
C(4)	1	1	1.0284(8)	0.3068(3)	0.54356(17)	0.0237(13)
C(5)	1	1	0.9748(8)	0.2350(3)	0.51245(17)	0.0219(12)
C(6)	1	1	0.9958(8)	0.1528(3)	0.53307(16)	0.0217(12)
C(7)	1	1	0.9986(12)	0.3966(3)	0.5210(2)	0.0349(15)
C(8)	1	1	0.6120(9)	-0.0245(3)	0.7019(2)	0.0237(13)
C(9)	1	1	0.6235(8)	0.1475(2)	0.67062(16)	0.0173(11)
C(10)	1	1	0.6402(8)	0.2105(3)	0.62998(17)	0.0205(11)
C(11)	1	1	0.5818(8)	0.2932(3)	0.64141(18)	0.0223(12)
C(12)	1	1	0.5071(9)	0.3129(3)	0.69283(18)	0.0252(13)
C(13)	1	1	0.4903(9)	0.2492(3)	0.73333(17)	0.0227(12)
C(14)	1	1	0.5502(8)	0.1660(3)	0.72246(17)	0.0219(12)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for phSMe_NTS.

S(1)-O(2)	1.430(3)
S(1)-O(1)	1.442(4)
S(1)-N(1)	1.640(4)
S(1)-C(1)	1.775(4)
S(2)-N(1)	1.639(5)
S(2)-C(8)	1.788(5)
S(2)-C(9)	1.789(4)
C(1)-C(2)	1.393(6)
C(1)-C(6)	1.399(6)
C(2)-C(3)	1.388(6)
C(3)-C(4)	1.389(6)
C(4)-C(5)	1.402(6)
C(4)-C(7)	1.515(6)
C(5)-C(6)	1.381(6)
C(9)-C(14)	1.390(6)
C(9)-C(10)	1.393(6)
C(10)-C(11)	1.383(6)
C(11)-C(12)	1.389(7)
C(12)-C(13)	1.397(6)
C(13)-C(14)	1.392(6)
O(2)-S(1)-O(1)	117.5(2)
O(2)-S(1)-N(1)	113.4(2)
O(1)-S(1)-N(1)	103.2(2)
O(2)-S(1)-C(1)	107.36(18)
O(1)-S(1)-C(1)	109.0(2)
N(1)-S(1)-C(1)	105.8(2)
N(1)-S(2)-C(8)	100.3(3)
N(1)-S(2)-C(9)	105.4(2)
C(8)-S(2)-C(9)	102.2(2)
S(2)-N(1)-S(1)	114.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.0(4)
C(2)-C(1)-S(1)	118.8(3)
C(6)-C(1)-S(1)	120.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(4)
C(3)-C(4)-C(7)	120.9(4)
C(5)-C(4)-C(7)	120.2(4)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.0(4)
C(14)-C(9)-C(10)	121.4(4)
C(14)-C(9)-S(2)	124.5(3)
C(10)-C(9)-S(2)	114.1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.2(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(4)
C(9)-C(14)-C(13)	118.8(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²) for phSMe_NTS. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² [h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U₁₂]

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	0.0258(10)	0.0091(5)	0.0239(5)	-0.0004(4)	0.0032(5)	0.0024(4)
S(2)	0.0269(10)	0.0125(5)	0.0257(5)	0.0005(4)	-0.0018(5)	0.0005(5)
O(1)	0.036(3)	0.0254(18)	0.051(2)	0.0100(15)	-0.005(2)	0.0045(16)
O(2)	0.069(4)	0.0115(15)	0.0277(16)	-0.0054(11)	0.0053(18)	-
0.0042(16)						
N(1)	0.033(4)	0.0186(19)	0.0211(16)	0.0015(14)	-0.0019(17)	-
0.0037(17)						
C(1)	0.018(4)	0.0116(18)	0.0216(19)	-0.0003(15)	0.0026(19)	0.0001(17)
C(2)	0.024(4)	0.017(2)	0.0186(19)	0.0006(16)	-0.003(2)	-
0.0007(19)						
C(3)	0.029(4)	0.012(2)	0.028(2)	-0.0018(17)	0.000(2)	-
0.0029(19)						
C(4)	0.030(4)	0.013(2)	0.028(2)	0.0047(16)	0.006(2)	0.0011(19)
C(5)	0.023(4)	0.022(2)	0.020(2)	-0.0011(15)	0.000(2)	-0.004(2)
C(6)	0.029(4)	0.017(2)	0.0188(19)	-0.0037(15)	0.005(2)	-
0.0028(19)						
C(7)	0.048(5)	0.016(2)	0.040(3)	0.009(2)	0.002(3)	0.004(3)
C(8)	0.016(5)	0.011(2)	0.044(3)	0.0064(19)	0.006(2)	0.0021(19)
C(9)	0.014(4)	0.013(2)	0.0251(19)	-0.0001(15)	-0.001(2)	0.0017(18)
C(10)	0.026(4)	0.017(2)	0.0180(19)	-0.0010(15)	0.003(2)	0.001(2)
C(11)	0.021(4)	0.017(2)	0.029(2)	0.0066(17)	-0.001(2)	0.0008(18)
C(12)	0.033(4)	0.010(2)	0.032(2)	-0.0025(17)	-0.005(2)	0.004(2)
C(13)	0.024(4)	0.020(2)	0.024(2)	-0.0031(16)	0.003(2)	-0.001(2)
C(14)	0.027(4)	0.015(2)	0.024(2)	0.0036(16)	-0.001(2)	-0.005(2)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for phSMe_NTS.

Atom	Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	1	1.161(8)	0.205(3)	0.6500(19)	0.023(13)
H(3)	1	1	1.163(8)	0.336(3)	0.6167(16)	0.017(12)
H(5)	1	1	0.915(7)	0.244(2)	0.4780(16)	0.011(11)
H(6)	1	1	0.957(8)	0.107(3)	0.5110(17)	0.025(13)
H(7A)	1	1	0.979(10)	0.400(4)	0.481(2)	0.048(16)
H(7B)	1	1	0.890(10)	0.412(4)	0.537(2)	0.040(18)
H(7C)	1	1	1.095(16)	0.431(6)	0.533(4)	0.12(4)
H(8A)	1	1	0.474(11)	-0.022(4)	0.700(2)	0.042(18)
H(8B)	1	1	0.636(8)	-0.001(3)	0.7392(19)	0.028(13)
H(8C)	1	1	0.657(8)	-0.076(3)	0.6901(18)	0.030(14)
H(10)	1	1	0.678(8)	0.200(3)	0.5983(19)	0.023(13)
H(11)	1	1	0.586(7)	0.333(3)	0.6109(15)	0.013(11)
H(12)	1	1	0.490(9)	0.360(4)	0.6973(19)	0.033(16)
H(13)	1	1	0.435(10)	0.256(4)	0.769(2)	0.052(18)
H(14)	1	1	0.534(8)	0.122(3)	0.7516(17)	0.023(12)

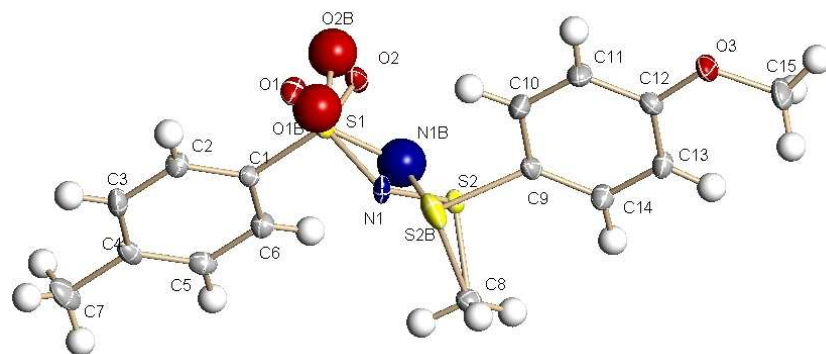
(OMe)PhSMe(NTs)

Table 1. Crystal data and structure refinement for EG701.

Identification code	eg701
Empirical formula	C15 H17 N O3 S2
Formula weight	323.42
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	a = 11.0830(2) Å alpha = 90 deg. b = 7.9482(2) Å beta = 96.4055(17) deg. c = 17.1361(3) Å gamma = 90 deg.
Volume, Z	1500.09(5) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.364 mm ⁻¹
F(000)	680
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	3.16 to 28.87 deg.
Limiting indices	-13<=h<=14, -10<=k<=10, -22<=l<=21
Reflections collected	8748
Independent reflections	3483 [R(int) = 0.0210]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.92307
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3483 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0867
R indices (all data)	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0898
Largest diff. peak and hole	0.398 and -0.466 e.Å ⁻³

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for EG701. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
S(1)	1	0.97100(3)	0.33173(6)	0.18577(2)	0.01890(13)
S(2)	0.9382(11)	0.75970(3)	0.42229(6)	0.24063(2)	0.01665(15)
O(1)	0.9382(11)	1.00093(14)	0.1962(2)	0.13516(8)	0.0261(4)
O(2)	0.9382(11)	0.95692(12)	0.49707(18)	0.15285(8)	0.0247(3)
N(1)	0.9382(11)	0.85330(12)	0.27041(19)	0.22505(8)	0.0187(3)
S(2B)	0.0618(11)	0.7674(8)	0.2892(12)	0.2355(5)	0.035(3)
O(1B)	0.0618(11)	0.9590(19)	0.196(3)	0.1462(13)	0.015(6)
O(2B)	0.0618(11)	1.0009(18)	0.496(3)	0.1315(11)	0.015(5)
N(1B)	0.0618(11)	0.854(2)	0.422(4)	0.2155(16)	0.043(7)
O(3)	1	0.33628(9)	0.31857(16)	0.00385(6)	0.0243(3)
C(1)	1	1.09167(12)	0.3403(2)	0.26283(8)	0.0156(3)
C(2)	1	1.19511(14)	0.2458(2)	0.25745(10)	0.0201(4)
C(3)	1	1.29065(14)	0.2535(2)	0.31712(10)	0.0226(4)
C(4)	1	1.28274(14)	0.3529(2)	0.38300(9)	0.0209(4)
C(5)	1	1.17782(15)	0.4464(2)	0.38723(9)	0.0224(4)
C(6)	1	1.08228(14)	0.4419(2)	0.32762(9)	0.0201(4)
C(7)	1	1.38610(18)	0.3598(3)	0.44790(12)	0.0351(5)
C(8)	1	0.70979(16)	0.3647(3)	0.33248(9)	0.0231(4)
C(9)	1	0.62759(13)	0.3773(2)	0.17403(9)	0.0190(3)
C(10)	1	0.64233(14)	0.3086(2)	0.10110(9)	0.0241(4)
C(11)	1	0.54309(14)	0.2894(2)	0.04553(10)	0.0236(4)
C(12)	1	0.42860(13)	0.3408(2)	0.06236(9)	0.0189(3)
C(13)	1	0.41398(14)	0.4075(2)	0.13542(9)	0.0211(4)
C(14)	1	0.51395(14)	0.4269(2)	0.19126(9)	0.0217(4)
C(15)	1	0.21841(16)	0.3764(3)	0.01806(12)	0.0319(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for EG701.

S(1)-O(1B)	1.28(2)
S(1)-O(2)	1.4317(14)
S(1)-O(1)	1.4446(16)
S(1)-N(1)	1.6088(15)
S(1)-N(1B)	1.61(3)
S(1)-O(2B)	1.66(2)
S(1)-C(1)	1.7729(14)
S(2)-N(1)	1.6329(15)
S(2)-C(8)	1.7852(17)
S(2)-C(9)	1.7892(15)
S(2B)-N(1B)	1.50(3)
S(2B)-C(9)	1.907(7)
S(2B)-C(8)	1.941(9)
O(3)-C(12)	1.3619(17)
O(3)-C(15)	1.431(2)
C(1)-C(2)	1.382(2)
C(1)-C(6)	1.386(2)
C(2)-C(3)	1.389(2)
C(3)-C(4)	1.389(2)
C(4)-C(5)	1.388(2)
C(4)-C(7)	1.506(2)
C(5)-C(6)	1.387(2)
C(9)-C(14)	1.383(2)
C(9)-C(10)	1.390(2)
C(10)-C(11)	1.381(2)
C(11)-C(12)	1.394(2)
C(12)-C(13)	1.385(2)
C(13)-C(14)	1.389(2)
O(1B)-S(1)-O(2)	124.6(10)
O(1B)-S(1)-O(1)	20.9(9)
O(2)-S(1)-O(1)	118.04(9)
O(1B)-S(1)-N(1)	85.6(9)
O(2)-S(1)-N(1)	112.65(8)
O(1)-S(1)-N(1)	106.05(9)
O(1B)-S(1)-N(1B)	120.5(14)
O(2)-S(1)-N(1B)	70.0(11)
O(1)-S(1)-N(1B)	140.3(10)
N(1)-S(1)-N(1B)	44.5(11)
O(1B)-S(1)-O(2B)	112.6(12)
O(2)-S(1)-O(2B)	22.5(7)
O(1)-S(1)-O(2B)	100.1(7)
N(1)-S(1)-O(2B)	134.1(7)
N(1B)-S(1)-O(2B)	92.5(13)
O(1B)-S(1)-C(1)	117.0(10)
O(2)-S(1)-C(1)	107.35(8)
O(1)-S(1)-C(1)	105.74(8)
N(1)-S(1)-C(1)	106.23(7)
N(1B)-S(1)-C(1)	108.2(10)
O(2B)-S(1)-C(1)	101.9(6)
N(1)-S(2)-C(8)	102.68(8)
N(1)-S(2)-C(9)	103.75(8)
C(8)-S(2)-C(9)	101.49(8)
S(1)-N(1)-S(2)	113.83(9)
N(1B)-S(2B)-C(9)	96.8(12)
N(1B)-S(2B)-C(8)	105.0(12)
C(9)-S(2B)-C(8)	92.0(4)
S(2B)-N(1B)-S(1)	108(2)
C(12)-O(3)-C(15)	117.27(13)
C(2)-C(1)-C(6)	120.46(14)
C(2)-C(1)-S(1)	119.46(12)
C(6)-C(1)-S(1)	120.08(12)
C(1)-C(2)-C(3)	119.79(16)
C(2)-C(3)-C(4)	120.76(15)
C(5)-C(4)-C(3)	118.42(14)
C(5)-C(4)-C(7)	120.97(17)
C(3)-C(4)-C(7)	120.61(17)
C(6)-C(5)-C(4)	121.52(16)
C(1)-C(6)-C(5)	119.03(15)
S(2)-C(8)-S(2B)	32.9(3)
C(14)-C(9)-C(10)	120.34(14)
C(14)-C(9)-S(2)	120.47(12)
C(10)-C(9)-S(2)	118.82(12)
C(14)-C(9)-S(2B)	133.6(3)
C(10)-C(9)-S(2B)	100.5(3)
S(2)-C(9)-S(2B)	33.3(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.94(14)
C(10)-C(11)-C(12)	119.90(15)
O(3)-C(12)-C(13)	124.12(14)
O(3)-C(12)-C(11)	115.87(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.01(14)
C(12)-C(13)-C(14)	120.01(14)
C(9)-C(14)-C(13)	119.78(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å²) for EG701. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 πi² [h² a²* U₁₁ + ... + 2 h k a* b* U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.01378(19)	0.0247(3)	0.0173(2)	-0.00042(17)	-0.00204(13)	-
0.00080(16)	0.0131(2)	0.0161(3)	0.0203(2)	0.00091(19)	-0.00049(14)	-
0.00048(17)	0.0214(8)	0.0354(9)	0.0208(7)	-0.0091(6)	-0.0008(6)	-0.0011(7)
O(1)	0.0168(6)	0.0292(8)	0.0273(7)	0.0104(6)	-0.0006(6)	-0.0023(6)
N(1)	0.0106(7)	0.0160(8)	0.0293(8)	0.0024(7)	0.0011(5)	0.0018(6)
S(2B)	0.035(5)	0.036(6)	0.032(4)	-0.005(4)	-0.012(3)	0.017(4)
O(3)	0.0179(5)	0.0339(8)	0.0199(6)	-0.0023(5)	-0.0036(4)	0.0013(5)
C(1)	0.0134(7)	0.0173(9)	0.0157(7)	0.0009(6)	0.0002(5)	-0.0024(6)
C(2)	0.0187(7)	0.0209(10)	0.0208(8)	-0.0018(7)	0.0023(6)	0.0006(7)
C(3)	0.0152(7)	0.0228(10)	0.0292(9)	0.0042(8)	-0.0001(6)	0.0019(7)
C(4)	0.0194(8)	0.0211(10)	0.0208(8)	0.0073(7)	-0.0040(6)	-0.0061(7)
C(5)	0.0274(8)	0.0217(10)	0.0176(8)	-0.0011(7)	0.0004(6)	-0.0052(7)
C(6)	0.0191(8)	0.0193(9)	0.0217(8)	-0.0023(7)	0.0019(6)	0.0001(7)
C(7)	0.0290(10)	0.0413(14)	0.0311(11)	0.0068(10)	-0.0139(8)	-
0.0108(10)	0.0236(8)	0.0261(11)	0.0191(8)	0.0009(7)	-0.0002(6)	-0.0004(8)
C(8)	0.0154(7)	0.0234(9)	0.0178(7)	0.0029(7)	-0.0007(5)	-0.0014(7)
C(9)	0.0177(8)	0.0329(11)	0.0224(8)	0.0011(8)	0.0048(6)	0.0037(7)
C(10)	0.0218(8)	0.0318(11)	0.0173(8)	-0.0021(7)	0.0030(6)	0.0026(7)
C(11)	0.0201(7)	0.0187(9)	0.0171(7)	0.0011(7)	-0.0015(6)	-0.0014(7)
C(12)	0.0156(7)	0.0239(10)	0.0237(8)	-0.0027(7)	0.0022(6)	0.0020(7)
C(13)	0.0189(7)	0.0259(10)	0.0200(8)	-0.0046(8)	0.0007(6)	0.0002(7)
C(14)	0.0193(9)	0.0462(14)	0.0283(10)	-0.0034(10)	-0.0060(7)	0.0055(9)
C(15)	0.0193(9)	0.0462(14)	0.0283(10)	-0.0034(10)	-0.0060(7)	0.0055(9)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (Å²) for EG701.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	1.2001(16)	0.179(2)	0.2162(11)	0.033(5)
H(3)	1	1.3610(16)	0.192(2)	0.3145(10)	0.029(5)
H(5)	1	1.1694(15)	0.514(2)	0.4329(11)	0.031(5)
H(6)	1	1.0149(16)	0.509(3)	0.3303(10)	0.030(5)
H(7A)	1	1.445(2)	0.444(4)	0.4363(15)	0.078(8)
H(7B)	1	1.358(2)	0.384(3)	0.4978(15)	0.068(8)
H(7C)	1	1.430(2)	0.264(4)	0.4478(16)	0.079(9)
H(8A)	1	0.6706(17)	0.259(3)	0.3291(11)	0.037(6)
H(8B)	1	0.7853(17)	0.359(3)	0.3695(11)	0.034(5)
H(8C)	1	0.6531(17)	0.453(3)	0.3457(11)	0.037(5)
H(10)	1	0.7208(18)	0.264(3)	0.0899(11)	0.036(5)
H(11)	1	0.5503(15)	0.248(2)	-0.0065(10)	0.024(5)
H(13)	1	0.3347(15)	0.438(2)	0.1491(9)	0.024(5)
H(14)	1	0.4991(16)	0.471(2)	0.2412(10)	0.028(5)
H(15A)	1	0.1834(16)	0.317(3)	0.0616(12)	0.034(5)
H(15B)	1	0.2249(19)	0.493(3)	0.0293(12)	0.044(6)
H(15C)	1	0.1641(18)	0.371(3)	-0.0302(12)	0.043(6)

Annexe 2

(Ph)₂SMe(NTs)

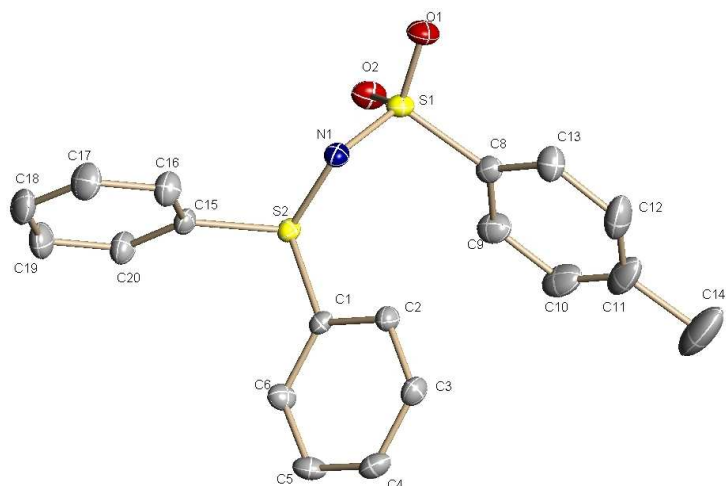


Table 1. Crystal data and structure refinement for struc.

Identification code	struc	
Empirical formula	C19 H17 N O2 S2	
Formula weight	355.46	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 17.508(3) Å	alpha = 90 deg.
	b = 6.2272(10) Å	beta = 100.884(3) deg.
	c = 16.989(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume, Z	1818.9(5) Å ³ , 4	
Density (calculated)	1.298 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.303 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	2.44 to 28.30 deg.	
Limiting indices	-16<=h<=22, -8<=k<=5, -22<=l<=21	
Reflections collected	6861	
Independent reflections	3884 [R(int) = 0.0224]	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9703 and 0.9146	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3884 / 0 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0995	
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1058	
Largest diff. peak and hole	0.331 and -0.322 e.Å ⁻³	

Annexe 2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for struc. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
S(1)	1	0.22855(4)	0.21988(8)	0.76001(3)	0.02927(16)
S(2)	1	0.30619(3)	0.56290(8)	0.83203(3)	0.02539(15)
O(1)	1	0.24062(11)	-0.0075(2)	0.75340(10)	0.0401(4)
O(2)	1	0.21907(11)	0.3467(3)	0.68774(9)	0.0417(4)
N(1)	1	0.29937(11)	0.3010(3)	0.82851(11)	0.0279(4)
C(1)	1	0.28996(13)	0.6320(3)	0.93029(12)	0.0251(5)
C(2)	1	0.25975(14)	0.4793(4)	0.97479(14)	0.0303(5)
C(3)	1	0.24436(15)	0.5362(4)	1.04945(15)	0.0362(6)
C(4)	1	0.25839(15)	0.7427(4)	1.07796(15)	0.0390(6)
C(5)	1	0.28730(16)	0.8936(4)	1.03187(15)	0.0400(6)
C(6)	1	0.30328(15)	0.8410(4)	0.95737(14)	0.0344(6)
C(8)	1	0.14318(14)	0.2558(4)	0.80004(14)	0.0332(5)
C(9)	1	0.10312(17)	0.4480(5)	0.78778(18)	0.0475(7)
C(10)	1	0.03864(19)	0.4795(6)	0.8226(2)	0.0626(9)
C(11)	1	0.01346(18)	0.3242(7)	0.8690(2)	0.0655(10)
C(12)	1	0.05457(19)	0.1340(7)	0.8813(2)	0.0644(9)
C(13)	1	0.11950(17)	0.0974(5)	0.84707(17)	0.0461(7)
C(14)	1	-0.0600(3)	0.3562(18)	0.9042(4)	0.116(2)
C(15)	1	0.40846(13)	0.6097(4)	0.84485(13)	0.0297(5)
C(16)	1	0.46122(16)	0.4598(4)	0.88255(16)	0.0424(6)
C(17)	1	0.53952(18)	0.5008(5)	0.88899(19)	0.0515(7)
C(18)	1	0.56412(18)	0.6889(5)	0.85815(18)	0.0511(8)
C(19)	1	0.51097(18)	0.8380(5)	0.82229(19)	0.0520(8)
C(20)	1	0.43211(17)	0.7992(4)	0.81468(17)	0.0406(6)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for struc.

S(1)-O(1)	1.4391(16)
S(1)-O(2)	1.4427(16)
S(1)-N(1)	1.613(2)
S(1)-C(8)	1.769(2)
S(2)-N(1)	1.6357(18)
S(2)-C(15)	1.786(2)
S(2)-C(1)	1.798(2)
C(1)-C(2)	1.381(3)
C(1)-C(6)	1.385(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)
C(3)-C(4)	1.380(4)
C(4)-C(5)	1.379(4)
C(5)-C(6)	1.386(3)
C(8)-C(13)	1.381(4)
C(8)-C(9)	1.383(4)
C(9)-C(10)	1.384(4)
C(10)-C(11)	1.372(5)
C(11)-C(12)	1.381(5)
C(11)-C(14)	1.531(5)
C(12)-C(13)	1.390(4)
C(15)-C(20)	1.381(3)
C(15)-C(16)	1.383(3)
C(16)-C(17)	1.378(4)
C(17)-C(18)	1.385(4)
C(18)-C(19)	1.373(4)
C(19)-C(20)	1.384(4)
O(1)-S(1)-O(2)	117.85(10)
O(1)-S(1)-N(1)	105.08(10)
O(2)-S(1)-N(1)	113.07(10)
O(1)-S(1)-C(8)	107.54(11)
O(2)-S(1)-C(8)	106.74(11)
N(1)-S(1)-C(8)	105.86(10)
N(1)-S(2)-C(15)	103.39(10)
N(1)-S(2)-C(1)	104.44(9)
C(15)-S(2)-C(1)	100.27(10)
S(1)-N(1)-S(2)	112.30(11)
C(2)-C(1)-C(6)	121.5(2)
C(2)-C(1)-S(2)	119.18(17)
C(6)-C(1)-S(2)	119.15(16)
C(1)-C(2)-C(3)	118.9(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118.4(2)
C(13)-C(8)-C(9)	120.4(3)
C(13)-C(8)-S(1)	120.0(2)
C(9)-C(8)-S(1)	119.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.4(3)
C(10)-C(11)-C(14)	121.2(5)
C(12)-C(11)-C(14)	120.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	121.4(3)
C(8)-C(13)-C(12)	118.9(3)
C(20)-C(15)-C(16)	121.9(2)
C(20)-C(15)-S(2)	117.25(19)
C(16)-C(15)-S(2)	120.88(18)
C(17)-C(16)-C(15)	118.6(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.2(3)
C(19)-C(18)-C(17)	120.5(3)
C(18)-C(19)-C(20)	120.3(3)
C(15)-C(20)-C(19)	118.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for struc. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	0.0372(4)	0.0252(3)	0.0259(3)	-0.0004(2)	0.0073(3)	0.0033(2)
S(2)	0.0276(3)	0.0238(3)	0.0263(3)	0.0035(2)	0.0090(2)	0.0020(2)
O(1)	0.0522(12)	0.0265(8)	0.0423(10)	-0.0038(7)	0.0107(9)	0.0034(7)
O(2)	0.0615(13)	0.0384(9)	0.0249(8)	0.0040(7)	0.0071(8)	0.0016(8)
N(1)	0.0290(11)	0.0230(9)	0.0322(10)	0.0028(8)	0.0072(9)	0.0040(7)
C(1)	0.0230(13)	0.0295(11)	0.0234(11)	0.0015(9)	0.0065(10)	0.0050(9)
C(2)	0.0314(14)	0.0285(12)	0.0327(12)	0.0001(9)	0.0099(11)	-0.0016(9)
C(3)	0.0366(15)	0.0409(14)	0.0341(13)	0.0039(11)	0.0144(12)	0.0005(11)
C(4)	0.0392(16)	0.0478(15)	0.0310(13)	-0.0041(11)	0.0093(12)	0.0111(12)
C(5)	0.0520(18)	0.0293(13)	0.0380(14)	-0.0077(11)	0.0069(13)	0.0048(11)
C(6)	0.0430(16)	0.0265(11)	0.0343(13)	0.0029(10)	0.0090(12)	-0.0004(10)
C(8)	0.0264(14)	0.0396(13)	0.0314(12)	-0.0024(10)	0.0002(11)	0.0025(10)
C(9)	0.0394(18)	0.0511(17)	0.0489(16)	-0.0039(14)	0.0006(14)	0.0104(13)
C(10)	0.039(2)	0.083(2)	0.063(2)	-0.0154(18)	-0.0005(16)	0.0240(17)
C(11)	0.0290(18)	0.115(3)	0.0513(18)	-0.0179(19)	0.0057(15)	0.0060(18)
C(12)	0.042(2)	0.100(3)	0.0542(19)	0.0054(16)	-	-
C(13)	0.0358(17)	0.0543(18)	0.0475(16)	0.0069(13)	0.0062(14)	-
C(14)	0.049(3)	0.218(8)	0.085(4)	-0.032(5)	0.026(3)	0.018(4)
C(15)	0.0273(14)	0.0341(12)	0.0299(12)	0.0007(9)	0.0109(11)	-0.0020(9)
C(16)	0.0351(17)	0.0465(16)	0.0461(16)	0.0112(12)	0.0086(13)	0.0008(12)
C(17)	0.0335(19)	0.0612(18)	0.0576(19)	0.0075(15)	0.0033(15)	0.0058(14)
C(18)	0.0290(18)	0.069(2)	0.0562(18)	-0.0059(15)	0.0095(15)	-
C(19)	0.045(2)	0.0511(17)	0.064(2)	0.0040(14)	0.0197(16)	-
C(20)	0.0353(17)	0.0405(14)	0.0482(16)	0.0092(12)	0.0137(13)	0.0004(12)

Table 5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for struc.

Occ	Mult	x	y	z	U(eq)
H(2)	1	0.2488(13)	0.345(4)	0.9542(13)	0.025(6)
H(3)	1	0.2252(14)	0.432(4)	1.0814(15)	0.036(7)
H(4)	1	0.2489(14)	0.777(4)	1.1275(15)	0.038(7)
H(5)	1	0.2976(15)	1.031(4)	1.0495(15)	0.044(7)
H(6)	1	0.3233(14)	0.940(4)	0.9265(15)	0.037(7)
H(9)	1	0.1188(18)	0.553(5)	0.7561(18)	0.062(10)
H(10)	1	0.011(2)	0.608(5)	0.8113(19)	0.074(10)
H(12)	1	0.0378(19)	0.026(5)	0.913(2)	0.071(10)
H(13)	1	0.1461(17)	-0.029(4)	0.8547(17)	0.048(8)
H(14A)	1	-0.103(4)	0.343(11)	0.867(4)	0.20(3)
H(14B)	1	-0.054(4)	0.291(10)	0.950(4)	0.17(3)
H(14C)	1	-0.060(4)	0.480(11)	0.923(4)	0.17(3)
H(16)	1	0.4439(15)	0.332(4)	0.9006(16)	0.048(8)
H(17)	1	0.5742(18)	0.399(5)	0.9148(18)	0.058(9)
H(18)	1	0.6163(18)	0.713(4)	0.8595(17)	0.053(8)
H(19)	1	0.5261(17)	0.963(5)	0.8038(18)	0.058(9)
H(20)	1	0.3968(16)	0.891(4)	0.7883(15)	0.040(7)

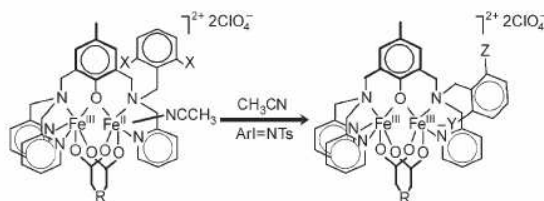
Annexe 3

Multiple Aromatic Amination Mediated by a Diiron Complex

Frédéric Avenier, Eric Gouré, Patrick Dubourdeaux, Olivier Sénèque, Jean-Louis Oddou, Jacques Pécaut, Sylvie Chardon-Noblat, Alain Deronzier, and Jean-Marc Latour*

Metal-catalyzed amine transfer reactions constitute a field of active research to achieve carbon–nitrogen bond formation in synthetic organic chemistry. Following the original discovery by Sharpless and co-workers,^[1] the biomimetic approach initiated by Breslow and Gellman^[2] and Mansuy et al.^[3] has attracted the interest of many groups. Nitrene addition to olefins and insertion into aliphatic C–H bonds have been reported in many instances,^[4,5] however, very few examples of arene amination are known so far.^[6–9] In particular, Que et al.^[8] described the intramolecular aromatic amination of a phenyl-bearing ligand upon treatment of a ferrous complex with PhI=NTs (Ts = 4-methylphenylsulfonyl). It is worth noting that the yield of the amine transfer culminates at about 64% owing to hydrolysis of the iron nitrene active species, giving the hydroxylated product. Herein we present a diiron complex that can mediate the quantitative intramolecular amination of a benzyl group of the ligand without contamination of hydroxylated product, and that this amination produces both mono and bis(tosylamine) derivatives.

In the course of our biomimetic studies of iron centers in oxygenases, we developed mixed-valent Fe^{II}Fe^{III} complexes of hexadentate binucleating ligands.^[10] When the complex **1a** [Fe₂(L)(mpdp)(H₂O)](ClO₄)₂ (mpdp = 1,3-benzenedipropionate; for L see Scheme 1 with X = H) is reacted with oxygen donors such as *m*-chloroperbenzoic acid or iodosyl arenes it mediates an intramolecular oxygen atom transfer to the pendant benzyl residue of the ligand forming the *ortho*-



Scheme 1. Reaction of mixed-valent diiron complexes (**1a**: X = H; **1b**: X = Cl) to give **2** (Y = O, Z = H) or **3** (**3a**: Y = NTs, Z = H; **3b**: Y = NTs, Z = NHTs). R = 1,3-CH₂(C₆H₄)CH₂.

hydroxybenzyl complex **2** (Scheme 1, with Y = O, Z = H).^[11] In addition, we showed that complex **1b** [Fe₂(L')(mpdp)-(CH₃OH)](ClO₄)₂ where the ligand bears a 2,6-dichlorobenzyl residue (Scheme 1, X = Cl) is able to catalyze the aziridination of various olefins and the sulfonamidation of thioanisole in good to excellent yields.^[12] Herein we show that, when reacted with a tosyliminoaryliodinane^[13] as nitrene source, **1a** is able to mediate the intramolecular aromatic amination of the unprotected benzyl residue to form the anilinate **3a**, which has been characterized by X-ray crystallography. Interestingly, the reaction furnished a second product **3b** in which two *ortho*-tosylamine groups have been incorporated. To our knowledge, the present complexes are the first binuclear complexes of an anilinato ligand.

Complex **1a** was prepared as previously described.^[14,15] When an acetonitrile solution of **1a** was titrated with ArINTs, its blue color ($\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$, $\epsilon = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) became progressively more intense, which corresponds to a two-fold increase in absorbance at about 585 nm and which was complete after the addition of 1.5(1) equivalents of ArINTs. Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) of the solution led to a spectrum that comprised two sets of three peaks (Figure 1). The first set is dominated by a peak at m/z 1028 which is due to the monocation [Fe^{II}Fe^{III}(L-H+NTs)(mpdp)]⁺. In addition, two smaller peaks at m/z 514 and 1127 are associated to the dication [Fe^{III}Fe^{III}(L-H+NTs)(mpdp)]²⁺ and the monocation [Fe^{III}Fe^{III}(L-H+NTs)(mpdp)(ClO₄)]⁺, respectively. As is usual for these compounds, the mixed-valent form is produced within the mass spectrometer by reduction of the diferric complex. These observations paralleled the oxygenation of the benzyl group from iodosylarene^[11] and suggests a tosylamine transfer onto the ligand.

A second set of three peaks is observed at m/z 598.5, 1197, and 1296 which corresponds to the analogous ions of a second compound [Fe₂(L-2H+NTs+NHTs)(mpdp)]²⁺ that has two tosylamine groups incorporated. An NMR analysis of the reaction mixture after reduction by sodium iodide confirmed

* P. Dubourdeaux, Dr. J.-M. Latour
CEA, DSV, IRTSV, Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux/
PMB, CEA-Grenoble,
38054 Grenoble (France)
Fax: (+33) 438783462
E-mail: Jean-Marc.Latour@cea.fr

Dr. F. Avenier, Dr. O. Sénèque
LCBM, UMR 5249, CNRS, 17 rue des Martyrs,
38054 Grenoble (France)

E. Gouré, Dr. J.-L. Oddou
Université Joseph Fourier,
Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux,
38054 Grenoble (France)

Dr. J. Pécaut
Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique,
UMR E 3 CEA-UJF, CEA-Grenoble,
38054 Grenoble Cedex 9 (France)

Dr. S. Chardon-Noblat, Dr. A. Deronzier
Département de Chimie Moléculaire, UMR CNRS 5250,
ICMG FR-2607, Université Joseph Fourier Grenoble 1, B.P. 53
38041 Grenoble Cedex 9 (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

Communications

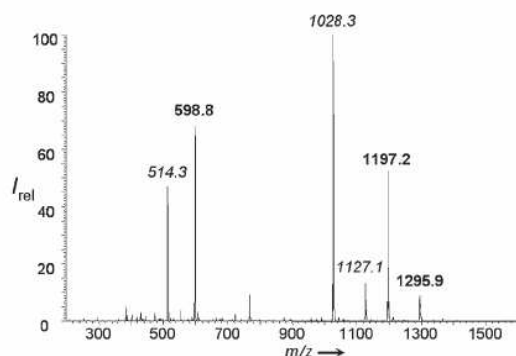


Figure 1. ESI-MS spectrum of the reaction mixture showing the peaks of complexes **3a** (italics) and **3b** (bold).

the presence of two diiron complexes (Figure 2a) in the ratio **3a/3b** 60:40.^[16] The reaction solution was treated with sodium hydroxide to remove the iron atoms and the mixture of

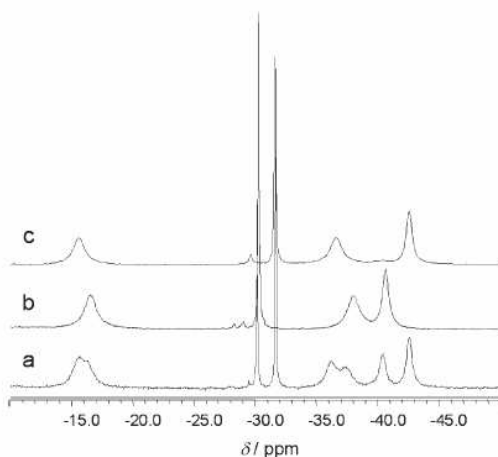


Figure 2. ¹H NMR spectra of the iodide-reduced reaction mixture (a) and complexes **3'a** (b) and **3'b** (c) in CD₃CN over the -10 to -50 ppm range.

ligands was submitted to a multiple-stage tandem ESI-MS analysis. The peaks of the two ligands were clearly identified at *m/z* 699 and 868, corresponding to the formula H(L-H+NHTs) and H(L-2H+2NHTs), respectively. They showed similar fragmentation patterns, which is in agreement with addition of the tosylamine groups to the benzyl group of the ligand. In particular, the bis(tosyl) ligand gave a fragment at *m/z* 429 corresponding to the bis(tosylamino)benzyl cation [C₆H₃(NHTs)₂CH₂]⁺. The two ligands were then separated by reverse-phase HPLC and investigated by NMR spectroscopy. The *ortho*-benzylic proton appearing at $\delta = 7.19$ ppm in H(L-H+NHTs) was absent in H(L-2H+2NHTs) and the two *meta*-benzylic protons appearing at $\delta = 7.02$ and 7.53 ppm in H(L-H+NHTs) had merged to $\delta = 7.31$ ppm in H(L-2H+2NHTs),

both features supporting a bis *ortho*-benzylic substitution in H(L-2H+2NHTs). Insertion of iron in the two ligands was performed as usual^[14] and furnished the mixed valent derivatives [Fe^{II}Fe^{III}(L-H+NHTs)(mpdp)]⁺ (**3a**) and [Fe^{II}Fe^{III}(L-2H+2NHTs+NHTs)(mpdp)]⁺ (**3b**).

The two complexes had almost identical UV-Vis spectra but slight differences could be detected by NMR spectroscopy. Indeed the *ortho*- and *para*-aniline resonances^[17] (at ca. $\delta = -40.5$, -43 and -30, -32 ppm, respectively) were clearly distinguishable, as shown in Figure 2b,c. It is worth noting that the spectrum of **3a** is identical to that obtained upon iodide reduction of **3a**. All in all, these experiments indicated that both tosylamine transfers occurred exclusively on the *ortho*-benzylic positions. Interestingly, neither NMR spectroscopy nor ESI-MS analyses revealed the formation of hydroxylated derivatives.

X-ray suitable crystals of the monosubstituted derivative **3a**-(ClO₄)₂ were grown from the reaction medium by slow evaporation. Figure 3 illustrates the structure (see also Supporting Information, Tables S1–S4) of the dication [Fe₂(L-H+NHTs)(mpdp)]²⁺. The most striking feature is the

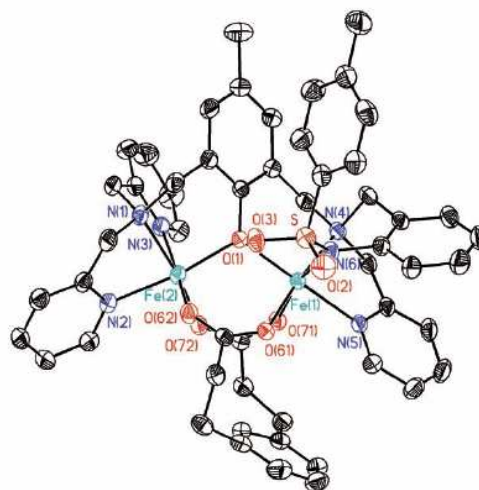


Figure 3. X-ray crystal structure of the dication **3a** [Fe₂(L-H+NHTs)(mpdp)]²⁺ (ellipsoids are set at 30% probability, and hydrogen atoms are omitted for clarity). Fe–ligand bond lengths [Å]: Fe(1)–O(61) 1.9639(17), Fe(1)–O(1) 2.0161(16), Fe(1)–N(6) 2.016(2), Fe(1)–O(71) 2.1230(18), Fe(1)–N(5) 2.130(2), Fe(1)–N(4) 2.182(2), Fe(2)–O(72) 1.9370(17), Fe(2)–O(62) 1.9909(19), Fe(2)–O(1) 2.0161(16), Fe(2)–N(3) 2.127(2), Fe(2)–N(2) 2.129(2), Fe(2)–N(1) 2.178(2), Fe(1)–Fe(2) 3.462.

insertion of the tosylamine group into the *ortho* position of the benzyl group and the coordination of the amine to the iron. Analysis of the bond lengths showed that the iron–ligand bonds average 2.072 Å and 2.063 Å for Fe1 and Fe2, respectively. These bonds are in the range expected for high spin ferric ions. In addition, it is noteworthy that the Fe2–N(Ts) bond is rather short (2.016 Å), which indicates that the benzylytosylamine is deprotonated and the compound is best described as a diferric anilate. This valence description was

confirmed by magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy experiments (see Supporting Information, Figures S7, S8).

The electrochemical behavior of **3a** was investigated in acetonitrile by cyclic voltammetry and exhaustive electrolysis coupled with coulometry. Two reversible one-electron transfers were observed at -0.63 ($\Delta E_p = 80$ mV) and 0.10 V vs. Ag/Ag^+ 10^{-2} M ($\Delta E_p = 60$ mV) which can be assigned to the $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ couples, respectively (see Supporting Information, Figure S9). The low oxidation potential of **3a** is reminiscent of that of the corresponding *ortho*-phenolato derivative **2** (0.08 V)^[17], showing that the tosylanilinato ligand is electronically very similar to its phenolato counterpart.

In summary, we have reported the very efficient and specific insertion of tosylamine groups into an aromatic residue mediated by a diiron complex. This is the first bimetallic system able to mediate such amine transfers. This reaction had been seldom achieved and often suffers from competition with the corresponding oxygen transfer. It is likely that it occurs through an iron(IV) imido derivative. Nevertheless, in the present case, this intermediate appears far less sensitive to hydrolysis as no trace of hydroxylation product has been detected even when the reaction was run in undried acetonitrile. This behavior may be due to the dinuclear nature of the active species which is probably analogous to that reported to mediate oxygen transfer reactions,^[11] although the weak ability of **1a** to mediate oxygen atom transfers from iodosylarenes^[11] is also likely to contribute. Interestingly a bis substitution occurs to a significant extent. This observation was unprecedented and opens the way to catalytic processes. The present results reveal significant differences in the reactivity of these binuclear complexes with the chemistry developed by the original porphyrin and mononuclear non-heme systems. The dinuclear nature of the present systems is most likely responsible for these differences and in depth mechanistic studies are underway to try and understand how these amine transfer reactions operate.

Received: August 7, 2007

Revised: October 1, 2007

Published online: December 10, 2007

Keywords: amination · arenes · bridging ligands · iron · N,O ligands

- [1] K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305–2307.
- [2] R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1400–1401.
- [3] J. P. Mahy, P. Battioni, D. Mansuy, J. Fischer, R. Weiss, J. Mispelter, I. Morgenstern-Badarau, P. Gans, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1699–1706.
- [4] C. Fruit, F. Robert-Peillard, G. Bernardinelli, P. Muller, R. H. Dodd, P. Dauban, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3484–3487.
- [5] K. W. Fiori, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 562–568.
- [6] D. H. R. Barton, R. S. Hay-Motherwell, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 445–451.
- [7] J. Yang, R. Weinberg, R. Breslow, *Chem. Commun.* **2000**, 531–532.
- [8] M. P. Jensen, M. P. Mehn, L. Que Jr, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4493–4496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357–4360.
- [9] M. R. Fructos, S. Trofimenko, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11784–11791.
- [10] W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier, A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 625–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 588–590.
- [11] F. Avenier, L. Dubois, J.-M. Latour, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 782–784.
- [12] F. Avenier, J.-M. Latour, *Chem. Commun.* **2004**, 1544–1545.
- [13] D. Macikenas, E. Skrzypczak, J. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7164–7165.
- [14] S. Chardon-Noblat, O. Horner, B. Chabut, F. Avenier, N. Debaecker, P. Jones, J. Pécaut, L. Dubois, C. Jeandey, J.-L. Oddou, A. Deronzier, J.-M. Latour, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1638–1648.
- [15] Experimental details and the structural description of **3a** are given in the Supporting Information. CDCC-656460 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [16] The yield of **3b** was reduced when only one equivalent of ArINTs was used, but it attained a maximum of 40% even with four equivalents. This behavior is due to the fact that **3a** and **3b** are formed by competitive mechanistic pathways. A complete mechanistic study of the reaction is currently in progress.
- [17] E. Lambert, B. Chabut, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, G. Chottard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, M. Bardet, J. Laugier, J.-M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9424–9437.

Résumé

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de transferts d'amines catalysés par des métaux et la nature des espèces actives impliquées, nous avons synthétisé un complexe binucléaire à fer non hémique possédant un substrat interne de nature aromatique. La réactivité de ce complexe vis-à-vis d'un donneur d'amine ArINTs se traduit par la formation de deux produits résultant d'une mono et d'une double amination aromatique. Par l'emploi de différentes techniques chimiques et spectroscopiques, nous avons résolu l'ensemble du mécanisme de la réaction. Des études de marquage isotopique couplées à la spectrométrie de masse et à une quantification des produits formés par HPLC nous ont permis de mettre en évidence le passage par deux intermédiaires réactionnels, l'un de nature $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ et l'autre de nature $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(-\text{NHTs})$ analogue à l'intermédiaire Q de la MMO.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée à un complexe binucléaire à fer à valence mixte possédant une branche aniline. En présence de base, ce complexe subit une déprotonation du ligand aniline induisant une inversion de valence des ions métalliques et un changement de couleur de la solution visible à l'œil nu. Cette réaction réversible est le premier cas d'inversion de valence induit par une réaction acido-basique. Ce complexe possède la capacité de détecter des amines en solution organique et en phase solide.

Mots clefs

Complexes dinucléaires – biomimétisme – transfert d'amine – étude mécanistique – spectrométrie de masse – marquage isotopique – inversion de valence – détecteur d'amine – intermédiaire à haut degré d'oxydation du fer

Abstract

With the aim of understanding mechanisms of metal-catalyzed amine transfer reactions, we have synthesized a diiron complex with an internal aromatic substrate. In presence of amine donor as ArINTs, this complex performs the quantitative intramolecular aromatic amination of a benzyl group of the ligand and this amination produces both mono and bis(tosylamine) derivatives. The amination mechanism fully characterized. We have been provide indirect evidences for both a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})$ and a $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(=\text{NTs})(\text{NHTs})$ intermediate using isotope labelling experiments coupled with ESI-MS analysis and HPLC quantification of reaction products.

The second part of this work deals with a non heme mixed valence diiron complex with an aniline ligand. The reversible deprotonation of the aniline group leads to the formation of the corresponding anilate complex and induces a valence inversion of the metal ions.

Key words

Diiron complexes – biomimeticism – amine transfer –mechanistic studies – mass spectrometry – isotopic labelling – valence inversion –amine detector – intermediate