



HAL
open science

Transfert couplé d'électron et de proton dans des complexes de métaux de transition modèles et d'intérêts biomimétiques. Etudes mécanistiques par une approche électrochimique.

Anne-Lucie Teillout

► **To cite this version:**

Anne-Lucie Teillout. Transfert couplé d'électron et de proton dans des complexes de métaux de transition modèles et d'intérêts biomimétiques. Etudes mécanistiques par une approche électrochimique.. Autre. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009. Français. NNT : . tel-00424935

HAL Id: tel-00424935

<https://theses.hal.science/tel-00424935>

Submitted on 19 Oct 2009

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.

Ecole doctorale de chimie physique et chimie analytique
de Paris centre (ED 388)

DOCTORAT

ELECTROCHIMIE

TEILLOUT ANNE-LUCIE

**TRANSFERT COUPLE D'ELECTRON ET DE PROTON DANS DES COMPLEXES DE
METAUX DE TRANSITION MODELES ET D'INTERETS BIOMIMETIQUES.
ETUDES MECANISTIQUES PAR UNE APPROCHE ELECTROCHIMIQUE.**

**COUPLED PROTON ELECTRON TRANSFER IN BIOMIMETIC TRANSITION METAL
COMPLEXES. ELECTROCHEMICAL MECHANISTIC STUDIES.**

Thèse dirigée par Marc Robert

Soutenue le 25 septembre 2009

Rapporteurs

M.-N. COLLOMB

DR CNRS, Grenoble

Y. LEMEST

DR CNRS, Brest

Examineurs

W. A. RUTHERFORD

DR CNRS, CEA Saclay

J.-M. SAVEANT

DR CNRS, Paris

C. COSTENTIN

Professeur, Paris

« Le pouvoir correspond à l'aptitude à agir de façon concertée »
Hannah ARENDT

A mes proches qui ne sont plus de ce monde.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, dirigé par Monsieur B. Limoges. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Madame M.-N. Collomb et Monsieur Y. Lemest me font l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, je les en remercie. Monsieur A.W. Rutherford a bien voulu juger ce travail. Qu'il me soit permis de lui adresser de très sincères remerciements.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M. Robert pour la possibilité qu'il m'a donnée de faire cette thèse dans des conditions intellectuelles et matérielles idéales. Il m'a poussé et aidé à valoriser mon travail. Je lui en suis très reconnaissante.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur C. Costentin. Son savoir, sa gentillesse, sa disponibilité et son flegme normand, ont été pour moi source d'apprentissage, de sérénité et de bonne humeur. Je tiens sincèrement à le remercier de la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à exprimer à Monsieur J.-M. Savéant ma reconnaissance envers sa bienveillance et les discussions multiples qui ont permis de faire progresser ce travail.

Cette thèse, pour moi, a été aussi bien une aventure scientifique qu'humaine. Durant les trois ans passés au laboratoire, j'ai été confrontée, comme tout thésard, à des difficultés techniques. Des rencontres ont permis la résolution d'une grande partie de ces problèmes ou simplement un soutien moral. Une partie de ma thèse et non loin la moins laborieuse a été la synthèse du complexe d'osmium. Novice en synthèse, j'ai eu la chance de bénéficier des conseils, du savoir-faire et du soutien de V. Balland, C. Hureau, B. Limoges, D. Evrard et C. Tard. Je les remercie très vivement. Une autre partie, je dois bien l'avouer, plus « bling-bling », a été de manipuler avec une électrode de Diamant Dopée au Bore. Ces expériences n'auraient pu voir le jour sans les connaissances scientifiques et techniques de P. Mayet, P. Bergonzo, J. De Sanoît et de E. Van Hove. Je les remercie pour leur efficacité et leur disponibilité. Durant ces trois années, j'ai travaillé parallèlement sur des complexes de manganèse. Je transmets ainsi ma reconnaissance à A. Aukauloo, B. Lassalle et C. Policar pour leur expérience et savoir-faire qu'ils m'ont partagés. Qu'il me soit également permis de remercier E. Anxolabéhère-Mallart pour ses conseils et les discussions enrichissantes que nous avons eues, J. Bonin pour son soutien et sa bonne humeur, M. Druet pour ses compétences qui ont sauvé maintes fois mes expériences de problèmes électroniques, E. Cabet pour avoir été une collègue de laboratoire amicale, C. Guiolet, D. Saunière, M.-N. Ollivier pour l'aide logistique précieuse qu'ils m'ont apportée et G. Thoraval pour sa sympathie et son travail de verrerie efficace.

J'ai une pensée toute particulière pour ceux avec qui j'ai partagé mon bureau : F.Mavré, C. Goyer, T. Defever, C. Louault et C. Tard. Ils ont eu le mérite de supporter mon petit caractère. Les fou rires et leur soutien resteront des souvenirs mémorables. Je souhaite aussi ajouter une pensée affectueuse pour V. Hajj et C. Renault. De plus, je tiens à exprimer mes sentiments les meilleurs à tous les membres du laboratoire que je n'ai pas encore cités, véritable melting-pot, vivre à leur coté à été un apprentissage de tous les jours.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille qui a été d'un soutien sans faille.

Enfin, je remercie du fond du cœur Jean-Baptiste, pour sa patience, sa présence et toute l'aide qu'il m'a apportée.

SOMMAIRE

Table des abréviations et constantes.....	3
INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I. INTRODUCTION.....	7
I.A. CONTEXTE BIOLOGIQUE.....	9
<i>I.A.1. Le photosystème II : producteur de dioxygène.....</i>	<i>9</i>
<i>I.A.2. Réactions de consommation de O₂ et activité SOD.....</i>	<i>18</i>
I.B. DESCRIPTION DU TRANSFERT D'ELECTRON COUPLE AU TRANSFERT DE PROTON.....	23
<i>I.B.1. Caractérisation thermodynamique d'un transfert 1e⁻, 1H⁺.....</i>	<i>24</i>
<i>I.B.2. Aspects mécanistiques : dualité mécanisme concerté/séquentiel pour un PCET.....</i>	<i>26</i>
<i>I.B.3. Description des constantes de vitesse standard intrinsèques des deux mécanismes possibles.....</i>	<i>29</i>
<i>I.B.4. Etablissement de la loi cinétique globale.....</i>	<i>34</i>
I.C. OBJECTIFS.....	40
CHAPITRE II . ETUDE D'UN COMPLEXE « MODELE », [Os^{II}(bpy)₂py(H₂O)]²⁺, PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE.....	49
II.A. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES : DEUX TRANSFERTS SUCCESSIFS 1e ⁻ , 1H ⁺	51
II.B. SPECIFICITES DE L'ETUDE DU COUPLE Os ^{III} (OH)/Os ^{IV} =O.....	54
<i>II.B.1. Etude sur électrode de diamant dopée au bore.....</i>	<i>55</i>
<i>II.B.2. Echange de ligands à pH basique.....</i>	<i>61</i>
II.C. ETUDE CINETIQUE.....	62
<i>II.C.1. Transfert rapide et transfert lent.....</i>	<i>63</i>
<i>II.C.2. Etude cinétique en fonction du pH.....</i>	<i>66</i>
<i>II.C.3. Effet cinétique isotopique.....</i>	<i>78</i>
<i>II.C.4. Effet de la concentration du tampon.....</i>	<i>81</i>
II.D. CONCLUSION.....	84
CHAPITRE III. PARAMETRES INFLUENCANT LA NATURE DU PCET	89
III.A. INFLUENCE DE LA VALEUR DES pKa DU COUPLE REDOX.....	91
III.B. INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ESPECES NON ACIDO-BASIQUES.....	94

III.C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACCEPTEUR ET DU DONNEUR DE PROTON...	97
III.C.1. Influence de la concentration des espèces tampons sur le couple Os^{II}/Os^{III}	98
III.C.2. Influence de la concentration des espèces tampons sur le couple Os^{III}/Os^{IV}	99
III.D. INFLUENCE DE LA PROXIMITE DE L'ACCEPTEUR ET DU DONNEUR DE PROTON.....	102
III.E. CONCLUSION.....	108
CHAPITRE IV. ETUDE D'UN COMPLEXE DE MANGANESE BIOMIMETIQUE DE LA SOD.....	111
IV.A. ETAT DE L'ART.....	114
IV.B. ETUDE DU COMPORTEMENT DU COMPLEXE EN MILIEU AQUEUX.....	116
IV.B.1. Etude de $[Mn^{II}(LNH)(H_2O)]^{2+}$ par voltamétrie cyclique à basse vitesse de balayage.....	116
IV.B.2. Etude de $[Mn^{II}(LNH)(H_2O)]^{2+}$ pour des pH inférieurs à 6.....	118
IV.B.3. Etude cinétique de $[Mn^{II}(LNH)(H_2O)]^{2+}$ pour des pH compris entre 6 et 10.....	123
IV.B.4. Etude de $[Mn^{II}(LNH)(H_2O)]^{2+}$ pour des pH supérieurs à 10.....	130
IV.C. CONCLUSION.....	138
CONCLUSION GENERALE.....	145
PARTIE EXPERIMENTALE.....	147
A. MANIPULATION ELECTROCHIMIQUES.....	149
A.1. Voltamétrie cyclique linéaire.....	149
A.2. Electrolyse à potentiel contrôlé.....	155
B. PRODUITS CHIMIQUES.....	156
B.1. Solvants et composés non-électroactifs.....	156
B.2. Substrats.....	157
ANNEXES.....	167
Annexe I : Expressions du potentiel standard apparent pour un simple PCET.....	168
Annexe II : Expressions de la constante de vitesse standard apparentes pour un simple PCET.....	173
Annexe III : Linéarisation de la loi quadratique issue de la théorie de Marcus-Hush.....	180
Annexe IV : Expression des constantes thermodynamiques et cinétiques caractéristiques du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ en présence d'électrolyte support.....	182

Table des abréviations et constantes

PCET : Proton Coupled Electron Transfer

EPT : Electron Proton Transfer

PET: Proton Electron Transfer

CPET: Coupled Proton Electron Transfer

PSII: Photosystème II

OEC: Oxygen Evolving Complex

SOD: Superoxide Dismutase

C	Concentration en solution du substrat
E	Potentiel
E^0	Potentiel standard
E_{app}^0	Potentiel standard apparent
$E_{1/2}$	Potentiel de demi pic
F	Constante de Faraday
i	Courant
k^S	Constante de vitesse
k_{app}^S	Constante de vitesse standard apparente
Ka	Constante d'acidité
K_{as}	Constante d'association
M	Masse molaire
R	Constante molaire du gaz parfait
S	Surface de l'électrode
T	Température
Z^{el}	Facteur pré-exponentiel dérivé de la théorie des collisions
α	Coefficient de transfert
ΔG^0	Force motrice
ΔG_0^\ddagger	Barrière intrinsèque
ΔG^\ddagger	Barrière d'enthalpie libre
λ	Réorganisation nucléaire

Introduction Générale

De nombreux processus naturels et enzymatiques font intervenir l'oxydation de complexes de métaux de transition ligandés par une molécule d'eau. Le photosystème II est un exemple remarquable : durant le processus catalytique d'oxydation de l'eau en dioxygène, un cluster d'atomes de manganèse est porté à de hauts degrés d'oxydation donnant lieu à la formation, à partir d'une structure Mn^{II} -aquo, de complexes de type Mn^{III} -hydroxo et $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{oxo}$.¹ Les superoxyde dismutases (SOD) mettent en jeu une chimie redox similaire.² Ces deux systèmes biologiques seront présentés dans le chapitre I. Le point commun à tous ces processus est d'associer intimement changement de degré d'oxydation et transfert de proton.

Un engouement croissant a été porté sur l'élaboration de complexes imitant ces derniers processus biologiques. Cependant la plupart des systèmes biomimétiques présents dans la littérature présentent des efficacités moindres que les systèmes naturels. L'idée selon laquelle la performance de nombreux processus biologiques impliquant un transfert $1e^-, 1H^+$ serait due à un couplage intime entre le transfert d'électron et le transfert de proton, est de plus en plus mise en avant. Ainsi, nous verrons, dans le chapitre I, les différents mécanismes possibles pour un mécanisme $1e^-, 1H^+$ de même que les critères les différenciant.

Pour mieux comprendre les mécanismes des réactions $1e^-, 1H^+$ et les paramètres les influençant, nous avons pris le parti d'étudier un système « modèle », un complexe d'osmium portant un ligand aquo, $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, au moyen de la voltamétrie cyclique. En s'oxydant, le complexe subit deux transferts successifs à $1e^-, 1H^+$ passant ainsi de l'état $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})$ à $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ puis à $\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$.^{3, 4} Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques complètes du système électrochimique ainsi que les mécanismes mis en jeu seront présentés dans le chapitre II. Les facteurs intrinsèques et environnementaux contrôlant la réactivité de ce type d'édifices seront explicités quant à eux dans le chapitre III ; leur mise à jour permet désormais d'envisager une approche rationalisée des mécanismes PCET sur de tels complexes.

Dans un second temps, nous avons étudié un complexe de manganèse, complexe biomimétique de la SOD impliquant le couple redox $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})$. Cette étude

détaillée dans le chapitre IV présente l'originalité de déterminer le mécanisme emprunté par le PCET en milieu aqueux d'un complexe mononucléaire de manganèse. Malgré un accès restreint aux caractéristiques thermodynamiques du système en raison du caractère labile du manganèse, la nature du mécanisme sera déterminée et permettra de confirmer les prédictions faites à l'aide du composé « modèle ».

1. Huynh M.H.V. and Meyer T.J.,
Proton-Coupled Electron Transfer
Chem. Rev., **2007**, 107, 5004-5064

2. Miller A.-F., Padmakumar K., Sorkin D.L., Karapetian A. and Vance C.K.,
Proton-coupled electron transfer in Fe-superoxide dismutase and Mn-superoxide dismutase
J. Inorg. Biochem., **2003**, 93, 71-83

3. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, **2009**, 10, 191-198

4. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo/oxo metal complexes: electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{OH}_2)]^{2+}$ in water
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2009**, 106, 11829-11836

Chapitre I.

Introduction

CHAPITRE I. INTRODUCTION	7
I.A. CONTEXTE BIOLOGIQUE	9
<i>I.A.1. Le photosystème II : producteur de dioxygène</i>	<i>9</i>
I.A.1.a. Le site actif	12
I.A.1.b. Les complexes mimétiques de l'OEC.....	15
<i>I.A.2. Réactions de consommation de O₂ et activité SOD</i>	<i>18</i>
I.A.2.a. Réactions de consommation de O ₂ et réactions associées.....	18
I.A.2.b. La SOD : protection élaborée contre l'ion superoxyde.....	19
I.A.2.c. Les complexes biomimétiques de la SOD à manganèse	22
I.B. DESCRIPTION DU TRANSFERT D'ELECTRON COUPLE AU TRANSFERT DE PROTON	23
<i>I.B.1. Caractérisation thermodynamique d'un transfert 1e⁻, 1H⁺</i>	<i>24</i>
<i>I.B.2. Aspects mécanistiques : dualité mécanisme concerté / séquentiel pour un PCET.</i>	<i>26</i>
<i>I.B.3. Description des constantes de vitesses standard intrinsèques des deux mécanismes</i> <i>possibles.....</i>	<i>29</i>
I.B.3.a. Description cinétique du mécanisme séquentiel par le modèle Marcus-Hush.....	29
I.B.3.b. Description du mécanisme concerté	32
<i>I.B.4. Etablissement de la loi cinétique globale</i>	<i>34</i>
I.B.4.a. Contribution du chemin séquentiel	34
I.B.4.b. Contribution du chemin concerté.....	37
I.B.4.c. Expression de la constante de vitesse standard apparente de la réaction globale	38
I.C. OBJECTIFS	40

Pour des raisons énergétiques et thérapeutiques, l'élaboration de complexes de métaux de transition ayant pour finalité d'imiter des processus biologiques connaît un grand développement. Un grand nombre de ces complexes mimétiques, tout comme les processus biologiques qui leur sont associés, font intervenir un (ou des) transfert(s) d'électron couplé(s) à un (ou des) transfert(s) de proton(s) (PCET, acronyme de Proton Coupled Electron Transfer). Ainsi la compréhension de la nature du couplage entre un transfert d'électron et de proton et des facteurs influençant celui-ci prend place dans ce contexte.

Dans ce chapitre, seront présentés, dans un premier temps, le contexte biologique dans lequel s'inscrit le travail effectué, puis, dans un second temps, les fondements théoriques sur lesquels le travail a été développé.

I.A. Contexte biologique

Point de folie, la dette énergétique d'un organisme se paye « en petite monnaie d'électrons » ! (Pr Laborit) Même si la monnaie énergétique principale d'un organisme est l'électron, le proton accompagne très souvent le transfert d'électron dans les processus biologiques. Il sera présenté par la suite deux exemples de processus biologiques faisant intervenir des PCET ainsi que quelques complexes mimétiques associés à ces derniers. Ces exemples ont en commun de mettre en jeu une molécule essentielle à notre monde : la molécule de dioxygène. Source d'énergie indispensable à l'activité du monde animal, le dioxygène est produit par les végétaux lors du processus de la photosynthèse.

I.A.1. Le photosystème II : producteur de dioxygène

Le dioxygène est produit par la réaction d'oxydation de l'eau dans les plantes et certaines bactéries au sein du photosystème II (PSII), sous-unité de l'ensemble photosynthétique. Le PSII est capable de réduire deux plastoquinones (PQ_{A,B}) et d'oxyder deux molécules d'eau à l'aide de la lumière.



Les plastoquinones (PQH₂) migrent vers le Photosystème I (PSI) pour permettre la réduction de la nicotamide diphosphonium (NADP⁺) en nicotamide diphosphate (NADPH). L'énergie

chimique ainsi stockée est ensuite utilisée pour la synthèse de sucres $(\text{CH}_2\text{O})_n$ à partir de CO_2 par la protéine Rubisco. Quant au dioxygène et aux protons générés par le PSII au niveau du lumen (intérieur de la cellule), ils sont expulsés vers le stroma (extérieur de la cellule) par des canaux spécifiques. L'augmentation de la concentration en protons dans le stroma entraîne la formation d'un gradient de protons entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. La force protomotrice en résultant permet la synthèse d'ATP par l'ATP-synthase, ultime étape de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

Les réactions d'oxydation de l'eau et de réduction des plastoquinones impliquent un grand nombre de réactions intermédiaires servant de relais au transfert d'électron. Ces différentes étapes intermédiaires sont représentées sur la Figure I-1.

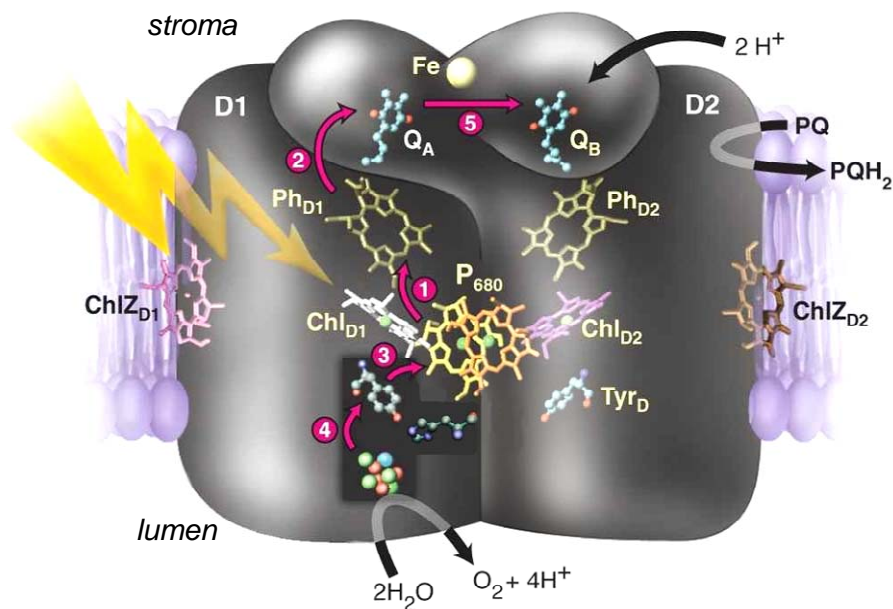


Figure I-1 : Représentation du Photosystème II selon Boussac et Rutherford.¹

Les flèches violettes représentent les transferts d'électrons entre ① la paire de chlorophylles P_{680} et la phéophytine, ② la phéophytine et la plastoquinone PQ_A , ③ la tyrosine et la paire de chlorophylles P_{680} , ④ l'OEC et la tyrosine et ⑤ la plastoquinone PQ_A et la plastoquinone PQ_B .¹

L'excitation lumineuse du pigment chlorophylle P_{680} déclenche une séparation de charge photo-induite. L'état excité du donneur primaire P_{680}^* est alors formé et réduit une plastoquinone PQ_A via une phéophytine pour créer la forme oxydée P_{680}^+ (① et ② sur Figure I-1). Le P_{680}^+ oxyde la fonction phénol du résidu tyrosine (③ sur Figure I-1). L'oxydation de celle-ci par le P_{680}^+ est rendue possible par l'existence d'une liaison hydrogène entre la fonction phénol et l'histidine 190. La fonction phénoxy est alors réduite par le centre de dégagement d'oxygène (OEC, acronyme de Oxygen Evolving Complex) constitué d'un cluster de quatre atomes de manganèse et d'un atome de calcium (④ sur Figure I-1). Quatre

répétitions de ce processus d'oxydation sont nécessaires à la formation d'une molécule de dioxygène.² Durant ce cycle, quatre électrons et quatre protons sont libérés. Ce cycle catalytique est nommé « cycle de Kok »³ (Figure I-2). Les différentes étapes sont appelées « états S_n », n étant le nombre d'électrons ayant quitté l'OEC. Ainsi l'état S_0 est l'état non-oxydé de l'OEC, mais l'état stable du cluster est l'état S_1 . Les degrés d'oxydation des ions manganèse dans les états S_0 , S_1 et S_2 sont maintenant connus, mais les états S_3 et S_4 font encore l'objet d'études et d'hypothèses. Il a également été prouvé que l'OEC subit un réarrangement structural important lors de la transition de S_2 à S_3 .⁴

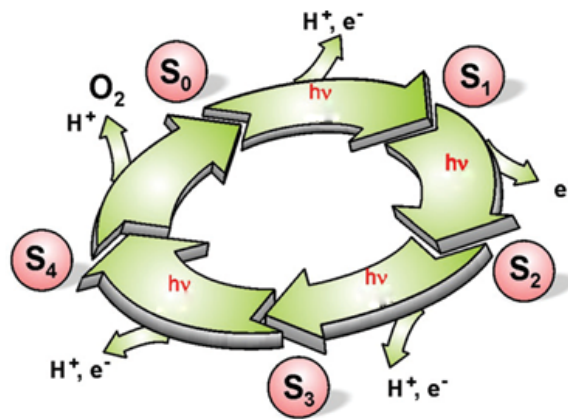


Figure I-2: Représentation simplifiée du cycle de Kok.⁵

L'élaboration de complexes biomimétiques du PSII et plus particulièrement de l'OEC revêt un intérêt particulier dans le domaine de l'énergie. Devant l'appauvrissement des réserves naturelles en énergies fossiles, la production de dihydrogène, vecteur énergétique, est un enjeu majeur des prochaines décennies. Cependant, aujourd'hui, la production de celui-ci nécessite des réactifs issus essentiellement d'alcane d'origine fossile. Le principe innovant dans lequel s'inscrit l'élaboration de complexe biomimétique du PSII est le suivant : en combinant un complexe biomimétique du PSII avec un complexe mimétique de l'hydrogénase (enzyme responsable de la réduction des protons en dihydrogène), la production de dioxygène et de dihydrogène serait possible à partir des réactifs peu coûteux que sont la lumière et l'eau (Figure I-3).^{5,6}

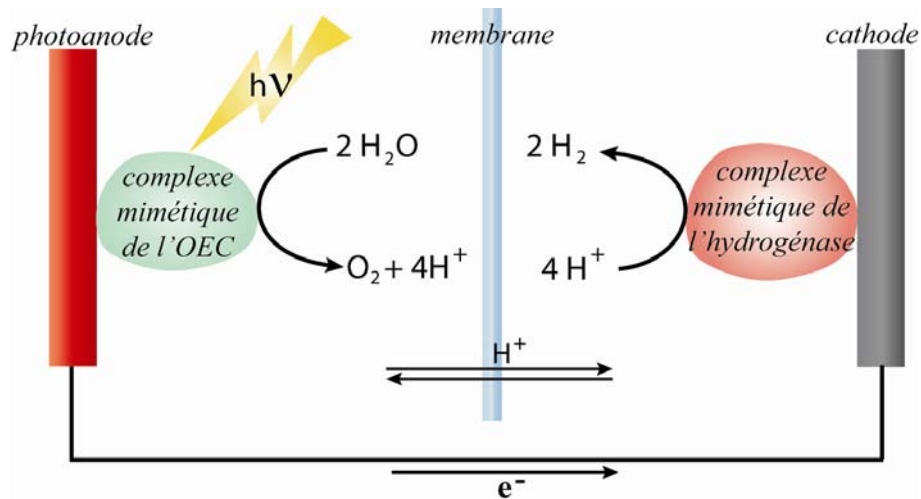


Figure I-3 : Schéma de cellule productrice de O_2 et H_2 . Schéma inspiré de la référence 7.

Ainsi de nombreux chercheurs s'attachent à comprendre le mécanisme de fonctionnement de l'OEC afin de reproduire son fonctionnement avec une efficacité équivalente.

I.A.1.a. Le site actif

I.A.1.a.i. Structure de l'OEC

Les techniques de diffraction et d'adsorption des rayons X (noté RX) ont permis de décrire la structure primaire du PSII. Cependant, la structure précise de l'OEC reste toujours un sujet de controverse. Il a été montré que quatre ions manganèse sont présents, reliés par des ponts oxo.⁵ Il a été également établi que la présence d'un ion calcium¹ et d'un ion chlorure⁸ est essentielle au bon fonctionnement de l'enzyme. Toutefois de nouvelles données combinant des mesures de DRX et EXAFS ont permis de réduire le nombre de modèles sur la structure du OEC. Ainsi quatre modèles très similaires sont retenus dans la littérature présentant une structure cubane ouverte avec un ion manganèse excentré par rapport au reste du site (noté Mn_4) et relié par un pont di- μ -oxo à l'ion manganèse le plus proche. Une de ces propositions de structure est représentée sur la Figure I-4.⁵ Les modèles retenus diffèrent par la position relative de l'ion calcium et/ou de l'orientation de Mn_4 .

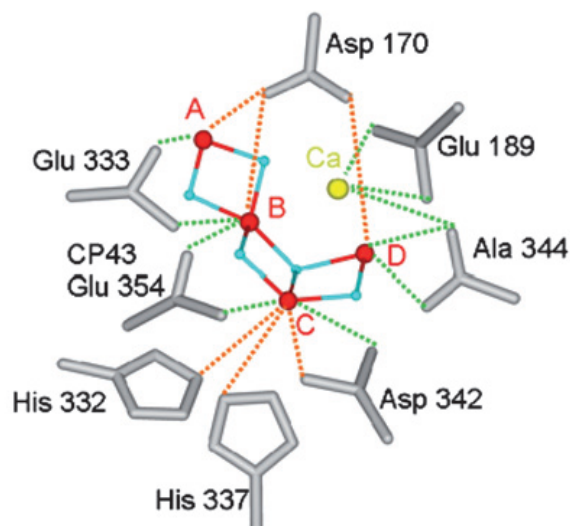


Figure I-4 : Modèle de structure possible de l'OEC à l'état S1.⁵

Les atomes de manganèse sont représentés en rouge (Mn₄ est repéré par la lettre A), les atomes d'oxygène en bleu et l'atome de calcium en jaune. Les lignes pointillées en vert indiquent des distances inférieures à 3Å, tandis que les lignes pointillées en orange indiquent des distances supérieures à 3Å.

I.A.1.a.ii. Mécanisme d'oxydation de l'eau

Devant l'abondance de propositions de mécanismes d'oxydation de l'eau par l'OEC, une synthèse des grandes idées émises actuellement sera présentée. Trois grandes classes de mécanismes sont admises : les mécanismes nucléophile/électrophile, les mécanismes radicalaires et le couplage de deux groupements oxo ou hydroxo.

Les **mécanismes nucléophile/électrophile** ont pour idée générale l'attaque d'un groupement électrophile, tel qu'un oxygène lié à un (ou deux) manganèse(s) possédant un degré d'oxydation élevé, par un groupement nucléophile pouvant être soit une molécule d'eau, soit une molécule H₂O/OH⁻ liée à l'ion calcium, soit une molécule H₂O/OH⁻ liée à la fois à l'ion calcium et à un ion manganèse (ces deux derniers cas étant nommés par la suite « molécule d'eau activée ») (Figure I-5).⁵

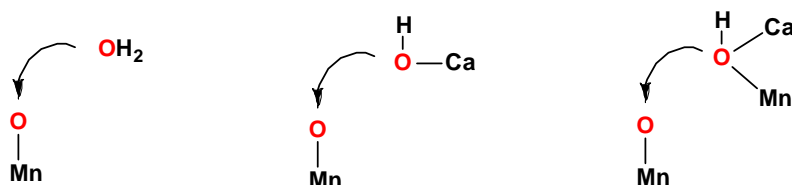


Figure I-5 : Schéma du mécanisme nucléophile/électrophile.

Les **mécanismes** faisant intervenir des espèces oxygénées **radicalaires** ont été proposés dans des variantes pontantes ou terminales. Au préalable, il y a oxydation d'un ligand oxo pontant ou pas, générant ainsi un radical. Puis le groupement radicalaire est attaqué par une molécule d'eau résiduelle ou une « molécule d'eau activée » (Figure I-6).⁵ Ce type de mécanisme présenterait l'avantage d'être moins coûteux énergétiquement que les mécanismes nucléophile/électrophile.⁹ De plus il rend correctement compte de la modification structurale des distances intermétalliques observées lors du passage de S_2 et S_3 . Il n'est cependant pas aisément vérifiable, car aucun exemple de radical oxyle coordonné au manganèse n'a été rapporté dans la littérature à ce jour.

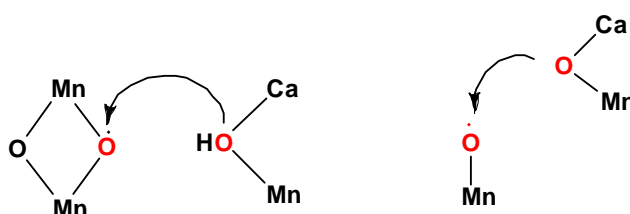


Figure I-6: Schéma du mécanisme radicalaire.

Les hypothèses de **mécanismes de couplage** de deux groupements oxo ou hydroxo ont pour origine les observations faites sur des composés dinucléaires de métaux de transition tels que des complexes dinucléaires de ruthénium.¹⁰ Ce type de mécanisme consiste en la formation d'un pont μ -(hydro)peroxido entre deux manganèses à partir de deux ligands hydroxo/oxo placés respectivement sur chacun des ions manganèse (Figure I-7). Toutefois ce type de mécanisme est depuis quelque temps écarté pour des raisons de géométrie de l'OEC ainsi qu'à cause du caractère labile du manganèse.

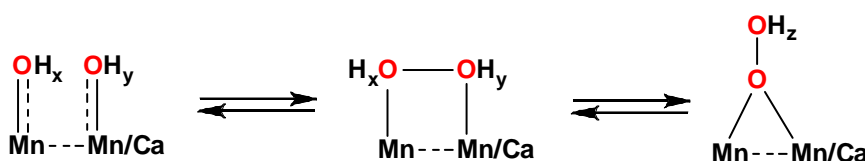


Figure I-7 : Schéma du mécanisme de couplage de deux groupements oxo ou hydroxo.

Les figures I-5, I-6 et I-7 schématisent les mécanismes proposés. Les degrés d'oxydation des ions manganèses ne sont pas précisés de même que l'ordre des liaisons Mn-O.

I.A.1.b. Les complexes mimétiques de l'OEC

Les données structurales et mécanistiques du fonctionnement du PSII ne permettent pas de fournir aux chimistes un modèle à imiter. De nombreux complexes ont été présentés dans la littérature comme modèles de l'OEC, certains structuraux, d'autres fonctionnels.

La première catégorie comprend les molécules comportant jusqu'à quatre ions manganèse, reliés par des atomes d'oxygène pontants.^{11,12-16} Si ces complexes présentent un intérêt du point de vue de leurs structures et propriétés magnétiques, leur activité catalytique est faible.

Dans la seconde catégorie rentrent divers systèmes mono ou polynucléaires de métaux de transition (Ru et Mn) capables de réaliser l'oxydation catalytique de l'eau, bien qu'ayant peu de points communs avec le système naturel.

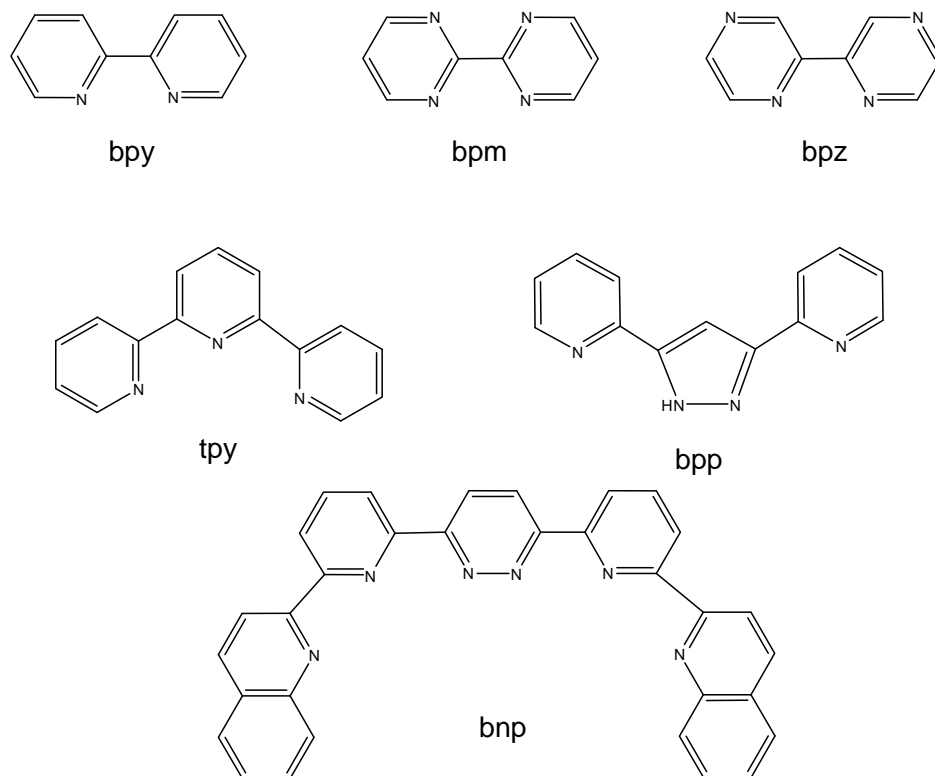


Figure I-8 : Exemples de ligands utilisés pour obtenir des complexes mimétiques fonctionnels de l'OEC.

Des **complexes dinucléaires de ruthénium**, possédant un pont oxo et effectuant la catalyse de l'oxydation de l'eau, sont étudiés depuis une vingtaine d'années.^{6, 17} Le premier complexe de ce type à avoir été publié est le *cis, cis*- [(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺ par Meyer et al¹⁸ nommé par la suite « blue dimer ».¹⁹ Des complexes similaires dans lesquels les ligands

bipyridine sont substitués par des ligands acide 2,2'-bipyridil-5,5'-dicarboxylique ou acide 2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylique, ont aussi montré une activité catalytique non négligeable vis-à-vis de l'oxydation de l'eau.²⁰⁻²² Des propriétés identiques ont été observées avec le complexe $[(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{RuORu}(\text{OH}_2)_2(\text{tpy})]^{4+}$ ^{23, 24} et le complexe trinuécléaire $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{O}(\text{NH}_3)_4\text{ORu}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$.²⁵ Cependant un pont oxo entre les ions ruthénium n'est pas une condition nécessaire aux propriétés catalytiques du complexe tel que le montrent les travaux sur les complexes $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{tpy})_2(\text{O})_2]^{3+}$ ²⁶, $[\text{RpyRu}(\text{bnp})(\mu\text{-Cl})\text{RupyR}]^{3+}$ (Rpy : 4-substitué (CH₃, CF₃, NMe₂pyridine)²⁷ et $[\text{Ru}(\text{OH})(3,6\text{-tBu}_2\text{qui})\text{Ru}(\text{OH})(3,6\text{-tBu}_2\text{qui})]^{2+}$.²⁸

Différents mécanismes de formation du dioxygène ont été proposés pour cette catégorie de composés. Ces propositions s'appuient principalement sur le caractère dinuécléaire du complexe.^{6, 10}

Plus récemment, des **complexes mononucléaires de ruthénium** ont été relevés comme effectuant la catalyse de l'oxydation de l'eau : $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$.²⁹ Il a été proposé que la création du dioxygène se fasse *via* un intermédiaire réactionnel peroxido²⁹.

Tous les composés cités ci-dessus comprennent un ligand aquo/hydroxo/oxo dans leur sphère de coordination. Il a été montré que l'activité de **complexes mononucléaires de ruthénium ne présentant pas de ligand aquo/hydroxo/oxo** dans leur sphère de coordination à l'état stable peuvent aussi présenter une activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'eau.^{30, 31} Il est envisagé que le complexe prenne, dans un état intermédiaire, une configuration heptacoordinnée, la septième position étant coordonnée par une molécule d'eau provenant du milieu.

L'efficacité de ces complexes vis-à-vis de l'oxydation de l'eau a été montrée essentiellement par addition d'un oxydant fort comme Ce⁴⁺ ou Co³⁺^{18-20, 22-30} ou par photochimie,²¹ très rarement par électrochimie,^{24, 29} la concentration de dioxygène libéré étant mesurée par chromatographie en phase gazeuse.

Aujourd'hui, le prix et la présence limitée sur la terre du ruthénium renforcent les efforts portant sur la synthèse de complexes de manganèse. Un petit nombre de **complexes poly/mononucléaires de manganèse** sont présentés comme ayant une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'eau.^{25, 32-35} Les mesures effectuées sur ces composés sont faites

en présence d'oxydants forts (NaClO, KHSO₅, mCPBA (acide méta-chloroperbenzoïque) ou encore TBHP (ter-butyldihydroperoxyde)). Toutefois, l'emploi de tels oxydants peut conduire à ce que l'un des deux atomes d'oxygène de la molécule de dioxygène dégagée ne provienne pas d'une molécule d'eau du solvant mais de l'oxydant lui-même.^{33, 36} Deux des composés précédemment cités ont été étudiés avec Ce⁴⁺ comme oxydant concluant dans ces conditions à aucun dégagement de dioxygène³⁷ ou à une concentration en dioxygène dégagée par rapport à la quantité d'oxydant beaucoup plus faible.³³

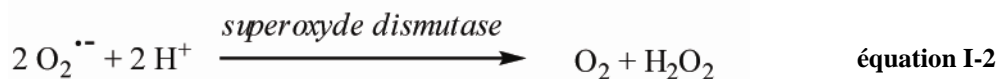
Depuis quelques années, plusieurs équipes avancent l'hypothèse selon laquelle l'efficacité du système biologique PSII réside dans un mécanisme de PCET peu coûteux en énergie.³⁸⁻⁴⁰ Cette dimension mécanistique implique alors un nouveau mode de conception des complexes bio-mimétiques et surtout des études thermodynamiques et cinétiques du transfert $1e^-$, $1H^+$ sur ces derniers. L'étude thermodynamique et cinétique du PCET a été effectuée pour quelques complexes inorganiques⁴¹⁻⁴³ sans réelle étude mécanistique approfondie. Le but du travail présenté dans les chapitres II et III consiste à déterminer le mécanisme de couplage entre le transfert de proton et d'électron pour un complexe de métal de transition. Le complexe étudié est $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$; l'étude a porté sur les réactions $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)/Os^{IV}O$. Le choix d'un complexe mononucléaire portant un ligand aquo a semblé être la meilleure approche pour des raisons de simplicité. Les complexes mononucléaires de ruthénium ont été écartés à cause de leur propension à dismuter lorsqu'on amène le complexe au degré d'oxydation +IV.^{44, 45} Les complexes mononucléaires de manganèse n'ont pas été considérés comme la meilleure stratégie pour une première étude systématique mécanistique devant la difficulté de synthèse et le caractère très labile de ces complexes, impliquant une faible stabilité du complexe en milieu aqueux et en fonction du *pH*. Même si le complexe $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ que nous avons étudié n'est pas un complexe mimétique du PSII, dans le sens où il n'effectue pas l'oxydation de l'eau, il a l'avantage d'être soluble en milieu aqueux et stable sur une plage de *pH* étendue (de *pH* 1 à 13). L'étude de ce complexe a pour objectif d'apporter des éléments-clefs pour la compréhension des différents facteurs influençant la nature du PCET permettant d'atteindre des degrés d'oxydation élevés du métal.

I.A.2. Réactions de consommation de O₂ et activité SOD

I.A.2.a. Réactions de consommation de O₂ et réactions associées

Le dioxygène absorbé par les animaux est impliqué dans des réactions d'oxydation directe ou catalysées par les dioxygénases (exemple : lipogénases), les monoxygénases (exemple : cytochrome P₄₅₀) et les oxydases (exemple : cytochrome c).⁴⁶ Toutefois, ces processus produisent aussi par des réactions annexes des espèces oxydantes tel que le radical anion superoxyde O₂^{•-}. Les cellules impliquées dans les mécanismes de défense contre l'infection, comme les leucocytes et les macrophages, produisent également à partir du dioxygène des espèces oxydantes comme le superoxyde O₂^{•-} ou l'ion hypochlorite ClO^{•-} qui participent à la destruction des microorganismes.

Dans certaines conditions (concentration élevées de dioxygène, présence de radiation ionisante, situation pathologique...), l'oxydation du dioxygène produit une trop grande concentration en espèces oxydantes au sein de la cellule et conduit à une situation de stress oxydant. La cellule possède un moyen de défense : la superoxyde dismutase (SOD), métalloenzyme qui catalyse la dismutation du superoxyde en oxygène et peroxyde d'hydrogène, permettant ainsi de réguler le taux d'espèces oxydantes au sein de la cellule.



La dismutation de l'ion superoxyde est une réaction spontanée ayant une vitesse de réaction de $6.10^5 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ à *pH* neutre. La présence des SOD au sein des cellules permet une élimination plus rapide de l'ion superoxyde ($k_{\text{dis}}(\text{SOD}) \sim 10^8 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) limitant ainsi le temps de vie de l'ion superoxyde au sein de la cellule.

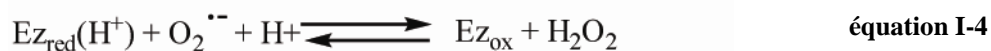
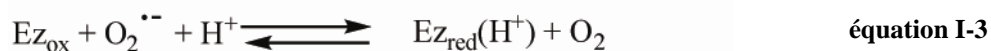
Lorsque la régulation de la concentration des espèces oxydantes ne peut plus être assurée par les SOD, l'équilibre entre production des espèces radicalaires et production des défenses antioxydantes est alors rompu, pouvant impliquer de graves lésions cellulaires.⁴⁷ Le superoxyde participe à la phase d'apparition de désordres neurologiques, comme les maladies de Parkinson, d'Alzheimer et de Huntington, la sclérose latérale amyotrophique et la maladie du prion. Le superoxyde joue aussi un rôle dans les infections secondaires du SIDA, certaines allergies et les processus inflammatoires comme l'arthrite.^{47, 48}

A travers toutes les maladies précédemment citées, l'étendue des applications potentielles d'un médicament ayant une action similaire à la SOD apparaît nettement. Ainsi, de nombreuses équipes s'attachent à comprendre le modèle naturel et développent des composés mimétiques ayant une activité catalytique non négligeable envers la dismutation du superoxyde.

I.A.2.b. La SOD : protection élaborée contre l'ion superoxyde.

Quatre types de SOD existent : les SOD cuivre-zinc, les SOD fer, les SOD manganèse et les SOD nickel. Un même organisme peut posséder des SOD différentes. Chez l'homme, trois formes de SOD ont été identifiées : deux SODs à cuivre-zinc cytoplasmique et extracellulaire et la SOD à manganèse mitochondriale.⁴⁹

Le mécanisme de dismutation du superoxide commun aux quatre types de SOD est le suivant :



L'oxydation de $O_2^{\bullet -}$ est thermodynamiquement favorable (équation I-3), tandis que sa réduction en tant que telle est défavorable thermodynamiquement. Cependant la présence de la métalloenzyme protonée permet de faciliter la réduction de $O_2^{\bullet -}$. Ainsi la réaction de réduction de $O_2^{\bullet -}$ (équation I-4) nécessite au préalable l'oxydation de $O_2^{\bullet -}$ (équation I-3).

Dans la suite de ce manuscrit, nous ne décrivons que la SOD à manganèse car celles-ci ont une portée thérapeutique possible plus pertinente que les autres SOD. En effet, l'ion Mn^{2+} est moins toxique que les ions Cu^+ , Fe^{2+} et Ni^{2+} , ne donnant pas lieu, une fois décoordiné, à la réaction de Fenton, qui génère le redoutable radical hydroxyle.⁴⁸



La SOD à manganèse est largement répandue chez les plantes, les bactéries et les mitochondries des cellules de mammifères et de levures.⁵⁰ Elle présente des homologies de séquence et de structure tridimensionnelle avec la SOD à Fer.^{50, 51} Le site actif se situe au fond d'un canal profond et étroit contenant des résidus chargés positivement créant un gradient électrostatique qui dirige le superoxyde jusqu'au centre métallique.⁴⁶ Le centre

métallique est lié à 3 histidines (His 26, His 81 et His 171), un aspartate monodente (Asp167) et à une molécule d'eau H₂O/OH⁻.^{50, 52} La SOD à manganèse adopte alors une géométrie de type bipyramide trigonal.^{50, 52} Les résidus glutamine (Gln 146) et tyrosine (Tyr 34) forment un réseau de liaison hydrogène stabilisant la forme Mn^{III} de l'enzyme^{50, 52, 53} (voir Figure I-9).

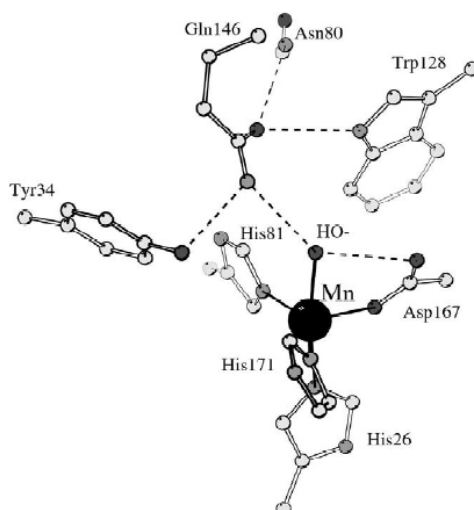


Figure I-9 : Représentation du site actif de SOD à manganèse.⁵²
Les atomes d'oxygènes sont représentés en gris foncé, les atomes d'azotes en gris clair.

Lors de l'étape d'oxydation du superoxyde et de la réduction de Mn^{III} en Mn^{II}, l'ion superoxyde coordonne le manganèse qui est de ce fait hexacoordiné. Le ligand hydroxyle joue le rôle d'accepteur de proton. Un transfert d'électron par sphère interne génère alors le dioxygène qui est libéré. La charge globale du site actif reste égale à +I. Lors de la réduction du superoxyde et de l'oxydation de Mn^{II} en Mn^{III}, deux mécanismes sont envisagés dans la littérature. i) Un mécanisme dit de sphère interne : le manganèse II accueille à nouveau une molécule de superoxyde dans sa sphère de coordination. Le superoxyde y est réduit et reçoit deux protons, dont l'un provient du ligand aquo. ii) un mécanisme dit de sphère externe : le superoxyde ne coordonne pas le centre métallique mais réagit avec la molécule d'eau de la sphère de coordination du Mn^{III}. Dans les deux cas le départ du peroxyde d'hydrogène restaure l'état natif du SOD. Ces mécanismes sont représentés dans la Figure I-10.

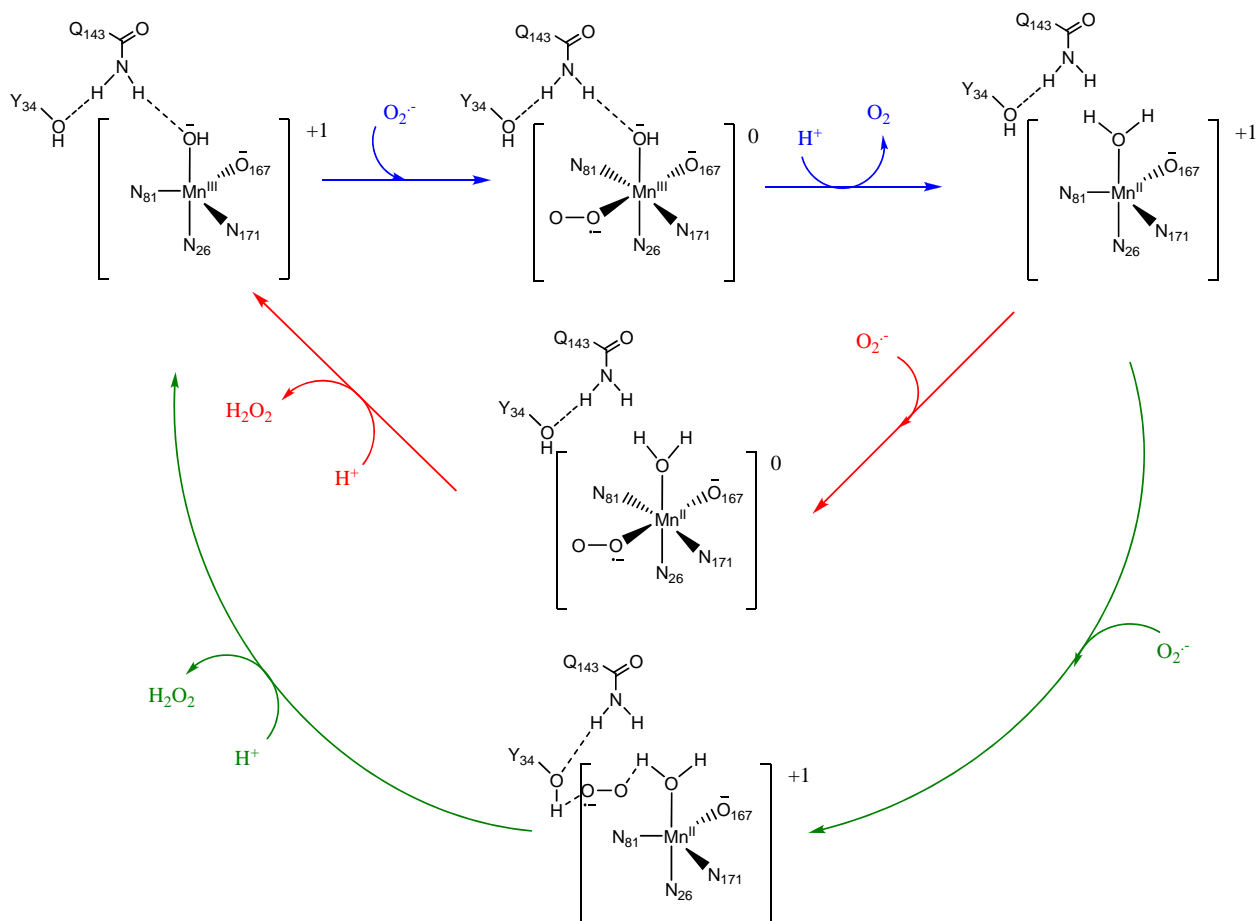


Figure I-10: Proposition de mécanismes de dismutation de $O_2^{\cdot -}$ par le site actif de la SOD.
Voie rouge : mécanisme par sphère interne, voie verte : mécanisme par sphère externe.

Le potentiel apparent déterminé pour deux SOD à manganèse est compris entre 0,02 V vs ECS et 0,07 V vs ECS à pH 7.⁵⁴ Le bon fonctionnement de la SOD à manganèse et de toutes les autres, réside dans le fait qu'à pH 7, son potentiel apparent est situé entre les potentiels apparents des couples $O_2/O_2^{\cdot -}$ (-0,40 V vs ECS) et $O_2^{\cdot -}/H_2O_2$ (0,65 V vs ECS). Les différents couples rédox sont représentés sur la Figure I-11.

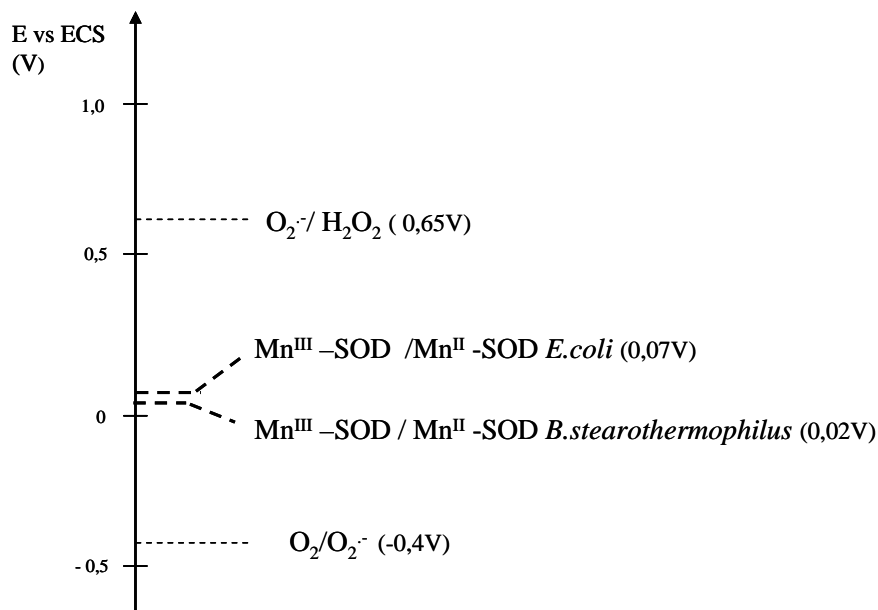


Figure I-11 : Potentiels redox apparents des couples O_2/O_2^- et O_2^- / H_2O_2 et potentiel redox apparents de SODs à manganèse à pH 7 vs ECS.⁵⁴

I.A.2.c. Les complexes biomimétiques de la SOD à manganèse

Etant donné l'implication du superoxyde dans un certain nombre de pathologies humaines, les modèles synthétiques ont des applications thérapeutiques potentiellement intéressantes. Des chimistes essaient de créer des systèmes fonctionnels ayant la même activité catalytique que l'enzyme en s'inspirant du modèle naturel, sans pour autant reproduire exactement sa structure.

Cependant un certain nombre de critères doivent être remplis par un composé mimétique du SOD pour qu'il soit potentiellement intéressant. Il doit avoir une bonne stabilité thermodynamique et un bon turn-over, posséder un potentiel apparent compris entre les potentiels redox des couples O_2/O_2^- et O_2^- / H_2O_2 , ne pas produire de radicaux hydroxyles *via* la réaction de Fenton lorsque le métal est sous forme libre, résister aux milieux acides ou réducteurs favorisant la dissociation des complexes ou oxydants susceptibles de dégrader le ligand, être stable vis-à-vis de la présence d'autres ions métalliques ou chélateurs biologiques et dans le but d'une utilisation thérapeutique, avoir une solubilité adaptée au type de tissu de la pathologie ciblée. Comme nous l'avons vu précédemment, le manganèse est le métal susceptible de former le complexe le moins toxique. La recherche sur les complexes biomimétique de SOD à manganèse est assez abondante. Parmi les mimes de superoxyde dismutase décrits dans la littérature, trois grands groupes se distinguent : les métalloporphyrines, les dérivés du « salen » et les complexes formés avec des ligands

cycliques polyamines.⁴⁸ Les complexes formés avec des ligands cycliques polyamines semblent le mieux remplir les conditions nécessaires au composé mime du SOD exploitable thérapeutiquement.⁴⁸

Des études cinétiques concernant le mécanisme catalytique des complexes formés avec des ligands cycliques polyamines montrent que l'étape cinétiquement déterminante est l'oxydation de Mn^{II} en Mn^{III} .⁴⁸ Tout comme dans le système naturel, deux mécanismes sont envisagés pour l'étape d'oxydation de Mn^{II} en Mn^{III} : le mécanisme par sphère externe et le mécanisme par sphère interne dans lequel un site vacant sur le Mn^{II} est nécessaire à la fixation de l'ion superoxyde.

Le chapitre IV de ce manuscrit présente l'étude mécanistique de la réaction rédox réversible $LMn^{II}(H_2O)/LMn^{III}(OH)$ effectuée sur un complexe de manganèse formé avec des ligands cycliques polyamines (complexe « mime » de la SOD). Le travail accompli dans le chapitre IV n'a pas pour but de répondre aux grandes questions mécanistiques sur la fixation de l'ion $O_2^{\bullet-}$ mais il a l'originalité de présenter une étude mécanistique et cinétique de la réaction d'oxydation $LMn^{II}(H_2O)/LMn^{III}(OH)$ en milieu aqueux et en fonction du pH au moyen de l'électrochimie.

I.B. Description du transfert d'électron couplé au transfert de proton

Le transfert d'électron de ou vers une molécule est souvent accompagné d'un bouleversement moléculaire pouvant aller jusqu'à une coupure de liaison. C'est le cas pour un transfert de proton couplé à un transfert d'électron (PCET) : l'expulsion d'un électron implique la coupure de liaison X-H, où X est un atome lourd. La description d'un tel couplage a largement été décrite dans la littérature lorsqu'il implique la rupture de liaison entre deux atomes lourds.^{55, 56} En particulier, une théorie dite du transfert d'électron dissociatif a été proposée lorsque le couplage est si intime que le transfert d'électron et la coupure de liaison sont concertés.⁵⁵ Mais cette théorie ne peut s'appliquer dans le cas d'un PCET, car le proton n'est pas assimilable à un atome lourd et possède des propriétés particulières. Cependant, une théorie décrivant le transfert d'électron couplé au transfert de proton a été proposée⁵⁷⁻⁶³ et récemment étendue au cas de l'électrochimie, c'est-à-dire lorsque l'électron est transféré de ou vers une électrode.⁶⁴ Comme nous le verrons par la suite, cette théorie permet d'exprimer

la cinétique d'une réaction PCET en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Ainsi nous avons les outils en main pour d'étudier le PCET par une méthode électrochimique, telle que la voltamétrie cyclique. Cette approche présente en effet plusieurs avantages : (i) c'est une méthode non destructive, (ii) la multitude d'espèces oxydantes et réductrices qui serait nécessaire à l'étude d'une plage de potentiel, en vue de la caractérisation d'une relation activation-force motrice, est remplacée par la simple variation du potentiel de l'électrode de travail, (iii) le courant mesuré en fonction du potentiel est le reflet de la cinétique et du mécanisme mis en jeu (incluant la contribution de la diffusion des espèces partant de l'électrode ou allant vers celle-ci), (iv) les réactions aller et retour sont caractérisées simultanément.

Dans cette partie I.B, nous traiterons uniquement le cas d'une réaction d'oxydation impliquant le transfert d'un électron et d'un proton (notée $1e^-$, $1H^+$) en milieu aqueux ; ceci en vue de l'analyse des systèmes expérimentaux décrits dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, la thermodynamique d'un tel système sera décrite. Puis dans un deuxième temps, nous exposerons les différents aspects mécanistiques de ce type de transfert ; c'est-à-dire les différents chemins réactionnels possibles. La loi cinétique propre à chaque chemin sera présentée dans un troisième temps. Enfin, dans une quatrième temps sera explicité le modèle cinétique global appliqué au transfert $1e^-$, $1H^+$ et permettant d'analyser les résultats expérimentaux décrits dans la suite de ce manuscrit.

I.B.1. Caractérisation thermodynamique d'un transfert $1e^-$, $1H^+$

Ce type de réaction est communément représenté par un schéma carré. La Figure I-12 représente le schéma carré pour un transfert $1e^-$, $1H^+$ appliqué à un complexe métallique (les ligands du complexe sont notés L, le symbole du métal M, le degré d'oxydation du métal n). Le complexe métallique présente à la fois un caractère électroactif et acido-basique. Il est alors susceptible d'échanger un proton avec une espèce acido-basique non électroactive présente dans le milieu (nommée Z/ZH^+ par la suite quand bien même la base Z serait chargée). E_{LMH}^0 et E_{LM}^0 représentent respectivement les potentiels standards des espèces protonées et déprotonées. Ka_{LM^nH} et $Ka_{LM^{n+1}H}$ représentent respectivement les constantes d'acidité des espèces réduites et oxydées.

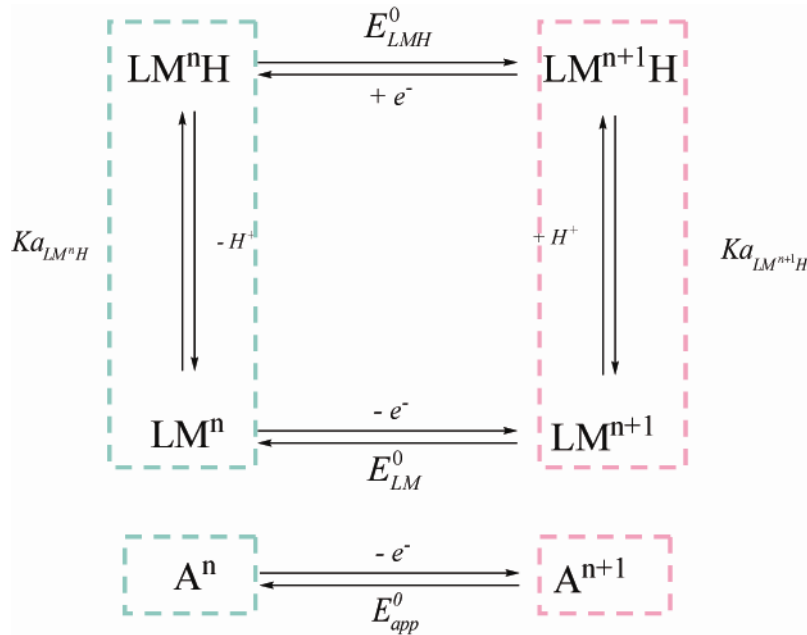


Figure I-12 : Schéma carré présentant les différentes espèces lors d'un transfert $1e^-$, $1H^+$.

En considérant les équilibres entre les différentes espèces du schéma carré, il est aisé de montrer que celui-ci est thermodynamiquement équivalent à une réaction globale rédox dans laquelle A^n représente l'ensemble des espèces réduites et A^{n+1} , l'ensemble des espèces oxydées. Cette réaction globale est alors caractérisée par un potentiel standard apparent E_{app}^0 . La dépendance du potentiel standard apparent en fonction du pH est classiquement représentée par un diagramme de Pourbaix indiquant le potentiel standard en fonction du pH (Figure I-13). Ce type de diagramme permet de définir les domaines d'existence des différentes espèces rédox et protonées.

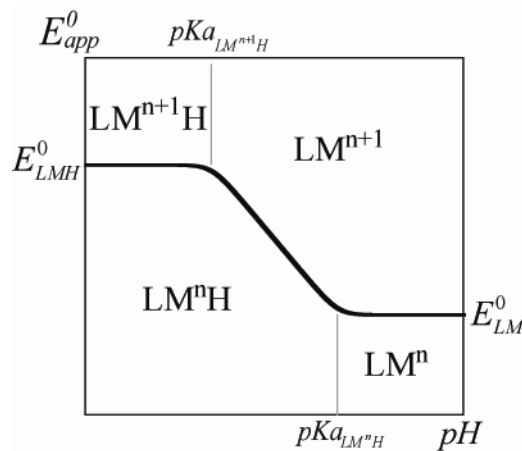


Figure I-13 : Diagramme de Pourbaix pour un transfert $1e^-$, $1H^+$.

Pour le système présenté, le diagramme de Pourbaix (Figure I-13) présente pour des pH inférieurs à $pKa_{LM^{n+1}H}$, un potentiel standard apparent constant en fonction du pH caractéristique du couple électrochimique $LM^{n+1}H/LM^nH$. De même, pour un pH supérieur à pKa_{LM^nH} , le potentiel standard apparent constant en fonction du pH est caractéristique du couple rédox LM^n/LM^{n+1} . Pour les pH compris entre $pKa_{LM^{n+1}H}$ et pKa_{LM^nH} , la variation du potentiel standard apparent en fonction du pH est caractéristique du système électrochimique LM^{n+1}/LM^nH et correspond donc à un PCET. Le potentiel standard apparent varie alors en fonction du pH avec une pente égale à $-\frac{RT \ln 10}{F}$ / unité pH (soit $-59,2$ mV à $T = 298$ K). Ce potentiel standard apparent peut être exprimé en fonction de pKa_{LM^nH} , $pKa_{LM^{n+1}H}$, E_{LMH}^0 et E_{LM}^0 :

$$E_{app}^0 = \frac{E_{LMH}^0 + E_{LM}^0}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{\left(\frac{Ka_{LM^{n+1}H}}{Ka_{LM^nH}} \right) \left(\frac{[H^+] + Ka_{LM^nH}}{[H^+] + Ka_{LM^{n+1}H}} \right)} \right) \quad \text{équation I-6}$$

Dans ce cas de figure (lorsque le mécanisme correspond à un PCET), il est légitime de s'interroger sur la façon dont s'effectue microscopiquement le transfert de l'électron et du proton. Y a-t-il un ordre pour ces deux transferts ? Les transferts peuvent-ils s'effectuer simultanément ?

I.B.2. Aspects mécanistiques : dualité mécanisme concerté / séquentiel pour un PCET.

D'un point de vue microscopique, pour effectuer la réaction de PCET, plusieurs chemins réactionnels sont possibles. Deux types de mécanismes sont envisagés : un mécanisme séquentiel où électron et proton sont transférés dans des étapes élémentaires distinctes et un mécanisme concerté où électron et proton sont transférés dans la même étape élémentaire.

Dans la suite, et pour l'ensemble de ce manuscrit, nous ne considérerons que des réactions en milieu aqueux et nous nous intéresserons à des réactions d'oxydation.

Le mécanisme séquentiel pour un PCET en milieu aqueux a été décrit analytiquement par Laviron dans les années quatre-vingts.⁶⁵⁻⁶⁷ Cependant, des résultats expérimentaux obtenus avec des composés tels que le galvinol,⁶⁸ le $[Ru(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$,⁶⁹ le complexe $[Os(bpy)_2(4-$

py-NH₂)(H₂O)]²⁺ 42, 43 présentent une divergence par rapport au modèle cinétique décrit par Laviron. Afin de rendre compte de ces déviations par rapport au mécanisme séquentiel, un autre mécanisme a donc été envisagé : le mécanisme concerté.

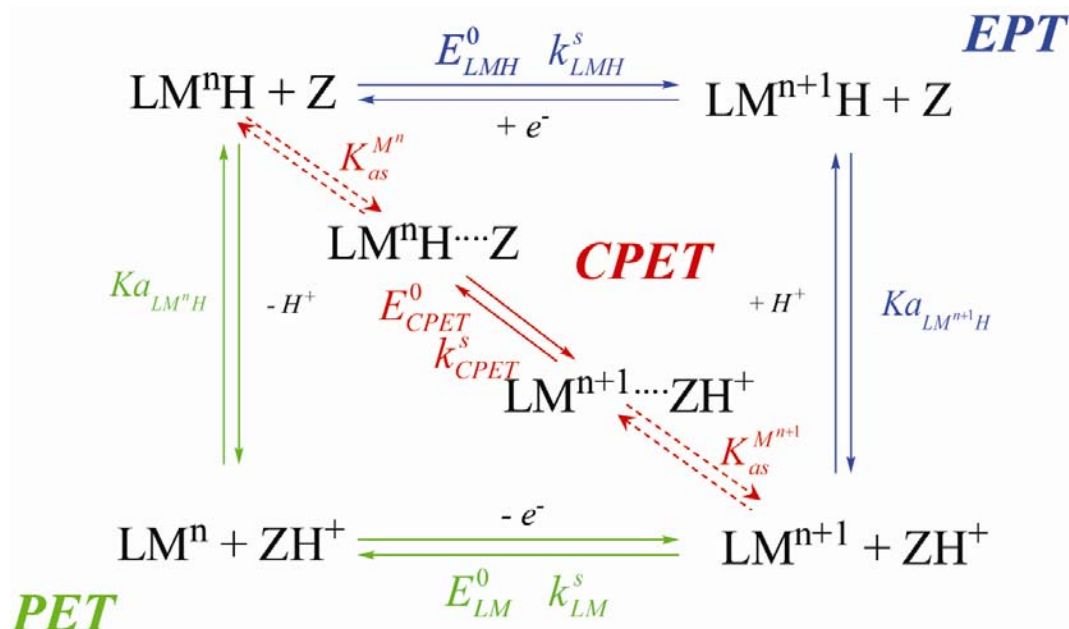


Figure I-14 : Mécanismes pour un transfert de proton couplé à un transfert d'électron. Le mécanisme EPT est représenté par la couleur bleue. Le mécanisme PET est représenté par la couleur verte. Le mécanisme CPET est représenté par la couleur rouge. Z et ZH⁺ sont les espèces acido-basiques du tampon présent en solution.

Le **mécanisme séquentiel** implique deux chemins réactionnels possibles tous deux composés de deux étapes réactionnelles. L'électron et le proton sont transférés dans des étapes différentes, impliquant le passage par des intermédiaires réactionnels. Un tel mécanisme est classiquement représenté sous la forme du schéma carré (Figure I-14).

Pour ce type de mécanisme, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de transfert d'électron. En effet, l'étape de protonation/déprotonation est considérée comme rapide car il est admis que les transferts de protons sont à l'équilibre en milieu aqueux. Toutefois, il est nécessaire de garder à l'esprit que dans certains cas, comme par exemple lorsque la réaction a lieu à un *pH* très éloigné des *pK_a*, le transfert de proton peut ne plus être à l'équilibre ce qui doit être pris en compte dans le modèle cinétique.

Quand le transfert d'électron précède le transfert de proton, le chemin est appelé EPT (chemin de couleur bleu sur Figure I-14). Il est caractérisé par les constantes thermodynamiques $pK_{a_{LM^{n+1}H}}$ et E_{LMH}^0 . La cinétique du transfert d'électron de ce chemin est alors décrite par la loi de Butler-Volmer caractérisée par une constante de vitesse standard k_{LMH}^s et un coefficient

de transfert. Lorsque le transfert de proton est suivi du transfert d'électron, le chemin est nommé PET (chemin de couleur verte sur Figure I-14). Il est caractérisé par les constantes thermodynamiques pKa_{LM^nH} , E_{LM}^0 . La cinétique du transfert d'électron de ce chemin est décrite par la loi de Butler-Volmer caractérisée par une constante de vitesse standard k_{LM}^s et un coefficient de transfert. Le potentiel standard apparent de la réaction globale peut être exprimé en fonction du potentiel standard des chemins EPT (équation I-7) et PET (équation I-8) :

$$E_{app}^0 = E_{LMH}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+] + Ka_{LM^nH}}{[H^+] + Ka_{LM^{n+1}H}} \right) \quad \text{équation I-7}$$

$$E_{app}^0 = E_{LM}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{LM^{n+1}H} [H^+] + Ka_{LM^nH}}{Ka_{LM^nH} [H^+] + Ka_{LM^{n+1}H}} \right) \quad \text{équation I-8}$$

Dans le cas d'un **mécanisme concerté** (chemin de couleur rouge sur la Figure I-14), l'électron et le proton sont transférés dans une seule et même étape élémentaire. Ce chemin est caractérisé par le potentiel standard E_{CPET}^0 . Nous montrerons plus loin que la loi de vitesse pour ce type de mécanisme peut également se mettre sous la forme de la loi de Butler-Volmer et est donc caractérisée par une constante de vitesse standard k_{CPET}^s et un coefficient de transfert. Une réaction termoléculaire entre le complexe, l'espèce basique qui capte le proton (notée Z sur la Figure I-14) et l'électrode est peu probable. S'appuyant sur des résultats expérimentaux exposés plus loin, une pré-association entre le complexe et l'espèce tampon est alors envisagée (flèches pointillées rouges sur la Figure I-14). La pré-association est considérée entre la forme oxydée du complexe et la forme acide du tampon ainsi qu'entre la forme réduite du complexe et la forme basique du tampon. Ces deux types d'association sont considérés comme rapides et à l'équilibre, et respectivement caractérisés par les constantes d'association respectives $K_{as}^{M^{n+1}}$ et $K_{as}^{M^n}$. Comme pour les chemins de type séquentiel, il est possible d'exprimer le potentiel standard apparent du système en fonction du potentiel standard du chemin concerté (équation I-9) :

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{LM^{n+1}H} \times \left(\frac{[H^+] + Ka_{LM^nH}}{[H^+] + Ka_{LM^{n+1}H}} \right)}{Ka_Z} \right) \quad \text{équation I-9}$$

Ka_Z est la constante d'acidité du couple tampon.

Notons que dans les trois cas, la thermodynamique de la réaction globale est la même. Cependant, le processus concerté offre la possibilité d'éviter les intermédiaires de haute énergie. Il permet donc de profiter de la thermodynamique globale dans l'étape cinétiquement déterminante.

I.B.3. Description des constantes de vitesses standard intrinsèques des deux mécanismes possibles

Comme il a été dit dans le paragraphe I.B.2, l'étape cinétiquement déterminante de chaque mécanisme est différente. L'étape cinétiquement déterminante pour le mécanisme séquentiel est celle comprenant le transfert d'électron. Sa cinétique est décrite par une loi de type Butler Volmer issue d'une linéarisation de la loi quadratique résultant de la théorie de Marcus-Hush comme nous le verrons ci-dessous. Dans le cas d'un mécanisme concerté, l'étape cinétiquement déterminante comprend le transfert d'électron mais aussi le transfert de proton. La théorie de Marcus-Hush ne s'applique donc pas et il va s'agir d'établir une loi cinétique adéquate. En d'autres termes, est-il légitime d'exprimer la loi de vitesse par une loi de type Butler Volmer dans le cas d'un transfert concerté d'électron et de proton ?

I.B.3.a. Description cinétique du mécanisme séquentiel par le modèle Marcus-Hush

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme séquentiel étant un simple transfert d'électron, elle peut donc être décrite par la théorie de Marcus-Hush. Dans cette théorie, la dynamique des transferts d'électron est gouvernée par la réorganisation nucléaire (énergie de réorganisation λ).

Considérons un simple transfert d'électron par sphère externe, caractérisé par l'équation équation I-10 :



La théorie de Marcus-Hush se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les énergies du réactif et du produit sont décrites par des paraboles en fonction de la

coordonnée de réaction. La différence des minima des paraboles (réactif et produit) représente la force motrice de la réaction ($-\Delta G^0$). En électrochimie, la force motrice est donnée par la différence entre le potentiel standard du couple électrochimique et le potentiel de l'électrode $\Delta G^0 = F(E - E^0)$ dans le cas d'une réaction d'oxydation.

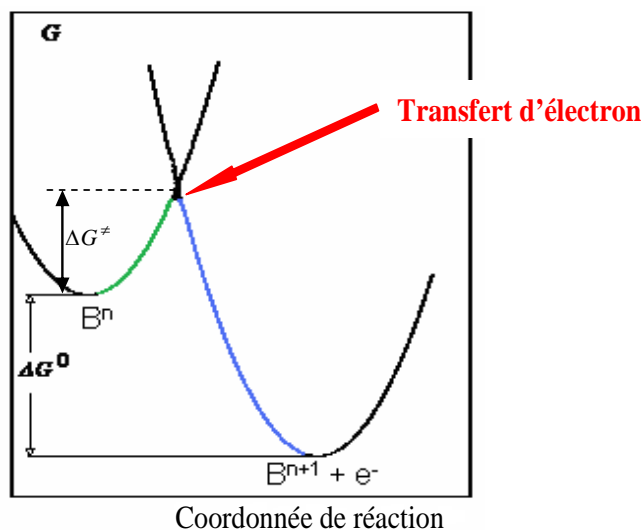


Figure I-15 : modèle de Marcus-Hush.

Le transfert d'électron a lieu à l'intersection des courbes d'énergie potentielle du réactif et du produit (flèche rouge Figure I-15). La partie ascendante de la courbe d'énergie du réactif représente la pré-organisation nucléaire (partie de courbe verte dans Figure I-15). La partie descendante de la courbe d'énergie du produit représente la relaxation nucléaire (partie bleue dans la Figure I-15). La barrière d'enthalpie libre a pour expression :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 = \Delta G_0^\ddagger \left[1 + \frac{\Delta G^0}{4\Delta G_0^\ddagger} \right]^2 \quad \text{équation I-11}$$

où ΔG_0^\ddagger est la barrière intrinsèque (à force motrice nulle) et λ , la réorganisation nucléaire. La relation entre la barrière intrinsèque et la réorganisation nucléaire est :

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \quad \text{équation I-12}$$

La réorganisation nucléaire λ est composée d'une réorganisation interne λ_i , représentant la réorganisation des atomes de la molécule et d'une réorganisation du solvant λ_{solv} , représentant la réorganisation des molécules du solvant autour de la molécule subissant le transfert électronique.

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_{solv} \quad \text{équation I-13}$$

Dans le cadre de la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse a pour expression :

$$k_f = Z^{el} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = Z^{el} \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda}\right)^2\right) \quad \text{équation I-14}$$

A force électromotrice nulle, la constante de vitesse standard a donc pour expression :

$$k_{MH}^s = Z^{el} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{équation I-15}$$

Elle dépend de la barrière intrinsèque ΔG_0^\ddagger ou autrement dit de la réorganisation nucléaire λ mais aussi du facteur pré-exponentiel Z^{el} dérivé de la théorie des collisions

$$\left(Z^{el} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, M : \text{masse molaire du réactif} \right).$$

Dans les études expérimentales que nous allons exposer dans ce manuscrit, les plages de potentiels, pour lesquelles le courant faradique mesuré est significatif lors des expériences de voltamétrie cyclique, sont relativement faibles. Il est donc légitime de linéariser la loi quadratique (équation I-14) issue de la théorie de Marcus-Hush. La loi cinétique prend alors la forme de la loi de Butler-Volmer (équation I-16), caractérisée par deux grandeurs, une constante de vitesse standard k_{BV}^s et un coefficient de transfert α .

$$k_f = k_{BV}^s \exp\left[-\frac{\alpha F(E - E^0)}{RT}\right] \quad \text{équation I-16}$$

Dans ce cadre, il est aisé de montrer (cf. annexe III) que $\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda}\right)$ où $E_{1/2}$ est

le potentiel correspondant à un courant valant la moitié du courant de pic et que la constante de vitesse standard s'exprime :

$$k_{BV}^s \approx k_{MH}^s = Z^{el} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{équation I-17}$$

Les constantes de vitesse standard correspondant au chemin EPT et PET sont respectivement k_{LMH}^s et k_{LM}^s . Comme nous le verrons dans le chapitre I.B.4.a, il est possible d'obtenir expérimentalement leur valeur.

I.B.3.b. Description du mécanisme concerté

Comme indiqué précédemment, la loi de Marcus-Hush ne convient pas pour décrire cinétiquement un transfert concerté d'électron et de proton. De même la théorie du transfert d'électron dissociatif s'appliquant à la rupture de liaison entre atomes lourds n'est pas adéquate car le proton n'est pas assimilable à un atome lourd comme le montrent les théories récentes du transfert de proton.⁷⁰ Cependant, une théorie décrivant le transfert d'électron couplé au transfert de proton a été proposée^{57-61, 63} et récemment étendue au cas de l'électrochimie,⁶⁴ c'est-à-dire lorsque l'électron est transféré de ou vers une électrode. Nous nous proposons ci-dessous d'en exposer brièvement les fondements et d'établir la loi cinétique qui en résulte.

Comme dans le modèle de Marcus-Hush, deux états électroniques sont considérés et décrits en terme d'enthalpie libre par des paraboles. Du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer, la dynamique de l'électron et des atomes légers (hydrogène) est contrôlée par la réorganisation du solvant et des atomes lourds (paraboles bleues dans la Figure I-16). Ainsi, comme dans la théorie de Marcus-Hush, la barrière d'enthalpie libre dans le cas d'un CPET a pour expression :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad \text{équation I-18}$$

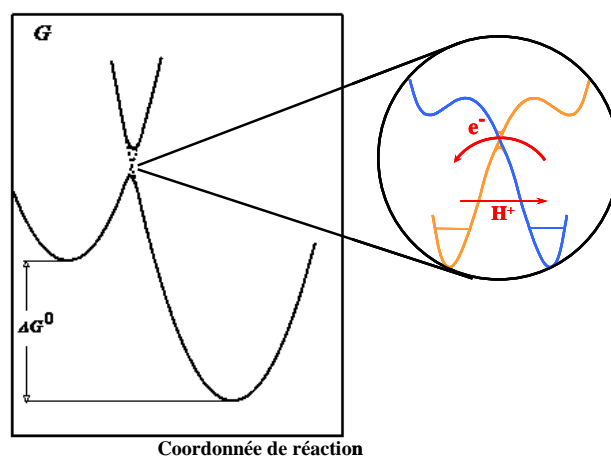


Figure I-16 : Courbes d'énergie pour un transfert concerté d'électron et de proton.

Lorsque l'état de transition est atteint, l'électron et le proton sont transférés (bulle de la Figure I-16). Une deuxième approximation de Born Oppenheimer peut alors être faite en considérant le transfert d'électron comme beaucoup plus rapide que le déplacement du proton. On peut donc représenter les deux états électroniques en fonction de la coordonnée du proton. L'électron est transféré à l'intersection de ces deux courbes, tandis que le proton est transféré par effet tunnel. L'efficacité de ce double transfert dépend du couplage entre les deux états électroniques dans l'état de transition et donc de la probabilité avec laquelle le proton est transféré. Par conséquent, l'efficacité du transfert de l'électron et du proton dépend de la hauteur de la barrière sous laquelle le proton doit passer par effet tunnel. Ainsi la constante de vitesse a pour expression⁶⁴ :

$$k = Z \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{équation I-19}$$

avec un facteur pré-exponentiel Z décrit par :

$$Z = Z^{el} \times \chi \quad \text{avec } 0 \leq \chi \leq 1 \quad \text{équation I-20}$$

L'efficacité du transfert électronique s'inscrit dans le terme χ , facteur de transition. Plus la barrière sous laquelle le proton doit passer par effet tunnel est grande, moins le couplage est efficace et plus le facteur de transition χ est proche de zéro.

Parallèlement, la réorganisation nucléaire dans le cas d'un CPET est plus grande que dans le cas d'un simple transfert d'électron. En effet, elle est égale à la somme d'une réorganisation interne, d'une réorganisation du solvant due au transfert d'électron et d'une réorganisation du solvant due au transfert de proton (équation I-21)

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_{solv}^{ET} + \lambda_{solv}^{PT} \quad \text{équation I-21}$$

Un facteur préexponentiel plus petit et une énergie de réorganisation plus grande impliquent une constante de vitesse standard pour un mécanisme CPET intrinsèquement plus petite que celle attribuée à un mécanisme séquentiel.

Cependant on peut remarquer que formellement l'expression de la barrière d'enthalpie libre et donc celle de la constante de vitesse standard sont analogues à celles déterminées pour un simple transfert d'électron. Ainsi, comme pour le cas d'un simple transfert électronique, la cinétique d'un mécanisme concerté peut être caractérisée phénoménologiquement par une loi de type Butler-Volmer.

Enfin, notons que la cinétique du mécanisme CPET est potentiellement plus lente en milieu deutéré qu'en milieu aqueux, ce qui n'est pas le cas pour un mécanisme séquentiel. En effet, l'échange d'un proton par un deutéron implique une diminution de la probabilité de transition et de ce fait du facteur préexponentiel de la constante de vitesse standard. Le rapport entre la constante de vitesse standard mesurée en milieu aqueux et la constante de vitesse standard mesurée en milieu deutéré est nommé effet cinétique isotopique. Ce dernier se révélera un critère essentiel pour l'identification du chemin mécanistique.

I.B.4. Etablissement de la loi cinétique globale

Le courant mesuré, lors d'une expérience d'électrochimie consistant à faire un PCET, est un courant global s'exprimant comme la somme des courants de chaque chemin mécanistique (équation I-22)

$$\frac{i}{FS} = \frac{i_{EPT}}{FS} + \frac{i_{PET}}{FS} + \frac{i_{CPET}}{FS} \quad \text{équation I-22}$$

Afin de connaître la relation reliant la constante de vitesse standard apparente en fonction des constantes de vitesse intrinsèques de chaque chemin mécanistique possible, déterminons la loi cinétique pour chaque mécanisme envisagé.

Notons que toutes les équations à venir exprimant la loi cinétique sont écrites en considérant que le potentiel correspondant à un courant moitié du courant de pic, $E_{1/2}$, est proche du potentiel standard caractérisant le chemin, autrement dit que le coefficient de transfert est égal à 0,5.

I.B.4.a. Contribution du chemin séquentiel

Pour le **chemin EPT** le transfert d'électron est cinétiquement déterminant et décrit par une loi de type Butler-Volmer. La loi cinétique pour ce chemin peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{LMH}^s \left([LM^n H] \exp\left(\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) - [LM^{n+1} H] \exp\left(-\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{équation I-23}$$

où $[LM^n H]$ et $[LM^{n+1} H]$ représentent les concentrations à l'électrode des espèces impliquées.

En exprimant l'équation I-23 en fonction de la concentration totale en espèce réduite et oxydée $[A^n]$, $[A^{n+1}]$ et E_{app}^0 , la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,EPT}$ peut être déterminée :

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{app}^{s,EPT} \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{équation I-24}$$

$$k_{app}^{s,EPT} = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^nH}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1}H}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{équation I-25}$$

De même, la loi cinétique pour le **chemin PET** peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{i_{PET}}{FS} = k_{LM}^s \left([LM^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) - [LM^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{équation I-26}$$

En exprimant l'équation I-26 en fonction de $[A^n]$, $[A^{n+1}]$ et E_{app}^0 , la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,PET}$ peut être déterminée :

$$\frac{i_{PET}}{FS} = k_{app}^{s,PET} \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{équation I-27}$$

$$k_{app}^{s,PET} = \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^nH}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1}H}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{équation I-28}$$

En posant que la constante de vitesse standard apparente du mécanisme séquentiel est égale à la somme des constantes de vitesse standard apparentes des chemins EPT et PET, i.e., $k_{app}^{s,seq} = k_{app}^{s,EPT} + k_{app}^{s,PET}$, les différentes constantes de vitesse standard apparentes sont représentées sur la Figure I-17 en fonction du pH .

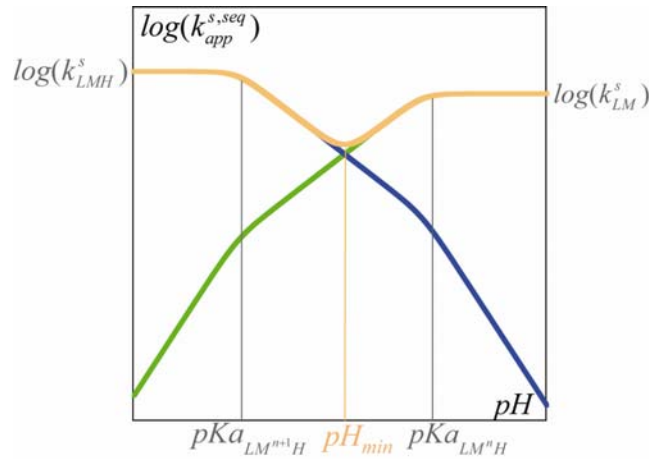


Figure I-17 : Constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$ en fonction du pH pour un mécanisme séquentiel

(bleu) : constante de vitesse du chemin EPT $k_{app}^{s,EPT}$, (vert) : constante de vitesse du chemin PET $k_{app}^{s,PET}$,
(orange) : constante de vitesse totale $k_{app}^{s,seq}$.

La Figure I-17 peut être décrite en plusieurs temps :

- Pour un pH inférieur à $pKa_{LM^{n+1}H}$, la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$ tend vers une valeur égale à la constante de vitesse standard k_{LMH}^s , et de la même façon, pour un pH supérieur à pKa_{LM^nH} , la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$ tend vers une valeur égale à la constante de vitesse standard k_{LMH}^s .
- Pour un pH compris entre $pKa_{LM^{n+1}H}$ et pKa_{LM^nH} , la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$ prend la forme d'un « v » centrée sur la valeur pH_{min} . Dans le cas où les deux constantes de vitesse standard sont égales, le minimum de $k_{app}^{s,seq}$ est obtenu pour un $pH = \frac{pKa_{LM^{n+1}H} + pKa_{LM^nH}}{2}$. Pour un pH compris entre $pKa_{LM^{n+1}H}$ et $pH_{min}-1$, le mécanisme EPT est prédominant alors que pour un pH compris entre $pH_{min}+1$ et pKa_{LM^nH} , le mécanisme prédominant est le mécanisme PET. Entre $pH_{min}-1$ et $pH_{min}+1$, les mécanismes EPT et PET ont une pondération comparable.

La forme de la courbe en « v » de k_{app}^s en fonction du pH est due au fait que la cinétique est mesurée par rapport au potentiel standard apparent, E_{app}^0 , et non par rapport aux potentiels standards réels E_{LMH}^0 et E_{LM}^0 .

I.B.4.b. Contribution du chemin concerté

La loi cinétique du mécanisme concerté peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{CPET}^s \left(\begin{array}{l} [LM^n H, Z] \exp\left(\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) \\ - [LM^{n+1}, ZH^+] \exp\left(-\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) \end{array} \right) \quad \text{équation I-29}$$

où Z et ZH⁺ sont les espèces acido-basiques du tampon présent en solution et fixant le pH de la solution. L'équation I-29 correspond au cas où un seul couple tampon est présent ; elle peut être généralisée dans le cas où plusieurs espèces tampons sont présentes dans la solution (tampon Britton-Robinson par exemple).

En exprimant l'équation I-29 en fonction de [Aⁿ], [Aⁿ⁺¹] et E_{app}⁰, la constante de vitesse standard apparente k_{app}^{s,CPET} peut être déterminée :

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{app}^{s,CPET} \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{équation I-30}$$

$$k_{app}^{s,CPET} = \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}} \right)^{\frac{1}{2}} ([Z][ZH^+])^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{équation I-31}$$

La constante de vitesse standard apparente du chemin concerté peut être représentée en fonction du pH (Figure I-18).

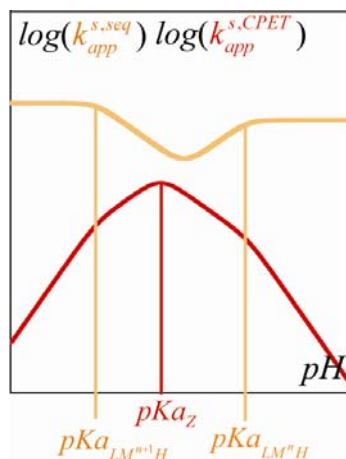


Figure I-18 : Constantes de vitesse standard apparentes en fonction du pH .

(orange) : constante de vitesse du chemin séquentiel $k_{app}^{s,seq}$,

(rouge) : constante de vitesse du chemin concerté $k_{app}^{s,CPET}$.

La constante de vitesse standard apparente correspondant au mécanisme concerté $k_{app}^{s,CPET}$ prend la forme d'une cloche centrée sur la constante d'acidité de l'espèce tampon (pKa_Z). De plus, la valeur de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,CPET}$ est proportionnelle à la racine carrée des concentrations des espèces tampon. Ce dernier point constitue une différence notable avec le mécanisme séquentiel.

I.B.4.c. Expression de la constante de vitesse standard apparente de la réaction globale

Par les relations établies précédemment, nous avons montré que la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s caractérisant la cinétique de la réaction est la somme des constantes de vitesse standard apparente des différents chemins possibles (équation I-32).

$$k_{app}^s = k_{app}^{s,EPT} + k_{app}^{s,PET} + k_{app}^{s,CPET} \quad \text{équation I-32}$$

L'expression de la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s en fonction des différentes constantes thermodynamiques et cinétiques possibles est la suivante :

$$k_{app}^s = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^nH}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1}H}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^nH}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1}H}}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}}\right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^nH}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1}H}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

équation I-33

Elle est donc constituée de la somme des constantes de vitesse standard intrinsèques, chacune pondérées par la contribution de chaque chemin mécanistique possible selon le pH .

Lorsque le mécanisme de la réaction de transfert $1e^-$, $1H^+$ est **séquentiel**, la variation de la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s en fonction du pH est identique à la variation de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$, telle que la prévoit le modèle cinétique décrit par Laviron.

Lorsque le mécanisme de la réaction de transfert $1e^-$, $1H^+$ est **concerté**, la variation de la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s en fonction du pH diffère de la variation de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,seq}$ telle que le prévoit le modèle de Laviron. La nature des tampons présents dans le milieu, la valeur de leur pKa ainsi que leur concentration déterminent alors la variation de la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s en fonction du pH .

Tout au long de cette partie I.B, un modèle cinétique permettant d'établir les critères servant à l'identification du mécanisme concerté a été présenté. Ces critères se composent (i) de la confrontation des mesures expérimentales avec le modèle décrivant uniquement un mécanisme séquentiel (modèle de Laviron) et (ii) de la mesure de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,EXP}$ dans différentes conditions (concentration de tampon ; milieu deutéré ou non). Ils sont résumés dans le Tableau I-1.

	Mécanisme séquentiel	Mécanisme concerté
Le modèle de Laviron peut-il décrire la variation de $k_{app}^{s,EXP}$ en fonction du pH ?	oui	non
Un effet cinétique isotopique est-il observé ?	non	oui
Un effet cinétique en fonction de la concentration du tampon est-il observé ?	non	oui

Tableau I-1 Critères permettant d'identifier le mécanisme du PCET.

I.C. Objectifs

L'idée selon laquelle la performance de nombreux processus biologiques impliquant un PCET, tels que le photosystème II ou la SOD, est due à la concertation entre le transfert d'électron et le transfert de proton, est de plus en plus mise en avant.³⁸⁻⁴⁰ A ce jour, la plupart des systèmes biomimétiques présentent des efficacités moindres que les systèmes naturels. Ces complexes biomimétiques ont été pensés de façon à ce que la sphère de coordination soit adaptée au potentiel standard voulu du complexe. Un des objectifs du travail présenté dans ce manuscrit est de poser les fondations d'une nouvelle stratégie de construction de complexe biomimétique. L'idée consiste, afin d'accroître l'efficacité des complexes biomimétiques, à ce que leur transfert d'électron et de proton soit concerté. Concevoir de tels complexes biomimétiques nécessite de définir les facteurs influençant le chemin mécanistique du PCET et implique de pouvoir déterminer le chemin suivi. Aujourd'hui l'étude de tels chemins mécanistiques n'a été effectuée principalement que sur des molécules organiques.⁷¹⁻⁷⁴ Ce type d'études sur des complexes à métal de transition, complexes biomimétiques de métalloenzyme, est donc tout à fait singulier.

Afin d'identifier et mettre à jour les facteurs influençant le chemin mécanistique du PCET, un complexe d'osmium, $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{OH}_2)]^{2+}$, a été sélectionné. Même si ce composé ne possède pas de caractère biomimétique, il sera pour nous un complexe « modèle » dans le sens où aucune étape chimique n'accompagne le transfert des électrons et des protons sur une large plage de pH . En s'oxydant, le complexe subit deux transferts successifs à $1e^-$, $1H^+$ passant ainsi de l'état $\text{Os}^{\text{II}}\text{OH}_2$ à $\text{Os}^{\text{III}}\text{OH}$ puis à $\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$. Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques complètes du système électrochimique ainsi que le mécanisme mis en jeu seront présentés dans le chapitre II. Les facteurs intrinsèques et environnementaux contrôlant le chemin mécanistique seront discutés dans le chapitre III.

Nous verrons que par l'étude de ce complexe modèle, nous avons pu déterminer une méthodologie générale pour l'étude mécanistique des PCET. La dernière partie de ce travail visera alors à appliquer cette méthodologie à un complexe biomimétique de manganèse portant un ligand aquo et à déterminer le mécanisme du PCET suivi par celui-ci.

1. Rutherford A.W. and Boussac A.,
Biochemistry. Water photolysis in biology
Science, **2004**, 303, 1782-1784
2. Joliot P., Barbieri G. and Chabaud R.,
Model of the System II photochemical centers
Photochem. Photobiol., **1969**, 10, 309-329
3. Kok B., Forbush B. and McGloin M.,
Cooperation of charges in photosynthetic oxygen evolution. I. A linear four step mechanism
Photochem. Photobiol., **1970**, 11, 457-475
4. Kulik L.V., Epel B., Lubitz W. and Messinger J.,
Electronic Structure of the Mn₄O_xCa Cluster in the S₀ and S₂ States of the Oxygen-Evolving
Complex of Photosystem II Based on Pulse 55Mn-ENDOR and EPR Spectroscopy
J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 13421-13435
5. Lubitz W., Reijerse E.J. and Messinger J.,
Solar water-splitting into H₂ and O₂: design principles of photosystem II and hydrogenases
Energy Environ. Sci., **2008**, 1, 15-31
6. Sala X., Romero I., Rodriguez M., Escriche L. and Llobet A.,
Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen
Angew. Chem., **2009**, 48, 2842-2852
7. Herrero C., Lassalle-Kaiser B., Leibl W., Rutherford A.W. and Aukauloo A.,
Artificial systems related to light driven electron transfer processes in PSII
Coord. Chem. Rev., **2008**, 252, 456-468
8. Haumann M., Barra M., Loja P., Loescher S., Krivanek R., Grundmeier A., Andreasson L.-
E. and Dau H.,
Bromide Does Not Bind to the Mn₄Ca Complex in Its S₁ State in Cl--Depleted and Br--
Reconstituted Oxygen-Evolving Photosystem II: Evidence from X-ray Absorption
Spectroscopy at the Br K-Edge
Biochemistry, **2006**, 45, 13101-13107
9. Siegbahn P.E.M.,
O-O bond formation in the S₄ state of the oxygen-evolving complex in photosystem II
Chem. Eur. J., **2006**, 12, 9217-9227
10. Limburg J., Szalai V.A. and Brudvig G.W.,
A mechanistic and structural model for the formation and reactivity of a MnV:O species in
photosynthetic water oxidation
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1999**, 9, 1353-1362
11. Wu J.-Z., De Angelis F., Carrell T.G., Yap G.P.A., Sheats J., Car R. and Dismukes G.C.,
Tuning the Photoinduced O₂-Evolving Reactivity of Mn₄O₄⁷⁺, Mn₄O₄⁶⁺, and Mn₄O₃(OH)⁶⁺
Manganese-Oxo Cubane Complexes
Inorg. Chem., **2006**, 45, 189-195

12. Mukhopadhyay S., Mandal S.K., Bhaduri S. and Armstrong W.H.,
Manganese Clusters with Relevance to Photosystem II
Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), **2004**, 104, 3981-4026
13. Collomb Dunand-Sauthier M.-N., Deronzier A. and Romero I.,
Electrochemical generation of binuclear complexes $[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{bpea})_2]^{2+}$ and $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{bpea})_2]^{3+}$ from the mononuclear $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpea})_2]^{2+}$ complex
J. Electroanal. Chem., **1997**, 436, 219-225
14. Baffert C., Romain S., Richardot A., Lepretre J.-C., Lefebvre B., Deronzier A. and Collomb M.-N.,
Electrochemical and Chemical Formation of $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$, in Relation with the Photosystem II Oxygen-Evolving Center Model $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$
J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 13694-13704
15. Collomb M.-N. and Deronzier A.,
Electro- and Photoinduced Formation and Transformation of Oxido-Bridged Multinuclear Mn Complexes
Eur. J. Inorg. Chem., **2009**, 2025-2046
16. Collomb M.-N., Mantel C., Romain S., Duboc C., Lepretre J.-C., Pecaut J. and Deronzier A.,
Redox-induced μ -acetato and μ -oxo core interconversions in dinuclear manganese tris(2-pyridylmethyl)amine (tpa) complexes: isolation and characterization of $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{tpa})_2]^{3+}$
Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 3179-3187
17. Saveant J.-M.,
Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects
Chem. Rev., **2008**, 108, 2348-2378
18. Gersten S.W., Samuels G.J. and Meyer T.J.,
Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer
J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 4029-4030
19. Concepcion J.J., Jurss J.W., Templeton J.L. and Meyer T.J.,
Mediator-assisted water oxidation by the ruthenium "blue dimer" $\text{cis,cis-}[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{RuORu}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]^{4+}$
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2008**, 105, 17632-17635
20. Nazeeruddin M.K., Rotzinger F.P., Comte P. and Gratzel M.,
Spontaneous oxidation of water to oxygen by the mixed-valence μ -oxo ruthenium dimer $\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O-Ru}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{L}_2$ ($\text{L} = 2,2'$ -bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid)
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1988**, 872-874
21. Desilvestro J., Dung D., Kleijn M. and Graetzel M.,
Tris(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II), a redox sensitizer affording water oxidation to oxygen in the absence of a heterogeneous catalyst
Chimia, **1985**, 39, 102-103

22. Lai Y.-K. and Wong K.-Y.,
Electrochemistry of oxo-bridged ruthenium dimers with 4,4'-dichloro- and 5,5'-dichloro-2,2'-bipyridine and their catalytic properties towards water oxidation
J. Electroanal. Chem., **1995**, 380, 193-200
23. Lebeau E.L., Adeyemi S.A. and Meyer T.J.,
Water Oxidation by $[(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}^{\text{III}}\text{ORu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tpy})]^{4+}$
Inorg. Chem., **1998**, 37, 6476-6484
24. Liu F., Cardolaccia T., Hornstein B.J., Schoonover J.R. and Meyer T.J.,
Electrochemical Oxidation of Water by an Adsorbed μ -Oxo-Bridged Ru Complex
J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 2446-2447
25. Yao G.J., Kira A. and Kaneko M.,
Enhanced oxygen evolution through electrochemical water oxidation mediated by polynuclear complexes embedded in a polymer film
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **1988**, 84, 4451-4456
26. Rodriguez M., Romero I., Sens C. and Llobet A.,
RuO complexes as catalysts for oxidative transformations, including the oxidation of water to molecular dioxygen
J. Mol. Catal. A: Chem., **2006**, 251, 215-220
27. Zong R. and Thummel R.P.,
A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation
J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 12802-12803
28. Wada T., Tsuge K. and Tanaka K.,
Electrochemical oxidation of water to dioxygen catalyzed by the oxidized form of the bis(ruthenium-hydroxo) complex in H₂O
Angew. Chem., Int. Ed., **2000**, 39, 1479-1482
29. Concepcion J.J., Jurss J.W., Templeton J.L. and Meyer T.J.,
One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$
J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 16462-16463
30. Tseng H.-W., Zong R., Muckerman J.T. and Thummel R.,
Mononuclear Ruthenium(II) Complexes That Catalyze Water Oxidation
Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.), **2008**, 47, 11763-11773
31. Duan L., Fischer A., Xu Y. and Sun L.,
Isolated Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with [HOHOH]- Bridging Ligand as an Intermediate for Catalytic Water Oxidation
J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 10397-10399
32. Shimazaki Y., Nagano T., Takesue H., Ye B.-H., Tani F. and Naruta Y.,
Characterization of a dinuclear MnV=O complex and its efficient evolution of O₂ in the presence of water
Angew. Chem., Int. Ed., **2004**, 43, 98-100

33. Poulsen A.K., Rompel A. and McKenzie C.J.,
Water oxidation catalyzed by a dinuclear Mn complex: A functional model for the oxygen-evolving center of photosystem II
Angew. Chem., Int. Ed., **2005**, 44, 6916-6920
34. Ramaraj R., Kira A. and Kaneko M.,
Heterogeneous water oxidation by a dinuclear manganese complex
Chem. Lett., **1987**, 261-264
35. Limburg J., Vrettos J.S., Liable-Sands L.M., Rheingold A.L., Crabtree R.H. and Brudvig G.W.,
A functional model for O-O bond formation by the O₂-evolving complex in photosystem II
Science, **1999**, 283, 1524-1527
36. Limburg J., Vrettos J.S., Chen H., de Paula J.C., Crabtree R.H. and Brudvig G.W.,
Characterization of the O₂-Evolving Reaction Catalyzed by
[(terpy)(H₂O)Mn^{III}(O)₂Mn^{IV}(OH₂)(terpy)](NO₃)₃ (terpy = 2,2':6,2''-Terpyridine)
J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 423-430
37. Yagi M. and Narita K.,
Catalytic O₂ Evolution from Water Induced by Adsorption of [(OH₂)(Terpy)Mn(μ-O)₂Mn(Terpy)(OH₂)]³⁺ Complex onto Clay Compounds
J. Am. Chem. Soc., **2004**, 126, 8084-8085
38. Mayer J.M. and Rhile I.J.,
Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: stepwise vs. concerted pathways
Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg., **2004**, 1655, 51-58
39. Meyer T.J., Huynh M.H.V. and Thorp H.H.,
The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II
Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 5284-5304
40. Cukier R.I.,
Theory and simulation of proton-coupled electron transfer, hydrogen-atom transfer, and proton translocation in proteins
Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg., **2004**, 1655, 37-44
41. Binstead R.A., Moyer B.A., Samuels G.J. and Meyer T.J.,
Proton-coupled electron transfer between [Ru(bpy)₂(py)OH₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(py)O]²⁺. A solvent isotope effect (kH₂O/kD₂O) of 16.1
J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 2897-2899
42. Haddox R.M. and Finklea H.O.,
Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold
J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 1694-1700
43. Madhiri N. and Finklea H.O.,

Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode
Langmuir, **2006**, 22, 10643-10651

44. Takeuchi K.J., Thompson M.S., Pipes D.W. and Meyer T.J.,
Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media
Inorg. Chem., **1984**, 23, 1845-1851

45. Binstead R.A. and Meyer T.J.,
Hydrogen-atom transfer between metal complex ions in solution
J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 3287-3297

46. Holm R.H., Kennepohl P. and Solomon E.I.,
Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology
Chem. Rev., **1996**, 96, 2239-2314

47. Gutteridge J.M.C. and Halliwell B.,
Free Radicals in Biology and Medicine
Ed. Oxford University Press, **2007**, 604-613

48. Riley D.P.,
Functional mimics of superoxide dismutase enzymes as therapeutic agents
Chem. Rev., **1999**, 99, 2573-2587

49. Gutteridge J.M.C. and Halliwell B.,
Free Radicals in Biology and Medicine
Ed. Oxford University Press, **2007**, 91

50. Miller A.-F.,
Superoxide dismutases: active sites that save, but a protein that kills
Curr. Opin. Chem. Biol., **2004**, 8, 162-168

51. Maliekal J., Karapetian A., Vance C., Yikilmaz E., Wu Q., Jackson T., Brunold T.C., Spiro T.G. and Miller A.-F.,
Comparison and Contrasts between the Active Site pK of Mn-Superoxide Dismutase and Those of Fe-Superoxide Dismutase
J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 15064-15075

52. Miller A.-F., Padmakumar K., Sorkin D.L., Karapetian A. and Vance C.K.,
Proton-coupled electron transfer in Fe-superoxide dismutase and Mn-superoxide dismutase
J. Inorg. Biochem., **2003**, 93, 71-83

53. Hsieh Y., Guan Y., Tu C., Bratt P.J., Angerhofer A., Lepock J.R., Hickey M.J., Tainer J.A., Nick H.S. and Silverman D.N.,
Probing the Active Site of Human Manganese Superoxide Dismutase: The Role of Glutamine 143
Biochemistry, **1998**, 37, 4731-4739

54. Lawrence G.D. and Sawyer D.T.,

Potentiometric titrations and oxidation-reduction potentials of manganese and copper-zinc superoxide dismutases
Biochemistry, **1979**, 18, 3045-3050

55. Costentin C., Robert M. and Saveant J.M.,
Electron transfer and bond breaking: Recent advances
Chem. Phys., **2006**, 324, 40-56

56. Saveant J.M.,
A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides
J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 6788-6795

57. Hammes-Schiffer S.,
Theoretical Perspectives on Proton-Coupled Electron Transfer Reactions
Acc. Chem. Res., **2001**, 34, 273-281

58. Cukier R.I.,
A Theory for the Rate Constant of a Dissociative Proton-Coupled Electron-Transfer Reaction
J. Phys. Chem. A, **1999**, 103, 5989-5995

59. Cukier R.I.,
A Theory that Connects Proton-Coupled Electron-Transfer and Hydrogen-Atom Transfer Reactions
J. Phys. Chem. B, **2002**, 106, 1746-1757

60. Webb S.P., Jordanov T. and Hammes-Schiffer S.,
Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations
J. Chem. Phys., **2002**, 117, 4106-4118

61. Soudackov A. and Hammes-Schiffer S.,
Multistate continuum theory for multiple charge transfer reactions in solution
J. Chem. Phys., **1999**, 111, 4672-4687

62. Soudackov A., Hatcher E. and Hammes-Schiffer S.,
Quantum and dynamical effects of proton donor-acceptor vibrational motion in nonadiabatic proton-coupled electron transfer reactions
J. Chem. Phys., **2005**, 122, 14505-14513

63. Cukier R.I.,
Proton-Coupled Electron Transfer Reactions: Evaluation of Rate Constants
J. Phys. Chem., **1996**, 100, 15428-15443

64. Costentin C., Robert M. and Saveant J.-M.,
Electrochemical concerted proton and electron transfers. Potential-dependent rate constant, reorganization factors, proton tunneling and isotope effects
J. Electroanal. Chem., **2006**, 588, 197-206

65. Laviron E.,

Theoretical study of a 1 electron, 1 proton surface electrochemical reaction (four-member square scheme) when the protonation reactions are at equilibrium

J. Electroanal. Chem., **1980**, 109, 57-67

66. Laviron E.,

Electrochemical reactions with protonations at equilibrium. Part II. The 1e, 1H⁺ reaction (four-member square scheme) for a heterogeneous reaction

J. Electroanal. Chem., **1981**, 124, 1-7

67. Laviron E.,

Electrochemical reactions with protonations at equilibrium. Part V. The 1 e, 1 H⁺ homogeneous isotopic exchange reaction

J. Electroanal. Chem., **1982**, 134, 205-212

68. Haddox R.M. and Finklea H.O.,

Proton coupled electron transfer of galvinoxyl in self-assembled monolayers

J. Electroanal. Chem., **2003**, 550-551, 351-358

69. Gilbert J.A., Gersten S.W. and Meyer T.J.,

Hydrogen-deuterium kinetic isotope effects of 16 and 22 in the oxidation of hydrogen peroxide

J. Am. Chem. Soc., **1982**, 104, 6872-6873

70. Kiefer P.M. and Hynes J.T.,

Adiabatic and nonadiabatic proton transfer rate constants in solution

Solid State Ionics, **2004**, 168, 219-224

71. Haddox R.M. and Finklea H.O.,

Proton coupled electron transfer of Galvinoxyl attached to self-assembled monolayers

Abstracts of Papers, 223rd ACS National Meeting, Orlando, FL, United States, April 7-11, 2002, **2002**, ANYL-117

72. Fecenko C.J., Meyer T.J. and Thorp H.H.,

Electrocatalytic oxidation of tyrosine by parallel rate-limiting proton transfer and multisite electron-proton transfer

J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 11020-11021

73. Costentin C., Robert M. and Saveant J.-M.,

Carboxylates as Proton-Accepting Groups in Concerted Proton-Electron Transfers. Electrochemistry of the 2,5-Dicarboxylate 1,4-Hydrobenzoquinone/2,5-Dicarboxy 1,4-Benzoquinone Couple

J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 8726-8727

74. Costentin C., Louault C., Robert M. and Saveant J.-M.,

Evidence for concerted proton-electron transfer in the electrochemical oxidation of phenols with water as proton acceptor. Tri-tert-butylphenol

J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 15817-15819

Chapitre II.

Etude d'un complexe « modèle »,

$[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, par

voltamétrie cyclique

CHAPITRE II. ETUDE D'UN COMPLEXE « MODELE », $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE..... 49

II.A. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES : DEUX TRANSFERTS SUCCESSIFS 1e^- , 1H^+	51
II.B. SPECIFICITES DE L'ETUDE DU COUPLE $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}(\text{O})$	55
II.B.1. Etude sur électrode de diamant dopée au bore	55
II.B.2. Echange de ligands à pH basique	61
II.C. ÉTUDE CINÉTIQUE	62
II.C.1. Transfert rapide et transfert lent	63
II.C.1.a. Transfert électronique rapide	64
II.C.1.b. Transfert électronique lent	65
II.C.2. Etude cinétique en fonction du pH	66
II.C.2.a. Etude cinétique du couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$	66
II.C.2.b. Etude cinétique du couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}(\text{OH})$	72
II.C.3. Effet cinétique isotopique	78
II.C.3.a. Mesure du pD	78
II.C.3.b. Etude de l'effet cinétique isotopique pour le couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$	79
II.C.3.c. Etude de l'effet cinétique isotopique pour le couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$	80
II.C.4. Effet de la concentration du tampon	81
II.C.4.a. Couple II/III	82
II.C.4.b. Couple III/IV	83
II.D. CONCLUSION.....	84

Dans le but de déterminer les facteurs influençant la prédominance du mécanisme concerté lors d'un transfert $1e^-$, $1H^+$, nous avons sélectionné et étudié un complexe « modèle » mononucléaire à métal de transition portant un ligand aquo, stable chimiquement sur une grande plage de pH : le complexe $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$ (Figure II-1). Ce complexe n'étant pas un produit commercial, il a été synthétisé au laboratoire. Le protocole expérimental de la synthèse ainsi que les caractérisations spectroscopiques et électrochimiques sont présentées dans la partie expérimentale B.2.

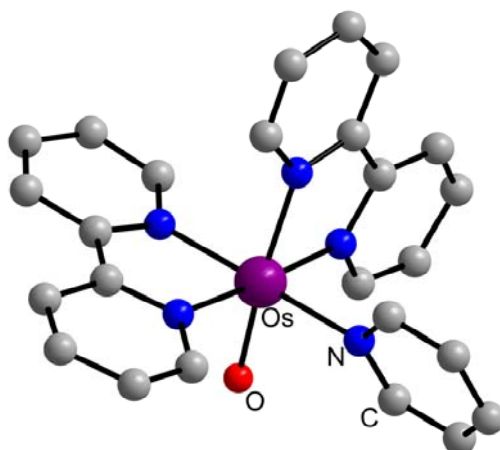


Figure II-1 : Structure cristallographique de $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$ obtenue par diffraction RX.¹

Ce chapitre II présente le travail expérimental effectué dans le but de déterminer les mécanismes des transferts $1e^-$, $1H^+$ du complexe $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$. Le complexe étudié présente deux transferts successifs $1e^-$, $1H^+$; les données thermodynamiques obtenues expérimentalement sont présentées dans la partie II.A. Puis, il sera montré dans la partie II.B que l'étude électrochimique du couple correspondant à la deuxième vague de voltamétrie cyclique nécessite une adaptation du protocole expérimental, et ce malgré une signature en voltamétrie cyclique simple. Enfin, en s'appuyant sur la méthodologie exposée partie I.B.4, l'étude cinétique des deux PCET du complexe sera présentée dans la partie II.C ainsi que la détermination des mécanismes.

II.A. Propriétés thermodynamiques : deux transferts successifs $1e^-$, $1H^+$

Le complexe d'osmium $[Os(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$ présente, dans l'eau, en milieu tamponné, trois vagues de voltamétrie cyclique (Figure II-2). La première vague est chimiquement réversible et correspond à un transfert monoélectronique. Cette vague peut être attribuée à la

réaction d'oxydation de l'Osmium(II) en Osmium(III). La deuxième vague, qui est également chimiquement réversible et monoélectronique, représente l'oxydation de Osmium(III) en Osmium(IV). La troisième vague est une vague biélectronique irréversible chimiquement correspondant au passage de Osmium(IV) à Osmium(VI).

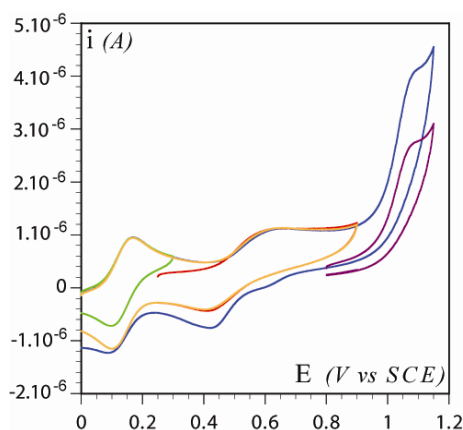


Figure II-2 : Voltammogramme de [Os(bpy)₂py(H₂O)](PF₆)₂ (c = 1 mM) dans un tampon Britton Robinson (0.1 M) à pH 4. Electrode de carbone vitreux (Ø 3 mm), $\nu = 0.05$ V/s, $T = 25$ °C.

La stoechiométrie de la première vague est déterminée par comparaison entre la valeur expérimentale du coefficient de diffusion obtenu dans l'hypothèse d'une vague monoélectronique rapide et une valeur tirée de la littérature pour le complexe Ru(bpy)₃²⁺, composé ayant une taille similaire au complexe étudié. En effet, la valeur du coefficient de diffusion peut être déterminée à partir de l'intensité de pic du voltammogramme d'un couple rapide, pour une concentration en solution connue (C^∞), une surface d'électrode connue (S) et une vitesse de balayage connue (ν) via l'équation II-1.² On obtient une valeur proche de 5.10^{-6} cm²/s, valeur du coefficient de diffusion en milieu aqueux du complexe Ru(bpy)₃²⁺ confirmant donc l'hypothèse d'une vague monoélectronique.³

$$i_p = 0.446 F S C^\infty \left(\frac{F \nu D}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{équation II-1}$$

La position des vagues correspondant aux couples Os^{II}/Os^{III} et Os^{III}/Os^{IV}, caractérisées par les potentiels standards apparent $E_{app}^{0,II/III}$ et $E_{app}^{0,III/IV}$, dépend du pH (Figure II-3). Comme il a été montré dans la partie I.B.1, la dépendance en pH du potentiel standard apparent de ces deux vagues est typique d'un couplage entre un transfert d'électron et un transfert de proton.⁴ Elle est communément caractérisée par un diagramme potentiel-pH qui présente les régions de prédominance des différentes espèces redox et protonées (Figure II-4).

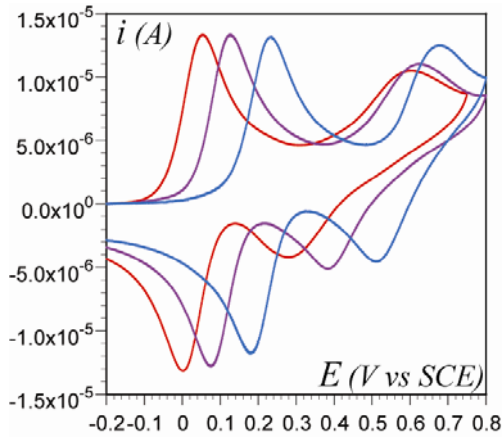


Figure II-3: Voltammogramme de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ à différents pH Dans un tampon Britton Robinson (0,1 M) à 0,1V/s sur électrode BDD (0,168 cm^2), $T = 25^\circ\text{C}$. (bleu) : pH 3,5; (violet) : pH 5,5 ; (rouge) : pH 6,8

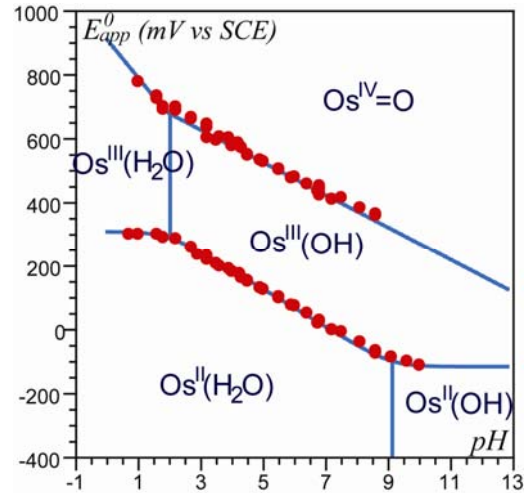


Figure II-4 : Diagramme de Pourbaix de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ en tampon Britton Robinson (0,1 M)

La thermodynamique des couples $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$ et $\text{Os}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{IV}}$ peut donc être décrite par des schémas carrés (Figure II-5 et Figure II-6).

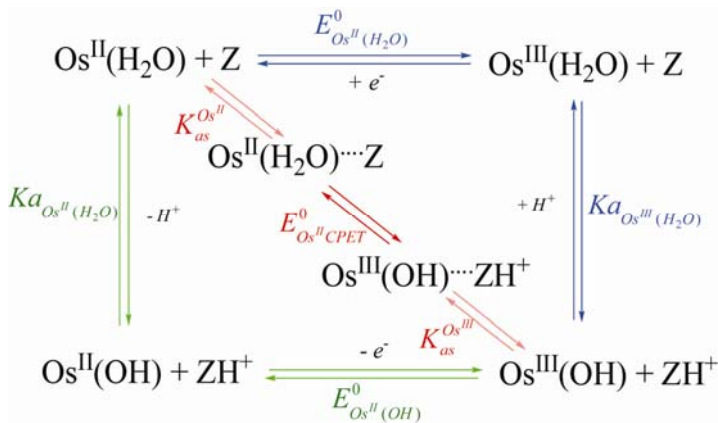


Figure II-5 : Schéma carré du couple $\text{Os}^{\text{II}}/\text{Os}^{\text{III}}$

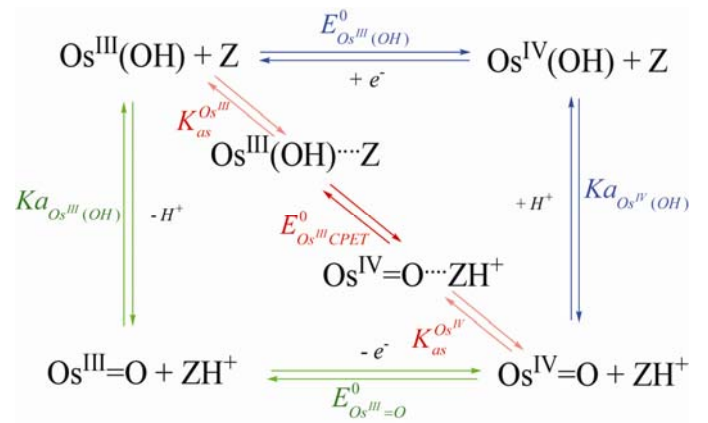


Figure II-6 : Schéma carré du couple $\text{Os}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{IV}}$

La variation du potentiel standard apparent du couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ en fonction du pH , simulée à partir de l'équation II-2 est ajustée aux différentes valeurs expérimentales du potentiel standard apparent.

$$E_{\text{app}}^0 = E_{\text{Os}^{\text{II}}(\text{OH})}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{Ka}_{\text{Os}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})} [\text{H}^+] + \text{Ka}_{\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})}}{\text{Ka}_{\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})} [\text{H}^+] + \text{Ka}_{\text{Os}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})}} \right) \quad \text{équation II-2}$$

Cet ajustement permet de déterminer les valeurs des constantes d'acidité et les potentiels standard caractéristiques du couple mis en jeu. Les grandeurs thermodynamiques obtenues sont indiquées dans le Tableau II-1.

solvant	$pKa_{Os^{II}(H_2O)}$	$pKa_{Os^{III}(H_2O)}$	$E^0_{Os^{II}(H_2O)}$ (V vs SCE)	$E^0_{Os^{II}(OH)}$ (V vs SCE)
H ₂ O	9.1	1.9	0.324	-0.100

Tableau II-1 : Valeurs des constantes d'acidité et des différents potentiels standard dans H₂O.

Comme le montre le diagramme de Pourbaix (Figure II-4), les grandeurs caractéristiques thermodynamiques caractéristiques du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ ne sont pas accessibles dans le plage de pH explorée. De plus, pour un pH supérieur à 7, la mesure du potentiel standard apparent n'est plus possible. En effet, pour ces pH , le couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ ne présente pas une simple vague réversible. Ce comportement sera discuté dans la partie suivante.

Enfin, la vague Os^{IV}/Os^{VI} est biélectronique et irréversible. L'irréversibilité permet d'affirmer qu'une réaction chimique irréversible est couplée à la réaction électrochimique. Une électrolyse préparative à un potentiel supérieur au potentiel de pic de la troisième vague a confirmé le caractère biélectronique de la troisième vague ainsi que l'absence d'une catalyse de l'oxydation de l'eau par les espèces mises en jeu.

Le comportement électrochimique global du complexe d'osmium à ligand aquo étudié est tout à fait classique pour un complexe à métal de transition portant un ligand ayant un caractère acido-basique.^{4, 5} Les caractéristiques thermodynamiques du complexe d'osmium étudié, $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$, sont en effet assez similaires à celles observées pour des complexes d'osmium et de ruthénium à ligand pyridinique comportant un ligand aquo.⁴⁻⁸ Comme nous l'avons vu dans la partie I.A.1.b., la majorité des études effectuées sur ces complexes sont des études thermodynamiques et/ou des tests catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'eau. Toutefois, l'intérêt porté à la dimension mécanistique dans la compréhension de l'efficacité du processus global d'oxydation de l'eau, implique des études cinétiques du PCET sur des complexes de métaux de transition à différents degrés d'oxydation. En effet seule l'expulsion d'un proton couplé au départ d'un électron permet d'atteindre des espèces de haut degré d'oxydation à des potentiels raisonnables. Dans cette optique, sera présentée dans la partie II.C une étude cinétique du PCET des couples $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ et $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$.

Néanmoins, une telle étude pour le couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ a mis en lumière des difficultés expérimentales nécessitant une remise en question du protocole expérimental initialement envisagé, à savoir une étude de la cinétique électrochimique sur une électrode de carbone vitreux. L'exposé de ces difficultés ainsi que leur résolution sont présentées dans la partie suivante.

II.B. Spécificités de l'étude du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}(O)$

L'étude du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ a tout d'abord révélé des difficultés expérimentales lors de l'acquisition des mesures. Le choix du matériau d'électrode s'est en effet avéré être un point crucial pour avoir accès à des mesures significatives et fiables. D'autre part, la partie II.B.2 présentera un comportement spécifique du couple étudié à pH basique conduisant à la restriction de la gamme de pH pour l'étude électrochimique.

II.B.1. Etude sur électrode de diamant dopée au bore

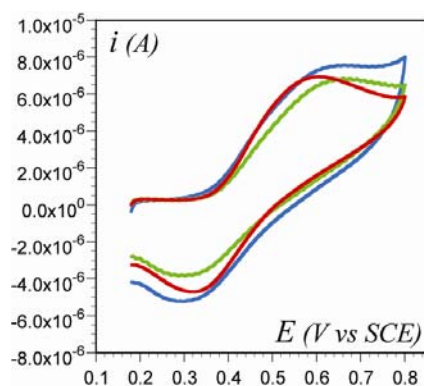
Comme pour le couple électrochimique $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, les mesures de voltamétrie cyclique correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ ont été effectuées dans un premier temps sur carbone vitreux. Même si le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ présente une dispersion des valeurs cinétiques expérimentales, une étude cinétique significative et fiable peut être menée sur carbone vitreux (cf partie II.C.2.a). Malheureusement, l'étude du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ a mis en relief une irréproductibilité accrue de l'allure de la vague entraînant une aggravation de la dispersion des mesures expérimentales par rapport à la première vague.

Cette irréproductibilité de l'allure de la vague se caractérise par :

- **Une faible reproductibilité de la vague après polissage**

Afin de faire la mesure sur une surface « neuve », l'électrode de carbone vitreux est polie. (cf partie expérimentale). Seulement, après polissage, la reproductibilité des voltamogrammes

n'est pas satisfaisante (Figure II-7). Les mesures présentent une dispersion trop grande pour effectuer une mesure significative des potentiels de pic.

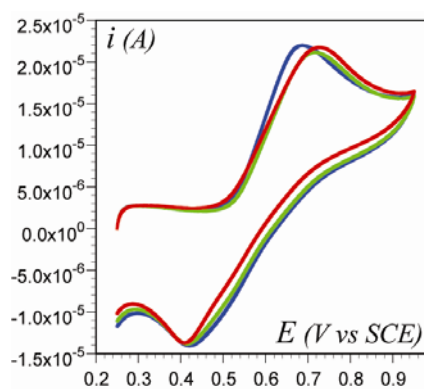


**Figure II-7 : Voltammogrammes du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ effectués sur carbone vitreux ($\text{\O} 3\text{mm}$) après polissage.
 $C = 0,5 \text{ mM}$, tampon Britton Robinson ($0,1 \text{ M}$), $\text{pH } 6,0$, $\nu = 0,05 \text{ V/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.**

- **Une faible répétabilité de la vague en fonction des cycles effectués.**

Pour une électrode ayant subi au préalable un polissage, l'écart entre les potentiels de pic anodique et cathodique augmente avec le nombre de cycles effectués (Figure II-8). Cette augmentation de la différence de potentiel de pic avec le nombre de cycles effectués est probablement le signe d'une déposition, à la surface de l'électrode, d'espèces entraînant une passivation partielle de la surface de l'électrode.⁹ Dans ce cas, la cinétique globale apparente n'est plus représentative du transfert électronique uniquement. L'accès à la valeur de la vitesse de ce dernier est alors rendue difficile.

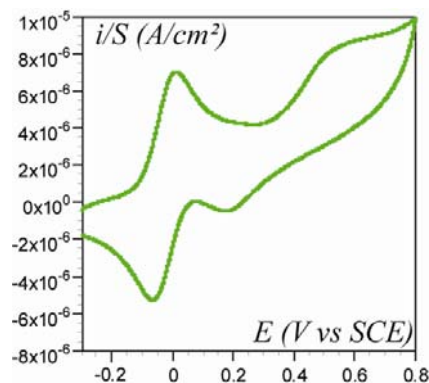
Juste après polissage, toutes les espèces déposées sur l'électrode lors de précédents balayages sont retirées. L'électrode se comporte alors comme un simple donneur et accepteur d'électron. La cinétique ainsi mesurée expérimentalement reflète uniquement le transfert électronique. Nous n'avons donc pris en compte, que le voltammogramme obtenu juste après polissage.



**Figure II-8 : Voltammogrammes du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ effectués sur carbone vitreux ($\text{\O} 3\text{mm}$) en fonction du nombre de cycle effectué après polissage.
 $C = 4,5 \text{ mM}$, tampon Britton Robinson ($0,1 \text{ M}$), $\text{pH } 4,0$, $\nu = 0,05 \text{ V/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
 (bleu) : premier cycle, (vert) : deuxième cycle, (rouge) : troisième cycle.**

- **Une mauvaise définition du pic d'oxydation.**

Pour un pH supérieur à 5, la définition du pic d'oxydation n'est pas assez bonne pour permettre une mesure significative du potentiel de pic (Figure II-9).



**Figure II-9: Voltamogramme de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ effectué sur carbone vitreux (Ø 3mm)
 $C = 0.5 \text{ mM}$, tampon phosphate (0.1 M), pH 7,5, $v = 0,1 \text{ V/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.**

Comme nous le verrons par la suite, la valeur de la constante de vitesse standard apparente est déduite de l'écart entre les potentiels de pics pour une vitesse de balayage donnée. Une faible définition du pic ainsi qu'une faible reproductibilité de la position et de l'allure de la vague de voltamétrie cyclique, malgré un polissage consciencieux et avant chaque mesure, empêche toute étude cinétique précise et fiable du couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}} = \text{O}$.

Le matériau d'électrode, dans ce cas, le carbone vitreux, a été identifié comme étant la cause de ces difficultés expérimentales. En effet, des études cinétiques, effectuées par le biais de la voltamétrie cyclique, ont montré que la vitesse du transfert électronique pour certains complexes inorganiques, tel que le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$, est sensible à la surface de l'électrode.¹⁰ Ces études ont mis à jour, des phénomènes électrostatiques et/ou des phénomènes d'électrocatalyse via des fonctions oxydées naturellement présentes ou délibérément déposées à la surface de l'électrode de carbone vitreux, comme étant des facteurs pouvant grandement influencer la constante de transfert électronique.¹⁰ Le carbone vitreux est en effet composé de deux types de plan dits « edge » et « basal » répartis de façon aléatoire dans l'épaisseur du carbone vitreux (Figure II-10).¹⁰ Un plan basal présente à la solution la face plane d'un feuillet de carbone. Un plan edge présente à la solution, quant à lui, les bords des feuillets de carbone. Les bords des feuillets sont des sites privilégiés pour la formation de fonctions oxygénées.¹⁰ Ces dernières peuvent faciliter la chimisorption de molécules présentes en solution.

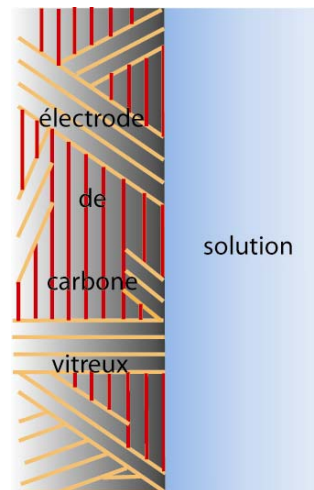


Figure II-10 : Représentation schématique des différents plans au sein du carbone vitreux
Les plans basal sont représentés par des lignes rouges parallèles à la surface de l'électrode.
Les plans edge sont représentés par des lignes orange.

Quatre facteurs susceptibles d'influencer la vitesse du transfert d'électron ont été déterminés : la densité des plans edge, la rugosité de la surface qui fait intervenir une surface active plus ou moins grande, la propreté de la surface, la présence de fonctions de surface oxygénées. Lors du polissage, les quatre facteurs sont mis en jeu. Le rapport plan edge/plan basal n'étant pas uniforme dans l'épaisseur du carbone vitreux, chaque polissage met à jour une densité différente de plan edge. De plus, le polissage est effectué mécaniquement à l'aide de particules de diamant de taille micrométrique, la rugosité après polissage dépend alors du facteur humain. Enfin, il est à considérer qu'en polissant, les impuretés de la surface sont ôtées mais que des sites disponibles pour des fonctions de surface oxygénées peuvent être créés. Ainsi ces différents facteurs peuvent expliquer la dispersion des mesures expérimentales obtenues pour les deux couples électrochimique du complexe étudié et plus particulièrement celle obtenue pour le couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$. En effet, à haut potentiel, les prémices de l'oxydation de H_2O sont déclenchées via l'oxydation de fonctions de surfaces impliquant la consommation de sites électroactifs et/ou la déposition de déchets passivant consécutifs à l'oxydation de fonction de surface, intensifiant alors les effets des facteurs expliqués ci-dessus.

Des tentatives de maîtrise des fonctions de surface ont été effectuées par le biais de traitements électrochimiques.¹¹ La définition des vagues de voltamétrie cyclique de complexes inorganiques peut être améliorée par un traitement consistant à oxyder la surface de l'électrode à 1.8V vs SCE dans H_2SO_4 . Meyer *et al.* ont cependant montré que cette

amélioration consistait en fait à une augmentation de la constante de vitesse apparente par électrocatalyse. Celle-ci serait effectuée via de sites quinoniques créés à la surface du carbone vitreux par le traitement (Figure II-11).¹¹

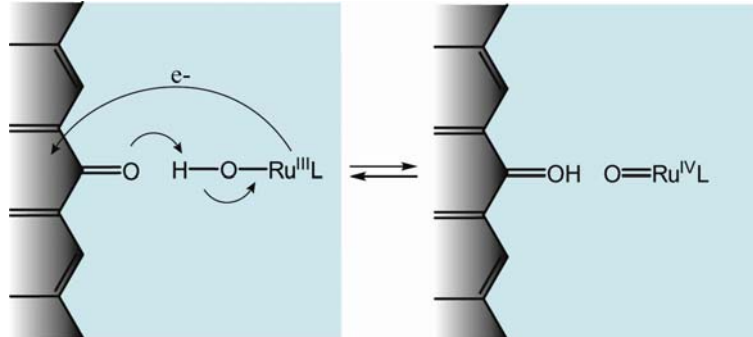


Figure II-11

Les bénéfices de ce traitement sont également dépendants de la nature du carbone vitreux. Nous n'avons noté aucune amélioration du signal lorsque nous avons appliqué ce traitement au carbone vitreux type Tokai.

Afin de palier les inconvénients propres au carbone vitreux, nous avons fait le choix de travailler avec des **électrodes de diamant dopées au bore**, nommées par la suite électrodes BDD (acronyme de *Boron Doped Diamond*).

Le diamant dopé au bore est un matériau composé de carbone hybridé sp^3 (les atomes de carbone forment des sites tétraédriques avec leurs quatre plus proches voisins et la structure du cristal obtenu est de type cubique faces centrées) dans lequel est introduit intentionnellement une impureté, ici, le bore. Le bore étant déficient en électron par rapport au carbone, les électrodes de diamant fortement dopées au bore peuvent donc être considérées comme un semi-conducteur dopé p. Les électrodes BDD que nous utilisons au laboratoire ont été obtenues par le procédé CVD (acronyme de *Chemical Vapor Deposition*), procédé consistant à réaliser un dépôt à l'aide de composés volatils du revêtement à former. Les caractéristiques techniques du procédé sont détaillées dans le chapitre partie expérimentale, sous-partie A.1.b.i. Les électrodes BDD obtenues sont polycristallines et très fortement dopées en bore. Elles présentent un caractère métallique.^{10, 12}

Ce matériau possède une fenêtre d'électroactivité plus étendue que celle du carbone vitreux (Figure II-12). Cette caractéristique est peut-être due au fait que les électrodes BDD présentent moins de fonctions de surface oxygénées (<10%).¹²

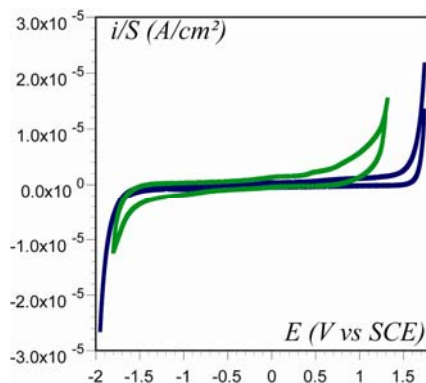


Figure II-12 : Fenêtre d'électroactivité d'une électrode BDD (trait bleu) et d'une électrode de carbone vitreux (trait vert). $LiClO_4$ (0,5 M), $\nu = 0,1$ V/s, $T = 25$ °C.

Plus l'étendue de la fenêtre d'électroactivité est grande et plus le début de l'oxydation du mur du solvant débute à un potentiel élevé. Conséquemment, comme cela est visible sur la Figure II-13, la définition du pic d'oxydation du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ est nettement meilleure sur électrode BDD que sur électrode de carbone vitreux.

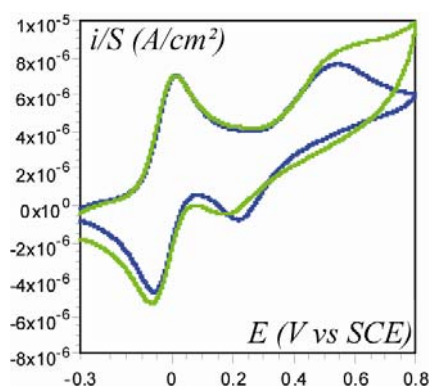


Figure II-13 : Voltamogramme du complexe $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$, $C = 0.5$ mM, tampon phosphate (0.1 M), pH 7.5, $\nu = 0,1$ V/s, $T = 25$ °C, BDD (bleu), carbone vitreux (vert)

Comme pour une électrode de carbone vitreux, des espèces peuvent se déposer à la surface de l'électrode BDD lors des mesures de voltamétrie cyclique entraînant un ralentissement de la constante de vitesse du transfert électronique. Contrairement à l'électrode de carbone vitreux, il n'est pas envisageable de polir une électrode BDD au regard de sa grande dureté. Un moyen de « renouveler » la surface est de l'« activer » chimiquement.¹² La procédure d'activation chimique d'électrode BDD, élaborée au département des technologies des capteurs et du

signal du LIST (CEA Saclay), consiste à amener successivement l'électrode au potentiel d'oxydation et de réduction du solvant tel que la valeur absolue du courant maximum soit égale à $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution aqueuse concentrée en électrolyte support LiClO_4 . La conséquence d'une activation est le retour à un transfert électronique rapide.¹² La nature exacte des transformations de surfaces effectuées lors de l'activation n'est pas encore déterminée. L'hypothèse d'une modification des fonctions de surface telle qu'une hydrogénation de la surface est avancée, mais elle reste à confirmer.

La reproductibilité des valeurs des constantes de vitesse du transfert électronique obtenues après activation reste à améliorer. En partant de l'hypothèse que des oxydes de surface sont créés lors du balayage oxydant de l'activation et que ces derniers sont la cause de l'irreproductibilité, nous avons restreint l'activation de l'électrode au balayage en réduction jusqu'au mur du solvant. Nous nommerons, par la suite, ce type d'activation : « activation limitée ». Une amélioration de la reproductibilité entre les différentes constantes de vitesse du transfert électronique obtenues après « activation limitée » a été notée.

Cependant, même si l'électrode est activée, la constante de vitesse du transfert électronique diminue rapidement au fur et à mesure des cycles de voltamétrie. La stratégie pour palier ce ralentissement est d'opérer une micro-électrolyse à un potentiel situé au pied du mur de réduction du solvant avant d'effectuer le balayage en potentiel. Nous avons observé empiriquement que, dans le cas du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, huit répétitions d'une routine, composée d'une microélectrolyse et du cycle de voltamétrie, donne une constante de vitesse apparente constante durant toute une série de mesure sans nécessité d'activation. La procédure précédente est décrite avec précision dans la partie expérimentale A.1.b.ii.

Il est à noter que, n'ayant pas à notre disposition d'électrode BDD de petite taille, ce type d'électrode ne pourra être utilisée pour des mesures de cinétique électrochimique que pour des couples dits « lent » (cf partie II.C.1).

II.B.2. Echange de ligands à *pH* basique

Le couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$ a été étudié sur une plage de *pH* comprise entre 2 et 12. Entre *pH* 7 et 12, la vague de voltamétrie cyclique change d'allure. En effet, lorsque le *pH* devient de plus en plus basique, l'allure de la vague d'oxydation se modifie et plusieurs pics apparaissent (Figure II-14).

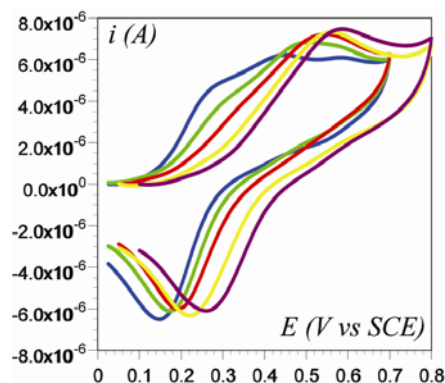
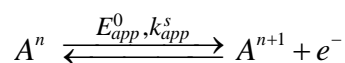


Figure II-14 : Voltammogrammes du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ à différents pH basiques. $C = 0,4 \text{ mM}$, tampon Britton Robinson ($0,1 \text{ M}$), électrode BDD ($S = 0,168 \text{ cm}^2$), $v = 0,05 \text{ V/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (bleu): $\text{pH } 9,6$, (vert): $\text{pH } 9,1$, (rouge): $\text{pH } 8,6$, (jaune): $\text{pH } 8,1$, (violet): $\text{pH } 7,5$

Afin d'expliquer la présence de ces trois pics d'oxydation à $\text{pH } 9,6$, nous avons émis deux hypothèses : (i) Le diagramme de Pourbaix laisse penser qu'à un pH supérieur à 14, une dismutation de la forme $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ en $\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$ et $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})$ est thermodynamiquement favorable. Cependant à $\text{pH } 9,6$, cette dismutation est thermodynamiquement défavorable et des simulations, effectuées à l'aide du programme DigiSim,¹³ ont confirmé qu'une telle réaction n'influence pas le voltammogramme à $\text{pH } 9,6$. (ii) Une dégradation partielle et réversible du complexe sous la forme $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ peut avoir lieu à ce pH . Ainsi, un des trois pics correspondrait à l'oxydation de l'espèce $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ en $\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$; les deux autres représenteraient, quant à eux, l'oxydation du produit de dégradation. Il n'est pas impossible qu'à pH basique un échange réversible de ligand entre le ligand pyridine (py) et le ligand hydroxo (OH^-) provenant du solvant ait lieu, favorisé par la quantité importante de ce dernier dans le milieu. L'ajout de l'étape réactionnelle d'échange de ligand rend l'analyse cinétique du PCET pour le couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$ complexe. Nous avons donc pris le parti de l'étudier uniquement à des pH inférieurs à 7.

II.C. Étude cinétique

Il a été montré dans le chapitre I que l'ensemble des différents chemins mécanistiques possible pour un transfert $1e^-$, 1H^+ est assimilable à un simple transfert d'électron caractérisé par un potentiel standard apparent E_{app}^0 et une constante de vitesse standard apparente k_{app}^s .



Après un bref rappel des notions de transfert « rapide » et « lent », nous montrerons comment la constante de vitesse standard apparente peut être déterminée à partir d'un voltamogramme. Puis nous présenterons les différents résultats expérimentaux obtenus pour les couples $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ et $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$. Enfin nous concluons sur le mécanisme prédominant suivi par le PCET pour chacun des couples.

II.C.1. Transfert rapide et transfert lent

En l'absence de phénomènes surfaciques spécifiques, un transfert électronique à une électrode, étudié par voltamétrie cyclique, peut être décrit par des étapes successives : diffusion des espèces électroactives de et vers l'électrode et transfert électronique à l'électrode (Figure II-15).

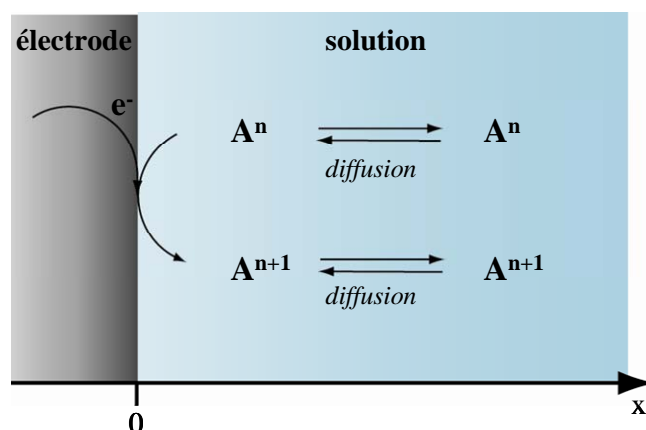


Figure II-15 : Schéma représentant la diffusion des espèces électroactives A^n et A^{n+1} ainsi que le transfert électronique à l'électrode

Dans la description de la cinétique du processus, deux cas limites peuvent être envisagés. Soit, le transport de matière (diffusion) est cinétiquement déterminant, le transfert électronique est alors dit rapide, soit le transfert électronique est cinétiquement déterminant, il est alors dit lent.

La compétition entre les deux phénomènes (transfert électronique et diffusion) est caractérisée par un paramètre adimensionnel Λ (équation II-3).

$$\Lambda = \frac{k_{app}^s}{\sqrt{\frac{FvD}{RT}}} \quad \text{équation II-3}$$

Λ est le rapport entre la constante de vitesse standard apparente du transfert électronique, k_{app}^s , et la constante de vitesse caractéristique de la diffusion en voltamétrie cyclique, à savoir $\sqrt{FvD/RT}$, laquelle peut être modifiée par l'expérimentateur *via* un changement de la vitesse de balayage v (F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et D le coefficient de diffusion). Ainsi, un système apparaissant rapide à une faible vitesse de balayage pourra apparaître lent à une vitesse de balayage élevée.

II.C.1.a. Transfert électronique rapide

Le transfert de charge est dit « rapide » lorsque le transport de matière (diffusion) est cinétiquement déterminant. Ce régime est obtenu lorsque la vitesse de balayage utilisée est telle que $\Lambda \gg 1$. Puisque la vitesse globale de la réaction électrochimique est totalement contrôlée par la vitesse avec laquelle les espèces électroactives arrivent à la surface par diffusion, la forme du voltamogramme ne donne pas accès à des informations sur la cinétique du transfert électronique.

L'étape de transfert électronique est à l'équilibre électrochimique et les concentrations des espèces électroactives à l'électrode sont reliées par l'équation de Nernst (équation II-4)

$$E = E_{app}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A^{n+1}]_0}{[A^n]_0} \right) \quad \text{équation II-4}$$

Le voltamogramme est caractérisé par un courant de pic (équation II-5) et par une différence de potentiel de pic (équation II-6).

$$i_{p,anode} = 0,446FSC^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{équation II-5}$$

$$E_{pic,anod} - E_{pic,cath} = 2,22 \frac{RT}{F} = 57 \text{ mV à } 25^\circ\text{C} \quad \text{équation II-6}$$

Pour un tel système, les vagues sont fines, le potentiel de pic ne varie pas avec la vitesse de balayage et la hauteur des vagues est proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage.

Deux informations pourront être tirées du voltamogramme : (i) une information thermodynamique à savoir le potentiel standard du couple mis en jeu, (ii) une information cinétique relative à la diffusion, à savoir le coefficient de diffusion D . Remarquons que la

valeur du coefficient de diffusion du complexe étudié $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ a été déterminée à partir du courant de pic d'oxydation de la première vague de voltamétrie cyclique présentant un transfert rapide à faible vitesse de balayage pour une surface d'électrode connue. Aucune information ne pourra être obtenue concernant la cinétique du transfert électronique dans ce régime.

II.C.1.b. Transfert électronique lent

Le transfert de charge est dit « lent » lorsque ce dernier est cinétiquement déterminant. La gamme de vitesse de balayage imposée est telle que $\Lambda \ll 1$. L'accès aux informations cinétiques du transfert électronique est alors possible à partir du voltamogramme.

La loi de Nernst n'est plus applicable pour les concentrations aux électrodes puisque l'équilibre électrochimique n'est pas réalisé. Comme il a été démontré dans les parties I.B.2 et I.B.3, pour chaque chemin de réaction, les concentrations aux électrodes sont désormais reliées par la loi de Butler-Volmer (équation II-7) :

$$\frac{i}{FS} = k_{app}^s \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{F}{RT} (E - E_{app}^0)\right] \left\{ [B^{n+1}]_0 - [B^n]_0 \exp\left[\frac{F}{RT} (E - E_{app}^0)\right] \right\} \quad \text{équation II-7}$$

Notons que l'équation II-7 est écrite en posant que le coefficient de transfert α est égal à 0,5.

La forme du voltamogramme est alors déterminée par le paramètre cinétique adimensionnel Λ . Une diminution du paramètre Λ (correspondant à une augmentation de la vitesse de balayage) conduit à un écartement des pics anodiques et cathodiques induisant le passage progressif d'un système rapide à un système lent.¹⁴ Dès lors que le paramètre Λ est

suffisamment petit pour que l'écart des pics soit supérieur à $\frac{2,22RT}{F}$ (i.e. la cinétique du

transfert électronique commence à interférer dans la cinétique globale du processus), la valeur de cet écart correspond à une valeur unique de Λ . En pratique, nous considérerons que la cinétique du transfert électronique interfère dans la cinétique globale du processus lorsque l'écart des potentiels de pic est supérieur à 90 mV, i.e. $\Lambda_{lim} = 1,15$ à 25°C. A cette valeur du paramètre adimensionnel Λ l'écart des potentiels de pic est certes largement supérieur à

$\frac{2,22RT}{F}$, mais elle permet de s'affranchir d'une incertitude liée aux conditions expérimentales.

La résolution numérique du système via le programme de simulation DigiSim¹³ permet d'obtenir un abaque représentant l'écart des potentiels de pic en fonction du logarithme du paramètre adimensionnel Λ (Figure II-16).

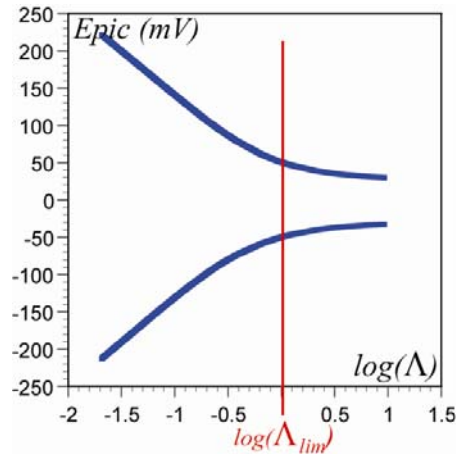


Figure II-16 : Variation des potentiels de pic aller (oxydation) et de retour (réduction) en fonction du paramètre adimensionnel Λ .

Toutes les données caractéristiques du système pourront être théoriquement tirées du voltammogramme : la demi-somme des pics anodique et cathodique donne accès au potentiel standard apparent E_{app}^0 et in fine, l'écart entre les pics permet de déterminer la constante de vitesse standard apparente k_{app}^s .

II.C.2. Etude cinétique en fonction du pH

II.C.2.a. Etude cinétique du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$

Comme il en est fait mention dans la partie I.B.1, la cinétique de la réaction globale impliquant le couple redox $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ peut être caractérisée par une unique constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,II/III}$ reliée par l'équation I-33 aux constantes de vitesse standard : $k_{Os^{II}(H_2O)}^s$ caractéristique du chemin EPT, $k_{Os^{II}(OH)}^s$ caractéristique du chemin PET et $k_{Os^{II}CPET}^s$ caractéristique du chemin CPET (Figure II-17).

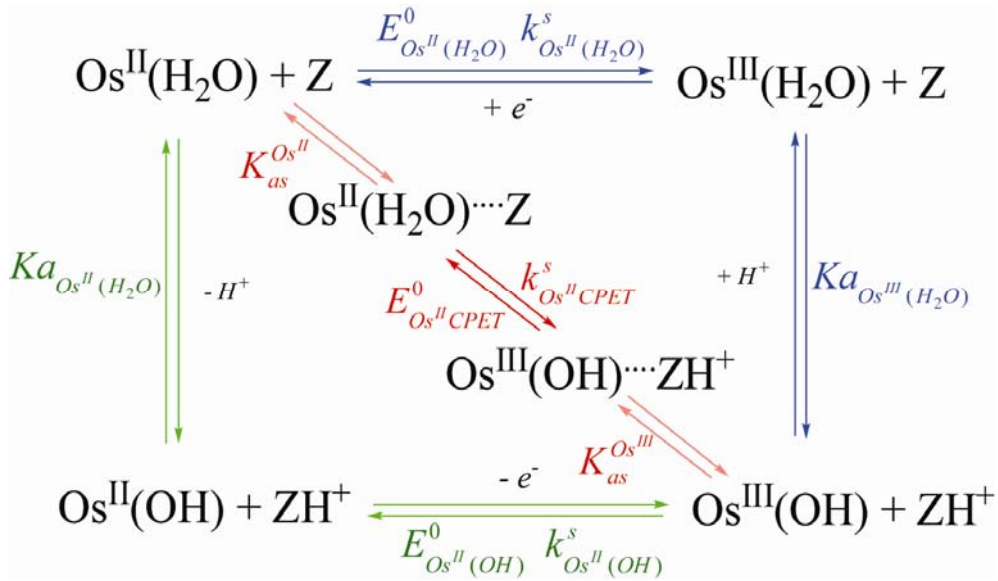
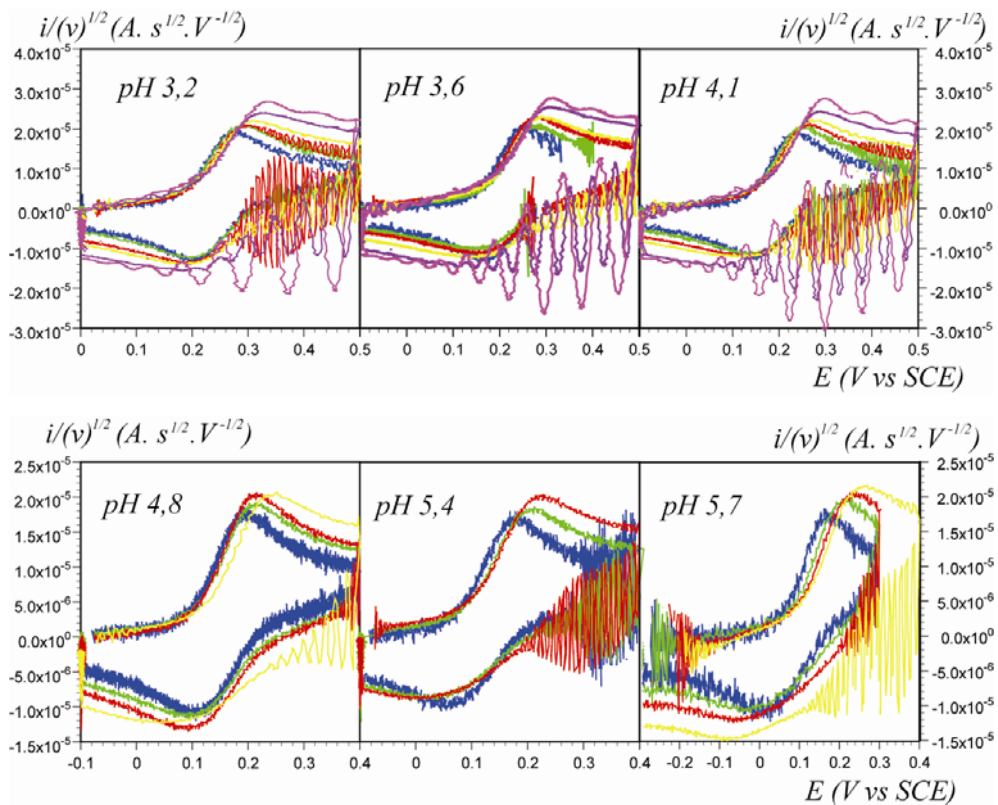


Figure II-17 : Schéma carré pour le couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$

Le couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ présente une vague ayant un transfert électronique rapide à faible vitesse de balayage. Afin d'avoir accès à la constante de vitesse standard apparent du couple, la vitesse de balayage est augmentée de sorte que le transfert électronique soit lent, autrement dit, de sorte que la constante adimensionnelle Λ soit inférieure à la constante adimensionnelle Λ_{lim} définie précédemment (Figure II-18).



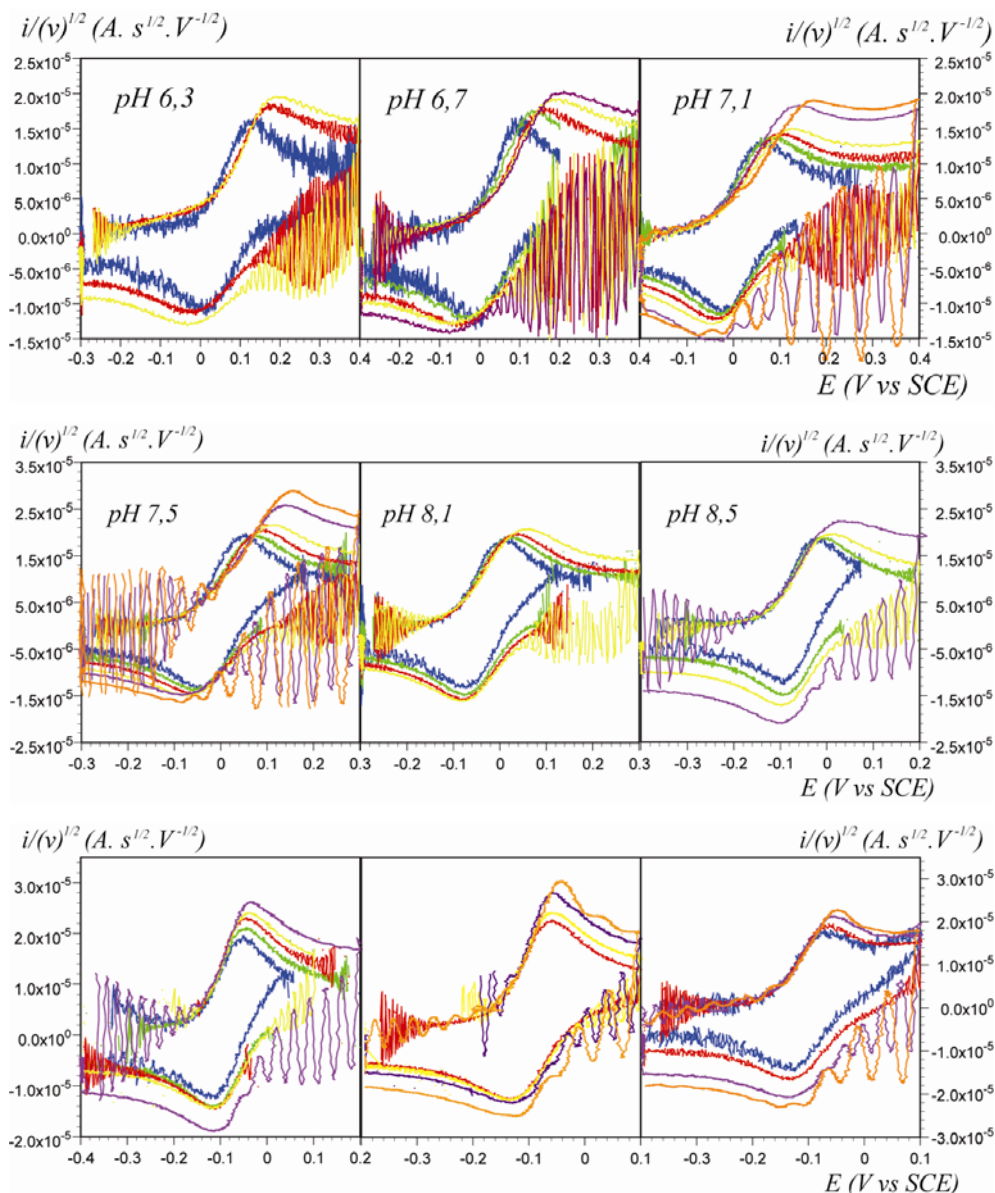


Figure II-18 : Voltamétrie cyclique de la première vague d'oxydation du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)$ en tampon Britton Robinson électrode de carbone vitreux (Ø 1mm), $T = 25^\circ\text{C}$. (—) : 10V/s, (—) : 50V/s, (—) : 100V/s, (—) : 200V/s, (—) : 500V/s

Puisque la valeur de la constante de vitesse standard apparente du couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ est élevée, sa détermination nécessite des vitesses de balayage élevées. Sachant que le courant augmente proportionnellement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, les vitesses de balayages employées impliquent des courants élevés. Or lorsque le courant est important, le potentiel appliqué par le potentiostat entre l'électrode de travail et l'électrode de référence n'est pas entièrement une différence de potentiel interfacial. En conséquence l'énergie effectivement utile à la réaction électrochimique (*i.e.* la force motrice) est moindre qu'escomptée. Ce phénomène est appelé « chute ohmique » et se traduit par une constante de transfert électronique apparente standard plus lente que la constante de transfert électronique

vraie ou autrement dit par un écart des potentiels de pic plus grand que l'écart des potentiels de pic attendu. Or plus la vitesse de balayage est grande, plus le courant est important et plus l'effet de la chute ohmique devient important. Un moyen de s'affranchir partiellement de cet effet consiste à compenser la résistance de la solution via un dispositif électronique adéquat. La méthode de compensation de la chute ohmique est présentée dans la partie expérimentale A.1.a.i.i. Les oscillations présentes sur les voltamogrammes présentés ci-dessus sont le résultat d'une compensation optimisée pour la mesure (cf. partie expérimentale A.1.a.i.i). Cependant, il faut noter que la présence de ces oscillations peut rendre parfois difficile la mesure des potentiels de pic. Un compromis est donc trouvé entre l'amplitude des oscillations et l'allure du voltamogramme. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre et dans le chapitre suivant sont tous corrigés de la chute ohmique.

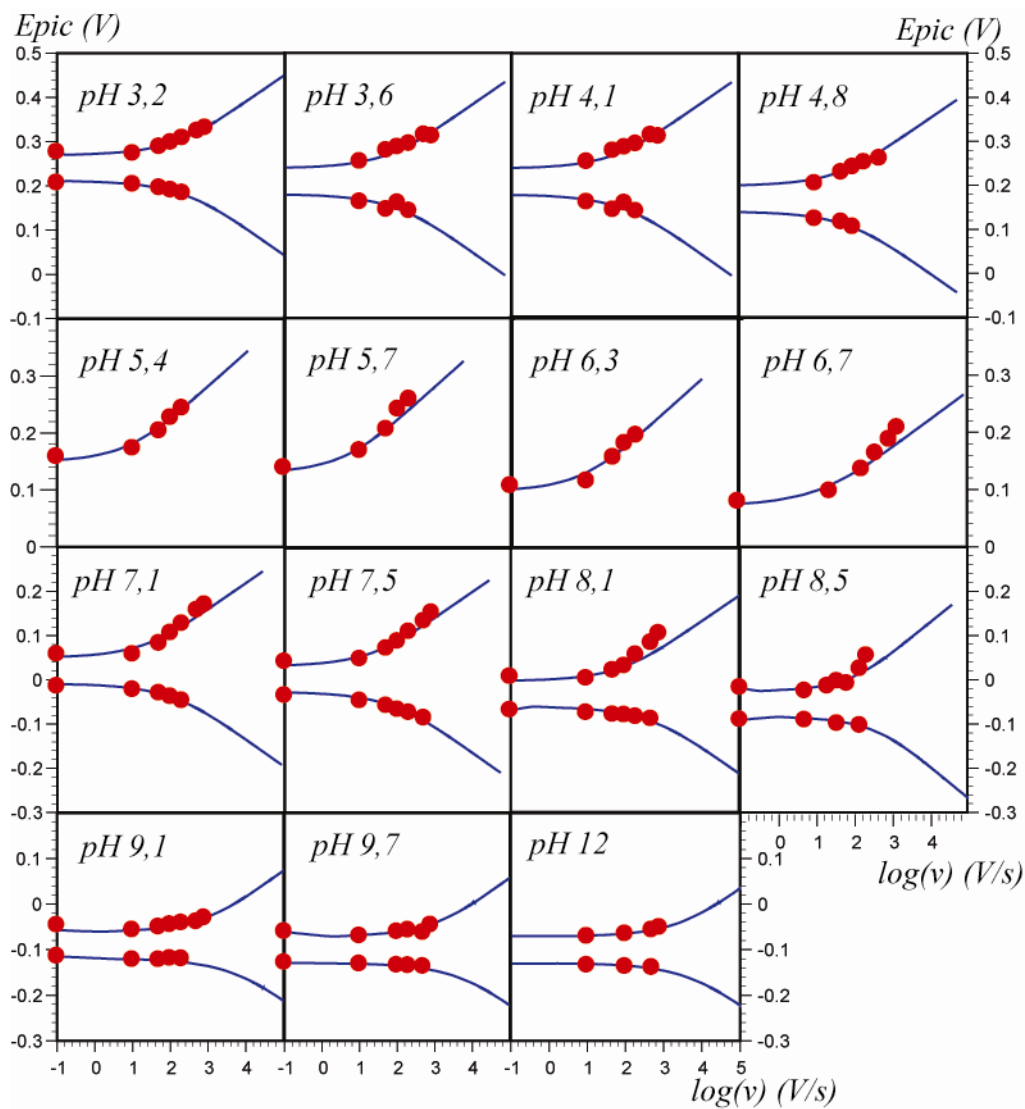


Figure II-19 : Potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage et abaques correspondants. (●) : potentiels de pic expérimentaux, (—) : abaque obtenu par simulation.

Comme il est expliqué dans la partie II.C.1.b, la détermination de la constante de vitesse standard apparente nécessite la construction d'une abaque avec laquelle les mesures expérimentales sont comparées. Elle est représentée par les traits bleus sur la Figure II-19. Afin de diminuer l'erreur faite sur l'estimation de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,II/III}$, cette dernière a été estimée pour différentes valeurs de vitesse de balayage à un même pH .

Les différentes valeurs de constante de vitesse standard apparente ainsi estimées sont représentées en fonction du pH sur la Figure II-20.

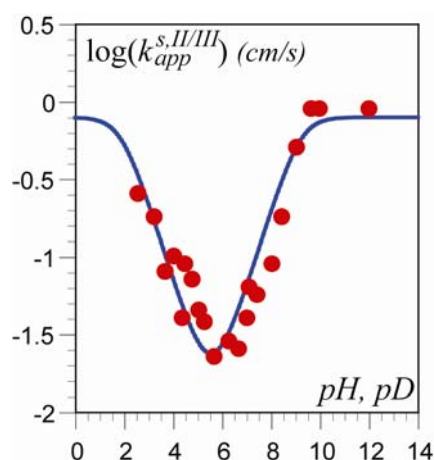


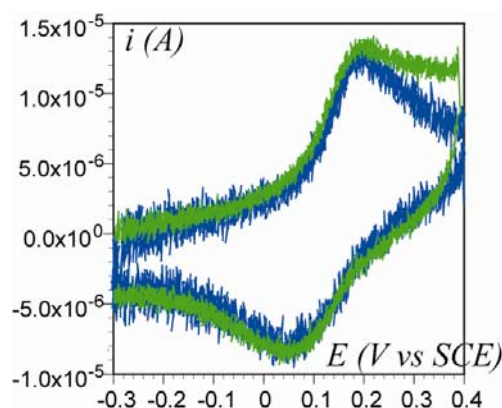
Figure II-20 : Variation du logarithme de la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,II/III}$, en fonction du pH .

(●) : constantes de vitesse standard apparentes expérimentales
 (—) : constantes de vitesse standard apparentes attendues pour un mécanisme séquentiel

La variation du logarithme de la constante de la vitesse standard apparente en fonction du pH est très proche de celle attendue pour un mécanisme séquentiel (Figure II-20). Pour un pH supérieur à 9, le transfert électronique met en jeu le couple $Os^{II}(OH)/Os^{III}(OH)$, la valeur de la constante de vitesse standard apparente ne dépend plus du pH et est égale à 0,8 cm/s. Entre pH 9 et 7, la constante de vitesse standard apparente croît avec le pH selon une pente égale à 0,5, comme attendu pour un mécanisme PET (avec un coefficient de transfert égal à 0,5). Entre pH 7 et 2, la constante de vitesse standard apparente décroît avec le pH selon une pente égale à 0,5, comme attendu pour un mécanisme EPT (avec un coefficient de transfert égale à 0,5). La valeur de la constante de vitesse standard $k_{Os^{II}(H_2O)}^s$, correspondant au couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(H_2O)$ a été obtenue lors de l'ajustement de la variation de la constante de

vitesse standard apparente théorique caractéristique d'un mécanisme séquentiel aux points expérimentaux ($k_{Os^{II}(H_2O)}^s = 0,8 \text{ cm/s}$).

Il est important de noter que des résultats identiques ont été obtenus sur électrode d'or. En effet, comme montre la Figure II-21, le voltamogramme obtenu sur une électrode de carbone vitreux conduit à des potentiels de pic identiques à ceux relevés sur celui obtenu sur une électrode d'or.



**Figure II-21 : Voltamogramme de $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$.
 $C = 0,5 \text{ mM}$, tampon acétate ($0,5M$), $\nu = 16 \text{ V/s}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
 (bleu) : électrode de carbone vitreux ($\varnothing 1\text{mm}$), (vert) : sur électrode d'or ($\varnothing 1\text{mm}$).**

Le mécanisme suivi par le PCET pour le couple en question ne dépend donc pas du matériau d'électrode. Ces résultats confirment aussi que l'électrode, qu'elle soit composée d'or ou de carbone vitreux, se comporte comme un simple donneur et accepteur d'électron vis-à-vis des espèces $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$.

L'étude de la variation de la constante de vitesse standard apparente a permis de déterminer que le mécanisme du PCET pour le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ est **séquentiel** et d'avoir accès aux constantes cinétiques standard caractéristiques du couple. Le mécanisme séquentiel sera confirmé, par la suite, par l'étude de l'effet cinétique isotopique et de l'effet de concentration de tampon.

II.C.2.b. Etude cinétique du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}(OH)$

La vague correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ est une deuxième vague d'oxydation. La position de cette vague est très proche en potentiel de celle caractéristique du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, ce qui implique de prendre en compte la première vague dans l'étude de la deuxième. L'acquisition de la vague de voltamétrie cyclique caractéristique du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ peut être faite (i) soit à la suite d'une micro-électrolyse à un potentiel supérieur à celui de la première vague, ce qui revient à n'enregistrer que la deuxième vague, (ii) soit en enregistrant les deux vagues et en déduisant la première par simulation en supposant une simple addition des courants correspondant à chacune des oxydations. Puisque l'électrode de diamant dopée au bore ne supporte pas les courants élevés, une micro-électrolyse ne semblait pas être la méthode la plus adaptée. Nous avons donc pris le parti d'enregistrer les deux vagues (voltamogramme rouge sur la Figure II-22). Afin de soustraire la première vague, nous l'avons simulée à l'aide du programme de simulation DigiElch (voltamogramme rose sur la Figure II-22).¹³ La deuxième vague obtenue après soustraction est illustrée en bleue sur la Figure II-22.

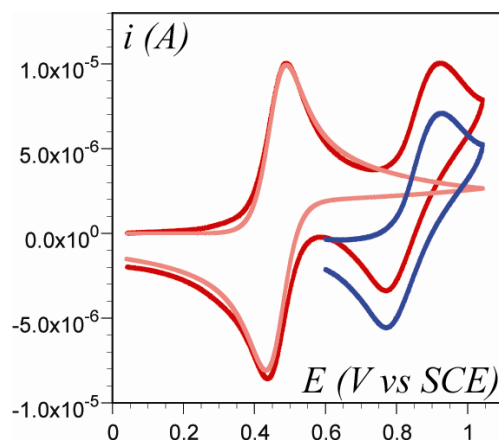
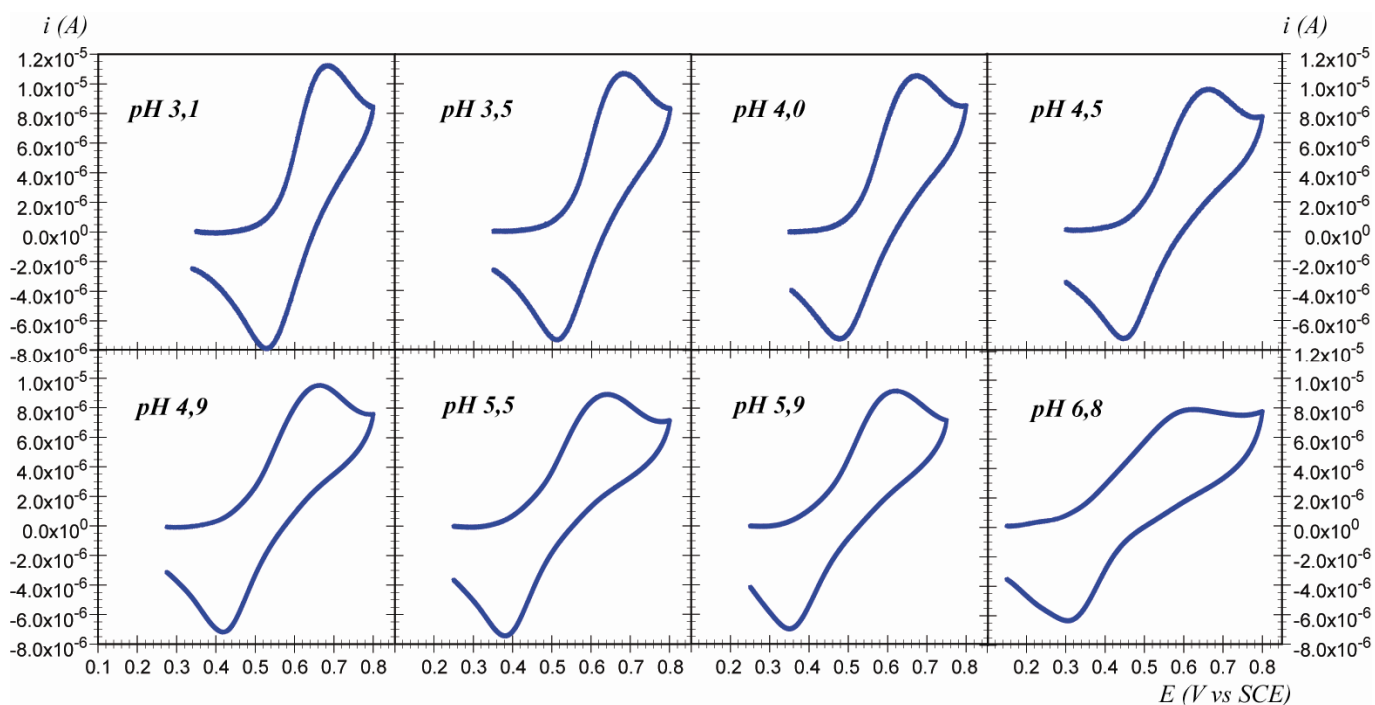


Figure II-22 : Soustraction de la première vague de voltamétrie cyclique de $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ (rouge) : voltamogramme de $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ (tampon Britton Robinson 0,1 M, pH 3,1, $v = 0,05$ V/s, électrode BDD, $S = 0,168$ cm², $T = 25$ °C), (rose) : vague à transfert électronique rapide simulée à l'aide du logiciel DigiElch,¹³ (bleu) : vague correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ après soustraction.

Les voltammogrammes obtenus de par cette méthode de soustraction sont présentés sur la Figure II-23)



**Figure II-23 : Voltammogrammes de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ obtenus à différents pH .
 $C = 0,4 \text{ mM}$, tampon Britton-Robinson ($0,1 \text{ M}$), $v = 0,05 \text{ V/s}$, électrode BDD ($S = 0,168 \text{ cm}^2$), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.**

Comme il en est fait mention dans le paragraphe I.B.1, la cinétique de la réaction globale impliquant le couple redox $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$ peut être caractérisée par une unique constante de vitesse standard apparente, $k_{\text{app}}^{s,\text{III}/\text{IV}}$ reliée aux constantes de vitesse standard $k_{\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})}^s$ caractéristique du chemin EPT, $k_{\text{Os}^{\text{III}}=\text{O}}^s$ caractéristique du chemin PET et $k_{\text{Os}^{\text{III}}\text{CPET}}^s$ caractéristique du chemin CPET (Figure II-24).

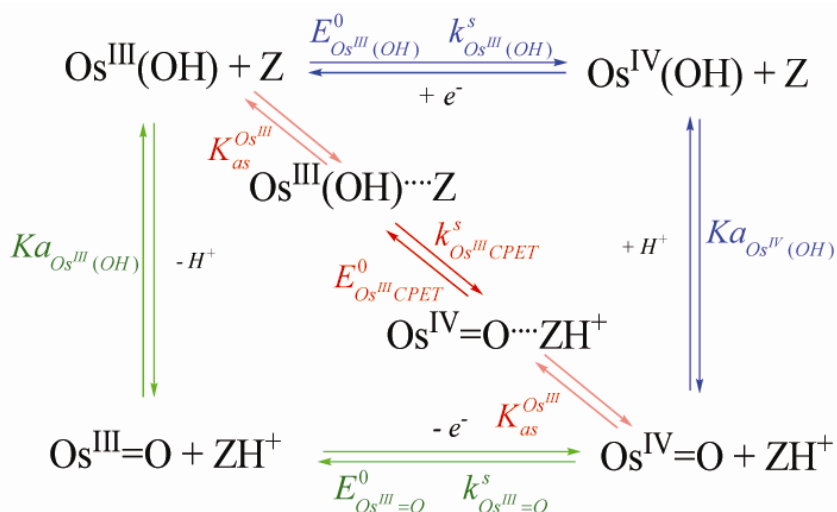


Figure II-24 : Schéma carré pour le couple $\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})/\text{Os}^{\text{IV}}=\text{O}$

La vague de voltamétrie cyclique correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ présente une différence de potentiel de pic supérieure à $\frac{2,22RT}{F}$ (57 mV à 298 K) pour une vitesse de balayage de 0,05V/s. A cette faible vitesse de balayage, le transfert électronique est déjà lent. Autrement dit, la constante cinétique adimensionnelle Λ est inférieure à Λ_{lim} ; il n'est donc pas nécessaire d'augmenter la vitesse de balayage pour avoir accès à la valeur de la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$. Un écart croissant des potentiels de pic est toutefois visible lorsque la vitesse de balayage est augmentée (Figure II-25).

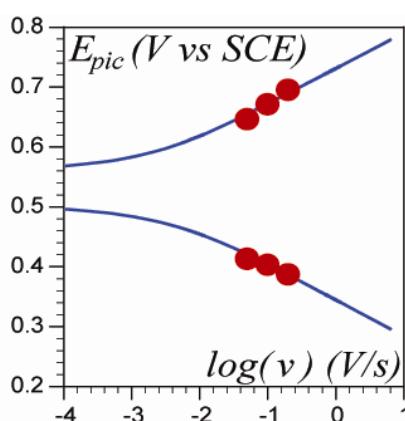


Figure II-25 : Potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage et abaques correspondants.
 (●) : potentiels de pic expérimentaux, (—) : abaque théorique

Grâce à l'ajustement de l'abaque représentant les potentiels de pic en fonction de la vitesse de balayage aux valeurs expérimentales, les constantes de vitesse standard apparentes sont déterminées pour un pH donné (partie II.C.1.b). La variation de la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, en fonction du pH est présentée sur la Figure II-26.

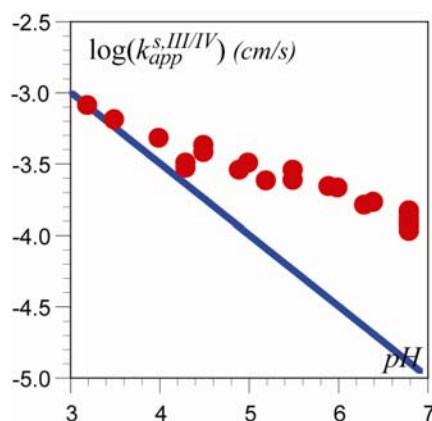


Figure II-26 : Constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, en fonction du pH .
 (●) : données expérimentales, (—) : variation attendue pour un mécanisme EPT

Il apparaît que la constante de vitesse standard apparente expérimentale, $k_{app}^{s,III/IV}$, diminue d'une unité log lorsque le pH augmente de quatre unités. Tout d'abord, la pente négative de la variation de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH , nous permet d'écarter le mécanisme PET. En effet, comme il est identifié dans la partie I.B.4.a, le signe de la pente de la variation de la constante de vitesse standard apparente caractéristique d'un mécanisme PET en fonction du pH est positive. Supposons maintenant que pour un pH inférieur à 4, le mécanisme suivi soit de type EPT. La pente maximum de la variation du logarithme de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH est alors de -0,5 si le coefficient de transfert est égal à 0,5 (équation II-8).

$$\log(k_{app}^{s,EPT,III/IV}) = -\frac{1}{2} pH + \log(k_{Os^III(OH)}^s) - \frac{1}{2} \log(Ka_{Os^IV(OH)}) \quad \text{équation II-8}$$

La variation de la constante de vitesse standard apparente théorique pour un mécanisme EPT est superposée aux valeurs expérimentales sur la Figure II-26. Il est flagrant sur la Figure II-26 que les constantes de vitesses standard apparentes expérimentales sont nettement supérieures à celles attendues pour un mécanisme EPT aux pH supérieurs à 4. Notons cependant que l'hypothèse faite sur le chemin mécanistique emprunté par le PCET aux pH inférieurs à 4 (EPT) sera confirmée dans la partie suivante.

Puisque les points expérimentaux ne peuvent être décrits par un mécanisme séquentiel, regardons s'ils peuvent être décrits par un mécanisme concerté. Il a été montré dans la partie I.B.4.c que la constante de vitesse standard apparente est composée de la somme des constantes de vitesse standard apparentes établies pour un mécanisme séquentiel et pour un mécanisme concerté. L'expression de la constante de vitesse standard apparente peut en l'occurrence s'écrire (équation II-9).

$$\begin{aligned} k_{app}^{s,III/IV} &= k_{app}^{s,EPT,III/IV} + k_{app}^{s,CPET,III/IV} \\ &= k_{app}^{s,EPT,III/IV} + \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{Os^III} K_{as}^{Os^IV} \right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{Ka_{Os^III(OH)}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^IV(OH)}} \right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad \text{équation II-9}$$

Il apparaît que le terme correspondant à la contribution du mécanisme concerté est proportionnel à la racine carrée de la concentration des espèces acido-basiques du tampon présent en solution. Notons que dans l'équation II-9, le terme correspondant à la contribution du mécanisme concerté n'est exprimé qu'en fonction d'un couple acido-basique. Or, les mesures ont été effectuées dans un tampon universel, appelé « Britton-Robinson », composé

d'un mélange d'acide citrique, d'acide phosphorique et d'acide borique. Sa nomination tampon universel provient de son pouvoir tampon élevé quel que soit le pH . La variation des concentrations des différentes espèces acido-basique composant ce tampon est représentée en fonction du pH sur la Figure II-27. Dans la plage de pH étudiée, les espèces basiques prédominantes en solution sont le dihydrogénéocitrate ($C_6H_7O_7^-$), l'hydrogénéocitrate ($C_6H_6O_7^{2-}$), le citrate ($C_6H_5O_7^{3-}$), le dihydrogénéophosphate ($H_2PO_4^-$) et l'hydrogénéophosphate (HPO_4^{2-}).

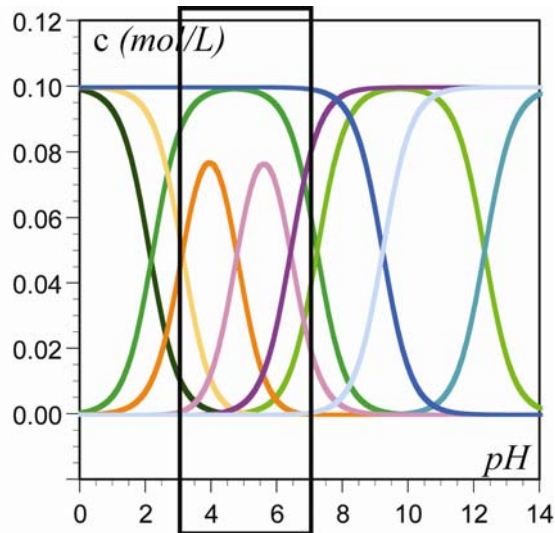


Figure II-27 : Variation de la concentration des différentes espèces composant le tampon Britton Robinson (0,1M).

Les espèces phosphates sont identifiées par le camaïeu vert ($pK_a = 2,16 ; 7,16 ; 12,4$),
 les espèces citrates, par les couleurs chaudes ($pK_a = 3,15 ; 4,77 ; 6,4$),
 les espèces borates, par le camaïeu bleu ($pK_a = 9,2$)

La présence de plusieurs espèces acido-basique dans la solution de mesure implique alors que l'expression de la constante de vitesse standard apparente soit exprimée en fonction de toutes ces espèces (équation II-10).

$$\begin{aligned}
 k_{app}^{s,III/IV} &= k_{app}^{s,EPT,III/IV} + \sqrt{\frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]}} \sum_j^n k_{Os^{III},CPET}^{s,j} \sqrt{K_{as,j}^{III} K_{as,j}^{IV}} \sqrt{[Z_j]} \sqrt{[ZH^+_j]} \\
 &= k_{app}^{s,EPT,III/IV} + \sqrt{\frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]}} \sum_j^n k_{Os^{III},CPET}^{s,j,as} \sqrt{[Z_j]} \sqrt{[ZH^+_j]}
 \end{aligned}
 \tag{équation II-10}$$

Il est supposé que le terme $k_{Os^{III},CPET}^{s,j} \sqrt{K_{as,j}^{III} K_{as,j}^{IV}}$ est constant quel que soit j . Ainsi, la constante de vitesse standard $k_{Os^{III},CPET}^{s,j,as}$ est la seule grandeur ajustée afin que la constante de vitesse standard apparente globale décrive les points expérimentaux.

L'équation II-10, sommée sur toutes les espèces tampons présentes, permet donc de calculer la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$ en fonction du pH pour une valeur donnée de la constante de vitesse standard $k_{Os^{III},CPET}^{s,j,as}$. Cette dernière est déterminée par ajustement avec les points expérimentaux (Figure II-28 et Figure II-29).

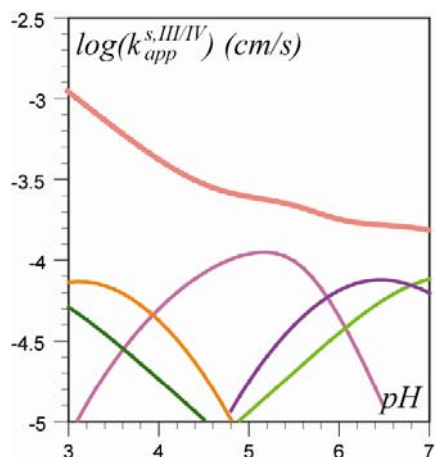


Figure II-28 : Constante de vitesse standard apparente théorique en fonction du pH .
(camaïeu vert) : contribution des espèces phosphates ($pK_a = 2,16 ; 7,16$), (orange, lila et violet) : contribution des espèces citrates ($pK_a = 3,15 ; 4,77 ; 6,4$).

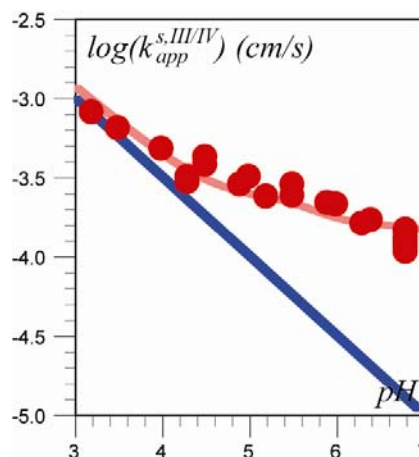


Figure II-29 : Constante de vitesse standard apparente expérimentale en fonction du pH .
(points rouges) : constantes expérimentales, (trait rose) : mécanisme concerté et (trait bleu) : mécanisme EPT.

L'accord entre la variation de la constante de vitesse standard apparente expérimentale et celle calculée pour un mécanisme concerté est bon. L'ajustement de la variation de la constante de vitesse standard apparente pour un mécanisme concerté aux valeurs expérimentales permet alors de déterminer la constante de vitesse standard attribué au chemin concerté, $k_{Os^{III},CPET}^{s,j,as} (\forall j) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Malheureusement, aucune méthode expérimentale ne donne indépendamment accès aux constantes d'association $K_{as}^{Os^{III}}$, $K_{as}^{Os^{IV}}$ et à la constante de vitesse intrinsèque $k_{Os^{III},CPET}^s$.

L'observation de la variation de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH a permis la détermination du mécanisme du PCET pour les deux couples rédox du complexe d'osmium, $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$: le transfert $1e^- , 1H^+$ correspondant au couple $Os^{II}(\text{H}_2\text{O})/Os^{III}(\text{OH})$ empreinte un chemin **séquentiel**, tandis que celui correspondant au couple $Os^{III}(\text{OH})/Os^{IV} = \text{O}$ suit un chemin **concerté**. Cependant, comme il a été explicité

dans la partie I.B.4.c, ces différents mécanismes déterminés sont à confirmer à l'aide de l'effet cinétique isotopique et de l'effet de concentration du tampon.

II.C.3. Effet cinétique isotopique

L'étude de l'effet cinétique isotopique est un élément permettant de confirmer la nature du mécanisme suivi par un PCET. En effet, il a été montré dans la partie I.B.3.b que lorsque le mécanisme emprunté est concerté, l'étape cinétiquement déterminante est composée d'un transfert d'électron et d'un transfert de proton, impliquant l'observation possible d'un effet cinétique isotopique. En revanche, dans l'hypothèse d'un mécanisme séquentiel avec des transferts de proton à l'équilibre, aucun effet cinétique isotopique n'est attendu. L'estimation de l'effet cinétique isotopique est basé sur la différence entre la constante de vitesse standard apparente obtenue en milieu aqueux et celle déterminée en milieu deutéré suivant le même protocole que celui suivi pour les mesures en solution aqueuse.

II.C.3.a. Mesure du pD

Les mesures dans l'eau lourde ont présenté une difficulté : l'électrode de verre étant spécifique aux protons, il est délicat de mesurer des deutérons avec cette dernière.

Concernant le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, le diagramme potentiel- pD a la même allure que le diagramme potentiel- pH mais avec des grandeurs thermodynamiques différentes. Une relation empirique entre la constante d'acidité pKa_{H_2O} obtenue dans l'eau légère, H_2O , et la constante d'acidité pKa_{D_2O} obtenue dans l'eau lourde, D_2O , a été établie par Krezel et Bal :¹⁵

16

$$pKa_{D_2O} = 1.076 \times pKa_{H_2O} - 0.05 \quad \text{équation II-11}$$

De plus, les mesures effectuées par voltamétrie cyclique donnent accès à la valeur du potentiel standard $E_{Os^{II}(OD)}^0$ à pD basique. Les valeurs thermodynamiques correspondantes sont indiquées dans le Tableau II-2.

solvant	$pKa_{Os^{II}(H_2O)}$	$pKa_{Os^{III}(H_2O)}$	$E_{Os^{II}(H_2O)}^0$ (V vs SCE)	$E_{Os^{II}(OH)}^0$ (V vs SCE)
H ₂ O	9.10	1.90	0.324	-0.100
D ₂ O	9.74	1.99	0.354	-0.104

Tableau II-2 : Comparaison des constantes d'acidité et des différents potentiels standards obtenues dans H₂O et D₂O.

Connaissant les valeurs des constantes d'acidité $pKa_{Os^{II}(D_2O)}$ et $pKa_{Os^{III}(D_2O)}$ et du potentiel standard $E_{Os^{II}(OD)}^0$, le pD correspondant aux valeurs expérimentales de $E_{app}^{0,II/III}$ est calculé grâce à l'équation II-12.

$$[D^+] = \frac{1 - 10^{\left(\frac{E_{app}^0 - E_{Os^{II}(OD)}^0}{0.059}\right)}}{10^{\left(\frac{E_{app}^0 - E_{Os^{II}(OD)}^0}{0.059}\right)} - \frac{1}{\frac{Ka_{Os^{III}(D_2O)}}{Ka_{Os^{II}(D_2O)}}}} \quad \text{équation II-12}$$

Ainsi, le pD n'est pas mesuré à l'aide d'une électrode de verre mais calculé à partir du potentiel standard apparent du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, $E_{app}^{0,II/III}$. Cette méthode sera aussi bien utilisée pour l'étude de l'effet cinétique isotopique du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ que pour celui du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV} = O$.

II.C.3.b. Etude de l'effet cinétique isotopique pour le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$

La méthodologie suivie pour l'estimation des valeurs de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,II/III}$ en milieu deutéré est identique à celle adoptée pour les calculs dans l'eau légère. Les constantes de vitesse standard apparentes, $k_{app}^{s,II/III}$, déterminées à partir des mesures effectuées dans l'eau lourde, sont représentées et comparées à celles déterminées dans l'eau légère sur la Figure II-30.

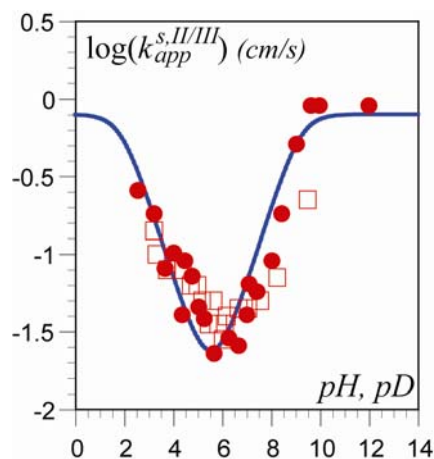


Figure II-30 : Constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,II/III}$, en fonction du pH et pD .
 (●) : dans H_2O , (□) : dans D_2O , (—) : variation attendue pour un mécanisme séquentiel.

Les valeurs des constantes de vitesse standard apparentes obtenues dans l'eau lourde sont similaires à celles obtenues dans l'eau légère compte tenu de la dispersion des mesures. L'absence d'effet cinétique isotopique est un argument supplémentaire pour affirmer que le mécanisme $1e^-, 1H^+$ du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ est bien séquentiel.

II.C.3.c. Etude de l'effet cinétique isotopique pour le couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$

La méthodologie suivie pour l'estimation des valeurs de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,III/IV}$ en milieu deutéré est identique à celle adoptée pour les calculs dans l'eau légère. Les constantes de vitesse standard apparentes, $k_{app}^{s,III/IV}$, déterminés à partir des mesures effectuées dans l'eau lourde, sont représentées et comparées à celles déterminées dans l'eau légère sur la Figure II-31.

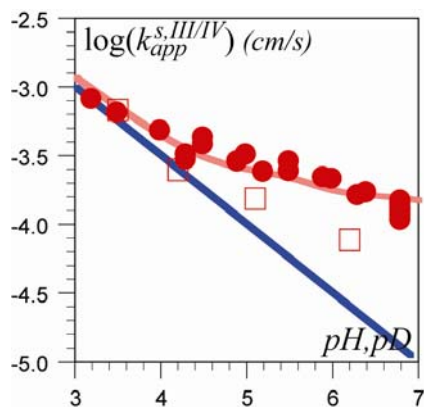


Figure II-31 : Figure II-32 : Constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, en fonction du pH et pD .

(●) : dans H_2O , (□) : dans D_2O , (—) : variation attendue pour un mécanisme EPT
(- -) : variation attendue pour un mécanisme concerté

Aux pH inférieurs à 4, les valeurs de constante de vitesse obtenues en milieu deutéré et en milieu aqueux sont identiques, ce qui confirme l'hypothèse émise dans la partie II.C.2.b que le chemin du PCET emprunté à ces pH est de type EPT. Les valeurs de constante de vitesse standard apparentes obtenues en milieu deutéré sont inférieures à celles obtenues dans l'eau légère dans la gamme comprise entre pD 4 et 7. Un effet cinétique isotopique est donc visible dans cette gamme de pH permettant de confirmer que le transfert $1e^-, 1H^+$ du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV} = O$ est concerté.

L'étude de l'effet cinétique isotopique a confirmé que le transfert $1e^-, 1H^+$ correspondant au couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ suit un mécanisme séquentiel, tandis que celui correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV} = O$ suit un mécanisme concerté. Un troisième critère permettant de confirmer le mécanisme du PCET empreinté par les deux couples rédox du complexe $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ est l'étude de la constante de vitesse standard apparente en fonction de la concentration en espèce tampon.

II.C.4. Effet de la concentration du tampon

Il a été montré dans la partie I.B.4.b que le terme correspondant à constante de vitesse standard apparente caractéristique du chemin concerté est proportionnel à la racine carrée du produit des concentrations des espèces du couple acido-basique présentes en solution (équation II-13).

$$\begin{aligned}
k_{app}^s &= k_{app}^{s,seq} + k_{app}^{s,CPET} \\
&= k_{app}^{s,seq} + \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}} \right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{K_{a_{LM^nH}}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{LM^{n+1}H}}} \right)^{\frac{1}{2}}}
\end{aligned}
\tag{équation II-13}$$

Ainsi, si le mécanisme est concerté, la valeur de la constante de vitesse standard apparente globale, varie avec la concentration du tampon.

II.C.4.a. Couple II/III

La constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,II/III}$, a été déterminée à plusieurs concentrations de tampon acétate. Il est important de noter que contrairement à toutes les autres expériences qui ont été effectuées en milieu tampon Britton-Robinson, celles dont sont déduits les points expérimentaux de la Figure II-33, ont été effectuées avec une solution composée d'un seul couple tampon : le couple acide acétique / acétate. Le choix de l'espèce tampon et du pH seront justifiés par la suite dans le chapitre III. La série de mesures à différentes concentrations d'espèces acétate a été effectuée à force ionique constante grâce à l'ajout d'une quantité de sulfate de sodium calculée en conséquence.

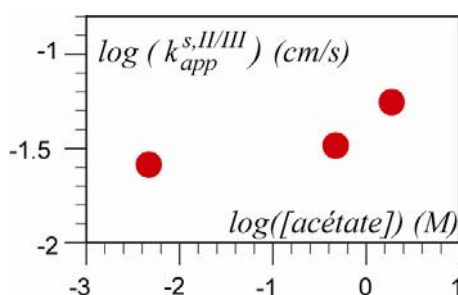


Figure II-33 : Evolution de la constante de vitesse standard apparente du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, $k_{app}^{s,II/III}$, en fonction de la concentration en tampon acétate à pH 4.8, en présence de Na_2SO_4 .

Entre les concentrations en tampon de 0.5 M et 5.10^{-3} M, la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,II/III}$, est constante, confirmant que dans cette plage de concentration en espèce tampon, le mécanisme est **séquentiel**. Toutefois, une légère augmentation de la constante de vitesse standard apparente est visible lorsque la concentration en acétate atteint 2 M. Cette observation peut laisser penser que la concentration de l'espèce acceptrice ou donneuse de proton influence le nature du chemin mécanistique emprunté par le PCET et qu'à de fortes

concentrations de tampon, la contribution du chemin concerté n'est plus négligeable. Cette idée sera développée dans la partie III.1.c.

II.C.4.b. Couple III/IV

La constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, a été déterminée à plusieurs concentrations de tampon citrate en présence d'une concentration constante de nitrate de potassium (Figure II-34).

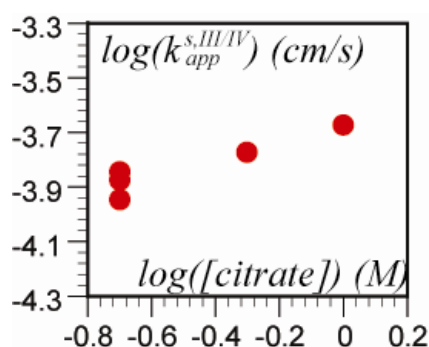


Figure II-34 : Constante de vitesse standard apparente du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$, $k_{app}^{s,III/IV}$, en fonction de la concentration en tampon citrate (pH 5), en présence de KNO_3 (0,5 M).

La constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, varie de 0,2 unité log pour 0,7 unité log de concentration de tampon. Cette variation est inférieure à la variation théorique prévue par l'équation II-14.

$$\log(k_{app}^{s,CPET}) = \log \left(k_{Os^{III}(OH)}^s \left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{III}OH}} \right)^{\frac{1}{2}} + k_{CPET}^{s,III/IV} \left(K_{as}^{Os^{III}} K_{as}^{Os^{IV}} \right)^{\frac{1}{2}} ([Z][ZH^+])^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{équation II-14}$$

Le fait que la variation de la constante de vitesse standard apparente globale en fonction du pH ait pu être correctement reproduit via la prise en compte d'un mécanisme concerté et la présence d'effet cinétique isotopique, sont deux éléments permettant de conclure que le mécanisme du PCET correspondant au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ est **concerté**. Cependant, la divergence obtenue entre la variation de la constante de vitesse standard apparente expérimentale en fonction de la concentration en tampon et celle attendue, laisse penser que la théorie décrivant le phénomène d'association entre le donneur/accepteur de proton et le substrat doit être remise en question : est-il possible qu'une espèce non acido-basique puisse influencer la cinétique du système ? Une série d'expérience consistant à varier la nature du sel

de fond et sa concentration a été effectuée afin d'étudier cette question. La présentation des résultats et leur analyse fera l'objet d'une discussion (partie III.C.2).

II.D. Conclusion

La voltamétrie cyclique est une méthode de choix pour accéder aux données thermodynamiques et cinétiques des couples rédox $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ et $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ du complexe d'osmium $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$. Grâce à une étude cinétique pointue en fonction du pH et en fonction de la concentration en espèce tampon, grâce également à l'étude de l'effet cinétique isotopique, nous avons pu déterminer la nature du mécanisme du PCET pour chacun des couples :

- Concernant le **couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$** , trois critères ont permis de conclure que le transfert $1e^-, 1H^+$ est **séquentiel**¹ : (i) la variation de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,II/III}$ en fonction du pH peut être décrite par un mécanisme uniquement séquentiel, (ii) aucun effet cinétique isotopique n'est observable, (iii) la constante de vitesse standard apparente est indépendante de la concentration du tampon.
- Le mécanisme de transfert $1e^-, 1H^+$ relatif au **couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$** est **concerté**.¹⁷ L'étude électrochimique de ce couple a nécessité une adaptation du protocole expérimental. Afin de pallier le comportement versatile du carbone vitreux à haut potentiel d'oxydation, les mesures ont été effectuées sur électrode de diamant dopé au bore. De plus, la stabilité insuffisante du complexe en milieu basique a impliqué une restriction de la plage de pH pour l'étude cinétique. La conclusion mécanistique s'appuie sur les critères suivants : (i) la variation de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,III/IV}$ en fonction du pH peut être décrite par un mécanisme concerté. (ii) un effet cinétique isotopique est visible. La variation expérimentale de la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, en fonction de la concentration du tampon est plus faible qu'attendue. Nous verrons par la suite que cette modeste variation peut s'expliquer par la présence d'espèce(s) non acido-basique(s) susceptible(s) d'influencer la cinétique du transfert $1e^-, 1H^+$.

Le complexe d'osmium étudié présente ainsi deux PCET empruntant deux chemins réactionnels différents. Par comparaison des deux systèmes redox, des éléments influençant la nature du mécanisme peuvent être déterminés. Ainsi, de nouveaux critères peuvent être mis à

jour en vue de l'élaboration de nouveaux complexes biomimétiques performant et impliquant un CPET. Ces critères sont exposés en détail dans le chapitre suivant.

1. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, **2009**, 10, 191-198
2. Savéant J.-M.,
Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry
Ed. Wiley-Interscience, **2006**, 7
3. Kanoufi F., Zu Y. and Bard A.J.,
Homogeneous Oxidation of Trialkylamines by Metal Complexes and Its Impact on Electrogenenerated Chemiluminescence in the Trialkylamine/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ System
J. Phys. Chem. B, **2001**, 105, 210-216
4. Slattery S.J., Blaho J.K., Lehnes J. and Goldsby K.A.,
pH-Dependent metal-based redox couples as models for proton-coupled electron transfer reactions
Coord. Chem. Rev., **1998**, 174, 391-416
5. Lehnes J.M., Northrop A.R. and Goldsby K.A.,
Comprehensive Coordination Chemistry II,
Electrochemistry: Proton Coupled Systems,
Pergamon, **2003**, 223-234
6. Takeuchi K.J., Thompson M.S., Pipes D.W. and Meyer T.J.,
Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media
Inorg. Chem., **1984**, 23, 1845-1851
7. Binstead R.A. and Meyer T.J.,
Hydrogen-atom transfer between metal complex ions in solution
J. Am. Chem. Soc., **1987**, 109, 3287-3297
8. Madhiri N. and Finklea H.O.,
Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode
Langmuir, **2006**, 22, 10643-10651
9. Amatore C., Saveant J.M. and Tessier D.,
Charge transfer at partially blocked surfaces. A model for the case of microscopic active and inactive sites
J. Electroanal. Chem., **1983**, 147, 39-51
10. McCreery R.L.,
Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry
Chem. Rev., **2008**, 108, 2646-2687

11. Cabaniss G.E., Diamantis A.A., Murphy W.R., Jr., Linton R.W. and Meyer T.J.,
Electrocatalysis of proton-coupled electron-transfer reactions at glassy carbon electrodes
J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 1845-1853
12. Vanhove E., de Sanoit J., Arnault J.C., Saada S., Mer C., Mailley P., Bergonzo P. and
Nesladek M.,
Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface
preparation
Phys. Status Solidi A, **2007**, 204, 2931-2939
13. Rudolph M.,
Digital simulations on unequally spaced grids. Part 2. Using the box method by discretization
on a transformed equally spaced grid
J. Electroanal. Chem., **2003**, 543, 23-39
14. Savéant J.-M.,
Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry
Ed. Wiley-Interscience, **2006**, 44-57
15. Krezel A. and Bal W.,
A formula for correlating pKa values determined in D₂O and H₂O
J. Inorg. Biochem., **2004**, 98, 161-166
16. Martin R.B.,
Deuterated water effects on acid ionization constants
Science, **1963**, 139, 1198-1203
17. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo/oxo metal complexes:
electrochemistry of [Os^{II}(bpy)₂py(OH₂)]²⁺ in water
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2009**, 106, 11829-11836

Chapitre III.

**Paramètres influençant la nature
du PCET**

CHAPITRE III. PARAMETRES INFLUENÇANT LA NATURE DU PCET	89
III.A. INFLUENCE DE LA VALEUR DES pK_A DU COUPLE REDOX	91
III.B. INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ESPECES NON ACIDO-BASIQUES	94
III.C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACCEPTEUR ET DU DONNEUR DE PROTON	97
<i>III.C.1. Influence de la concentration des espèces tampon sur le couple Os^{II}/Os^{III}</i>	98
<i>III.C.2. Influence de la concentration des espèces tampons sur le couple Os^{III}/Os^{IV}</i>	99
III.D. INFLUENCE DE LA PROXIMITE DE L'ACCEPTEUR ET DU DONNEUR DE PROTON	102
III.E. CONCLUSION.....	108

Aujourd'hui une des stratégies d'élaboration de complexes biomimétiques consiste à trouver des ligands répondant à des critères de solubilité, de stabilité chimique et de potentiel.¹ Depuis quelques années a émergé l'idée selon laquelle un complexe mimétique comportant un PCET, tel que le PSII serait plus efficace si le mécanisme du transfert $1e^-, 1H^+$ mis en jeu était concerté.² Mais il reste à déterminer les paramètres influençant le mécanisme du PCET. L'étude cinétique des deux couples redox du complexe $[Os(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$ a permis de mettre en lumière plusieurs de ces paramètres. En effet, la comparaison des deux systèmes présentant un mécanisme PCET différent a montré l'influence de l'écart des constantes d'acidité du couple redox (partie III.A.). Puis, l'étude du système $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ en fonction de la concentration de l'électrolyte support a révélé qu'un anion tel que NO_3^- pouvait influencer la nature du mécanisme (partie III.B.). Ensuite, s'appuyant sur l'étude du système $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ en fonction de la concentration en espèce tampon, l'influence de la concentration de tampon sur la nature mécanistique a été présentée (partie III.C.). Enfin, la comparaison entre le système $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ étudié et un système chimiquement très similaire attaché à la surface de l'électrode a mis en lumière le fait que la proximité de la base acceptrice de proton pouvait être un facteur clef concernant la nature du mécanisme du PCET (partie III.D.) Les détails de ces études et la confirmation des paramètres identifiés par simulation sont présentés dans ce chapitre.

III.A. Influence de la valeur des pK_a du couple redox

Le mécanisme $1e^-, 1H^+$ est différent pour chacun des couples redox dans des conditions expérimentales identiques : l'origine de cette différence expérimentale ne peut donc pas être environnementale. Elle provient d'une différence intrinsèque des deux couples : les degrés d'oxydation mis en jeu sont différents, impliquant un état de protonation de la molécule d'eau ligandée différent et des constantes d'acidité différentes (Figure III-1). D'après le diagramme de Pourbaix, la différence entre les constantes d'acidité correspondant au couple II/III est plus petite que celle correspondant au couple III/IV. En effet, pour ce dernier couple, les valeurs des constantes d'acidité ne sont pas mesurables dans la gamme expérimentale de pH contrairement à celles correspondant au couple II/III. Parallèlement, la variation des constantes de vitesse standard apparentes pour chacun des couples est représentée en fonction du pH sur la Figure III-2. Il est remarquable que la vitesse apparente du transfert électronique du couple II/III soit plus rapide que celle du couple III/IV. Il est alors légitime de se demander

si l'écart des constantes d'acidité d'un couple influence ou pas la nature du mécanisme du PCET et la vitesse apparente du transfert électronique.

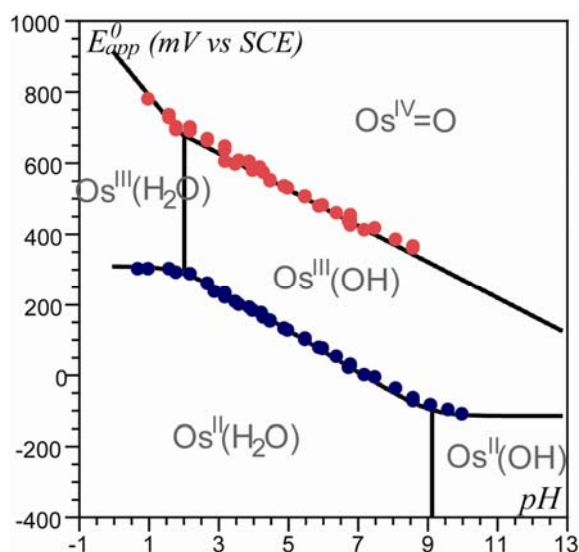


Figure III-1 : Diagramme de Pourbaix de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en tampon Britton Robinson (0,1 M)

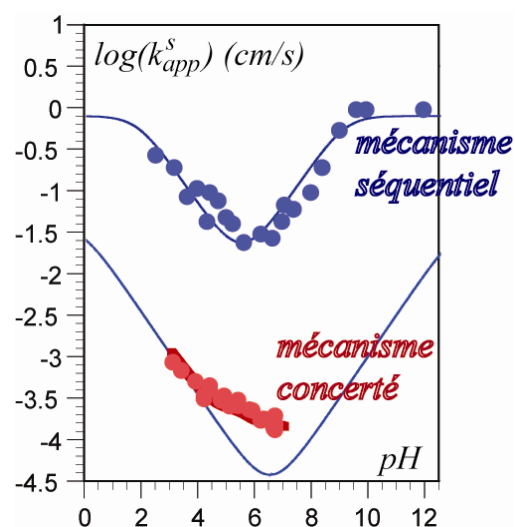


Figure III-2 : Comparaison des constantes de vitesse standard apparentes, $k_{app}^{s,II/III}$ (points bleus) et $k_{app}^{s,III/IV}$ (points rouge clair)

Intuitivement, on peut dire que plus l'écart augmente entre les constantes d'acidité d'un couple LM^nH / LM^{n+1} , et plus les intermédiaires réactionnels mis en jeu par les chemins mécanistiques séquentiel sont coûteux en énergie. Ainsi, lorsque l'écart des constantes d'acidité est important, il est thermodynamiquement plus avantageux pour le transfert $1e^-$, $1H^+$, de suivre le chemin concerté plutôt qu'un chemin séquentiel. Confirmons cette affirmation par simulation. D'après le chapitre I.B., la constante de vitesse standard apparente s'écrit comme la somme des constantes de vitesse standard apparente de chaque chemin mécanistique possible. L'expression détaillée est fournie par l'équation III-1.

$$\begin{aligned}
 k_{app}^s &= k_{app}^{s,seq} + k_{app}^{s,CPET} \\
 &= k_{app}^{s,EPT} + k_{app}^{s,PET} + k_{app}^{s,CPET} \\
 &= \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{K_{a_{LM^nH}}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{K_{a_{LM^{n+1}H}}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{LM^nH}}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{LM^{n+1}H}}}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}}\right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{K_{a_{LM^nH}}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{LM^{n+1}H}}}\right)^{\frac{1}{2}}}
 \end{aligned}$$

équation III-1

L'évolution de la constante de vitesse standard apparente globale ainsi que ses différents termes sont illustrés sur la Figure III-3 en fonction de l'écart des constantes d'acidité du couple, pour une concentration d'espèce tampon donnée et pour des valeurs de constantes de vitesse intrinsèques fixées. Il faut noter que pour les simulations présentées sur cette Figure III-3, le terme correspondant au mécanisme concerté a été obtenu en prenant en compte un seul couple tampon ayant une constante d'acidité pK_{aZ} égal à 4,8.

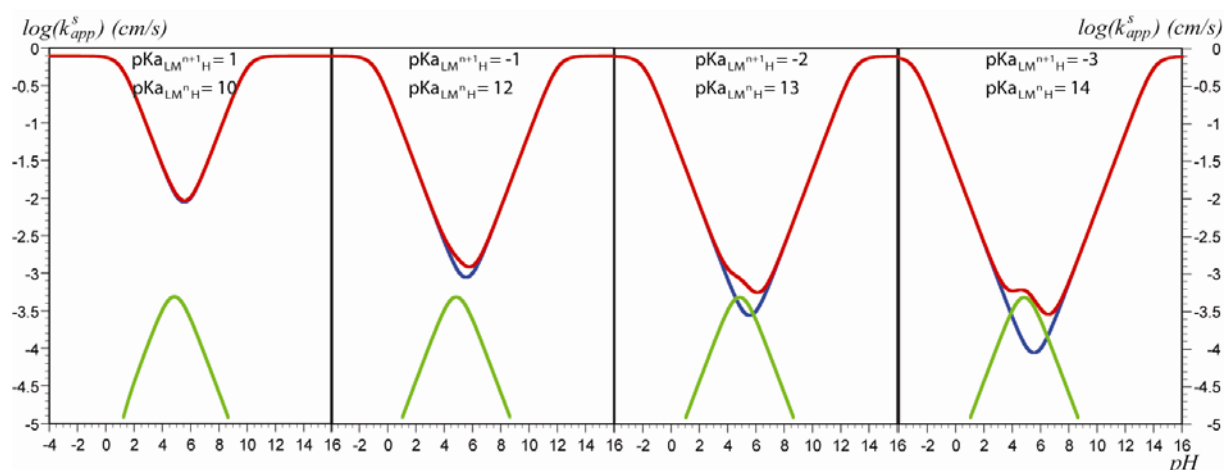


Figure III-3 : Constante de vitesse standard apparente en fonction de l'écart des constantes d'acidité du couple mise en jeu. (trait rouge) : k_{app}^s ; (trait bleu) : $k_{app}^{s,seq}$; (trait vert) : $k_{app}^{s,CPET}$.

Chaque terme composant la constante de vitesse standard apparente est dépendant des valeurs des constantes d'acidité. Concernant le chemin séquentiel, plus l'écart des constantes d'acidité est important et plus l'amplitude de variation de la constante de vitesse standard apparente est grande, et plus la valeur minimale de cette dernière est petite. Concernant le chemin concerté, plus l'écart des constantes d'acidité est grand et plus la contribution de ce chemin augmente vis-à-vis de la constante de vitesse standard apparente globale.

Par comparaison des résultats obtenus pour les couples rédox $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ et $Os^{III}(OH)/Os^{IV} = O$, nous avons pu mettre en évidence expérimentalement un paramètre influençant la nature du chemin mécanistique : l'écart des constantes d'acidité du couple mis en jeu. L'effet de ce paramètre sur la constante de vitesse standard apparente a pu être confirmé par simulation. Cependant, il est important de garder à l'esprit que l'augmentation de l'écart des constantes d'acidité implique certes un transfert de $1e^-, 1H^+$ via un mécanisme concerté, mais elle implique aussi une diminution apparente de la vitesse du transfert électronique.

III.B. Influence de la présence d'espèces non acido-basiques

Lors de la mesure de la constante de vitesse standard apparente en fonction de la concentration en espèces tampons (cf. partie II.C.4), une quantité d'électrolyte support est usuellement ajoutée à la solution afin de maintenir la force ionique de la solution constante. L'électrolyte support ainsi ajouté est choisi tel qu'il n'ait pas de caractère acido-basique et qu'il ait une constante de dissociation dans l'eau élevée. Notre choix s'est porté sur le nitrate de potassium KNO_3 .

Nous avons remarqué que la concentration de KNO_3 présent en solution influence la valeur de la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, et le potentiel standard apparent, $E_{app}^{0,III/IV}$, correspondant au couple $\text{Os}^{III}(\text{OH})/\text{Os}^{IV} = \text{O}$ (Figure III-4).

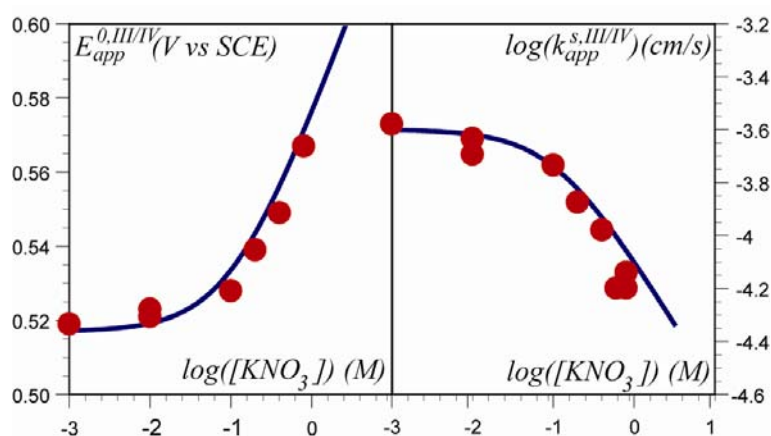


Figure III-4 : Constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,III/IV}$ et du potentiel standard apparent

$E_{app}^{0,III/IV}$ de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en fonction de la concentration de KNO_3 .

$C = 0,06$ mM, tampon citrate (0,2 M), pH 5,2.

(●) : données expérimentales, (—) : variation théorique.

Plus la concentration de KNO_3 est élevée, plus le potentiel standard apparent, $E_{app}^{0,III/IV}$, augmente, et plus la constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,III/IV}$, diminue. A concentration élevée de KNO_3 , le potentiel standard apparent $E_{app}^{0,III/IV}$ augmente linéairement avec le logarithme de la concentration de KNO_3 avec une pente proche de 60 mV, tandis que la constante de vitesse standard apparente décroît linéairement avec le logarithme de la concentration de KNO_3 avec une pente de 0,5. Parallèlement, l'influence de la nature du sel de fond a été étudiée : les constantes de vitesse standard apparentes ont été mesurées en présence de KNO_3 , KPF_6 , NaClO_4 ou Na_2SO_4 . Ces mesures ont révélé l'évolution suivante :

$$k_{app}^s(KNO_3) < k_{app}^s(KPF_6) \approx k_{app}^s(NaClO_4) < k_{app}^s(Na_2SO_4).$$

La nature du cation de l'électrolyte support n'influence pas la valeur de la constante de vitesse apparente, laissant penser que les changements cinétiques observés sont dus à la nature de l'anion composant le sel ajouté.

Afin de décrire toutes ces observations expérimentales, nous proposons un chemin réactionnel supplémentaire, s'ajoutant au mécanisme EPT (chemin tracé en bleu foncé sur la Figure III-5) et concerté (chemin tracé en rouge sur la Figure III-5), déterminé dans le chapitre II. Puisque la diminution de la constante de vitesse standard apparente est produite par une quantité croissante d'anion NO_3^- en solution, un mécanisme séquentiel composé d'étapes d'association entre le substrat et l'anion de l'électrolyte support (chemin mécanistique en tracé en bleu clair sur la Figure III-5) a été envisagé.

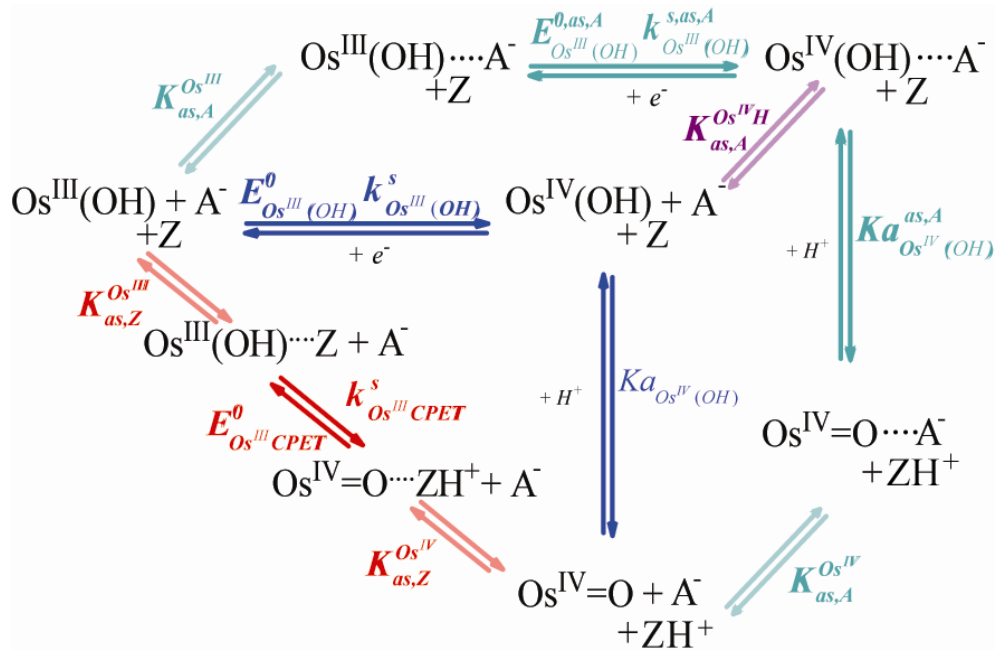


Figure III-5 : Chemins mécanistiques possibles du PCET pour le couple $Os^{III}(OH) / Os^{IV} = O$.

Il est possible de décrire les résultats expérimentaux à partir de l'ensemble des chemins mécanistiques considérés.

Afin d'expliquer la **variation du potentiel standard apparent** en fonction de la concentration en NO_3^- , décrivons la thermodynamique du nouveau système. Il est possible d'exprimer le potentiel standard apparent du système en fonction du potentiel standard de

chaque chemin possible (le détail des calculs est présenté dans l'annexe IV, le numéro de l'équation correspondant dans l'annexe est précisé entre parenthèses).

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{K_{as,IV}(OH)} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{équation III-2} \\ \text{(eq.A IV-5)} \end{array}$$

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \times \frac{[H^+]}{K_{as,IV}(OH)} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{équation III-3} \\ \text{(eq.A IV-10)} \end{array}$$

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \quad \begin{array}{l} \text{équation III-4} \\ \text{(eq.A IV-15)} \end{array}$$

Les expressions III-2, III-3 et III-4 sont de la forme suivante :

$$E_{app}^{0,III/IV} = E^* + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \quad \text{équation III-5}$$

Elles sont toutes équivalentes et ont permis de décrire les valeurs expérimentales obtenues (trait bleu sur la Figure III-4). La description a permis de déterminer les valeurs des constantes E^* et $K_{as,A}^{Os^{III}}$ en considérant que le pH de l'expérience est 5,2 et la constante d'acidité du tampon $pK_{aZ} = 4,77$:

$$E^* = 0,515 \text{ V vs SCE et } K_{as,A}^{Os^{III}} = 6 \text{ M}^{-1}, \text{ permettant de déterminer } E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \right) =$$

0,540V vs SCE.

Notons que lorsque les grandeurs sont écrites en couleur grise dans les équations, ces dernières sont considérées connues.

Afin d'expliquer la **variation de la constante de vitesse standard apparente** en fonction de la concentration de NO_3^- , décrivons la cinétique du système. Sachant que le courant mesuré est la somme des courants de chaque chemin, l'expression de la constante de vitesse standard apparente en fonction des constantes de vitesse standards relatives aux différents chemins est représentée par l'équation III-6 et III-7 (le détail des calculs est présenté dans l'annexe IV ; le numéro de l'équation correspondant de l'annexe est précisé entre parenthèses).

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{k_{Os^{III}(OH)}^s \sqrt{\frac{[H^+]}{K_{a_{Os^{IV}(OH)}}}}} + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \sqrt{[Z][HZ^+]}}{\sqrt{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}}$$

équation III-6
(eq.A IV-33)

L'équation III-6 a permis de décrire les valeurs expérimentales obtenues et leur variation (trait bleu sur la Figure III-4) sachant que $K_{as,A}^{Os^{III}} = 6 \text{ M}^{-1}$ d'après la simulation de la variation des potentiels standards apparents en fonction de la concentration en anion A^- .

Ainsi, en considérant un nouveau chemin réactionnel en plus de ceux déterminés dans la partie II.C, l'évolution de la constante de vitesse standard apparente et du potentiel standard apparent en fonction de la concentration en anion provenant de l'électrolyte support a pu être décrite. L'anion composant le sel de fond, bien que n'ayant aucun caractère acido-basique, peut s'associer avec le substrat par interaction électrostatique. Cette interaction dépend fortement de la nature de l'anion. Plus le substrat est fortement associé à l'anion provenant de l'électrolyte support, plus le transfert $1e^-, 1H^+$ via le chemin concerté est défavorable. En effet, dans ce cas, l'association entre la base et l'acide du tampon et le substrat nécessaire au mécanisme concerté ne peuvent avoir lieu ; un mécanisme séquentiel est alors à envisager impliquant une cinétique électronique plus faible que dans le cas d'un CPET. Cette partie a donc permis de mettre en lumière la nécessité d'un contrôle minutieux de l'environnement afin que ce dernier ne modifie pas la nature mécanistique du transfert $1e^-, 1H^+$.

III.C. Influence de la concentration de l'accepteur et du donneur de proton

La dépendance de la constante de vitesse standard apparente pour un mécanisme concerté vis-à-vis de la concentration en espèce tampon a été établie dans le chapitre I. Cette dépendance a été étudiée pour les deux couples rédox du complexe d'osmium $[Os(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ dans la partie II.C.4. L'étude de l'influence de la concentration du tampon du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ va permettre de mettre en lumière l'effet de cette dernière sur le chemin réactionnel emprunté par le PCET.

III.C.1. Influence de la concentration des espèces tampon sur le couple Os^{II}/Os^{III}

La cinétique électronique du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ ne présente pas de dépendance vis-à-vis de la concentration en espèce tampon sur une plage usuelle de concentration (entre $0,5$ et $5 \cdot 10^{-3}$ M). Cependant, une dépendance apparaît à concentration élevée (2 M), ce qui nous conduit à envisager une contribution non négligeable du mécanisme concerté dans ces conditions.

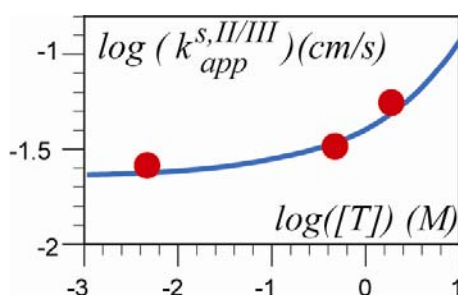


Figure III-6 : Constante de vitesse standard apparente du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$, $k_{app}^{s,II/III}$, en fonction de la concentration totale ([T]) en tampon CH_3COOH/CH_3COO^- (pH 4,8), en présence de Na_2SO_4 .

Grâce à la relation que nous avons établi dans la partie I.B.4.c décrivant la cinétique du mécanisme concerté appliqué au couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ (équation III-7), les résultats expérimentaux obtenus en fonction de la concentration totale en espèces tampon sont décrits de façon satisfaisante (Figure III-6).

$$k_{app}^s = \frac{k_{Os^{II}(H_2O)}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{Os^{II}(H_2O)}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{Os^{III}(H_2O)}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{Os^{III}(OH)}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{II}(H_2O)}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{III}(H_2O)}}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{Os^{II},CPET}^s \left(K_{as}^{Os^{II}} K_{as}^{Os^{III}}\right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{Ka_{Os^{II}(H_2O)}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{III}(H_2O)}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

équation III-7

Il a été montré qu'à de faibles concentrations de tampon, le mécanisme emprunté par le PCET est séquentiel. Cependant, lorsque la concentration de tampon est grande, le mécanisme concerté devient une voie compétitive. Illustrons par une série de simulations, cet effet de concentration jouant sur la nature du chemin mécanistique du transfert $1e^-, 1H^+$. L'évolution de la constante de vitesse standard apparente globale ainsi que ses différents termes sont tracés sur la Figure III-7 en fonction de différentes concentrations totales de tampon, pour un

écart de constante d'acidité donné et pour des valeurs de constantes de vitesse intrinsèques fixées.

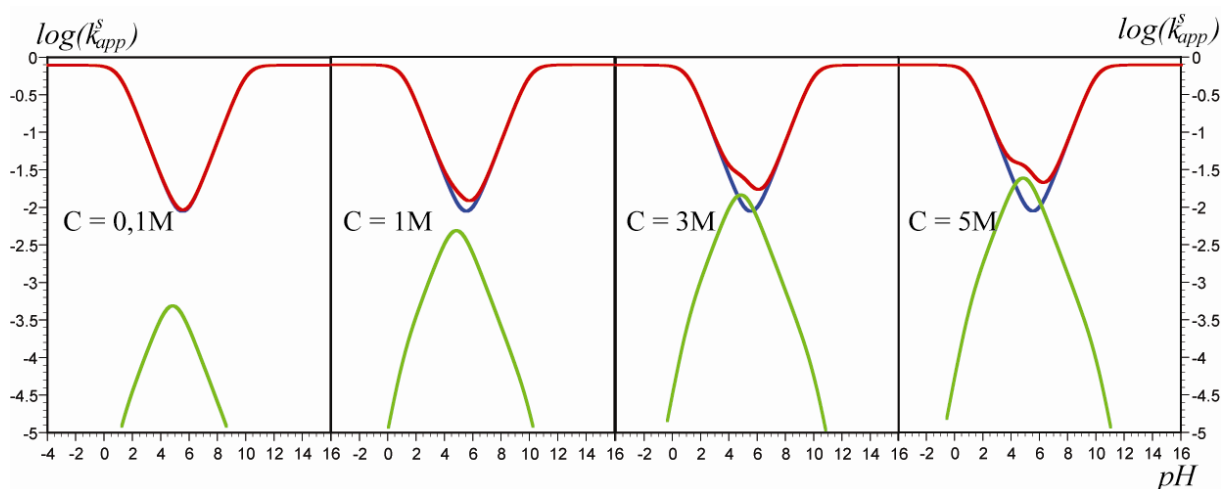


Figure III-7 : Constante de vitesse standard apparente en fonction de la concentration totale de tampon.
 (trait rouge) : k_{app}^s , (trait bleu) : $k_{app}^{s,seq}$, (trait vert) : $k_{app}^{s,CPET}$.

La Figure III-7 montre lorsque la concentration du tampon augmente, la contribution de chemin CPET devient de plus en plus importante jusqu'au point de devenir prépondérante dans le région de pH proche du pKa de l'espèce tampon. Le passage par un mécanisme concerté implique une constante de vitesse standard apparente plus grande que celle obtenue seulement à partir du mécanisme séquentiel. Enfin, notons que les observations effectuées sur cette série de simulations sont totalement en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$.

III.C.2. Influence de la concentration des espèces tampons sur le couple Os^{III}/Os^{IV}

Lorsque le PCET suit un mécanisme concerté dans des conditions usuelles de concentration de tampon, l'augmentation logarithmique de cette dernière implique théoriquement une augmentation linéaire de la constante de vitesse standard apparente (cf. équation II-14). Cependant, nous avons remarqué pour le couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ une dépendance certes linéaire vis-à-vis du logarithme de la concentration en espèce tampon (Figure III-8 (b)) mais avec une pente différente de celle prévue par la théorie (cf. partie II.C.4.b). De plus, le potentiel standard apparent varie lui aussi en fonction de la concentration en espèce tampon (Figure III-8 (a)).

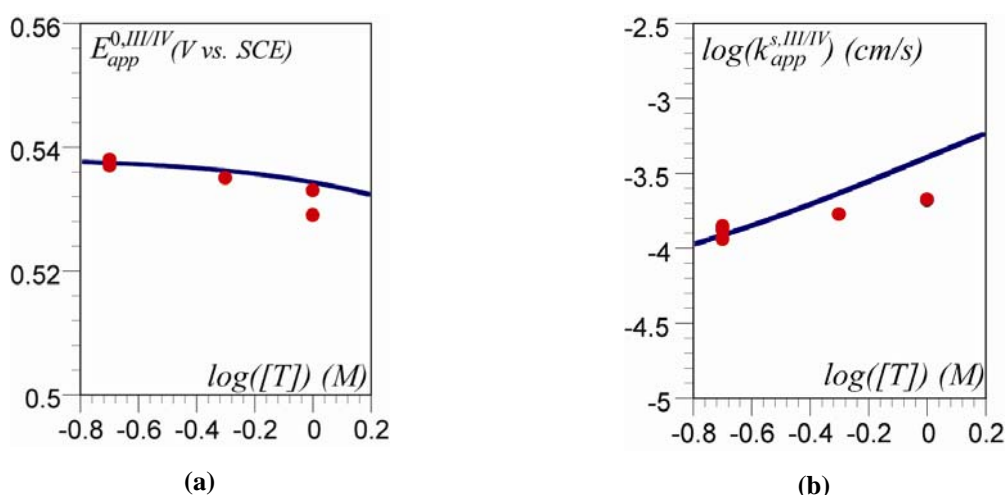


Figure III-8 : Potentiel standard apparent $E_{app}^{0,III/IV}$ (a) et constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,III/IV}$ (b) de $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($C = 0,08\text{mM}$) en fonction de la concentration totale en espèce tampon citrate ($[T]$) en présence de KNO_3 ($0,5 \text{ M}$) à $\text{pH } 5$

Afin d'expliquer la **variation du potentiel standard apparent** en fonction de la concentration totale en espèce tampon, décrivons la thermodynamique du système. Il est possible d'exprimer le potentiel standard apparent du système $E_{app}^{0,III/IV}$ en fonction du potentiel standard du chemin CPET $E_{app}^{0,CPET}$ et de la concentration totale en espèce tampon $[T]$ (le détail des calculs est présenté dans l'annexe IV ; le numéro de l'équation correspondant de l'annexe est précisé entre parenthèses).

Il est important de noter que cette dernière équation est établie en prenant compte de l'association possible entre le substrat et l'anion du sel de fond (Figure III-5)

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{K_{aZ}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{2K_{as,Z}^{Os^{IV}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{aZ}} \right)} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[T]}{2} + \frac{1}{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{aZ}}}} \right)$$

équation III-8
(eq.A IV-17)

Grâce à l'équation III-8, la variation expérimentale du potentiel standard en fonction de la concentration en espèces tampons a pu être décrite convenablement connaissant les valeurs de

$$K_{as,A}^{Os^{III}} = 6 \text{ M}^{-1} \text{ et } E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \right) = 0,54\text{V vs SCE déterminées dans la partie III.B.}$$

Un seul paramètre a été ajusté pour que la simulation concorde avec les résultats expérimentaux : $K_{as,Z}^{Os^{IV}} = 1 \text{ M}^{-1}$.

Afin d'expliquer la **variation de la constante de vitesse standard apparente** en fonction de la concentration totale en espèces tampons, décrivons la cinétique du système. Sachant que le courant mesuré est la somme des courants de chaque chemin, l'expression de la constante de vitesse standard apparente $k_{app}^{s,III/IV}$ en fonction des constantes de vitesse standard relatives aux différents chemins réactionnels possibles et de la concentration totale en espèce tampon $[T]$ est établie (équation III-9) (le détail des calculs est présenté dans l'annexe IV ; le numéro de l'équation correspondant de l'annexe est précisé entre parenthèses).

$$\log \left(k_{app}^{s,III/IV} \right) = \log \left(\frac{k_{Os^{III}(OH)}^s \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}}}}{\sqrt{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} \sqrt{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}}} \right) + \log \left(\frac{1 + \frac{k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} \times \frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} [T]}{2}}{k_{Os^{III}(OH)}^s \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}}}}}{\sqrt{\frac{1}{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} + \frac{[T]}{2}}}} \right)$$

équation III-9
(eq.A IV-35)

La description, par l' équation III-9, de la variation expérimentale de la constante de vitesse standard apparente en fonction de la concentration totale en espèces tampon permet d'estimer, à l'aide des grandeurs déterminées précédemment ($K_{as,A}^{Os^{III}}$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}}$), à $pH = 5,4$, la valeur des termes suivants :

$$k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \times \frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{Ka_Z}{[H^+]}}} = 2.10^{-3} \text{ cm/s} \text{ et } k_{Os^{III}(OH)}^s \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}}} = 10^{-4,2} \text{ cm/s.}$$

Les constantes $K_{as,Z}^{Os^{III}}$ et $k_{Os^{III},CPET}^s$ peuvent être déterminées en reportant les grandeurs précédemment estimées dans les expressions établies pour l'étude de la variation de la concentration de sel de fond (cf. partie III.B). Les valeurs ainsi obtenues sont $K_{as,Z}^{Os^{III}} = 0,1 \text{ M}^{-1}$ et $k_{Os^{III},CPET}^s = 5,2.10^{-3} \text{ cm/s}$.

Dans cette partie III.C, nous avons démontré, d'une part, que la concentration en espèces tampon est capable d'influencer le mécanisme du PCET. D'autre part, l'étude approfondie de la variation de la constante de vitesse standard apparente et du potentiel standard apparent en fonction de la concentration en tampon (et de la concentration en anion de l'électrolyte support, cf. partie III.B) nous a permis d'estimer une grande partie des constantes cinétiques et thermodynamiques du PCET relatives au couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ empruntant un mécanisme concerté.

III.D. Influence de la proximité de l'accepteur et du donneur de proton

Puisque la concentration molaire des espèces tampons peut influencer le mécanisme du PCET, il est légitime de se demander si la proximité spatiale de l'espèce tampon peut également influencer le type de chemin emprunté par le PCET. La comparaison de nos résultats relatifs au couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ à ceux obtenus par l'étude d'un système extrêmement proche du notre, le complexe $[Os^{III}(bpy)_2(4\text{-amino-py})(H_2O)]^{2+}$ permet de répondre à cette interrogation. Ce dernier complexe, élaboré et étudié par l'équipe du Pr. Finklea, possède un ligand pyridine fonctionnalisé par un thiol *via* une fonction amide, permettant son greffage sur une surface d'or.^{3,4}

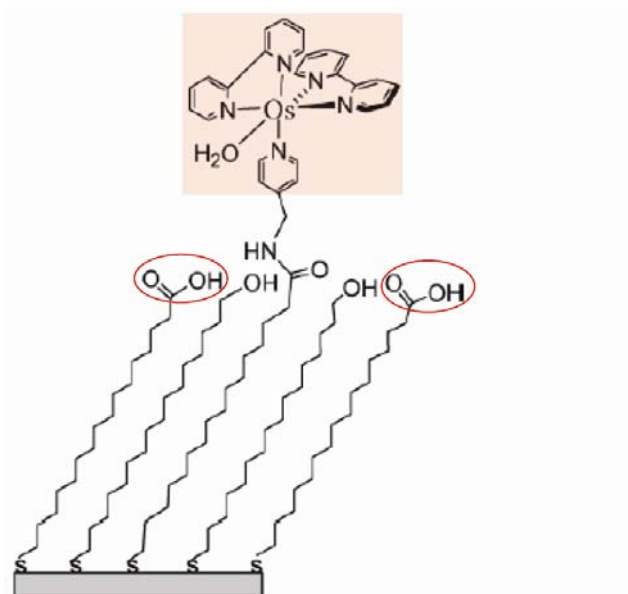


Figure III-9 : Complexe $[Os^{II/III}(bpy)_2(4\text{-amino-py})(H_2O)]^{2+}$ attaché par un thiol à une surface d'or.⁴

Le complexe attaché est similaire à celui que nous avons étudié. Il présente un diagramme de Pourbaix comparable à celui que nous avons obtenu dans le cas du complexe en libre diffusion. L'étude cinétique du transfert électronique du système attaché présente une variation de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH de faible amplitude et un effet cinétique isotopique marqué pour un pH supérieur à 4 (Figure III-10).

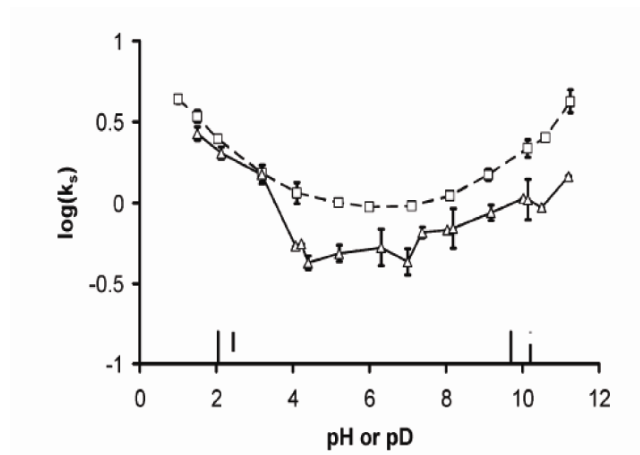


Figure III-10 : Constante de vitesse standard apparente du système attaché en fonction du pH .⁴

A la vue de ces résultats, les auteurs de l'étude ont proposé que le PCET du couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ du système attaché soit concerté. Ainsi le mécanisme de transfert $1e^-$, $1H^+$ pour le système attaché serait différent de celui obtenu pour un système en libre diffusion dans des conditions expérimentales similaires. Il a été proposé que le chemin concerté ait lieu par association avec une molécule d'eau ou un anion hydroxyde, ces derniers

jouant le rôle de molécule acceptrice de proton.⁴ Est-il légitime de conclure à un mécanisme concerté à l'eau ? Quelles pourraient être les raisons de ce changement de mécanisme entre les deux systèmes ?

Afin de confirmer ou d'infirmer la possibilité d'un chemin mécanistique concerté assisté par l'association du substrat avec l'eau et l'ion hydroxyde, des simulations ont été effectuées en prenant en compte l'ensemble des chemins possibles (Figure III-11).^{5, 6}

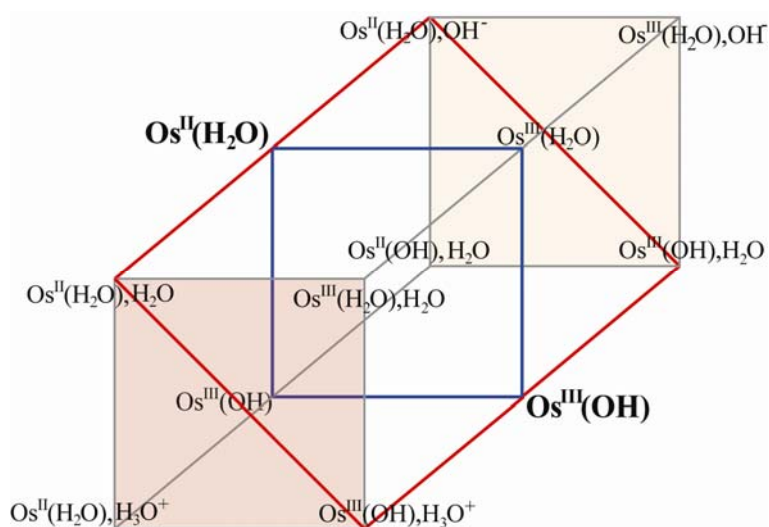


Figure III-11

La constante de vitesse standard apparente correspondant au système est composée de quatre contributions : quatre constantes de vitesse standard apparentes caractérisant le chemin EPT, PET (tous deux représentés par les chemins bleus sur la Figure III-11 et encadrés en bleu dans l'équation III-10), CPET associé au couple acido-basique $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et CPET associé au couple acido-basique $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (tous deux représentés par les chemins rouge sur la Figure III-11 et encadrés en rouge dans l'équation III-10).^{5, 6}

$$k_{app}^{s,II/III} = \frac{k_{Os^{II}}^s(H_2O)}{\sqrt{1 + \frac{[H^+]}{K_{Os^{III}}(H_2O)}} \sqrt{1 + \frac{[H^+]}{K_{Os^{II}}(H_2O)}} + \frac{k_{Os^{III}}^s(OH)}{\sqrt{1 + \frac{K_{Os^{III}}(H_2O)}{[H^+]}} \sqrt{1 + \frac{K_{Os^{II}}(H_2O)}{[H^+]}}} + \frac{k_{Os^{II},CPET}^s \sqrt{K_{as,H_3O^+}^{Os^{III}} K_{as,H_2O}^{Os^{II}}} \sqrt{[H_3O^+]}}{\sqrt{1 + \frac{[H^+]}{K_{Os^{III}}(H_2O)}} \sqrt{1 + \frac{K_{Os^{II}}(H_2O)}{[H^+]}}} + \frac{k_{Os^{II},CPET}^s \sqrt{K_{as,H_2O}^{Os^{III}} K_{as,OH^-}^{Os^{II}}} \sqrt{[OH^-]}}{\sqrt{1 + \frac{[H^+]}{K_{Os^{III}}(H_2O)}} \sqrt{1 + \frac{K_{Os^{II}}(H_2O)}{[H^+]}}}$$

équation III-10

La variation expérimentale de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH est comparée à celle attendue pour un mécanisme uniquement séquentiel (tracée en bleu sur la Figure III-12) et à celle attendue pour un mécanisme concerté associé aux espèces aqueuses (tracée en rouge sur la Figure III-12). Afin de donner le maximum de chance aux contributions des termes relatifs au mécanisme concerté, les constantes de vitesses standard apparentes relatives aux mécanismes concertés ont été calculées en posant que

$$k_{Os^{II},CPET}^s \sqrt{K_{as,H_3O^+}^{Os^{III}} K_{as,H_2O}^{Os^{II}}} \approx k_{Os^{II},CPET}^s \sqrt{K_{as,H_2O}^{Os^{III}} K_{as,OH^-}^{Os^{II}}} \approx k_{Os^{II}}^s(H_2O) \approx k_{Os^{III}}^s(OH)$$

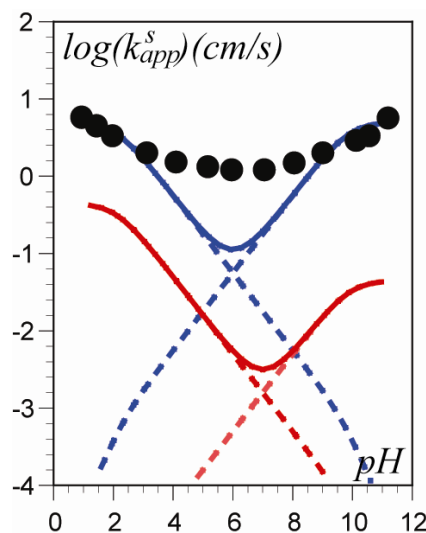


Figure III-12 : Constante de vitesse standard apparente en fonction du pH .

(●) : points expérimentaux, (—) : mécanisme séquentiel, (—) : mécanisme concerté avec H_2O et OH^- jouant le rôle de base.

Il semble évident à la vue de la Figure III-12, que le mécanisme concerté « à l'eau » ne décrit pas la tendance expérimentale obtenue. Si l'eau ne peut pas être considérée comme un donneur/accepteur efficace de proton, quelle espèce peut endosser se rôle ? Dans cette

optique, il est important de noter que le complexe attaché est dilué à la surface de l'électrode par des thiols possédant des terminaisons alcool et acide carboxylique (cf. Figure III-9). Aux pH supérieurs au pKa du couple acido-basique acide carboxylique/carboxylate ($4 < pKa < 5$), le complexe est donc encadré par des fonctions carboxylates pouvant jouer le rôle d'accepteur de proton. L'apparition d'un effet cinétique isotopique à partir de pH 4 nous permet alors d'avancer l'hypothèse que le mécanisme du PCET du système attaché est concerté *via* une association avec les fonctions carboxylates présentes à proximité du complexe. Dans ce cas, la constante de vitesse standard apparente peut s'exprimer sous la forme de l'équation III-11.

$$k_{app}^{s,II/III} = \frac{k_{Os^{II}}^s(H_2O)}{\sqrt{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{III}}(H_2O)}} \sqrt{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{II}}(H_2O)}}} + \frac{k_{Os^{III}}^s(OH)}{\sqrt{1 + \frac{Ka_{Os^{III}}(H_2O)}{[H^+]}} \sqrt{1 + \frac{Ka_{Os^{II}}(H_2O)}{[H^+]}}} + \frac{k_{Os^{II},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{II}}} \sqrt{[Z][ZH^+]}}{\sqrt{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{III}}(H_2O)}} \sqrt{1 + \frac{Ka_{Os^{II}}(H_2O)}{[H^+]}}}$$

équation III-11

Afin de décrire les résultats expérimentaux convenablement, l'homoconjugaison du couple acido-basique a été prise en compte. La concentration des deux espèces du tampon s'exprime alors en fonction de la constante d'homoconjugaison K_{HC} et de la concentration totale en tampon $[T]$ de la manière suivante :

$$\frac{[Z]}{[T]} = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}\right)^2 + 4[T]K_{HC} \frac{[H^+]}{Ka_Z}} - \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}\right)}{2K_{HC} \frac{[Z][H^+]}{[T] Ka_Z}}, \quad \frac{[ZH^+]}{[T]} = \frac{[Z][H^+]}{[T] Ka_Z} \quad \text{équation III-12}$$

La simulation ainsi obtenue décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux du système attaché (Figure III-13).

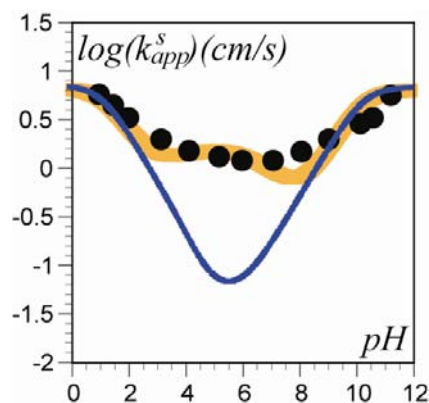


Figure III-13 : Constante de vitesse standard apparente en fonction du pH .
 (●) : points expérimentaux, (—) : mécanisme séquentiel, (—) : mécanisme concerté avec association avec la fonction carboxylate.

Cette analyse illustre bien l'idée selon laquelle la présence d'une base acceptrice de proton à proximité du complexe influence la nature du mécanisme du PCET. Lorsque la base acceptrice de proton est proche du complexe et du ligand donneur de proton (système « pré-organisé »), le mécanisme CPET est favorisé. Ce phénomène est similaire à une augmentation de la concentration du tampon.

III.E. Conclusion

L'étude des deux systèmes redox du complexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ a permis d'identifier trois paramètres influençant la nature du mécanisme de transfert $1e^-, 1\text{H}^+$: (i) l'écart des pK_a du complexe, (ii) la présence d'anions provenant de l'électrolyte support et (iii) la concentration des espèces basiques présentes dans le milieu. De plus, la comparaison de nos résultats obtenus pour le couple $\text{Os}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})/\text{Os}^{\text{III}}(\text{OH})$ à ceux obtenus pour un complexe similaire, $[\text{Os}(\text{bpy})_2(4\text{-amino-py})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, attaché à la surface d'une électrode et entouré de groupements accepteurs de proton disponibles et proches, a mis en lumière l'influence sur la nature du PCET de la proximité d'une base acceptrice de proton. Ces résultats sont résumés dans la Figure III-14. Les paramètres ainsi déterminés ont pour but d'assister l'élaboration d'un complexe performant.

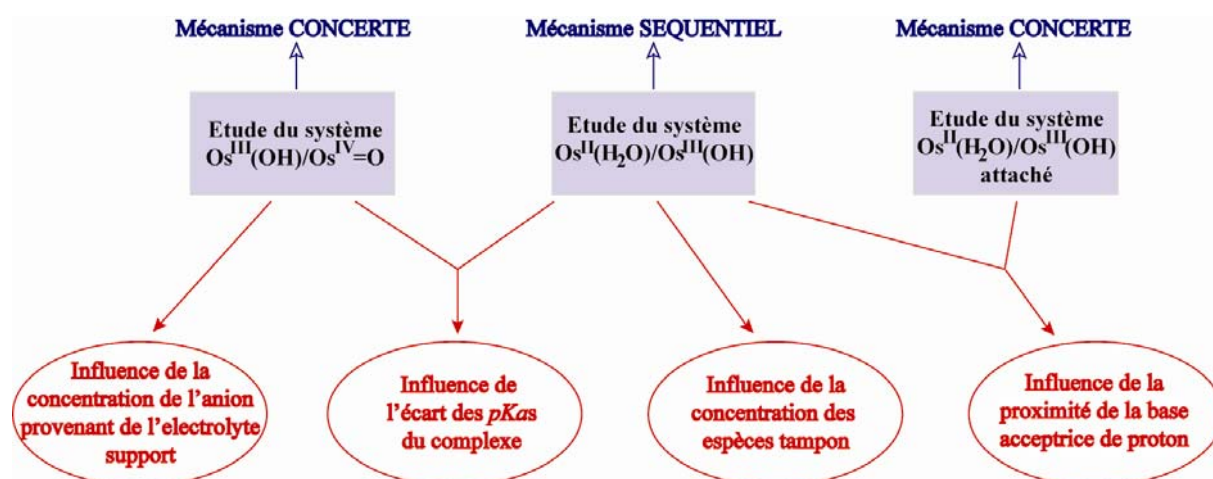


Figure III-14

La performance d'un complexe est singularisée par le choix du métal et des ligands. L'ajustement du potentiel standard apparent du complexe, dans la plage de potentiel défini par la nature du métal, est contrôlé par la nature des ligands. La position de la vague d'oxydation/réduction quant à elle ne dépend pas uniquement du potentiel standard mais aussi de la cinétique apparente du transfert électronique. Ainsi, le potentiel standard du complexe catalyseur mais aussi la cinétique avec laquelle il s'oxyde/se réduit sont des critères fondamentaux de performance en vue d'une catalyse redox homogène significative. Plus le transfert $1e^-, 1\text{H}^+$ nécessaire à la génération d'une espèce catalytique est rapide, moins il est

coûteux en énergie et plus le rendement de la catalyse est bon. Notre attention durant ce travail de thèse a été orienté vers la détermination des paramètres permettant que le PCET impliqué par le complexe susceptible de jouer le rôle de catalyseur soit concerté. En effet, un mécanisme CPET épargne un coût énergétique supplémentaire par l'absence d'intermédiaire réactionnel. Les paramètres identifiés par les différentes études effectuées permettent de proposer une stratégie pour l'élaboration de complexe faisant intervenir un transfert $1e^-, 1H^+$ concerté. Ainsi, le complexe « idéal », à même de présenter un mécanisme CPET (i) possède un écart de ses constantes d'acidité important, (ii) possède une base géographiquement proche, la base étant soit en grande concentration dans le milieu ou soit partie intégrante du ligand (iii) doit être dans un environnement ne présentant pas d'anion pouvant s'associer plus fortement avec le complexe que la base. Enfin, pour que le complexe présente un transfert électronique rapide, il doit posséder des constantes de vitesse intrinsèques élevées. La valeur de ces dernières étant inversement proportionnelle à l'énergie de réorganisation du complexe, des ligands assez rigides permettront d'accéder à des constantes de vitesse intrinsèques élevées.

Ainsi le choix des ligands est crucial vis-à-vis des exigences mécanistiques et de potentiel. De plus, les ligands doivent être aussi adaptés afin de répondre positivement aux critères de solubilité et de stabilité chimique dans le milieu ciblé. Enfin, puisque l'environnement peut grandement influencer le mécanisme, une attention particulière devra être accordée à ce dernier.

1. Artero V. and Bouvry O.,
Chimie inorganique expérimentale
Ed. Hermann, 2004,
2. Meyer T.J., Huynh M.H.V. and Thorp H.H.,
The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II
Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 5284-5304
3. Haddox R.M. and Finklea H.O.,
Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold
J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 1694-1700
4. Madhiri N. and Finklea H.O.,
Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode
Langmuir, 2006, 22, 10643-10651
5. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, 2009, 10, Supporting Information
6. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, 2009, 10, 191-198

Chapitre IV.

Etude d'un complexe de manganèse biomimétique de la SOD

CHAPITRE IV. ETUDE D'UN COMPLEXE DE MANGANESE BIOMIMETIQUE DE LA SOD	111
IV.A. ETAT DE L'ART	114
IV.B. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU COMPLEXE EN MILIEU AQUEUX.....	116
IV.B.1. Etude de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ par voltamétrie cyclique à basse vitesse de balayage.....	116
IV.B.2. Etude de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH inférieurs à 6	118
IV.B.3. Etude cinétique de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH compris entre 6 et 10	123
IV.B.3.a. Etude cinétique en fonction du pH	124
IV.B.3.b. Etude de l'effet cinétique isotopique.....	128
IV.B.3.c. Etude de l'effet de la concentration du tampon	128
IV.B.4. Etude de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH supérieurs à 10.....	130
IV.B.4.a. Réaction de déprotonation du ligand azoté consécutive au PCET	131
IV.B.4.b. Réaction de dimérisation consécutive au PCET.....	135
IV.C. CONCLUSION	138

Le manganèse, troisième métal de transition le plus abondant sur la terre, est un matériau disponible et peu coûteux.¹ Il présente onze degrés d'oxydation allant de -III ($[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{3-}$) à +VII (MnO_4^-). Ainsi sa forte concentration dans l'écorce terrestre, sa capacité à changer de degré d'oxydation et son faible coût en font un métal de choix pour l'élaboration de systèmes catalytiques biologiques et artificiels. Cependant, le manganèse, sous ses différents degrés d'oxydation, présente une chimie impliquant des synthèses de complexes inorganiques ainsi que des études spectroscopiques et électrochimiques délicates.²

Le photosystème II et la superoxyde dismutase sont deux métalloprotéines « célèbres » à base de manganèse. Devant les enjeux énergétiques³ et thérapeutiques⁴ que peuvent impliquer la synthèse de systèmes artificiels mimant leur processus, de nombreuses recherches s'orientent vers la synthèse de complexe à manganèse, l'étude de leur réactivité. Leurs comportements électrochimiques sont aussi étudiés car ils présentent la particularité de coupler au transfert d'électron, un transfert de proton.

A ce jour, on trouve dans la littérature présente plusieurs études de complexes de manganèse impliquant un transfert d'électron couplé au transfert de proton.⁵⁻¹⁹ Pour certains d'entre eux, la cinétique du PCET a été étudiée succinctement, suggérant une possible concertation entre le transfert d'électron et le transfert de proton.^{10, 11} Cependant, nous n'avons noté la présence d'aucune étude mécanistique détaillée de la nature du PCET. L'originalité du travail fondamental présenté dans ce chapitre réside dans l'étude cinétique d'un complexe de manganèse en milieu aqueux et en fonction du *pH*.

Pour étudier la nature du couplage entre transfert d'électron et transfert de proton, nous avons sélectionné un complexe de manganèse comportant un ligand aquo. Le complexe $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{N}-(2\text{-hydroxybenzyl})-\text{N},\text{N}\text{-bis}[2-(\text{N}\text{-méthylimidazolyl})\text{methyl}]\text{ethane-1,2 diamine})] (\text{PF}_6)_2$, plus simplement appelé $[(\text{L})\text{MnMn}(\text{L})](\text{PF}_6)_2$, a été identifié comme étant un complexe de manganèse présentant une vague réversible en milieu aqueux et susceptible de présenter un transfert $1e^-$, 1H^+ .²⁰ Ce complexe a été synthétisé par l'équipe du Pr Policar. C'est un complexe inspiré de la structure de la SOD naturelle : le ligand comporte une fonction phénol qui mime le carboxylate monodente et deux méthylimidazoles mimant les chaînes latérales des histidines (*cf.* Figure I-9 et Figure IV-1).²⁰ Par effet chélate, ce ligand polydente est à même d'assurer une stabilité satisfaisante du complexe vis-à-vis de la dissociation.²¹

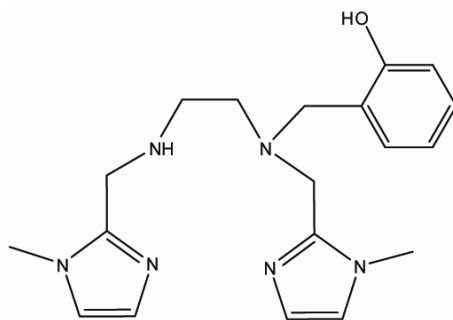


Figure IV-1 : Ligand (N-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis[2-(N-methylimidazolyl)methyl]ethane-1,2-diamine).²⁰

Le complexe est mononucléaire en milieu aqueux²⁰ et une étude électrochimique préliminaire a révélé un transfert $1e^-, 1H^+$. Nous avons alors tenté, non sans difficultés, de déterminer le mécanisme suivi par ce PCET.

IV.A. Etat de l'art

Le complexe $[(L)MnMn(L)](PF_6)_2$ a été étudié dans différents solvants.²⁰ Dans un premier temps, une étude dans l'acétonitrile (ACN) a permis de montrer, par structure aux rayons X d'un monocristal et par mesure RPE, que le complexe possède une structure dinucléaire. La structure cristallographique indique de plus que le complexe possède une géométrie octaédrique distordue et que les centres métalliques sont reliés entre eux par deux ponts phénolato (Figure IV-2).²⁰

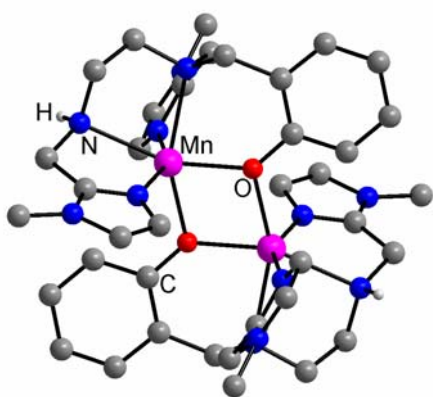


Figure IV-2 : Structure cristallographique de $[(L)MnMn(L)](PF_6)_2$ ²⁰

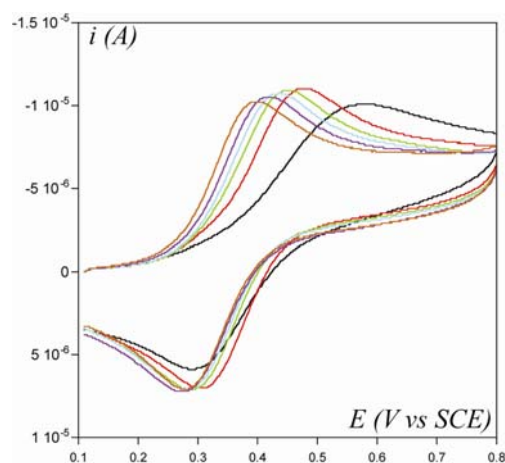


Figure IV-3 : Voltamétrie cyclique de $[(L)MnMn(L)](PF_6)_2$ ($C = 1\text{mM}$) dans l'ACN en fonction de différent pourcentage d'eau ajouté (0 % à 10 %).²² (tétrabutylammoniumperchlorate 0,1 M, $\nu = 0,1\text{ V/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$).²²

Le voltammogramme obtenu dans l'ACN montre une vague possédant un écart de potentiel de pic important (Figure IV-3). Lorsque des petites quantités d'eau sont ajoutées, l'écart des potentiels de pic diminue et le potentiel standard devient de plus en plus négatif (Figure IV-3).²² Une stabilisation de l'évolution de la vague apparaît lorsque 10% d'eau sont ajoutés. Cette évolution est en accord avec un équilibre rapide entre la forme dinucléaire et mononucléaire du complexe, cette dernière étant favorisée en milieu aqueux. Il est probable que la forme mononucléaire porte une molécule d'eau dans sa sphère de coordination. Cette hypothèse est en accord avec le décalage du potentiel standard observé en fonction de la quantité d'eau introduite dans le milieu. En effet, le ligand aquo ayant un pouvoir donneur plus important que le phénolate coordonné aux deux ions Mn^{2+} , le complexe mononucléaire sous la forme oxydée est plus stabilisé que le dinucléaire, impliquant un abaissement du potentiel standard. La structure mononucléaire en milieu aqueux a été confirmée par mesure RPE.²⁰ Malheureusement, aucun cristal n'a été obtenu en milieu aqueux, ce qui aurait permis de confirmer l'hypothèse d'un ligand aquo en sixième position dans la sphère de coordination. Le complexe en solution aqueuse sera noté par la suite $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$.

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe dans l'eau nécessite au préalable une dissolution dans quelques gouttes de DMSO (en général, le pourcentage en volume de DMSO dans la solution de mesure sera de 8%). Son étude en milieu tamponné PIPES (espèces tampon non coordinantes) présente une vague monoélectronique réversible possédant un potentiel standard apparent égal à 0,2V vs SCE à pH 7 compris dans la fenêtre de potentiel visée pour une catalyse possible de la dismutation de l'espèce radicalaire $O_2^{\bullet-}$ (cf. paragraphe I.A.2.b.).^{20, 22}

Le complexe mononucléaire $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ montre une activité SOD ou autrement dit, une réactivité vis-à-vis de l'espèce $O_2^{\bullet-}$.²⁰ L'activité SOD a été étudiée via le test de McCord-Fridovich, test reposant sur la compétition entre deux réactions, celle du superoxyde avec un marqueur (ferricytichrome c) et celle du superoxyde avec le complexe mime. La constante de vitesse catalytique apparente obtenue pour $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ est une des plus grandes annoncées dans la littérature ($k_{McCF} = (7.0 \pm 0.3) \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$).²⁰

IV.B. Étude du comportement du complexe en milieu aqueux

Comme il a été mentionné dans la partie précédente, le complexe sous forme solide possède une structure dinucléaire, lorsqu'il est dissout dans l'eau à l'aide d'une petite fraction de DMSO, il présente une structure mononucléaire. Nous avons étudié ce composé par voltamétrie cyclique dans l'eau en milieu tamponné. Les tampons utilisés sont pour une grande partie des tampons dits « biologiques » (tampon MES $pK_a = 6,1$; tampon HEPES $pK_a = 7,5$; tampon TABS $pK_a = 8,4$; leurs formules détaillées sont données dans le paragraphe B.1 de la partie expérimentale) et le tampon borate ($pK_a = 9,2$). De plus, toutes les mesures ont été effectuées sous argon car le complexe n'est pas stable chimiquement en présence d'oxygène à pH basique.

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en fonction du pH permet d'identifier trois comportements différents dans trois plages de pH différentes : (i) lorsque le pH est compris entre 6 et 10 (ii) lorsque le pH est inférieur à 6, et enfin (iii) lorsque le pH est supérieur à 10. L'étude du PCET de ce complexe mononucléaire de manganèse, en milieu aqueux est en soi un travail singulier. La méthodologie mise en place via l'étude du complexe « modèle » d'osmium pour une étude cinétique et mécanistique précise a été testée sur le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Mais nous verrons que le comportement électrochimique du complexe de manganèse est loin d'être un cas d'école et que l'analyse des résultats expérimentaux est rendue plus complexe encore par le caractère labile du manganèse.

IV.B.1. Etude de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ par voltamétrie cyclique à basse vitesse de balayage

L'étude par voltamétrie cyclique du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en fonction du pH présente, pour un pH compris entre 6 et 10, une vague monoélectronique et réversible (Figure IV-4). Ce comportement est en accord avec la littérature.^{20, 22} De plus, le caractère monoélectronique de la vague a été confirmé par comparaison entre la valeur expérimentale du coefficient de diffusion obtenu dans l'hypothèse d'une vague monoélectronique rapide et une valeur extraite de la littérature pour un complexe de taille similaire, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.²³

Le potentiel standard apparent se déplace avec le pH avec une pente de 0,057 V/décade (Figure IV-5). Ce comportement est caractéristique d'un transfert $1e^-$, $1H^+$, attribué au couple $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$.

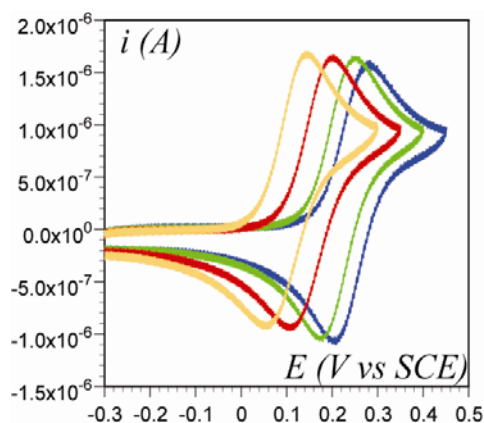


Figure IV-4 : Voltammogramme de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ $C = 0,8$ mM, milieu tamponné (mélange MES, HEPES, TABS à 0,1M), $v = 0,2$ V/s, électrode de carbone vitreux (\varnothing 1mm), sous flux d'argon, $T = 25^\circ C$.
 pH 6,5 (bleu), pH 7 (vert), pH 8,1 (rouge), pH 9,1 (orange)

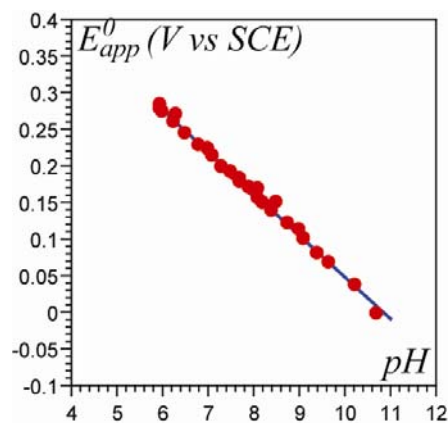


Figure IV-5 : Diagramme potentiel-pH obtenu pour $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ (tampon MES, HEPES et TABS (0,1M respectivement), $T = 25^\circ C$).

Le système peut être décrit par le schéma carré suivant :

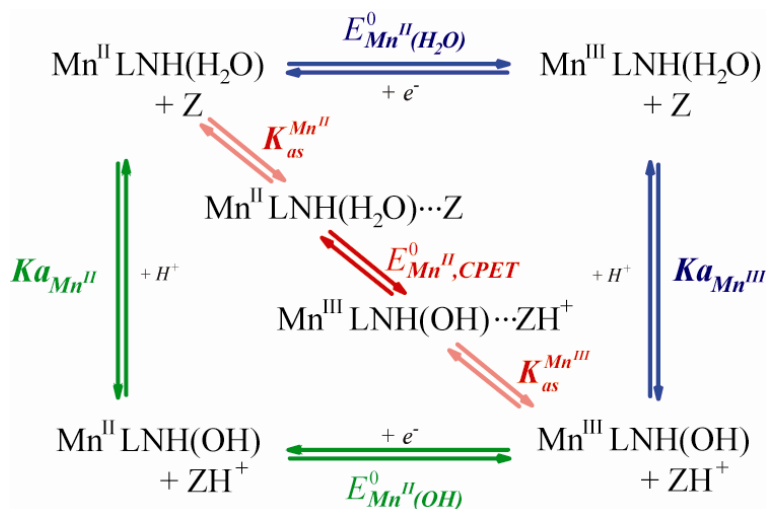


Figure IV-6 : Schéma carré pour le couple $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$

En théorie, la variation du potentiel standard apparent est borné par les deux constantes d'acidité des couples $Mn^{III}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$ en milieu acide ($pKa_{Mn^{III}}$) d'une part et $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{II}LNH(OH)$ en milieu basique ($pKa_{Mn^{II}}$) d'autre part (cf. partie I.B.1), mesurables sur le diagramme potentiel-pH. Cependant, ces valeurs ne sont pas directement accessibles par le diagramme de Pourbaix. En effet le complexe $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ ne

présente pas un comportement attendu pour un simple transfert $1e^-$, $1H^+$ réversibles à des pH inférieurs à 6 et supérieurs à 10. Dans ces conditions, il est impossible de mesurer un potentiel apparent relatif au PCET. Néanmoins l'étude de ces comportements électrochimiques particuliers a été faite afin de mieux comprendre la réactivité du complexe et d'accéder aux valeurs des constantes d'acidité $pK_{a_{Mn^{III}}}$ et $pK_{a_{Mn^{II}}}$. L'analyse des comportements électrochimiques à des pH inférieurs à 6 et supérieurs à 10 est détaillée dans les parties IV.B.2 et IV.B.4.

IV.B.2. Etude de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH inférieurs à 6

Pour des pH s inférieurs à 6, la vague d'oxydation se déplace toujours avec le pH et disparaît progressivement en prenant la forme d'un plateau (Figure IV-7). A pH 4,5, le voltamogramme ne présente plus aucune vague dans la fenêtre de potentiel sondée.

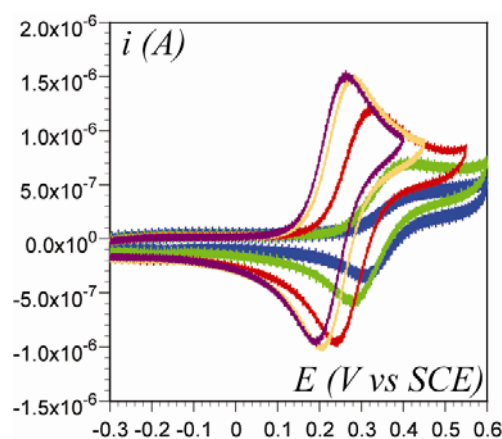


Figure IV-7 : Voltamogramme de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$
 $C = 0,8$ mM, milieu tamponné (mélange MES, HEPES, TABS à $0,1M$), $v = 0,2$ V/s,
électrode de carbone vitreux (\varnothing 1mm), sous flux d'argon, $T = 25^\circ C$.
 pH 5,1 (bleu), pH 5,4 (vert), pH 6 (rouge), pH 6,5 (orange), pH 6,8 (violet).

La disparition progressive de la vague peut être attribuée à une déligandation partielle du complexe via la protonation du ligand phénolate (représenté en vert sur la Figure IV-8).

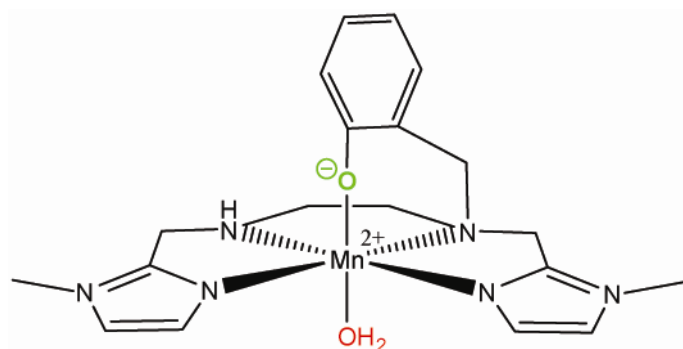


Figure IV-8

La protonation du ligand phénolate est en effet envisageable car l'abaissement de la constante d'acidité de la fonction phénol par la stabilisation de la forme phénolate *via* la liaison avec le métal n'est probablement pas suffisante pour rendre la protonation inefficace à de tels *pH*. La déligandation partielle du complexe peut alors conduire à un complexe beaucoup plus difficile à oxyder, ce qui expliquerait l'absence de signal dans la fenêtre de potentiel sondé aux *pH* inférieurs à 4,5.

Cette hypothèse d'une déligandation partielle via la protonation du ligand phénolate est renforcée par l'observation d'une modification du spectre UV-vis du complexe lorsque le milieu est acidifié (Figure IV-9).

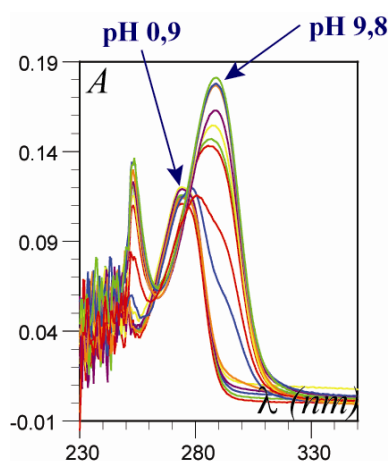
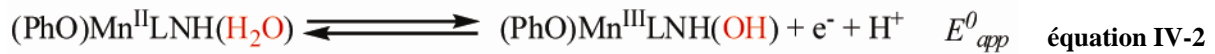


Figure IV-9 : Spectre UV-vis de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ M) en milieu aqueux (trajet optique = 1cm) $pH = 0,9, 1,5, 2,1, 3,1, 4, 4,9, 5,3, 5,8, 6,3, 7,3, 6,1, 7,5, 8,1, 8,9, 9,8$.

Lorsque le *pH* devient de plus en plus acide, les deux bandes caractéristiques du complexe, à 250 nm et 288 nm disparaissent au profit d'une autre à 274 nm, signe d'un changement interne au complexe. Les bandes à 274 nm et 288 nm ont été identifiées comme bandes caractéristiques de la fonction phénol et phénolate, par comparaison avec les spectres UV - Vis obtenus pour le phénol et le phénolate libres en solution.

L'allure des voltamogrammes suggère un mécanisme CE (étape chimique suivie d'une étape électrochimique) pouvant s'écrire selon les équations suivantes.



E_{app}^0 est le potentiel standard apparent du couple $\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})/\text{Mn}^{\text{III}}\text{LNH}(\text{OH})$ donné par le diagramme de Pourbaix (en supposant que la constante d'acidité $pK_{a_{III}}$ est inférieur ou égale à 5). Le transfert électronique ainsi que le transfert de proton qui lui est associé sont supposés rapides. La réaction électrochimique décrite par l'équation IV-2 est contrôlée uniquement par la diffusion des espèces à l'électrode.

Un tel mécanisme CE est caractérisé par deux paramètres : un paramètre cinétique adimensionnel λ et la constante d'équilibre K de la réaction chimique.²⁴ Le paramètre cinétique adimensionnel λ représente la compétition entre la réaction chimique et la diffusion, s'exprime en fonction de la constante de vitesse de protonation, k_{+1} , et de la constante de vitesse de déprotonation de pseudo premier ordre, k_{-1} (équation IV-3).

$$\lambda = \frac{RT}{F} \frac{k_{-1} + k_{+1} [H^+]}{v} \quad \text{équation IV-3}$$

La constante d'équilibre K est donnée par l'équation IV-4:²⁴

$$K = \frac{k_{-1}}{k_{+1} [H^+]} = \frac{K_{a_{\text{PhOH}/\text{PhO}^-}}}{[H^+]} \quad \text{équation IV-4}$$

Le diagramme de zone représentant l'évolution de l'allure du voltamogramme en fonction de la constante d'équilibre K et du paramètre cinétique adimensionnel λ est représenté sur Figure IV-10.

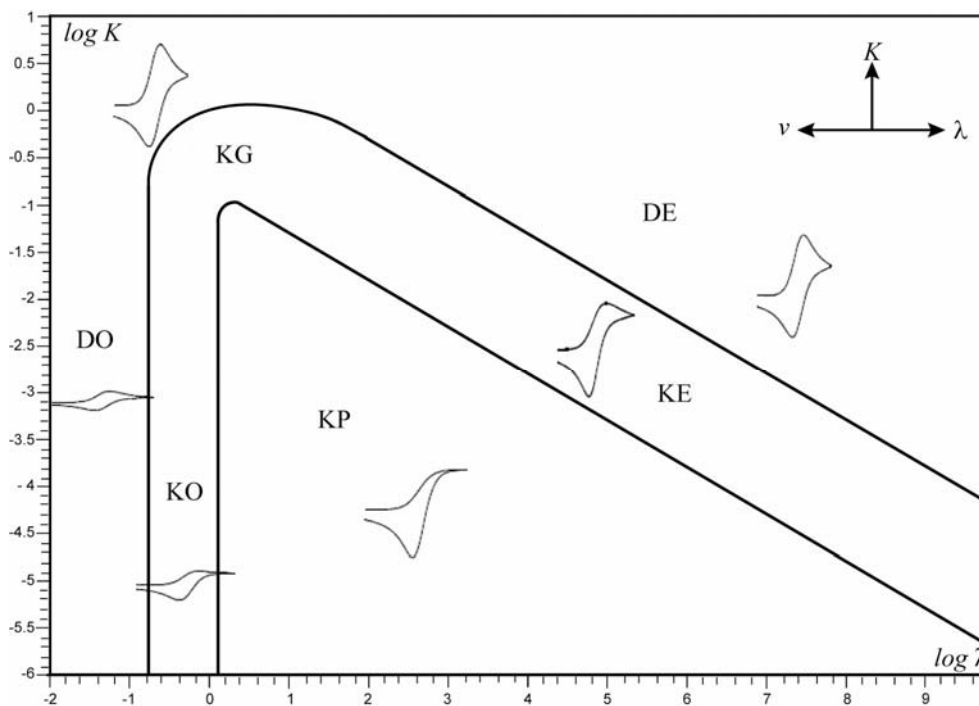


Figure IV-10 : Diagramme de zone pour un mécanisme CE.²⁴

Les différentes allures possibles que peut prendre le voltamogramme sont représentées dans les différentes zones. Pour de faibles valeurs du paramètre cinétique adimensionnel, le système est dans la zone de diffusion ordinaire (DO). Dans ce cas, la réaction chimique est défavorable et conduit à une vague de voltamétrie cyclique réversible dont l'intensité est représentative de la quantité d'espèce oxydable à l'équilibre lequel peut être considéré comme « figé ». A l'inverse, la zone de diffusion extraordinaire (DE) est la zone dans laquelle la réaction chimique est en permanence à l'équilibre ; l'équilibre est mobile (comme le sont par exemple les mécanismes PET présentés dans le chapitre I et II). Dans ce cas, le voltamogramme possède une allure réversible et un potentiel standard centré sur la

valeur $E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K}{1+K}\right)$ (avec E^0 , potentiel standard de la réaction électrochimique).

La zone KP est, quand à elle, caractérisée par une étape chimique irréversible, conduisant à une vague de voltamétrie possédant la forme d'un plateau. Le passage de la zone DO à la zone DE lorsque le paramètre cinétique adimensionnel augmente (déplacement horizontal sur la figure IV-20) s'effectue en traversant la zone KO, KP et KE.

Dans la gamme de pH dans laquelle le mécanisme CE a lieu, la constante d'équilibre K est inférieure à 1 (en effet, comme le montre le diagramme de zone représenté sur la Figure IV-10, pour des valeurs de la constante d'équilibre supérieures aucune manifestation cinétique

de l'équilibre n'a lieu). En conséquence $k_{+l}[H^+] > k_{-l}$ et $\lambda \approx \frac{RT}{F} \frac{k_{+l}[H^+]}{v}$. En écrivant que la constante de vitesse de protonation est égale à constante de diffusion en solution, i.e. $k_{+l} = 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{L}^{-1}$ et connaissant la vitesse de balayage, la valeur de λ peut alors être calculée.

Lorsque le pH diminue, la cinétique du système passe de la zone DE à la zone KE puis KP. Le diagramme de zone (Figure IV-10) montre que la frontière entre les zones DE et KE correspond approximativement à $K\sqrt{\lambda} \approx 1$, soit, compte tenu de ce qui précède,

$$Ka_{PhOH/PhO^-} \sqrt{\frac{RT}{F} \frac{k_{+l}}{v[H^+]}} \approx 1.$$

Les données expérimentales indiquent que le passage des zones DE à KE correspond, pour une vitesse de balayage de 0.2 V/s, à un pH d'environ 6 ce qui permet d'estimer $Ka_{PhOH/PhO^-} \approx 10^{7.5}$. On en déduit alors $k_{-l} = 316 \text{ s}^{-1}$. Il est alors possible de simuler les données expérimentales, grâce au logiciel Digisim.²⁵ L'accord n'est pas parfait et pourrait peut-être être amélioré en prenant en compte la lenteur du transfert électronique

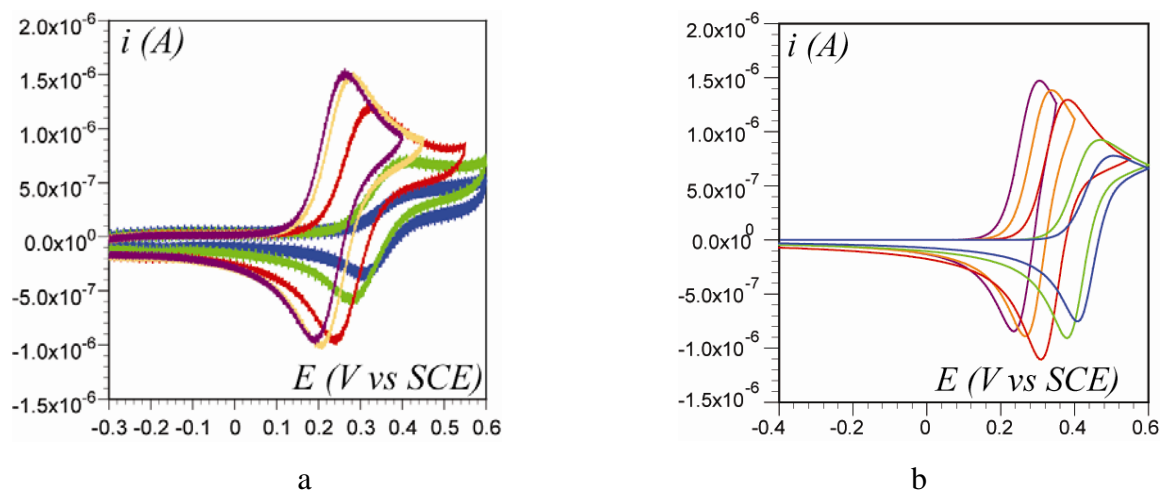


Figure IV-11 : (a) Voltammogramme de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. $C = 0,8 \text{ mM}$, milieu tamponné (mélange MES, HEPES, TABS à 0,1 M), $v = 0,2 \text{ V/s}$, électrode de carbone vitreux ($\text{Ø} 1 \text{ mm}$), sous flux d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$. (b) Simulation obtenue (voire texte pour les paramètres) $pH 5,1$ (bleu), $pH 5,4$ (vert), $pH 6$ (rouge), $pH 6,5$ (orange), $pH 6,8$ (violet)

Le comportement présenté par le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en milieu acide met en lumière la faiblesse de la liaison entre le ligand phénolate et l'ion Mn^{2+} . En vue de possibles

applications thérapeutiques, cette non-stabilité à pH acide est à prendre en compte, soit en visant une méthode d'insertion du complexe par une voie évitant tout milieu acide, soit en renforçant le caractère donneur du groupement phénolate, en greffant par exemple un groupement donneur en position para tel que NH_2 , soit encore en remplaçant le ligand phénolate par un ligand plus fort. Le ligand carboxylato vient tout de suite à l'esprit, par mimétisme du carboxylate monodente du résidu glutamine du système naturel. Cependant des complexes de manganèse II ligandés par un macrocycle azoté dérivé contenant un carboxylate présentent une structure dinucléaire dans l'eau.^{26, 27}

Nous avons donc réussi à expliquer le comportement électrochimique de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ à des pH inférieurs à 6. L'étude n'a pas permis d'avoir accès à la valeur de la constante d'acidité $pKa_{Mn^{III}}$ mais, d'après l'allure des voltamogrammes, celle-ci est inférieure à 5. La nature du ligand aquo permet de supposer qu'elle est supérieure à 0. En effet, la constante d'acidité du couple acido-basique H_3O^+/H_2O libre en solution est égale à 0, or lorsque la molécule d'eau est ligandée à Mn^{2+} , la forme aquo est stabilisée ce qui implique l'augmentation de la constante d'acidité. Ainsi, la constante d'acidité $pKa_{Mn^{III}}$ est comprise entre 0 et 5. Regardons maintenant s'il est possible de déterminer la nature du mécanisme emprunté par le PCET du couple $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$ aux pH supérieurs à 6.

IV.B.3. Etude cinétique de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH compris entre 6 et 10

Comme il a été montré dans la partie IV.B.1, le couple $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$ implique un transfert $1e^-$, $1H^+$ dans la gamme de pH compris entre 6 et 10. Ce couple est caractérisé par les constantes d'acidité $pKa_{Mn^{II}}$ et $pKa_{Mn^{III}}$, et les potentiels standard $E^0_{Mn^{II}(H_2O)}$ et $E^0_{Mn^{II}(OH)}$. Malheureusement, ces grandeurs caractéristiques ne sont pas accessibles par l'expérience. Nous avons tenté malgré tout de déterminer le mécanisme suivi par le PCET du couple en question.

Nous nous plaçons dans un cadre identique à celui considéré pour l'étude du complexe d'osmium. En d'autres termes, considérons que, quel que soit le chemin réactionnel, le

transfert électronique est la seule étape cinétiquement déterminante. La cinétique de la réaction globale impliquant le couple redox $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$ peut alors être caractérisée par une constante de vitesse standard apparente, $k_{app}^{s,Mn}$. Cette dernière peut être exprimée en fonction des constantes cinétiques relatives aux différents chemins possibles (cf. chapitre I).

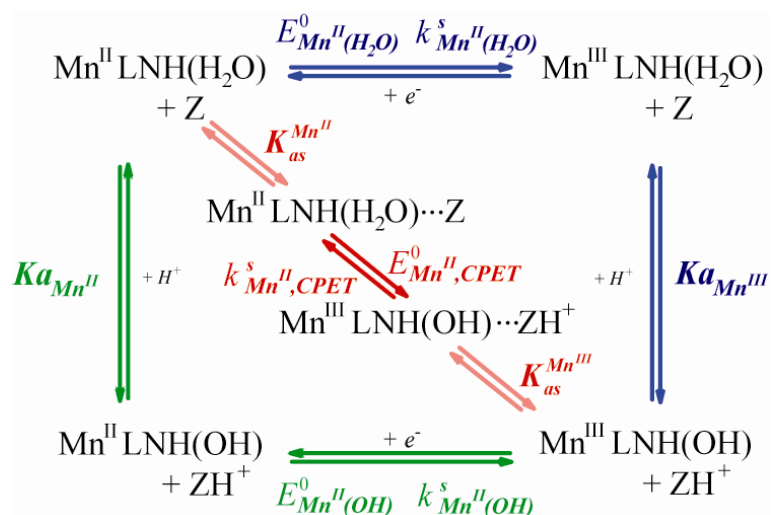


Figure IV-12 : Schéma carré pour le couple $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$

Nous avons tenté d'obtenir des informations cinétiques *via* les trois critères déterminés dans la partie I.B.4.c: l'allure de la variation de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH , la présence d'un effet cinétique isotopique et d'un effet cinétique de la concentration du tampon.

IV.B.3.a. Etude cinétique en fonction du pH

Pour différents pH , nous avons fait varier la vitesse de balayage afin de déterminer la constante de vitesse standard apparente de la réaction globale (cf. chapitre II). Les voltammogrammes obtenus dans un mélange de plusieurs tampons biologiques (MES, HEPES et TABS 0,1 M chacun) sont présentés sur la Figure IV-13.

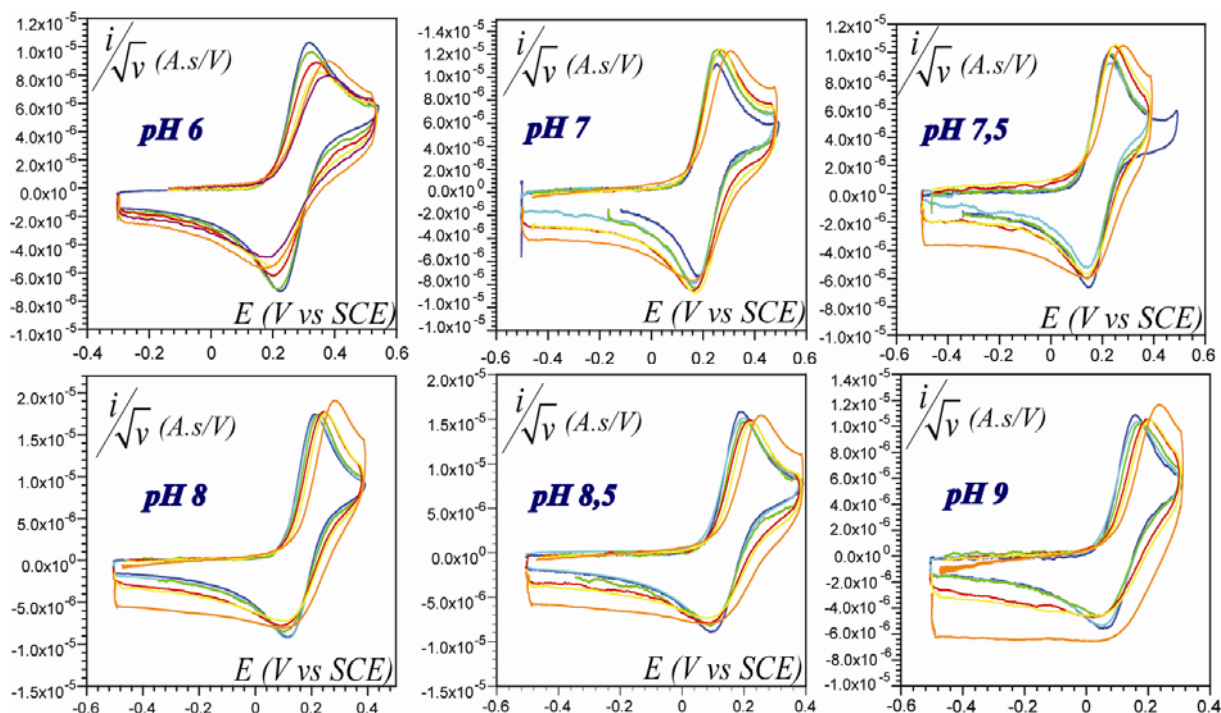


Figure IV-13 : Voltammogrammes de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (signal filtré numériquement) en milieu tampon (mélange MES, HEPES et TABS 0,1 M), électrode de carbone vitreux (Ø 1mm), sous flux d'argon, $T = 25^\circ\text{C}$.

(bleu foncé) : 0,2 V/s, (bleu clair) : 0,5 V/s, (vert) : 1 V/s, (rouge) : 5 V/s
(jaune) : 10 V/s, (violet) : 20 V/s, (orange) : 50 V/s

L'augmentation de la vitesse de balayage s'accompagne d'un écartement des potentiels de pic. Les valeurs des potentiels de pic sont représentées sur la Figure IV-14. Notons que l'écartement des vagues d'oxydation et de réduction n'est pas symétrique. Nous attribuons ce phénomène à une inhibition partielle de la surface de l'électrode. En effet l'électrode doit être systématiquement repolée avant chaque voltammogramme.

Grâce aux voltammogrammes ci-dessus nous avons reporté les potentiels de pic expérimentaux en fonction de la vitesse de balayage afin de les confronter aux abaques théoriques correspondant à un mécanisme cinétiquement limité par le transfert d'électron (Figure IV-14).

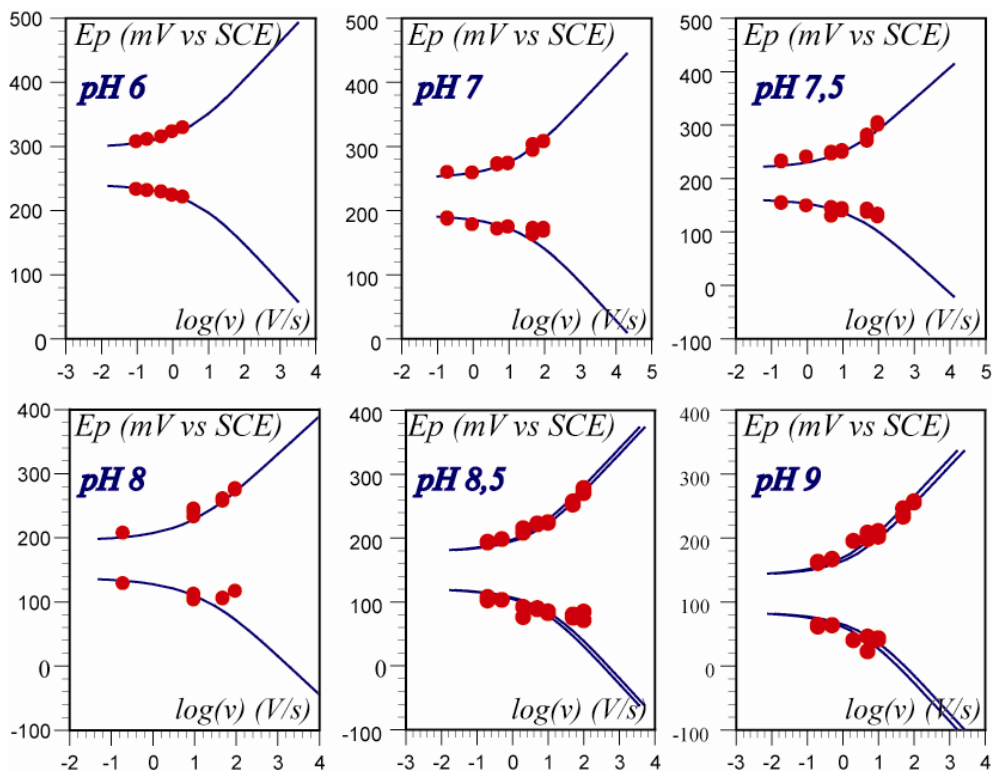


Figure IV-14 : Potentiels de pic de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ à différents pH (tampon mélange MES, HEPES TABS 0,1 M chacun, $T = 25^\circ\text{C}$). (point rouge) : points expérimentaux, (trait bleu) : points théoriques.

Si nous faisons abstraction de la mauvaise concordance des potentiels de pic cathodique avec l'abaque théorique, une constante de vitesse standard apparente peut être déterminée uniquement à partir des potentiels de pic anodiques. Dans ce cas, il est possible de déterminer l'évolution de la constante de vitesse standard apparente en fonction du pH (Figure IV-15).

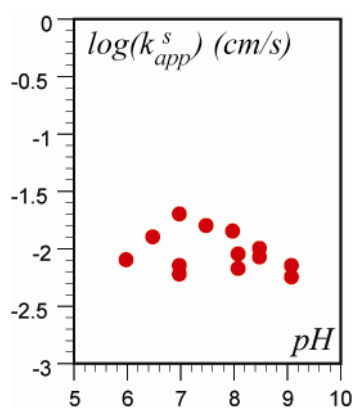


Figure IV-15 : Constante de vitesse standard apparente de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (tampon mélange MES, HEPES et TABS 0,1 M) en fonction du pH .

La variation de la constante de vitesse standard apparente ainsi obtenue est faible en fonction du pH . Ce type de variation ne semble pas en accord avec la variation attendue pour un mécanisme séquentiel (variation prenant la forme d'un « v », cf. figure I.17 du chapitre I).

Nous considérons que, comme dans le cas de l'étude du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$, le chemin CPET contribue au mécanisme global. Afin d'analyser les résultats dans ce cadre, nous faisons l'hypothèse qu'à pH 6 le chemin suivi est EPT, tandis qu'à pH 9, le chemin PET est emprunté. Ceci permet de représenter la contribution des chemins séquentiels à la constante de vitesse standard apparente (Figure IV-16)

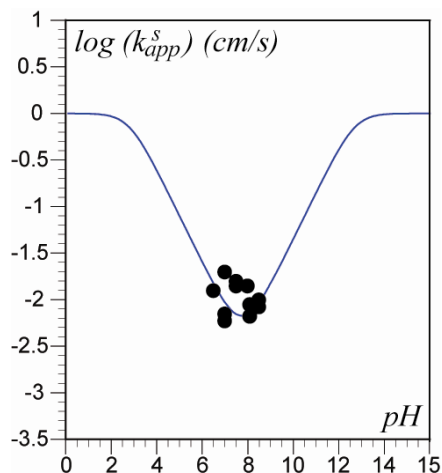


Figure IV-16 : Constante de vitesse standard apparente en fonction du pH .
(point noir) : points expérimentaux, (trait bleu) : mécanisme séquentiel

Dans ce cas, la plage de pH expérimentale comprise entre ces deux pH extrêmes correspond alors aux cas où les contributions des chemins EPT et PET sont du même ordre de grandeur (la diminution de la contribution de chemin EPT en fonction du pH compensant l'augmentation de la contribution du chemin PET). Les points expérimentaux peuvent être décrits par un mécanisme séquentiel en posant que les constantes de vitesses standard sont égales à 1 cm/s. Les constantes d'acidité correspondant aux couples $Mn^{II}LNH(H_2O)/Mn^{II}LNH(OH)$ et $Mn^{III}LNH(H_2O)/Mn^{III}LNH(OH)$ peuvent alors être déduites et sont respectivement égales à 12,7 et 2,8. La valeur des constantes de vitesse standard ainsi posée est en accord avec celle déterminée pour le couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$. Les valeurs des constantes d'acidité posées sont de même en accord avec les hypothèses effectuées dans la partie IV.B.4 concernant $pK_{a_{Mn^{II}}}$ et dans la partie IV.B.2 concernant $pK_{a_{Mn^{III}}}$

On peut noter une dispersion des résultats expérimentaux due à une grande sensibilité des mesures vis-à-vis de l'état de surface de l'électrode de carbone vitreux (Figure IV-15). Une telle sensibilité a déjà été observée lors de l'étude du composé d'osmium (cf. partie II.B.1) et par d'autres groupes lors de l'étude de composés de manganèse^{10, 11, 28} et ruthénium²⁹ en milieu aqueux.

En dépit de cette dispersion, nous avons entrepris des mesures d'effet cinétique isotopique et d'effet de concentration de tampon.

IV.B.3.b. Etude de l'effet cinétique isotopique

L'étude de l'effet cinétique isotopique a été entreprise à pH 7,5. En milieu tampon deutéré, les voltamogrammes sont similaires à ceux obtenus en milieu aqueux, conduisant à une évolution des potentiels de pic en fonction de la vitesse de balayages proches (Figure IV-17). Il semble qu'il n'y ait pas d'effet cinétique isotopique directement mesurable. Cependant, le fait que nous n'ayons pas accès aux constantes d'acidité rend cette étude délicate. Dans la mesure où les valeurs des pKa dans l'eau lourde et dans l'eau légère ne sont pas identiques (cf. équation II-11), cette différence peut alors compenser l'effet cinétique isotopique sur la constante de vitesse standard du CPET (cf. équation I-33).

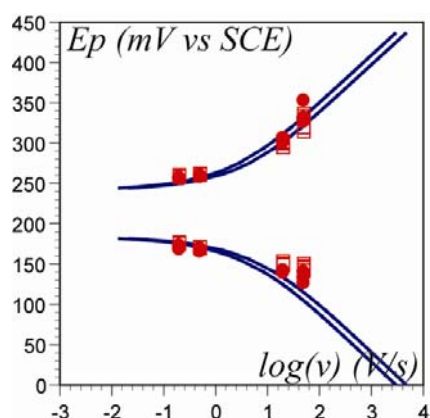


Figure IV-17 : Potentiels de pic de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$, tampon HEPES (0,1 M), $T = 25^\circ C$.

(rond rouge) : milieu aqueux (tampon MES, HEPES, TABS 0,1 M), (carré rouge) : milieu deutéré (tampon HEPES 0,1 M)

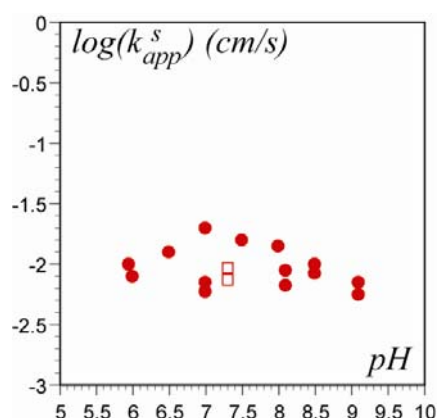


Figure IV-18 : Constante de vitesse standard apparente de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$.

L'hypothèse, effectuées dans la partie IV.B.3.a, de la contribution d'un mécanisme concerté ne peut donc pas être écarté par ces expériences. Pour aller plus loin dans l'interprétation, nous allons étudier l'effet de la concentration sur la vague d'oxydation.

IV.B.3.c. Etude de l'effet de la concentration du tampon

L'étude de l'effet de la concentration du tampon sur la cinétique globale de la réaction a été effectuée pour différentes concentrations de tampon HEPES (1 M, 0,1 M et 0,01 M) à pH 7,5.

Les potentiels de pics ainsi obtenus sont reportés sur les graphiques ci-dessous (Figure IV-19).

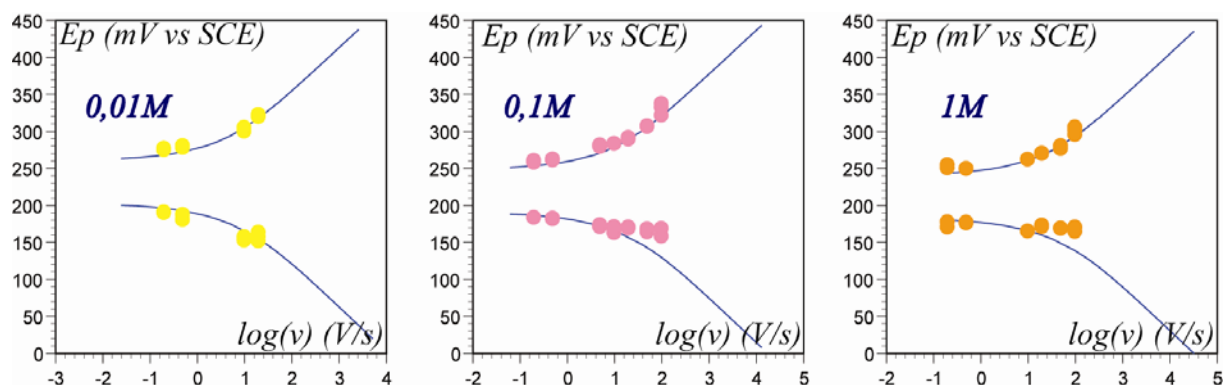


Figure IV-19 : Potentiels de pic de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (tampon HEPES à $\text{pH } 7,5$).
(jaune) : $[\text{T}] = 0,01 \text{ M}$, (rose) : $[\text{T}] = 0,1 \text{ M}$, (orange) : $[\text{T}] = 1 \text{ M}$

Comme pour les résultats obtenus à différents pH dans un milieu composé de plusieurs couples tampon (Figure IV-14), les potentiels de pics cathodique ne sont pas décrits de façon convenable par une abaque construite pour un système cinétiquement limité par le transfert d'électron. En faisant abstraction de ce dernier point, la constante de vitesse standard apparente a été déterminée pour chaque concentration de tampon (Figure IV-20).

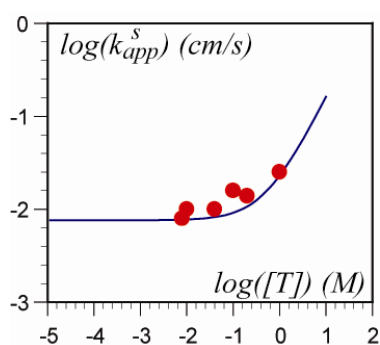


Figure IV-20 : Constante de vitesse standard apparente de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ en fonction de la concentration total en espèces tampon HEPES à $\text{pH } 7,5$.

Nous remarquons une augmentation de la constante de vitesse standard apparente en fonction de la concentration du tampon. La variation observée suggère que le mécanisme concerté devient une voie compétitive avec l'augmentation de la concentration en tampon. Les points expérimentaux ont pu alors être décrits de façon satisfaisante grâce à l'équation II-14 en posant que la constante de vitesse standard correspondant au chemin concerté $k_{\text{Mn}^{\text{II}},\text{CPET}}^{s,as}$ est égale à $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$.

Cette dernière grandeur peut alors être utilisée pour décrire les points expérimentaux obtenus en fonction du pH en prenant en compte la concentration de toutes les espèces présentes en solution et en posant que $k_{Mn^{II},CPET}^{s,j,as}$ (Figure IV-21).

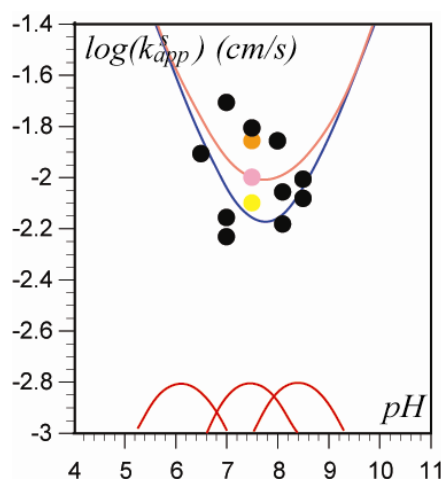
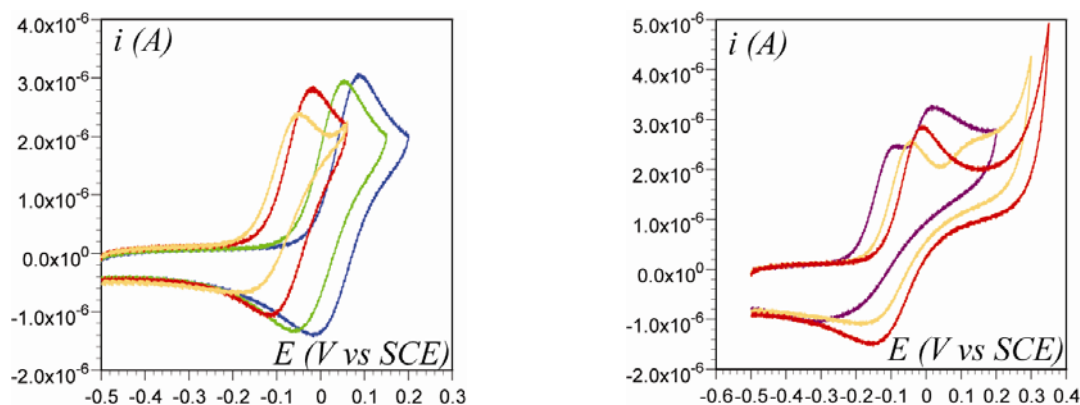


Figure IV-21 : Constante de vitesse standard apparente en fonction du pH . (point noir) : points expérimentaux, (points jaune, rose, orange) : points expérimentaux obtenus en tampon HEPES à 0,01 M, 0,1 M et 1 M, (trait bleu) : mécanisme séquentiel, (trait rose) : mécanisme concerté, (trait rouge) : contributions du tampon MES, HEPES et TABS.

IV.B.4. Etude de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ pour des pH supérieurs à 10

Pour des pH supérieurs à 10, la vague de voltamétrie cyclique de $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ continue à se déplacer avec le pH . Parallèlement, au fur et à mesure que le pH augmente, la vague devient partiellement puis totalement irréversible chimiquement (Figure IV-22 a). De plus, une seconde vague de voltamétrie cyclique apparaît à des potentiels plus élevés que la première lorsque cette dernière devient irréversible (Figure IV-22 b).



a

b

Figure IV-22 : Voltammogramme de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($C = 1,2 \text{ mM}$) en milieu tamponné (borate $0,1 \text{ M}$), $v = 0,2 \text{ V/s}$, électrode de carbone vitreux ($\varnothing 1\text{mm}$), sous flux d'argon, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{pH } 10,2$ (bleu), $\text{pH } 10,8$ (vert), $\text{pH } 11,6$ (rouge), $\text{pH } 11,75$ (orange) et $\text{pH } 12$ (violet).

Enfin, une étude du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage à un pH auquel la vague de voltamétrie cyclique est totalement irréversible ($\text{pH } 12,5$) montre un déplacement de 30 mV par décade du potentiel de pic d'oxydation (Figure IV-23).

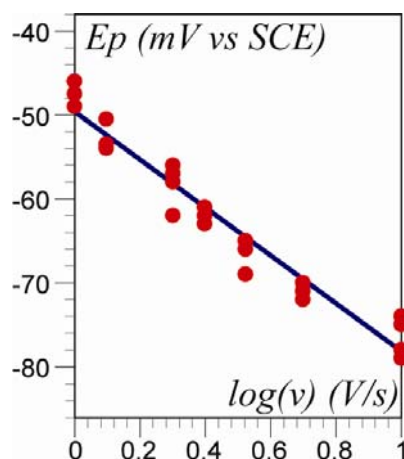


Figure IV-23 : Variation du potentiel de pic de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($C = 1,1 \text{ mM}$) en fonction de la vitesse de balayage (v) à $\text{pH } 12,5$ en tampon phosphate ($0,1 \text{ M}$)

Ces observations indiquent la présence d'une réaction devenant irréversible quand le pH augmente, successive au transfert électronique. Une première hypothèse consiste à envisager la déprotonation du ligand azoté. Une seconde hypothèse consiste à considérer une réaction de dimérisation suivant le PCET.

Il est important de noter que les différents mécanismes envisagés dans cette partie ne sont que des propositions. Le sujet de cette thèse étant l'étude du mécanisme du PCET, nous n'avons pas effectué de grande campagne d'expérience aux pH supérieurs à 9, qui aurait peut-être permis de déterminer avec plus de précision la réactivité électrochimique du complexe. Néanmoins, il nous a paru pertinent de décrire ces différents mécanismes envisagés.

IV.B.4.a. Réaction de déprotonation du ligand azoté consécutive au PCET

Une première hypothèse consiste à envisager la déprotonation du ligand azoté (représenté en bleu sur la Figure IV-24).

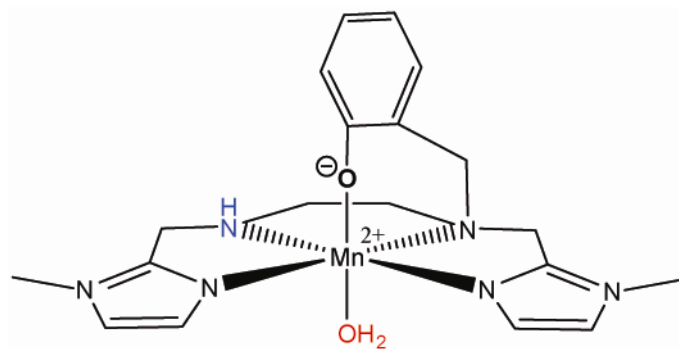
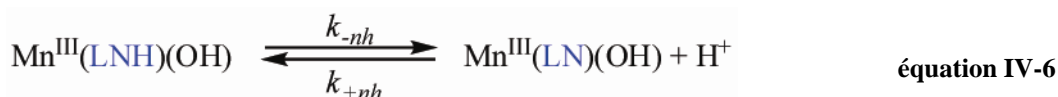


Figure IV-24

Dans ce cas, le mécanisme s'écrit selon les équations chimiques suivantes :



Un tel schéma conduirait, si le transfert de proton était à l'équilibre à une vague réversible correspondant à l'échange d'un électron et deux protons se déplaçant donc au rythme de 118 mV / décade de pH. Ce n'est pas le cas, même si la pente de la variation du potentiel standard apparent avec le pH s'accroît légèrement. Une hypothèse plausible consiste alors à considérer que la déprotonation du ligand azoté LNH n'est pas à l'équilibre, ce qui revient à considérer un mécanisme EC.

Un mécanisme EC est caractérisé par une constante d'équilibre K et un paramètre cinétique adimensionnel λ .³⁰ La constante d'équilibre K , équation IV-6, peut être exprimée comme le rapport des constantes de vitesse de déprotonation (k_{-nh}) et de protonation (k_{+nh}) ainsi qu'en fonction du pH de la solution et de la constante d'acidité du ligand LNH, $pK_{a_{LNH}}$ (équation IV-7)

$$K = \frac{k_{-nh}}{k_{+nh} [\text{H}^+]} = 10^{pH - pK_{a_{LNH}}} \quad \text{équation IV-7}$$

Le paramètre cinétique adimensionnel λ représente la compétition entre la réaction chimique et la diffusion. Il peut s'exprimer en fonction de la constante de vitesse de protonation, k_{+nh} , et la constante de vitesse de déprotonation, k_{-nh} (équation IV-8).

$$\lambda = \frac{RT}{F} \frac{k_{-nh} + k_{+nh} [H^+]}{v} \quad \text{équation IV-8}$$

Un diagramme de zone montrant la compétition entre la diffusion et la réaction chimique en représentant la constante d'équilibre K en fonction du paramètre cinétique adimensionnel λ peut être tracé (Figure IV-25).³⁰ Nous remarquons que lorsque le pH augmente, la constante d'équilibre K augmente et le paramètre cinétique adimensionnel λ diminue, permettant le passage de la zone cinétique DE à la zone KE/KG puis KP (cf. Figure IV-25).

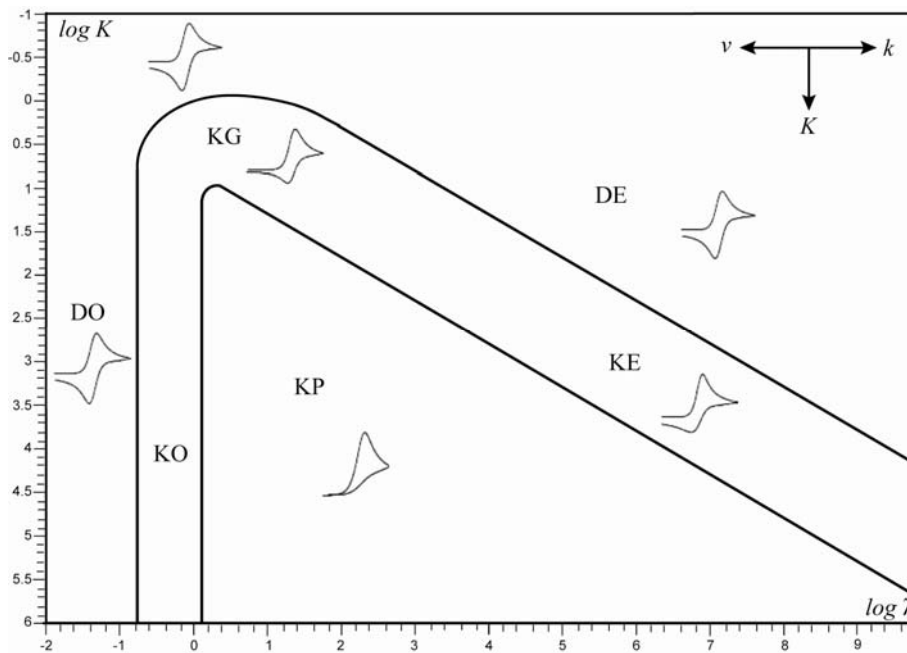


Figure IV-25 : Diagramme des zones cinétiques pour un mécanisme EC.³⁰

Les différentes allures possibles que peut prendre le voltamogramme sont représentées dans les différentes zones. Pour de faibles valeurs du paramètre cinétique adimensionnel, le système est dans la zone de diffusion ordinaire (DO) : la réaction chimique consécutive est plus lente que la diffusion du produit de la réaction électrochimique ; il n'y a alors aucun effet de la réaction chimique sur le voltamogramme. La vague de voltamétrie cyclique de la zone DO présente une allure réversible et un potentiel standard égal à celui de l'étape électrochimique. La zone de diffusion extraordinaire (DE) est la zone dans laquelle la réaction chimique est à l'équilibre (comme par exemple avec les mécanismes EPT présentés dans le chapitre I et II). Dans ce cas, le voltamogramme possède une allure réversible et un potentiel standard centré sur la valeur $E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(1+K)$. La zone DE est atteinte lorsque

$\frac{K}{\sqrt{\lambda}} \gg 1$. La zone KP est, quand à elle, caractérisée par une étape chimique irréversible. La

zone KP est atteinte lorsque $\frac{K}{\sqrt{\lambda}} \ll 1$. Le passage de la zone DO à la zone DE lorsque le paramètre cinétique adimensionnel augmente (déplacement en diagonal sur la figure IV-23) s'effectue en traversant la zone KO, KP puis KE.

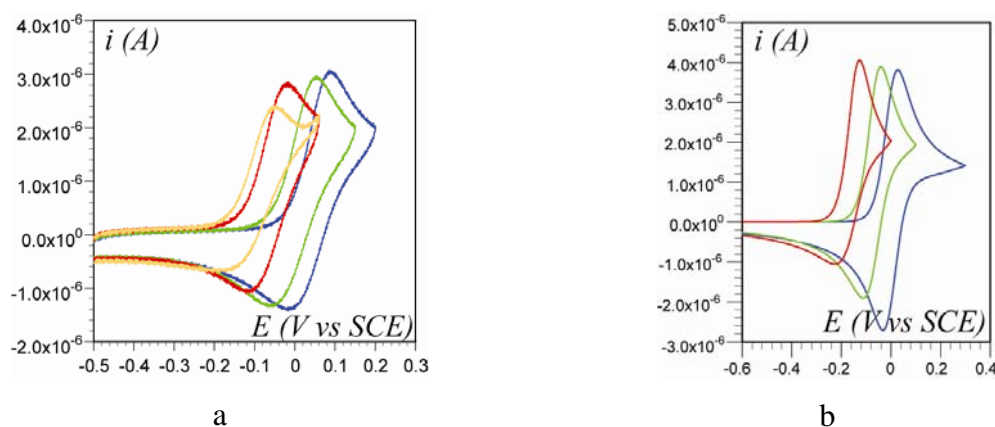
Le passage de la zone KE/KG à la zone KP a lieu expérimentalement dans une gamme restreinte de pH , entre 11 et 12. La constante d'acidité d'une amine secondaire aliphatique (LNH/LN) est, d'après la littérature, supérieure à 14. On en déduit que le couple $Mn^{III}(LNH)(OH)/Mn^{III}(LN)(OH)$ possède une constante d'acidité, pKa_{LNH} élevée. De plus, on observe expérimentalement que la vague d'oxydation du complexe se déplace avec le pH jusqu'à pH 12 (limite expérimentale d'observation de la vague), et donc $pKa_{LNH} < pKa_{Mn^{II}}$. Or, nous supposons que la constante d'acidité du couple $Mn^{II}(LNH)(H_2O)/Mn^{II}(LNH)(OH)$, nommé $pKa_{Mn^{II}}$, est inférieur à 14. En effet, la constante d'acidité du couple H_2O/OH en solution est égale à 14, or lorsque la molécule d'eau est ligandée à Mn^{2+} , son proton devient plus labile ; il y a donc abaissement de la constante d'acidité. Ainsi, $11 < pKa_{LNH} < pKa_{Mn^{II}} < 14$.

D'après la gamme de pH explorée ($11 < pH < 12$) et l'ordre de grandeur de la constante d'acidité pKa_{LNH} , nous pouvons poser que la variation de la constante d'équilibre K est limitée à une unité log. Le diagramme de zone montre que la zone KG/KE est alors atteinte lorsque la constante d'équilibre K devient supérieure à 1 et pour $1 < \lambda < 1000$ (Figure IV-25).

Ainsi, d'après l'équation IV-8, $\frac{Fv}{RT} \approx 10 \text{ s}^{-1} < k_{-nh} + k_{+nh} < 1000 \frac{Fv}{RT} \approx 10000 \text{ s}^{-1}$

Dans le domaine de pH concerné (pH 11.5-13), il n'y a pas de couple tampon, en conséquence, $k_{-nh} + k_{+nh} = k_{OH} \times 10^{-pKe} \left(10^{pH} + 10^{pKa_{LNH}} \right)$ où k_{OH} est la constante de vitesse de déprotonation par OH^- . Ceci conduit à $k_{OH} < 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur semble toutefois un peu faible pour une constante de déprotonation. Les simulations des voltamogrammes (Figure IV-26 b) indiquent que l'évolution du potentiel de pic anodique semble compatible avec l'hypothèse mécanistique avancée (Figure IV-22 et Figure IV-26 a).

Néanmoins, ce type de mécanisme ne nous permet pas d'expliquer l'apparition de la deuxième vague.



**Figure IV-26 : Voltammogramme de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{LNH}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($C = 1,2 \text{ mM}$) en milieu aqueux et tamponné (tampon borate $0,1 \text{ M}$) à $0,2 \text{ V/s}$ sur électrode de carbone vitreux ($\text{Ø } 1\text{ mm}$) et sous flux d'argon. $\text{pH } 10,2$ (bleu), $\text{pH } 10,8$ (vert), $\text{pH } 11,6$ (rouge), $\text{pH } 11,75$ (orange), $\text{pH } 12$ (violet)
a : voltammogrammes expérimentaux,
b : voltammogrammes simulés²⁵
($E_{\text{app}}^0 = 0, -0,06, -0,12 \text{ V}$, $K = 0,1, 1,10$ et $k_{\text{-nh}} = 1, 10, 100 \text{ s}^{-1}$ respectivement)**

L'hypothèse d'un mécanisme EC irréversible avec une réaction chimique du pseudo-premier ordre cinétiquement déterminante est de plus en accord avec l'observation du déplacement de 30 mV par décade du potentiel de pic d'oxydation lors de l'étude en fonction de la vitesse de balayage à $\text{pH } 12,5$ (Figure IV-23).

En tout état de cause, la constante d'acidité $pK_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}}$ n'est pas accessible. Il est néanmoins probablement possible d'affirmer qu'elle est supérieure à 12 et inférieure à 14. Si l'hypothèse se révèle être correcte, l'étude d'un complexe similaire portant un groupement méthyle à la place de l'hydrogène sur l'azote permettrait peut-être d'accéder à la valeur de $pK_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}}$.

IV.B.4.b. Réaction de dimérisation consécutive au PCET

Les réactions de dimérisation sont courantes pour les complexes de manganèse lors de l'augmentation de leur degré d'oxydation. Ainsi, plusieurs mécanismes de dimérisation possibles ont été envisagés et confrontés aux observations expérimentales.

IV.B.4.b.i. Réaction de dimérisation impliquant l'espèce $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{LNH})(\text{OH})$

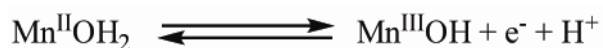
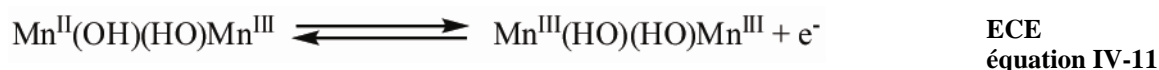
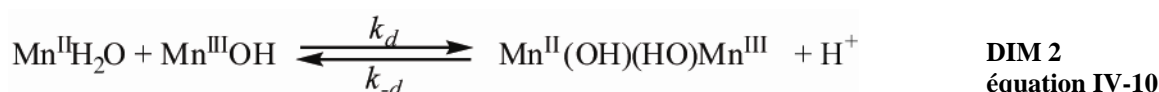
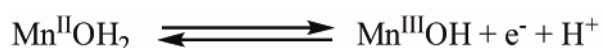
Dans un premier temps, les réactions de dimérisation de type DIM 1 et DIM 2 impliquant l'espèce $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{LNH})(\text{OH})$ ont été envisagées (équation IV-9 à IV-13).

- DIM 1 :



- DIM 2 :

Le mécanisme DIM 2 implique deux mécanismes possibles : le mécanisme ECE et le mécanisme DISP.³¹

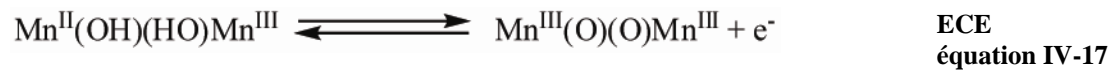
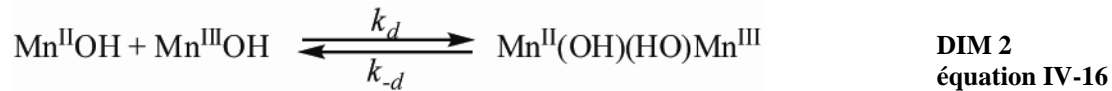


Ces mécanismes de dimérisation ont été écartés car ils impliquent une dimérisation effective quelle que soit la valeur du pH . Or l'irréversibilité, signe d'une dimérisation possible n'apparaît qu'à partir de pH 10.

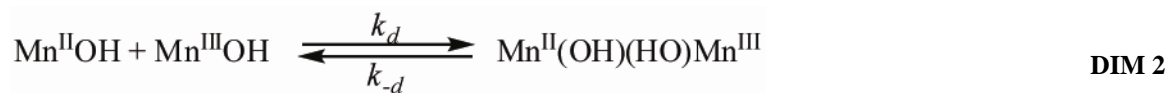
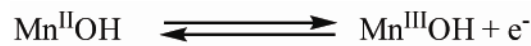
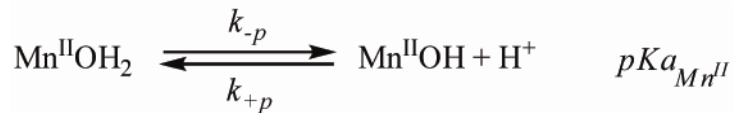
IV.B.4.b.ii. Réaction de dimérisation impliquant l'espèce $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{LNH})(\text{OH})$

Dans un deuxième temps, une réaction de dimérisation de type DIM 2 impliquant l'espèce $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{LNH})(\text{OH})$ produit par un mécanisme PET a été envisagée. En effet, il est plausible que, pour un pH supérieur à 9, le PCET emprunte un mécanisme PET (cf. IV.B.3).

Il est possible d'écrire les mécanismes suivants :³¹



et



Dans ce cadre, la compétition entre la dimérisation et l'étape chimique du PET est exprimée par le paramètre q (équation IV-19).³²

$$q = \frac{K_d}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}}}} \quad \text{équation IV-19}$$

$$\text{Avec } K_d = \frac{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{HO})\text{Mn}^{\text{III}}]}{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})]} \text{ et } K_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}} = \frac{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]}$$

Il est à noter qu'aux pH étudiés, $pH < pK_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}}$, ainsi, q peut être exprimée par :

$$q = \frac{K_d K_{a_{\text{Mn}^{\text{II}}}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{équation IV-20}$$

Pour des valeurs de q faibles, i.e. pour $pH < pK_d + pK_{Mn^{II}}$, le système apparaît comme un simple transfert de charge (PET). Le voltamogramme est réversible avec un potentiel standard

$$\text{apparent : } E^{0*} = E_{PET}^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{a_{Mn^{II}}}}{K_{a_{Mn^{II}}} + [H^+]} \right) \text{ en accord avec le diagramme de}$$

Pourbaix.

Lorsque q augmente (via l'augmentation du pH), l'équilibre de dimérisation suivi de l'oxydation du dimère (ECE ou DISP) interfèrent avec le PCET. Cependant, deux situations sont possibles pour la dimérisation, DIM 2 – DISP 1 et DIM 2 – DISP 2. Chaque mécanisme est alors étudié afin de savoir s'il peut décrire les résultats expérimentaux.

Considérons un contexte de cinétique pure.³³ Dans le cas d'un mécanisme DIM 2 – DISP 2, le voltamogramme présente une allure irréversible, une variation du potentiel de pic d'oxydation en fonction du pH de -80 mV par unité pH et une variation du potentiel de pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage de 20 mV par décade. Dans le cas d'un mécanisme DIM 2 - DISP 1 et DIM 2 - ECE, le voltamogramme présente une allure irréversible, une variation du potentiel de pic d'oxydation en fonction du pH de -90 mV par unité pH et une variation du potentiel de pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage de 30 mV par décade.

En raison du peu de données expérimentales et de leur dispersion, il n'est pas évident de distinguer entre tous ces mécanismes possibles. Cependant, le mécanisme DIM2-DISP1 ou DIM2-ECE semblent décrire le mieux les résultats expérimentaux. L'apparition d'une seconde vague, tandis que la première diminue pourrait être expliquée par une oxydation du dimère plus difficile.

IV.C. Conclusion

L'étude cinétique du complexe $[Mn^{II}LNH(H_2O)]^{2+}$ menée dans ce chapitre est une première étape vers une étude cinétique détaillée d'un complexe de manganèse en milieu aqueux. Des difficultés dues au caractère labile du manganèse sont apparues nous empêchant de caractériser précisément la thermodynamique du système et de déterminer avec certitude les mécanismes suivis. Cependant, nous proposons un mécanisme emprunté par le PCET dans la plage de pH correspondant au simple transfert $1e^-$, $1H^+$ ($6 < pH < 10$).

Ce complexe semble confirmer l'observation faite lors de l'étude du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ du complexe $[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)]^{2+}$ lorsque la concentration de la base acceptrice de proton est élevée. En effet, lorsque cette dernière est importante, le mécanisme CPET prend un poids non négligeable.³⁴ Cette étude semble donc confirmer notre analyse des facteurs contrôlant les mécanismes PCET.

Par ailleurs, dans l'objectif de produire un complexe bio-mimétique performant, il serait intéressant de relier l'activité SOD à la nature du PCET afin de déterminer le mécanisme du PCET et/ou de confirmer que le CPET permet une efficacité accrue de l'enzyme.

1. Greenwood N.N. and Earnshaw A.,
Chemistry of the Element
Butterworth Heinemann, **1998**, 1040-1045

2. Cotton F.A. and Bochmann M.,
Advanced Inorganic Chemistry
Ed. Wiley, **2007**, 757-775

3. Lubitz W., Reijerse E.J. and Messinger J.,
Solar water-splitting into H₂ and O₂: design principles of photosystem II and hydrogenases
Energy Environ. Sci., **2008**, 1, 15-31

4. Riley D.P.,
Functional mimics of superoxide dismutase enzymes as therapeutic agents
Chem. Rev., **1999**, 99, 2573-2587

5. Kurahashi T., Kikuchi A., Tosha T., Shiro Y., Kitagawa T. and Fujii H.,
Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically Hindered Mesityl Groups: Interconversion between MnIV-Phenolate and MnIII-Phenoxy Radicals as an Origin for Unique Reactivity
Inorg. Chem., **2008**, 47, 1674-1686

6. Thorp H.H., Sarneski J.E., Brudvig G.W. and Crabtree R.H.,
Proton-coupled electron transfer in manganese complex [(bpy)₂Mn(O)Mn(bpy)₂]³⁺
J. Am. Chem. Soc., **1989**, 111, 9249-9250

7. Manchanda R., Thorp H.H., Brudvig G.W. and Crabtree R.H.,
An unusual example of multiple proton-coupled electron transfers in a high-valent oxomanganese dimer, [(phen)₂MnIII(O)MnIV(phen)₂](ClO₄)₃ (phen = 1,10 phenanthroline)
Inorg. Chem., **1992**, 31, 4040-4041

8. Chen F.C., Cheng S.H., Yu C.H., Liu M.H. and Su Y.O.,
Electrochemical characterization and electrocatalysis of high valent manganese meso-tetrakis(N-methyl-2-pyridyl)porphyrin
J. Electroanal. Chem., **1999**, 474, 52-59

9. Yamato K., Miyahara I., Ichimura A., Hirotsu K., Kojima Y., Sakurai H., Shiomi D., Sato K. and Takui T.,
Superoxide dismutase mimetic complex of Mn(II)/N,N-bis(2-pyridylmethyl)-(S)-Histidine
Chem. Lett., **1999**, 295-296

10. Manchanda R., Thorp H.H., Brudvig G.W. and Crabtree R.H.,
Proton-coupled electron transfer in high-valent oxomanganese dimers: role of the ancillary ligands
Inorg. Chem., **1991**, 30, 494-497

11. Kalsbeck W.A., Thorp H.H. and Brudvig G.W.,

Temperature-dependent cyclic voltammetry of oxo-bridged dimers of relevance to photosynthetic water oxidation

J. Electroanal. Chem., **1991**, 314, 335-343

12. Morrison M.M. and Sawyer D.T.,

Redox chemistry of the polyimine complexes of manganese(II), -(III), and -(IV) in acetonitrile

Inorg. Chem., **1978**, 17, 333-337

13. Collomb Dunand-Sauthier M.-N., Deronzier A. and Romero I.,

Electrochemical generation of binuclear complexes $[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_2(\text{bpea})_2]^{2+}$ and $[\text{Mn}_2^{\text{IV,IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{bpea})_2]^{3+}$ from the mononuclear $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpea})_2]^{2+}$ complex

J. Electroanal. Chem., **1997**, 436, 219-225

14. Collomb Dunand-Sauthier M.-N., Deronzier A. and Piron A.,

Electrochemical behavior of $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{phen})_4]^{3+}$ complex in aqueous phen+phenH⁺ buffer; phen = 1,10-phenanthroline

J. Electroanal. Chem., **1999**, 463, 119-122

15. Baffert C., Romain S., Richardot A., Lepretre J.-C., Lefebvre B., Deronzier A. and Collomb M.-N.,

Electrochemical and Chemical Formation of $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_5(\text{terpy})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$, in Relation with the Photosystem II Oxygen-Evolving Center Model $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{terpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$

J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 13694-13704

16. Collomb M.-N., Mantel C., Romain S., Duboc C., Lepretre J.-C., Pecaut J. and Deronzier A.,

Redox-induced μ -acetato and μ -oxo core interconversions in dinuclear manganese tris(2-pyridylmethyl)amine (tpa) complexes: isolation and characterization of $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{tpa})_2]^{3+}$

Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 3179-3187

17. Dubois L., Pecaut J., Charlot M.-F., Baffert C., Collomb M.-N., Deronzier A. and Latour J.-M.,

Carboxylate ligands drastically enhance the rates of oxo exchange and hydrogen peroxide disproportionation by oxo manganese compounds of potential biological significance

Chem. Eur. J., **2008**, 14, 3013-3025

18. Groni S., Hureau C., Guillot R., Blondin G., Blain G. and Anxolabehere-Mallart E.,

Characterizations of Chloro and Aqua Mn(II) Mononuclear Complexes with Amino-Pyridine Ligands. Comparison of Their Electrochemical Properties With Those of Fe(II) Counterparts

Inorg. Chem., **2008**, 47, 11783-11797

19. Hureau C., Groni S., Guillot R., Blondin G., Duboc C. and Anxolabehere-Mallart E.,

Syntheses, X-ray Structures, Solid State High-Field Electron Paramagnetic Resonance, and Density-Functional Theory Investigations on Chloro and Aqua Mn(II) Mononuclear Complexes with Amino-Pyridine Pentadentate Ligands

Inorg. Chem., **2008**, 47, 9238-9247

20. Cisnetti F., Lefevre A.S., Guillot R., Lambert F., Blain G., Anxolabehere-Mallart E. and Policar C.,
A new pentadentate ligand forms both a Di- and a mononuclear Mn-II complex: Electrochemical, spectroscopic and superoxide dismutase activity studies
Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 4472-4480
21. Huheey J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L.,
Chimie inorganique
Ed. DeBoeck, **1996**, 522-536
22. Bernard A.-S.,
Etude d'une série de complexes de manganèse à activité superoxyde dismutase.
Rapport de stage de master, Laboratoire de Chimie bioorganique et Bioinorganique-ICMMO-
Université Paris-Sud 11, **2008**
23. Kanoufi F., Zu Y. and Bard A.J.,
Homogeneous Oxidation of Trialkylamines by Metal Complexes and Its Impact on
Electrogenerated Chemiluminescence in the Trialkylamine/Ru(bpy)₃²⁺ System
J. Phys. Chem. B, **2001**, 105, 210-216
24. Savéant J.-M.,
Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry
Ed. Wiley-Interscience, **2006**, 92-95
25. Rudolph M.,
Digital simulations on unequally spaced grids. Part 2. Using the box method by discretization
on a transformed equally spaced grid
J. Electroanal. Chem., **2003**, 543, 23-39
26. Bianchi A., Calabi L., Giorgi C., Losi P., Mariani P., Palano D., Paoli P., Rossi P. and
Valtancoli B.,
Thermodynamic and structural aspects of manganese(II) complexes with
polyaminopolycarboxylic ligands based upon 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen).
Crystal structure of dimeric [MnL]₂·2CH₃OH containing the new ligand 1,4,7,10-
tetraazacyclododecane-1,4-diacetate
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2001**, 6, 917-922
27. Durot S., Policar C., Pelosi G., Bisceglie F., Mallah T. and Mahy J.-P.,
Structural and Magnetic Properties of Carboxylato-Bridged Manganese(II) Complexes
Involving Tetradentate Ligands: Discrete Complex and 1D Polymers. Dependence of J on the
Nature of the Carboxylato Bridge
Inorg. Chem., **2003**, 42, 8072-8080
28. Thorp H.H., Brudvig G.W. and Bowden E.F.,
Proton-coupled electron transfer in di-μ-oxotetrakis(2,2'-bipyridine)dimanganese(3+). Role of
the electrode surface
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **1990**, 290, 293-301
29. Cabaniss G.E., Diamantis A.A., Murphy W.R., Jr., Linton R.W. and Meyer T.J.,
Electrocatalysis of proton-coupled electron-transfer reactions at glassy carbon electrodes

J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107, 1845-1853

30. Savéant J.-M.,
Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry
Ed. Wiley-Interscience, **2006**, 80-92

31. Savéant J.-M.,
Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry
Ed. Wiley-Interscience, **2006**, 96-102

32. Fatouros N., Chemla M., Amatore C. and Saveant J.M.,
Slow charge transfer associated with a fast equilibrated follow-up dimerization reaction
J. Electroanal. Chem., **1984**, 172, 67-81

33. Andrieux C.P., Nadjó L. and Saveant J.M.,
Electrodimerization. VII. Electrode and solution electron transfers in the radical-substrate coupling mechanism. Discriminative criteria from the other mechanisms in voltammetric studies (linear sweep, rotating disk, polarography)
J. Electroanal. Chem., **1973**, 42, 223-242

34. Anxolabehere-Mallart E., Costentin C., Polícar C., Robert M., Saveant J.M. and Teillout A.-L.,
Mechanisms of proton coupled electron transfers in aquo/hydroxo manganese couples. Oxidative electrochemistry of a mononuclear Mn^{II} complex in water.
soumis, **2009**,

Conclusion Générale

La performance des complexes biomimétiques utilisés comme catalyseurs résiderait dans une dimension mécanistique. Dans le cas d'un complexe présentant un transfert $1e^-, 1H^+$, la concertation entre transfert d'électron et de proton permet de s'affranchir de dépenses énergétiques liées à des intermédiaires réactionnels et pourrait permettre une catalyse efficace du système ciblé.^{1,2}

Ainsi, nous avons déterminé les paramètres influençant le mécanisme concerté grâce à un composé modèle ($[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$) et en s'appuyant sur la théorie récente du PCET.³ Pour ce faire, les mécanismes propres à chaque PCET présentés par le complexe d'osmium ont été identifiés : le transfert $1e^-, 1H^+$ associé au couple rédox $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ emprunte un mécanisme séquentiel⁴ alors que celui associé au couple rédox $Os^{III}(OH)/Os^{II}=O$ emprunte un mécanisme concerté.⁵ En comparant ces deux systèmes à celui présenté dans la littérature par le Pr. Finklea,^{6, 7} nous avons pu déterminer les paramètres influençant le mécanisme concerté. Ainsi, un complexe « idéal » présentant un mécanisme concerté se compose d'un ligand assez rigide afin d'avoir des constantes de vitesse standard élevée, possède un écart de ses constantes d'acidité important, une base géographiquement proche, doit être dans un environnement ne présentant pas d'anion pouvant s'associer plus fortement avec le complexe que la base et enfin répondre correctement aux critères de solubilité et stabilité chimique dans le milieu ciblé.

Puis, il nous a semblé pertinent d'étudier un complexe de manganèse, biomimétique de la superoxyde dismutase, $[Mn_2^{II}(N-(2-hydroxybenzyl)-N,N-bis[2-(N-methylimidazolyl)methyl]ethane-1,2\text{-diamine}](PF_6)_2$,⁸ présentant lui aussi un PCET en milieu aqueux et d'appliquer la méthodologie mise en place durant l'étude du complexe d'osmium. L'étude de ce composé confirme les conclusions mises à jour par l'étude du complexe d'osmium : lorsque la concentration en espèce acceptrice de proton est importante, le processus concerté peut devenir prépondérant.⁹

1. Mayer J.M. and Rhile I.J.,
Thermodynamics and kinetics of proton-coupled electron transfer: stepwise vs. concerted pathways
Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg., **2004**, 1655, 51-58
2. Meyer T.J., Huynh M.H.V. and Thorp H.H.,
The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II
Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 5284-5304
3. Costentin C., Robert M. and Saveant J.-M.,
Electrochemical concerted proton and electron transfers. Potential-dependent rate constant, reorganization factors, proton tunneling and isotope effects
J. Electroanal. Chem., **2006**, 588, 197-206
4. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, **2009**, 10, 191-198
5. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo/oxo metal complexes: electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{OH}_2)]^{2+}$ in water
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2009**, 106, 11829-11836
6. Haddox R.M. and Finklea H.O.,
Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold
J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 1694-1700
7. Madhiri N. and Finklea H.O.,
Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode
Langmuir, **2006**, 22, 10643-10651
8. Cisnetti F., Lefevre A.S., Guillot R., Lambert F., Blain G., Anxolabehere-Mallart E. and Policar C.,
A new pentadentate ligand forms both a Di- and a mononuclear Mn-II complex: Electrochemical, spectroscopic and superoxide dismutase activity studies
Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 4472-4480
9. Anxolabehere-Mallart E., Costentin C., Policar C., Robert M., Saveant J.M. and Teillout A.-L.,
Mechanisms of proton coupled electron transfers in aquo/hydroxo manganese couples. Oxidative electrochemistry of a mononuclear Mn^{II} complex in water.
soumis, **2009**,

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE	147
A. MANIPULATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	149
<i>A.1. Voltamétrie cyclique linéaire</i>	<i>149</i>
A.1.a. Appareillage	149
A.1.a.i. Système composé d'un AUTOLAB®	150
A.1.a.ii. Baie élaborée au laboratoire	150
A.1.b. Electrodes.....	151
A.1.b.i. Electrode de travail en carbone vitreux	151
A.1.b.ii. Electrode de diamant dopé au bore.....	152
A.1.b.iii. La contre-électrode et l'électrode de référence	153
A.1.c. Cellules électrochimiques	154
A.1.c.i. Cellule électrochimique en verre	154
A.1.c.ii. Cellule électrochimique en delrin.....	154
A.1.d. Mode opératoire	155
<i>A.2. Electrolyse à potentiel contrôlé.....</i>	<i>155</i>
B. PRODUITS CHIMIQUES	156
<i>B.1. Solvants et composés non-électroactifs.....</i>	<i>156</i>
<i>B.2. Substrats.....</i>	<i>157</i>
B.2.a. Synthèse de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	157
B.2.a.i. Première étape : $(\text{NH}_4)_2\text{Os}^{\text{II}}\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$	157
B.2.a.ii. Deuxième étape : $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$	158
B.2.a.iii. Troisième étape : $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3 \rightarrow [\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	159
B.2.b. Complexe de manganèse.....	164

A. Manipulations électrochimiques

A.1. Voltamétrie cyclique linéaire

Le potentiel d'une électrode fixe et de surface constante est balayé de façon linéaire au cours du temps de manière à injecter ou prendre un électron au composé étudié. Les signaux obtenus sont enregistrés sous forme de voltamogrammes, c'est-à-dire de courbes qui représentent la variation de l'intensité du courant collecté par rapport au potentiel de l'électrode.

En voltamétrie dite « classique », les vitesses de balayage sont comprises entre $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ et 1000 V.s^{-1} (la surface des électrodes de travail peut varier entre $0,168 \text{ cm}^2$ et $0,013 \text{ cm}^2$, cf. partie A.1.b).

A.1.a. Appareillage

Le schéma général du montage utilisé en voltamétrie "classique" est donné sur la Figure P.E. A-1. C'est un montage à trois électrodes qui comprend :

- une électrode de travail (ET)
- une électrode de référence (Réf.) de potentiel fixe
- une contre-électrode (CE) qui collecte le courant

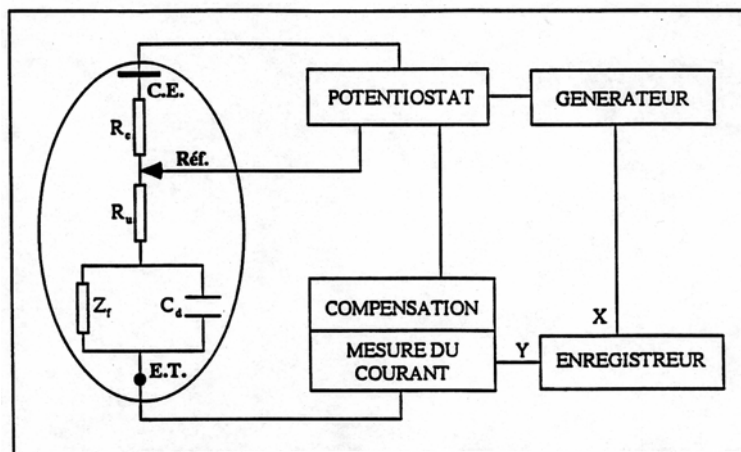


Figure P.E. A-1 : Schéma du montage à trois électrodes.

E.T. : électrode de travail, C.E. : contre électrode, Réf : électrode de référence, C_d : capacité de double couche, Z_f : impédance faradique, R_c : résistance de la cellule compensée, R_u : résistance réelle de la cellule.

Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail un potentiel connu relativement à l'électrode de référence, et variant linéairement avec le temps. Le générateur délivre un signal triangulaire. Un système électronique ajouté au montage a pour but de compenser la résistance (R_u) existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Dans le cas d'une compensation incomplète, un phénomène de chute ohmique apparaît. Ce phénomène entraîne un déplacement du potentiel de pic, une diminution de sa hauteur et son élargissement. Ces effets sont d'autant plus importants que les courants sont élevés et deviennent donc gênants à grande vitesse de balayage.

Deux systèmes d'électrochimie ont été utilisés : un système composé d'un AUTOLAB[®] et un système élaboré au laboratoire.

A.1.a.i. Système composé d'un AUTOLAB[®]

Un système composé d'un AUTOLAB[®], dispositif commercial composé en son sein d'un générateur, d'un potentiostat, d'un collecteur de courant. Les signaux sont enregistrés sur ordinateur grâce aux programmes d'acquisition GPES[®] et Nova[®]. L'utilisation de ce montage est réservée à des mesures effectuées à une vitesse de balayage inférieure à 500 mV/s car la compensation électronique de la chute ohmique sur ce type d'appareil n'est pas efficace au-delà de cette valeur de vitesse de balayage.

A.1.a.ii. Baie élaborée au laboratoire

Une baie composée d'un générateur EGG PARC modèle 175, d'un potentiostat et un système électronique de compensation de chute ohmique réalisés au laboratoire.¹ Les voltamogrammes sont enregistrés sur ordinateur via une interface PICOSCOPE et un programme écrit par l'ingénieur électronicien du laboratoire.

Le dispositif électronique permettant de compensation de la chute ohmique est composé d'un rhéostat. Le réglage manuel du rhéostat permet à l'opérateur d'avoir accès à la valeur de la résistance compensée. Une méthode de détermination de la chute ohmique ($R_{C\Omega}$) (aussi appelée résistance non compensée) consiste à estimer la différence de la résistance compensée obtenue à compensation complète (R_{osc}) et à compensation permettant une mesure significative (R_{CV}) (cf. équation P.E. 1).

$$R_{C\Omega} = R_{osc} - R_{CV}$$

équation P.E. 1

Lorsque la chute ohmique est entièrement compensée ou autrement dit lorsque $R_{C\Omega} = 0$ ou $R_{osc} = R_{CV}$, le voltamogramme ne présente que des oscillations non amorties ne permettant aucune mesure. Lorsque la compensation est proche de la compensation totale, des oscillations amorties apparaissent à grande vitesse de balayage. Afin de permettre une mesure, la compensation est réglée de telle sorte que les oscillations soient présentes sans gêner la mesure du potentiel et de l'intensité de pic, *i.e.* telles que $R_{C\Omega} > 0$. Les données brutes sont alors corrigées de la chute ohmique de la façon suivante : (i) la valeur obtenue de la résistance non compensée multipliée par l'intensité de pic relevé donne alors une valeur de potentiel à corriger du potentiel de pic mesuré, (ii) la constante de vitesse standard apparente correspondante est alors déterminée à partir des valeurs de potentiel de pic corrigées. La Figure P.E. A-2 présente les valeurs des constantes de vitesse standard apparentes en fonction du pH déterminées à partir des potentiels de pic mesurés et corrigés.

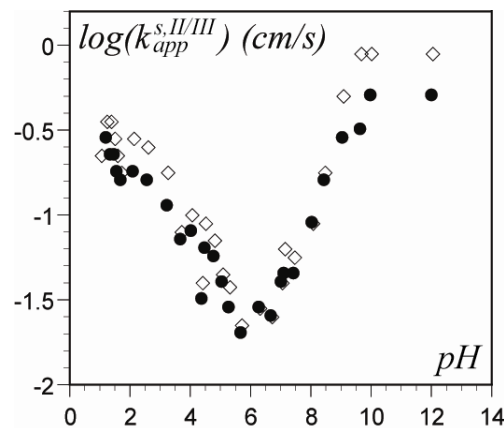


Figure P.E. A-2 : Comparaison des valeurs des constantes de vitesse standard apparentes relatives au couple $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ obtenues avec (●) et sans correction de la chute ohmique (◇).

A.1.b. Electrodes

A.1.b.i. Electrode de travail en carbone vitreux

Les électrodes de carbone vitreux sont assemblées au laboratoire : la bâton de carbone vitreux (Tokai Carbon) est maintenu dans un tube en verre à l'aide d'une résine (Torr Seal). Une colle à argent est utilisée pour faire le contact entre le carbone vitreux et le fil de cuivre. Des barreaux de 3 mm sont utilisés à basse vitesse de balayage tandis qu'aux vitesses les plus élevées le diamètre de l'électrode est de ~ 1 mm présentant à la solution respectivement une

surface de 0,07 cm² et 0,013 cm². L'électrode de 1 mm de diamètre est obtenue à partir d'un barreau de 3 mm taillé en pointe par abrasion mécanique.

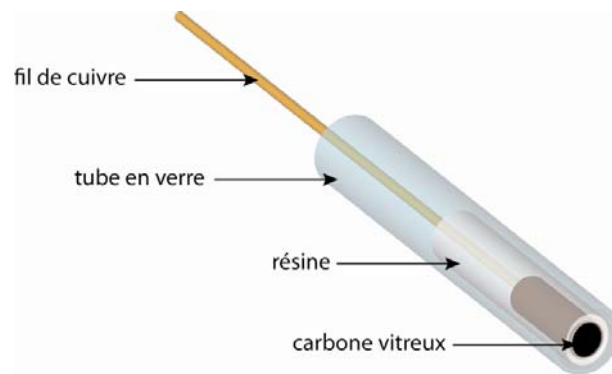


Figure P.E. A-3 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux.

Ces électrodes sont soigneusement polies sur un disque abrasif tournant puis sur différents draps de polissage avec des pâtes de diamant (Struers ou Presi) de 15 µm, 6 µm, 3 µm et enfin 1 µm (avant chaque balayage), avant d'être rincées à l'éthanol absolu sous agitation ultrasonique.

A.1.b.ii. Electrode de diamant dopé au bore

Les électrodes de diamant dopé au bore (BDD) utilisées ont été fournies par le département des technologies des capteurs et du signal du LIST (CEA Saclay).

La synthèse des échantillons de diamant est la suivante :² Le film de diamant est produit utilisant le procédé « Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » (MPECVD). Le substrat dopé au bore p-Si(111) (300 µm d'épaisseur sur 4 cm² de surface) est mécaniquement rayé avec de la poudre de diamant sur une table vibrante. Le dépôt de diamant sur la surface de silicium a lieu en présence de méthane dilué dans l'hydrogène (0,81 %) sous un flux de 100 sccm, à une puissance retour de 1,35 kW, à une pression de 60 hPa et à une température de 1000 K. La source de bore est un flux de trimethylbore de 10 sccm (2000 ppm). La durée de croissance est de quatre heures. Une fois que le plasma est éteint, l'échantillon est refroidit sous un flux d'hydrogène durant deux heures. Le film de diamant dopé au bore ainsi déposé possède une épaisseur de 500 nm et une grande concentration de bore ($[B] > 10^{20}$ at/cm³).

Soit l'échantillon est mis tel quel dans la cellule en delrin (voir paragraphe A.1.c.ii). Dans ce cas, la connexion électrique entre l'échantillon et le fil électrique est réalisée par l'intermédiaire d'une plaque de cuivre sur laquelle est soudée un fil de cuivre d'un coté.

L'autre côté de la plaque de cuivre est connecté électriquement à l'échantillon grâce à un eutectique indium-gallium.

Soit l'échantillon est « monté » sur une plaque de verre. Un contact électrique entre la plaque de diamant et un scotch de cuivre est réalisé à l'aide d'un eutectique indium-gallium. Afin d'avoir une prise pour les branchements, le scotch de cuivre est collé sur une lamelle de verre. Le scotch de cuivre et la lamelle de verre sont recouverts d'une résine époxy afin que l'électrolyte ne puisse réagir qu'avec la surface de l'électrode BDD.

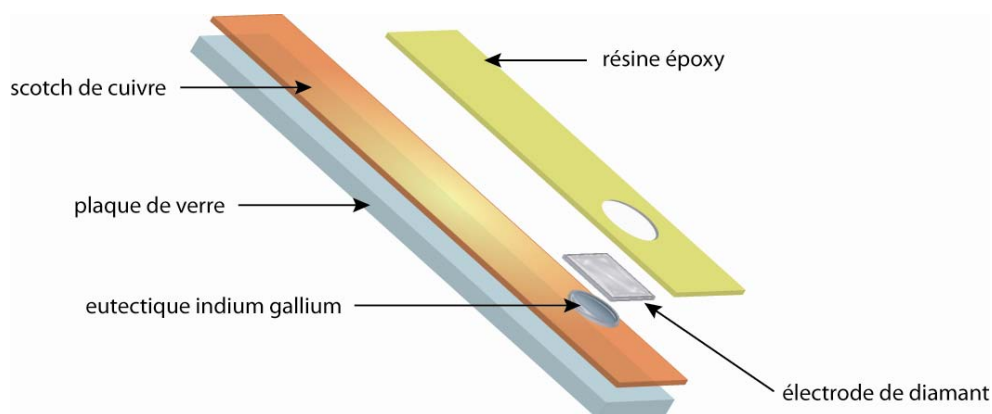


Figure P.E. A-4 : Schéma d'une électrode BDD « montée ».

Les voltammogrammes mesurés sur électrode de diamant et présentés dans ce manuscrit sont obtenus suite à une procédure de conditionnement particulière empirique. L'électrode est activée chimiquement avant toute campagne de mesures. Cette activation chimique (appelée « activation limitée » dans la partie II.B.1) consiste à opérer 20 cycles galvanostatiques entre 0 et $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de LiClO_4 concentrée à 0,5 M. Le voltammogramme mesuré est obtenu après huit cycles composés chacun d'une microélectrolyse de 60 s à un potentiel réductif tel que le courant après microélectrolyse soit égale à $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et d'une mesure de voltamétrie cyclique.

A.1.b.iii. La contre-électrode et l'électrode de référence

La contre-électrode est un fil de platine plongeant directement dans la solution et l'électrode de référence est une électrode aqueuse saturée au calomel (Tacussel XR 110). Elle est isolée du reste de la solution par un pont contenant une solution d'électrolyte support dans le solvant employé.

A.1.c. Cellules électrochimiques

Deux cellules ont été utilisées : une cellule en verre à double parois et une cellule en delrin.

A.1.c.i. Cellule électrochimique en verre

La cellule en verre comporte une double enveloppe qui permet, par un système de circulation d'eau (régulateur de température M3 LAUDA), de thermostatier le système (Figure P.E. A-5). Lors des mesures, la cellule est fermée afin de préserver une surpression d'argon.

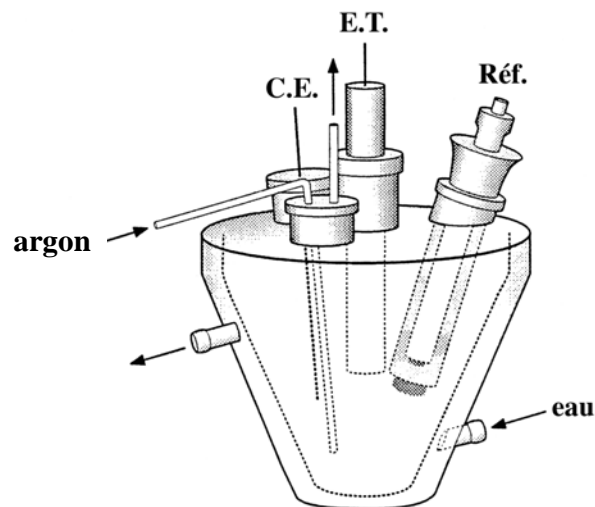


Figure P.E. A-5 : Cellule électrochimique à double parois.
E.T. : électrode de travail, C.E. : contre-électrode, Réf : électrode de référence.

A.1.c.ii. Cellule électrochimique en delrin.

La cellule en delrin a été élaborée pour l'utilisation spécifique d'électrodes planes telles que les électrodes de diamant. L'électrode de travail maintenue au fond de la cellule grâce à un système de pas de vis et à un joint.

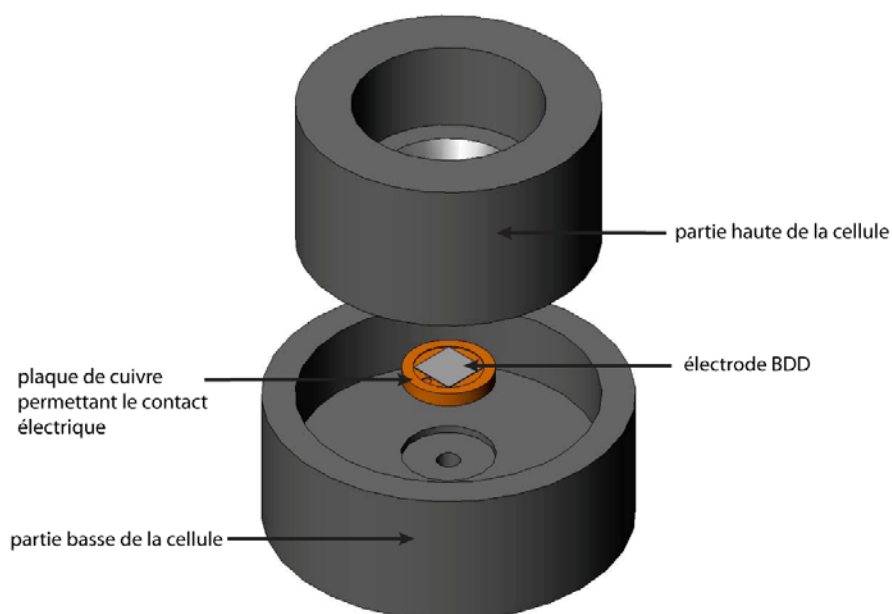


Figure P.E. A-6 : Cellule en Delrin.

A.1.d. Mode opératoire

En voltamétrie "classique", les solutions étudiées (dans 2 à 5 cm³) sont préparées avec une concentration en substrat variant de 1 à 0,1 mM et une concentration de 0,1 M en électrolyte support.

Dans toutes les expériences, l'oxygène est éliminé par barbotage d'argon. Entre deux enregistrements, la solution est agitée par un courant d'argon de façon à homogénéiser la solution au voisinage de l'électrode.

A.2. Electrolyse à potentiel contrôlé

Les électrolyses préparatives sont effectuées grâce à un AUTOLAB[®]. Ce dernier permet d'imposer un potentiel et de mesurer un courant ainsi que la quantité de courant passée à travers le système. L'acquisition des mesures est faite sur PC via le logiciel GPES[©].

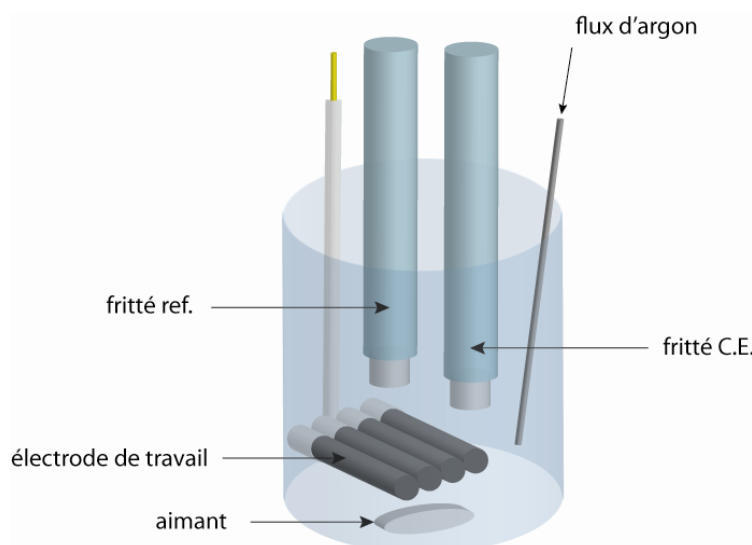


Figure P.E. A-7 : Cellule d'électrolyse.

Le montage utilisé comprend trois électrodes, une électrode de travail, une contre-électrode, isolée du reste du montage dans un compartiment terminé par un fritté (marqué « fritté C.E. » dans la Figure P.E. A-7), et une électrode de référence, de même, isolée du reste du montage dans un compartiment terminé par un fritté (marqué « fritté ref » dans la Figure P.E. A-7). L'électrode de travail est composée de plusieurs bâtons de carbone vitreux (Tokai) reliés entre eux par un fil d'or. Le fil d'or est recouvert de Teflon afin qu'il n'y ait que le carbone vitreux en contact avec la solution. La contre-électrode est un fil de platine. L'électrode de référence est une électrode aqueuse saturée au calomel. La solution est agitée mécaniquement et désoxygénée par barbotage d'argon.

B. Produits chimiques

B.1. Solvants et composés non-électroactifs

Le diméthylformamide (DMF, puriss 99,5 %, stocké sur tamis moléculaire et sous atmosphère inerte), l'acétonitrile (ACN, puriss 99,5 %, stocké sur tamis moléculaire et sous atmosphère inerte) et le diméthylsulfoxyde (DMSO, puriss 99,5 %, stocké sur tamis moléculaire et sous atmosphère inerte) ont été utilisés sans purification supplémentaire. L'eau utilisée est filtrée sur membrane milliPore.

L'électrolyte support utilisé en milieu organique est le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, puriss 99,5 %). Différents sels, achetés à leur plus haut

niveau de pureté, ont été utilisés en milieu aqueux : le nitrate de potassium (KNO_3), l'hexafluorophosphate de potassium (KPF_6), l'hexafluorophosphate d'ammonium (NH_4PF_6), le perchlorate de sodium (NaClO_4), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le phosphate de sodium (NaH_2PO_4), le phosphate dibasique de sodium (Na_2HPO_4), le phosphate tribasique de sodium (Na_3PO_4), l'acétate de sodium (NaCH_3OO), l'acide borique ($\text{B}(\text{OH})_3$), le borate de sodium ($\text{NaBO}(\text{OH})_2$), l'HEPES (acide 4-(2-Hydroxyethyl)piperazine-1-ethanesulfonique) et sa base associée, le MES (acide 4-morpholineethanesulfonique) et sa base associée et le TABS (acide N-tris(Hydroxymethyl)methyl-4-aminobutanesulfonique) et sa base associée. Des acides sous forme liquide ont été utilisés : l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 100%), l'acide tetrafluoroborique (HBF_4 , 50% wt), l'acide acétique (CH_3COOH , 100%), l'acide perchlorique (HClO_4 , 100%). Enfin de l'hydroxyde de sodium (NaOH , >98%) et de l'hydroxyde de potassium (KOH , >98%) ont aussi été utilisés.

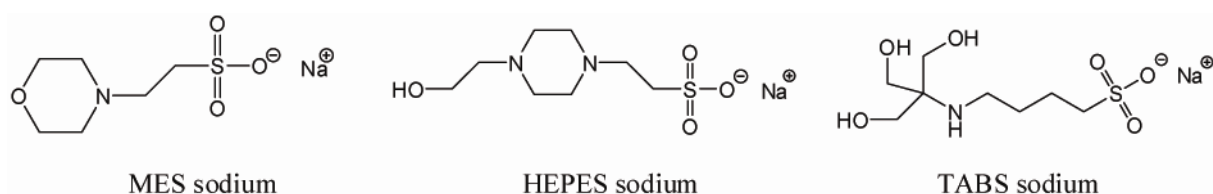


Figure P.E. B-1 : Différents tampons dit « biologique » représentés sous leur forme basique.

L'ensemble des produits provient de la société Sigma-Aldrich.

B.2. Substrats

B.2.a. Synthèse de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

La synthèse de l'hexafluorophosphate *cis*-aquoypyridinedi(bypiridine)osmium(II), $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, est composée de trois étapes ; la synthèse est effectuée à partir du composé $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$. Les différentes étapes sont caractérisées par voltamétrie cyclique, spectroscopie UV-Vis et RMN.

B.2.a.i. Première étape : $(\text{NH}_4)_2\text{Os}^{\text{II}}\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$

La synthèse du complexe *cis*-dichlorodi(bypiridine)osmium(II), $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$, réalisée est décrite dans de nombreuses publications.³⁻⁶

Dans un ballon de 50mL, 1,14 mmol de $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ (500 mg) et 2,24 mmol de 2,2'dipyridine (350mg) dans 10 mL de DMF sont chauffés à reflux sous une couverture d'argon durant 1h. La solution de synthèse est refroidie à température ambiante. Afin de réduire la fraction de $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$ éventuellement créée lors de la synthèse, 20 mL de solution saturée de dithionite sont ajoutés à la solution de synthèse. Après conservation de la solution à basse température, un précipité noir se forme. Ce dernier est essoré sur un filtre de porosité 1 μm , lavé avec de l'eau distillée et du diéthyl éther puis séché une nuit au dessiccateur. Le rendement est d'environ 70%.

La voltamétrie cyclique permet de mesurer le potentiel standard de $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (Figure P.E. B-2: Voltamogramme de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$). Le potentiel standard mesuré est égal à 40 mV vs SCE dans le DMF, valeur en accord avec la littérature.^{4,6} De même, le spectre UV-Vis obtenu dans l'ACN correspond aux valeurs annoncées dans la littérature (Figure P.E. B-3: Spectre UV-Vis de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$).^{4,6}

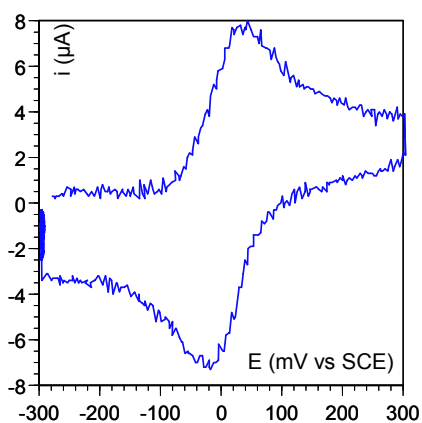


Figure P.E. B-2: Voltamogramme de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ TBAF (0.1M) dans DMF, électrode de carbone vitreux (Ø 3mm), $v = 0,1\text{V/s}$

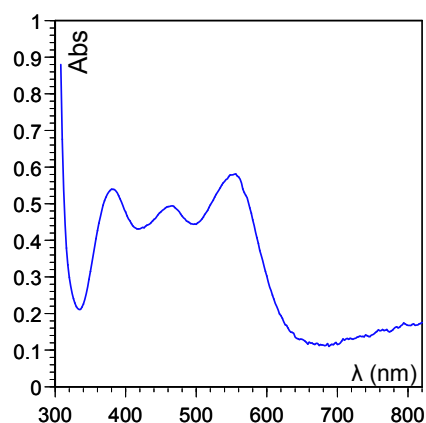


Figure P.E. B-3: Spectre UV-Vis de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ dans l'ACN. L(cuve) = 1cm, C = $6 \cdot 10^{-5}$ M (382 nm, $10500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 462 nm, $9500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 552 nm, $10500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Le spectre RMN du ^1H (300MHz) dans *d*6-diméthylsulfoxyde : δ 8,93 (br, 2H), δ 8,56 (m, 4H), δ 7,66 (t, $J=7,1\text{MHz}$, 2H), δ 7,36 (m, 2H), δ 7,04 (m, 2H), δ 6,96 (m, 2H), δ 6,47 (br, 2H).

B.2.a.ii. Deuxième étape : $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$

La synthèse du *cis*-carbonatodi(bipyridine)osmium(II), $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ décrite dans la littérature utilise, comme solvant, l'eau.^{4,5} Toutefois des difficultés de dissolution du composé de départ dans l'eau, nous ont orienté vers une synthèse dans un co-solvant eau-éthanol.

0,35 mmol $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ sont dissous dans 10 mL d'éthanol, puis ajouté à 20 mL d'une solution concentrée à 0.25M de carbonate de sodium. Le mélange est chauffé à reflux sous

argon durant deux heures. Après le retour à température ambiante de la solution, 3g de carbonate de sodium sont ajoutés à la solution. Le mélange est chauffé de nouveau à reflux durant 2 heures. Puis la fraction éthanolique est évaporée sous argon, laissant apparaître un précipité noir. Le précipité, $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$, est essoré et lavé avec une solution de soude concentrée ($\text{pH} > 9$) puis avec du diéthyl éther. Enfin, le solide est séché une nuit au dessiccateur. Le rendement moyen est de 60%.

La signature en voltamétrie cyclique de $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ dans le DMF est très proche de celle de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ et ne permet donc pas de vérifier que la réaction a été réalisée. Cependant, $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ réagit avec l'acide et produit le *cis*-diaquodi(bypyridine)osmium(II), $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, lequel possède une signature électrochimique distincte.⁷ Le voltammogramme de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ dissout dans une solution d'acide tétrafluoroborique 0,01M ($\text{pH} 2$) est composé de trois vagues réversibles ayant pour potentiels standards 0,16 V vs SCE ($\text{Os}^{\text{II/III}}$), 0,61 V vs SCE ($\text{Os}^{\text{III/V}}$) and 0,81 V vs SCE ($\text{Os}^{\text{V/VI}}$) (Figure P.E. B-4).^{6,7}

Le spectre UV-Vis obtenu dans l'ACN correspond aux valeurs annoncées dans la littérature (Figure P.E. B-5).^{4,6} Le spectre IR possède une bande à 1650cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{O}$.⁴

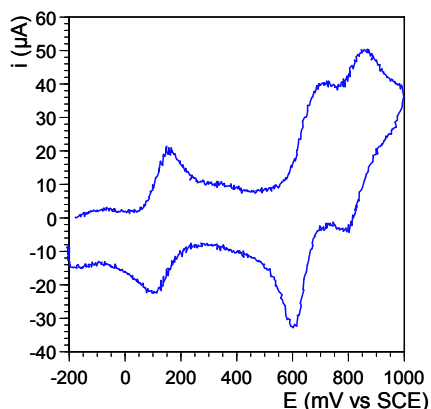


Figure P.E. B-4: Voltammogramme de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ dans une solution d'acide tétrafluoroborique 0,01M ($\text{pH} 2$) sur électrode de carbone vitreux 3mm de diamètre à 0,5V/s

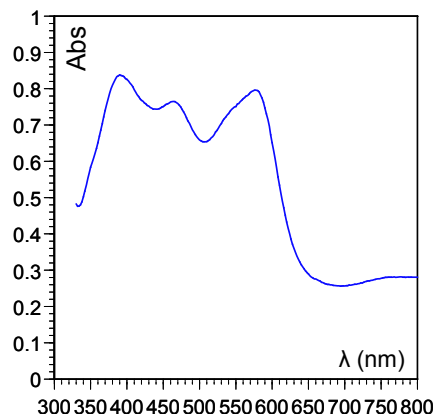


Figure P.E. B-5 : Spectre UV-Vis de $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ dans l'ACN. L(cuve) = 1cm, c = 10^{-5} M (390 nm, $10500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 464 nm, $9500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 574 nm, $10500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Le spectre RMN du ^1H (300MHz) dans *d*6-diméthylsulfoxyde : δ 9,5 (dd, 2H), δ 8,7 (dd, 2H), δ 8,49 (d, $J=8,1\text{Hz}$, 2H), δ 7,62 (m, 4H), δ 7,36 (t, $J=8 \text{ Hz}$, 2H), δ 7,22 (d, $J=5,9 \text{ Hz}$, 2H), δ 6,77 (t, $J=6,2$, 2H).

B.2.a.iii. Troisième étape : $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3 \rightarrow [\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Afin de préparer l'hexafluorophosphate *cis*-aquoypyridinedi(bypiridine)osmium(II), $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, 0,17mmol de $\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ sont dissous dans une solution composée de 100 équivalent de pyridine et 10 mL d'eau légèrement acide (pH 5-6). Le mélange est chauffé à reflux durant 2 heures sous argon. Après retour du mélange à température ambiante, le complexe est précipité par ajout d'hexafluorophosphate d'ammonium, NH_4PF_6 . Le produit est filtré, lavé avec de l'eau froide et du diéthyléther, puis séché au dessiccateur. Le rendement moyen est de 40%.⁸

Certaines synthèses se sont soldées par un mélange de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ et d'impuretés (probablement $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ et $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$). Des essais de purification sur colonne ont été effectués sans succès car le mélange reste accroché au solide (alumine, silice et matrice échangeuse d'ions) de la colonne pour tous les éluants envisagés.

Le produit obtenu est utilisé tel quel après dissolution dans l'éthanol absolu, reprécipitation dans le diéthyl éther et séchage au dessiccateur.

La signature électrochimique en voltamétrie cyclique de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ se compose de deux vagues réversibles. Le potentiel standard apparent des deux vagues évoluent linéairement avec le pH selon une pente de -60mV (Figure P.E. B-6).

Le spectre UV-Vis change en fonction du pH (Figure P.E. B-7).

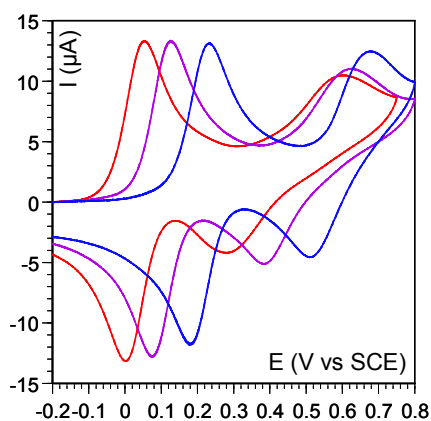


Figure P.E. B-6 : Voltamogramme de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ à différents pHs dans tampon Britton Robinson 0,1M à 0,1V/s sur électrode BDD 0,168cm² (bleu) : pH 3,5; (violet) : pH 5,5 ; (rouge) : pH 6,8

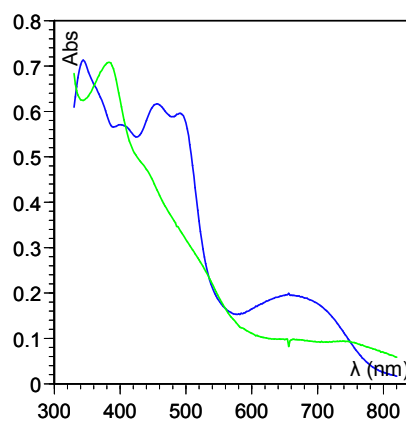


Figure P.E. B-7 : Spectre UV-Vis de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ dans l'eau (bleu) : pH 3,5 ; (vert) : pH 10,7

Le spectre RMN du ^1H (300MHz) dans *d*6-diméthylsulfoxyde : δ 9,06 (d, $J=5,1$ Hz, 1H), δ 9,83 (d, $J=7,9$ Hz, 1H), δ 8,52 (t, $J=7,4$ Hz, 2H), δ 8,49 (d, $J=8,4$ Hz, 1H), δ 8,34 (d, $J=5,4$ Hz, 1H), δ 8,27 (br, 2H), δ 7,90 (m, 4H), δ 7,71 (m, 4H), δ 7,54 (t, $J=8,6$ Hz, 1H), δ 7,43 (m, 2H), δ 7,23 (t, $J=6,7$ Hz, 1H), δ 7,14 (t, $J=6,7$, 1H).

Une structure RX de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ a été obtenue :

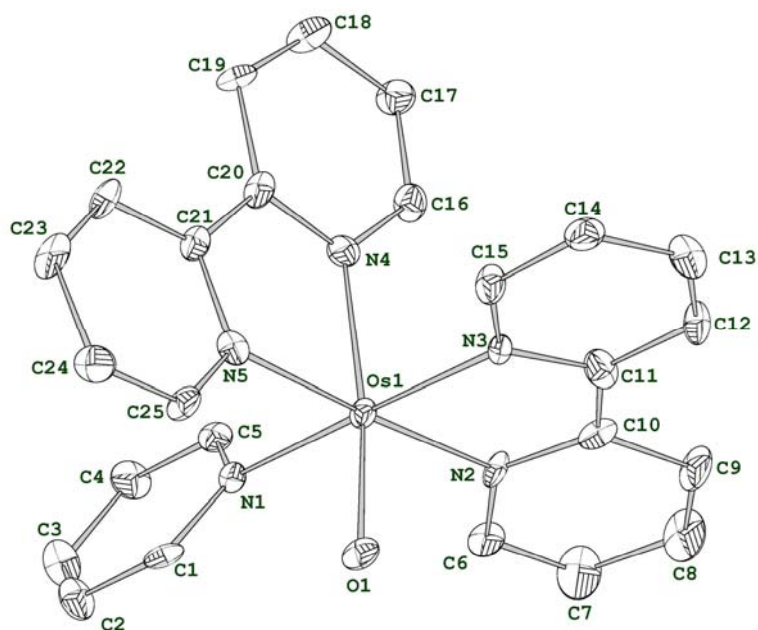


Figure P.E. B-8 : Structure cristallographique de $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{py}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$.

Table I : Informations sur la structure cristalline:

Formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{OOSp}_2$		
Crystal Class	Orthorhombic	Space Group	Pcab
a	14.202(5)	alpha	90
b	16.603(4)	beta	90
c	25.397(3)	gamma	90
Volume	5989(3)	Z	8
Radiation type	Mo K α	Wavelength	0.710730
Dx	1.97	M	887.60
Mu	4.471	Temperature (K)	200
Size	0.02x 0.04x 0.25		
Colour	red	Shape	needle
Cell from	114 Reflections	Theta range	3 to 16
Diffractometer type	KAPPACCD	Scan type	PHI-OMEGA
Absorption type	multi-scan	Transmission range	0.82 0.91
Reflections measured	54233	Independent reflections	8631
Rint	0.07	Theta max	30.01
Hmin, Hmax	-11 19		
Kmin, Kmax	-21 23		
Lmin, Lmax	-35 35		

Refinement on F

R-factor	0.089	Weighted R-factor	0.057
		Max shift/su	0.0004
Delta Rho min	-3.32	Delta Rho max	2.88
Reflections used	4030	sigma(I) limit	1.50
Number of parameters	416	Goodness of fit	0.944

Table II : Coordonnées atomiques pour $C_{25}H_{21}F_{12}N_5OOp_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eqv)
Os(1)	0.29235(3)	0.36909(2)	0.391260(15)	0.0216
O(1)	0.2718(5)	0.2543(5)	0.4092(3)	0.0302
N(1)	0.2490(7)	0.3992(6)	0.4691(3)	0.0244
N(2)	0.1613(6)	0.3751(6)	0.3557(3)	0.0269
N(3)	0.3233(7)	0.3460(5)	0.3128(3)	0.0245
N(4)	0.3431(8)	0.4867(6)	0.3768(3)	0.0276
N(5)	0.4292(6)	0.3646(6)	0.4237(3)	0.0248
C(1)	0.2561(8)	0.3468(6)	0.5086(5)	0.0252
C(2)	0.2314(8)	0.3638(9)	0.5597(4)	0.0358
C(3)	0.1906(9)	0.4389(8)	0.5713(5)	0.0381
C(4)	0.1850(9)	0.4941(8)	0.5309(5)	0.0366
C(5)	0.2164(8)	0.4732(6)	0.4798(4)	0.0254
C(6)	0.0779(8)	0.3852(7)	0.3821(4)	0.0319
C(7)	-0.0072(11)	0.3897(11)	0.3555(6)	0.0557
C(8)	-0.0084(10)	0.3831(12)	0.3007(6)	0.0568
C(9)	0.0741(9)	0.3697(11)	0.2739(5)	0.0468
C(10)	0.1616(9)	0.3671(8)	0.3025(5)	0.0316
C(11)	0.2507(11)	0.3493(7)	0.2786(5)	0.0340
C(12)	0.2677(9)	0.3391(8)	0.2243(5)	0.0341
C(13)	0.3570(9)	0.3280(8)	0.2063(4)	0.0358
C(14)	0.4325(10)	0.3259(8)	0.2407(5)	0.0388
C(15)	0.4151(9)	0.3324(8)	0.2945(5)	0.0332
C(16)	0.2997(10)	0.5432(7)	0.3477(4)	0.0320
C(17)	0.3346(9)	0.6187(7)	0.3388(5)	0.0353
C(18)	0.4228(9)	0.6366(8)	0.3592(6)	0.0410
C(19)	0.4762(8)	0.5792(6)	0.3886(6)	0.0328
C(20)	0.4307(8)	0.5033(7)	0.3962(5)	0.0301
C(21)	0.4788(9)	0.4366(7)	0.4235(4)	0.0270
C(22)	0.5659(9)	0.4405(7)	0.4475(5)	0.0317
C(23)	0.6053(8)	0.3734(10)	0.4712(5)	0.0407
C(24)	0.5517(9)	0.2996(8)	0.4703(6)	0.0382
C(25)	0.4669(8)	0.2999(7)	0.4459(5)	0.0301
P(1)	0.4148(3)	0.1709(2)	0.58390(15)	0.0404

P(2)	0.6968(3)	0.4105(2)	0.30493(13)	0.0398
F(11)	0.3819(9)	0.2034(7)	0.6406(4)	0.0890
F(12)	0.4193(6)	0.2633(5)	0.5644(3)	0.0527
F(13)	0.5240(6)	0.1762(6)	0.6014(5)	0.0767
F(14)	0.4483(8)	0.1407(6)	0.5260(4)	0.0742
F(15)	0.4084(8)	0.0802(5)	0.6034(4)	0.0802
F(16)	0.3064(7)	0.1675(6)	0.5648(5)	0.0774
F(21)	0.6334(10)	0.4824(8)	0.3248(5)	0.1158
F(22)	0.7703(8)	0.4726(5)	0.2803(4)	0.0694
F(23)	0.7522(8)	0.4103(6)	0.3596(4)	0.0668
F(24)	0.7652(9)	0.3384(6)	0.2859(5)	0.0813
F(25)	0.6255(7)	0.3467(6)	0.3309(4)	0.0745
F(26)	0.6442(10)	0.4071(11)	0.2508(4)	0.1157

Table III : Distances interatomiques (Å) pour C₂₅H₂₁F₁₂N₅OOsP₂

Os(1) - O(1)	1.981(8)	Os(1) - N(1)	2.131(9)
Os(1) - N(2)	2.072(8)	Os(1) - N(3)	2.075(9)
Os(1) - N(4)	2.113(9)	Os(1) - N(5)	2.113(9)
N(1) - C(1)	1.331(15)	N(1) - C(5)	1.340(14)
N(2) - C(6)	1.372(14)	N(2) - C(10)	1.356(14)
N(3) - C(11)	1.351(17)	N(3) - C(15)	1.403(16)
N(4) - C(16)	1.345(14)	N(4) - C(20)	1.366(15)
N(5) - C(21)	1.388(15)	N(5) - C(25)	1.326(15)
C(1) - C(2)	1.373(16)	C(2) - C(3)	1.405(18)
C(3) - C(4)	1.378(17)	C(4) - C(5)	1.416(15)
C(6) - C(7)	1.387(19)	C(9) - C(10)	1.440(17)
C(10) - C(11)	1.434(19)	C(11) - C(12)	1.411(17)
C(12) - C(13)	1.361(18)	C(13) - C(14)	1.384(19)
C(14) - C(15)	1.392(17)	C(16) - C(17)	1.367(16)
C(17) - C(18)	1.389(17)	C(18) - C(19)	1.427(18)
C(19) - C(20)	1.430(15)	C(20) - C(21)	1.474(17)
C(21) - C(22)	1.381(16)	C(22) - C(23)	1.383(19)
C(23) - C(24)	1.443(19)	C(24) - C(25)	1.353(17)
P(1) - F(11)	1.608(11)	P(1) - F(12)	1.612(8)
P(1) - F(13)	1.617(10)	P(1) - F(14)	1.625(10)
P(1) - F(15)	1.588(9)	P(1) - F(16)	1.616(10)
P(2) - F(21)	1.578(11)	P(2) - F(22)	1.596(10)
P(2) - F(23)	1.597(10)	P(2) - F(24)	1.615(10)
P(2) - F(25)	1.606(9)	P(2) - F(26)	1.566(11)

B.2.b. Complexe de manganèse

Le complexe de manganèse étudié (ayant pour formule $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{N}-(2\text{-hydroxybenzyl})\text{-N,N-bis}[2\text{-}(\text{N-methylimidazolyl})\text{methyl]ethane-1,2-diamine})](\text{PF}_6)_2$ et plus simplement nommé $[(\text{L})\text{MnMn}(\text{L})](\text{PF}_6)_2$) a été généreusement fourni par le Pr. Clotilde Policar du laboratoire des biomolécules (UMR 7203) de l'Ecole Normale Supérieure, Département de Chimie. La synthèse de $[(\text{L})\text{MnMn}(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ est décrite dans la littérature.⁹

1. Garreau D. and Saveant J.M.,
Linear sweep voltammetry. Compensation of cell resistance and stability. Determination of the residual uncompensated resistance
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **1972**, 35, 309-331
2. Vanhove E., de Sanoit J., Arnault J.C., Saada S., Mer C., Mailley P., Bergonzo P. and Nesladek M.,
Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface preparation
Phys. Status Solidi A, **2007**, 204, 2931-2939
3. Buckingham D.A., Dwyer F.P., Goodwin H.A. and Sargeson A.M.,
Mono- and bis(2,2'-bipyridine) and (1,10-phenanthroline) chelates of ruthenium and osmium. IV. Bis chelates of bivalent and trivalent osmium
Aust. J. Chem., **1964**, 17, 325-336
4. Kober E.M., Caspar J.V., Sullivan B.P. and Meyer T.J.,
Synthetic routes to new polypyridyl complexes of osmium(II)
Inorg. Chem., **1988**, 27, 4587-4598
5. Haddox R.M. and Finklea H.O.,
Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold
J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 1694-1700
6. Madhiri N. and Finklea H.O.,
Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode
Langmuir, **2006**, 22, 10643-10651
7. Dobson J.C., Takeuchi K.J., Pipes D.W., Geselowitz D.A. and Meyer T.J.,
Redox and spectral properties of the cis and trans isomers of the bis(2,2'-bipyridine)dioxoosmium(VI) perchlorate
Inorg. Chem., **1986**, 25, 2357-2365
8. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. and Teillout A.-L.,
Concerted and stepwise proton-coupled electron transfers in aquo/hydroxo complex couples in water: oxidative electrochemistry of $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$
ChemPhysChem, **2009**, 10, 191-198
9. Cisnetti F., Lefevre A.S., Guillot R., Lambert F., Blain G., Anxolabehere-Mallart E. and Policar C.,
A new pentadentate ligand forms both a Di- and a mononuclear Mn-II complex: Electrochemical, spectroscopic and superoxide dismutase activity studies
Eur. J. Inorg. Chem., **2007**, 4472-4480

ANNEXES

ANNEXE I.

Expressions du potentiel standard apparent pour un simple PCET

Considérons un transfert $1e^-$, $1H^+$ représenté par le schéma carré suivant :

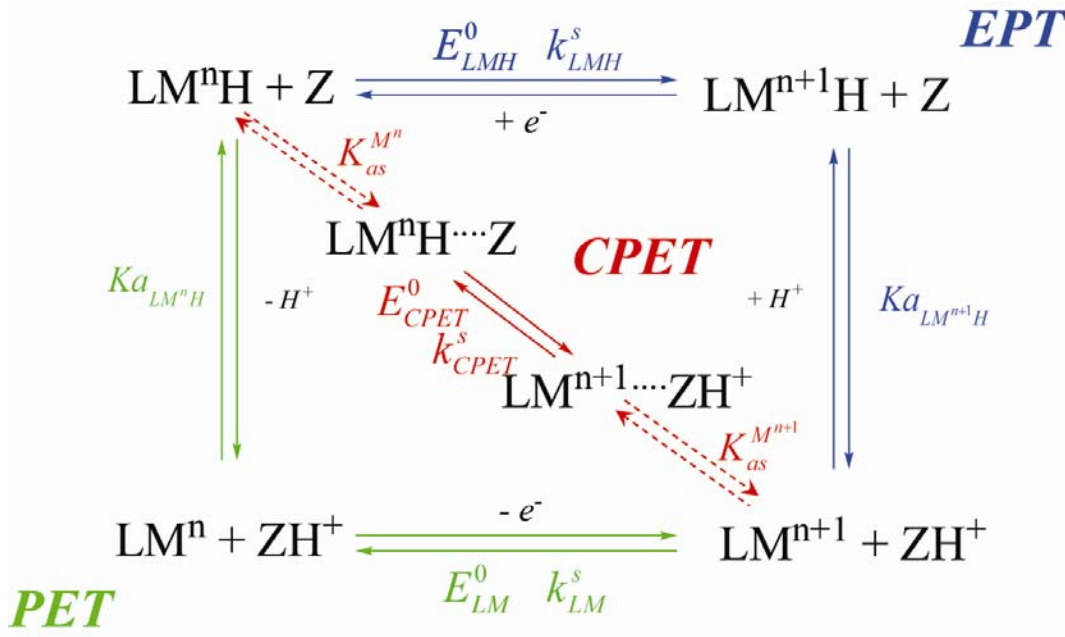


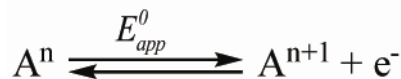
Figure Annexe I-1 : Schéma carré représentant un transfert $1e^-$, $1H^+$

On pose :

$$Ka_{LM^nH} = \frac{[LM^n][H^+]}{[LM^nH]} \text{ et } Ka_{LM^{n+1}H} = \frac{[LM^{n+1}][H^+]}{[LM^{n+1}H]}$$

$$K^{M^n}_{as} = \frac{[LM^nH, Z]}{[LM^nH][Z]} \text{ et } K^{M^{n+1}}_{as} = \frac{[LM^{n+1}, ZH^+]}{[LM^{n+1}][ZH^+]}$$

Posons que ce schéma carré est thermodynamiquement équivalent à



A^n et A^{n+1} peuvent s'exprimer, respectivement, comme la somme des espèces réduites et oxydées.

$$\begin{aligned}
[A^n] &= [LM^n H] + [LM^n H, Z] + [LM^n] & [A^{n+1}] &= [LM^{n+1} H] + [LM^{n+1}] + [LM^{n+1}, ZH^+] \\
&= [LM^n H] \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z] \right) & &= [LM^{n+1} H] \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \right) \\
&= [LM^n] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} \left(1 + K_{as}^{M^n} [Z] \right) \right) & &= [LM^{n+1}] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \left(1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \right) \right) \\
&= [LM^n H, Z] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right) \right) & &= [LM^{n+1}, ZH^+] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} \right) \right)
\end{aligned}$$

L'équation de Nernst appliquée à la réaction globale s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A^{n+1}]}{[A^n]} \right) - \frac{RT}{F} \ln [H^+] = E_{app}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A^{n+1}]}{[A^n]} \right) \quad \text{eq. A I-1}$$

I.A. Détermination de E_{app}^0 en fonction du chemin EPT :

L'équation de Nernst correspondant au chemin EPT s'écrit :

$$E = E_{LMH}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[LM^{n+1} H]}{[LM^n H]} \right) \quad \text{eq. A I-2}$$

En exprimant $[LM^{n+1} H]$ et $[LM^n H]$ en fonction de $[A^{n+1}]$ $[A^n]$, on obtient,

$$\begin{aligned}
E &= E_{LMH}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]}{1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \frac{[A^{n+1}]}{[A^n]} \right) \\
E_{app}^0 &= E_{LMH}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]}{1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \right) \quad \text{eq. A I-3}
\end{aligned}$$

Or la constante d'association entre le tampon et le substrat est considéré faible telque,

$$K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1 \text{ et } K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$$

Donc,

$$E_{app}^0 = E_{LMH}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}}{1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]}} \right) \quad \text{eq. A I-4}$$

I.B. Détermination de E_{app}^0 en fonction du chemin PET :

L'équation de Nernst correspondant au chemin PET s'écrit :

$$E = E_{LM}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[LM^{n+1}]}{[LM^n]} \right) \quad \text{eq. A I-5}$$

En exprimant $[LM^{n+1}]$ et $[LM^n]$ en fonction de $[A^{n+1}]$ $[A^n]$, on obtient,

$$E = E_{LM}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A^{n+1}] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z]) \right)}{[A^n] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]) \right)} \right)$$

$$E_{app}^0 = E_{LM}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])} \right) \quad \text{eq. A I-6}$$

$$\text{Or } K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1 \text{ et } K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$$

donc, l'expression du potentiel apparent en fonction du potentiel standard E_{LM}^0 est :

$$E_{app}^0 = E_{LM}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}} \right) \quad \text{eq. A I-7}$$

I.C. Détermination de E_{app}^0 en fonction du chemin CPET :

L'équation de Nernst correspondant au chemin CPET s'écrit :

$$E = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[LM^{n+1}, ZH^+]}{[LM^n H, Z]} \right) \quad \text{eq. A I-8}$$

En exprimant $[LM^{n+1}, ZH^+]$ et $[LM^n H, Z]$ en fonction de $[A^{n+1}]$ et $[A^n]$, on obtient,

$$E = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A^{n+1}] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right) \right)}{[A^n] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \right) \right)} \right)$$

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right)}{1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \right)} \right) \quad \text{eq. A I-9}$$

Or $K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1$ et $K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$

Alors,

$$\begin{aligned}
E_{app}^0 &= E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as}^{M^{n+1}} [H^+]}{K_{as}^{M^n} K_Z} \frac{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right)}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \right)} \right) \\
&= E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as}^{M^{n+1}} Ka_{LM^{n+1} H} Ka_{LM^n H} + [H^+]}{K_{as}^{M^n} K_Z Ka_{LM^{n+1} H} + [H^+]} \right)
\end{aligned}$$

or $K_{as}^{M^n} \approx K_{as}^{M^{n+1}}$, donc

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{K_Z} \left(\frac{Ka_{LM^n H} + [H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H} + [H^+]} \right) \right)$$

eq. A I-10

ANNEXE II.

Expression de la constante de vitesse standard apparente pour un simple PCET

Considérons un transfert $1e^-$, $1H^+$ représenté par le schéma carré suivant :

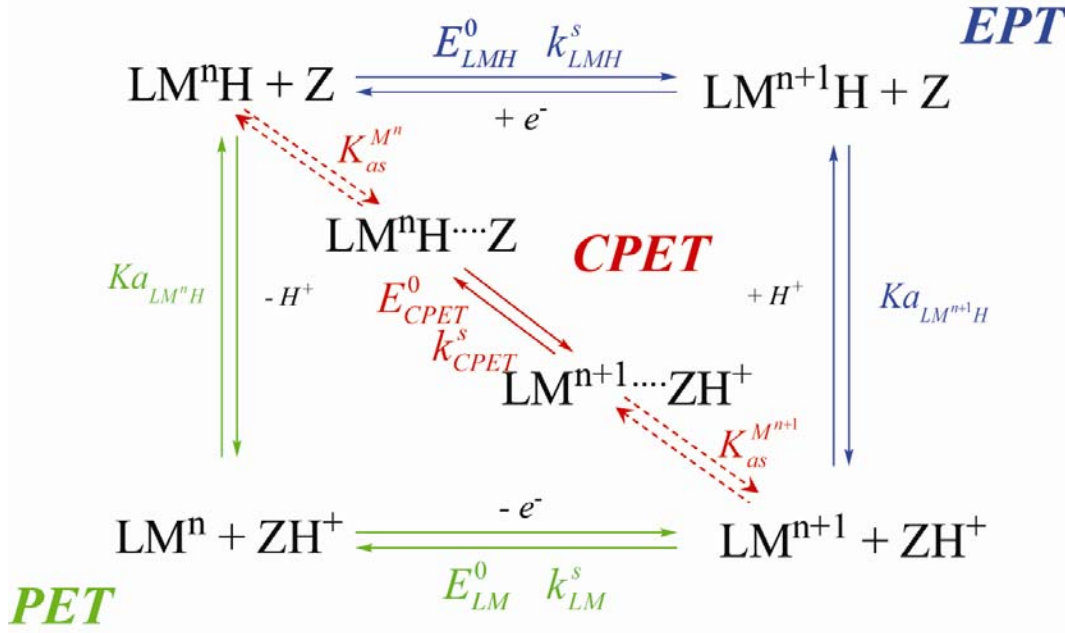


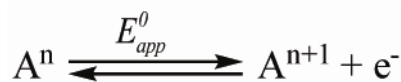
Figure Annexe II-1

On pose :

$$K_{a_{LM^nH}} = \frac{[LM^n][H^+]}{[LM^nH]} \quad \text{et} \quad K_{a_{LM^{n+1}H}} = \frac{[LM^{n+1}][H^+]}{[LM^{n+1}H]}$$

$$K_{as}^{M^n} = \frac{[LM^nH, Z]}{[LM^nH][Z]} \quad \text{et} \quad K_{as}^{M^{n+1}} = \frac{[LM^{n+1}, ZH^+]}{[LM^{n+1}][ZH^+]}$$

Posons que ce schéma carré est thermodynamiquement équivalent à



A^n et A^{n+1} peuvent s'exprimer, respectivement, comme la somme des espèces réduites et oxydées.

$$\begin{aligned}
[A^n] &= [LM^n H] + [LM^n H, Z] + [LM^n] & [A^{n+1}] &= [LM^{n+1} H] + [LM^{n+1}] + [LM^{n+1}, ZH^+] \\
&= [LM^n H] \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z] \right) & &= [LM^{n+1} H] \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \right) \\
&= [LM^n] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} \left(1 + K_{as}^{M^n} [Z] \right) \right) & &= [LM^{n+1}] \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \left(1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \right) \right) \\
&= [LM^n H, Z] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} \right) \right) & &= [LM^{n+1}, ZH^+] \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} \right) \right)
\end{aligned}$$

II.A. Expression de $k_{app}^{S,EPT}$

Loi de Butler-Volmer pour le chemin EPT :

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{LMH}^S \left([LM^n H] \exp\left(\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) - [LM^{n+1} H] \exp\left(-\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{eq. A II-1}$$

Il est possible d'exprimer i_{EPT} en fonction de $[A^n]$, $[A^{n+1}]$ et E_{app}^0 .

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{LMH}^S \left(\frac{[A^n]}{1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]} \exp\left(\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) - \frac{[A^{n+1}]}{1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \exp\left(-\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{2RT}\right) \right)$$

De plus,

$$\exp\left(\frac{F(E - E_{LMH}^0)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{[A^n]}{[A^{n+1}]} \frac{[LM^{n+1} H]}{[LM^n H]} = \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z] \right)}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \right)}$$

alors,

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{LMH}^s \left(\frac{[A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]} - \frac{[A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]}} \right)$$

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}} \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right)$$

Alors,

$$k_{app}^{S,EPT} = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^n} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A II-2}$$

Or $K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1$ et $K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$

Donc,

$$k_{app}^{S,EPT} = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{Ka_{LM^{n+1} H}}{[H^+]}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A II-3}$$

II.B. Expression de $k_{app}^{S,PET}$

Loi de Butler-Volmer pour le chemin PET :

$$\frac{i_{PET}}{FS} = k_{LM}^s \left([LM^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) - [LM^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{eq. A II-4}$$

Il est possible d'exprimer i_{PET} en fonction de $[A^n]$, $[A^{n+1}]$ et E_{app}^0 .

$$\frac{i_{PET}}{FS} = k_{LM}^s \left(\frac{[A^n]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])} \exp\left(\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) - \frac{[A^{n+1}]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])} \exp\left(-\frac{F(E - E_{LM}^0)}{2RT}\right) \right)$$

De plus,

$$\exp\left(\frac{F(E - E_{LM}^0)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{[A^n]}{[A^{n+1}]} \frac{[LM^{n+1}]}{[LM^n]} = \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])\right)}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])\right)}$$

alors,

$$\frac{i_{PET}}{FS} = k_{LM}^s \left(\frac{\frac{[A^n]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])} \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{[A^{n+1}]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])} \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \frac{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])\right)^{-\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])\right)^{-\frac{1}{2}}} \right)$$

$$\frac{i_{PET}}{FS} = \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} (1 + K_{as}^{M^n} [Z])\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} (1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+])\right)^{\frac{1}{2}}} \times \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right)$$

Alors,

$$k_{app}^{s,PET} = \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}} \left(1 + K_{as}^{M^n} [Z]\right)\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}} \left(1 + K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A II-5}$$

Or $K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1$ et $K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$, donc,

$$k_{app}^{s,PET} = \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^n H}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A II-6}$$

II.C. Expression de $k_{app}^{s,CPET}$

Loi de Butler-Volmer pour le chemin CPET :

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{CPET}^s \left(\left[LM^n H, Z \right] \exp\left(\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) - \left[LM^{n+1}, ZH^+ \right] \exp\left(-\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) \right) \quad \text{eq. A II-7}$$

Il est possible d'exprimer i_{CPET} en fonction de $[A^n]$, $[A^{n+1}]$ et E_{app}^0 .

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{CPET}^s \left(\frac{[A^n]}{1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)} \exp\left(\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) - \frac{[A^{n+1}]}{1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)} \exp\left(-\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) \right)$$

de plus,

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{RT}\right) &= \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{[A^n] [LM^{n+1}, ZH^+]}{[A^{n+1}] [LM^n H, Z]} \\ &= \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{RT}\right) \frac{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)}{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)\right)} \end{aligned}$$

alors,

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{CPET}^s \left(\frac{[A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{[A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{i_{CPET}}{FS} &= \frac{k_{CPET}^s}{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad \times \left([A^n] \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) - [A^{n+1}] \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^0)}{2RT}\right) \right) \end{aligned}$$

Alors,

$$k_{app}^{s,CPET} = \frac{k_{CPET}^s}{\left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^n} [Z]} \left(1 + \frac{Ka_{LM^n H}}{[H^+]}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+]} \left(1 + \frac{[H^+]}{Ka_{LM^{n+1} H}}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A II-8}$$

Or $K_{as}^{M^n} [Z] \ll 1$ et $K_{as}^{M^{n+1}} [ZH^+] \ll 1$, donc,

Donc,

$$k_{app}^{s,CPET} = \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}} \right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{K_{LM^n H}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{LM^{n+1} H}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A II-9

II.D. Expression de k_{app}^s

Sachant que,

$$k_{app}^s = k_{app}^{s,EPT} + k_{app}^{s,PET} + k_{app}^{s,CPET}$$

Alors,

$$k_{app}^s = \frac{k_{LMH}^s}{\left(1 + \frac{K_{LM^n H}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{K_{LM^{n+1} H}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{LM}^s}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{LM^n H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{LM^{n+1} H}} \right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_{CPET}^s \left(K_{as}^{M^n} K_{as}^{M^{n+1}} \right)^{\frac{1}{2}} \left([Z][ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{K_{LM^n H}}{[H^+]} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{LM^{n+1} H}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A II-10

ANNEXE III.

Linéarisation de la loi quadratique issue de la théorie de Marcus-Hush

Considérons un simple transfert d'électron par sphère externe, caractérisé par l'équation A III-1 :



Dans le cadre de la théorie de Marcus-Hush, la constante de vitesse a pour expression :

$$k_f = Z^{el} \exp\left(-\frac{F\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = Z^{el} \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda}\right)^2\right) \quad \text{eq. A III-2}$$

Les plages de potentiel expérimentales, pour lesquelles le courant faradique mesuré est significatif lors des expériences de voltamétrie cyclique, sont relativement faibles. Il est donc légitime de linéariser la loi quadratique (eq. A III-2) issue de la théorie de Marcus-Hush. La loi cinétique prend alors la forme de la loi de Butler-Volmer (eq. A III-3) et est caractérisée par deux grandeurs une constante de vitesse standard k_{BV}^s et un coefficient de transfert α .

$$k_f = k_{BV}^s \exp\left[-\frac{\alpha F(E - E^0)}{RT}\right] \quad \text{eq. A III-3}$$

La constante de vitesse est mesurée en électrochimie au potentiel de pic. Démontrons que l'approximation linéaire de Butler-Volmer à un potentiel proche du potentiel de pic permet d'avoir une mesure représentative de la constante de vitesse standard prévue par la théorie de Marcus-Hush :

ΔE est posé tel que $E = E_{1/2} + \Delta E$ où $E_{1/2}$ est le potentiel correspondant à un courant moitié du courant de pic. On a alors,

$$\frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right)^2 \left(1 + \frac{F \Delta E}{\lambda \left[1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right]} \right)^2 \quad \text{eq. A III-4}$$

La vague n'ayant pas une large étendue en potentiel, ΔE est petit et le terme de droite de l'équation ci-dessus peut être linéarisé :

$$\frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right)^2 \left(1 + \frac{2F \Delta E}{\lambda \left[1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right]} \right) \quad \text{eq. A III-5}$$

Par conséquent

$$Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \right) \approx Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right)^2 \right) \exp \left(-\frac{F}{2RT} \Delta E \left[1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right] \right) \quad \text{eq. A III-6}$$

Comme ΔE est petit, $\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right)$

D'où

$$Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda F}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \right) \approx Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(E_{1/2} - E^0)}{\lambda} \right)^2 \right) \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{1/2}) \right) \quad \text{eq. A III-7}$$

Par ailleurs, on fait l'hypothèse que le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est proche du potentiel standard E^0 soit

$$Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda F}{4RT} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \right) \approx Z^{el} \exp \left(-\frac{\lambda}{4RT} \right) \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} (E - E^0) \right) \quad \text{eq. A III-8}$$

L'eq. A III-2 exprimée en fonction de l'équationeq. A III-3 conduit alors à la relation :

$$k_{BV}^S \approx k_{MH}^S = Z^{el} \exp \left(-\frac{F \Delta G_0^\ddagger}{RT} \right) \quad \text{eq. A III-9}$$

Ainsi nous avons montré que la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante des chemins séquentiels peut être caractérisés par une loi de vitesse de type Butler Volmer.

ANNEXE IV.

Expression des constantes thermodynamiques et cinétiques caractéristiques du couple $Os^{III}(OH)/Os^{IV}=O$ en présence d'électrolyte support

Considérons le transfert $1e^-$, $1H^+$ représenté par le schéma mécanistique suivant :

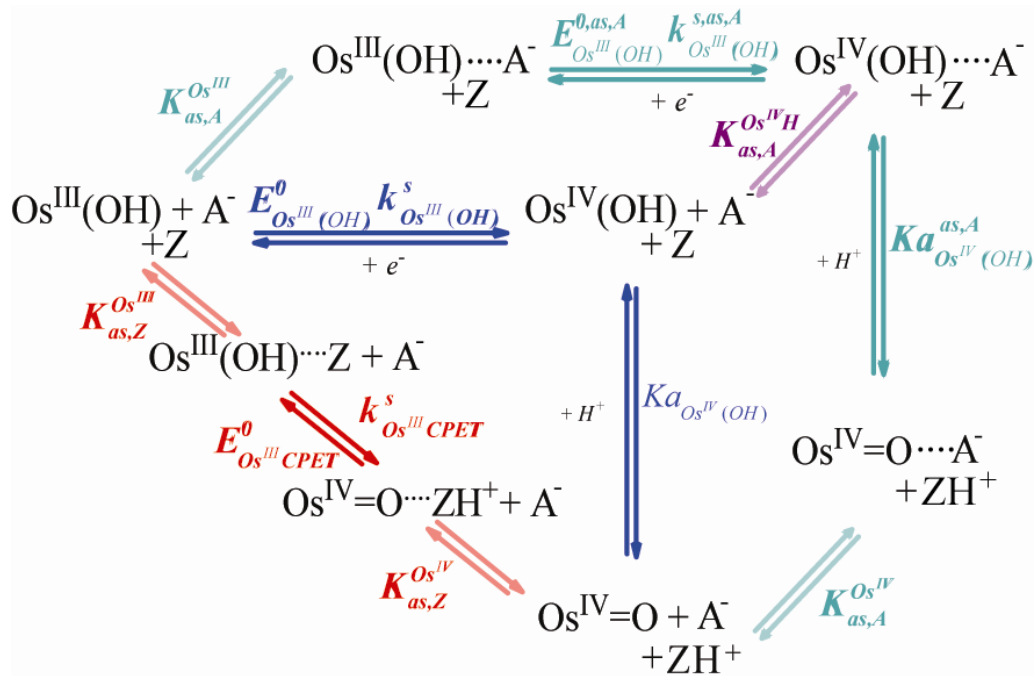


Figure Annexe IV-1 : Différents chemins mécanistiques possibles pour le PCET relatif au couple $Os^{III}(OH) / Os^{IV} = O$

On pose :

$$Ka_{Os^{IV}(OH)} = \frac{[Os^{IV} = O][H^+]}{[Os^{IV}(OH)]} \quad \text{et} \quad Ka_{Os^{IV}(OH)}^{as,A} = \frac{[Os^{IV} = O, A^-][H^+]}{[Os^{IV}(OH), A^-]}$$

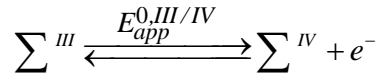
$$K_{as,Z}^{Os^{III}} = \frac{[Os^{III}(OH), Z]}{[Os^{III}(OH)][Z]} \quad \text{et} \quad K_{as,Z}^{Os^{IV}} = \frac{[Os^{IV} = O, ZH^+]}{[Os^{IV} = O][ZH^+]}$$

$$K_{as,A}^{Os^{III}} = \frac{[Os^{III}(OH), A^-]}{[Os^{III}(OH)][A^-]}, K_{as,A}^{Os^{IV},H} = \frac{[Os^{IV}(OH), A^-]}{[Os^{IV}(OH)][A^-]} \text{ et } K_{as,A}^{Os^{IV}} = \frac{[Os^{IV} = O, A^-]}{[Os^{IV} = O][A^-]}$$

$$K_{aZ} = \frac{[Z][H^+]}{[ZH^+]}$$

$$[T] = [Z] + [ZH^+], [Z] = \frac{[T]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{aZ}}} \text{ et } [ZH^+] = \frac{[T]}{1 + \frac{K_{aZ}}{[H^+]}}$$

Posons que le système présenté est thermodynamiquement équivalent à



Avec

$$\sum^{III} = [Os^{III}(OH)] + [Os^{III}(OH), Z] + [Os^{III}(OH), A^-]$$

$$\sum^{IV} = [Os^{IV}(OH)] + [Os^{IV}(OH), A^-] + [Os^{IV} = O] + [Os^{IV} = O, ZH^+] + [Os^{IV} = O, A^-]$$

Il est possible d'établir l'expression de chacune des espèces du système en fonction de

\sum^{III} et \sum^{IV} :

$$[Os^{III}(OH)] = \frac{\sum^{III}}{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}, [Os^{III}(OH), Z] = \frac{\sum^{III}}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)}$$

$$[Os^{III}(OH), A^-] = \frac{\sum^{III}}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)}$$

$$[Os^{IV} = O] = \frac{\sum^{IV}}{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{K_{aOs^{IV}(OH)}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right)}$$

$$[Os^{IV} = O, ZH^+] = \frac{\sum^{IV}}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{K_{aOs^{IV}(OH)}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right)\right)}$$

$$\begin{aligned} [Os^{IV} = O, A^-] &= \frac{\sum^{IV}}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right) \right)} \\ [Os^{IV}(OH)] &= \frac{\sum^{IV}}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right)} \\ [Os^{IV} = O, A^-] &= \frac{\sum^{IV}}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-]} \left(1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right) \right)} \end{aligned}$$

IV.A. Expression des constantes thermodynamiques

Il est possible d'exprimer le potentiel standard apparent du système en fonction du potentiel standard de chaque chemin mécanistique possible.

IV.A.1. Chemin EPT

L'équation de Nernst correspondant au chemin EPT s'écrit :

$$E = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Os^{IV}(OH)]}{[Os^{III}(OH)]} \right) \quad \text{eq. A IV-1}$$

En exprimant $[Os^{IV}(OH)]$ et $[Os^{III}(OH)]$ en fonction de \sum^{III} et \sum^{IV} , on obtient,

$$E = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \frac{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} + 1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]} \times \frac{\sum^{IV}}{\sum^{III}} \right)$$

donc

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{K_{as}^{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right)} \right) \quad \text{eq. A IV-2}$$

Or dans la gamme de pH explorée, $\frac{[H^+]}{K_{as}^{Os^{IV}(OH)}} \ll 1$

Alors

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{K_{as}^{Os^{IV}(OH)}} \times \frac{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]} \right) \quad \text{eq. A IV-3}$$

Puisqu'à concentration élevée d'électrolyte support le potentiel standard apparent varie linéairement en fonction du logarithme de KNO_3 avec une pente proche de 60mV, les approximations $K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$ et $K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \ll 1$ peuvent être faites. Les expressions du potentiel standard apparent deviennent alors,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{K_{as}^{Os^{IV}(OH)}} \times \frac{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]} \right) \quad \text{eq. A IV-4}$$

A faible concentration de tampon, $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{K_{as}^{Os^{IV}(OH)}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \right) \quad \text{eq. A IV-5}$$

IV.A.2. Chemin EPT prenant en compte l'association avec A^-

L'équation de Nernst correspondant au chemin EPT considérant une association avec l'espèce A^- s'écrit :

$$E = E_{Os^{III}(OH), A^-}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Os^{IV}(OH), A^-]}{[Os^{III}(OH), A^-]} \right) \quad \text{eq. A IV-6}$$

En exprimant $[Os^{IV}(OH), A^-]$ et $[Os^{III}(OH), A^-]$ en fonction de \sum^{III} et \sum^{IV} , on obtient,

$$E = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right)}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}} \left\{ 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right) \right\}} \right) \times \frac{\sum^{IV}}{\sum^{III}}$$

donc

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \times \frac{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]}{K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right)} \right)$$

eq. A IV-7

Or dans la gamme de pH explorée, $\frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \gg 1$, alors

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \times \frac{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]}{K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right)} \right)$$

eq. A IV-8

Par le même raisonnement que celui de la partie précédente, $K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$ et

$K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \ll 1$, ainsi,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \times \frac{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]}{\frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \right)} \right)$$

eq. A IV-9

A faible concentration d'espèces tampon, $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{IV,H}}}{K_{as,A}^{Os^{III}}} \times \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \right) \quad \text{eq. A IV-10}$$

IV.A.3. Chemin concerté

L'équation de Nernst correspondant au chemin CPET s'écrit :

$$E = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Os^{IV} = O, ZH^+]}{[Os^{III}(OH), Z]} \right) \quad \text{eq. A IV-11}$$

En exprimant $[Os^{IV} = O, ZH^+]$ et $[Os^{III}(OH), Z]$ en fonction de \sum^{III} et \sum^{IV} , on obtient,

$$E = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}}} [ZH^+]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}} \left\{ 1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right\} \right)} \times \frac{\sum^{IV}}{\sum^{III}} \right)$$

donc,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}}} [ZH^+]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}} \left\{ 1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right\} \right) \right)$$

eq. A IV-12

Sachant que , $pKa_{Os^{IV}(OH)} \ll pH$,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \frac{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]} \right) \quad \text{eq. A IV-13}$$

$E_{app}^{0,III/IV}$ peut être exprimé en fonction de la somme des espèces tampon T ($[T] = [Z] + [ZH^+]$) :

Dans le cas où, $K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$ et $K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \ll 1$,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right) \quad \text{eq. A IV-14}$$

Pour une faible concentration de tampon, i.e. lorsque $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$,

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right) \quad \text{eq. A IV-15}$$

L'équation AIV-13 peut s'exprimer en fonction de la concentration totale en tampon [T] :

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{Ka_Z} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + \frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}} [T]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}} [T]}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} \right) \quad \text{eq. A IV-16}$$

En considérant que $\frac{[H^+]}{Ka_Z} \frac{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} > \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}$

$$E_{app}^{0,III/IV} = E_{Os^{III},CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]}{Ka_Z} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[T]}{2} + \frac{1}{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}}} \right) \quad \text{eq. A IV-17}$$

IV.B. Expression des constantes cinétiques

Sachant que

$$\frac{i}{FS} = \frac{i_{EPT}}{FS} + \frac{i_{EPT,as}}{FS} + \frac{i_{CPET}}{FS}$$

Et que la loi cinétique de la réaction globale est

$$\frac{i}{FS} = k_{app}^{s,III/IV} \left(\sum^{III} \exp\left(\frac{F(E - E_{app}^{0,III/IV})}{2RT}\right) - \sum^{IV} \exp\left(-\frac{F(E - E_{app}^{0,III/IV})}{2RT}\right) \right)$$

IV.B.1. Chemin EPT

Loi de Butler-Volmer pour le chemin EPT :

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{Os^{III}(OH)}^s \left([Os^{III}(OH)] \exp\left(\frac{F(E - E_{Os^{III}(OH)}^0)}{2RT}\right) - [Os^{IV}(OH)] \exp\left(-\frac{F(E - E_{Os^{III}(OH)}^0)}{2RT}\right) \right)$$

eq. A IV-18

Il est possible d'exprimer i_{EPT} en fonction de \sum^{III} , et \sum^{IV} et $E_{app}^{0,III/IV}$.

$$\frac{i_{EPT}}{FS} = k_{Os^{III}(OH)}^s \left(\frac{\sum^{III} \exp\left(\frac{F(E - E_{Os^{III}(OH)}^0)}{2RT}\right)}{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]} - \frac{\sum^{IV} \exp\left(-\frac{F(E - E_{Os^{III}(OH)}^0)}{2RT}\right)}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{K_{a,Os^{IV}(OH)}}{[H^+]} \left\{ 1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right\}} \right)$$

De plus,

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{Os^III(OH)}^0\right)}{RT}\right) &= \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \frac{\sum^{III} \left[Os^{IV}(OH)\right]}{\sum^{IV} \left[Os^{III}(OH)\right]} \\ &= \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \frac{1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]}{1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]}} \left\{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]\right\} \end{aligned}$$

Alors,

$$\begin{aligned} \frac{i_{EPT}}{FS} &= k^s_{Os^{III}(OH)} \frac{1}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]}} \left\{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]\right\}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad \times \left(\sum^{III} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right) - \sum^{IV} \exp\left(-\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right) \right) \end{aligned}$$

donc,

$$k_{app}^{s,EPT} = \frac{k^s_{Os^{III}(OH)}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}(OH)}}{[H^+]}} \left\{1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]\right\}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-19

Dans le plage de pH étudiée, $pKa_{Os^{IV}(OH)} \ll pH$

$$k_{app}^{s,EPT} = k^s_{Os^{III}(OH)} \frac{\left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-20

Or $K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$ et $K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \ll 1$, alors,

$$k_{app}^{s,EPT} = k_{Os^{III}(OH)}^s \frac{\left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A IV-21}$$

A faible concentration d'espèce tampon, i.e. lorsque $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$:

$$k_{app}^{s,EPT} = k_{Os^{III}(OH)}^s \frac{\left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A IV-22}$$

IV.B.2. Chemin EPT prenant en compte l'association avec A⁻

Loi de Butler-Volmer pour le chemin EPT prenant en compte l'association avec A⁻ :

$$\frac{i_{EPT,as}}{FS} = k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \left(\left[Os^{III}(OH), A^- \right] \exp \left(\frac{F \left(E - E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} \right)}{2RT} \right) - \left[Os^{IV}(OH), A^- \right] \exp \left(- \frac{F \left(E - E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} \right)}{2RT} \right) \right) \quad \text{eq. A IV-23}$$

Il est possible d'exprimer i_{EPT} en fonction de \sum^{III} , et \sum^{IV} et $E_{app}^{0,III/IV}$.

$$\frac{i_{EPT,as}}{FS} = k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \left(\frac{\sum^{III}}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right)} \exp \left(\frac{F \left(E - E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} \right)}{2RT} \right) - \frac{\sum^{IV}}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]} \left\{ 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-] \right) \right\}} \exp \left(- \frac{F \left(E - E_{Os^{III}(OH)}^{0,as,A} \right)}{2RT} \right) \right)$$

De plus,

$$\begin{aligned}
\exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,as,A}\right)}{RT}\right) &= \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \frac{\sum^{III} \left[Os^{IV}(OH), A^-\right]}{\sum^{IV} \left[Os^{III}(OH), A^-\right]} \\
&= \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \times \frac{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{III}} \left[A^-\right]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)}{1 + \frac{1}{K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right]} \left\{1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{\left[H^+\right]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right]\right)\right\}} \\
\frac{i_{EPT,as}}{FS} &= k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \frac{\left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[A^-\right]}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} \left[A^-\right] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right] + 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{\left[H^+\right]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right]\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \\
&\quad \times \left(\sum^{III} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right) - \sum^{IV} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right)\right)
\end{aligned}$$

Donc,

$$k_{app}^{s,EPT,as} = \frac{k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[A^-\right]}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} \left[A^-\right] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right] + 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{\left[H^+\right]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right]\right)\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-24

Or dans le plage de pH étudiée, $pKa_{Os^{IV}(OH)} \ll pH$ et prenant en compte le fait que

$K_{as,A}^{Os^{IV}} \left[A^-\right] \ll 1$ et $K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \left[A^-\right] \ll 1$, alors,

$$k_{app}^{s,EPT,as} = k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \frac{\left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[A^-\right] \left(\frac{\left[H^+\right]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} \left[A^-\right] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-25

A faible concentration d'espèce tampon, i.e. lorsque $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$:

$$k_{app}^{s,EPT,as} = k_{Os^{III}(OH)}^{s,as,A} \frac{\left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{IV}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-]}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}} \times \left(\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq. A IV-26}$$

IV.B.3. Chemin concerté

Loi de Butler-Volmer pour le chemin EPT prenant en compte l'association avec A^- :

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{Os^{III},CPET}^s \left(\left[Os^{III}(OH), Z \right] \exp \left(\frac{F(E - E_{Os^{III},CPET}^0)}{2RT} \right) - \left[Os^{IV} = O, ZH^+ \right] \exp \left(-\frac{F(E - E_{Os^{III},CPET}^0)}{2RT} \right) \right) \quad \text{eq. A IV-27}$$

Il est possible d'exprimer i_{EPT} en fonction de \sum^{III} , et \sum^{IV} et $E_{app}^{0,III/IV}$.

$$\frac{i_{CPET}}{FS} = k_{Os^{III},CPET}^s \left(\frac{\sum^{III}}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)} \exp \left(\frac{F(E - E_{Os^{III},CPET}^0)}{2RT} \right) - \frac{\sum^{IV}}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}} \left\{ 1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-] \right\} \right)} \exp \left(-\frac{F(E - E_{Os^{III},CPET}^0)}{2RT} \right) \right)$$

De plus,

$$\begin{aligned}
& \exp\left(\frac{F\left(E - E_{Os^{III},CPET}^0\right)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \frac{\sum^{III} \left[Os^{IV} = O, ZH^+\right]}{\sum^{IV} \left[Os^{III}(OH), Z\right]} \\
& = \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{RT}\right) \frac{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)}{1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left\{1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right\}\right)} \\
\frac{i_{CPET}}{FS} &= k_{Os^{III},CPET}^s \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left\{1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right\}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \\
& \quad \times \left(\sum^{III} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right) - \sum^{IV} \exp\left(-\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right)\right) \\
\frac{i_{CPET}}{FS} &= k_{Os^{III},CPET}^s \frac{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + 1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + 1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left\{1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right\}\right)^{\frac{1}{2}}} \\
& \quad \times \left(\sum^{III} \exp\left(\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right) - \sum^{IV} \exp\left(-\frac{F\left(E - E_{app}^{0,III/IV}\right)}{2RT}\right)\right)
\end{aligned}$$

Donc,

$$k_{app}^{s,CPET} = \frac{k_{Os^{III},CPET}^s \left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + 1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + 1 + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left\{1 + K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-]\right\}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-28

Or dans le plage de pH étudiée, $pKa_{Os^{IV}}(OH) \ll pH$ et prenant en compte le fait que

$K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$ et $K_{as,A}^{Os^{IV},H} [A^-] \ll 1$, alors,

$$k_{app}^{s,CPET} = k_{Os^{III},CPET}^s \frac{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z]\right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+]\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + 1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-]\right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-29

A faible concentration d'espèce tampon, i.e. lorsque $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$

$$k_{app}^{s,CPET} = k_{Os^{III},CPET}^s \frac{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [HZ^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{eq. A IV-30}$$

IV.B.4. Expression de la constante de vitesse standard apparente

$$\begin{aligned} k_{app}^{s,III/IV} &= k_{app}^{s,EPT} + k_{app}^{s,EPT,as} + k_{app}^{s,CPET} \\ &= \frac{k_{Os^{III}}^s(OH)}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{[H^+]} \left\{ 1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right\} \right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad + \frac{k_{Os^{III}}^{s,as,A}(OH) \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-]}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] + 1 + \frac{Ka_{Os^{IV}}(OH)}{[H^+]} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right) \right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\quad + \frac{k_{Os^{III},CPET}^s \left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + 1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \left\{ 1 + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \right\} \right)^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{\sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}} \left(k_{Os^{III}}^s(OH) + k_{Os^{III}}^{s,as,A}(OH) \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-] \right) + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \sqrt{[Z][ZH^+]}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] + \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} + K_{as,A}^{Os^{IV,H}} [A^-] \frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)} \right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

Dans la plage de pH étudiée, $pKa_{Os^{IV}}(OH) \ll pH$

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{\sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}} \left(k_{Os^{III}}^s(OH) + k_{Os^{III}}^{s,as,A} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-] \right) + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \sqrt{[Z][ZH^+]}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-31

Pour une faible concentration de sel de fond, $k_{Os^{III}}^s(OH) \gg k_{Os^{III}}^{s,as,A} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{IV}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-]$ et

$K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1$, ainsi,

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{k_{Os^{III}}^s(OH) \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}} + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \sqrt{[Z][ZH^+]}}{\left(1 + K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-32

A faible concentration d'espèce tampon, i.e. lorsque $K_{as,Z}^{Os^{III}} [Z] \ll 1$ et $K_{as,Z}^{Os^{IV}} [ZH^+] \ll 1$

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{k_{Os^{III}}^s(OH) \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}} + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{K_{as,Z}^{Os^{III}} K_{as,Z}^{Os^{IV}}} \sqrt{[Z][ZH^+]}}{\left(1 + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-33

L' équation A IV-31 peut être exprimée en fonction de la somme des espèces tampon T

($[T] = [Z] + [ZH^+]$):

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{\sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}}(OH)}} \left(k_{Os^{III}}^s(OH) + k_{Os^{III}}^{s,as,A} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-] \right) + k_{Os^{III},CPET}^s \sqrt{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \times \frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{Ka_Z}{[H^+]}} \frac{[T]}{2}}}{\left(1 + \left(\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \right) \frac{[T]}{2} + K_{as,A}^{Os^{III}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \left(\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{Ka_Z}{[H^+]}} \right) \frac{[T]}{2} + K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-34

En considérant les approximations suivantes : $k_{Os^III(OH)}^s \gg k_{Os^III(OH)}^{s,as,A} \left(K_{as,A}^{Os^{IV,H}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(K_{as,A}^{Os^{III}} \right)^{\frac{1}{2}} [A^-]$,

$$K_{as,A}^{Os^{IV}} [A^-] \ll 1 \text{ et } \left(\frac{K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \right) \frac{[T]}{2} \gg 1$$

$$k_{app}^{s,III/IV} = \frac{\frac{k_{Os^III(OH)}^s}{\sqrt{\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \times \frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{Ka_Z}{[H^+]}}} \sqrt{\frac{[H^+]}{Ka_{Os^{IV}(OH)}}} + k_{Os^III,CPET}^s \frac{[T]}{2}}{\left(\left(\frac{[T]}{2} + \frac{K_{as,A}^{Os^{III}}}{\left(\frac{2K_{as,Z}^{Os^{III}}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_Z}} \right)} [A^-] \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[T]}{2} + \frac{1}{\left(\frac{2K_{as,Z}^{Os^{IV}}}{1 + \frac{Ka_Z}{[H^+]}} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

eq. A IV-35

RESUME :

La performance des complexes biomimétiques utilisés comme catalyseurs pourrait résider dans le fait que, lorsqu'ils impliquent un transfert $1e, 1H^+$ (PCET) celui-ci ait lieu de manière concertée, évitant ainsi la formation d'intermédiaires coûteux en énergie. Par une approche expérimentale électrochimique, nous avons déterminé les paramètres gouvernant la compétition entre mécanismes séquentiel et concerté pour un PCET grâce à un composé modèle ($[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$). Pour ce faire, les mécanismes propres à chaque PCET présentés par le complexe d'osmium ont été identifiés : le transfert $1e, 1H^+$ associé au couple rédox $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ emprunte un mécanisme séquentiel alors que celui associé au couple rédox $Os^{III}(OH)/Os^{II}=O$ emprunte un mécanisme concerté. En comparant ces deux systèmes, nous avons pu déterminer les paramètres influençant le mécanisme concerté. Ainsi, un complexe « idéal » présentant un mécanisme concerté possède une sphère de coordination assez rigide afin d'avoir des constantes de vitesse standard élevée, un écart de ses constantes d'acidité important, une base géographiquement proche, doit être dans un environnement ne présentant pas d'anion pouvant s'associer plus fortement avec le complexe que la base et enfin répondre correctement aux critères de solubilité et stabilité chimique dans le milieu ciblé. L'étude d'un complexe de manganèse biomimétique de la superoxyde dismutase a permis d'appliquer la méthodologie mise en place lors de l'étude du complexe d'osmium et de confirmer les conclusions mises à jour par ce dernier: lorsque la concentration en espèce acceptrice de proton est importante, le processus concerté peut devenir prépondérant.

MOTS-CLEFS :

Transfert d'électron, transfert de proton, PCET, CPET, mécanisme séquentiel, mécanisme concerté, complexe de métaux de transition biomimétique, complexe d'osmium, complexe de manganèse, étude mécanistique, voltamétrie cyclique.

ABSTRACT:

The biomimetic complexes efficiency involving Proton Coupled electron Transfer could be inherent to the concertation of the both transfers, avoiding the highly energetic intermediates. We have determined the parameters influencing a concerted mechanism thanks to an experimental electrochemical study of an osmium complex ($[Os^{II}(bpy)_2py(H_2O)](PF_6)_2$). We have identified the PCET mechanism for each osmium complex electrochemical couples: the $Os^{II}(H_2O)/Os^{III}(OH)$ follows a stepwise mechanism whereas the $Os^{III}(OH)/Os^{II}=O$ presents a concerted mechanism. By comparison of these systems, we have been able to determine the parameters promoting a concerted mechanism useful to elaborate an ideal complex: it should present a rigid coordination sphere in order to have a high standard rate constant, a large acidity constant gap, a proximal proton acceptor, a selected environment to avoid an association with an anion instead of the proton acceptor and an adapted ligands in agreement with solubility and stability criteria. Then, a SOD biomimetic manganese complex study has allowed to apply the osmium complex study methodology and to confirm that the proton acceptor concentration increase can cause the prevalence of the concerted mechanism.

KEY-WORDS:

Electron transfer, proton transfer, PCET, CPET, stepwise mechanism, concerted mechanism, biomimetic transition metal complex, osmium complex, manganese complex, mechanistic study, cyclic voltammetry.

ADRESSE DU LABORATOIRE:

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire
Université Paris Diderot
15 rue Jean-Antoine de Baïf – 75205 Paris Cedex 13