

Sujet Rudolph MARCUS

Attention

Certaines informations fournies ne sont pas nécessaires à la résolution des questions posées et sont indiquées en italique.

1 Étude des transferts couplés électrons-protons (33 points)

Important

- Les questions de ce problème sont, pour la plupart, indépendantes les unes des autres.
- Aucune connaissance préalable concernant les complexes, les transferts couplés électrons-protons ou la spectroscopie d'absorption transitoire n'est nécessaire.
- Les notations et données nécessaires à l'ensemble du problème sont récapitulées ci-dessous.

Données

- $Z(\text{Ru}) = 44$
- $E^\circ([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}) = 1,26 \text{ V vs. ESH}$
- $E^\circ([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+) = -2,36 \text{ V vs. ESH}$
- $E^\circ(\text{PhO}^\bullet/\text{PhOH}) = 1,16 \text{ V vs. ESH}$
- $E^\circ(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\bullet+}) = -0,45 \text{ V vs. ESH}$
- $E^\circ([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}) = -0,88 \text{ V vs. ESH}$
- $pK_A = pK_A(\text{PhOH}/\text{PhO}^-) = 9,9$
- $\varepsilon([\text{Ru}^{\text{II}}])_{450\text{nm}} = 14,3 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $\varepsilon(^*[\text{Ru}^{\text{II}}])_{450\text{nm}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $\varepsilon(\text{MV}^{\bullet+})_{605\text{nm}} = 13,7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $k^\circ = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Notations

- Ru = ruthénium
- $[\text{Ru}^{\text{II}}] = [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
- $^*[\text{Ru}^{\text{II}}] = ^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, c'est à dire le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ excité par impulsion laser
- $[\text{Ru}^x]$ = complexe de ruthénium réagissant avec le phénol pour l'étude du transfert couplé électron-proton
- x (dans $[\text{Ru}^x]$) : nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe $[\text{Ru}^x]$. x est un nombre entier pouvant être égal à 1, 2, 3. Sa valeur est à déterminer (question 2).
- PhOH = phénol
- PhO^- = ion phénolate, phénol déprotoné
- PhO^\bullet = radical phénoxy, phénol ayant perdu un électron et perdu un proton - ou ion phénolate ayant perdu un électron

- MV^{2+} = ion méthylviologène
- $MV^{\bullet+}$ = radical méthylviologène, ion MV^{2+} ayant gagné un électron
- $K_A = K_A(\text{PhOH}/\text{PhO}^-)$
- $pK_A = pK_A(\text{PhOH}/\text{PhO}^-)$
- ε = coefficient d'absorption molaire
- k_0 constante de vitesse de désexcitation spontanée de $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$ en $[\text{Ru}^{\text{II}}]$
- k_q constante de vitesse de la réaction de quenching entre MV^{2+} et $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$
- k_b constante de vitesse de recombinaison entre $MV^{\bullet+}$ et Ru^x et entre $MV^{\bullet+}$ et PhO^\bullet
- k_{tr} constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron entre PhOH et $[\text{Ru}^x]$
- $[B]_t$ désigne la concentration en espèce B à un instant t donné
- $[B]_0$ désigne la concentration en espèce B à l'instant initial

1.1 Introduction

Il est extrêmement courant que, lors d'une réaction d'oxydoréduction, le transfert d'électron soit accompagné d'un transfert de proton : on parle alors de **transfert couplé électron-proton** (PCET, pour « proton-coupled electron transfert »). Le proton et l'électron ne sont pas nécessairement transférés au même accepteur. Ces transferts sont particulièrement intéressants car ils interviennent très souvent dans les systèmes biologiques.^a

Ces transferts couplés électron-proton peuvent se produire en deux étapes successives, avec un intermédiaire réactionnel : on parle alors de *mécanisme séquentiel*. Deux types de mécanismes séquentiels peuvent être définis :

- le proton est transféré en premier et l'électron ensuite : on parle alors de *mécanisme PET* (« proton electron transfert »), voir la figure 1 ;
- le transfert d'électron se produit d'abord, suivi du transfert de proton : on parle de *mécanisme EPT* (« electron proton transfert »), voir la figure 1.

En plus de ces deux mécanismes séquentiels, on définit un mécanisme dit *concerté*, où le proton et l'électron sont transférés lors de la même étape élémentaire, sans intermédiaire réactionnel. On parle de *mécanisme CPET* (*concerted proton electron transfert*), voir la figure 1.

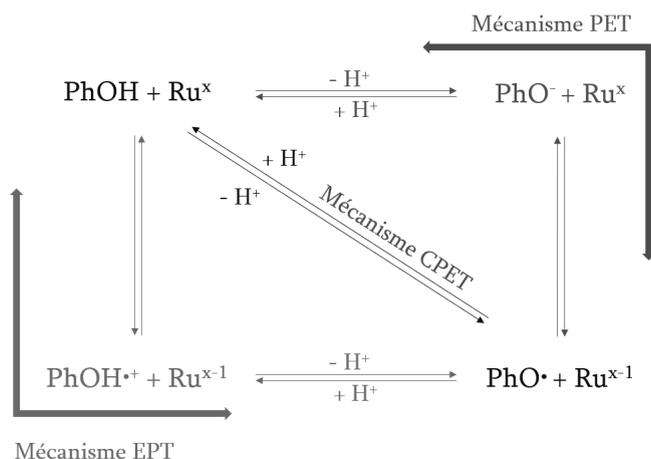


FIGURE 1 – Représentation schématique des trois mécanismes possibles pour un transfert couplé électron-proton sur l'exemple du phénol. Ru^x = complexe de ruthénium oxydant le phénol avec x = nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe.

Important

Dans ce problème, nous allons étudier le transfert couplé électron-proton entre

- le phénol, noté PhOH par la suite, molécule simple mais de structure proche de la tyrosine ;
- un complexe de ruthénium, noté $[Ru^x]$, accepteur d'électron. x désigne le nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe.

a. Étude inspirée de l'article PNAS-2010-Bonin-3367-72.

1.2 Quel complexe de ruthénium pour l'oxydation du phénol ?

1. Donner la structure électronique de l'atome de ruthénium dans son état fondamental prévue par les règles de remplissage des couches électroniques.

On note $[Ru^x]$ le complexe $[Ru(bpy)_3]^x$ permettant d'oxyder le phénol. x est un nombre entier désignant le nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe et valant 1, 2 ou 3 (à déterminer à la question 2).

2. On considère l'étape de transfert d'électron décrit figure 1 et s'effectuant en milieu acide. Quel complexe de ruthénium $[Ru^x]$ peut être utilisé pour oxyder le phénol ? On ne considèrera que le couple $PhO^\bullet/PhOH$.

On obtient $[Ru^x]$ par réaction photoinduite^b entre $[Ru^{II}]$ excité, noté $^*[Ru^{II}]$, et le méthylviologène (noté MV^{2+}), dont la structure est donnée figure 2 et qui joue le rôle d'un « accepteur sacrificiel d'électron ». x est le nombre d'oxydation du ruthénium dans le complexe $[Ru^x]$ et a été déterminé à la question 2.

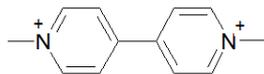


FIGURE 2 – Méthylviologène

b. Une réaction est dite « photoinduite » quand l'un des réactifs doit être excité par une source lumineuse (par exemple un laser) pour que la réaction soit thermodynamiquement favorable.

3. Justifier la nécessité d'exciter le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ pour que la réaction avec MV^{2+} soit thermodynamiquement favorable. Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors entre $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$ et MV^{2+} .

La figure 3 donne l'évolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}]$.

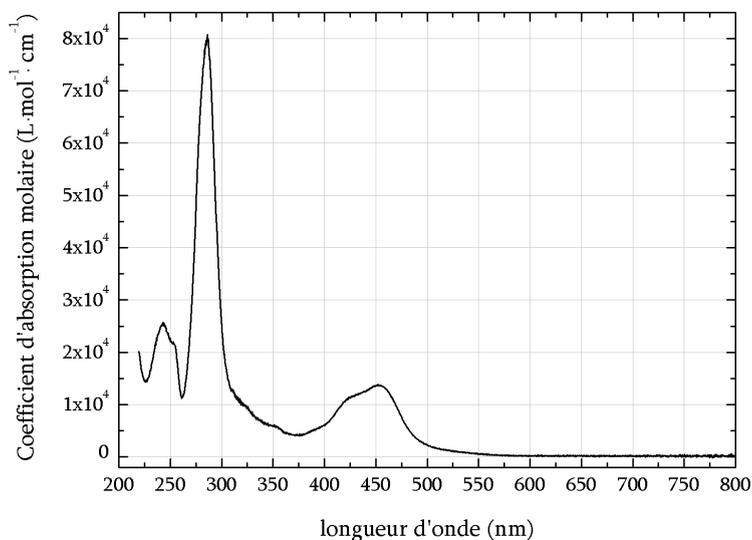


FIGURE 3 – Évolution du coefficient d'extinction molaire du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ en fonction de la longueur d'onde. $\varepsilon = f(\lambda)$. Source : omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/085.html

4. Quelle longueur d'onde choisit-on idéalement pour exciter ce complexe ?

1.3 Étude de la cinétique du système

Notre étude porte donc sur la cinétique du transfert couplé électron-proton photoinduit entre le phénol, noté PhOH , et le complexe du ruthénium noté $[\text{Ru}^x]$.

L'étude cinétique est effectuée par **spectroscopie d'absorption transitoire** qui, à la différence de la spectroscopie « classique », permet d'observer le spectre d'absorption d'intermédiaires instables, c'est-à-dire de faible durée de vie : dans notre cas $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$ et $\text{MV}^{\bullet+}$.

La spectroscopie d'absorption transitoire (figure 4) consiste à **perturber le milieu par une excitation lumineuse, une impulsion laser de quelques nanosecondes**, et à suivre ensuite à l'aide d'une lumière blanche (lampe au xénon) la **variation d'absorbance du milieu en fonction du temps suivant l'excitation**. Un oscillateur paramétrique optique (OPO) permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation voulue.

Deux détecteurs sont disponibles :

- le premier (tube photomultiplicateur ou PMT) permet d'obtenir des signaux $A_\lambda = f(t)$: on mesure l'absorbance du milieu à la longueur d'onde choisie (différente de celle d'excitation) en fonction du temps t , temps entre l'impulsion laser (qui forme $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$) et le flash de lumière blanche.
- le deuxième (caméra CCD) permet quant à lui d'enregistrer un spectre d'absorption à un temps t après l'impulsion laser donné. On obtient donc des signaux de type $A_t = f(\lambda)$.

La spectroscopie d'absorption transitoire nous permet donc de suivre l'évolution de la concentration des espèces $^*[\text{Ru}^{\text{II}}]$ (à 450 nm) et $\text{MV}^{\bullet+}$ (à 605 nm) en fonction du temps suite à l'excitation laser.

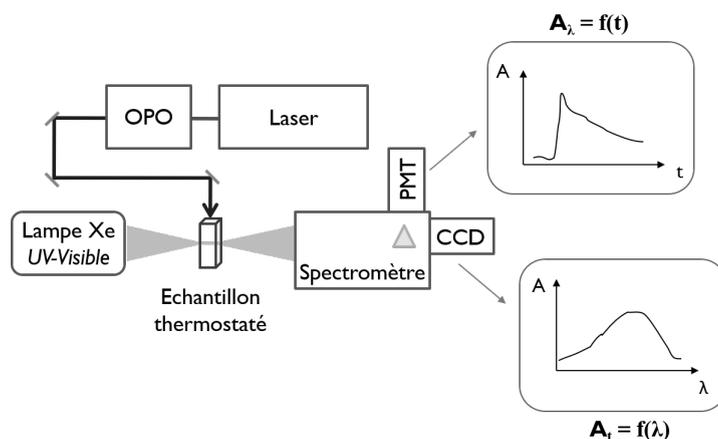


FIGURE 4 – Représentation schématique de la spectroscopie d'absorption transitoire

Important

Pour toutes les figures présentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps :

- on considère l'absorbance de la solution avant impulsion comme « absorbance de référence », considérée nulle ($A_{\text{avant excitation}} = 0$).
- Les courbes d'absorbance transitoire présentent donc en réalité l'absorbance relative à ce niveau de référence. Cette absorbance relative, en réalité une variation d'absorbance, sera notée A (et non ΔA) pour alléger les notations.

On étudie l'évolution du système suite à l'excitation laser. Les mécanismes mis en jeu étant complexes et les observables disponibles limitées, on étudie le système par étape.

1.3.1 Complexe de ruthénium seul

Lorsque la solution excitée ne contient que le complexe de ruthénium, le mécanisme envisagé est alors composé d'une étape élémentaire (équation (1)), car la seule voie de disparition du complexe $^*[Ru^{II}]$ est sa désexcitation spontanée.



On mesure l'absorbance relative à 450 nm et on obtient la courbe $A_{450nm} = f(t)$ (figure 5). On prend pour $t = 0$ l'instant juste après l'excitation laser.

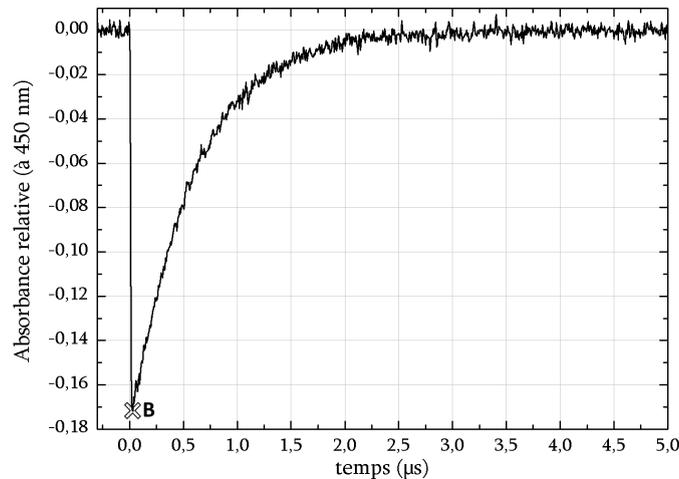
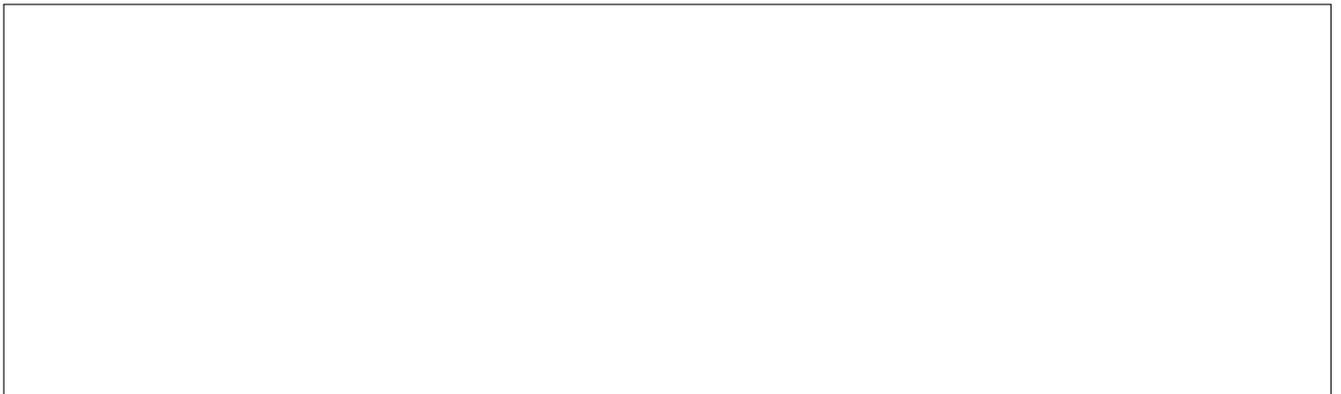


FIGURE 5 – Courbe d'absorbance transitoire d'une solution relevée à 450 nm. $[Ru^{II}]_0 = 50 \mu \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

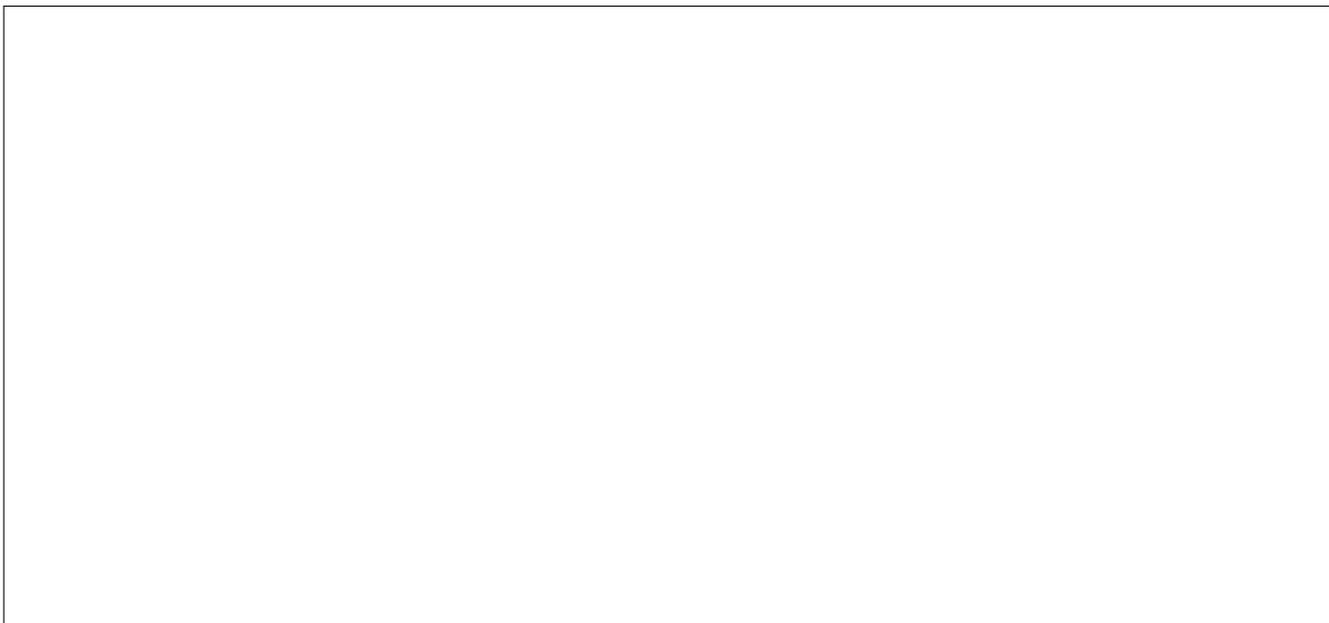
$^*[Ru^{II}]$ et $[Ru^{II}]$ absorbent tous les deux à 450 nm, mais comme $^*[Ru^{II}]$ absorbe moins que $[Ru^{II}]$, l'absorbance diminue brusquement lors de l'impulsion laser formant $^*[Ru^{II}]$ (absorbance relative < 0), puis ré-augmente lorsque $^*[Ru^{II}]$ disparaît.

- Établir l'expression de la concentration en $^*[Ru^{II}]$ en fonction du temps et de $^*[Ru^{II}]_0$ (concentration initiale). Donner la définition d'un temps de demi-réaction. Retrouver sa valeur numérique par exploitation de la figure 5.



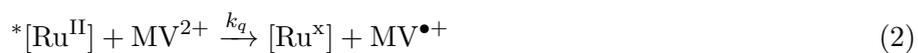


6. En déduire la valeur de k_0 .



1.3.2 Complexe de ruthénium et méthylviologène

On étudie maintenant une solution contenant $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ et $40 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de MV^{2+} . Le mécanisme envisagé est le suivant, composé de trois actes élémentaires :



On mesure l'absorbance relative à 605 nm et on obtient la courbe représentée figure 6.

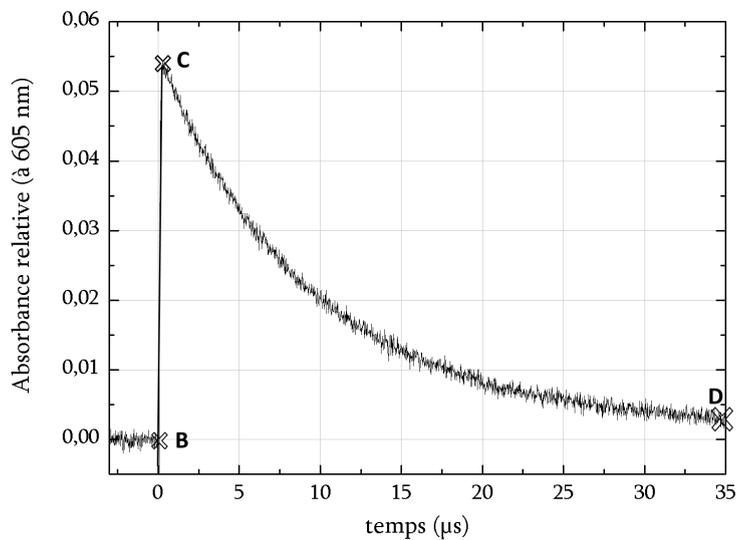
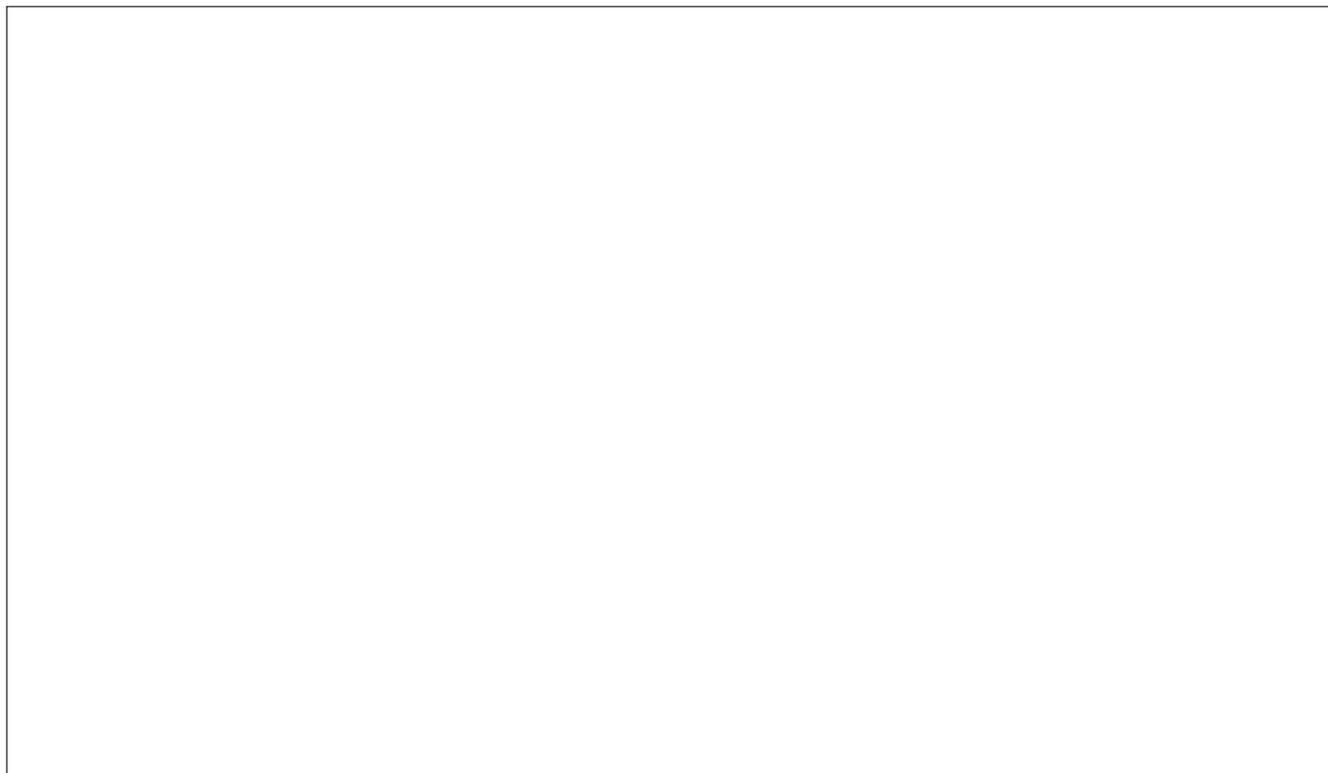


FIGURE 6 – Courbe d'absorbance transitoire d'une solution de $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ et $40 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de MV^{2+} . $A_{605 \text{nm}} = f(t)$.

Comme $\text{MV}^{\bullet+}$ absorbe à 605 nm alors que MV^{2+} n'absorbe pas, l'absorbance augmente lorsque $\text{MV}^{\bullet+}$ est formé (absorbance relative >0) puis re-diminue lorsque $\text{MV}^{\bullet+}$ disparaît.

7. Expliquer qualitativement l'aspect de la courbe de la figure 6 entre les points B et C et entre les points C et D.



8. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT, en précisant les unités usuelles des différents termes. Estimer la concentration de $MV^{\bullet+}$ formée au point C sur la figure 6 (épaisseur de la cuve : 1,0 cm).

9. En utilisant notamment le fait que l'étape (3) est cinétiquement déterminante, déterminer l'expression de la concentration en $MV^{\bullet+}$ en fonction du temps.

10. Pour la suite du problème, on considérera que $k_b = 1,5 \cdot 10^9$ unité usuelle. Précisez son unité en justifiant.

1.3.3 Système complet

Suite à ces études préliminaires, on peut proposer le mécanisme ci-dessous pour le système complet, c'est à dire contenant : $50 \mu \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Ru}^{\text{II}}]$, $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de MV^{2+} et $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de PhOH .



Les étapes (1) et (2) ont été étudiées lors des parties 1.3.1 et 1.3.2. Pour la suite du problème, on considérera que l'on peut étudier les étapes (3), (4) et (5) comme étant successives aux étapes (1) et (2).

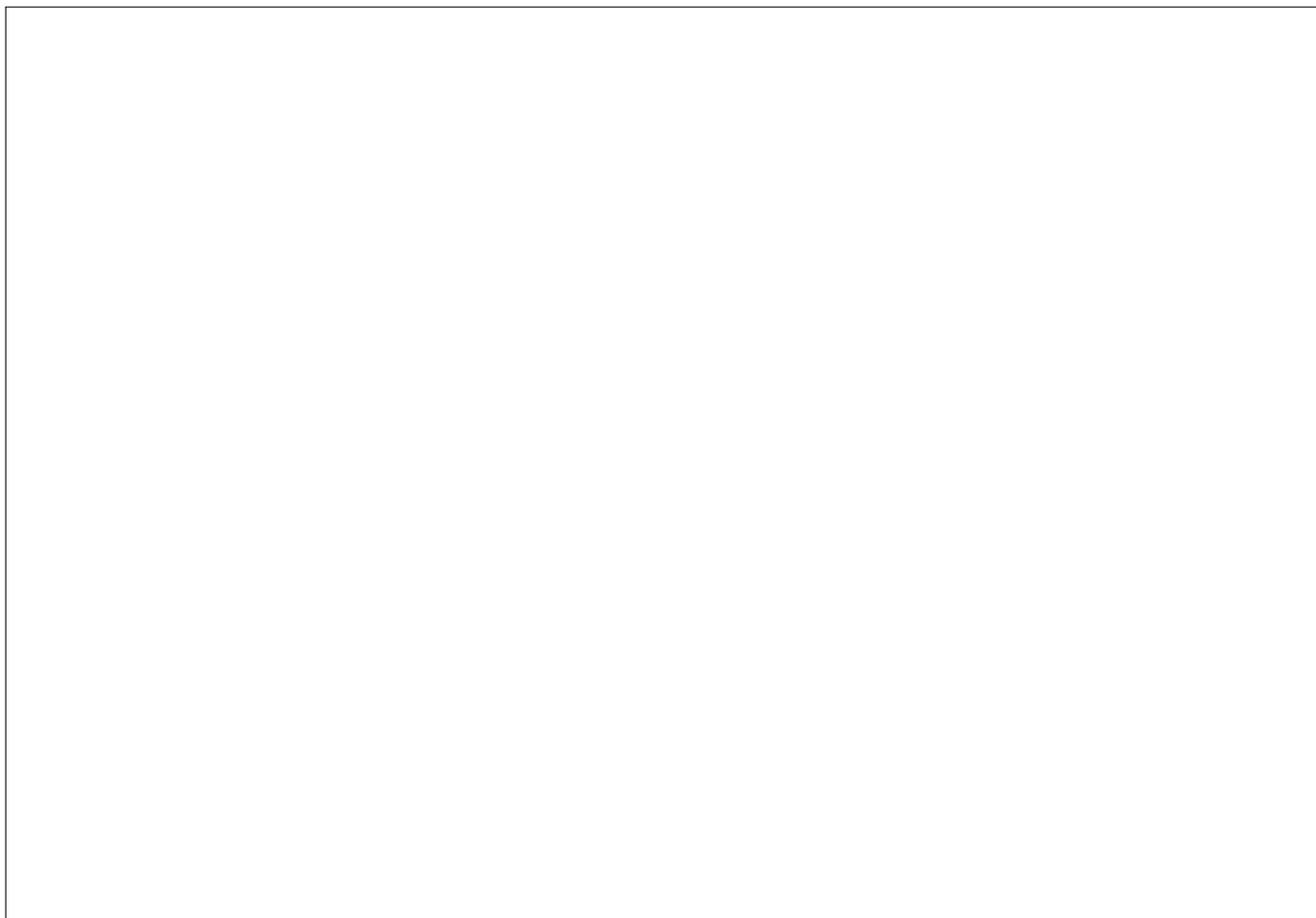
Le mécanisme à considérer est donc finalement :



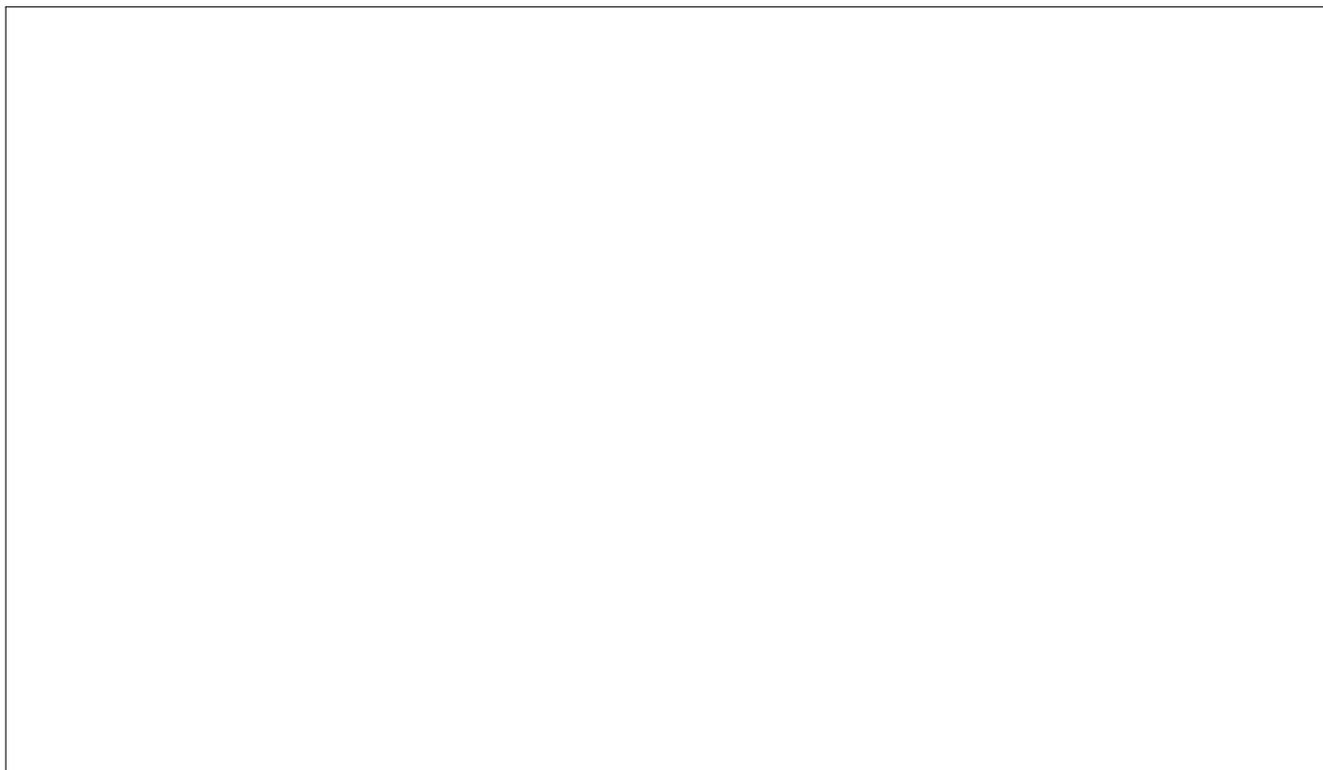
Important

- l'instant initial $t = 0$ correspond à l'instant où les concentrations en $[\text{Ru}^{\text{x}}]$ et $[\text{MV}^{\bullet+}]$ sont maximales. On a alors $[\text{Ru}^{\text{x}}]_0 = [\text{MV}^{\bullet+}]_0$ et $[\text{PhO}^{\bullet}]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- la notation $[B]_t$ désigne la concentration de l'espèce B à un instant t donné ;
- la notation $[B]_0$ désigne la concentration de l'espèce B à un instant initial ;
- les constantes k_b des étapes (3) et (5) sont les mêmes ;
- toutes les étapes sont considérées élémentaires ;
- le pH est de la solution est constant et fixé.

11. À partir du mécanisme considéré montrer que, pour tout t , $[MV^{\bullet+}]_t = [Ru^x]_t + [PhO^{\bullet}]_t$.



12. En déduire une expression pour $[MV^{\bullet+}]_t$ en fonction de t , $[MV^{\bullet+}]_0$ et k_b .



13. Démontrer que l'on peut alors exprimer la concentration en $[\text{Ru}^x]$ en fonction du temps ainsi :

$$[\text{Ru}^x]_t = \frac{[\text{Ru}^x]_0}{1 + k_b [\text{MV}^{\bullet+}]_0 t} e^{-k_{tr} [\text{PhOH}]_0 t} \quad (6)$$



1.4 Étude du transfert d'électron en fonction du pH

Grâce à l'expression (6) de la question 13, on peut extraire la valeur de k_{tr} des courbes $A_{450\text{ nm}} = f(t)$. En effectuant ces mesures à différents pH, on obtient alors k_{tr} en fonction du pH (voir figure 7)

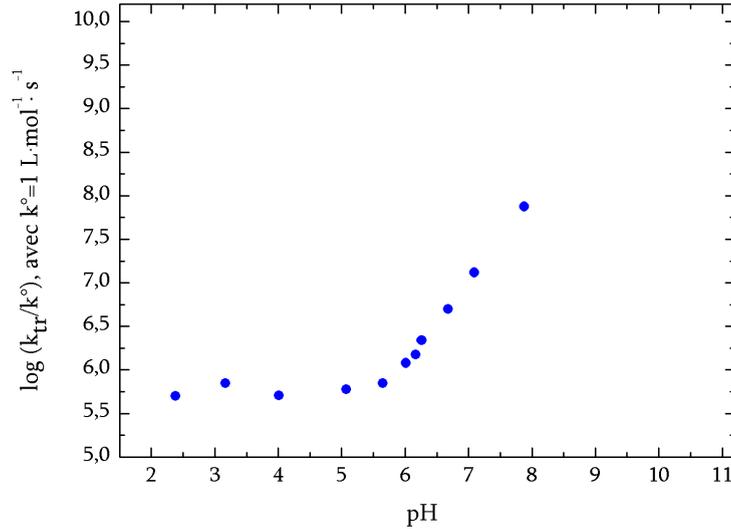
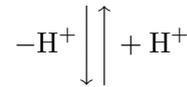
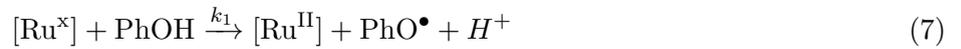


FIGURE 7 – $\log\left(\frac{k_{tr}}{k^o}\right) = f(pH)$, avec $k^o = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

On cherche alors un modèle pour expliquer l'influence du pH. On considère pour cela le mécanisme suivant :



On propose alors d'écrire :

$$k_{tr} [\text{PhOH}]_0 = k_1 [\text{PhOH}] + k_2 [\text{PhO}^-] \quad (9)$$

avec :

- $[\text{PhOH}]_0$ la concentration de phénol introduite en solution initialement (constante)
- k_1 la constante de vitesse du transfert couplé électron-proton pour le mécanisme dominant en milieu acide
- k_2 celle pour le mécanisme dominant en milieu basique
- k_{tr} la constante de vitesse apparente modélisant les étapes (8) et (9) du mécanisme
- $[\text{PhOH}]$ la concentration de phénol (forme acide) à l'équilibre au pH considéré
- $[\text{PhO}^-]$ la concentration d'ions phénolate (forme basique) à l'équilibre au pH considéré

On obtient la courbe représentée figure 8, qui semble en accord avec les données expérimentales et permet de déterminer que le mécanisme est concerté à bas pH ($\text{pH} < 4$), avec l'eau jouant le rôle de base et séquentiel PET à haut pH ($\text{pH} > 7$), avec l'ion phénolate jouant le rôle de base.

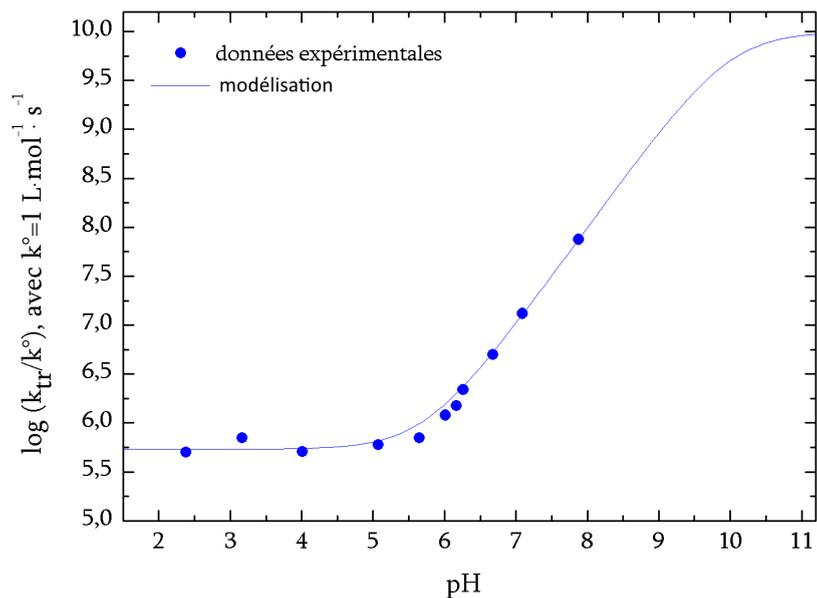


FIGURE 8 – $\log(\frac{k_{tr}}{k^{\circ}}) = f(\text{pH})$, avec $k^{\circ} = 1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et modélisation.

14. Déterminer une valeur approchée de k_1 et une valeur approchée de k_2 à partir de la figure 8 et de l'ensemble des informations (on considèrera que $[\text{PhO}^{\bullet}]$ est négligeable devant $[\text{PhOH}]$ et $[\text{PhO}^-]$).

