



HAL
open science

Transfert Couplé Electron-Proton en Milieu Aqueux : Etude de l'Oxydation du Phénol

Cyril Louault

► **To cite this version:**

Cyril Louault. Transfert Couplé Electron-Proton en Milieu Aqueux : Etude de l'Oxydation du Phénol. Chimie. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2010. Français. NNT : . tel-00504772

HAL Id: tel-00504772

<https://theses.hal.science/tel-00504772>

Submitted on 21 Jul 2010

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

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

UNIVERSITE PARIS. DIDEROT (Paris 7)
Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire
Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique
de Paris-Centre (ED 388)

DOCTORAT

ELECTROCHIMIE

CYRIL LOUAULT

**TRANSFERT COUPLE ELECTRON – PROTON
EN MILIEU AQUEUX :
ETUDE DE L'OXYDATION DU PHENOL**

Thèse dirigée par Cyrille COSTENTIN
Soutenue le 9 Juillet 2010, devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs : R MEUNIER-PREST
G GUIRADO
Examineurs : D H EVANS
M ROBERT
J-M SAVEANT

*Dans l'eau je baigne
C'est l'important
Bien à mon aise dans l'air du temps*

Alizée

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire de l'Université Paris Diderot dirigé par M. Benoît Limoges. Je le remercie de m'avoir accueilli.

Je tiens à remercier vivement M. Marc Robert qui est à l'origine de ma découverte de l'électrochimie. Ce jeune professeur, pour qui l'estrade se muait en scène de théâtre a su capter mon attention et m'a donné envie de découvrir son domaine de recherche. Il a dès lors porté un intérêt constant à mon travail en respectant mon choix de placer l'enseignement au premier plan.

C'est à M. Cyrille Costentin que je dois de pouvoir présenter ce travail. Il est loin le temps où, lors d'un premier stage au sein du laboratoire, il m'expliquait les rouages de la voltamétrie cyclique. Sa clarté et sa précision sont un exemple pour le futur enseignant que je suis. Pendant ces trois années, il a dirigé mes recherches avec un enthousiasme sans faille. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité et sa bienveillance à mon égard.

Je remercie sincèrement M. Savéant pour les nombreuses discussions qui ont permis à ce travail de progresser mais aussi et surtout pour toutes les autres : des communistes italiens aux amourettes de Lorie en passant par les plus beaux lieux de la Vénétie. Sa culture et sa grande ouverture d'esprit ne cessent de m'impressionner.

Muchisimas gracias a Don Gonzalo Guirado. Les huit mois passés à Barcelone pour mon stage de Master 2 restent une parenthèse inoubliable et c'est sans nul doute grâce à lui et Mme Iluminada Gallardo que je me suis lancé dans l'aventure du doctorat. Je le remercie infiniment de bien vouloir juger ce travail, et en français !

Mme Meunier-Prest et M. Evans me font l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Qu'il me soit maintenant permis de remercier tous mes collègues : Julien pour m'avoir initié à la photochimie, Marie-Noëlle et Jeanne pour leur complicité, Cédric pour avoir supporté mon petit caractère, les autres thésards, stagiaires et post-doc (François, Cédric, Thibaut, Lucie, Emilie, Viviane, Christophe, Maxime, Dali, David, Jean-Baptiste, Francine, Manon, Mathilde, Sidi, Vincent...) et tous les autres (M. Druet, Dominique, Christian, Elodie, Damien, Véronique, Christelle, Arnaud...) sans qui l'ambiance de travail n'aurait jamais été aussi chaleureuse. Je souhaite également remercier l'équipe pédagogique de l'UFR de chimie pour la confiance accordée, mes collègues enseignants et les étudiants que j'espère avoir pu intéresser au moins quelques instants...

Enfin, je pense à ceux qui font que je suis tout simplement moi, à commencer par ma famille, et puis surtout mes amis, les tourangeaux pour tous ces moments partagés et que j'aimerais encore plus nombreux, les parisiens pour, entre autres, toutes les soirées inoubliables, quoique... et les espagnols et italiens qui font de moi un sourire sur pattes !

SOMMAIRE

Liste des abréviations et notations	4
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I. ETUDE THERMODYNAMIQUE	21
I. Réponse électrochimique du 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphénol en milieu tamponné	23
II. Réponse électrochimique du phénol en milieu tamponné	26
1. Détermination des conditions expérimentales	26
2. Grandeurs thermodynamiques pour la réaction d'oxydation du phénol	30
III. Différents mécanismes possibles	32
CHAPITRE II. ETUDE CINETIQUE EN MILIEU NON-TAMPONNE	39
I. Etude par électrochimie directe en milieu aqueux non-tamponné	41
1. Présentation des résultats expérimentaux	41
a. Cas du 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphénol	41
b. Cas du phénol	42
c. Comparaison des deux exemples	43
2. Mécanisme PET – HO ⁻	43
a. Hypothèses	44
b. Vérification	44
c. Interprétation	47
3. Etude de la deuxième vague	48
a. Deux mécanismes envisageables	48
b. Simulation des résultats	48
c. Rôle de la dimérisation pour la détermination de k_S^{CPET}	55
d. Effet isotopique cinétique	55
e. Conclusion	58
4. Conclusion	58
II. Résultats obtenus en milieu aqueux non-tamponné par oxydation homogène	60
1. Catalyse rédox	60
a. Présentation de la méthode	60
b. Utilisation d'une électrode ITO	61
c. Oxydation du phénol par catalyse rédox	61
2. Transfert électronique photoinduit	64
3. Stopped-flow	69
4. Discussion	70
5. Conclusion	78

III. Comparaison des résultats obtenus suivant les différentes méthodes pour l'oxydation du phénol en milieu aqueux non-tamponné	78
1. Généralités	78
2. Mécanisme CPET	79
CHAPITRE III. L'EAU, UN ACCEPTEUR DE PROTON PARTICULIER	81
I. Etude de l'oxydation du phénol en milieu aqueux tamponné	83
1. Electrochimie directe	83
a. Etude expérimentale	83
b. Interprétation des résultats expérimentaux	85
c. Effet isotopique cinétique	91
d. Discussion	92
2. Transfert électronique photoinduit	95
a. Observations expérimentales	95
b. Interprétations	99
c. Comparaison aux résultats antérieurement obtenus par catalyse rédox	100
d. Conclusion	102
3. Conclusions	102
II. Interprétations des résultats obtenus en milieu non-tamponné	103
1. Modèle électrostatique	103
2. Modèle plus détaillé	103
3. Conclusion	105
III. Etude de l'oxydation du phénol dans des mélanges eau / acétonitrile	106
1. Introduction	106
2. Observations expérimentales	106
3. Interprétation	107
CONCLUSION	109
PARTIE EXPERIMENTALE	113
I. Voltamétrie cyclique	115
1. Présentation de la méthode	115
2. Appareillage	115
a. Autolab	116
b. Baie élaborée au laboratoire	116
3. Cellule électrochimique	116
4. Electrodes	117
a. Electrodes de travail	117
b. Electrode de référence et contre-électrode	118

5. Méthodologie de travail	118
a. Electrochimie directe	118
b. Catalyse rédox	118
II. Transfert photoinduit	118
III. Mesure de <i>pH</i> et <i>pD</i>	119
IV. Produits chimiques	119
1. Solvants et composés non-électroactifs	119
2. Substrats	120
a. Dérivés phénoliques	120
b. Médiateurs	120
ANNEXES	123
I. Etablissement des équations des voltamogrammes selon les divers mécanismes possibles en milieu non-tamponné	125
II. Détermination des lois de vitesse pour l'oxydation du phénol induite photochimiquement en milieu non-tamponné	139
III. Traitement en cinétique formelle du modèle diffusif	144
IV. Etude de l'oxydation du phénol en milieu tamponné. Détermination des constantes de vitesse standard en fonction de la concentration en tampon	146
BIBLIOGRAPHIE	151

Liste des abréviations

CPET	Concerted Proton Electron Transfer
ECS	Electrode au Calomel Saturée
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EPT	Electron Proton Transfer
ITO	Indium Tin Oxide
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique
OEC	Oxygen Evolving Complex
PET	Proton Electron Transfer
PS II	Photosystème II

Notations

Notations latines

a	Rayon de la sphère équivalente du réactif
C^0	Concentration initiale en dérivé phénolique
C_s	Concentration standard (1 mol L ⁻¹)
D	Coefficient de diffusion
e	Charge élémentaire (1,602 10 ⁻¹⁹ C)
E	Potentiel
E^0	Potentiel standard
E_{app}^0	Potentiel standard apparent
F	Constante de Faraday (96485 C mol ⁻¹)
i	Intensité du courant
G	Enthalpie libre
$-\Delta G^0$	Force motrice
ΔG^\ddagger	Enthalpie libre d'activation

k	Constante de vitesse
k_{dim}	Constante de vitesse de la réaction de dimérisation
k_S	Constante de vitesse standard électronique hétérogène
K_a	Constante d'acidité
K_e	Constante d'autoprotolyse du solvant
m	Masse
M	Masse molaire
N_A	Constante d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
S	Aire de la surface de l'électrode de travail
T	Température
v	Vitesse de balayage
Z	Facteur pré-exponentiel

Notations grecques

α	Coefficient de transfert
ϵ_0	Permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$)
ϵ_{op}	Constante diélectrique optique du solvant
ϵ_S	Constante diélectrique statique du solvant
λ	Energie de réorganisation
λ_i	Energie de réorganisation interne
λ_S	Energie de réorganisation du solvant
λ_0^{ET}	Energie de réorganisation du solvant lors du transfert d'électron
λ_0^{PT}	Energie de réorganisation du solvant lors du transfert de proton
μ	Moment dipolaire
χ	Coefficient de transmission

INTRODUCTION

Que ce soit du fait de l'augmentation de la population mondiale ou de la croissance économique, il est indéniable que la consommation globale d'énergie va augmenter considérablement dans les prochaines années.¹ En 2006, la consommation mondiale d'énergie primaire a été de $498 \cdot 10^{18}$ J ce qui correspond à une puissance moyenne de 15,8 TW.² Cette énergie provenait principalement des combustibles fossiles (86 %) avec environ à parts égales, le pétrole (36 %), le charbon (27 %) et le gaz naturel (23 %), tandis que 6 % provenaient du nucléaire, et les 8 % restants des énergies renouvelables et autres. Divers modèles basés sur une consommation modérée supposent que la puissance nécessaire en 2050 devrait être d'environ 27,5 TW ;³ les nouveaux besoins se feront surtout dans les pays émergents hors OCDE.⁴ Les spécialistes s'accordent sur le fait que les ressources en combustibles fossiles sont suffisantes pour subvenir à ces nouveaux besoins.³ Cependant, le problème vient du fait qu'une telle progression de l'utilisation de ces ressources énergétiques augmenterait considérablement les émissions de gaz à effet de serre et notamment du dioxyde de carbone. Ainsi, si de nouvelles sources énergétiques ne sont pas valorisées, la concentration en dioxyde de carbone atmosphérique atteindra des niveaux jamais atteints depuis plus de 650 000 ans,⁵ voire davantage. Et il a été démontré que les variations climatiques étaient largement corrélées aux fluctuations historiques de dioxyde de carbone atmosphérique.⁶ Une telle augmentation des émissions de gaz à effet de serre favoriserait donc le réchauffement climatique avec des effets pervers déjà observés (fonte des glaces aux pôles d'où une hausse du niveau de la mer, disparition d'espèces animales et végétales...). Il est donc urgent de trouver d'autres sources énergétiques qui ne libèrent pas de dioxyde de carbone. La solution la plus raisonnable serait d'avoir davantage recours aux énergies renouvelables, et celle qui semble la plus adaptée est l'énergie solaire puisqu'en une heure, la Terre reçoit l'équivalent de l'énergie consommée par l'humanité en un an.³ Il est donc nécessaire de trouver le moyen de tirer profit de cette énergie gratuite et inépuisable.

On peut alors s'inspirer de la nature et plus particulièrement de la photosynthèse qui permet aux plantes vertes et aux algues de convertir l'énergie solaire en molécules organiques et dioxygène à partir d'eau et de dioxyde de carbone.^{7, 8} L'énergie solaire est absorbée par des pigments tels que la chlorophylle, au niveau du photosystème II (PS II) où peut ainsi avoir lieu l'oxydation de deux molécules d'eau couplée à la réduction de deux plastoquinones (PQ) sous forme de plastoquinol (PQH₂) qui sont ensuite transférées au sein du photosystème I, permettant la réduction de la nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADP⁺) en NADPH grâce à l'énergie solaire. L'énergie ainsi stockée sous forme chimique est ensuite

utilisée pour la synthèse de sucres à partir du dioxyde de carbone atmosphérique selon le cycle de Calvin (figure 1).

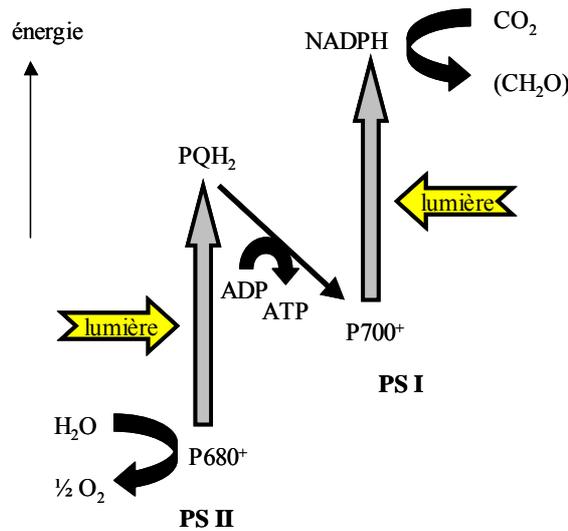


Figure 1 : Schéma simplifié de fonctionnement de la photosynthèse.⁷

La partie intéressante pour la production d'énergie utilisable par l'homme correspond à l'oxydation de l'eau qui a lieu au sein du PS II. Celui-ci permet la production de dioxygène et de proton. Si on la combine à un système permettant la réduction des protons en dihydrogène tel que le fait l'hydrogénase, il sera ensuite possible de recombinaison le dioxygène et le dihydrogène produit afin d'obtenir de l'eau et libérer de l'énergie.^{3, 9, 10} Il est donc utile de comprendre le fonctionnement du PS II jusqu'à un niveau moléculaire afin de pouvoir concevoir des systèmes catalytiques bio-inspirés et produire ainsi de l'énergie propre, sans dégagement de dioxyde de carbone.

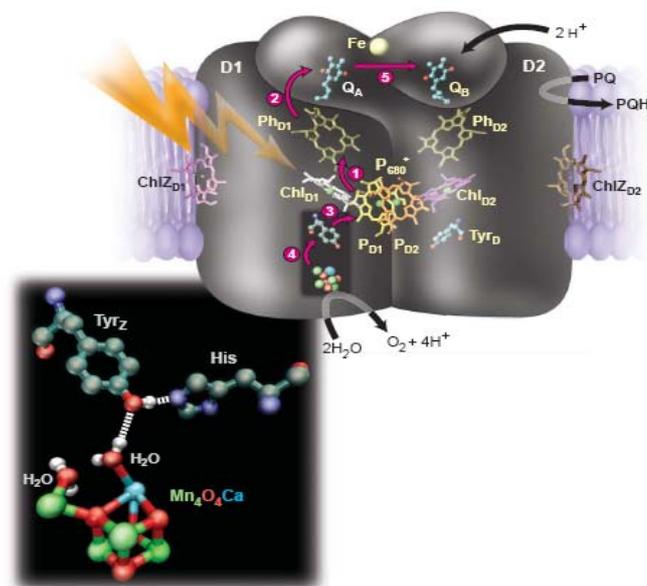


Figure 2 : Représentation du photosystème II selon Bousac et Rutherford.¹¹

La détermination de la structure cristallographique et les données obtenues par des méthodes spectroscopiques ont permis de déterminer le mode d'action du PS II ^{7, 8, 11, 12} représenté sur la figure 2. L'excitation lumineuse de la chlorophylle P680 conduit à une séparation de charge, c'est-à-dire à la formation de la paire d'ions $P680^{*+}$ - $Pheo^{-}$, où Pheo est une molécule de phéophytine. $Pheo^{-}$ réduit ensuite une quinone Q. On obtient ainsi le système $P680^{*+}$ - $Pheo-Q^{-}$. Le $P680^{*+}$ est alors capable d'oxyder la fonction phénol du résidu tyrosine (Tyr_Z) dont le proton est capté par l'histidine (His) voisine. Le radical Tyr_Z^{\cdot} permet d'oxyder le cluster de manganèse (complexe Mn_4O_4Ca nommé OEC pour « Oxygen Evolving Complex ») de l'état S_0 à l'état S_1 . Le radical Q^{-} transfère un électron à une seconde quinone. Ce processus est répété quatre fois pour permettre la formation d'une molécule de dioxygène à partir de deux molécules d'eau (figure 3). Le complexe OEC passe par différents états d'oxydation S_n (n correspondant au nombre d'électrons ayant quitté l'OEC) où les transferts d'électron sont couplés à des transferts de proton. Ce cycle catalytique est connu sous le nom de cycle de Kok.¹³

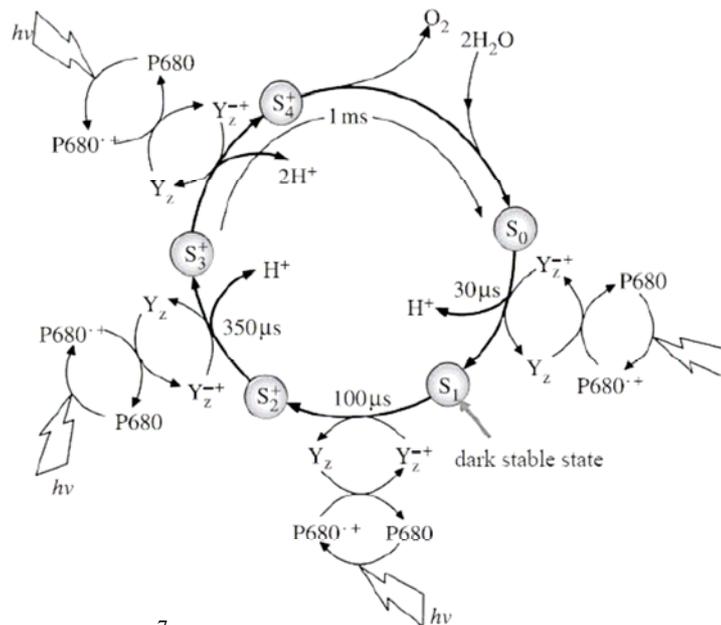


Figure 3 : Cycle de Kok.⁷

On s'attache dans cette thèse à la compréhension du transfert d'électron et de proton au niveau de la tyrosine lors de son oxydation. Il s'agit d'une réaction termoléculaire : la tyrosine, le radical $P680^{*+}$ accepteur d'électron et l'histidine qui capte le proton. Plusieurs mécanismes sont envisageables. On peut par exemple avoir un mécanisme séquentiel avec le transfert d'électron suivi du transfert de proton, ou l'inverse c'est-à-dire le transfert de proton suivi du transfert d'électron. Mais un autre type de mécanisme est possible où transfert d'électron et de proton se font en une seule étape élémentaire. Et ce dernier type de

mécanisme est de plus en plus mis en avant dans la littérature¹⁴⁻¹⁶ ce qui permettrait d'expliquer l'efficacité du PS II. Le passage par des intermédiaires réactionnels haut en énergie serait ainsi évité. Cette hypothèse est légitime du fait de la proximité architecturale entre la tyrosine et l'histidine.

D'autre part, il est à noter que l'oxydation de molécules de type phénol intervient dans de nombreux autres systèmes biologiques. Dans tous les organismes, les ribonucléotides réductases catalysent la transformation des nucléotides.¹⁷ Ces enzymes jouent un rôle essentiel dans la replication et la réparation de l'ADN. Il en existe trois classes et pour la classe I, le mécanisme fait intervenir un radical tyrosyl résultant de l'oxydation d'une tyrosine.¹⁸ On peut aussi citer le cas de la formation de la lignine.^{19, 20} Celle-ci est un polymère naturel ; c'est l'un des principaux composants du bois, avec la cellulose, l'hémicellulose et les matières extractibles. Elle confère une certaine rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. La lignine résulte du couplage oxydatif de dérivés phénoliques. On cherche à tirer profit de son abondance en tant que carburant ou pour fabriquer des bioplastiques.²¹ Les dérivés phénoliques ont également des propriétés anti-oxydantes qui protègent les organismes vivants des molécules oxydantes responsables du vieillissement cellulaire. On peut ainsi citer l'exemple des hydroxychalcones qui sont des polyphénols présents dans les plantes et qui en plus d'avoir une activité anti-oxydante peuvent également être utilisés comme anti-cancéreux.²²⁻²⁴

Ces divers exemples auquel on peut ajouter des applications en synthèse organique²⁵ illustrent l'intérêt qu'il y a à élucider le mécanisme de l'oxydation de dérivés phénoliques au cours de laquelle il y a transfert d'un électron et d'un proton.

De nombreuses études ont déjà été menées sur les bouleversements moléculaires que connaît une molécule lors du transfert d'un électron, que ce soit lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction. On peut par exemple penser au cas où la réaction de transfert d'électron est couplée à une rupture de liaison entre deux atomes lourds. Deux mécanismes sont envisageables.^{26, 27} Ou bien le mécanisme est séquentiel et la première étape correspond au transfert d'électron suivie de l'étape correspondant à la rupture de la liaison, ou bien le mécanisme est concerté et dans ce cas, transfert d'électron et rupture de liaison se font en une seule étape, sans passage par un intermédiaire réactionnel. La théorie développée pour décrire ce processus n'est pas applicable au cas présent, à savoir au couplage entre transfert d'électron et transfert de proton. En effet, le proton est un atome léger et en suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, sa position est rapidement ajustable par rapport aux mouvements des atomes lourds.

Le transfert couplé un électron - un proton a déjà fait l'objet de nombreuses études. Dans la première moitié du XX^{ème} siècle, le Professeur Pourbaix a ainsi construit les diagrammes portant aujourd'hui son nom qui représentent le potentiel d'oxydoréduction en fonction du pH pour les réactions ayant lieu en milieu aqueux à une température donnée.²⁸ Ils sont tracés pour une concentration en substrat C^0 et pour les équilibres engageant deux espèces dissoutes (ce qui sera toujours le cas dans cette thèse), on acceptera pour convention de frontière l'égalité des concentrations des espèces dissoutes ; la frontière correspond donc au potentiel standard apparent pour le couple d'oxydoréduction considéré. Comme on peut le voir sur la figure 4, ces diagrammes permettent de définir les domaines de prédominance des différentes espèces oxydées ou réduites, protonées ou non. O correspond à la forme oxydée déprotonée, P à la forme réduite déprotonée, Q à la forme oxydée protonée et R à la forme réduite protonée. La droite horizontale pour les pH les plus acides correspond au couple rédox Q / R indépendant du pH pour lequel les deux espèces oxydée et réduite sont protonées ; on peut alors définir le potentiel standard E_1^0 de ce couple. De la même manière, la droite horizontale pour les pH les plus basiques correspond au couple rédox O / P indépendant du pH pour lequel les deux espèces oxydée et réduite sont cette fois-ci déprotonées et on définit alors le potentiel E_2^0 de ce deuxième couple d'oxydoréduction. La diagonale correspond au système rédox O / R pour lequel la réaction d'oxydation est couplée à une réaction de déprotonation et la réaction de réduction est couplée à une réaction de protonation. K_{a1} et K_{a2} correspondent respectivement aux constantes d'acidité des deux couples acido-basiques Q / O et R / P.

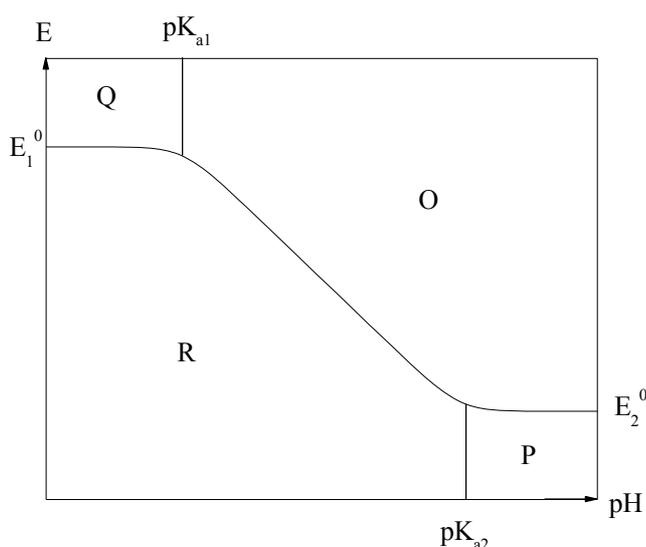


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix pour un transfert 1 électron – 1 proton.

On peut alors représenter cette réaction de transfert d'un électron couplé à la réaction de transfert d'un proton par le schéma carré suivant :

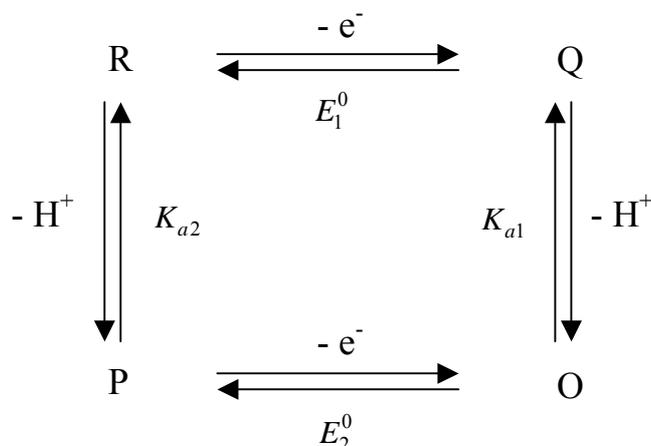


Figure 5 : Schéma carré pour un transfert un électron – un proton

Le Professeur Laviron a démontré que ce schéma carré était équivalent à un simple couple rédox monoélectronique avec un potentiel standard apparent dépendant du pH donné par l'équation :

$$E_{app}^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left[\sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}} \left(\frac{10^{-pH} + K_{a2}}{10^{-pH} + K_{a1}} \right) \right] \quad (1)$$

où R correspond à la constante des gaz parfaits, T à la température et F à la constante de Faraday.²⁹⁻³²

Les grandeurs thermodynamiques (potentiels standards E^0 et pK_a) de tels systèmes sont ainsi fixées mais on peut s'interroger quant à la description cinétique du processus. Il est alors nécessaire de déterminer comment s'effectue le transfert de l'électron et du proton à l'échelle microscopique. Plusieurs possibilités sont envisageables. Le mécanisme peut être supposé séquentiel : soit il y a transfert d'électron puis transfert de proton (mécanisme EPT pour « *Electron Proton Transfer* »), soit c'est le transfert de proton qui a lieu dans un premier temps suivi du transfert d'électron (mécanisme PET pour « *Proton Electron Transfer* »). Mais un autre type de mécanisme est possible pour lequel transferts d'électron et de proton sont concertés (mécanisme CPET pour « *Concerted Proton Electron Transfer* »), c'est-à-dire qu'il n'y a pas passage par un intermédiaire réactionnel, il s'agit d'une seule étape élémentaire. De tels systèmes ont déjà été étudiés à plusieurs reprises.^{33, 34} La réduction de quinones a ainsi fait l'objet de plusieurs publications.³⁵⁻³⁷ Il a été montré que si un acide est ajouté au milieu, les réactions de réduction sont couplées à des réactions de protonation. Et si l'on considère

uniquement les mécanismes séquentiels, il est impossible de rendre compte des observations expérimentales. Ceci a été rationalisé par le passage par un mécanisme concerté, où transfert d'électron et de proton se font au cours d'une seule étape élémentaire. Le même type de raisonnement a été proposé pour interpréter les résultats expérimentaux observés lors des réactions de réduction de benzophénones.³⁸ Des études ont également été faites sur des complexes des métaux de transition en milieu aqueux.³⁹⁻⁴³ De la même façon que précédemment, il est parfois nécessaire d'évoquer le passage par un mécanisme concerté afin d'expliquer les résultats expérimentaux et les paramètres favorisant tel ou tel mécanisme ont été mis à jour. Des théories ont donc été développées afin d'expliquer ces réactions de transfert d'électron associé à un transfert de proton.

Pour les mécanismes séquentiels, on peut supposer que les réactions de transfert de proton sont à l'équilibre et c'est donc l'étape du transfert d'électron qui est cinétiquement déterminante. On se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler les mouvements des électrons et des noyaux en supposant que les électrons s'ajustent infiniment rapidement au mouvement des noyaux. La dynamique du transfert d'électron est donc gouvernée par la dynamique nucléaire qui comprend la réorganisation intramoléculaire et la réorganisation du solvant. On utilise alors le modèle de Hush-Marcus.⁴⁴⁻⁴⁶ Les énergies du réactif et du produit sont représentées par des paraboles en fonction de la coordonnée réactionnelle du fait de l'approximation harmonique effectuée pour traiter les mouvements intramoléculaires (figure 6).

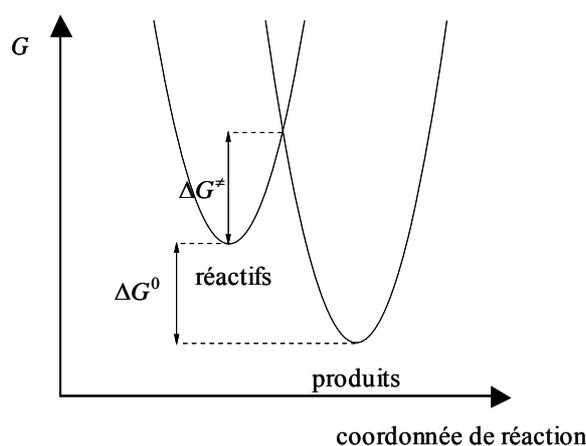


Figure 6 : Modèle de Hush-Marcus.

La différence des minima correspond à la force motrice de la réaction ($-\Delta G^0$). Il y a tout d'abord pré-organisation des atomes afin de rendre possible le transfert électronique à l'intersection des deux paraboles puis relaxation, pour atteindre le minimum énergétique

correspondant au produit. La barrière d'enthalpie libre à franchir pour que la réaction ait lieu est donnée par l'expression :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad (2)$$

où λ correspond à l'énergie de réorganisation, somme de l'énergie de réorganisation interne λ_i et de l'énergie de réorganisation du solvant λ_s .

Pour ce qui est du mécanisme concerté, de nombreuses études théoriques ont été menées notamment par les Professeurs Cukier⁴⁷⁻⁵⁰ et Hammes-Schiffer⁵¹⁻⁵⁵ et ont pu être appliquées à l'étude de systèmes homogènes. Cependant, du fait de la complexité de telles théories, une autre plus simple, a été développée en parallèle.⁵⁶ Comme pour les mécanismes séquentiels, les enthalpies libres des réactifs et des produits sont décrites par des modes harmoniques (figure 7). On se place toujours dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et la dynamique de l'électron et du proton (atome léger) est contrôlée par la réorganisation des atomes lourds et du solvant. La coordonnée de réaction est donc constituée de trois paramètres : une coordonnée interne représentant tous les changements de distances, d'angles et d'angles dièdres entre les atomes lourds, un nombre de charge fictif représentant la réorganisation du solvant λ_0^{ET} lors du transfert d'électron et un indice de variation de dipôle représentant la réorganisation du solvant λ_0^{PT} lors du transfert de proton. Il est possible de séparer les deux coordonnées correspondant au solvant en utilisant un modèle électrostatique. Les deux énergies de réorganisation du solvant ($\lambda_s = \lambda_0^{ET} + \lambda_0^{PT}$) sont alors données par les expressions suivantes :⁵⁶

$$\lambda_0^{ET} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{2a} \quad (3)$$

$$\lambda_0^{PT} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \right) - \left(\frac{\epsilon_{op} - 1}{2\epsilon_{op} + 1} \right) \right] \frac{(\mu_R - \mu_P)^2}{a^3} \quad (4)$$

où e est la charge élémentaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{op} et ϵ_s sont les constantes diélectriques optique et statique du solvant, a est le rayon de la sphère équivalente du réactif et μ_R et μ_P sont respectivement les moments dipolaires des réactifs et des produits. La barrière d'enthalpie libre dans le cas du mécanisme concerté est alors donnée par l'expression :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

formellement identique à celle obtenue pour les mécanismes séquentiels.

L'énergie de réorganisation totale λ correspond à la somme de l'énergie de réorganisation interne et de l'énergie de réorganisation du solvant due au transfert d'électron et au transfert de proton. ΔG^0 correspond à l'enthalpie libre standard de la réaction. Au niveau de l'état de transition, électron et proton sont transférés. Une deuxième approximation de Born-Oppenheimer peut alors être faite. L'électron étant beaucoup plus léger que le proton, il sera transféré beaucoup plus rapidement. On peut alors représenter les deux états électroniques en fonction de la coordonnée rendant compte du transfert de proton. Le transfert d'électron a lieu au croisement de ces deux états et le transfert de proton se fait entre les états vibrationnels des réactifs et des produits (figure 7).

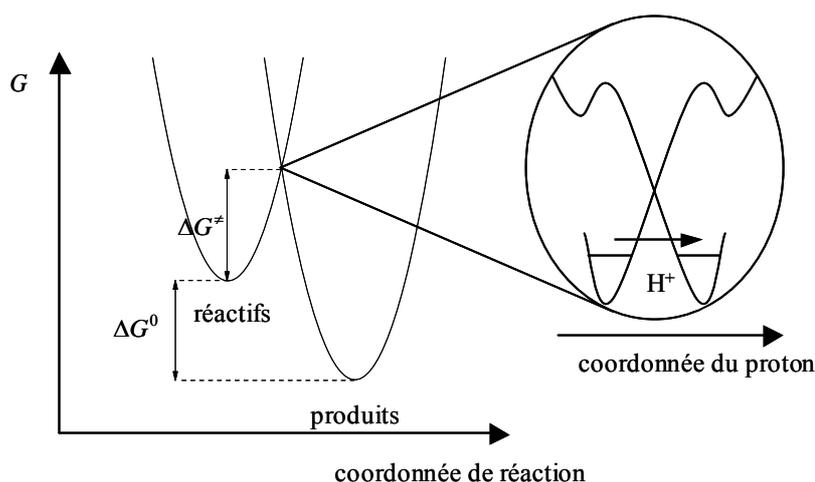


Figure 7 : Modèle théorique simple à deux états pour le mécanisme concerté, inspiré du modèle de Hush-Marcus.

La constante de vitesse de la réaction s'exprime alors par :⁵⁷

$$k = Z \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (6)$$

Dans une approche simplifiée, le facteur pré-exponentiel Z est le produit $Z = \nu \times \chi$ de la fréquence de vibration nucléaire effective ν et du coefficient de transmission χ donné dans une approche de type Landau-Zener par :

$$\chi = \frac{2p}{1+p} \quad (7)$$

où p correspond à la probabilité du transfert d'électron et du transfert de proton au niveau de l'état de transition. Lorsque χ vaut 1, le transfert est dit adiabatique alors que s'il est inférieur à 1, on parle de transfert non-adiabatique.

Finalement, les expressions de la barrière d'enthalpie libre pour les mécanismes séquentiels et concerté sont formellement identiques. La différence vient du fait que les valeurs d'énergie de réorganisation sont différentes. Dans le cas du mécanisme concerté, la réorganisation est plus importante et on s'attend donc à des vitesses de réactions plus faibles. D'autre part, si les expériences sont menées en milieu deutéré, on s'attend à observer un effet isotopique cinétique dans le cas d'un mécanisme concerté car le transfert de proton intervient dans l'étape cinétiquement déterminante ce qui n'est pas le cas pour un mécanisme séquentiel. L'observation ou non d'un effet isotopique cinétique sera donc un indice important pour déterminer le mécanisme suivi.

La réaction d'oxydation de composés phénoliques en milieu aqueux a déjà fait l'objet de diverses études. Dès les années 1970, le groupe du Professeur Evans s'était intéressé à l'oxydation électrochimique du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol dans l'acétonitrile et dans un mélange eau / éthanol.⁵⁸ Dans ce dernier cas, un comportement différent selon le pH a été relevé ; à pH basique, on observe une vague réversible monoélectronique relativement rapide qui devient lente et quasi-irréversible lorsque le pH diminue et se décale vers les potentiels positifs. De plus, les voltamogrammes sont très peu reproductibles entre eux. Le groupe des Professeurs Meyer et Thorp a étudié la réaction d'oxydation de la tyrosine en milieu aqueux par catalyse électrochimique.^{59, 60} Une espèce d'un couple d'oxydoréduction réversible et rapide, appelé catalyseur ou médiateur, réagit à la surface de l'électrode pour ensuite oxyder (ou réduire) le substrat étudié qui est inerte vis-à-vis de la surface d'électrode aux potentiels considérés; la réaction du substrat est donc homogène. Ils ont observé que la quantité de base du tampon en solution était un facteur déterminant et ont conclu qu'après pré-association entre le dérivé phénolique et la base du tampon, il y a compétition entre deux mécanismes : soit le phénol est tout d'abord déprotoné puis oxydé, soit l'électron et le proton sont transférés de façon concertée (figure 8). Il semble que les vitesses de réaction dépendent du pK_a du couple acido-basique et de la force motrice de la réaction (c'est-à-dire du potentiel standard du catalyseur) mais pas du pH . Le proton est capté par la base du tampon et n'est pas libéré au sein du solvant.

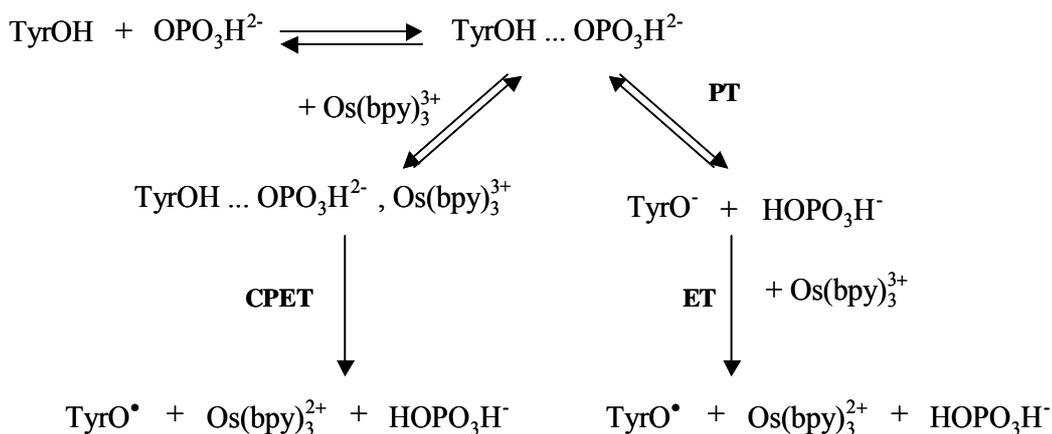


Figure 8 : Mécanisme réactionnel supposé par Meyer et Thorp pour la réaction d'oxydation de la tyrosine par catalyse rédox.⁵⁹

Le groupe du Professeur Hammarström a quant à lui étudié le même type de réaction mais cette fois-ci en générant l'accepteur d'électron photochimiquement.⁶¹⁻⁶⁵ Le mécanisme semble différent selon la quantité de base du tampon présente en solution. Et à très faible quantité de tampon, il a été remarqué que la vitesse d'oxydation du composé phénolique dépend du *pH*. Cependant, l'interprétation affirmant que le potentiel standard dépend du *pH* est fondamentalement incorrecte.^{66, 67}

On voit donc que le mécanisme suivi lors de la réaction d'oxydation de composés phénoliques où il y a transfert d'un électron et d'un proton n'est pas clairement établi. S'agit-il d'un mécanisme séquentiel ou d'un mécanisme concerté ? Qu'advient-il du proton libéré ? Est-il capté par la base du tampon ? Et en l'absence de tampon ? Si le proton est directement libéré dans l'eau, il est nécessaire de s'interroger quant à l'organisation qui se fait autour de cette charge. En effet, on ne trouve pas de simples ions H^+ ou H_3O^+ ; il faut au contraire considérer plutôt des complexes faisant intervenir plusieurs molécules d'eau.⁶⁸⁻⁷³ Cette spécificité du proton dans l'eau aura certainement un effet sur la cinétique de la réaction d'oxydation du dérivé phénolique.

On s'est donc intéressé dans cette thèse à la compréhension d'un tel mécanisme. Et nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude de l'oxydation du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol⁷⁴ et du phénol⁷⁵ en milieu aqueux. Dans un premier temps, nous verrons que l'électrochimie directe nous a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques, en milieu tamponné. Le passage en milieu non-tamponné nous a amené à considérer un mécanisme où le proton est

directement libéré au sein de la solution, avec toutes les réorganisations que cela implique. Ces résultats ont été confirmés par des méthodes d'oxydation homogène telles que la catalyse électrochimique, les transferts électroniques photoinduits et le « stopped-flow ».⁷⁶ Enfin, nous avons voulu comparer l'eau comme accepteur de proton à d'autres accepteurs de proton plus classiques tels que les bases du tampon. Une étude plus approfondie en milieu tamponné a donc été nécessaire avant de pouvoir donner les caractéristiques de ces différents accepteurs de proton.

CHAPITRE I

ETUDE THERMODYNAMIQUE

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation des dérivés phénoliques en milieu aqueux, nous avons choisi d'étudier deux composés en particulier, le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et le phénol lui-même. Avant de pouvoir établir sans ambiguïté le mécanisme suivi au cours de cette réaction où il y a transfert d'un électron et d'un proton, il est nécessaire d'évaluer les grandeurs thermodynamiques (potentiels standards E^0 et pK_a) qui caractérisent ces systèmes. L'étude a été faite par voltamétrie cyclique. Cette méthode électrochimique consiste à appliquer un balayage linéaire de potentiel à une électrode fixe de surface constante, puis un balayage linéaire retour jusqu'au potentiel de départ.⁷⁷ Le courant est enregistré en fonction du potentiel sous forme de voltammogrammes ce qui permet d'avoir des informations quant à la cinétique du processus global déclenché par le transfert électronique entre l'électrode et l'espèce électroactive, qui comprend aussi la diffusion des espèces de et vers l'électrode. Après avoir déterminé les conditions expérimentales permettant de considérer l'électrode comme un simple accepteur ou donneur d'électron de type sphère externe, sans autre interaction avec le substrat ou les produits résultant de la réaction électrochimique, on pourra tracer le diagramme de Pourbaix pour les deux molécules qui nous intéressent et ainsi déterminer les grandeurs thermodynamiques recherchées. Différents mécanismes pourront alors être envisagés : séquentiels ou concerté.

I. Réponse électrochimique du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol en milieu tamponné

L'une des complications lorsque l'on étudie l'oxydation des dérivés phénoliques est l'obtention de radicaux phénoxy, espèces extrêmement réactives qui vont pouvoir former des dimères voire des polymères. De plus, ces produits auront tendance à interagir avec la surface de l'électrode comme nous le verrons plus loin dans le cas du phénol. L'introduction de trois groupements *tert*-butyl en position 2, 4 et 6 permet d'éviter ces réactions parasites du fait de l'encombrement stérique. Le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol apparaît alors comme un bon candidat pour cette étude ; d'ailleurs, le radical obtenu après oxydation est le radical phénoxy le plus stable connu.⁷⁸ Ceci avait déjà été mis à profit par le Professeur Evans⁵⁸ dans les années 1970 pour tenter de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation des dérivés phénoliques, réaction qui joue un rôle central dans divers processus biologiques comme cela a été dit en introduction.

Cependant, ce composé n'est pas soluble dans l'eau ; il a donc fallu avoir recours à un mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume) comme l'avait suggéré le Professeur Evans dans

son étude. Les expériences de voltamétrie cyclique sont faites en milieu tamponné grâce au tampon universel Britton-Robinson. Ce dernier est constitué d'un mélange d'acide citrique, d'acide phosphorique et d'acide borique et permet ainsi de tamponner le milieu pour des pH compris entre 1 et 13. La figure 9a présente le voltamogramme obtenu à $pH = 10,1$ à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Il s'agit d'une vague réversible dont l'intensité permet d'affirmer qu'un électron est transféré au cours de la réaction, par comparaison avec l'intensité de pic obtenue pour la vague d'un substrat de référence (le ferrocène méthanol) que l'on sait monoélectronique. Le potentiel standard apparent E_{app}^0 est estimé à $0,41 \text{ V vs. ENH}$, en faisant la demi-somme des potentiels des pics anodique et cathodique. Cette expérience est répétée à différents pH afin de pouvoir tracer le diagramme de Pourbaix du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol qui correspond au graphique représentant le potentiel standard apparent en fonction du pH (figure 9b). On observe une variation linéaire du potentiel standard apparent en fonction du pH avec une pente d'environ -60 mV , ce qui est caractéristique du transfert couplé d'un électron et d'un proton. En effet pour une réaction d'oxydoréduction avec échange d'un électron et d'un proton, la loi de Nernst relie le potentiel aux concentrations des réactifs et des produits selon l'équation :

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ox][H_3O^+]}{[Red]C_S} \right) = E_{app}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (8)$$

$$\text{avec } E_{app}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H_3O^+]}{C_S} \right) = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT \ln 10}{F} pH$$

où C_S est la concentration standard égale à 1 mol L^{-1} et $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,059 \text{ V}$ à 25° C .

$[Ox]$ et $[Red]$ correspondent respectivement aux concentrations des espèces oxydées et réduites du couple considéré, et $E_{Ox/Red}^0$ est leur potentiel standard. On peut noter que dans toute la thèse, pour les espèces dissoutes (c'est-à-dire toutes, excepté le solvant), on assimilera activité et concentration.

Il y a donc bien formation du radical phénoxy après transfert d'un électron et d'un proton, et celui-ci est stable, du moins à l'échelle de temps de l'expérience de voltamétrie cyclique, puisqu'une vague retour correspondant à la réduction du radical est observée.

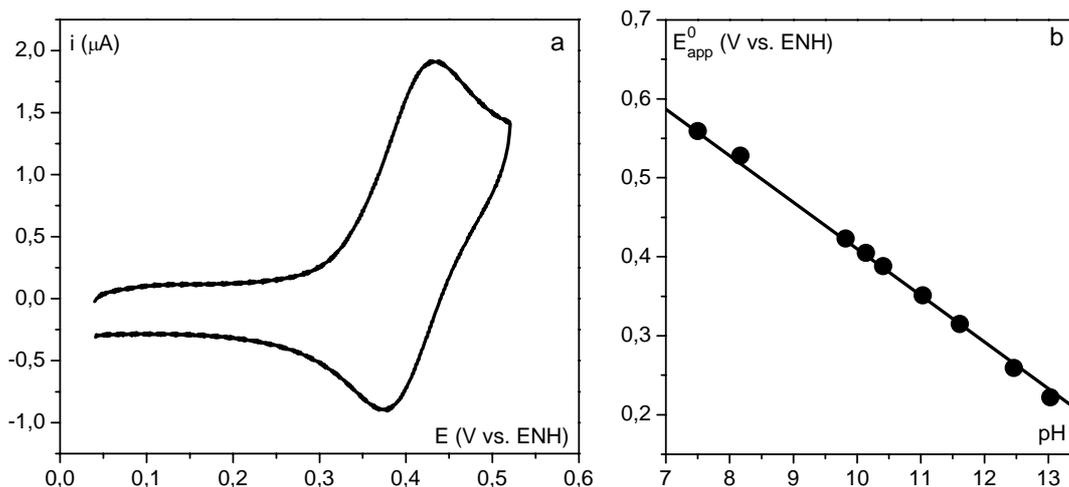


Figure 9 : **a.** Voltammogramme du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en vol.), tampon Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} = 10,1$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. **b.** Diagramme de Pourbaix en milieu tamponné Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol (mêmes conditions que a.).

Malheureusement, les grandeurs thermodynamiques, à savoir les potentiels standard E^0 et les $\text{p}K_a$ des différents couples de ce système ne sont pas accessibles à partir du diagramme de Pourbaix tracé précédemment. En effet, celui-ci ne montre pas de stabilisation du potentiel standard apparent correspondant à la zone de stabilité de l'ion phénoxyde qui permettrait d'obtenir une valeur précise du $\text{p}K_a$ du couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$ (où Ar désigne le cycle aromatique substitué par les trois groupements *tert*-butyl). Du fait de la gamme de pH explorée, cette valeur doit donc être supérieure à 13, ce qui correspond à une valeur beaucoup plus importante que dans le cas du phénol non-substitué pour lequel le $\text{p}K_a$ vaut 10.⁷⁹ Ceci ne peut être uniquement expliqué par l'effet électronique donneur des trois substituants *tert*-butyl qui est trop faible ; cette grande différence dans les valeurs de $\text{p}K_a$ est plutôt due à la gêne stérique de ces groupements volumineux qui empêche la bonne solvation de la charge négative portée par l'atome d'oxygène par des molécules d'eau. Par la suite, cette valeur de 13 sera choisie comme valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$.

Ces problèmes d'accessibilité expérimentale aux données thermodynamiques et le fait qu'il faille travailler dans un mélange eau / éthanol nous ont incité à considérer un autre dérivé phénolique : le phénol a ainsi été choisi bien qu'il présente d'autres inconvénients (voir plus loin). L'étude du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol nous permettra toutefois de faire une étude qualitative du transfert couplé électron / proton comme on le verra par la suite.

II. Réponse électrochimique du phénol en milieu tamponné

1. Détermination des conditions expérimentales

Nous nous sommes donc intéressés au phénol lui-même, qui est largement soluble dans l'eau. Il est cependant apparu une importante inhibition de l'électrode lors de l'enregistrement des voltamogrammes durant les premières expériences réalisées. Il a donc été nécessaire de déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles l'électrode peut être considérée comme un simple accepteur ou donneur d'électron sans interaction avec le substrat ou les molécules résultant de la réaction électrochimique, permettant d'avoir accès aux données thermodynamiques du système plus simplement.

Contrairement au cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, on observe cette fois-ci une vague irréversible. Ceci vient du fait que le radical obtenu après oxydation n'est pas stable et subit des réactions de dimérisation, voire d'oligomérisation ou de polymérisation pour des concentrations initiales importantes. Et ceci n'est pas sans conséquence sur les voltamogrammes. En effet, comme le montre la figure 10, les voltamogrammes enregistrés successivement pour une concentration en phénol de 1 mmol L⁻¹ à un *pH* de 10,7 ne sont pas superposables. On observe une importante diminution de l'intensité du pic ainsi qu'un élargissement de la vague sur les voltamogrammes successifs. L'électrode semble donc être inhibée du fait de l'accumulation à sa surface de radicaux, de dimères, d'oligomères ou de polymères obtenus lors de la réaction d'oxydation du phénol. Ce phénomène a déjà été largement étudié.^{80, 81} Des méthodes ont alors été proposées pour éliminer efficacement le film phénolique et ainsi renouveler la surface de l'électrode.⁸²⁻⁸⁴ Au contraire, certains groupes de recherche ont tenté de tirer profit de ce film⁸⁵ et l'ont caractérisé. La structure du film a pu être déterminée par microscopie par effet tunnel.⁸⁶ Il a alors été possible de prédire la réponse d'un tel système et ainsi déterminer les paramètres mécanistiques et cinétiques de la réaction d'auto-inhibition à partir des données expérimentales, notamment dans le cas de la polarographie. Il est cependant plus compliqué d'arriver à de telles conclusions lors de l'étude par voltamétrie cyclique excepté dans des cas particuliers tels que l'électrodéposition réversible d'un substrat,⁸⁷ ou la formation irréversible d'espèces inhibitrices qui soit s'adsorbent à la surface de l'électrode, soit réagissent en solution *via* une réaction du premier ordre.⁸⁸ On s'est donc attaché ici à déterminer des conditions expérimentales permettant de pouvoir négliger ces phénomènes d'auto-inhibition et ainsi avoir accès plus facilement aux grandeurs thermodynamiques qui gouvernent la réaction d'oxydation du phénol.

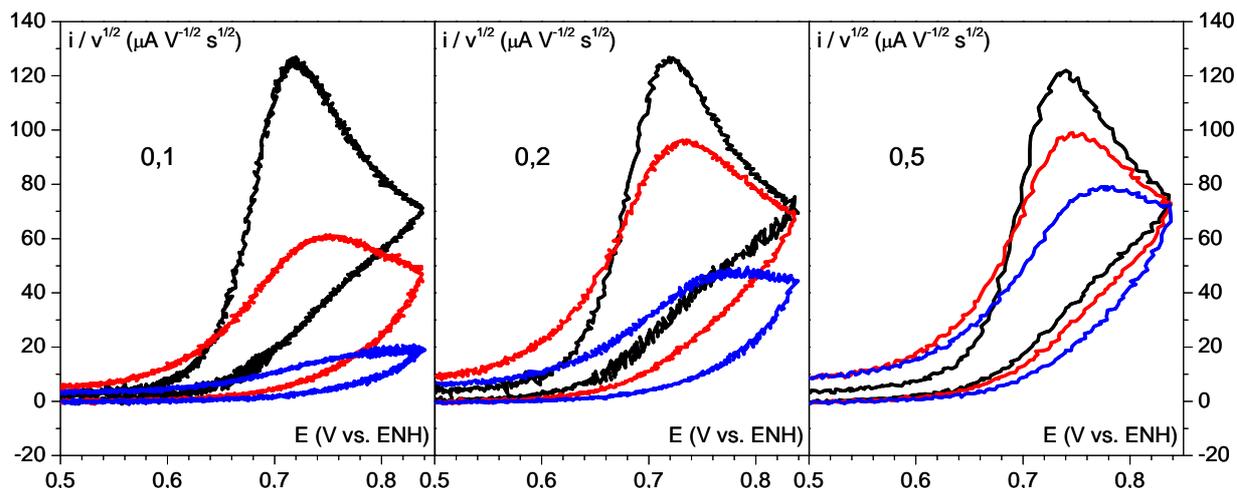


Figure 10 : Voltamogrammes successifs (premier : noir, deuxième : rouge, troisième : bleu) du phénol ($C^0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu tampon Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 10,7$. La grandeur numérique indiquée sur chaque graphe correspond à la vitesse de balayage en V s^{-1} .

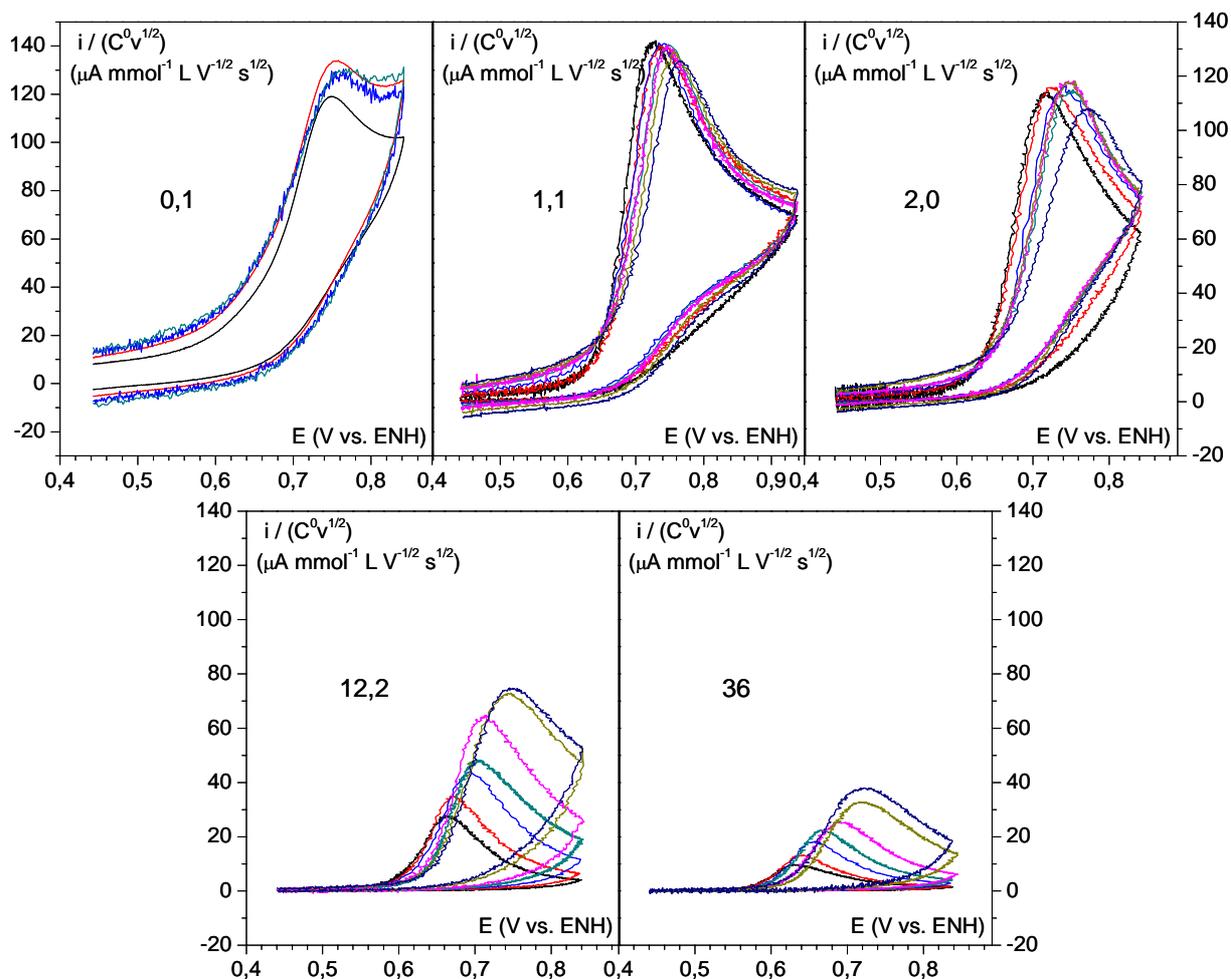


Figure 11 : Voltamogrammes du phénol en milieu tampon Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 10,7$. La valeur numérique indiquée sur chaque graphe correspond à la concentration initiale en phénol en mmol L^{-1} . Les intensités ont été normalisées par rapport à la vitesse de balayage et la concentration.

La figure 11 représente les voltamogrammes obtenus à diverses concentrations initiales C^0 en phénol et diverses vitesses de balayage pour lesquels le courant a été normalisé par rapport à ces deux variables. On rappelle que pour des réactifs libres de diffuser, le courant de pic est proportionnel à la racine de la vitesse de balayage.⁸⁹ Pour les concentrations en phénol les plus faibles ($C^0 < 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$), le courant de pic est à peu près proportionnel à \sqrt{v} , ce qui est en accord avec un substrat, ainsi que le produit correspondant, libres de diffuser. Ceci n'est plus du tout vrai pour des concentrations supérieures ce qui indique un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode des produits de la réaction électrochimique qui tend à faire diminuer la surface électro-active de l'électrode par passivation. La diminution du courant normalisé lorsque la concentration augmente, l'élargissement des vagues et l'absence de point d'inflexion pour le balayage retour vont également dans ce sens. On peut donc en conclure que les phénomènes d'inhibition de la surface d'électrode par la formation d'un film passivant dû à l'accumulation des produits de la réaction électrochimique sont d'autant plus marqués que la concentration en phénol C^0 est importante.

D'autre part, il a été montré que pour un transfert rapide d'un électron et d'un proton suivi d'une dimérisation (étape cinétiquement déterminante), le potentiel de pic obéit à l'équation :⁹⁰⁻⁹²

$$E_p = E_{app}^0 + 0,903 \frac{RT}{F} - \frac{RT \ln 10}{3F} \log \left(\frac{2RT}{3F} \frac{2k_{dim} C^0}{v} \right) \quad (9)$$

où k_{dim} correspond à la constante de vitesse de la réaction de dimérisation. On doit donc observer dans ce cas, une variation linéaire du potentiel de pic en fonction du logarithme décimal de la vitesse de balayage avec une pente égale à environ 20 mV et de la même façon, une variation linéaire du potentiel de pic en fonction du logarithme décimal de la concentration initiale en phénol avec une pente de -20 mV . Expérimentalement, on remarque que la première condition est vérifiée jusqu'à une concentration de 2 mmol L^{-1} en phénol pour les différentes vitesses de balayage sondées (figure 12a) et la seconde, uniquement pour des concentrations inférieures à 1 mmol L^{-1} pour une vitesse de balayage de $0,2 \text{ V s}^{-1}$ alors que c'est toujours le cas pour une vitesse de balayage plus élevée, 10 V s^{-1} ici (figure 12b).

Finalement, on en conclut que les effets dus à l'inhibition de l'électrode peuvent être négligés pour des concentrations en phénol inférieures à 1 mmol L^{-1} et des vitesses de balayages supérieures à $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Sinon, il y a formation d'un film passivant à la surface de l'électrode et ce phénomène est d'autant plus important que la vitesse de balayage est faible et la concentration en réactif élevée.⁸⁸

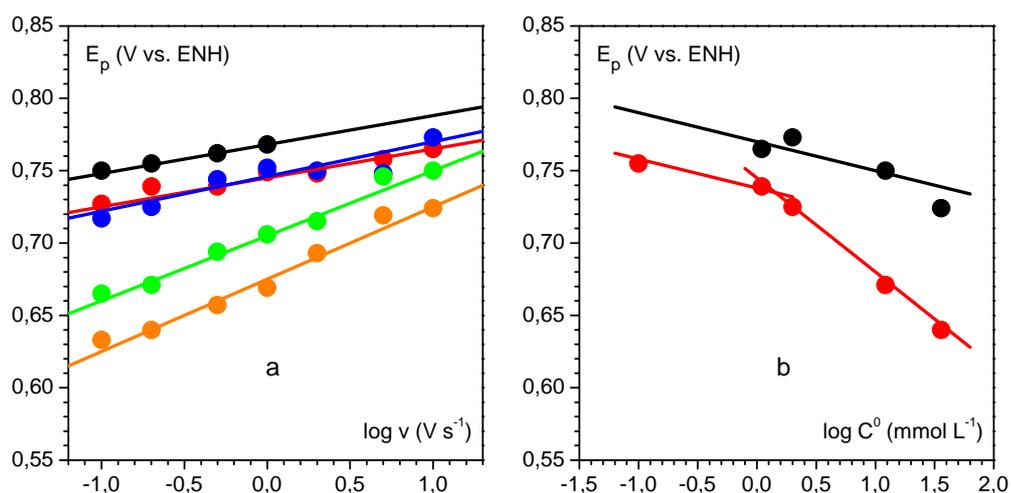


Figure 12 : Analyse des voltammogrammes du phénol obtenus en milieu tamponné Britton-Robinson à $pH = 10,7$ **a.** Variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage à différentes concentrations en phénol (noir : 0,1, rouge : 1,1, bleu : 2,0, vert : 12,2 et orange : 36 $mmol L^{-1}$). **b.** Variation du potentiel de pic en fonction de la concentration en phénol à deux vitesses de balayages (noir : 10, rouge : 0,2 $V s^{-1}$).

Il a donc été choisi d'enregistrer les voltammogrammes correspondant à l'oxydation du phénol à une concentration C^0 de 0,2 $mmol L^{-1}$ et une vitesse de balayage v de 0,2 $V s^{-1}$ afin de pouvoir déterminer les grandeurs thermodynamiques en milieu tamponné. La figure 13 permet de s'assurer que ces conditions expérimentales sont valides. On observe bien une pente d'environ 20 mV pour la variation du potentiel de pic en fonction de $\log v$ pour des vitesses de balayage comprise entre 0,1 et 1 $V s^{-1}$ et ce sur une large gamme de pH , ce qui correspond bien à une réaction de transfert électronique rapide suivi d'une étape de dimérisation. La dimérisation du radical phénoxy a déjà été étudiée par Schuler.^{93, 94} Il se forme principalement les dimères 2,2'-, 2,4'- et 4,4'-dihydroxybiphényl et la constante de dimérisation est évaluée à $k_{dim} = 1,3 \cdot 10^9 L mol^{-1} s^{-1}$.

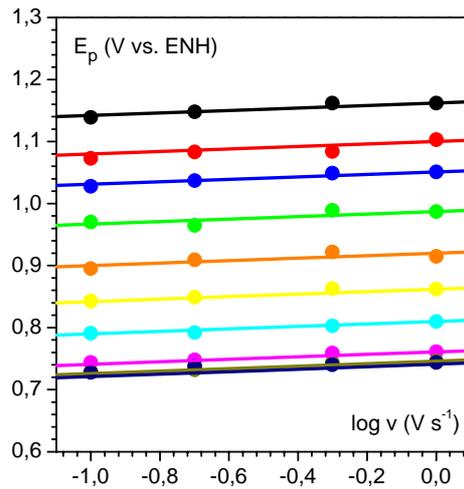


Figure 13 : Vérification de l'absence d'auto-inhibition pour $C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage à différents pH (de haut en bas : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11).

2. Grandeurs thermodynamiques pour la réaction d'oxydation du phénol

Du fait du déplacement de la vague d'oxydation vers les potentiels positifs lorsque le pH diminue et de l'observation d'une oxydation partielle du solvant aux pH les plus positifs, le courant obtenu sans phénol a été systématiquement soustrait du courant obtenu en présence de phénol (figure 14).

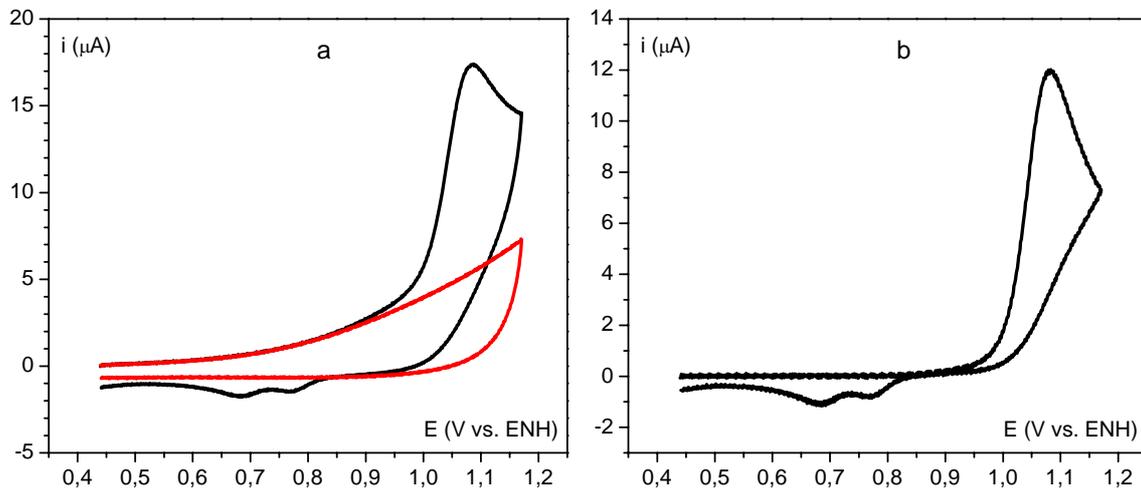


Figure 14 : **a.** Voltammogrammes obtenus en milieu tampon Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ à $pH = 4,0$ en présence de phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) (noir) et sans phénol (rouge). **b.** Voltammogrammes soustrait de la ligne de base dans les mêmes conditions que a.

Les voltamogrammes résultant obtenus sur une large gamme de pH sont représentés sur la figure 15a. Le tracé du potentiel de pic anodique en fonction du pH (figure 15b) a l'allure d'un diagramme de Pourbaix. Pour des pH inférieurs à 10 (pK_a du phénol) on observe une variation linéaire avec une pente d'environ - 60 mV et pour les pH supérieurs à 10, le potentiel de pic est constant. Ayant vérifié l'hypothèse selon laquelle la réaction de transfert d'électron et de proton est à l'équilibre quel que soit le mécanisme suivi et que l'étape de dimérisation est cinétiquement déterminante comme cela a été vu dans le paragraphe précédent (pente de 20 mV pour la variation du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, figure 13), on peut alors calculer le potentiel standard apparent E_{app}^0 connaissant k_{dim} et ainsi tracer le diagramme de Pourbaix (figure 15c).

$$E_{app}^0 = E_p - 0,903 \frac{RT}{F} + \frac{RT \ln 10}{3F} \log \left(\frac{2RT}{3F} \frac{2k_{dim} C^0}{v} \right) \quad (10)$$

Les zones de stabilité thermodynamiques des différentes espèces sont ainsi mises à jour. La valeur du pK_a pour le couple $\text{PhOH} / \text{PhO}^-$ est bien trouvée égale à 10 et la valeur pour le couple $\text{PhOH}^{*+} / \text{PhO}^*$ est prise égale à - 2, d'après la littérature.⁹⁵

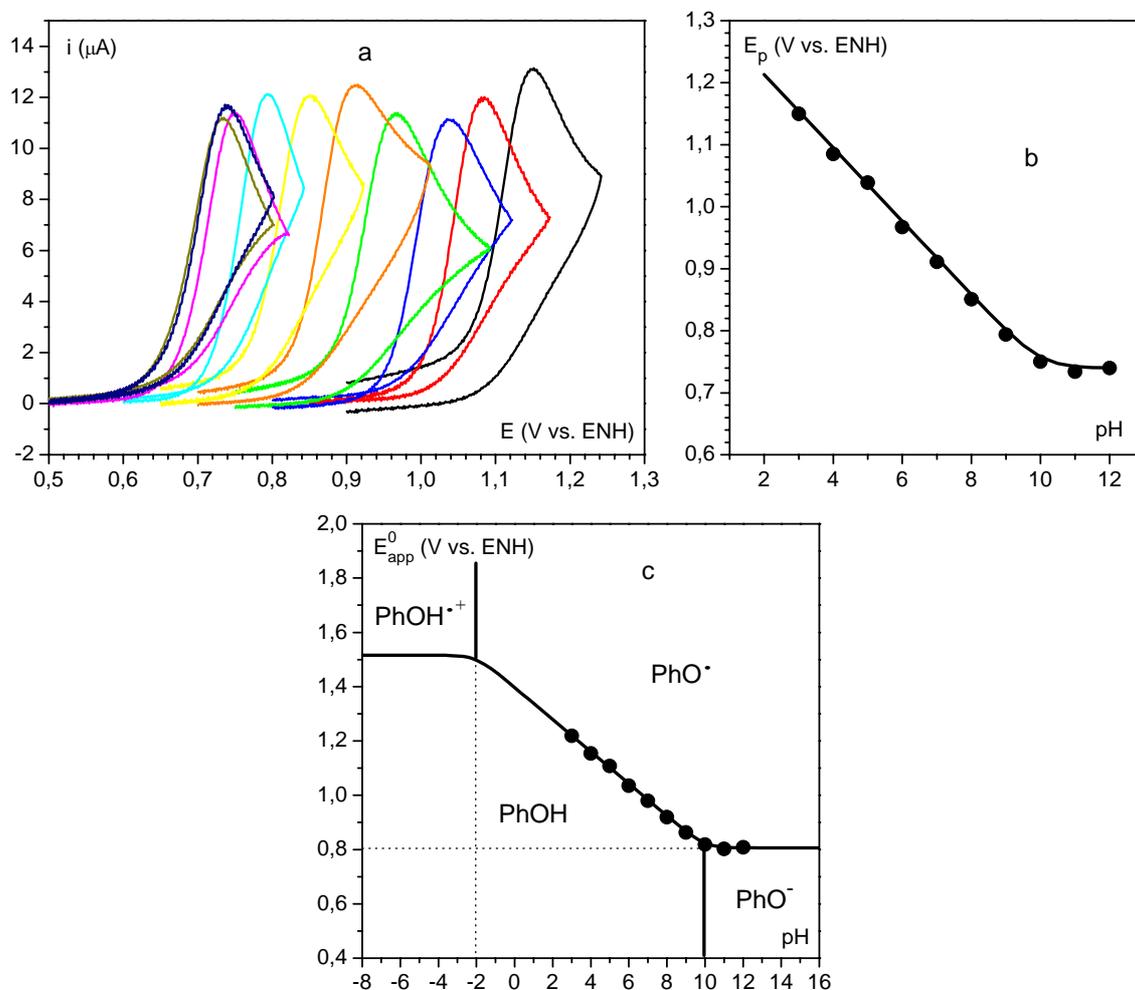


Figure 15 : **a.** Voltamogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu tamponné Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,2 \text{ V s}^{-1}$ à différents pH (de droite à gauche : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12). **b.** Variation du potentiel de pic en fonction du pH . **c.** Diagramme de Pourbaix du phénol.

Nous avons ainsi obtenu les grandeurs thermodynamiques intervenant lors de l'oxydation du phénol. A partir de ces données, il est maintenant possible de discuter le mécanisme suivi lors du transfert couplé électron / proton.

III. Différents mécanismes possibles

Que ce soit pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ou pour le phénol, les diagrammes de Pourbaix ont été construits. Ils correspondent dans les deux cas à un transfert couplé un électron / un proton dans une large gamme de pH . On peut alors imaginer différents mécanismes. Dans un premier temps, on peut penser à un mécanisme séquentiel. Soit il y a tout d'abord transfert d'électron suivi du transfert de proton, mécanisme nommé EPT pour « *Electron Proton*

Transfer », soit c'est le transfert de proton qui précède le transfert d'électron, mécanisme PET pour « Proton Electron Transfer ». Ceci peut être représenté par un schéma carré :

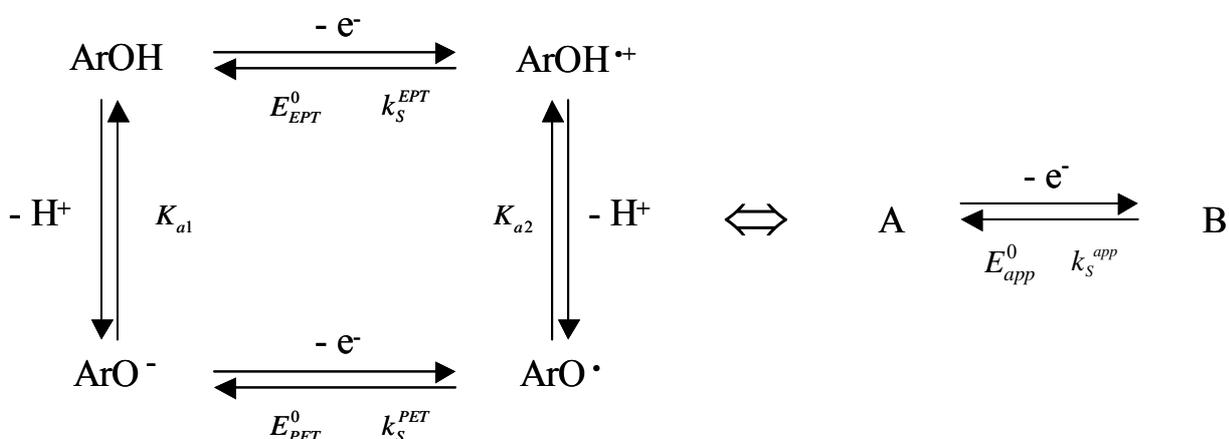


Figure 16 : Schéma carré pour la réaction d'oxydation des composés phénoliques.

Dans le cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, le radical obtenu est stable, alors que pour le phénol, la réaction d'oxydation est suivie d'une réaction de dimérisation dont on connaît la constante de vitesse.

Ce type de réaction a précédemment été étudié par le Professeur Laviron et il a été démontré que ce système était équivalent à un simple transfert électronique avec un potentiel standard apparent E_{app}^0 égal à :²⁹

$$E_{app}^0 = \frac{E_{EPT}^0 + E_{PET}^0}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}} \left(\frac{10^{-pH} + K_{a1}}{10^{-pH} + K_{a2}} \right) \right) \quad (11)$$

Les données expérimentales ou de la littérature nous permettent alors de déterminer les grandeurs thermodynamiques intervenant dans le schéma carré pour chacun des deux systèmes grâce au diagramme de Pourbaix tracé préalablement (tableau 1). Le potentiel standard E_{PET}^0 associé au mécanisme PET correspond au potentiel standard apparent obtenu pour des pH supérieurs au pK_a du couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$ c'est-à-dire 13 pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et 10 pour le phénol. Le pK_a du couple $\text{ArOH}^{\cdot+} / \text{ArO}^\cdot$ est égal à -2 pour le phénol, et à partir de cette valeur on en déduit celle pour le couple correspondant au 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, qui est alors estimée à -5 du fait de la gêne stérique pour la solvation comme cela a déjà été évoqué pour le couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$. A partir de ces valeurs, le potentiel standard E_{EPT}^0 correspondant au mécanisme EPT peut être obtenu, puisqu'il s'agit

du potentiel standard apparent pris au pH correspondant au pK_a du couple $ArOH^{*+} / ArO^*$. Les données sont réunies dans le tableau 1.

	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphénol	Phénol
pK_{a1}	13	10,0
pK_{a2}	-5	- 2,0
E_{PET}^0	0,22 V vs. ENH	0,80 V vs. ENH
E_{EPT}^0	1,28 V vs. ENH	1,52 V vs. ENH

Tableau 1 : Grandeurs thermodynamiques intervenant dans le schéma carré des deux composés phénoliques étudiés.

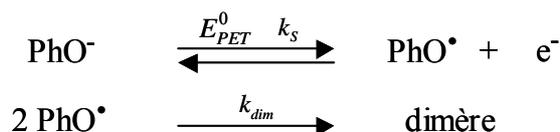
On peut remarquer que dans le cas du phénol, la valeur du potentiel standard E_{EPT}^0 est significativement plus petite que celle déterminée précédemment par voltamétrie cyclique⁹⁶ mais ceci peut être dû au fait qu'il n'avait alors pas été fait attention aux problèmes d'auto-inhibition. D'ailleurs les variations des potentiels de pic en fonction de la vitesse de balayage ne sont pas en accord avec l'équation (9) et les résultats obtenus sont donc entachés d'erreurs. On retrouve par contre une valeur proche de celle déterminée par radiolyse pulsée.⁹⁷

Dans le schéma carré de la figure 16 apparaissent les constantes de vitesse standard électroniques hétérogènes pour chacun des transferts électroniques des deux mécanismes séquentiels EPT et PET, respectivement k_S^{EPT} et k_S^{PET} , qui sont associées aux potentiels standard E_{EPT}^0 et E_{PET}^0 . On peut alors définir une constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente k_S^{app} , associée au potentiel standard apparent E_{app}^0 déterminé précédemment, et qui dépendra du pH . Son expression est donnée par la formule suivante :²⁹

$$k_S^{app} = k_S^{EPT} \left(10^{-pH} + \frac{k_S^{PET}}{k_S^{EPT}} \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \right) \frac{1}{\sqrt{10^{-pH} + K_{a2}}} \frac{1}{\sqrt{10^{-pH} + K_{a1}}} \quad (12)$$

On en déduit que la constante de vitesse standard électronique hétérogène devient très faible quand on s'éloigne des valeurs des pK_a . Pour s'en assurer, on peut étudier plus précisément le cas du phénol pour lequel il est possible d'avoir accès à la valeur de k_S^{PET} ; ceci à pH suffisamment basique, c'est-à-dire supérieur à 10 afin que le phénol soit exclusivement sous forme phénate, et en augmentant la vitesse de balayage pour tendre vers un contrôle cinétique par l'étape de transfert électronique (pente de 60 mV pour la droite $E_p = f(\log v)$) et non plus par l'étape de dimérisation comme c'est le cas à basse vitesse (pente de 20 mV pour la

droite $E_p = f(\log v)$). Les voltamogrammes du phénol ont été enregistrés à $pH = 12$ pour des vitesses de balayage variant de 0,1 à 200 $V s^{-1}$. Les valeurs des potentiels de pic ont été reportées sur la figure 17 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Des simulations des voltamogrammes ont été effectuées grâce au logiciel DigiSim⁹⁸ et on a tenté de corrélérer les points expérimentaux avec l'abaque donnant le potentiel de pic E_p en fonction de $\log v$, en ajustant la valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène. Le mécanisme pris en compte est le suivant :



On rappelle que E_{PET}^0 vaut 0,80 V vs. ENH et k_{dim} $1,3 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante de diffusion du phénol et de ses dérivés est prise égale à $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en accord avec les intensités de pic observées expérimentalement.

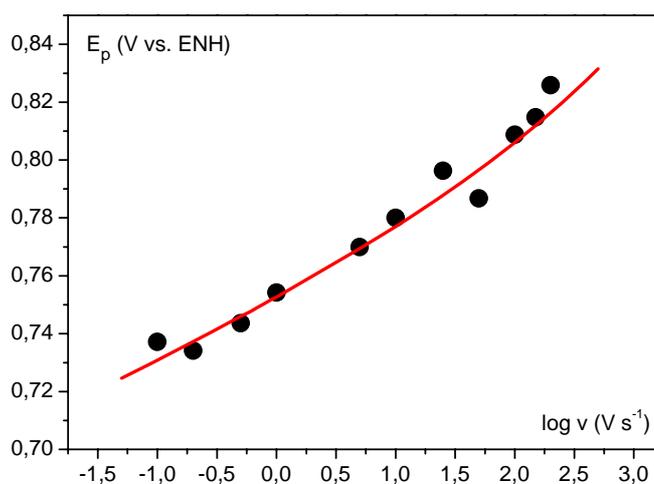


Figure 17 : Analyse des voltamogrammes du phénate obtenus en milieu tamponné Britton-Robinson à $pH = 12$. Variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.

On trouve ainsi $k_s^{PET} = 1 \text{ cm s}^{-1}$. On peut alors calculer le paramètre p qui rend compte de la compétition entre le transfert de charge et la dimérisation :⁹⁹

$$p = \frac{k_s}{D_{PhOH}^{1/2} (Fv/RT)^{1/3} (4k_{dim}C^0/3)^{1/6}} \quad (13)$$

et on obtient au minimum $p = 1,0$ (pour la vitesse de balayage la plus élevée soit 200 $V s^{-1}$). Or le mécanisme global est contrôlé uniquement par le transfert de charge si p est inférieur à

1. Comme nous ne pouvons pas augmenter la vitesse de balayage au-delà de 200 V s^{-1} pour des raisons pratiques (plus de pic visible), nous sommes limités à un contrôle mixte entre l'étape de transfert électronique et l'étape de dimérisation ce qui n'empêche cependant pas la détermination du k_S^{PET} . La valeur trouvée est tout à fait cohérente avec un transfert d'électron par sphère externe. A partir de cette valeur, les variations de la constante de vitesse standard électronique hétérogène peuvent être tracées en fonction du pH en faisant l'hypothèse que la constante de vitesse standard électronique hétérogène pour le mécanisme EPT k_S^{EPT} vaut également 1 cm s^{-1} (figure 18).

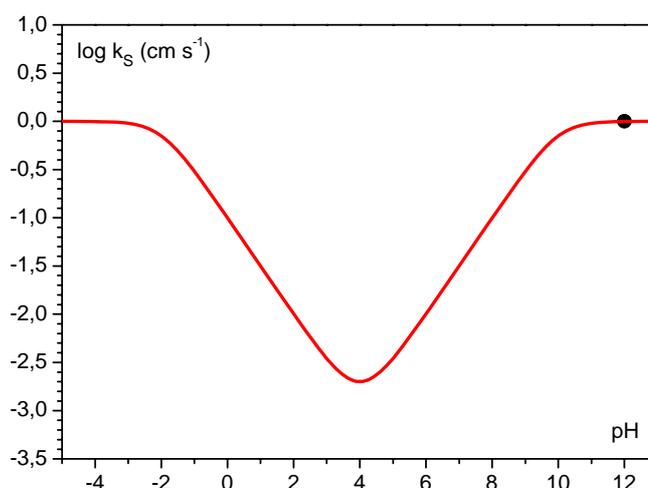


Figure 18 : Variations de la constante de vitesse standard électronique hétérogène en fonction du pH .

En se plaçant par exemple à $pH = 4$, on en déduit que si un tel mécanisme séquentiel était suivi, k_S devrait valoir environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Or si tel était le cas, dès $0,2 \text{ V s}^{-1}$, l'étape de transfert électronique deviendrait cinétiquement déterminante par rapport à l'étape de dimérisation et l'équation (9) ne serait alors plus vérifiée, ce qui n'est pas observé. De la même façon, pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, l'étape de transfert électronique deviendrait très lente et on devrait observer une grande différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique, contrairement à l'expérience.

Les données expérimentales suggèrent donc le passage par un autre mécanisme : un mécanisme concerté pour lequel électron et proton sont transférés au cours d'une seule étape élémentaire. Ce mécanisme a déjà été largement évoqué dans la littérature et notamment pour des dérivés de phénol pour lesquels l'accepteur de proton est lié au dérivé phénolique (mécanisme intramoléculaire).¹⁰⁰ Dans le cas présent, c'est sans nul doute la base du tampon

qui capte le proton libéré lors de la réaction d'oxydation. Une étude plus approfondie sera menée sur le rôle de la base du tampon comme accepteur de proton lors de l'oxydation de composés phénoliques dans la dernière partie de ce manuscrit. Nous allons dans un premier temps étudier ce qui se passe en milieu non-tamponné. En effet, l'eau est omniprésente dans tous les systèmes biologiques du vivant et lors d'un transfert de proton, on peut imaginer que celui-ci ne soit pas directement capté par une base mais plutôt libéré dans l'eau. Il convient donc de chercher à déterminer le mécanisme suivi et savoir où est libéré le proton en l'absence de tampon.

CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE EN MILIEU NON-TAMPONNE

Les grandeurs thermodynamiques nécessaires à la compréhension des mécanismes d'oxydation du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et du phénol ont été déterminées dans le chapitre précédent. Les premières expériences menées en milieu tamponné ont par ailleurs suggéré que le mécanisme suivi était concerté et que le proton libéré était sans doute capté par une des bases du tampon utilisé. Il s'agit donc de savoir ce qui se passe en milieu non-tamponné. Le mécanisme suivi est-il séquentiel ou concerté ? Quelle espèce capte le proton libéré ? Pour cela, deux approches ont été envisagées. Dans un premier temps, des expériences d'électrochimie directe ont été menées, dans les mêmes conditions expérimentales que celles déterminées au chapitre I. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux d'une réaction d'oxydation homogène. Trois techniques expérimentales ont alors été mises en œuvre : catalyse rédox, transfert électronique photoinduit et « stopped-flow » (variation du mode de génération de l'oxydant et du mode de suivi cinétique). Finalement, nous avons cherché à extraire les paramètres intrinsèques qui caractérisent le mécanisme d'oxydation des dérivés phénoliques en milieu aqueux non-tamponné.

I. Etude par électrochimie directe en milieu aqueux non-tamponné

1. Présentation des résultats expérimentaux

a. Cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol

Les voltamogrammes du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol à $0,1 \text{ V s}^{-1}$ obtenus en milieu non-tamponné dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume) à divers pH sont reportés sur la figure 19. Pour le pH le plus basique (11,7), on observe deux vagues. La première, réversible et monoélectronique, est située au même potentiel que celle observée en milieu tamponné. Elle correspond à l'oxydation du dérivé phénolique pour conduire au radical phénoxy après transfert d'un électron et d'un proton. La seconde vague, également présente en milieu tamponné, est irréversible et correspond à l'oxydation du radical phénoxy obtenu après la première vague, en cation qui réagit alors irréversiblement avec l'eau du solvant.⁵⁸ Lorsque le pH diminue, l'intensité de la première vague diminue et une nouvelle vague réversible apparaît entre les deux observées précédemment. La vague présente aux potentiels les plus positifs est insensible au pH . La vague qui apparaît intermédiairement conduit donc également à la formation du radical phénoxy. De plus, la somme des intensités des deux

vagues aux potentiels les moins positifs correspond au transfert global d'un électron. Il semble donc qu'il y ait deux mécanismes en compétition selon le pH auquel a lieu la réaction pour finalement conduire au même produit, le radical phénoxy.

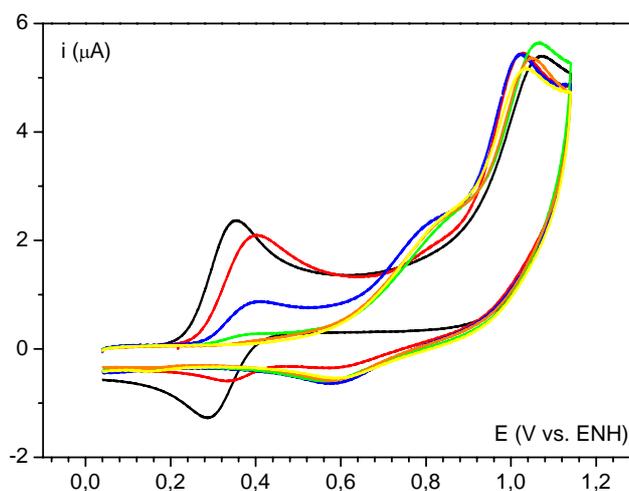


Figure 19 : Voltammogrammes du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume) sans tampon, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à différents pH : 11,7 (noir), 11 (rouge), 10,5 (bleu), 10,1 (vert), 9,6 (orange) et 8,2 (jaune). $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

b. Cas du phénol

De la même façon que pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol, le phénol a été étudié en milieu non-tamponné. Un comportement similaire a été mis en évidence. En effet, aux pH les plus basiques, la vague de voltamétrie cyclique se trouve au même potentiel que celle observée en milieu tamponné (on rappelle qu'il s'agit d'une vague monoélectronique irréversible du fait de la dimérisation du radical phénoxy obtenu après le transfert électronique). L'intensité de cette vague diminue lorsque le pH diminue et une nouvelle vague apparaît alors à des potentiels plus positifs. Les voltammogrammes enregistrés aux différents pH à $0,2 \text{ V s}^{-1}$ à une concentration en phénol égal à $C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (après soustraction de la ligne de base) sont représentés sur la figure 20a. Les valeurs des potentiels de pic des vagues ont été reportées sur la figure 20b où sont rappelées celles obtenues en milieu tamponné. On note un comportement différent uniquement pour des pH entre 4 et 10. Hors ce domaine, les données obtenues en milieu non-tamponné sont superposables à celles obtenues en milieu tamponné.

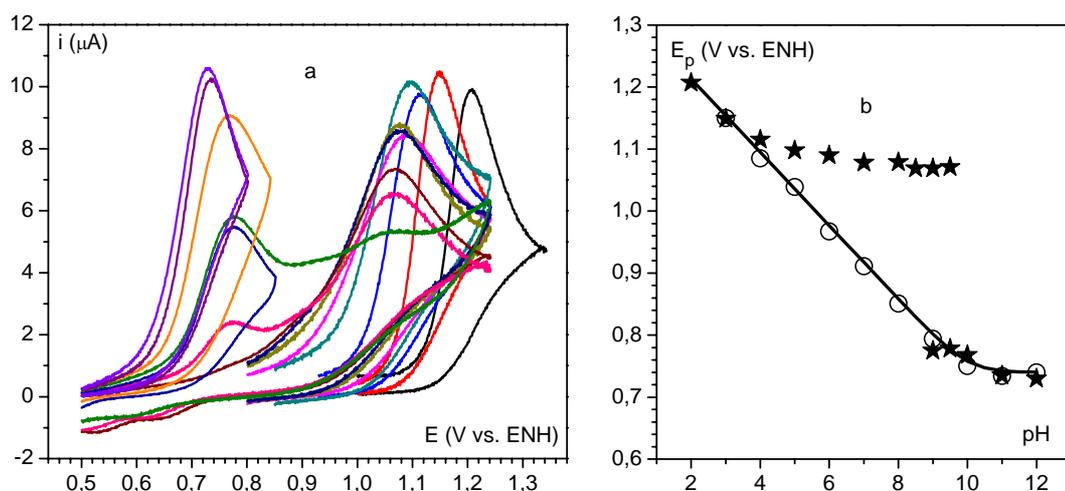


Figure 20 : **a.** Voltammogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu aqueux non-tamponné, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ à différents pH (de droite à gauche : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8,5, 9, 9,5 (2 fois), 10, 11 et 12). **b.** Variation du potentiel de pic en fonction du pH . Cercles : milieu tamponné Britton-Robinson ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), étoiles : milieu non-tamponné (mêmes conditions que a).

c. Comparaison des deux exemples

Le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et le phénol ont donc un comportement similaire. Pour les pH les plus basiques, la réponse électrochimique obtenue en milieu non-tamponné est sensiblement la même que celle observée précédemment en milieu tamponné. Puis, lorsque le pH diminue, l'intensité de cette vague, réversible dans le cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et irréversible pour le phénol du fait de la dimérisation, diminue et une nouvelle vague apparaît à des potentiels plus positifs. Les deux vagues correspondent à la formation du même produit : le radical phénoxy (qui dimérise dans le cas du phénol). Deux mécanismes sont donc en compétition selon le pH auquel se fait la réaction d'oxydation.

2. Mécanisme PET – HO^-

La vague qui apparaît aux potentiels les moins positifs et qui est superposable à celle observée en milieu tamponné est étudiée dans un premier temps.

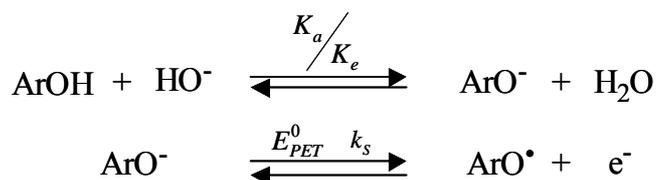
a. Hypothèses

Cette vague n'apparaissant qu'aux pH les plus basiques et son intensité diminuant lorsque le pH diminue, on peut formuler l'hypothèse selon laquelle les ions hydroxyde interviennent dans le mécanisme. Ceux-ci peuvent tout d'abord déprotoner le dérivé phénolique avant que le produit résultant de cette réaction acido-basique ne soit oxydé pour conduire au radical phénoxy, stable dans le cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et qui dimérise dans le cas du phénol. Il s'agirait donc d'un mécanisme PET, et ce serait les ions hydroxyde en concentration importante aux pH considérés qui capteraient le proton libéré lors de la formation de l'anion phénate. Ce mécanisme sera noté par la suite PET – HO⁻.

b. Vérification

- Cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol

Le mécanisme proposé est le suivant :



K_a correspond à la constante d'acidité du couple ArOH / ArO⁻ et K_e à la constante d'autoprotolyse du solvant. Grâce aux expériences réalisées en milieu tamponné, la valeur du potentiel standard E_{PET}^0 a été déterminée égale à 0,22 V vs. ENH (en supposant que le pK_a du couple ArOH / ArO⁻ est égal à 13). Les coefficients de diffusion dans le mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume) des dérivés du tri-*tert*-butylphénol et des ions hydroxyde sont pris égaux respectivement à $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, par ajustement de la hauteur des vagues de voltamétrie cyclique simulées. La constante de vitesse standard électronique hétérogène pour la réaction d'oxydation est ajustée à 1 cm s^{-1} grâce à la simulation des voltamogrammes réalisées avec le logiciel DigiSim.⁹⁸

Comme le montre la figure 21 où sont superposés les voltamogrammes expérimental et simulé, le mécanisme est en accord avec les données expérimentales.

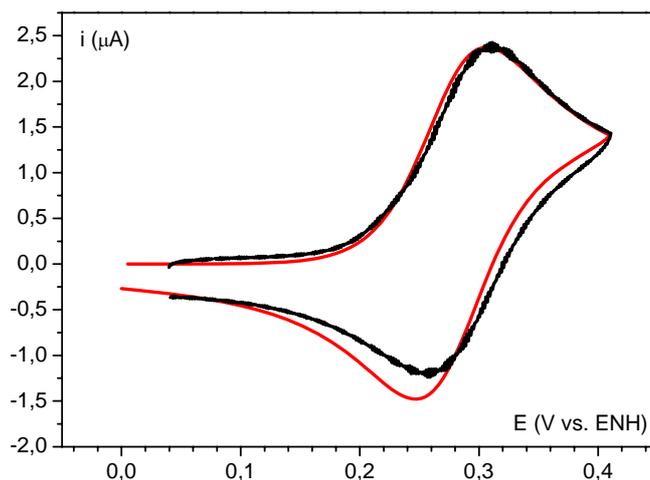
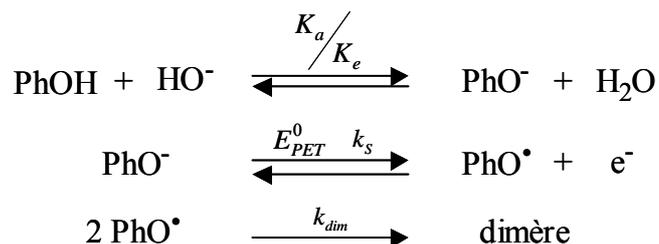


Figure 21 : Voltammogrammes expérimental (noir) et simulé (rouge) du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu non-tamponné, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à $pH = 12$. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. Mécanisme PET – HO^- (voir texte pour les paramètres de simulation).

- Cas du phénol

Le mécanisme PET – HO^- est cette fois suivi d'une réaction de dimérisation :



Lorsque le pH est supérieur à 10 (pK_a du couple $\text{PhOH} / \text{PhO}^-$), le phénate est l'espèce majoritaire et c'est ce composé qui est oxydé. Le voltammogramme obtenu à $pH = 12$ a donc été choisi comme référence pour le mécanisme PET – HO^- , et le rapport de l'intensité de pic par rapport à celle à ce pH a été tracé en fonction du pH (figure 22).

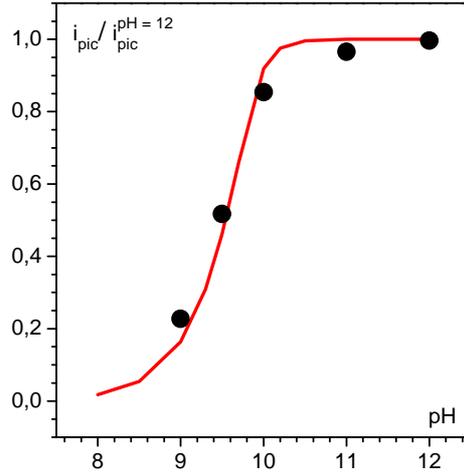


Figure 22 : Variation de i_{pic} normalisée en fonction du pH pour la vague correspondant au mécanisme PET – HO⁻ lors de l'oxydation du phénol (conditions de la figure 20a) : points noirs. Comparaison avec la simulation (voir texte pour les paramètres de simulation) : courbe rouge.

Afin de simuler ce mécanisme PET – HO⁻, on applique les équations de diffusion aux différents réactifs ; les transferts de proton sont considérés à l'équilibre et le transfert électronique rapide (annexe I). On définit alors les variables adimensionnelles pour l'intensité du courant i et le potentiel E , respectivement égales à $\psi = i / (FSC^0 \sqrt{D_{PhOH} Fv / RT})$ et $\xi_{dim} = (F / RT)(E - E_{PET}^{dim})$ où S est l'aire de la surface de l'électrode de travail, C^0 est la concentration initiale en phénol égale à 0,2 mmol L⁻¹, D_{PhOH} le coefficient de diffusion de toutes les espèces dérivées du phénol que l'on estime à 3,65 10⁻⁵ cm² s⁻¹, v la vitesse de balayage (0,2 V s⁻¹) et $E_{PET}^{dim} = E_{PET}^0 - (RT / 3F) \ln \left[(2RT / 3F)(2k_{dim} C^0 / v) \right] = 0,714$ V vs. ENH (d'après les valeurs de E_{PET}^0 donnée par le diagramme de Pourbaix et de k_{dim} tabulée dans la littérature). On obtient alors l'expression intégrale suivante pour la réponse intensité-potentiel :

$$\frac{\psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})}{1 - I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})} = \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \left(\frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} - I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim}) \right) + \kappa\omega^0 \quad (14)$$

avec :

$$I\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{Fvt}{RT}} \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{(Fvt / RT) - \eta}} d\eta, \quad \kappa\omega^0 = \frac{K_a C_S}{[H_3O^+]^0} \quad \text{et} \quad \frac{\kappa}{\delta_{HO}} = \frac{K_a C^0 D_{PhOH}}{K_e D_{HO^-} C_S}$$

où D_{HO^-} est le coefficient de diffusion des ions hydroxyde (5,4 10⁻⁵ cm² s⁻¹) et C_S la concentration standard (1 mol L⁻¹). Il est intéressant de noter que cette expression intégrale du

courant fait intervenir la quantité des ions hydroxyde et leur coefficient de diffusion, ce qui sera interprété dans le paragraphe suivant.

On peut alors estimer la diminution du courant de pic en fonction du pH pour un tel mécanisme (courbe rouge sur la figure 22), et on constate qu'il existe un bon accord avec les points expérimentaux.

c. Interprétation

Les données expérimentales sont en accord avec l'hypothèse formulée ci-dessus. La vague observée aux potentiels les moins positifs correspond bien au mécanisme séquentiel PET – HO⁻, pour lequel le dérivé phénolique est tout d'abord déprotoné par les ions hydroxyde largement présents aux pH basiques auxquels apparaît cette vague puis l'anion résultant de cet équilibre acido-basique est oxydé en radical phénoxy, stable dans le cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et qui dimérise dans le cas du phénol. La rapide décroissance de cette vague au profit d'une nouvelle vague apparaissant à des potentiels plus positifs lorsque le pH diminue, vient du fait que les ions hydroxyde ne sont plus en quantité suffisante pour déprotoner le dérivé phénolique et de ce fait, le mécanisme PET – HO⁻ ne peut plus être suivi. Ceci ne pouvait être observé en milieu tamponné du fait qu'il y a dans ce cas suffisamment de bases du tampon pour capter le proton, certes un peu moins fortes mais en quantité suffisante. L'intensité de la vague PET – HO⁻ et *a fortiori* sa présence résultent donc de la balance entre la quantité initiale d'ions hydroxyde (donc du pH) et la concentration initiale en dérivé phénolique C^0 puisque chaque molécule oxydée libère un proton ce qui contribue à faire chuter le pH pendant l'enregistrement du voltamogramme. Il est également primordial de tenir compte de la diffusion des espèces, et notamment des ions hydroxyde. En effet, le milieu n'étant pas tamponné, ceux-ci doivent diffuser jusqu'à la surface de l'électrode afin que la déprotonation puisse avoir lieu, d'où l'apparition du paramètre δ_{HO} dans l'équation intégrale (14). Les calculs reportés en annexe I pour l'exemple le plus simple, à savoir pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol puisque le radical obtenu est stable, montrent que si $[HO^-]^0 D_{HO^-} > C^0 D_{ArOH}$, alors la concentration en ions hydroxyde est suffisante et une vague avec une intensité correspondant à l'échange d'un électron est attendue, alors que si $[HO^-]^0 D_{HO^-} < C^0 D_{ArOH}$, les ions hydroxyde sont en quantité insuffisante, l'intensité de la

vague diminuant jusqu'à ce qu'elle disparaisse en milieu très acide. C'est bien ce qui est observé expérimentalement. Dans le cas du phénol, du fait de la dimérisation du radical obtenu après oxydation, les expressions des voltamogrammes sont plus complexes (équation 14). Un comportement semblable est attendu, à savoir une diminution de l'intensité de la vague associée au mécanisme PET – HO⁻ puis sa disparition lorsque le *pH* diminue. Il est à noter que l'on aurait également pu supposer que le mécanisme d'oxydation à de tels *pH* était non pas séquentiel mais concerté, cependant l'étude de l'effet isotopique faite plus loin nous permet de rejeter cette hypothèse.

3. Etude de la deuxième vague

Que ce soit pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ou le phénol, la diminution en intensité de la vague correspondant au mécanisme PET – HO⁻ se fait au profit de l'apparition d'une nouvelle vague à des potentiels plus positifs et il a été vu que cette vague conduit également au radical phénoxy, que celui-ci soit stable ou qu'il dimérise. Il reste à déterminer le mécanisme correspondant à cette nouvelle vague.

a. Deux mécanismes envisageables

Le mécanisme séquentiel PET correspondant déjà à la vague apparaissant aux potentiels moins positifs, deux mécanismes sont envisageables pour cette nouvelle vague. S'agit-il du mécanisme séquentiel EPT pour lequel le transfert électronique précède la réaction de déprotonation, ou bien du mécanisme concerté CPET où transferts d'électron et de proton se font au cours d'une seule étape élémentaire ?

b. Simulations des résultats

- Cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol

La diminution puis la disparition de la vague réversible PET – HO⁻ permet le développement d'une nouvelle vague apparaissant à des potentiels plus positifs.

Afin d'étudier cette nouvelle vague, le balayage en potentiel a été arrêté juste avant l'apparition de la vague correspondant à l'oxydation du radical phénoxy. Un *pH*

intermédiaire (10,5) auquel les deux vagues correspondant aux deux mécanismes sont présentes a été choisi. Le voltamogramme est reporté sur la figure 23.

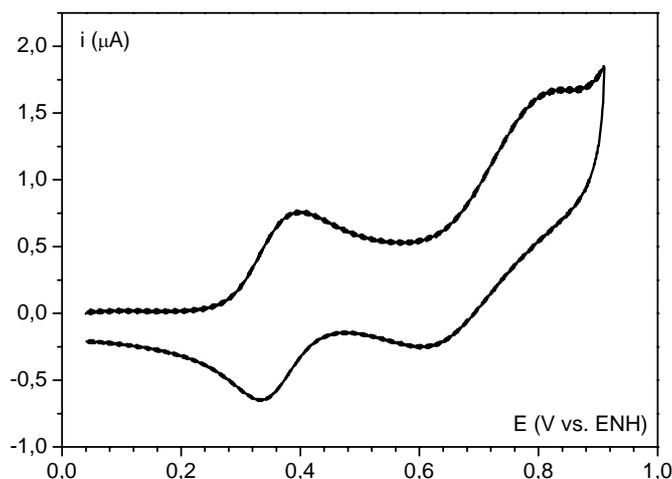


Figure 23 : Voltamogramme soustrait de la ligne de base du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sans tampon, $pH = 10,5$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

En ce qui concerne le mécanisme séquentiel EPT, un pK_a de -5 (chapitre I) a été supposé pour le couple $\text{ArOH}^{++} / \text{ArO}^\bullet$ ce qui conduit à une valeur de $1,28 \text{ V vs. ENH}$ pour le potentiel standard E_{EPT}^0 correspondant à ce mécanisme et la constante de vitesse standard électronique hétérogène k_S^{EPT} est prise égale 1 cm s^{-1} , valeur habituelle pour un tel mécanisme comme cela a été vu dans le cas du phénate (chapitre I). Les constantes de vitesse des réactions de protonation / déprotonation ont été choisies égales à $10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ou s^{-1} dans le sens thermodynamiquement favorable. La constante d'autoprotolyse dans le mélange eau / éthanol est prise égale à $1,5 \cdot 10^{-15}$,¹⁰¹ valeur un peu plus faible que dans le cas de l'eau pure où elle vaut 10^{-14} . Ainsi, au pH auquel est mené l'expérience, à savoir $10,5$, la concentration en protons est égale à $8,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ et celle en ions hydroxyde à $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Enfin, la vague la plus positive correspondant à l'oxydation du radical obtenu après le premier transfert électronique est simulée à partir des paramètres suivants : $E_{\text{ArO}^+ / \text{ArO}^\bullet}^0 = 0,98 \text{ V vs. ENH}$, $k_{\text{ArO}^+ / \text{ArO}^\bullet}^S = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$ et $k_{\text{ArO}^+ \rightarrow \text{produits}} = 10^7 \text{ s}^{-1}$, valeurs non déterminées précisément mais qui permettent de rendre compte du pied de la vague observée. On remarque alors que les simulations ne correspondent pas aux observations expérimentales (figure 24). La vague correspondant au mécanisme EPT apparaît à des potentiels beaucoup trop positifs par rapport à la vague observée expérimentalement. Ce mécanisme EPT est donc à rejeter.

Seul le mécanisme concerté CPET est donc susceptible de rendre compte des données expérimentales. Malheureusement, le logiciel DigiSim⁹⁸ ne permet pas de simuler des réactions termoléculaires, ce qui est le cas ici puisque le mécanisme concerté fait intervenir trois réactifs : le dérivé phénolique, l'accepteur de proton et l'électrode. La seconde vague semble donc correspondre à un mécanisme où l'électron et le proton sont transférés au cours d'une seule étape élémentaire et le proton est directement libéré dans l'eau.

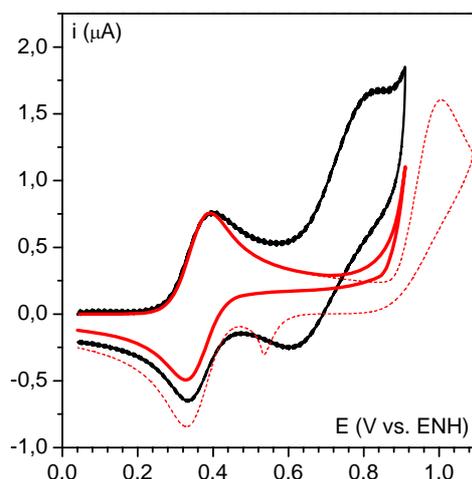


Figure 24 : Voltammogrammes expérimental (noir) et simulé (rouge, en pointillé : sans tenir compte de la réaction d'oxydation du radical) du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en vol.), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sans tampon, $pH = 10,5$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. Mécanisme PET – HO^- – EPT (voir texte pour les paramètres de simulation).

On remarque expérimentalement (figure 25) que cette vague correspondant au mécanisme CPET – H_2O est indépendante du pH en milieu peu acide (pH supérieurs à 5), puis elle se décale vers les potentiels plus positifs.

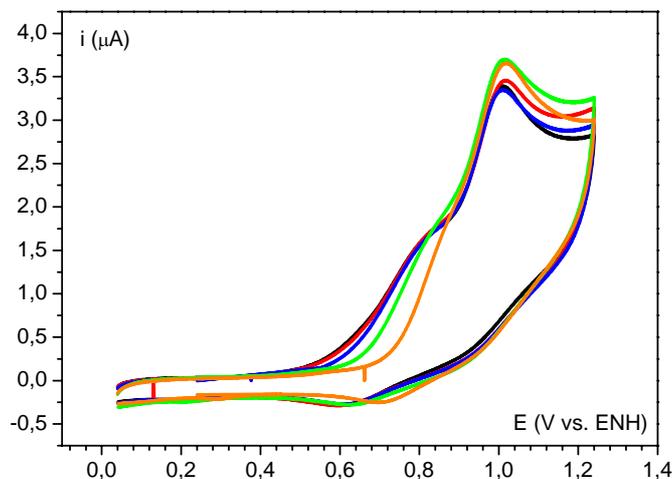


Figure 25 : Voltammogrammes du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en vol.), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sans tampon, à divers pH : 7,5 (noir), 6,9 (rouge), 5,0 (bleu), 4,1 (vert) et 3,0 (orange), $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Ceci a pu être expliqué par la mise en équation de ce mécanisme CPET (annexe I). En effet, il apparaît que la position de la vague correspondant au mécanisme concerté est indépendante du pH pour des pH supérieurs à $-\log\left(C^0 / C_S \sqrt{D_{ArOH} / D_{H^+}}\right)$, c'est à dire environ 5. Ceci vient du fait qu'en milieu non-tamponné, c'est la production de protons par la réaction d'oxydation elle-même qui contrôle la réaction retour. En effet, alors que la réaction d'oxydation du phénol par ce mécanisme concerté peut être considérée comme bimoléculaire du fait que l'un des réactifs est le solvant, ceci n'est plus vrai pour la réaction retour. Cette dernière est clairement termoléculaire et fait intervenir le proton comme réactif, celui-ci résultant de la réaction aller, étant donné que le milieu est non-tamponné et que la quantité de protons initialement présente est faible devant celle produite au niveau de la surface de l'électrode. Tout ceci conduit à un potentiel standard apparent indépendant du pH initial :

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C^0}{C_S} \sqrt{\frac{D_{ArOH}}{D_{H^+}}} \right) \quad (15)$$

La valeur du potentiel standard correspondant au mécanisme CPET, E_{CPET}^0 , est donnée par la valeur du potentiel standard apparent donné par le diagramme de Pourbaix à $pH = 0$ soit $E_{CPET}^0 = 0,98$ V vs. ENH.

Pour les pH les plus bas, E_{app}^0 varie à nouveau avec le pH , en suivant de nouveau le diagramme de Pourbaix :

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 - \frac{RT}{F} \ln 10 pH \quad (16)$$

Ceci s'explique par le fait que pour des solutions aussi acides, la quantité de protons produits lors de l'oxydation du phénol est négligeable devant celle initialement présente.

La concordance entre les données expérimentales et ce modèle renforce donc l'hypothèse selon laquelle la seconde vague correspondrait au mécanisme concerté CPET.

- Cas du phénol

Le même raisonnement peut être mené pour l'étude du phénol. La vague observée (figure 20a) conduit au radical phénoxy après la perte d'un proton et d'un électron, qui ensuite dimérise. Cette vague apparaît à des potentiels plus positifs qu'en milieu tamponné pour les pH inférieurs à 10. Il reste à déterminer le mécanisme correspondant à cette vague :

séquentiel EPT ou concerté (CPET) ? La vague reste pratiquement identique en potentiel jusqu'à $pH = 4$, puis se déplace à nouveau vers les potentiels plus positifs quand le pH diminue et finalement se superpose à celle obtenue en milieu tamponné.

Ayant déterminé la valeur du potentiel standard du mécanisme EPT lors du tracé du diagramme de Pourbaix (E_{EPT}^0 correspond au potentiel standard apparent à $pH = -2,0$, pK_a du couple $\text{PhOH}^{++} / \text{PhO}^{\bullet}$), il est possible de simuler la vague que l'on devrait observer pour un tel mécanisme. Afin de simuler une vague apparaissant à des potentiels les moins positifs possibles, la réaction de déprotonation par l'eau a été supposée infiniment rapide (10^{13} s^{-1}). Cependant, même avec de telles valeurs, la vague simulée apparaît à des potentiels beaucoup trop positifs par rapport à la vague expérimentale (figure 26).

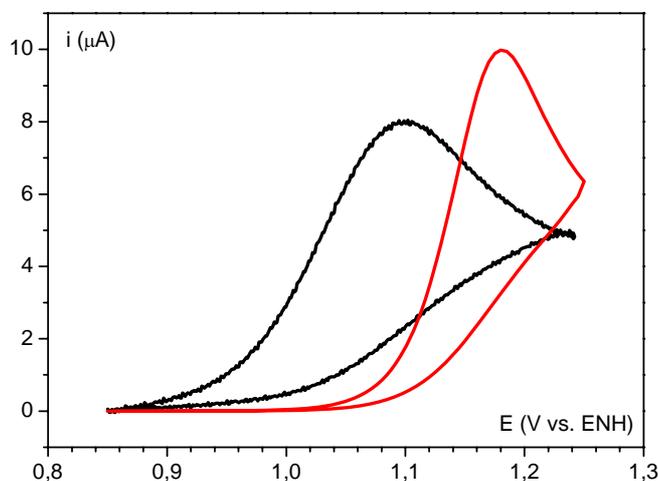


Figure 26 : Voltammogrammes du phénol expérimental (noir) et simulé selon le mécanisme EPT (rouge) ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu aqueux non-tamponné, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $pH = 7,2$.

Ces observations poussent donc à rejeter le mécanisme EPT, et seul le mécanisme CPET peut correspondre à la vague observée. Afin de mieux caractériser le mécanisme concerté (CPET), des voltammogrammes ont été enregistrés à $pH = 7,2$ en faisant varier la vitesse de balayage (figure 27a).

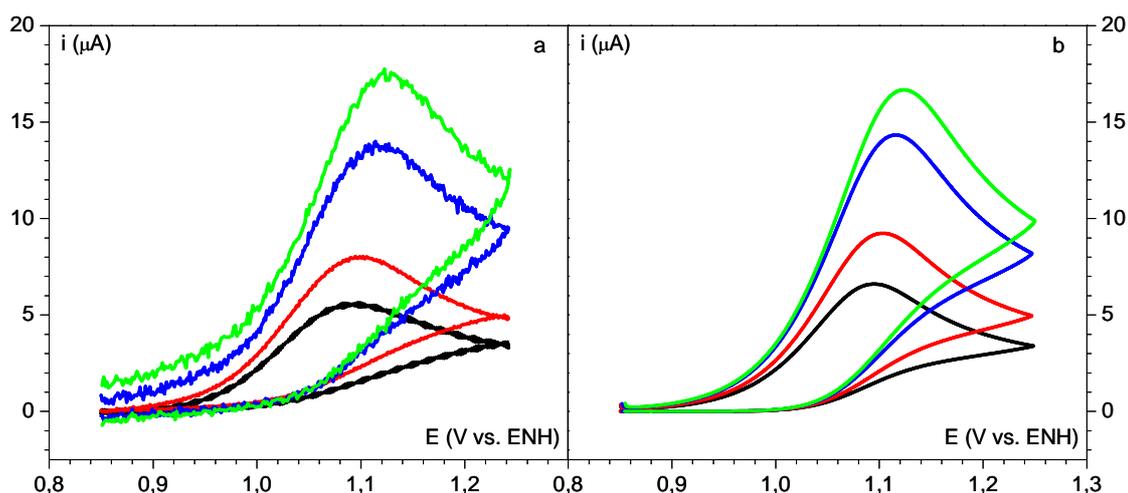


Figure 27 : **a.** Voltamogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu aqueux non-tamponné, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 7,2$, à différentes vitesses de balayage : $0,1$ (noir), $0,2$ (rouge), $0,5$ (bleu) et $0,7 \text{ V s}^{-1}$ (vert). **b.** Voltamogrammes correspondants simulés (voir texte pour les paramètres).

La réaction d'oxydation du phénol selon un mécanisme concerté (CPET) est termoléculaire dans les deux sens (surface de l'électrode et deux molécules). Cependant, comme l'eau est le solvant, son activité et sa concentration sont considérées comme constantes et peuvent ainsi être intégrées dans les constantes de vitesse (ceci est exactement comparable au cas où l'un des réactifs est en très large excès par rapport aux autres et où il y a de ce fait dégénérescence de l'ordre par rapport à ce réactif). Comme cela a été démontré,^{56, 100} la loi cinétique pour une réaction électrochimique de type CPET peut être décrite par une loi de type Butler-Volmer avec un coefficient de transfert égal à $0,5$:

$$\frac{i}{FS} = k_S^{CPET} \exp\left(\frac{F(E - E_{CPET}^0)}{2RT}\right) \left([\text{PhOH}]_0 - \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0}{C_S} \right) \exp\left(\frac{-F(E - E_{CPET}^0)}{RT}\right) \right) \quad (17)$$

où $[]_0$ représente la concentration de l'espèce à la surface de l'électrode exprimée en mol L^{-1} et C_S est la concentration standard égale à 1 mol L^{-1} . E_{CPET}^0 est le potentiel standard correspondant au mécanisme concerté, déterminé grâce au diagramme de Pourbaix (potentiel standard apparent à $pH = 0$, pK_a du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$) et vaut $1,40 \text{ V vs. ENH}$. Afin de pouvoir déterminer la constante de vitesse standard électronique hétérogène correspondant à ce mécanisme CPET, k_S^{CPET} , il est nécessaire de s'assurer que l'étape cinétiquement déterminante est bien l'étape CPET, et non pas la réaction de dimérisation. A partir des équations de diffusion des différentes espèces, la vague CPET a été mise en équation (annexe I). Il a été supposé une loi cinétique de type Butler-Volmer pour le transfert

électronique et des conditions de cinétique pure pour le radical phénoxy, c'est-à-dire que celui-ci ne s'accumule pas en solution (l'approximation de l'état quasi-stationnaire peut lui être appliqué). Deux cas sont alors envisageables : ou bien la concentration initiale en protons est suffisante pour considérer que celle-ci n'est pas perturbée par la production de protons libérés lors de l'oxydation du phénol, ou bien au contraire, celle-ci est très faible et ce sont les protons produits lors de l'oxydation du phénol qui déterminent le pH à la surface de l'électrode. Et c'est bien ce dernier cas qui correspond aux expériences réalisées ici. Ceci conduit à l'expression suivante pour le courant adimensionnel :

$$\psi = p \exp\left(\frac{\xi_{dim}^*}{2}\right) \left[1 - I\psi - \psi^{2/3} I\psi \exp(-\xi_{dim}^*)\right] \quad (18)$$

ψ et $I\psi$ ont les mêmes expressions que celle définies pour le mécanisme PET – HO⁻, à

$$\text{savoir } \psi = i / \left(FSC^0 \sqrt{D_{PhOH} Fv / RT} \right) \text{ et } I\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{Fv}{RT}} \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{(Fv/RT) - \eta}} d\eta.$$

ξ_{dim}^* correspond à la variable adimensionnelle du potentiel et est donné par l'expression :

$$\xi_{dim}^* = \frac{F}{RT} (E - E_{CPET}^0) + \ln \left[\frac{\left(\frac{2}{3} \frac{RT 2k_{dim} C^0}{Fv} \right)^{1/3}}{\frac{C^0}{C_S} \left(\frac{D_{PhOH}}{D_{H^+}} \right)^{1/2}} \right] \quad (19)$$

Il apparaît le paramètre de compétition suivant :

$$p = \frac{k_S^{CPET} (C^0 / C_S)^{1/2}}{(D_{ArOH})^{1/4} (D_{H^+})^{1/4} (Fv / RT)^{1/3} (4k_{dim} C^0 / 3)^{1/6}} \quad (20)$$

Lorsque p tend vers 0, c'est l'étape de transfert d'électron concerté avec le transfert de proton qui est cinétiquement déterminante alors que si p tend vers ∞ , c'est la dimérisation qui est cinétiquement déterminante. Des simulations des voltamogrammes à l'aide de l'équation (18) (voir annexe I pour la méthode numérique), reportées en figure 27b ont permis d'évaluer la valeur de k_S^{CPET} à $25 \pm 5 \text{ cm s}^{-1}$ après s'être assuré que la cinétique du processus n'était pas entièrement contrôlée par la réaction de dimérisation, auquel cas aucune information relative à la cinétique du transfert couplé électron / proton n'aurait pu être extraite. En effet, le paramètre p vaut 1,8 à 0,7 V s⁻¹ ce qui correspond bien à un contrôle mixte entre le transfert d'électron et la dimérisation. Rappelons les valeurs des divers paramètres qui entrent en compte ici : le potentiel standard associé au mécanisme concerté

CPET est égal à 1,40 V vs. ENH, les coefficients de diffusion des dérivés du phénol et des protons sont respectivement égaux à $3,65 \cdot 10^{-5}$ et $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et la constante de vitesse de la dimérisation vaut $1,3 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

c. Rôle de la dimérisation pour la détermination de k_S^{CPET}

On peut remarquer que la valeur ainsi déterminée pour la constante de vitesse standard électronique hétérogène pour le mécanisme concerté (CPET), k_S^{CPET} , est très élevée. Il est d'ailleurs peu fréquent de pouvoir déterminer des constantes aussi grandes à des vitesses de balayage aussi modérées. Ceci a été rendu possible du fait de la réaction de dimérisation qui suit le transfert concerté électron / proton. Et ceci est d'autant plus vrai que l'on est en milieu non-tamponné et que le paramètre de compétition p fait, de ce fait, intervenir le coefficient de diffusion D_{H^+} du proton. En effet, en milieu tamponné, on aurait (fin du chapitre I) :

$$p = \frac{k_S}{D_{PhOH}^{1/2} (Fv/RT)^{1/3} (4k_{dim}C^0/3)^{1/6}} \quad (21)$$

qui vaudrait 25 à $0,7 \text{ V s}^{-1}$, ne laissant ainsi aucune chance à l'étape de transfert concerté électron / proton d'être cinétiquement déterminante. En milieu non-tamponné, la réaction retour du transfert concerté électron / proton, qui est en compétition avec la dimérisation, est termoléculaire, ce qui permet d'avoir un contrôle cinétique par cette réaction de transfert de charge par rapport à l'étape de dimérisation.

d. Effet isotopique cinétique

Des expériences ont également été réalisées en milieu deutéré afin de confirmer ces résultats. En effet, même si les différents isotopes d'un même élément peuvent, en première approximation, être considérés comme présentant les mêmes propriétés du point de vue de la réaction chimique, un examen plus poussé révèle que la substitution d'un atome par un de ses isotopes produit des effets perceptibles thermodynamiquement et cinétiquement. Le principe de l'effet isotopique cinétique est la comparaison d'une même réaction chimique avec deux substrats se différenciant par une modification isotopique. La perturbation isotopique, quoique faible, est perceptible cinétiquement. Si la liaison molécule - isotope n'est pas affectée par la réaction ou ne se produit pas au cours de l'étape cinétiquement déterminante, il n'y a pas

d'effet isotopique. Au contraire, si la liaison molécule – isotope est affectée durant l'étape cinétiquement déterminante, il y a un effet isotopique. Un tel effet est perceptible expérimentalement uniquement lorsque ce sont les atomes d'hydrogène qui sont remplacés par des atomes de deutérium du fait de la grande différence de masse entre ces deux isotopes (rapport de 2). Ceci est d'autant plus intéressant dans le cas présent puisque selon le mécanisme suivi, l'étape cinétiquement déterminante fera intervenir le transfert d'un proton (mécanisme CPET) ou pas (mécanismes séquentiels PET et EPT). En effet, pour les mécanismes séquentiels PET et EPT, les transferts de proton sont considérés à l'équilibre (réactions en solvant aqueux). Les expériences faites précédemment vont donc être comparées à celles faites en milieu deutéré. On appelle effet isotopique cinétique le rapport des constantes de vitesse mesurées en milieu protoné et deutéré.

- Cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol

Par comparaison des voltamogrammes enregistrés en milieu protoné et deutéré (figure 28), on remarque que la vague correspondant au mécanisme PET – HO⁻ n'est pas modifiée, ce qui est en accord avec le fait que l'étape cinétiquement déterminante, à savoir le transfert d'électron, ne fait pas intervenir de transfert de proton. Au contraire, la vague correspondant au mécanisme CPET – H₂O est déplacée vers les potentiels positifs et se retrouve mélangée à celle correspondant à l'oxydation du radical phénoxy. Un fort effet isotopique est donc observé, et celui-ci ne peut être expliqué que par un mécanisme concerté dans lequel le transfert de proton a lieu dans l'étape cinétiquement déterminante, et non pas par un mécanisme séquentiel EPT. Ceci vient donc renforcer les conclusions précédentes.

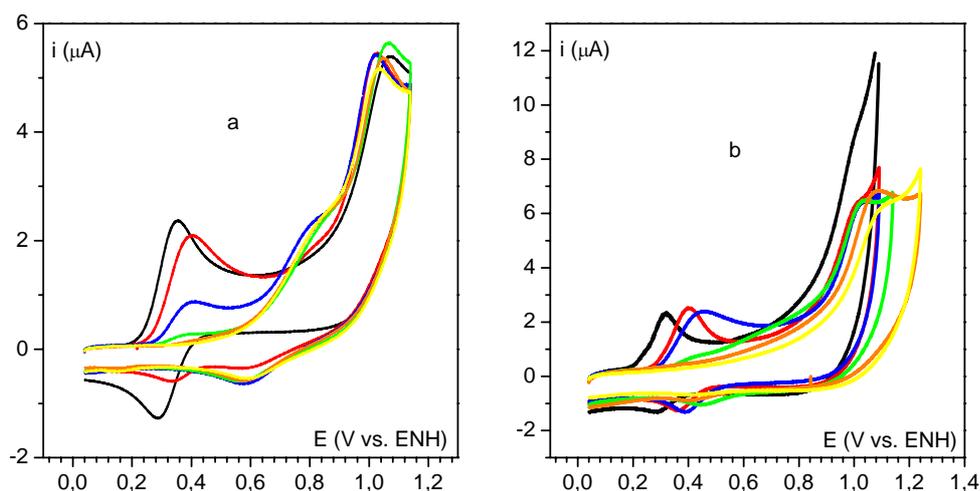


Figure 28 : **a.** Voltamogrammes du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol ($C^0 = 0,28 \text{ mmol L}^{-1}$) dans un mélange eau / éthanol (50 / 50 en volume) sans tampon, KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) à différents pH : 11,7 (noir), 11 (rouge), 10,5 (bleu), 10,1 (vert), 9,6 (orange) et 8,2 (jaune), $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. **b.** Mêmes conditions mais cette fois-ci en milieu deutéré à divers pD : 11 (noir), 10,5 (rouge), 10 (bleu), 9 (vert), 8 (orange) et 7 (jaune), $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

- Cas du phénol

Lors des expériences menées en milieu deutéré, la vague attribuée au mécanisme séquentiel PET – HO^- n'est pas décalée en terme de potentiel (figure 29, courbes bleues), en accord avec l'hypothèse faite lors de l'analyse de cette première vague. La vague attribuée au mécanisme concerté CPET est quant à elle décalée vers les potentiels positifs (figure 29, courbes rouges). Cet effet isotopique permet de conforter la conclusion faite précédemment, puisque si le mécanisme séquentiel avait lieu, aucun effet isotopique ne devrait être observé du fait que l'étape cinétiquement déterminante, le transfert d'électron, ne fait pas intervenir de proton. En faisant varier la vitesse de balayage, une valeur de $k_s^{CPET}(\text{D})$ égale à $10 \pm 2 \text{ cm s}^{-1}$ a été trouvée. L'effet isotopique cinétique est donc égal à 2,5.

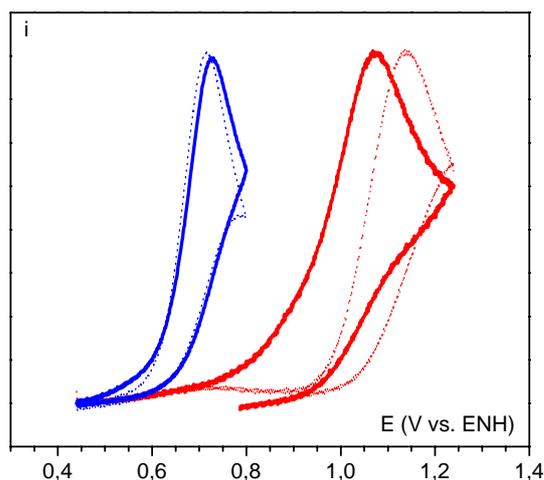


Figure 29 : Voltammogrammes (normalisés en intensité) obtenus pour le phénol en milieu aqueux non-tamponné protoné (trait plein) et deutéré (trait pointillé) à pH (ou pD) = 12 (bleu) et 8 (rouge).

e. Conclusion

Les études faites en milieu deutéré permettent de confirmer les conclusions précédentes, et notamment en ce qui concerne la vague attribuée au mécanisme PET – HO⁻ pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol comme pour le phénol. D'autre part, le mécanisme correspondant à la vague apparaissant aux potentiels plus positifs est un mécanisme concerté (CPET) pour lequel électron et proton sont transférés au cours d'une seule étape élémentaire. Ce mécanisme permet d'éviter le passage par le radical cation, intermédiaire réactionnel dans le mécanisme EPT et qui est haut en énergie. Le proton produit lors de la réaction d'oxydation est directement libéré dans le solvant, à savoir le mélange eau / éthanol pour le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et l'eau pour le phénol. Dans le cas du phénol, il a été possible de déterminer la valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène : $k_s^{CPET} = 25 \pm 5 \text{ cm s}^{-1}$.

4. Conclusion

Les deux exemples étudiés sont cohérents et permettent de tirer des conclusions quant au mécanisme suivi lors de l'oxydation électrochimique de composés phénoliques en milieu aqueux non-tamponné. Si le pH du milieu est suffisamment élevé, c'est-à-dire si la quantité d'ions hydroxyde est suffisante, la réaction d'oxydation se fait *via* un mécanisme séquentiel PET. Le dérivé phénolique réagit dans un premier temps selon une réaction acido-basique pour conduire à l'anion déprotoné correspondant, avant que celui-ci ne soit oxydé dans une

seconde étape. Ce mécanisme n'est possible que si la quantité d'ions hydroxyde est suffisante relativement à celle du dérivé phénolique initialement introduite. Si tel n'est pas le cas, ce mécanisme n'est plus possible et laisse place progressivement au mécanisme concerté (CPET). Ceci a été justifié grâce à des simulations faites à partir des données thermodynamiques obtenues en milieu tamponné et par l'existence d'un effet isotopique cinétique. En effet, un tel effet, mesuré à 2,5 dans le cas du phénol et certainement encore plus important dans le cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol (mais il ne peut être évalué dans ce cas car la vague correspondant au premier transfert électronique en milieu deutéré est mélangée à celle correspondant à l'oxydation du radical phénoxy) ne peut être expliqué par un mécanisme séquentiel pour lequel l'étape cinétiquement déterminante correspond à un simple transfert d'électron. Au contraire il est cohérent avec le mécanisme concerté pour lequel électron et proton sont transférés au cours d'une seule étape élémentaire. Dans le cas du phénol, la constante de vitesse standard électronique hétérogène k_s^{CPET} a été estimée à 25 ± 5 cm s⁻¹, valeur élevée sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Finalement, on remarque que le mécanisme séquentiel EPT n'est pas compétitif par rapport au mécanisme concerté. Cela peut s'expliquer par le fait que ce mécanisme séquentiel fait intervenir un intermédiaire réactionnel haut en énergie, le radical cation. Le passage par un mécanisme concerté permet d'éviter ces intermédiaires réactionnels.

On notera enfin que la voltamétrie cyclique nous a permis de visualiser sur un même voltamogramme et pour un *pH* intermédiaire bien choisi, la compétition entre deux mécanismes.

II. Résultats obtenus en milieu aqueux non-tamponné par oxydation homogène

Afin de confirmer ces résultats obtenus par électrochimie directe, d'autres méthodes, homogènes, ont été utilisées pour étudier la réaction d'oxydation des composés phénoliques. On ne s'est intéressé qu'au cas du phénol, car pour ce substrat, le diagramme de Pourbaix tracé au chapitre I permet d'accéder à toutes les données thermodynamiques concernant les différents mécanismes possibles.

1. Catalyse rédox

a. Présentation de la méthode¹⁰²

La catalyse rédox consiste à utiliser un couple rédox Nernstien (réversible et rapide) noté P / Q comme catalyseur (ou encore nommé médiateur) afin d'éviter toute interaction entre le substrat A que l'on cherche à oxyder et la surface de l'électrode. C'est le catalyseur qui s'oxyde à la surface de l'électrode et la forme oxydée P du couple réagit avec le substrat pour l'oxyder *via* une réaction homogène, loin de la surface d'électrode. La forme réduite Q du catalyseur est réobtenue et elle peut à nouveau s'oxyder à la surface de l'électrode, et ainsi de suite. Ce mécanisme est schématisé sur la figure 30a. Le substrat que l'on souhaite oxyder au départ ne réagit donc pas à la surface de l'électrode et la réaction d'oxydation se fait de façon homogène. Il est alors nécessaire de bien choisir le catalyseur. En effet, celui-ci doit s'oxyder à des potentiels moins positifs que le substrat afin que ce dernier ne puisse réagir directement à la surface de l'électrode mais l'écart en potentiel entre les couples rédox du substrat et du catalyseur ne doit pas être trop important de façon à ce que la réaction entre le catalyseur sous forme oxydée et le substrat soit efficace. La figure 30b présente la réponse électrochimique observée. La vague réversible noire correspond au catalyseur seul et le voltamogramme rouge correspond au substrat seul. La vague de catalyse rédox correspond au troisième voltamogramme (bleu). Son allure dépend du rapport des concentrations substrat / catalyseur et de paramètres cinétiques adimensionnels faisant intervenir entre autres la constante de vitesse de la réaction d'oxydation homogène et la vitesse de balayage. Pour des conditions bien choisies, on pourra avoir accès à des informations cinétiques sur la réaction d'oxydation du substrat.

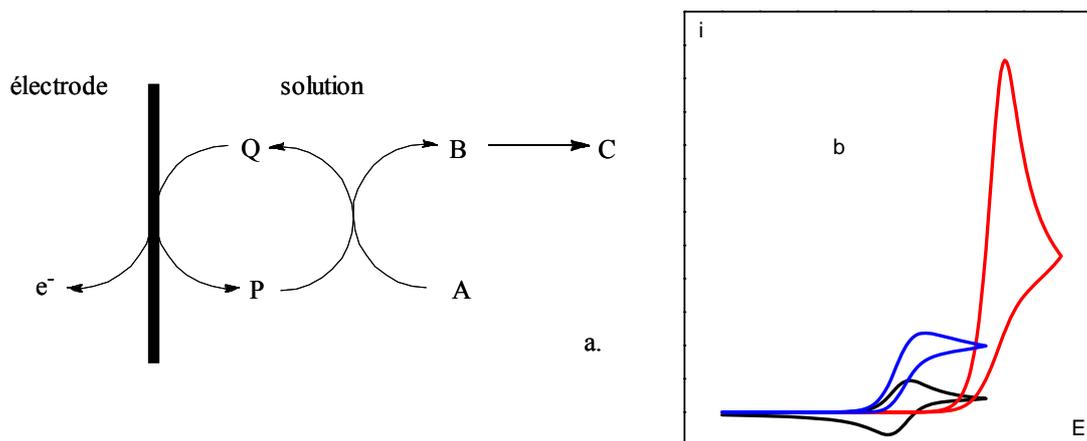


Figure 30 : Catalyse rédox. **a.** Schéma réactionnel. **b.** Allure des voltamogrammes. Noir : catalyseur seul (couple P / Q), rouge : substrat A seul (qui conduit à B puis C), bleu : catalyseur et substrat.

b. Utilisation d'une électrode ITO

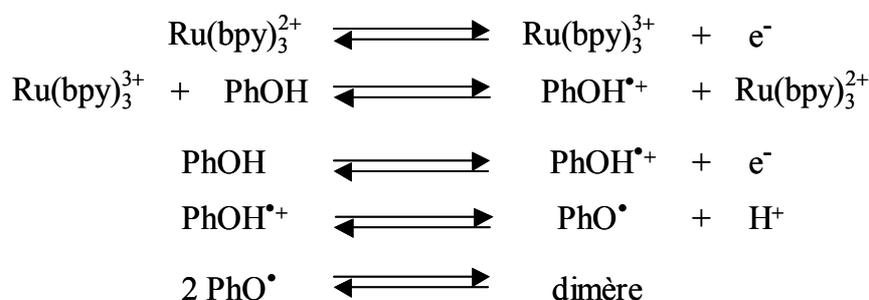
Nous avons utilisé cette technique pour l'étude de l'oxydation du phénol, ce qui permet d'éviter tous les problèmes d'inhibition de l'électrode évoqués au chapitre I.

Le groupe du Professeur Meyer a déjà tiré profit de cette méthode pour l'étude de l'oxydation de la tyrosine.⁵⁹ Une électrode en oxyde d'indium - étain (ITO) a alors été employée comme électrode de travail. Celle-ci est intéressante car l'oxydation des dérivés phénoliques y est fortement limitée. On pourra donc utiliser des catalyseurs avec des potentiels standard élevés (ce qui est favorable à la catalyse) sans craindre l'oxydation directe du phénol, ce qui n'est pas envisageable avec une électrode de carbone vitreux. Les raisons de l'inhibition de l'oxydation directe des composés phénoliques sur ce type d'électrode ITO ne sont pas clairement établies mais il a été proposé que le sel de fond ou le tampon présent dans le milieu forme une couche protectrice à la surface de l'électrode ITO, empêchant l'approche des dérivés phénoliques et donc leur oxydation directe.¹⁰³⁻¹⁰⁵

c. Oxydation du phénol par catalyse rédox

Le mécanisme d'oxydation du phénol en milieu aqueux non-tamponné a ainsi été étudié, permettant notamment de caractériser le mécanisme concerté (CPET). Le complexe de ruthénium $Ru(bpy)_3^{2+}$ est apparu comme un bon candidat au rôle de catalyseur étant donné la valeur de son potentiel standard ($E^0_{Ru(bpy)_3^{3+}/Ru(bpy)_3^{2+}} = 1,27 \text{ V vs. ENH}$). Cependant, il a déjà

été remarqué que la constante de vitesse standard électronique hétérogène sur électrode ITO pour ce couple variait en fonction du pH et que celle-ci diminuait lorsque le pH diminuait en milieu non-tamponné.¹⁰⁵ Les expériences ont donc dû être faites à un pH pas trop acide pour avoir un catalyseur relativement rapide. D'autre part, le mécanisme concerté qui nous intéresse ici est en compétition avec le mécanisme séquentiel PET qui est d'autant plus efficace que la solution est basique. Ainsi, afin de ne pas à avoir à tenir compte du mécanisme séquentiel PET, le pH ne doit pas être trop basique. Il a finalement été choisi de faire les expériences à un pH de 3,4. La figure 31a présente les voltamogrammes du catalyseur seul, du phénol seul et des deux ensemble. On peut tout d'abord remarquer que dans ces conditions, aux potentiels considérés, l'oxydation directe du phénol sur l'électrode ITO est très limitée. La réaction d'oxydation du phénol se fera donc quasi-uniquement par réaction homogène avec le complexe $Ru(bpy)_3^{3+}$, généré à l'électrode à partir du $Ru(bpy)_3^{2+}$. On observe une vague catalytique et des simulations grâce au logiciel DigiSim⁹⁸ vont nous permettre d'avoir accès à la valeur de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol (figure 31b). Etant donné qu'il est impossible de simuler des réactions termoléculaires avec ce logiciel, nous avons choisi de remplacer l'étape de transfert concerté électron / proton par deux étapes successives : transfert d'électron suivi d'un transfert de proton extrêmement rapide. Le schéma réactionnel simulé est donc le suivant :



On s'est assuré que l'étape de transfert de proton était suffisamment rapide en augmentant les constantes de vitesse de cette étape et en remarquant qu'il n'y avait aucun effet sur l'allure des voltamogrammes. Il est en effet primordial que l'étape de transfert électronique soit l'étape cinétiquement déterminante pour que le mécanisme simulé soit compatible avec le mécanisme concerté (CPET). Le potentiel standard associé est celui correspondant au mécanisme concerté pour l'oxydation du phénol puisque l'on choisit une constante d'équilibre égale à 1 pour l'étape de déprotonation.

Le catalyseur a été caractérisé (partie expérimentale) par son potentiel standard (1,27 V vs. ENH) et son coefficient de diffusion à ($3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). D'après le voltamogramme du catalyseur seul enregistré sur électrode ITO, on estime sa constante de vitesse standard électronique hétérogène à $0,003 \text{ cm s}^{-1}$. La surface active de l'électrode ITO est déduite de l'intensité de pic de la vague réversible du catalyseur, soit $0,25 \text{ cm}^2$. Le potentiel standard du phénol pour le mécanisme concerté CPET est égal à 1,40 V vs. ENH, valeur de E_{app}^0 à $pH = 0$ dans le diagramme de Pourbaix tracé au chapitre I. Pour l'oxydation directe du phénol à l'électrode ITO, la constante de vitesse standard électronique hétérogène a été choisie égale à $0,0007 \text{ cm s}^{-1}$, de façon à reproduire au mieux le signal observé en l'absence de catalyseur. La constante d'équilibre pour la réaction de déprotonation a été prise égale à 1 avec une constante de vitesse aller très rapide (10^{20} s^{-1}). Enfin on rappelle que la constante de dimérisation est de $1,3 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les coefficients de diffusion des dérivés du phénol sont tous pris égaux à $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et celui du proton à $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On trouve ainsi une constante de vitesse égale à $3 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

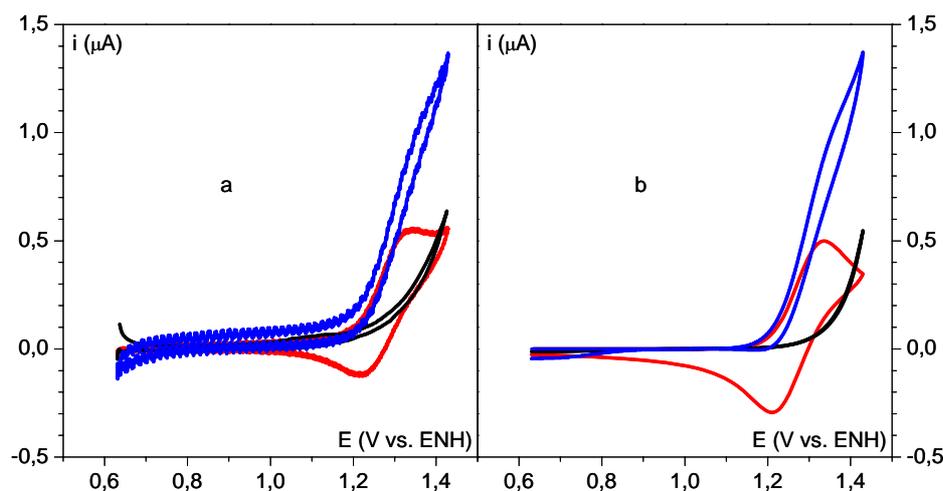


Figure 31 : Catalyse rédox du phénol à $pH = 3,4$ par le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en milieu aqueux non-tamponné (KNO_3 : $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sur électrode ITO ($0,25 \text{ cm}^2$). Voltamogrammes du phénol seul ($0,02 \text{ mmol L}^{-1}$) : noir, du catalyseur seul ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$) : rouge, et des deux ensemble : bleu. $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. **a.** Expériences. **b.** Simulations (voir texte pour les paramètres).

Du fait d'un manque de précision de la méthode, de l'oxydation directe partielle du phénol et de l'impossibilité de faire varier le pH , il a été décidé de confirmer ces résultats par une autre technique d'oxydation homogène.

2. Transfert électronique photoinduit

L'oxydation du phénol dans l'eau pure non-tamponnée a également été étudiée par transfert électronique photoinduit. On s'intéresse au transfert électronique entre le phénol et un complexe de ruthénium, le $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, celui-ci étant généré par irradiation laser. Les expériences ont été réalisées par le Docteur Julien Bonin et Mathilde Routier.

L'absorption d'un photon par une espèce chimique conduit à la transition d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale vacante plus haute en énergie. L'espèce excitée résultante possède donc un caractère fortement réducteur. Le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ est obtenu par réaction entre l'état excité du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, noté $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et le méthylviologène MV^{2+} . Ce complexe peut ensuite oxyder le phénol pour conduire après transfert d'un électron et d'un proton au radical phénoxy PhO^\bullet qui peut soit dimériser, soit réagir avec le radical cation du méthylviologène $\text{MV}^{\bullet+}$ comme indiqué sur la figure 32. Selon le pH auquel l'expérience est réalisée, il est bien sûr nécessaire de tenir compte de l'équilibre entre le phénol PhOH et sa base conjuguée PhO^- .

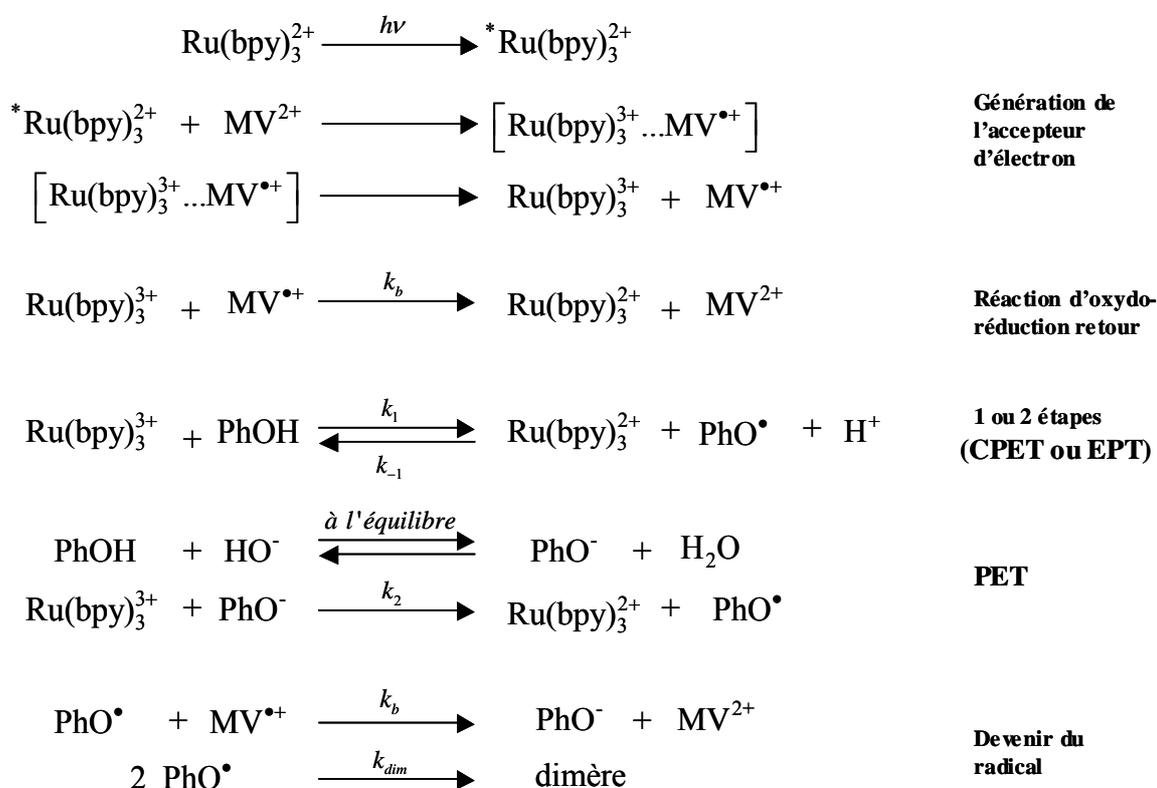


Figure 32 : Mécanisme d'oxydation du phénol par transfert d'électron photoinduit.

La cinétique de la réaction peut être suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps. En effet, on peut observer la réapparition du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ qui absorbe à la longueur d'onde de 450 nm et la disparition du MV^{*+} à 605 nm. Cette réapparition du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est due à la réaction d'oxydoréduction retour entre $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ et le MV^{*+} qui peut être évaluée par le signal associé à la disparition de MV^{*+} , et à l'oxydation du phénol. Cette méthode a déjà été utilisée par le groupe du Professeur Hammarström.⁶¹⁻⁶⁵

L'échantillon contenant $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et un large excès (40 mmol L^{-1}) de méthylviologène MV^{2+} est excité par une impulsion laser à 460 nm ayant une largeur temporelle de 5 ns et éclairé perpendiculairement par une lampe au xénon. Il a alors été montré que $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ et de MV^{*+} sont générés 100 à 200 ns après l'impulsion laser.⁷⁶ En l'absence de phénol et de dioxygène (ce dernier pouvant réagir avec le radical MV^{*+}), la seule réaction possible est la réaction d'oxydoréduction retour qui redonne $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ et MV^{2+} . La constante de vitesse k_b de cette réaction a été évaluée à $5 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valeur proche de la constante de diffusion limite estimée à $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Il est donc possible de suivre la cinétique de la réaction d'oxydation du phénol en s'intéressant à la réapparition du signal de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ après 200 ns en tenant compte de toutes les réactions représentées figure 32. En effet, celle-ci est due à la réaction d'oxydoréduction retour que l'on a déjà caractérisée et à l'oxydation du phénol.

Etant donné que l'on souhaite que l'eau soit le seul accepteur de proton, il est nécessaire d'éliminer toute trace de dioxyde de carbone pouvant conduire à la présence de carbonate dissout en solution. Le phénol est introduit en large excès ($C^0 = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ au minimum) afin de pouvoir considérer la somme des concentrations de phénol et de phénoxyde constante. Comme il a été dit précédemment, l'oxydation du phénol peut suivre différents mécanismes : séquentiels EPT ou PET, ou concerté (CPET). Et on s'attend, comme pour l'étude menée par électrochimie directe à ce que la compétition entre ces mécanismes évolue en fonction du pH . En supposant que la réaction de dimérisation du radical phénoxy (réaction du second ordre) est négligeable du fait de la très faible quantité de radical formée, que la réaction d'oxydation concertée est irréversible (réaction retour termoléculaire et réaction de PhO^{\bullet} plus rapide avec MV^{*+}) et que les rapports des concentrations en phénol et phénate par rapport à la concentration totale en phénol sont constants malgré l'absence de tampon, le schéma mécanistique complexe décrit ci-dessus peut être simplifié pour conduire aux équations

suivantes donnant les concentrations en $MV^{\bullet+}$ et en $Ru(bpy)_3^{3+}$ en fonction du temps (annexe II) :

$$\frac{1}{[MV^{\bullet+}]} = \frac{1}{[MV^{\bullet+}]_{t=0}} + k_b t \quad (22)$$

$$[Ru(bpy)_3^{3+}] = \frac{[Ru(bpy)_3^{3+}]_{t=0}}{1 + k_b [MV^{\bullet+}]_{t=0} t} \exp(-k_+ [PhOH]_{total} \times t) \quad (23)$$

$$\text{avec : } k_+ = \frac{[PhOH]}{[PhOH]_{total}} k_1 + \frac{[PhO^-]}{[PhOH]_{total}} k_2 = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} k_1 + \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} k_2 \quad (24)$$

qui doivent être vérifiées par les absorbances enregistrées à 605 (détection de $MV^{\bullet+}$) et 450 nm (disparition de $Ru(bpy)_3^{3+}$) en fonction du temps.

Le premier terme dans l'expression de k_+ correspond au passage par un mécanisme EPT et / ou CPET (constante de vitesse k_1), alors que le second correspond au passage par le mécanisme PET (constante de vitesse k_2), qui est d'autant plus favorable que le pH augmente. Afin de s'assurer de la validité des hypothèses faites précédemment, les traces cinétiques expérimentales donnant l'absorbance en fonction du temps ont été superposées aux courbes représentant les équations théoriques (figures 33).

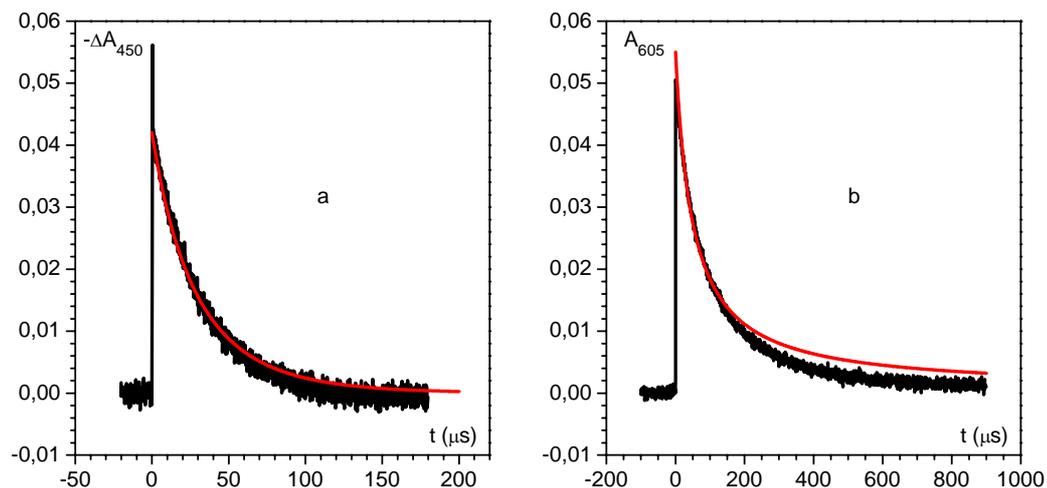


Figure 33 : Etude de l'oxydation du phénol par $Ru(bpy)_3^{3+}$ photogénéré à $pH = 3,2$. Traces cinétiques (noir) obtenues à 450 nm (a) et 605 nm (b). Superposition aux courbes (rouge) obtenues à partir des équations 23 (a) et 22 (b).

On observe une excellente concordance pour le signal correspondant à la disparition de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (450 nm) qui va permettre d'évaluer la constante de vitesse d'oxydation du phénol, alors que pour le MV^{++} (605 nm), la courbe théorique décroît plus lentement que la courbe expérimentale aux temps longs. Ceci est dû à la réaction de dimérisation du radical phénoxy que l'on a négligée dans le modèle. On vérifie également que la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol est bien du pseudo-premier ordre en s'assurant qu'elle est proportionnelle à la concentration en phénol (figure 34a). Enfin, on s'assure grâce à des simulations avec un logiciel de simulation de réactions d'oxydoréduction homogènes que sur la gamme de temps de l'expérience, les rapports des concentrations en phénol et en phénate par rapport à la concentration totale en phénol sont bien constants à divers pH (figure 34b).⁷⁶

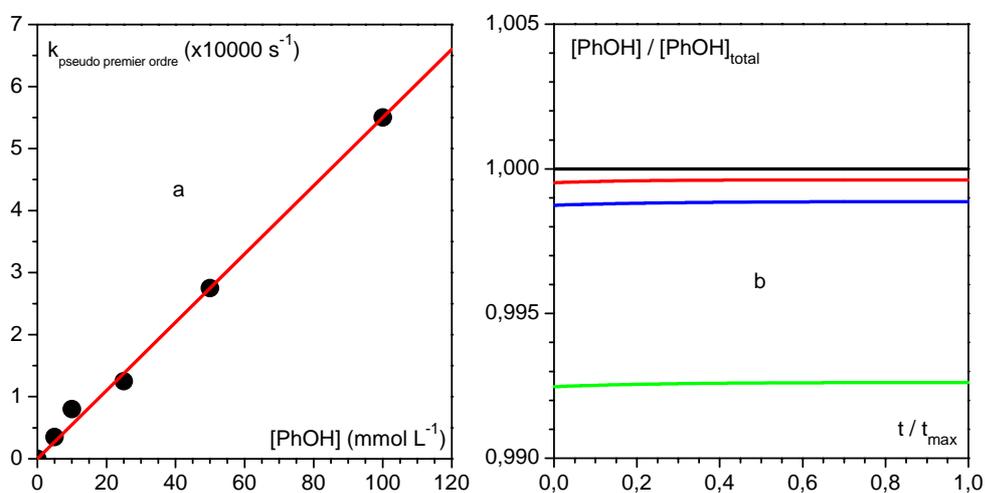


Figure 34 : **a.** Constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol $k_+ [\text{PhOH}]_{\text{total}}$ en fonction de la concentration en phénol à $pH = 3$. **b.** Constante du rapport $[\text{PhOH}] / [\text{PhOH}]_{\text{total}}$ en fonction du temps à différents pH : 2,4, 3,2, 4,0, 5,1, 6,0, 6,2, 6,3 (noir), 6,7 (rouge), 7,1 (bleu) et 7,9 (vert).

On peut ainsi avoir accès à la valeur de la constante k_+ à divers pH , ce qui est représenté sur la figure 35 en milieu protoné et deutéré. k_+ a une valeur à peu près constante pour les pH inférieurs à 6 puis augmente. Ces variations sont compatibles avec l'expression déterminée précédemment en ajustant les valeurs de k_1 à $5,0 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et k_2 à $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en milieu protoné et k_1^D à $1,6 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et k_2^D à $8 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en milieu deutéré. Il est à noter que k_1 correspond à la constante de vitesse correspondant à l'oxydation du phénol selon un mécanisme séquentiel EPT ou concerté (CPET). On retrouve pour k_1 des valeurs

compatibles avec celle obtenue par catalyse rédox (constante de vitesse environ égale à $3 \cdot 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹ en milieu protoné acide).

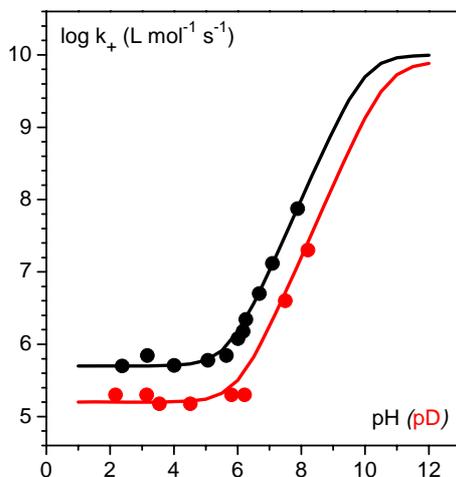


Figure 35 : Variation de la constante de vitesse k_+ en fonction du pH en milieu aqueux non-tamponné protoné (noir) et deutéré (rouge) pour la réaction d'oxydation du phénol par $Ru(bpy)_3^{3+}$ photogénéré. Cercles : expériences, courbes : simulations selon l'équation 24.

La même méthode a été appliquée avec un autre complexe de ruthénium, le $Ru(4,4'-CO_2Et-bpy)_2(bpy)^{3+}$ noté $Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{3+}$ par la suite. Ce complexe est généré photochimiquement à partir du $Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{2+}$ de la même façon que précédemment. Cependant, dans ce cas, la réaction de transfert d'électron inverse entre le complexe de $Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{3+}$ et le radical du méthylviologène MV^{+} est plus favorable (rendement de sortie de cage plus faible) et ainsi la concentration effective après le flash laser est de $0,88 \mu\text{mol L}^{-1}$ (par rapport à $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ avec le complexe précédent).⁷⁶ La réaction d'oxydation du phénol est par contre plus rapide car le potentiel d'oxydoréduction du couple $Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{3+} / Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{2+}$ ($E_{Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{3+} / Ru(bpy)(ester-bpy)_2^{2+}}^0 = 1,47$ V vs. ENH) est supérieur à celui du couple $Ru(bpy)_3^{3+} / Ru(bpy)_3^{2+}$ ($E_{Ru(bpy)_3^{3+} / Ru(bpy)_3^{2+}}^0 = 1,27$ V vs. ENH) ce qui oblige à utiliser une concentration initiale en phénol plus petite (inférieure à 1 mmol L^{-1}). Celui-ci est toutefois toujours en large excès.

Comme précédemment, on peut alors obtenir k_+ à différents pH , en milieu protoné et deutéré (figure 36). On en déduit la valeur de k_1 , $1,0 \cdot 10^8$ L mol⁻¹ s⁻¹ en milieu protoné et $4,0 \cdot 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹ en milieu deutéré (les valeurs de k_2 sont les mêmes que celles déterminées dans le cas précédent).

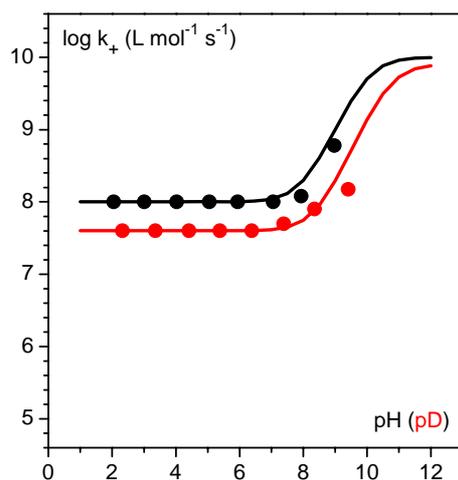


Figure 36 : Variation de la constante de vitesse k_+ en fonction du pH en milieu aqueux non-tamponné protoné (noir) et deutéré (rouge) pour la réaction d'oxydation du phénol par $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{3+}$ photogénéré. Cercles : expériences, courbes : simulations selon l'équation 24.

3. Stopped-flow

En cherchant à utiliser d'autres complexes permettant de faire varier la force motrice de la réaction d'oxydation du phénol, il a fallu avoir recours à une autre méthode. En effet, si la vitesse de réaction devient trop faible, la méthode expérimentale de transfert électronique photoinduit décrite précédemment n'est plus applicable car le temps de détection est limité à la seconde au maximum. C'est ce qu'il advient avec le complexe de $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$ dont le potentiel standard vaut $E^0_{\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{2+}} = 1,09 \text{ V vs. ENH}$. On s'est alors tourné vers la technique dite « stopped-flow », déjà mise à profit par le groupe du Professeur Stanbury pour étudier l'oxydation du phénol par le complexe d'iridium IrCl_6^{2-} ($E^0_{\text{IrCl}_6^{2-} / \text{IrCl}_6^{3-}} = 0,89 \text{ V vs. ENH}$).¹⁰⁶

Dans un premier temps, un pré-mélange est réalisé entre le $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{2+}$ et le complexe de cérium IV, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{4+}$, en milieu acide sulfurique afin de générer $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$ très rapidement par réaction d'oxydoréduction entre les deux complexes, grâce à la grande différence entre les valeurs de potentiels standard des deux couples mis en jeu. Ensuite, le phénol est ajouté et la cinétique de la réaction d'oxydation de ce dernier par le complexe $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$ est suivie en enregistrant l'absorbance du mélange à 438 nm en fonction du temps, cette longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du complexe

$\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{2+}$. Le complexe de Ce^{IV} précipitant pour des pH inférieurs à 3, l'étude a été limitée à un seul pH (1,3). Une valeur de $4,7 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol en milieu protoné et $2,0 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en milieu deutéré (figure 37).⁷⁶

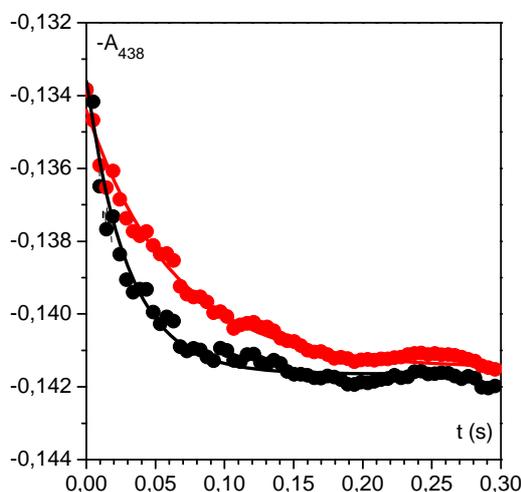


Figure 37 : Etude de l'oxydation du phénol par $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$ par la méthode « stopped flow » à $pH = 1,3$. Traces cinétiques obtenues à 438 nm en milieu protoné (noir) et deutéré (rouge). Expériences : points, simulations : courbes.

4. Discussion

Avec les trois méthodes expérimentales mises en œuvre précédemment, catalyse rédox, transfert électronique photoinduit et « stopped flow », il nous a été possible de mesurer la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol k_+ par transfert d'électron homogène en milieu aqueux non-tamponné. Du fait de l'utilisation de différents complexes ayant des valeurs de potentiels standard différentes, la force motrice de la réaction a pu être modulée. Quand cela a été possible, l'étude a été faite sur une large gamme de pH . Dans chacun des cas, pour les solutions les plus acides, on remarque que k_+ est indépendant du pH et correspond alors à la constante de vitesse k_1 du mécanisme séquentiel EPT ou du mécanisme concerté (CPET) d'après le modèle développé précédemment. Lorsque le pH augmente et au-delà d'une certaine valeur dépendant du complexe utilisé, la constante de vitesse k_+ augmente. Ceci est attribué à la prédominance du mécanisme PET – HO^- pour l'oxydation du phénol. La quantité en ions hydroxyde devient alors suffisante pour permettre le passage par un tel mécanisme. En effet, plus le pH augmente, plus la quantité d'ions hydroxyde est importante et permet la déprotonation du phénol avant que celui-ci ne soit

oxydé. Le groupe du Professeur Hammarström avait déjà observé une augmentation de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation de la tyrosine attachée à un complexe de ruthénium ou de rhénium par augmentation du pH en milieu aqueux tamponné ou non.^{61, 63-65} Leurs résultats avaient alors été expliqués en supposant que le mécanisme suivi était concerté (CPET) et que la force motrice de la réaction variait en fonction du pH . Or la force motrice dépend exclusivement du potentiel standard du couple accepteur d'électron et du potentiel standard associé au mécanisme concerté CPET, E_{CPET}^0 , qui lui-même ne dépend pas du pH puisqu'il est donné par l'expression suivante :

$$FE_{CPET}^0 = \mu_{H^+}^0 + \mu_{PhO\cdot}^0 - \mu_{PhOH}^0 - \mu_{H_2O}^0 \quad (25)$$

où les μ^0 correspondent aux potentiels chimiques standard, indépendants du pH .^{66, 67} L'interprétation des résultats expérimentaux est donc incorrecte.

Les expériences réalisées ici sont en accord avec le modèle développé en ajustant les valeurs des constantes de vitesse correspondant aux mécanismes EPT ou CPET (k_1) et PET (k_2) comme le montre la bonne corrélation des données expérimentales et du modèle sur les figures 35 et 36. Des expériences similaires ont été menées par le groupe du Professeur Stanbury¹⁰⁶ pour étudier l'oxydation du phénol en milieu aqueux par le complexe métallique $IrCl_6^{2-}$ et le même modèle est applicable à leurs résultats obtenus par la technique « stopped flow » comme le montre la figure 38, où k_1 et k_2 ont respectivement été ajustés à $0,75 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En milieu deutéré, la constante k_1^D a été évaluée à $0,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

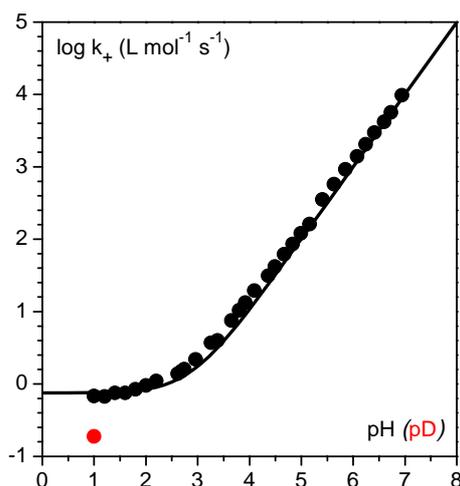


Figure 38 : Variation de la constante de vitesse k_+ en fonction du pH en milieu aqueux non-tamponné protoné (noir) et deutéré (rouge) pour la réaction d'oxydation du phénol par IrCl_6^{2-} (expériences réalisées par l'équipe du professeur Stanbury).¹⁰⁶ Cercles : expériences, courbes : simulations.

Intéressons-nous maintenant plus particulièrement à ce qui se passe aux pH les plus acides, c'est-à-dire aux pH où le mécanisme PET – HO^- ne peut avoir lieu du fait de la trop faible concentration en ions hydroxyde dans le milieu. Comme il a déjà été dit, à de tels pH , deux mécanismes sont envisageables. Ou bien il y a transfert électronique conduisant au radical cation qui est ensuite déprotoné (mécanisme séquentiel EPT) ou bien électron et proton sont transférés simultanément (mécanisme concerté CPET). Les valeurs des constantes de vitesse k_1 obtenues en milieu aqueux non-tamponné protoné et deutéré pour les différents complexes accepteurs d'électron sont répertoriées dans le tableau 2.

Accepteur d'électron	IrCl_6^{2-}	$\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$	$\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{3+}$
$E_{M^{(n+1)^+}/M^{n+}}^0$ (V vs. ENH)	0,89	1,09	1,27	1,47
k_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^8$
k_1^D ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^7$
Effet isotopique k_1 / k_1^D	3,6	2,4	3,1	2,5

Tableau 2 : Constantes de vitesse k_1 obtenues en milieu aqueux non-tamponné protoné et deutéré pour les divers accepteurs de protons utilisés.

On peut tout d'abord noter que dans chacun des cas, un effet isotopique cinétique de l'ordre de 3, défini par le rapport des constantes de vitesse en milieu protoné et deutéré, a été observé. Ceci ne peut s'expliquer que par un mécanisme faisant intervenir le transfert de proton dans l'étape cinétiquement déterminante. Or ceci n'est compatible qu'avec le mécanisme concerté

puisque les transferts de proton sont supposés à l'équilibre (réactions réalisées en milieu aqueux). Nous pouvons donc conclure que pour les pH les plus acides, le mécanisme d'oxydation du phénol est concerté (CPET) et exclure le mécanisme séquentiel EPT.

Les complexes utilisés ayant des potentiels standard d'oxydoréduction différents, la force motrice de la réaction d'oxydation du phénol varie. On peut estimer cette force motrice $-\Delta G_{CPET}^0$ par la formule suivante :

$$-\Delta G_{CPET}^0 = F \left(E_{M^{(n+1)^+ / M^{n+}} }^0 - E_{CPET}^0 \right) \quad (26)$$

où F est la constante de Faraday, $E_{M^{(n+1)^+ / M^{n+}} }^0$ le potentiel standard d'oxydoréduction du couple accepteur d'électron et E_{CPET}^0 le potentiel standard correspondant au mécanisme concerté pour l'oxydation du phénol (E_{app}^0 à $pH = 0$ tiré du diagramme de Pourbaix tracé au chapitre I, 1,40 V vs. ENH) . Les variations du logarithme de la constante de vitesse k_1 d'oxydation du phénol selon le mécanisme CPET en fonction de la force motrice de la réaction sont reportées sur la figure 39.

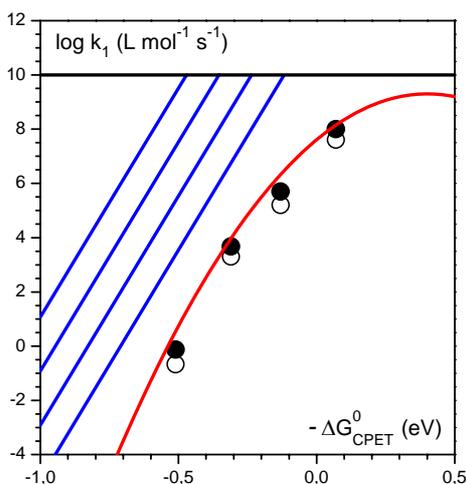


Figure 39 : Variations de la constante de vitesse d'oxydation du phénol en fonction de la force motrice de la réaction $-\Delta G_{CPET}^0$. Expérience : noir (points : milieu protoné, cercles : milieu deutéré). Simulations par une réaction contrôlée par la contre-diffusion : droites bleues (de droite à gauche, $pH = 2, 4, 6$ et 8). Simulation par une réaction contrôlée par l'activation : courbe rouge. (voir texte pour les paramètres de simulations).

On peut alors distinguer deux zones. Lorsque la force motrice $-\Delta G_{CPET}^0$ de la réaction d'oxydation du phénol est négative c'est-à-dire pour les complexes $IrCl_6^{2-}$, $Ru(\text{méthyl-bpy})_3^{3+}$ et $Ru(\text{bpy})_3^{3+}$, la réaction est thermodynamiquement défavorable, et lorsque la force motrice

est positive, c'est-à-dire dans le cas du $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{3+}$, la réaction est thermodynamiquement favorable. Sur le graphique représentant le logarithme de la constante de vitesse k_1 d'oxydation du phénol selon le mécanisme CPET en fonction de la force motrice de la réaction, les trois points correspondant à un processus thermodynamiquement défavorable sont à peu près alignés sur une droite de pente de 60 mV, suggérant un contrôle cinétique par contre diffusion plutôt qu'un contrôle par l'activation. En effet, lors de la réaction d'oxydation du phénol, plusieurs phénomènes sont à prendre en compte. Les deux réactifs, à savoir le phénol et le complexe métallique doivent tout d'abord diffuser l'un vers l'autre (constante de vitesse k_{diff}) puis il y a réaction de transfert d'électron et de proton à proprement parler (constante de vitesse k_{act} dans le sens aller et k_{-act} dans le sens retour) avant que les produits obtenus ne rediffusent loin l'un de l'autre, ce qui correspond à la contre diffusion (constante de vitesse k_{cdiff}). Les constantes de vitesse de diffusion limite dans l'eau sont prises égales à $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

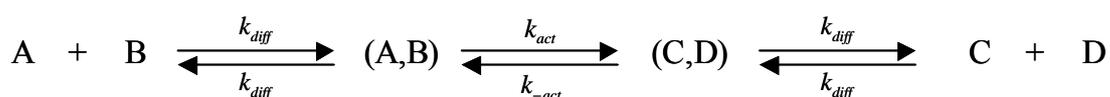


Figure 40 : Schéma réactionnel du modèle diffusif.

Nous allons examiner ce qui devrait être observé si la réaction était réellement contrôlée par la contre diffusion. Considérons deux réactifs A et B qui réagissent ensemble pour conduire aux produits C et D (figure 40). Il s'agit d'une réaction bimoléculaire dans les deux sens. Le modèle diffusif conduit alors à l'expression suivante pour la constante de vitesse k correspondant au processus global (annexe III) :^{107, 108}

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_{act}} + \frac{1}{k_{cdiff}} \quad (27)$$

avec : $k_{cdiff} = \frac{k_{diff} k_{act}}{k_{-act}} = k_{diff} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$

Du fait que dans le sens aller (oxydation du phénol), l'accepteur de proton est l'eau (solvant), la réaction peut être considérée comme une réaction pseudo-bimoléculaire. Cependant, dans le sens retour, la réaction est clairement termoléculaire puisque le radical phénoxy, le complexe métallique et le proton sont les réactifs. Il est alors nécessaire d'adapter le modèle diffusif à

cette situation. La concentration en proton est considérée comme constante et on détermine alors l'expression de la constante de vitesse de la contre diffusion k_{diff}^{CPET} à prendre en compte :

$$k_{diff}^{CPET} = k_{diff} \exp \left[\frac{F}{RT} \left(E_{M^{(n+1)^+ / M^{n+}}}^0 - E_{app}^0 \right) \right] \quad (28)$$

avec E_{app}^0 le potentiel standard apparent qui dépend du pH selon le diagramme de Pourbaix obtenu au chapitre I :

$$E_{app}^0 = \frac{E_{EPT}^0 + E_{PET}^0}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}} \left(\frac{10^{-pH} + K_{a1}}{10^{-pH} + K_{a2}} \right)} \right) \quad (29)$$

où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes d'acidité respectives des couples $ArOH / ArO^-$ et $ArOH^{*+} / ArO^*$.

Ainsi, si le processus global de la réaction d'oxydation du phénol était contrôlé par la contre diffusion, le logarithme de la constante de vitesse de la réaction devrait dépendre du pH selon les droites tracées en bleu sur la figure 39, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Le processus global du mécanisme CPET est donc contrôlé par l'activation, le contrôle par la contre diffusion devant être rejeté du fait de la non concordance entre le modèle et l'expérience.

Attachons-nous maintenant à expliciter l'expression de la constante de vitesse d'activation correspondant au mécanisme concerté CPET d'oxydation du phénol. Cette dernière peut être décrite par des transitions entre des états vibroniques électron-proton des systèmes des réactifs et des produits. La contribution de chacune de ces transitions est pondérée par la probabilité de Boltzmann que le système des réactifs soit dans cet état vibronique.^{109, 110} La constante de vitesse globale apparaît alors comme étant la somme pondérée des constantes de vitesse individuelles $k_{\mu\nu}$ (figure 41) :

$$k_{act} = \sum_{\mu} P_{\mu} \sum_{\nu} k_{\mu\nu}, \quad P_{\mu} = \frac{\exp(-\mu\hbar\omega_R / RT)}{\sum_{\mu} \exp(-\mu\hbar\omega_R / RT)} \quad (30)$$

où $\mu = 0, 1, 2, \dots, \infty$, $\nu = 0, 1, 2, \dots, \infty$ et ω_R est la fréquence du mode de vibration de la liaison O-H dans la molécule de phénol.

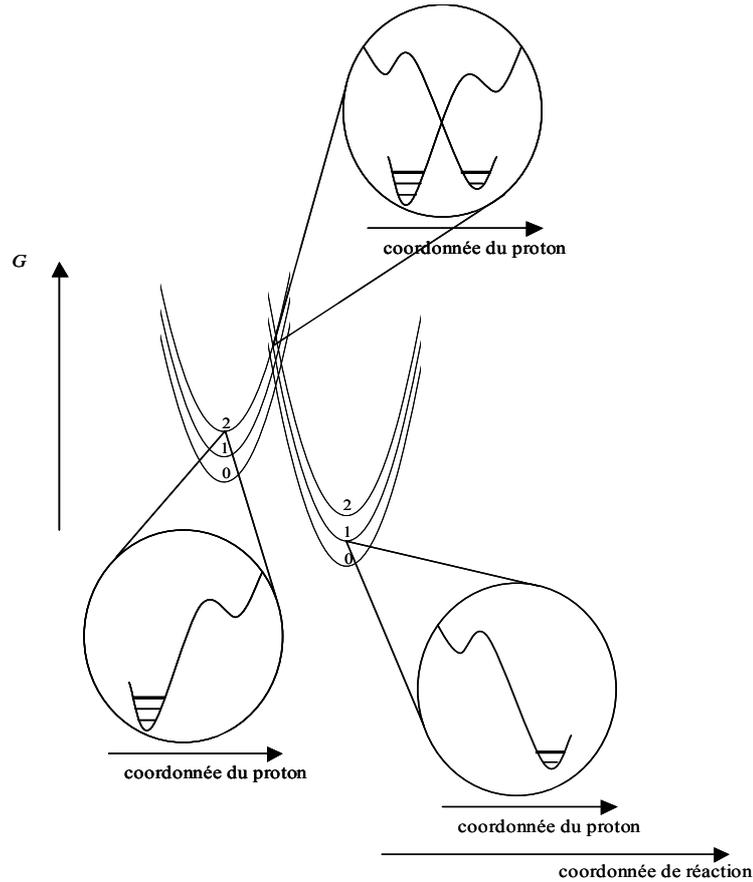


Figure 41 : Représentation schématique des profils énergétiques dans le cas où la réaction CPET implique différents états vibrationnels. Dans l'exemple donné ici, le proton est transféré de l'état $\mu = 2$ à l'état $\nu = 1$.¹⁰⁰

Afin de prendre en compte aussi bien les transitions adiabatiques que les transitions non-adiabatiques, nous avons considéré une formule générale pour le terme pré-exponentiel $Z_{\mu\nu}$:

$$k_{\mu\nu} = Z_{\mu\nu} \exp \left[\frac{-\left(\Delta G_{\mu\nu}^0 + \lambda_{\mu\nu}\right)^2}{4\lambda_{\mu\nu}RT} \right] \quad (31)$$

avec $\Delta G_{\mu\nu}^0 = \Delta G_{00}^0 - \hbar(\mu\omega_R - \nu\omega_P)$ ($\Delta G_{00}^0 = \Delta G_{CPET}^0$ et ω_P fréquence du mode de vibration de la liaison H₂O-H), $\lambda_{\mu\nu}$ étant l'énergie de réorganisation correspondant à la transition considérée.

On peut considérer que les énergies de réorganisation qui impliquent les atomes lourds des réactifs et des produits d'une part et ceux du solvant d'autre part sont égales pour chacune des transitions. Le facteur pré-exponentiel $Z_{\mu\nu}$ fait intervenir le coefficient de transmission $\chi_{\mu\nu}$ qui prend en compte la probabilité de transition entre les états vibroniques électron-proton mais également les variations de cette probabilité par fluctuation du proton entre le donneur et

l'accepteur. La transition est d'autant plus facile qu'elle correspond à des états excités, ce qui tend à limiter l'effet du faible poids statistique de ces états peu peuplés comme l'indique la répartition de Boltzmann. Dans ces conditions, la réaction tend à être adiabatique et conduira à un faible effet isotopique cinétique (environ 1,4). D'autre part, la contribution d'un état excité sera d'autant plus importante qu'il correspondra à une force motrice faible pour la réaction. On s'attend donc à observer selon cette théorie un effet isotopique d'autant plus faible (jusqu'à une valeur de 1,4) que la force motrice de la réaction est importante. Or ceci n'est pas observé expérimentalement : l'effet isotopique est à peu près constant égal à 3 sur la gamme de force motrice accessible par les complexes accepteurs d'électrons utilisés ici. On en conclut que les états excités interviennent peu dans la description du transfert concerté d'électron et de proton lors de l'oxydation du phénol. On peut alors appliquer une formule plus simple pour la constante de vitesse de la réaction à proprement parler k_{act} ne tenant pas compte de la transition à partir des états excités :

$$k_{act} = Z \exp \left[\frac{-\left(\Delta G^0 + \lambda\right)^2}{4\lambda RT} \right] \quad (32)$$

comme indiquée en introduction où λ est l'énergie globale de réorganisation correspondant à la somme de l'énergie de réorganisation interne, de l'énergie de réorganisation du solvant due au transfert de l'électron et de celle due au transfert du proton. On ajuste cette équation (courbe en rouge sur la figure 39) aux données expérimentales. On en déduit pour λ une valeur d'environ 0,4 eV et pour le facteur pré-exponentiel Z , $2 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. On peut raisonnablement admettre que l'énergie de réorganisation correspond à 0,4 eV pour le complexe métallique accepteur de proton et 0,4 eV pour la réaction d'oxydation concertée (CPET) du phénol (l'énergie de réorganisation totale d'une réaction homogène étant égale à la demi-somme des énergies de réorganisation pour chacune des deux espèces mises en jeu¹¹¹). On a ainsi caractérisé le mécanisme de transfert d'électron et de proton lors de l'oxydation du phénol par voie homogène pour les pH les plus acides. Il s'agit d'un mécanisme concerté pour lequel transferts d'électron et de proton se font au cours d'une seule étape élémentaire et le proton est directement libéré dans l'eau.

5. Conclusion

Finally, during the homogeneous oxidation of phenol in non-buffered aqueous medium, we have demonstrated that two mechanisms were in competition according to the pH at which the reaction took place. For the most acidic pH , the concerted mechanism prevails, whereas for the most basic pH , the PET – HO⁻ mechanism becomes predominant, the concentration of hydroxide ions becoming sufficient to allow the deprotonation of phenol, leading to phenate, which is then oxidized. A more in-depth study at low pH allowed us to characterize the concerted CPET mechanism. We determined that the reorganization energy of this reaction was of the order of 0.4 eV, a low value compared to what is usually observed, but which seems to be in agreement with the high value of the rate constant determined by direct electrochemistry.

III. Comparaison des résultats obtenus suivant les différentes méthodes pour l'oxydation du phénol en milieu aqueux non-tamponné

1. Généralités

Whether by homogeneous or heterogeneous methods, the oxidation of phenol in non-buffered aqueous medium presents the same characteristics. For the most basic solutions, this reaction takes place according to a PET – HO⁻ mechanism. In fact, at such pH , the hydroxide ions present in significant quantities allow the deprotonation of phenol. Phenate is oxidized during a second step. The mechanism is sequential, passing through a reaction intermediate. This is confirmed by the absence of kinetic isotope effect. When the pH is lower than a certain value that depends on the driving force of the reaction, this mechanism can no longer take place, as the concentration of hydroxide ions becomes too low. Two mechanisms could then take place. We have shown that the only mechanism followed in this case was the concerted mechanism (CPET) for which the electron and proton transfer take place in a single and unique elementary step without passing through a reaction intermediate. The proton is then directly released into the water. We observe that the sequential EPT mechanism is not competitive compared to the concerted mechanism. This can be justified by the fact that such a mechanism would involve the

radical cation $\text{PhOH}^{+\bullet}$ qui est haut en énergie. Le passage par le mécanisme concerté permet d'éviter cet intermédiaire.

Les résultats obtenus par voie d'oxydation homogène et par voie d'oxydation hétérogène sont donc en parfait accord du point de vue qualitatif. Nous allons maintenant comparer plus en détail le mécanisme concerté CPET et notamment essayer de comparer les grandeurs de réactivité intrinsèques obtenues dans ce cas pour chacune des deux méthodes, à savoir la valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène k_s^{CPET} obtenue lors de l'oxydation hétérogène et la valeur de l'énergie de réorganisation λ obtenue lors de l'oxydation homogène.

2. Mécanisme CPET

Lors de l'oxydation hétérogène du phénol en milieu aqueux non-tamponné selon un mécanisme concerté, la constante de vitesse standard électronique hétérogène k_s^{CPET} a été estimée à $25 \pm 5 \text{ cm s}^{-1}$. Afin de pouvoir comparer cette valeur à ce qui a été obtenu par oxydation homogène, nous allons estimer l'énergie de réorganisation λ qui correspond à cette valeur. La constante de vitesse standard électronique s'exprime de la façon suivante :

$$k_s = Z \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT}\right) \quad (33)$$

Il est donc nécessaire d'avoir accès à la valeur du facteur pré-exponentiel Z pour estimer λ . Pour cela, il est possible de faire les expériences d'électrochimie à différentes températures. Malheureusement, celles-ci n'ont pour l'instant pas été concluantes. Nous allons donc nous restreindre à une étude qualitative.

On peut tout d'abord constater que la constante de vitesse standard électronique hétérogène k_s^{CPET} est largement supérieure à ce qui est trouvé habituellement pour un transfert électronique (de l'ordre de 1 cm s^{-1}), comme on a pu le démontrer dans le cas du phénate (fin du chapitre I). Ceci est donc en accord avec une énergie de réorganisation faible, comme celle qui a été déterminée par les méthodes d'oxydation homogène ($\lambda = 0,4 \text{ eV}$). Les deux méthodes sont bien cohérentes.

La valeur de l'énergie de réorganisation déterminée est très faible par rapport à ce qui a déjà été trouvé. Par exemple, lors de l'oxydation du système amino-phénol dans l'acétonitrile pour laquelle il a été démontré que le mécanisme suivi était également concerté, l'énergie de réorganisation est de $0,8 \text{ eV}$.¹⁰⁰ Il est donc légitime de se demander pourquoi l'énergie trouvée

lors de l'oxydation du phénol en milieu aqueux selon le mécanisme concerté (CPET) est si faible. L'eau dans laquelle est directement libérée le proton aurait-elle une spécificité en tant que base acceptrice d'un proton par rapport à des accepteurs de proton plus classiques ?

CHAPITRE III

L'EAU, UN ACCEPTEUR DE PROTON PARTICULIER

Nous venons de montrer qu'en milieu aqueux non-tamponné et pour des pH suffisamment bas, l'oxydation du phénol se fait *via* un mécanisme concerté au cours duquel électron et proton sont transférés lors d'une unique étape élémentaire, le proton étant directement libéré dans l'eau (mécanisme CPET – H₂O). Ce mécanisme a été caractérisé et l'énergie de réorganisation a été estimée à environ 0,4 eV. Cette valeur est relativement faible en comparaison d'observations antérieures.¹⁰⁰ On peut alors se demander si l'eau est un accepteur de proton comme un autre ou si du fait de l'organisation particulière des molécules d'eau autour du proton, qui n'est d'ailleurs toujours pas complètement établie,^{68-72, 112} celle-ci pourrait avoir un comportement particulier permettant d'expliquer la faible énergie de réorganisation observée.

Après avoir cherché à caractériser le mécanisme d'oxydation du phénol en milieu tamponné, à l'aide de deux méthodes hétérogène et homogène, nous établirons une comparaison avec le milieu sans tampon. Comme cela a été rapidement dit dans le chapitre I, en milieu tamponné Britton-Robinson, le mécanisme observé ne peut être que concerté. Du fait des nombreuses bases disponibles pour capter le proton avec un tel tampon, il a été décidé d'étudier ce qui se passe avec le tampon phosphate uniquement, à un pH donné. Enfin, des expériences seront menées dans des mélanges eau / acétonitrile pour confirmer les résultats.

I. Etude de l'oxydation du phénol en milieu aqueux tamponné

1. Electrochimie directe

a. Etude expérimentale

Les expériences de voltamétrie cyclique ont été menées en milieu phosphate à $pH = 7,2$ (pK_a du couple H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻). Les vagues sont monoélectroniques et irréversibles du fait de la dimérisation du radical phénoxy obtenu après transfert d'un électron et d'un proton. Afin de déterminer la valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène, la vitesse de balayage est augmentée afin de passer d'un contrôle cinétique par l'étape de dimérisation (basse vitesse de balayage) à un contrôle mixte entre cette étape de dimérisation et l'étape de transfert électronique (chapitre I). La figure 42 présente les voltamogrammes normalisés par rapport à la vitesse de balayage, enregistrés dans ces conditions avec une concentration totale en tampon phosphate égale à 0,25 mol L⁻¹.

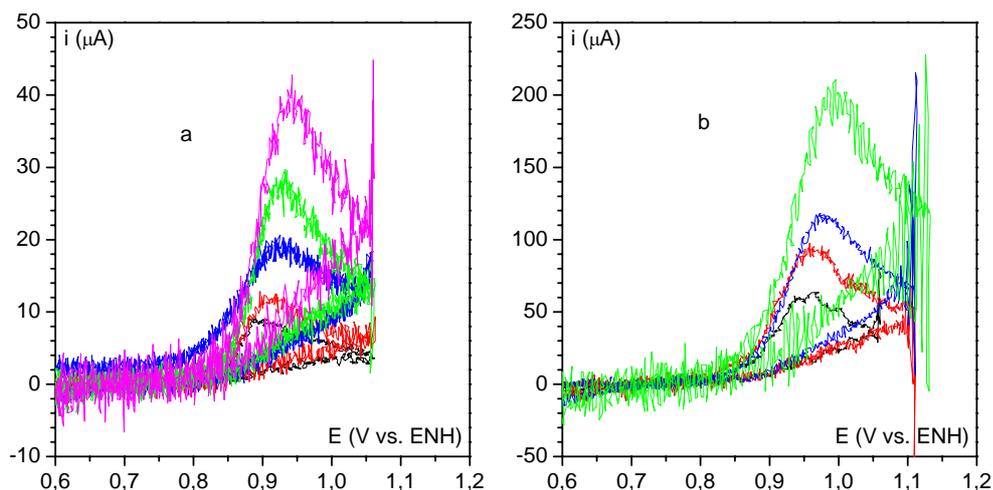
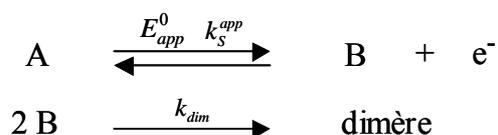


Figure 42 : Voltamogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu tamponné phosphate ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 7,2$ pour diverses vitesses de balayage (**a** : 0,1, 0,2, 0,5, 1 et 2 V s^{-1} , **b** : 5, 10, 20 et 50 V s^{-1}).

Comme cela a déjà été fait pour l'oxydation du phénate en milieu tamponné à la fin du chapitre I, on peut reporter la valeur des potentiels de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Des simulations ont alors été faites grâce au logiciel DigiSim.⁹⁸ Le mécanisme pris en compte est le suivant :



Le potentiel standard apparent E_{app}^0 est égal à 0,97 V vs. ENH, valeur du potentiel standard apparent à $pH = 7,2$ (pK_a du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) déterminée sur le diagramme de Pourbaix (chapitre I). Rappelons que la constante de vitesse de l'étape de dimérisation k_{dim} vaut $1,3 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et que le coefficient de diffusion des espèces dérivées du phénol est égal à $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On peut alors déterminer la valeur de k_S^{app} . Ceci a été répété pour différentes concentrations en tampon phosphate (figure 43).

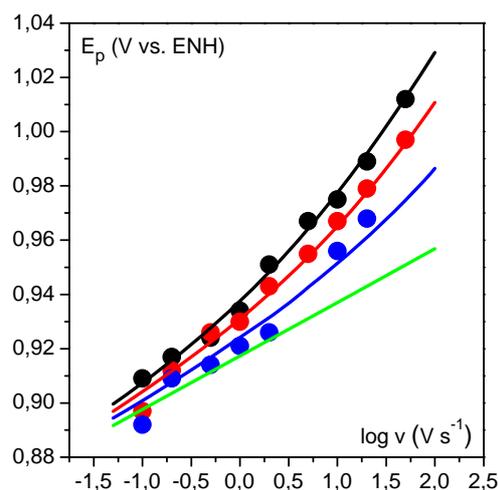


Figure 43 : Potentiel de pic des voltamogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu tamponné phosphate (noir : $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, rouge : $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ et bleu : $0,500 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 7,2$. Expériences : points, simulations : courbes (vert : simulation pour un contrôle cinétique par l'étape de dimérisation uniquement).

La valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente k_S^{app} croît avec la concentration en tampon (tableau 3).

[Phosphate] (mol L^{-1})	0,025	0,050	0,250	0,500
k_S^{app} (cm s^{-1})	0,096	0,195	0,294	0,600

Tableau 3 : Valeurs de k_S^{app} pour diverses concentrations en tampon phosphate.

b. Interprétation des résultats expérimentaux

Afin d'interpréter les résultats, il est nécessaire de considérer les divers mécanismes envisageables pour l'oxydation du phénol (séquentiels EPT et PET, et concerté CPET) mais également les différents accepteurs de proton, à savoir la base du tampon, les ions hydroxyde et l'eau. Les différents mécanismes envisageables sont représentés sur la figure 44. On suppose qu'un seul couple tampon est présent en solution, noté HZ^+ / Z , ce qui est bien le cas dans les conditions expérimentales choisies.

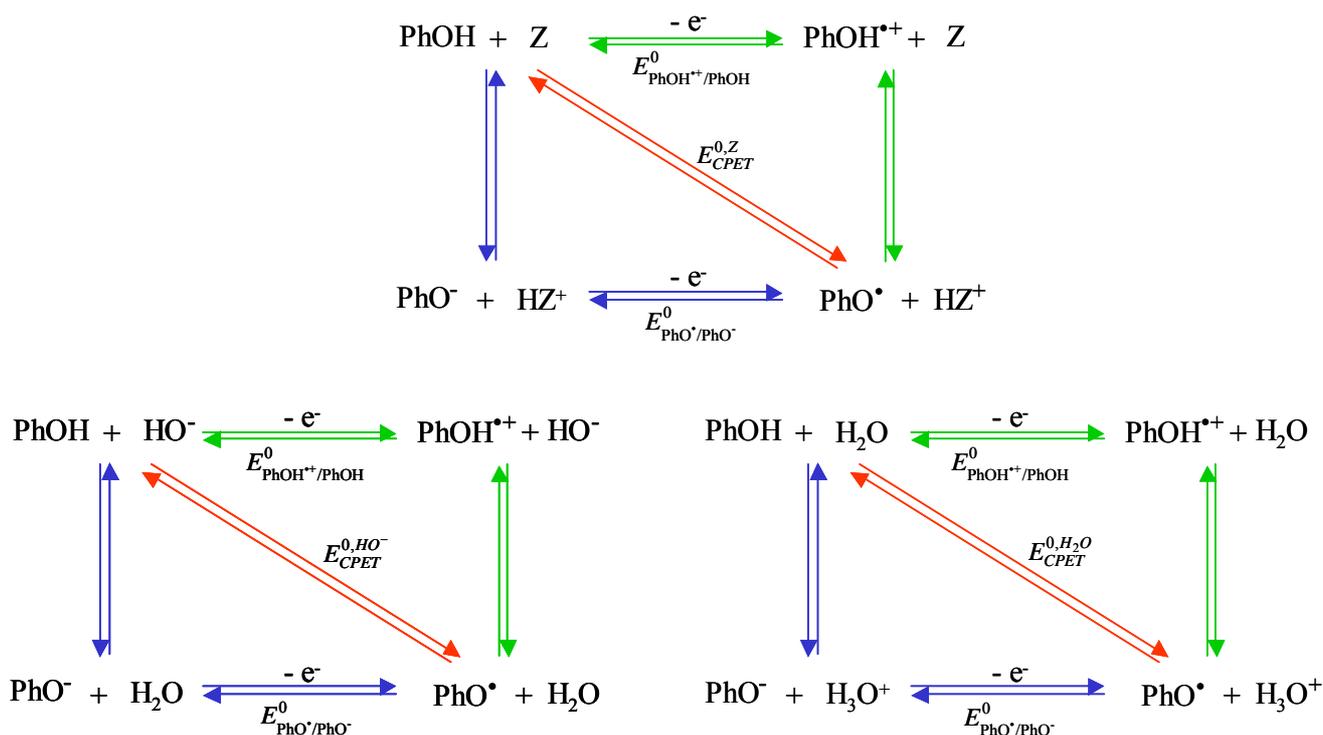


Figure 44 : Schéma réactionnel pour l'oxydation du phénol en milieu tamponné, le proton étant capté par la base du tampon, les ions hydroxyde ou l'eau. Vert : mécanismes EPT, bleu : mécanismes PET et rouge : mécanismes CPET.

Les réactions acido-basiques sont supposées à l'équilibre. L'activité des différentes espèces (à part l'eau qui est le solvant) est assimilée à leur concentration, ce qui permet d'introduire les constantes d'équilibre de la façon suivante :

$$K_{\text{PhOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]C_S}, \quad K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhO}^\bullet]}{[\text{PhOH}^{\bullet+}]C_S}, \quad K_Z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][Z]}{[\text{HZ}^+]C_S},$$

où C_S est la concentration standard égale à 1 mol L^{-1} .

Le potentiel de l'électrode à l'équilibre peut s'exprimer à partir des potentiels standard associés à chacun des mécanismes possibles d'après la loi de Nernst (voir annexe IV) :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet]}{[\text{PhO}^-]} \right) = E_{\text{PhOH}^{\bullet+}/\text{PhOH}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhOH}^{\bullet+}]}{[\text{PhOH}]} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,Z} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+]}{[\text{PhOH}][Z]} \right) = E_{\text{CPET}}^{0,\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PhOH}]C_S} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,\text{HO}^-} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet]C_S}{[\text{PhOH}][\text{HO}^-]} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

On peut alors définir le potentiel standard apparent E_{app}^0 selon l'expression :

$$E = E_{app}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{\sum [\text{Ox}]}{\sum [\text{Red}]} \right) \quad (35)$$

où $\sum [\text{Ox}]$ et $\sum [\text{Red}]$ correspondent respectivement à la somme des concentrations des espèces oxydées et réduites du phénol.

On obtient ainsi (voir annexe IV) :

$$\begin{aligned} E_{app}^0 &= E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_{\text{PhOH}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\ &= E_{\text{PhOH}^{\bullet+}/\text{PhOH}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,Z} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_Z \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,H_2O} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,HO^-} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_e \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

où K_e est la constante d'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{C_S^2}$$

Le courant total correspond à la somme des courants associés à chacun des mécanismes, courants que l'on peut exprimer selon une loi de type Butler-Volmer (le transfert électronique

étant cinétiquement déterminant). Le coefficient de transfert α est supposé être le même dans tous les cas. On obtient finalement (annexe IV) :

$$\frac{i}{FS} = k_S^{app} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{app}^0)\right] \left(\sum[\text{Red}] - \sum[\text{Ox}] \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{app}^0)\right] \right) \quad (37)$$

avec :

$$k_S^{app} = \frac{k_S^{PET}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}} C_S}\right)^{1-\alpha}} + \frac{k_S^{EPT}}{\left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}} \\ + \frac{k_S^{CPET-Z} \left(\frac{[\text{HZ}^+]}{C_S}\right)^\alpha \left(\frac{[\text{Z}]}{C_S}\right)^{1-\alpha}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}} + \frac{k_S^{CPET-H_2O} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S}\right)^\alpha + k_S^{CPET-HO^-} \left(\frac{[\text{HO}^-]}{C_S}\right)^{1-\alpha}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}}$$

Cette constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente k_S^{app} fait intervenir les constantes de vitesse standard électroniques hétérogènes k_S^{PET} , k_S^{EPT} , k_S^{CPET-Z} , $k_S^{CPET-H_2O}$ et $k_S^{CPET-HO^-}$ associées à chacun des mécanismes (respectivement séquentiels PET et EPT et concertés avec les différents accepteurs de proton envisagés) pondérées du poids relatif de chacun de ces mécanismes, qui résulte des valeurs des constantes d'équilibre K_{PhOH} et $K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}$ et du pH auquel a lieu l'expérience.

Le coefficient de transfert α est pris égal à 0,5 et les expériences étant faites à un pH égal au pK_a du couple du tampon, $[\text{HZ}^+] = [\text{Z}]$, il vient alors :

$$k_S^{app} = \frac{k_S^{PET}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}} C_S}\right)^{0,5}} + \frac{k_S^{EPT}}{\left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{0,5}} \\ + \frac{k_S^{CPET-H_2O} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S}\right)^{0,5} + k_S^{CPET-HO^-} \left(\frac{[\text{HO}^-]}{C_S}\right)^{0,5}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{0,5}} + \frac{k_S^{CPET-Z} \frac{[\text{Z}]}{C_S}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{0,5}} \quad (38)$$

Ainsi, à un pH donné, avec une concentration en tampon suffisante :

$$k_S^{app} = k_S^{indép Z,app} + k_S^{CPET-Z,app} \frac{[Z]}{C_S} \quad (39)$$

avec

$$k_S^{indép Z,app} = \frac{k_S^{PET}}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{PhOH^{*+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{PhOH} C_S}\right)^{0,5}} + \frac{k_S^{EPT}}{\left(1 + \frac{K_{PhOH^{*+}} C_S}{[H_3O^+]}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{PhOH} C_S}{[H_3O^+]}\right)^{0,5}} + \frac{k_S^{CPET-H_2O} \left(\frac{[H_3O^+]}{C_S}\right)^{0,5} + k_S^{CPET-HO^-} \left(\frac{[HO^-]}{C_S}\right)^{0,5}}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{PhOH^{*+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{PhOH} C_S}{[H_3O^+]}\right)^{0,5}} \quad (40)$$

et

$$k_S^{CPET-Z,app} = \frac{k_S^{CPET-Z}}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{PhOH^{*+}} C_S}\right)^{0,5} \left(1 + \frac{K_{PhOH} C_S}{[H_3O^+]}\right)^{0,5}} \quad (41)$$

On cherche maintenant à appliquer cette relation aux données expérimentales obtenues précédemment.

Rappelons que les voltamogrammes ont été enregistrés en milieu tamponné phosphate à $pH = 7,2$ (pK_a du couple $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$).

A partir des expériences réalisées en milieu non-tamponné (chapitre II), on sait que $k_S^{CPET-H_2O} = 25 \text{ cm s}^{-1}$. Pour des raisons de commodité, on choisit la même valeur pour $k_S^{CPET-HO^-}$. D'autre part, d'après les expériences réalisées en milieu tamponné sur le phénate à $pH = 12$ (voir chapitre I), on sait que k_S^{PET} vaut 1 cm s^{-1} et on suppose que k_S^{EPT} a la même valeur. Sachant que $K_{PhOH} = 10^{-10}$ et $K_{PhOH^{*+}} = 10^2$, on peut alors tracer la constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente $k_S^{indép Z,app}$ qui ne tient compte que du transfert du proton vers un ion hydroxyde ou dans l'eau mais en considérant que le milieu est tamponné, en fonction du pH (figure 45).

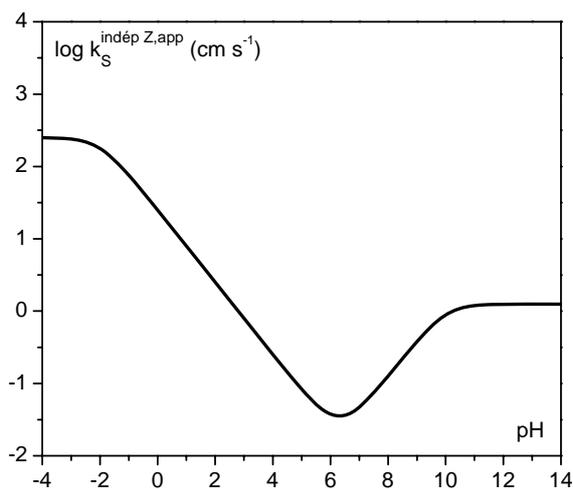


Figure 45 : Variation de la constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente $k_S^{\text{indép } Z, \text{app}}$ en fonction du pH .

On en déduit qu'à $pH = 7,2$, $k_S^{\text{indép } Z, \text{app}}$ vaut $0,056 \text{ cm s}^{-1}$. On peut alors déterminer la valeur de $k_S^{\text{CPET-Z, app}}$ à partir des valeurs expérimentales de k_S^{app} (tableau 3, page 79) en fonction de la concentration en base du tampon grâce à l'équation $k_S^{\text{app}} = k_S^{\text{indép } Z, \text{app}} + k_S^{\text{CPET-Z, app}} [Z] / C_S$ (figure 46). On en conclut que $k_S^{\text{CPET-Z, app}}$ vaut 1 cm s^{-1} et donc $k_S^{\text{CPET, Z}}$ également d'après l'équation 41 et compte tenu des valeurs des constantes d'équilibre K_{PhOH} et $K_{\text{PhOH}^{*+}}$ et du pH (le dénominateur de l'équation 41 étant environ égal à 1 dans ces conditions).

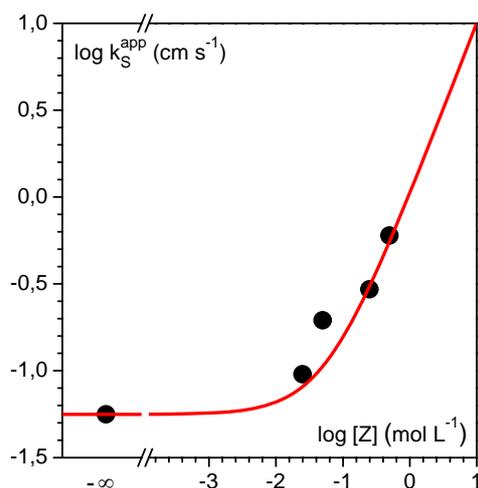


Figure 46 : Variation de la constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente en fonction de la concentration en tampon phosphate, $pH = 7,2$. Expériences : points noirs, simulation : courbe rouge.

c. Effet isotopique cinétique

Afin de confirmer que le mécanisme associé à la présence de tampon (responsable de l'augmentation de la constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente k_S^{app} avec la concentration en base du tampon) est bien concerté, des expériences ont été faites en milieu deutéré au pD correspondant au pK_a du couple $D_2PO_4^- / DPO_4^{2-}$ égal à 7,78.¹¹³ La concentration en base du tampon est prise égale à 0,25 mol L⁻¹. La figure 47 représente les variations du potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

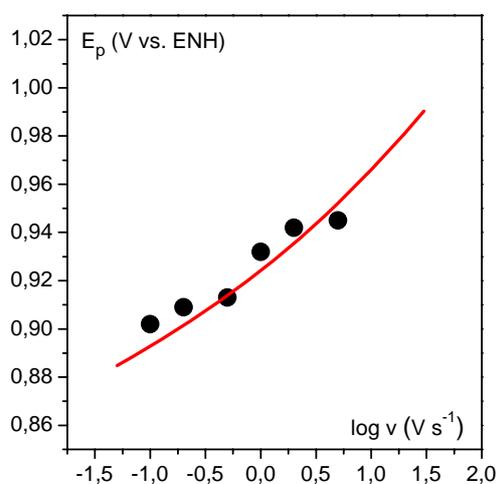


Figure 47 : Analyse des voltammogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) en milieu deutéré tamponné phosphate ($0,250 \text{ mol L}^{-1}$), $pD = 7,8$. Variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage. Expériences : points noirs, simulation : courbe rouge.

En prenant $K_{\text{PhOD}} = 10^{-10,7}$, $E_{\text{CPET}}^0(D_2O) = 0,954 \text{ V vs. ENH}$, $D_{\text{PhOD}} = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{dim}}^{D_2O} = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la constante $k_S^{app,D} = k_S^{indép Z,app,D} + k_S^{CPET-Z,app,D} [Z]/C_S$ est estimée à $0,15 \text{ cm s}^{-1}$. D'après les expériences menées en milieu deutéré non-tamponné, on sait que $k_S^{CPET-D_2O}$ vaut 10 cm s^{-1} ce qui conduit à $k_S^{indép Z,app,D} = 0,044 \text{ cm s}^{-1}$. Ainsi, on en déduit que $k_S^{CPET-Z,app,D}$, constante de vitesse standard électronique hétérogène apparente associée au mécanisme pour lequel le proton libéré est capté par la base du tampon, vaut $0,42 \text{ cm s}^{-1}$ ce qui correspond à un effet isotopique de 2,4 (en calculant le rapport avec $k_S^{CPET-Z,app}$ déterminé précédemment), en accord avec un mécanisme concerté.

d. Discussion

Nous venons donc de voir que la constante de vitesse standard électronique hétérogène correspondant au mécanisme concerté en milieu tamponné par le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ avec le proton capté par la base du tampon était égale à environ 1 cm s^{-1} , ce qui est bien inférieur à ce qui a été observé lorsque le proton est directement libéré dans l'eau (25 cm s^{-1}). Sachant que cette constante de vitesse est reliée à l'énergie de réorganisation λ par l'équation :

$$k_s = Z^{\text{hét}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT}\right) \quad (42)$$

on peut chercher à estimer la différence d'énergie de réorganisation pour ces deux mécanismes. Dans ce but, il est nécessaire de connaître la valeur du facteur pré-exponentiel dans chacun des deux cas. Dans le cas où le proton est libéré dans l'eau, la réaction d'oxydation peut être considérée comme bimoléculaire du fait que l'un des réactifs est l'eau, c'est-à-dire le solvant. Cependant la réaction retour est termoléculaire, faisant intervenir le proton comme réactif. Par application du principe de réversibilité microscopique qui découle de la réversibilité des équations de la mécanique par rapport au temps, on peut se ramener à un facteur pré-exponentiel termoléculaire. L'intensité du courant est donnée par l'équation :

$$\frac{i}{FS} = k_{Ox}^{\text{H}_2\text{O}} [\text{PhOH}] - k_{Red}^{\text{H}_2\text{O}} [\text{PhO}^\bullet] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (43)$$

où $k_{Ox}^{\text{H}_2\text{O}}$ et $k_{Red}^{\text{H}_2\text{O}}$ correspondent respectivement aux constantes de vitesse associées à la réaction d'oxydation (sens aller) et de réduction (sens retour).

Sachant que d'après la loi de Nernst, on a :

$$E = E_{CPET}^{0, \text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PhOH}] C_S a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (44)$$

où $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est l'activité de H_2O , égale à 1 (activité d'un solvant),

on en déduit :

$$\frac{i}{FS} = k_{Red}^{\text{H}_2\text{O}} \left\{ \left(C_S a_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(\frac{F}{RT} (E - E_{CPET}^{0, \text{H}_2\text{O}})\right) \right) [\text{PhOH}] - [\text{PhO}^\bullet] [\text{H}_3\text{O}^+] \right\} \quad (45)$$

La constante de vitesse $k_{Red}^{\text{H}_2\text{O}}$ qui est associée à une réaction termoléculaire peut être formulée d'après la théorie de l'état de transition¹¹⁴ généralisée par le Professeur Marcus.^{45, 115} Le problème est traité de façon semi-classique, c'est-à-dire en divisant le système en deux sous-

systèmes, un sous-système dit lent, conduisant à l'état de transition (les fluctuations du solvant sont par exemple traitées par un oscillateur harmonique classique) et un sous-système rapide (électron et proton) dont la probabilité de transfert dans l'état de transition est donnée par un facteur χ calculé par exemple par un modèle de type Landau-Zener. On obtient alors :

$$k_{Red}^{H_2O} = v^\ddagger \chi A \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (46)$$

où v^\ddagger est la vitesse moyenne de passage des complexes activés au dessus de la barrière dans la direction de la coordonnée de réaction définie par :

$$v^\ddagger = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}} \quad (47)$$

avec $m_{H_2O}^* = \frac{m_{PhO^\bullet} \cdot m_{H_3O^+}}{m_{PhO^\bullet} + m_{H_3O^+}}$,

et A est une variable rendant compte des fluctuations moyennes de distance par rapport à l'électrode, des fluctuations moyennes de la coordonnée de réaction orthogonale à la surface définissant l'état de transition, et de l'intégration faite sur tous les états électroniques de l'électrode selon une distribution de type Fermi-Dirac.

Après linéarisation de $\exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$:

$$k_{Red}^{H_2O} = Z_{ter}^{H_2O} \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-H_2O}}{4RT}\right) \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right) \quad (48)$$

avec :

$$Z_{ter}^{H_2O} = v^\ddagger \chi A \quad (49)$$

L'intensité du courant s'exprime alors selon :

$$\frac{i}{FS} = Z_{ter}^{H_2O} \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-H_2O}}{4RT}\right) \exp\left(\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right) \left\{ [PhOH] C_S a_{H_2O} - [PhO^\bullet] [H_3O^+] \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right) \right\} \quad (50)$$

Il est possible de définir une constante de vitesse hétérogène pseudo-bimoléculaire $k_S^{CPET-H_2O,bi}$ avec :

$$\frac{i}{FS} = k_S^{CPET-H_2O,bi} \exp\left(\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right) \left\{ [PhOH] - [PhO^\bullet] \frac{[H_3O^+]}{C_S} \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right) \right\} \quad (51)$$

et :

$$k_S^{CPET-H_2O,bi} = Z_{ter}^{H_2O} C_S \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-H_2O}}{4RT}\right) \quad (52)$$

C'est bien cette constante de vitesse qui a été déterminée au chapitre II et qui est égale à 25 cm s⁻¹.

Le même raisonnement peut également être appliqué au cas où le proton libéré lors de l'oxydation du phénol est capté par la base du tampon. L'intensité du courant est donnée par l'équation :

$$\frac{i}{FS} = k_{Ox}^Z [\text{PhOH}][Z] - k_{Red}^Z [\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+] \quad (53)$$

soit :

$$\frac{i}{FS} = k_{Ox}^Z \left\{ [\text{PhOH}][Z] - [\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+] \exp\left(-\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \right\} \quad (54)$$

On peut exprimer k_{Ox}^Z de la même façon que dans le cas précédent :

$$k_{Ox}^Z = \left(\frac{kT}{2\pi m_Z^*}\right)^{1/2} \chi' A' \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (55)$$

avec $m_Z^* = \frac{m_{\text{PhOH}} m_Z}{m_{\text{PhOH}} + m_Z}$

soit, après linéarisation de $\exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$:

$$k_{Red}^Z = Z_{ter}^Z \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-Z}}{4RT}\right) \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \quad (56)$$

avec :

$$Z_{ter}^Z = \left(\frac{kT}{2\pi m_Z^*}\right)^{1/2} \chi' A' \quad (57)$$

L'intensité du courant s'exprime alors selon :

$$\frac{i}{FS} = Z_{ter}^Z \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-Z}}{4RT}\right) \exp\left(\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \left\{ [\text{PhOH}][Z] - [\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+] \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \right\} \quad (58)$$

Il est possible de définir une constante de vitesse hétérogène pseudo-bimoléculaire $k_S^{CPET-Z,bi}$ (pour $[Z] = [HZ^+]$) telle que :

$$\frac{i}{FS} = k_S^{CPET-Z,bi} \exp\left(\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \left\{ [PhOH] - [PhO^\bullet] \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,Z})\right) \right\} \quad (59)$$

et :

$$k_S^{CPET-Z,bi} = Z_{ter}^Z [Z] \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-Z}}{4RT}\right) \quad (60)$$

C'est la valeur de cette constante de vitesse qui a été déterminée au début du chapitre III, égale à 1 cm s^{-1} , pour une concentration en base du tampon égale à 1 mol L^{-1} .

On peut maintenant déterminer la différence des énergies de réorganisation à partir du rapport des valeurs des constantes de vitesse pseudo-bimoléculaires déterminées expérimentalement :

$$\frac{k_S^{CPET-H_2O,bi}}{k_S^{CPET-Z,bi}} = \frac{Z_{ter}^{H_2O} C_S}{Z_{ter}^Z [Z]} \exp\left(-\frac{\lambda^{CPET-H_2O} - \lambda^{CPET-Z}}{4RT}\right) \quad (61)$$

On supposera, en première approximation, que tous les termes autres que m^* sont égaux dans Z_{ter} , et ainsi, le rapport $\frac{Z_{ter}^{H_2O} C_S}{Z_{ter}^Z [Z]}$ est égal à $\sqrt{\frac{m_Z^*}{m_{H_2O}^*}} = 0,97$ ($C_S = [Z] = 1 \text{ mol L}^{-1}$) en

supposant que le proton dans l'eau est assimilable au complexe $H_{13}O_6^+$.¹¹² La différence des énergies de réorganisation $\lambda^{CPET-Z} - \lambda^{CPET-H_2O}$ vaut environ 0,3 eV. Ceci suggère bien un effet spécifique de l'eau. Avant d'essayer de l'expliquer, ces résultats doivent être confirmés par une méthode d'oxydation homogène du phénol.

2. Transfert électronique photoinduit

a. Observations expérimentales

Nous avons choisi d'étudier l'oxydation du phénol par voie homogène grâce à la méthode photochimique déjà présentée au chapitre II. L'accepteur d'électron est à nouveau le complexe de ruthénium $Ru(bpy)_3^{3+}$, généré photochimiquement à partir du $Ru(bpy)_3^{2+}$. Les expériences sont réalisées en milieu aqueux tamponné à $pH = 7,2$ (pK_a du couple $H_2PO_4^- /$

HPO₄²⁻) et à concentration variable en tampon. Le mécanisme est rappelé sur la figure 48. Le proton libéré peut être capté par la base du tampon, un ion hydroxyde ou l'eau.

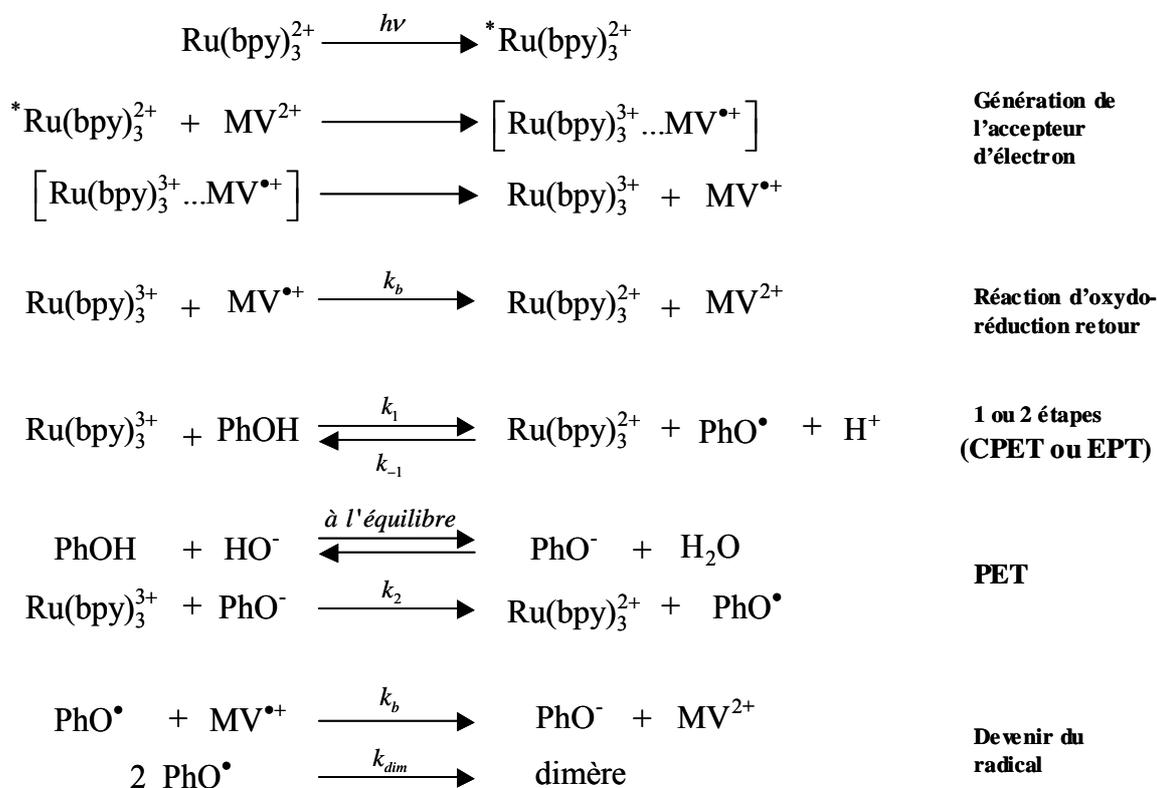


Figure 48 : Mécanisme d'oxydation du phénol par transfert d'électron photoinduit.

Il a tout d'abord été vérifié que le phosphate ne réagit pas avec le complexe Ru(bpy)₃³⁺ ou le méthylviologène en l'absence de phénol. On remarque en effet que les traces cinétiques correspondant à la réapparition du complexe Ru(bpy)₃²⁺ (à 450 nm) et à la disparition du méthylviologène (à 605 nm) ne sont pas perturbées par la présence de tampon phosphate comme le montre la figure 49.

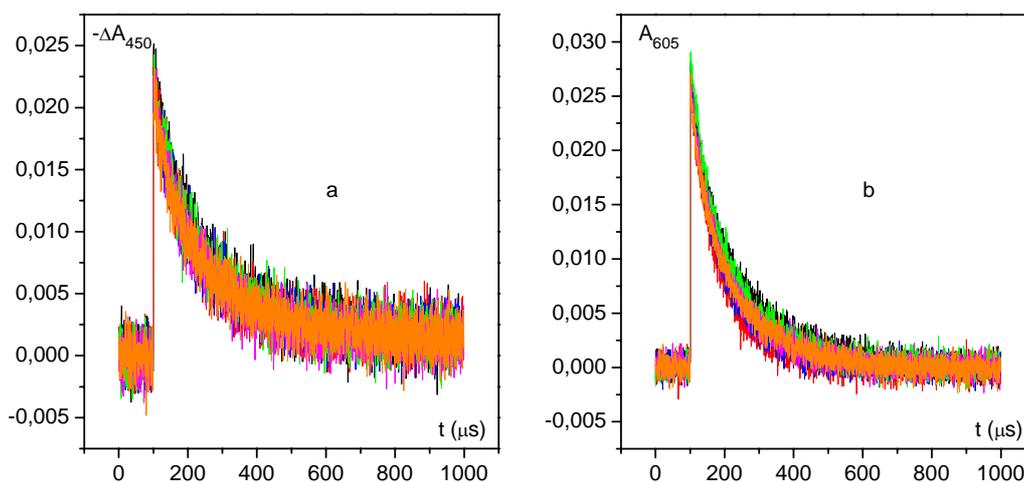


Figure 49 : Traces cinétiques en l'absence de phénol à diverses concentrations en tampon enregistrées à 450 (a) et 605 nm (b) (noir : 10^{-6} mol L $^{-1}$, rouge : 10^{-5} mol L $^{-1}$, bleu : 10^{-4} mol L $^{-1}$, vert : 10^{-3} mol L $^{-1}$, rose : 10^{-2} mol L $^{-1}$ et orange : 10^{-1} mol L $^{-1}$).

A partir de ces traces cinétiques, la valeur de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron retour k_b qui régénère $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est déterminée. Elle ne dépend pas de la concentration en tampon et sa valeur est proche de celle déterminée en l'absence de tampon au chapitre II.

On étudie alors le même système en présence de phénol. Les traces cinétiques à 450 et 605 nm sont enregistrées à $pH = 7,2$ (pK_a du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$) et pour des concentrations en tampon comprises entre 10^{-6} et 1 mol L $^{-1}$. La concentration en $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ en fonction du temps est donnée par l'équation suivante (annexe II) :

$$\left[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} \right] = \frac{\left[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} \right]_{t=0}}{1 + k_b \left[\text{MV}^{\bullet+} \right]_{t=0}} \exp(-k_+ [\text{PhOH}]_{\text{total}} \times t) \quad (62)$$

$$\text{avec : } k_+ = \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_{\text{total}}} k_1 + \frac{[\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]_{\text{total}}} k_2 = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} k_1 + \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} k_2 \quad (63)$$

Le phénol est introduit en large excès de façon à avoir une constante de vitesse du pseudo premier ordre pour la réaction d'oxydation. Cette hypothèse est vérifiée pour une concentration en tampon phosphate égale à $0,1$ mol L $^{-1}$ en traçant la constante de vitesse en fonction de la concentration en phénol. On observe bien une variation linéaire (figure 50).

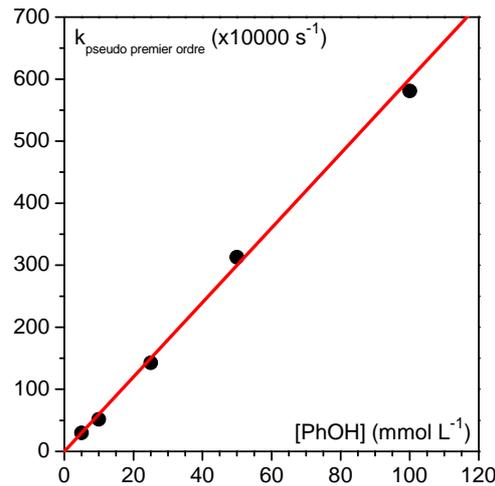


Figure 50 : Variation de la constante de vitesse de la réaction d'oxydation du phénol $k_+ [\text{PhOH}]_{total}$ en fonction de la concentration en phénol en milieu tamponné ($[\text{tampon}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 7,2$.

En ajustant les données expérimentales à l'équation (62), on détermine la valeur de la constante k_+ en fonction de la concentration en tampon. Comme c'est la base du tampon qui est susceptible de capter le proton, les variations de k_+ ont été représentées en fonction de la concentration en base du tampon (figure 51). On remarque que pour des concentrations inférieures $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, k_+ a une valeur quasi constante, correspondant à celle observée en l'absence de tampon. Puis elle augmente lorsque la concentration en tampon augmente.

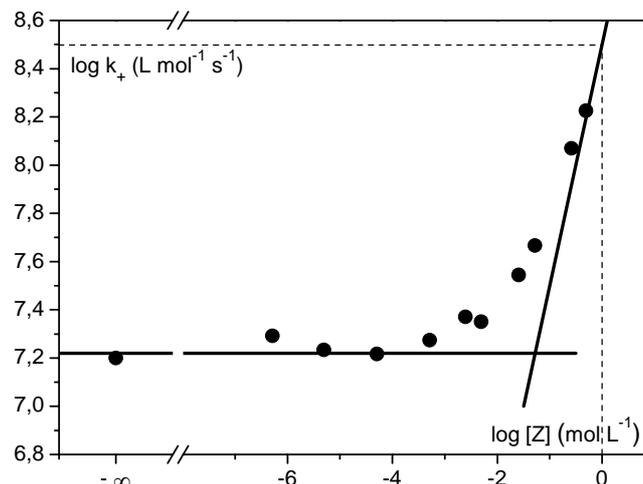


Figure 51 : Variation de la constante de vitesse k_+ en fonction de la concentration en base du tampon.

b. Interprétations

Le tampon ne semble donc pas avoir une réelle influence à de faibles concentrations. Le mécanisme suivi est alors le même que celui observé en l'absence de tampon, à savoir un mélange de mécanisme concerté (CPET) où le proton est directement libéré dans l'eau et de mécanisme PET – HO⁻ pour lequel le proton est dans un premier temps capté par les ions hydroxyde avant que le transfert d'électron n'ait lieu. Les transferts de proton étant à l'équilibre, l'ajout de base n'influence en aucune manière le mécanisme séquentiel PET (voir calculs faits dans la partie précédente pour le cas d'une oxydation hétérogène). L'augmentation de la constante de vitesse k_+ lorsque la concentration en base du tampon augmente suffisamment ($[Z] > 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ne peut s'expliquer que par un mécanisme concerté CPET, le proton étant capté par la base du tampon, mécanisme que l'on notera par la suite CPET – Z. Ayant déjà caractérisé ce qui se passe en l'absence de tampon, il va donc être possible de décrire ce nouveau mécanisme, déjà mis en évidence par les expériences d'électrochimie directe.

A forte concentration en base du tampon, on peut définir une loi de vitesse du pseudo-deuxième ordre ne faisant intervenir que les concentrations en phénol et en complexe Ru(bpy)₃³⁺ et la constante de vitesse k_+ définie précédemment :

$$v = k_{ter} [B^-] [\text{PhOH}] [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] = k_+ [\text{PhOH}] [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] \quad (64)$$

La constante de vitesse k_{ter} s'exprime sous la forme :

$$k_{ter} = Z^{ter} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (65)$$

$$\text{avec } \Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F \left(E_{CPET}^{0,Z} - E_{\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}}^0\right)}{\lambda}\right)^2 \quad (66)$$

Le potentiel standard $E_{CPET}^{0,Z}$ est égal à 0,97 V vs. ENH, valeur du potentiel standard apparent à $pH = 7,2$ (voir diagramme de Pourbaix, chapitre I) et le potentiel standard $E_{\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}}^0$ du couple Ru(bpy)₃³⁺ / Ru(bpy)₃²⁺ vaut 1,27 V vs. ENH. λ correspond à l'énergie de réorganisation.

Comme $k_+ = k_{ter} [Z]$, on a :

$$\log k_+ = \log(Z^{ter}) - \frac{\lambda}{4RT \ln 10} \left(1 + \frac{F(E_{CPET}^{0,Z} - E_{Ru(bpy)_3^+ / Ru(bpy)_3^{2+}}^0)}{\lambda} \right)^2 + \log([Z]) \quad (67)$$

Cette équation est compatible avec les données expérimentales (figure 51). En effet, quand la concentration en tampon devient suffisamment importante, il est possible d'ajuster les points expérimentaux avec une droite de pente égale à l'unité. L'ordonnée à l'origine permet d'avoir accès à la valeur de la constante de vitesse de la réaction CPET – Z qui est évaluée à $\log k_+ = 8,5$ (figure 51). On peut alors comparer cette valeur à celle trouvée pour le mécanisme CPET – H₂O. D'après la figure 39 (chapitre II, page 68), à la même force motrice (0,30 eV), le logarithme de la constante de vitesse associée au mécanisme concerté lorsque le proton est libéré dans l'eau est égal à 9,2. La réaction est donc bien plus rapide lorsque le proton est libéré dans l'eau, comme cela a déjà été observé en électrochimie. Pour aller plus loin, on peut supposer, en première approximation que le facteur pré-exponentiel Z^{ter} pour ce mécanisme est égal à celui déterminé lorsque le proton est libéré dans l'eau, à savoir $2 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (chapitre II) ; dans le cas où le proton est libéré dans l'eau, on considère la réaction retour de façon à avoir une réaction termoléculaire (en effet, pour le sens aller, l'un des réactif est le solvant) et ceci est alors directement comparable au cas où le proton est capté par la base du tampon comme cela a été fait dans le cas de la réaction d'oxydation du phénol par voie hétérogène. Enfin on estime que seules les masses réduites diffèrent et que le rapport pour les deux accepteurs de proton est environ égal à 1. Finalement, l'énergie de réorganisation correspondant au mécanisme CPET – Z est estimée à 0,7 eV.

c. Comparaison aux résultats antérieurement obtenus par catalyse rédox

Le groupe des Professeurs Meyer et Thorp a étudié l'oxydation de la tyrosine en milieu aqueux par catalyse électrochimique, avec divers catalyseurs et à différentes concentrations en tampon phosphate. Le mécanisme suivant a été proposé : après association de la tyrosine avec la forme basique du tampon (constante d'équilibre K_A), le complexe formé réagit selon deux mécanismes en compétition. Il peut y avoir transfert concerté d'électron et de proton (mécanisme CPET, constante de vitesse k_{red}) après pré-association avec l'accepteur d'électron (constante d'association K_A'), ou bien deux étapes successives avec un transfert de

proton suivi du transfert d'électron (mécanisme PET). Le mécanisme global est résumé sur la figure 52.

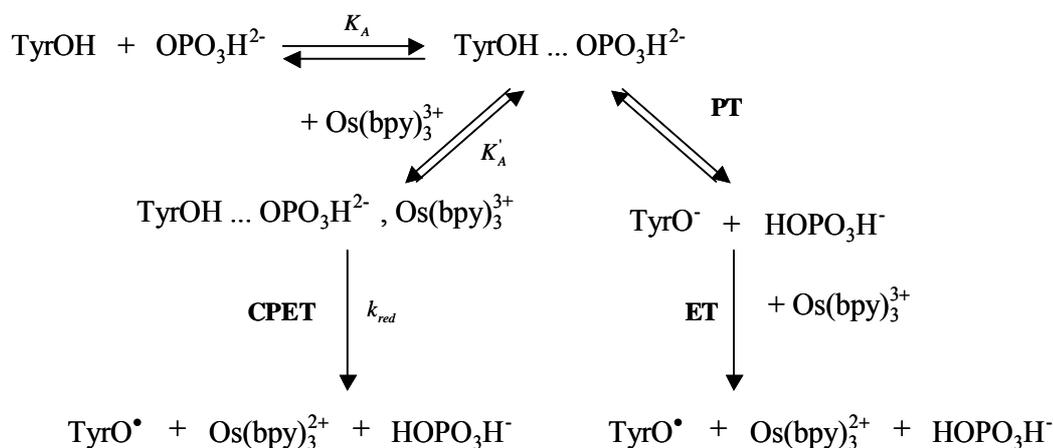


Figure 52 : Mécanisme réactionnel proposé par Meyer et Thorp pour la réaction d'oxydation de la tyrosine par catalyse rédox.^{59,60}

Les valeurs numériques des différentes grandeurs thermodynamiques et cinétiques ainsi définies ne sont données que dans le cas d'un seul accepteur d'électron, à savoir le complexe Os(bpy)_3^{3+} . La constante de vitesse de la réaction d'oxydation selon le mécanisme concerté déterminée précédemment par la méthode photoinduite est ici comparable au produit $K_A K'_A k_{red}$ qui est égal à $8,78 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Le potentiel standard $E^0_{\text{Os(bpy)}_3^{3+} / \text{Os(bpy)}_3^{2+}}$ du couple $\text{Os(bpy)}_3^{3+} / \text{Os(bpy)}_3^{2+}$ étant égal à 0,85 V vs. ENH, on en déduit la valeur de l'énergie de réorganisation pour ce mécanisme concerté d'après la formule :

$$\log k_{ter} = \log(Z^{ter}) - \frac{\lambda}{4RT \ln 10} - \frac{F}{2RT \ln 10} (E^0_{\text{CPET-B}^-} - E^0_{\text{Os(bpy)}_3^{3+} / \text{Os(bpy)}_3^{2+}}) \quad (68)$$

Avec $Z^{ter} = 2 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, il vient $\lambda = 0,5 \text{ eV}$.

Cette valeur est plus faible que celle déterminée par nos soins. Cependant, on peut s'interroger sur la validité des résultats de catalyse rédox car la méthode utilisée pour déterminer les différentes constantes n'a pas été clairement décrite et les résultats donnés sont différents dans les deux publications qui traitent du sujet.^{59,60}

Une autre étude a également été menée en faisant varier la force motrice de la réaction d'oxydation de la tyrosine, en changeant l'accepteur de proton.⁶⁰ Cette idée bien que séduisante est à traiter avec le plus grand soin. En effet, lorsque l'accepteur de proton varie, la force motrice n'est pas le seul paramètre modifié. Entre l'eau et la base du tampon phosphate

HPO_4^{2-} , nous avons en effet montré que l'énergie de réorganisation variait également. Variation qu'il faut prendre en compte pour l'interprétation des résultats obtenus avec divers types d'accepteurs de proton, or ceci n'a pas été fait lors de l'analyse de l'oxydation de la tyrosine avec comme accepteurs de proton l'acétate, le succinate, l'histidine et le phosphate.⁶⁰

d. Conclusion

L'énergie de réorganisation correspondant au mécanisme concerté en milieu tamponné par le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ (proton capté par la base du tampon) est donc égal à environ 0,7 eV, valeur supérieure à celle obtenue en milieu non-tamponné lorsque le mécanisme est également concerté, le proton étant directement libéré dans l'eau (0,4 eV). Ceci suggère bien un effet spécifique de l'eau en tant qu'accepteur de proton.

3. Conclusions

Nous venons donc de mettre en évidence les grandeurs de réactivité intrinsèques du mécanisme d'oxydation concerté du phénol lorsque le proton est capté par une base du tampon et ce *via* deux méthodes différentes, une hétérogène et l'autre homogène. Il est à noter que ces grandeurs sont nettement différentes de celles déterminées dans le cas du mécanisme d'oxydation concerté du phénol en milieu non-tamponné, pour lequel le proton est directement libéré dans l'eau comme cela a été étudié au chapitre II. En effet, la constante de vitesse standard électronique hétérogène déterminée par électrochimie directe est ici beaucoup plus faible (1 cm s^{-1} contre 25 cm s^{-1} en milieu non-tamponné) et l'énergie de réorganisation déterminée par oxydation homogène grâce à un transfert électronique photoinduit est largement supérieure (0,7 eV contre 0,4 eV en milieu non-tamponné). Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont cohérents puisque par oxydation hétérogène, la différence d'énergie de réorganisation entre les deux mécanismes a été estimée à 0,3 eV, ce qui est bien observé par la méthode d'oxydation homogène. Tout ceci laisse supposer un mécanisme particulier dans l'eau non-tamponnée, dû certainement à une stabilisation spéciale du proton dans l'eau, ce qui sera étudié dans le prochain paragraphe.

II. Interprétation des résultats obtenus en milieu non-tamponné

1. Modèle électrostatique

Comme cela a été dit précédemment, l'énergie de réorganisation associée à l'oxydation du phénol selon un mécanisme concerté pour lequel le proton est directement libéré dans l'eau est faible par rapport au cas où le proton est capté par une base. Afin de rendre compte de ces observations expérimentales, on peut tout d'abord chercher à appliquer le modèle électrostatique de Hush-Marcus.⁴⁴⁻⁴⁶ Il a été rappelé en introduction que l'énergie de réorganisation était la somme de l'énergie de réorganisation interne et de celle du solvant, elle-même pouvant être séparée en deux contributions : l'une correspondant au transfert électronique et l'autre au transfert du proton. En première approximation, il est possible de négliger la contribution due à l'énergie de réorganisation interne et celle du solvant due au transfert de proton. L'énergie de réorganisation est alors donnée par l'expression :⁵⁶

$$\lambda_0^{CPET} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \frac{1}{2a} \quad (69)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{op} et ϵ_S sont les constantes diélectriques optique et statique du solvant respectivement égale à 2 et 78,8 et a est le rayon de la sphère équivalente portant la charge positive, c'est-à-dire le proton. D'autre part, d'après le modèle de Born,^{116, 117} l'énergie de solvation correspond à :

$$\Delta G_{solv} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \frac{1}{2a} \quad (70)$$

et celle-ci a été estimée à $-11,5$ eV dans le cas du proton.¹¹⁸ On peut ainsi en déduire la valeur de l'énergie de réorganisation λ_0^{CPET} qui est estimée à $5,7$ eV, valeur beaucoup trop élevée par rapport à ce qui est observé expérimentalement. Notons que ce modèle conduit à un rayon du proton de $0,62$ Å, c'est-à-dire à une charge positive très localisée. Le modèle électrostatique ainsi décrit ne convient absolument pas pour rendre compte du mécanisme concerté d'oxydation du phénol dans l'eau, avec l'eau comme base.

2. Modèle plus détaillé

Dans le modèle décrit précédemment, l'eau est considérée comme un continuum diélectrique et sa réorganisation est décrite par des fluctuations correspondant à la polarisation

d'orientation, sur de longues distances. Or ici, l'eau joue également le rôle d'accepteur de proton et ceci a des effets importants à l'échelle locale (réorganisation locale), en faisant intervenir plusieurs molécules d'eau. Un modèle de type continuum n'est donc en fait pas applicable car il n'est valable que si la réorganisation correspond uniquement à de petits déplacements de dipôles distants. Il est donc nécessaire d'inclure au modèle la contribution de « clusters », ce qui consiste à considérer les interactions sur des courtes distances, pour lesquels l'énergie de réorganisation est due à une polarisation des molécules voisines, c'est-à-dire à des vibrations locales.¹¹⁹

La description donnée en introduction pour le mécanisme concerté reste toujours valable. On considère deux états électroniques correspondant respectivement aux réactifs et aux produits, au croisement desquels a lieu le transfert d'électron et de proton. Afin de rendre compte des deux particularités de l'eau, à savoir son caractère d'accepteur de proton et de solvant à proprement parler, on distingue deux sous-systèmes. D'un côté on considère la molécule d'eau qui capte le proton et ses quelques voisines qui seront perturbées par ce transfert, et de l'autre, le reste de l'environnement qui est assimilé à un continuum (description habituelle du solvant).

Pour ce qui est du second sous-système, l'énergie de réorganisation est celle déjà évoquée dans le modèle électrostatique développé au paragraphe précédent :

$$\lambda_0^{CPET} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \frac{1}{2a} \quad (71)$$

a est toujours le rayon de la sphère portant la charge positive mais dans ce cas, il ne s'agit plus du proton mais de la cavité englobant le phénol et les quelques molécules d'eau perturbées lors du transfert du proton correspondant au premier sous-système.

En ce qui concerne le premier sous-système, on assimile le déplacement des molécules d'eau autour de celle qui accepte le proton à celui correspondant à un transfert de proton dans l'eau.¹²⁰ Il se produit une réorientation des molécules induisant un changement du nombre de coordination de la molécule d'eau qui accepte le proton. Initialement, le phénol est lié par liaison hydrogène à une molécule d'eau, celle qui va capter le proton. Celle-ci est également directement liée à trois autres molécules d'eau du fait de l'organisation spatiale de l'eau liquide. Afin qu'elle puisse accepter le proton, elle doit se dé-coordonner de deux des molécules d'eau et ceci se fait de façon concertée.^{68, 121} Il y a ainsi formation d'un adduit de type « Zundel » ($H_5O_2^+$) et c'est à partir de cet adduit que se fera le mécanisme concerté de transfert d'électron et de proton (figure 53). Il est possible que davantage de molécules d'eau

soit impliquées au cours de ce mécanisme car il semble que la forme stable du proton dans l'eau soit une entité du type $H_{13}O_6^+$.¹¹² Puis la charge positive diffusera au sein du solvant selon un mécanisme de type Grotthuss.⁷⁰ Les vibrations mises en jeu dans cette cavité ont des fréquences beaucoup plus élevées que celles correspondant aux vibrations de polarisation des dipôles du continuum et n'interviendront donc pas dans l'énergie de réorganisation du solvant mais uniquement dans le facteur pré-exponentiel.

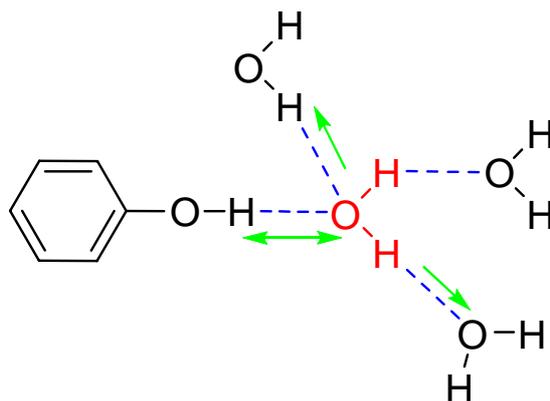


Figure 53 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du phénol selon un processus concerté avec libération du proton dans l'eau.

On peut grossièrement estimer le rayon de la cavité à environ 8 Å, ce qui donne une énergie de réorganisation de 0,4 eV, valeur en accord avec les données expérimentales.

3. Conclusion

Le mécanisme concerté d'oxydation du phénol en milieu non-tamponné nécessite une pré-organisation particulière des molécules d'eau autour du phénol. Contrairement au cas où le proton est capté par une seule molécule de base du tampon, lorsque celui-ci est libéré dans l'eau, plusieurs molécules d'eau sont nécessaires.

III. Etude de l'oxydation du phénol dans des mélanges eau / acétonitrile

1. Introduction

Afin de rendre compte du caractère collectif de l'acceptation du proton par les molécules d'eau, nous avons voulu essayer de déterminer quelle quantité d'eau était nécessaire. Pour cela des expériences ont été réalisées dans des mélanges eau / acétonitrile, en augmentant progressivement la quantité d'eau introduite.

2. Observations expérimentales

La figure 54 représente les voltamogrammes obtenus pour le phénol dans différents mélanges eau / acétonitrile.

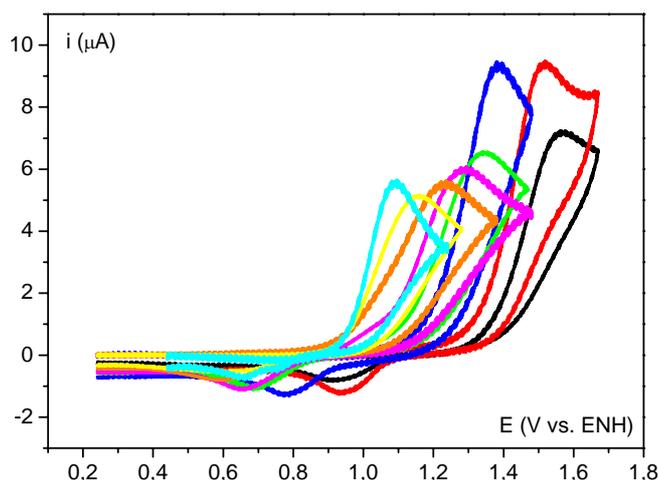


Figure 54 : Voltamogrammes du phénol ($C^0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) dans des mélanges eau / acétonitrile (noir : 100 % acétonitrile, rouge : acétonitrile + 1,5 % eau, bleu : 90 % acétonitrile / 10 % eau, vert : 80 % acétonitrile / 20 % eau, rose : 70 % acétonitrile / 30 % eau, orange : 50 % acétonitrile / 50 % eau, jaune : 30 % acétonitrile / 70 % eau, bleu clair : 100 % eau), LiClO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) à $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Dans l'acétonitrile pur, dans lequel on a cherché à éliminer initialement toute trace d'eau en ajoutant de l'alumine activée, la vague est irréversible, correspondant à l'oxydation du phénol pour conduire au radical phénoxy qui ensuite dimérise. Dès que des traces d'eau sont présentes, cette vague devient biélectronique. On peut en conclure que le radical phénoxy formé à de tels potentiels réagit avec l'eau avant d'être à nouveau oxydé, d'où un échange total de deux électrons. Ceci avait déjà été mis en évidence par le Professeur Evans dans le cas de 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol.⁵⁸ Plus la quantité d'eau augmente, plus la vague se décale

vers les potentiels moins positifs et à partir d'une certaine quantité d'eau, celle-ci devient monoélectronique. On remarque toutefois que de très grandes quantités d'eau sont nécessaires pour voir de tels effets. Il s'agit de mélanges eau / acétonitrile et non pas de quelques équivalents d'eau dans une solution d'acétonitrile.

3. Interprétation

Il a été montré que les mélanges eau / acétonitrile ne sont pas homogènes au niveau microscopique, au contraire certaines régions sont plus riches en eau et d'autres en acétonitrile. Ceci vient du fait que les interactions entre molécules d'eau ou entre molécules d'acétonitrile sont favorables par rapport aux interactions croisées.^{122, 123} Et le phénol est préférentiellement solvato par des molécules d'acétonitrile. Ceci a été mis en évidence expérimentalement par RMN (¹H NOESY),^{124, 125} spectrométrie de masse^{126, 127} et appuyé par des calculs de dynamique moléculaire.¹²⁸ Il y aura donc formation de clusters avec d'un côté le phénol et de l'autre les molécules d'eau. Ceci peut expliquer le fait qu'il faille une proportion d'eau plus importante pour observer quelque chose de comparable à ce qui a été vu dans l'eau pure. Cependant, il est indéniable que pour de tels mélanges il y a une molécule d'eau près de la fonction phénol, qui pourrait capter le proton libéré lors de la réaction d'oxydation. Si une seule molécule d'eau était nécessaire, on devrait donc observer des résultats analogues à ceux obtenus en milieu aqueux dès les premiers ajouts d'eau. Les observations faites ici viennent donc appuyer l'idée selon laquelle plusieurs molécules d'eau pré-organisées sont nécessaires pour capter le proton et ainsi obtenir une forme stable du proton dans l'eau. Finalement, même si tout ceci reste très qualitatif car on ne connaît pas précisément la structure de la couche de solvation du phénol dans des mélanges eau / acétonitrile, les observations sont cohérentes avec le mécanisme réactionnel proposé précédemment, en particulier le caractère collectif de l'acceptation du proton par les molécules d'eau.

CONCLUSION

L'oxydation de dérivés phénoliques en milieu aqueux a été étudiée par diverses méthodes, aussi bien homogènes qu'hétérogènes. Cette réaction correspond au transfert couplé d'un électron et d'un proton. Divers mécanismes sont envisageables. Soit ces transferts correspondent à deux étapes successives, on parle alors de mécanisme séquentiel : si le transfert de proton est suivi du transfert d'électron, le mécanisme est nommé PET pour « Proton Electron Transfer », si c'est le transfert d'électron qui a lieu dans un premier temps, avant le transfert de proton, il est nommé EPT pour « Electron Proton Transfer ». Soit les transferts d'électron et de proton sont concertés, au cours d'une seule et unique étape élémentaire, on parle alors de mécanisme CPET pour « Concerted Proton Electron Transfer ».

Les grandeurs thermodynamiques (potentiels standard et constantes d'acidité) des différentes voies ont pu être déterminées en milieu tamponné Britton-Robinson ce qui a permis de discuter les mécanismes mis en jeu selon les conditions expérimentales. Les études ont été faites en utilisant différentes techniques complémentaires, que ce soit par réaction d'oxydation hétérogène ou homogène. Dans ce dernier cas, trois méthodes ont été mises en œuvre (catalyse rédox, transfert photoinduit et « stopped-flow »), permettant de faire varier le mode de génération de l'accepteur d'électron et le mode de suivi cinétique. Ainsi, il a été démontré qu'en milieu aqueux non-tamponné, deux voies réactionnelles sont en compétition. Pour les pH les plus élevés, le mécanisme suivi est le mécanisme séquentiel PET – HO⁻. Il y a tout d'abord déprotonation du phénol puis oxydation du phénate résultant. A mesure que le pH diminue, ce mécanisme est de moins en moins favorable du fait de l'appauvrissement du milieu en ions hydroxyde et laisse place au mécanisme concerté CPET pour lequel le proton est libéré dans l'eau. L'électrochimie directe permet d'ailleurs de voir sur un même voltamogramme ces deux mécanismes en compétition. Il est à noter que le mécanisme séquentiel EPT n'est jamais compétitif, ceci venant du fait qu'il fait intervenir un radical cation comme intermédiaire réactionnel, très haut en énergie. Ceci a été observé aussi bien pour l'exemple du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol que du phénol. Pour ce dernier, une étude plus quantitative a été possible et la valeur de l'énergie de réorganisation a été estimée à 0,4 eV pour le mécanisme CPET – H₂O, en accord avec la valeur de la constante de vitesse standard électronique hétérogène estimé à 25 cm s⁻¹ dans ce cas. Cette valeur a été comparée au cas d'un mécanisme concerté pour lequel le proton est capté par une base du tampon, on trouve alors une énergie de réorganisation égale à 0,7 eV associée à une constante de vitesse standard électronique hétérogène de 1 cm s⁻¹. Ceci suggère un rôle spécifique de l'eau comme

accepteur de proton pour expliquer ces différences. Nous avons alors fait l'hypothèse que de nombreuses molécules d'eau pré-organisées sont nécessaires pour accepter le proton libéré lors de l'oxydation du phénol, ce qui a été notamment justifié par des études dans des mélanges eau / acétonitrile.

Afin de pouvoir aller plus loin dans la caractérisation du mécanisme de transfert d'électron et de proton concerté, une étude en fonction de la température est nécessaire. Une tentative a été faite en électrochimie directe, malheureusement pour l'instant non-concluante. Des expériences sont actuellement en cours pour un transfert d'électron photoinduit. Le but est d'avoir accès à la valeur du facteur pré-exponentiel et confirmer ou non l'hypothèse faite lors de l'analyse des résultats selon laquelle celle-ci est inchangée, que le proton soit accepté par une base du tampon ou libéré dans l'eau. Une autre possibilité serait de greffer le dérivé phénolique à la surface de l'électrode et tenter alors une étude en fonction de la température par voltamétrie cyclique. Le greffage de dérivés phénoliques à la surface d'électrode d'or est possible par la technique dite des SAM (pour « Self-Assembled Monolayers ») à partir d'alcanethiol modifié.¹²⁹

Finalement, l'eau, à travers ce caractère collectif, semble être un bon accepteur de proton lors de mécanismes concertés électron - proton. On peut également s'interroger quant au rôle de relais des molécules d'eau lorsque le donneur de proton et la base acceptrice sont trop éloignés pour un transfert direct.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Voltamétrie cyclique

1. Présentation de la méthode

Cette méthode consiste à appliquer une rampe de potentiel à une vitesse de balayage v constante sur une électrode fixe de surface constante. Un balayage retour jusqu'au potentiel de départ est ensuite effectué. La réponse du système est enregistrée sous forme de voltammogrammes, c'est-à-dire sous forme de courbes portant l'intensité du courant en fonction du potentiel.

2. Appareillage

Le montage utilisé (figure 55) est un montage à trois électrodes qui comprend :

- une électrode de travail (E.T.)
- une électrode de référence (Réf.) de potentiel fixe connu
- une contre-électrode (C.E.) qui collecte le courant

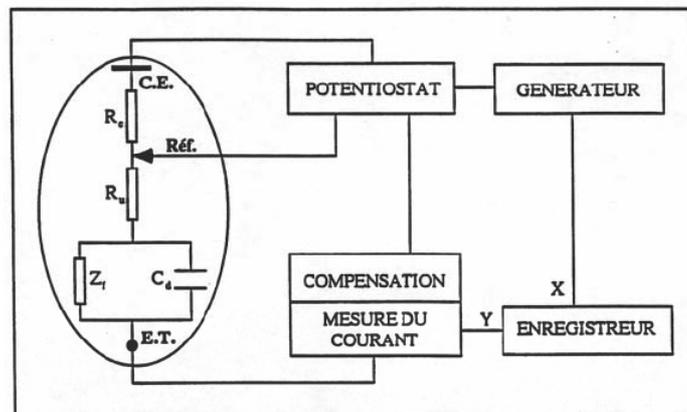


Figure 55 : Schéma du montage à trois électrodes. E.T. : électrode de travail, Réf. : électrode de référence, C.E. : contre-électrode, C_d : capacité de double couche, Z_f : impédance faradique, R_c : résistance de la cellule compensée, R_u : résistance réelle de la cellule.

Un potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail un potentiel connu relativement à l'électrode de référence et le signal triangulaire est délivré par un générateur. Un système électronique permet de compenser la résistance R_u existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Celle-ci est d'autant plus importante que le courant et donc la vitesse de balayage sont élevés. Elle est responsable du phénomène de chute ohmique qui se traduit

par une modification de l'allure du voltamogramme (déplacement du potentiel de pic, diminution de sa hauteur, élargissement des vagues...)

Deux types d'appareil ont été utilisés selon la vitesse de balayage à laquelle se fait l'expérience.

a. Autolab

Pour les vitesses de balayage inférieures ou égales à $0,7 \text{ V s}^{-1}$, un dispositif commercial a été utilisé (AUTOLAB). Les voltamogrammes sont enregistrés sur ordinateur grâce au programme d'acquisition GPES. Celui-ci ne permettant pas de compenser correctement la chute ohmique, il ne peut être utilisé pour les vitesses de balayage plus élevées.

b. Baie élaborée au laboratoire

Pour les vitesses de balayage supérieures, un appareillage a été mis au point au laboratoire. Il est composé d'un générateur TACUSSEL type GSTP4, d'un potentiostat et d'un système électronique permettant la compensation de la résistance de la solution.¹³⁰ Les voltamogrammes sont enregistrés sur ordinateur *via* une interface PICOSCOPE.

3. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est en verre inactinique et comporte une double enveloppe qui permet par un système de circulation d'eau de thermostatier le système (figure 56). Les expériences sont réalisées à 298 K.

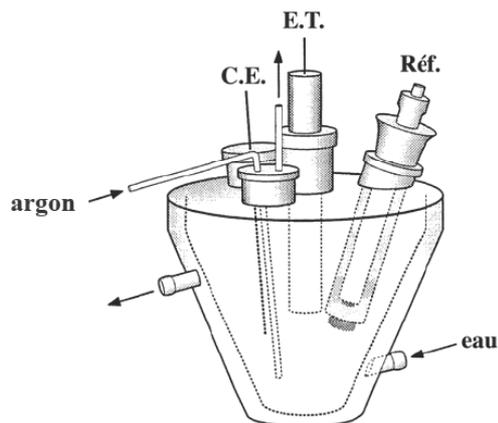


Figure 56 : Cellule électrochimique. E.T. : électrode de travail, Réf. : électrode de référence, C.E. : contre-électrode.

4. Electrodes

a. Electrodes de travail

- Electrode de carbone vitreux

Pour les expériences d'électrochimie directe, l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux (Tokai) d'environ 3 mm de diamètre. Elle est soigneusement polie sur des draps de polissage tournant avec de la pâte diamantée (Struers) de 3 μm puis 1 μm , avant d'être rincée à l'éthanol dans un bain à ultra-son ; et ce, avant chaque expérience.

- Electrode ITO

Pour les expériences de catalyse rédox, l'électrode de travail est une électrode en oxyde d'indium – étain (ITO). Des plaques rectangulaire de 7,5 x 2,5 cm^2 sont commerciales (Aldrich). Avant d'être utilisées, elles sont découpées en lamelles et recouvertes de Teflon[®] afin de délimiter une surface active d'environ 0,25 cm^2 . Elles sont rincées à l'eau distillée. Une électrode neuve est utilisée pour chaque expérience.

b. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). Elle est isolée du reste de la solution par un pont contenant une solution d'électrolyte support dans le solvant utilisé. Son potentiel est estimé à 0,24 V vs. ENH.¹³¹ Dans le manuscrit, tous les potentiels seront donnés par rapport à l'électrode de référence normale à hydrogène (ENH).

La contre-électrode est un fil de platine plongeant directement dans la solution.

5. Méthodologie de travail

a. Electrochimie directe

La solution à étudier est préparée par dissolution du substrat dans une solution contenant le solvant et l'électrolyte support (0,5 mol L⁻¹). La concentration en substrat est de quelques millimoles par litre et le volume de la solution est de 10 mL. Entre deux enregistrements de voltamogramme, la solution est agitée par un courant d'argon de façon à homogénéiser la solution et éliminer le dioxygène dissout. Un voltamogramme est enregistré sans substrat dans les mêmes conditions afin de pouvoir le soustraire à celui obtenu en présence de substrat.

b. Catalyse rédox

Un voltamogramme est tout d'abord enregistré dans la solution contenant uniquement le catalyseur afin d'estimer exactement l'aire de la surface électroactive. L'électrode ITO est ensuite conditionnée en enregistrant dix voltamogrammes dans une solution contenant uniquement l'électrolyte support, avant de relever le signal obtenu en présence du substrat et finalement avec le catalyseur et le substrat ensemble.

II. Transfert photoinduit

La concentration en complexe de Ruthénium a été choisie de façon à avoir une absorbance égale à 0,7 à la longueur d'onde de mesure afin d'avoir des signaux clairement exploitables. Les spectres sont enregistrés avec un spectrophotomètre HP 8452A.

Les mesures d'absorption résolues en temps permettant l'étude de la réaction d'oxydation du phénol par le complexe de Ruthénium sont faites avec un spectromètre LP920-KS conçu par Edinburgh. La cellule en quartz optique (Hellma 117.100F-QS, trajet optique de 1 cm) contenant la solution à étudier est thermostatée à 293 K. Les solutions sont excitées par une impulsion laser à 460 nm ayant une largeur temporelle de 5 ns générée par un laser triplé en fréquence Nd : YAG (Continuum, Surelite II-10) couplé à un oscillateur paramétrique optique (Continuum, SLOPO Plus) permettant d'avoir accès à toutes les longueurs d'onde comprises entre 390 et 2000 nm. L'échantillon est ensuite éclairé par une lampe au Xénon (Osram XBO) perpendiculairement au rayon laser. Les signaux sont collectés dans un spectrographe contenant un monochromateur tournant Czerny-Turner permettant des études cinétiques (à travers un réseau de 1800 traits par mm) ou spectrales (à travers un réseau de 150 traits par mm). Les mesures cinétiques ont été réalisées grâce à un photomultiplicateur (Hamamatsu, R928) relié à un oscilloscope de 100 MHz (Tektronix, TDS 3012C). Les mesures spectrales sont obtenues à l'aide d'une caméra CCD (Andor, iStar). La réponse instrumentale est estimée à 7 ns quel que soit le mode de fonctionnement. Le contrôle et la synchronisation du système sont assurés par le logiciel Edinburgh Instruments L900.

III. Mesure de pH et pD

Le pH -mètre utilisé est un Hanna (HI 221) avec une électrode combinée verre / AgCl (Bioblock Scientific) de 6 mm de diamètre et étalonné avec des solutions tampon de pH égal à 7 et 10 (Bioblock Scientific). En milieu deutéré, le pD est mesuré avec le même appareillage en ajoutant 0,40 à la valeur lue.¹³²

IV. Produits chimiques

1. Solvants et composés non-électroactifs

L'eau utilisée est filtrée sur membrane milliPore. L'eau deutérée (Euriso-top, $\geq 99,9\%$), l'éthanol (Merck, $\geq 99,8\%$), l'éthanol deutéré (Aldrich, $\geq 99,5\%$) et l'acétonitrile (Aldrich, $\geq 99,5\%$, stocké sur tamis moléculaire et sous atmosphère inerte) sont utilisés sans purification supplémentaire.

L'électrolyte support utilisé en milieu aqueux est le nitrate de potassium KNO_3 (Aldrich, $\geq 99\%$) et dans les mélanges eau / acétonitrile, le perchlorate de lithium LiClO_4 (Fluka, $\geq 98\%$) ; ils ne sont pas recristallisés.

Pour les tampons, le phosphate de sodium dihydrate $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99\%$), le phosphate dibasique de sodium dodécahydrate $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0\%$), le phosphate tribasique de sodium hexahydrate $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 97\%$), l'acide citrique sesquihydrate $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 99\%$) et l'acide borique H_3BO_3 (Fluka, $\geq 99,5\%$) ont été utilisés tels que reçus. La solution d'acide chlorhydrique est préparée par dilution d'une solution commerciale à 1 mol L^{-1} (VWR) et celle d'hydroxyde de potassium par dilution de pastilles de soude (Prolabo, $\geq 98\%$) ; ces solutions permettent d'ajuster le pH .

2. Substrats

a. Dérivés phénoliques

Le phénol (Merck, $\geq 99,5\%$) et le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol (Acros, $\geq 97\%$) sont utilisés sans recristallisation.

b. Médiateurs

Le chlorure de tris-(2,2'-bipyridyl)-ruthénium (II) hexahydrate noté $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (figure 58) est commercial (Fluka). On vérifie par voltamétrie cyclique qu'il correspond bien à un couple d'oxydoréduction réversible et rapide (écart entre le pic anodique et cathodique d'environ 60 mV pour des vitesses de balayage inférieures à 10 V s^{-1} , intensité de pic proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage). Sachant que pour un tel couple, on a l'intensité de pic qui est donnée par la formule suivante :¹³³

$$i_{pic} = 0,446FSC^0\sqrt{D}\sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad (72)$$

on peut tracer les variations de l'intensité de pic i_{pic} en fonction de la concentration en substrat C^0 (figure 57) et en déduire la valeur du coefficient de diffusion D , connaissant l'aire de la surface d'électrode $S = 0,0707 \text{ cm}^2$. On trouve ainsi $D = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

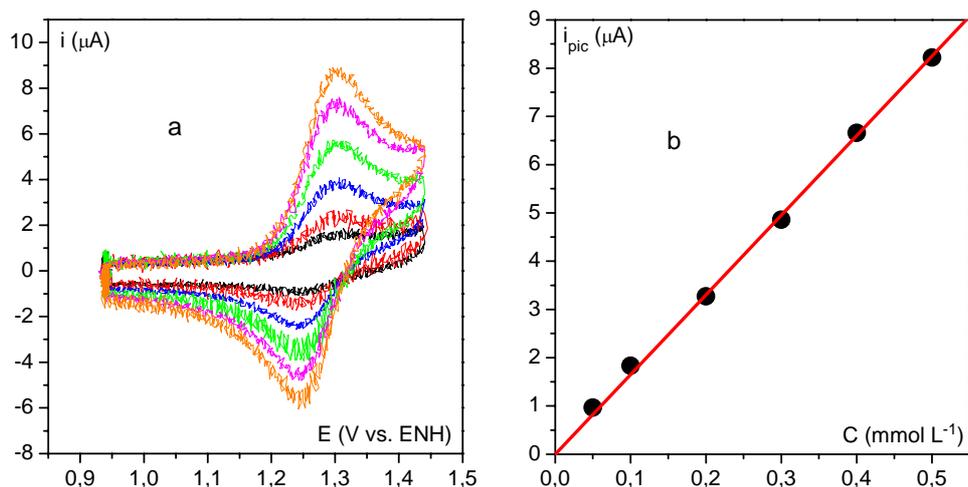


Figure 57 : **a.** Voltammogrammes du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en milieu aqueux tamponné phosphate ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), KNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} = 7$, à différentes concentrations (noir : $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$, rouge : $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, bleu : $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, vert : $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, rose : $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, orange : $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) **b.** Variation de l'intensité de pic en fonction de la concentration en $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans les mêmes conditions que a (noir : points expérimentaux, rouge : régression linéaire permettant la détermination du coefficient de diffusion D).

Le chlorure de tris-(4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridyl)-ruthénium (II) noté $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3^{2+}$ (figure 58) a été synthétisé selon le procédé décrit dans la littérature.¹³⁴ Dans un ballon de 50 mL sont introduits 0,257 g de trichlorure de ruthénium RuCl_3 (Acros, $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et 0,792 g de 4, 4'-diméthyl-2, 2'-bipyridyne (Acros, $4,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), le tout est recouvert d'éthylène glycol (Aldrich) et chauffé à reflux pendant 30 min. Le mélange réactionnel est orange. Le produit est dissout dans de l'acétonitrile (Aldrich) puis précipité à l'aide d'éther éthylique (VWR) avant d'être filtré sous vide. Ces opérations de dissolution, précipitation et filtration sont répétées à plusieurs reprises. Le solide orange obtenu est placé sous vide pendant 12h avant d'être caractérisé. On obtient ainsi 0,260 g du produit attendu. Il est caractérisé par RMN ^1H , spectroscopie UV-visible et voltamétrie cyclique. Le rendement est de 30 %.

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ (ppm) : 2,52 (s, 18H), 7,36 (d, $J = 5,6 \text{ Hz}$, 6H), 7,55 (d, $J = 5,73 \text{ Hz}$, 6H), 8,75 (s, 6H).

UV-visible : $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12\,769 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} / \text{H}_2\text{O}$).

Voltamétrie cyclique : $E^0 = 1,09 \text{ V vs. ENH}$.

Le chlorure de (2,2'-bipyridyl)-bis-(4,4'-diméthoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthénium (II) noté $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{2+}$ (figure 58) a été synthétisé par le Docteur Ally Aukauloo de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Sud Orsay,

France, selon la procédure précédemment décrite dans la littérature.^{135, 136} Son potentiel standard dans l'eau ne peut être mesuré directement car trop positif et au-delà du mur du solvant. Il a alors été fait l'hypothèse raisonnable selon laquelle la différence de potentiel standard entre ce complexe et le chlorure de tris-(2,2'-bipyridyl)-ruthénium (II) était la même dans l'eau et dans l'acétonitrile.⁶⁵ Dans l'acétonitrile, le potentiel standard du $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{2+}$ est mesuré à 1,73 V vs. ENH et celui du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ à 1,53 V vs. ENH. Sachant que le potentiel standard du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dans l'eau est égal à 1,27 V vs. ENH, celui du $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2^{2+}$ est estimé à 1,47 V vs. ENH.

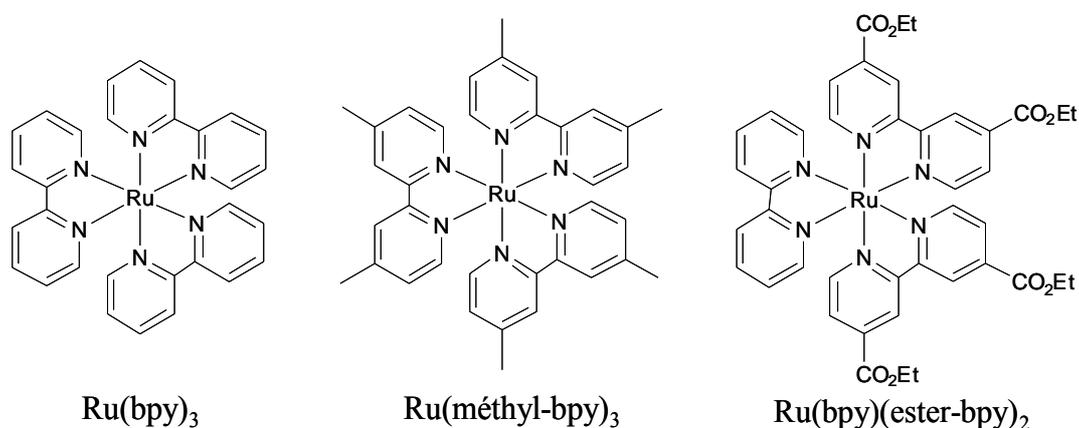


Figure 58 : Formules semi-développées des complexes de ruthénium : tris-(2,2'-bipyridyl)-ruthénium noté $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, tris-(4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridyl)-ruthénium noté $\text{Ru}(\text{méthyl-bpy})_3$ et (2,2'-bipyridyl)-bis-(4,4'-diméthoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthénium noté $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ester-bpy})_2$.

Le dichlorure de méthylviologène hydrate (Aldrich, $\geq 98\%$) est recristallisé dans l'éthanol.

Le sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)$ est commercial (Prolabo).

ANNEXES

Annexe I

Etablissement des équations des voltammogrammes selon les divers mécanismes possibles en milieu non-tamponné

1. Généralités

On s'attache ici à établir les équations des voltammogrammes obtenus expérimentalement à partir des divers mécanismes possibles pour les transferts d'électron et de proton couplés ou non à des réactions chimiques.

La concentration des différentes espèces est une fonction du temps (t) et de l'espace et obéit aux lois de diffusion de Fick. Etant donné que les réactions ont lieu à la surface d'une électrode plane, on considère que la diffusion est linéaire et semi-infinie, selon une seule dimension (x) correspondant à la distance par rapport à la surface de l'électrode. La deuxième loi de Fick conduit donc à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \text{terme cinétique}$$

où C correspond à la concentration en réactif, D est le coefficient de diffusion de ce réactif et le terme cinétique est associé aux réactions homogènes couplées à la diffusion.

Afin de voir apparaître directement les paramètres de compétition, il est intéressant de considérer des variables adimensionnelles. On définit ainsi pour le temps t et l'espace x les variables respectives suivantes :

$$\tau = \frac{Fv}{RT}t \quad \text{et} \quad y = x \sqrt{\frac{Fv}{RTD_{\text{ArOH}}}}$$

D_{ArOH} est le coefficient de diffusion du dérivé phénolique étudié, à savoir le phénol ou le 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol qui est supposé être égal à celui des dérivés de ces espèces (anion, radical, radical cation).

La concentration initiale en dérivé phénolique est notée C^0 et les concentrations des différentes espèces sont adimensionnalisées par rapport à cette concentration :

$$a = \frac{[\text{ArOH}]}{C^0}, \quad b = \frac{[\text{ArO}^-]}{C^0}, \quad c = \frac{[\text{ArO}^\bullet]}{C^0}, \quad h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \quad \text{et} \quad \omega = \frac{[\text{HO}^-]}{C^0}$$

Les coefficients de diffusion autres que ceux des dérivés des composés phénoliques sont adimensionnalisés par rapport à D_{ArOH} :

$$\delta_H = \frac{D_{H^+}}{D_{ArOH}} \text{ et } \delta_{HO} = \frac{D_{HO^-}}{D_{ArOH}}$$

La variable adimensionnelle associée au potentiel de l'électrode E est définie par :

$$\xi = \frac{F}{RT}(E - E^0)$$

en référence au potentiel standard E^0 du chemin réactionnel considéré.

Le courant, qui est dû au flux de molécules électroactives qui arrivent à la surface de l'électrode est donné par :

$$\frac{i}{FS} = D_{ArOH} \left\{ \left(\frac{\partial [ArOH]}{\partial x} \right)_{x=0} + \left(\frac{\partial [ArO^-]}{\partial x} \right)_{x=0} \right\} = -D_{ArOH} \left(\frac{\partial [ArO^\bullet]}{\partial x} \right)_{x=0}$$

où S correspond à l'aire de la surface de l'électrode de travail.

La variable adimensionnelle associée au courant i est définie par :

$$\psi = \frac{i}{FSC^0 \sqrt{D_{ArOH}} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}}$$

L'expression du courant en variable adimensionnelle correspond donc à :

$$\psi = \left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_0 + \left(\frac{\partial b}{\partial y} \right)_0 = - \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_0$$

L'indice 0 signifie que ce sont les valeurs à la surface de l'électrode (pour $y = 0$).

Les constantes de vitesse des réactions homogènes du premier ordre k_{1er} et du second ordre k_{2nd} sont adimensionnalisées selon les expressions :

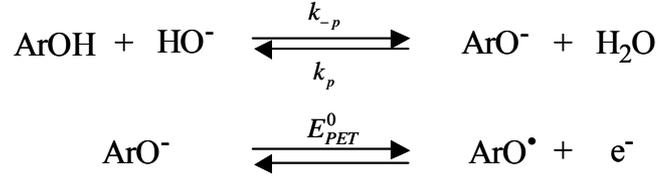
$$\lambda = \frac{RT}{F} \frac{k_{1er}}{v} \text{ et } \lambda = \frac{RT}{F} \frac{k_{2nd} C^0}{v}$$

On peut ainsi aboutir à une expression adimensionnelle de la deuxième loi de Fick que l'on cherche à résoudre.

2. Cas du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol en milieu non-tamponné

a. Mécanisme PET – HO⁻ en milieu non-tamponné

Le mécanisme à prendre en compte est le suivant :



On définit les constantes de vitesse adimensionnelles associées respectivement à k_{-p} et k_p :

$$\lambda_{-p} = \frac{RT}{F} \frac{k_{-p} C^0}{v} \quad \text{et} \quad \lambda_p = \frac{RT}{F} \frac{k_p}{v}$$

L'application de la deuxième loi de Fick aux différentes espèces en solution conduit alors aux équations :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b, \quad \frac{\partial b}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} + \lambda_{-p} \omega a - \lambda_p b, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \delta_{HO} \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b, \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

Puisque l'étape de transfert de proton est supposée être rapide (condition de cinétique pure) :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \approx 0 \approx \delta_{HO} \frac{\partial \omega}{\partial \tau}$$

et ainsi :

$$\frac{\partial \delta_{HO} \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \delta_{HO} \omega}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b$$

On en déduit :

$$\frac{\partial (a+b)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (a+b)}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial (b + \delta_{HO} \omega)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (b + \delta_{HO} \omega)}{\partial y^2}$$

Conditions aux limites :

$$\tau = 0, \quad y \geq 0 \quad \text{et} \quad \tau \geq 0, \quad y \rightarrow \infty : \quad a + b = 1, \quad c = 0 \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = [\text{HO}^-]^0 = K_e \times 10^{pH}$$

$\tau \geq 0, \quad y = 0 : b_0 = c_0 \exp(-\xi)$ (loi de Nernst du fait que le transfert d'électron est supposé

rapide) et $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_{y=0} + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right)_{y=0} = -\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \psi$

avec K_e constante d'autoprotolyse du solvant.

Ainsi, en passant par la transformée de Laplace, on aboutit à :

$$a_0 + b_0 = 1 - I\psi, \quad b_0 + \delta_{HO}\omega_0 = b^0 + \delta_{HO}\omega^0 - I\psi \quad \text{et} \quad c_0 = I\psi$$

$$\text{avec : } I\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{\tau - \eta}} d\eta.$$

Soit d'après l'application de la loi de Nernst à la surface de l'électrode :

$$I\psi \exp(-\xi) + \delta_{HO}\omega_0 = b^0 + \delta_{HO}\omega^0 - I\psi$$

On suppose que l'étape de transfert de proton est à l'équilibre à chaque instant et quelle que soit la distance par rapport à l'électrode. Soit K_a la constante d'acidité du couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$.

$$K_a = \frac{[\text{ArO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ArOH}]C_s}$$

où C_s est la concentration standard égale à 1 mol L^{-1} .

On définit alors κ tel que :

$$\kappa = \frac{K_a C^0}{K_e C_s} = \frac{b}{a \times \omega}$$

On a donc, d'après la loi de conservation de la matière ($a^0 + b^0 = 1$) :

$$b^0 = \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0}$$

Donc :

$$I\psi \exp(-\xi) + \delta_{HO}\omega_0 = \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} + \delta_{HO}\omega^0 - I\psi$$

Soit :

$$\delta_{HO}\omega_0 = \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} + \delta_{HO}\omega^0 - I\psi [1 + \exp(-\xi)]$$

D'où :

$$\kappa\omega_0 = \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} + \kappa\omega^0 - \frac{\kappa}{\delta_{HO}} I\psi [1 + \exp(-\xi)]$$

D'autre part, sachant que :

$$a_0 + b_0 = 1 - I\psi, \quad a_0 + b_0 = b_0 \frac{1 + \kappa\omega^0}{\kappa\omega^0} \quad \text{et} \quad b_0 = I\psi \exp(-\xi)$$

On en déduit :

$$I\psi \exp(-\xi) \frac{1 + \kappa\omega_0}{\kappa\omega_0} = 1 - I\psi$$

Soit :

$$\kappa\omega_0 = \frac{I\psi \exp(-\xi)}{1 - I\psi [1 + \exp(-\xi)]}$$

Finalement, on a donc :

$$\frac{\kappa}{\delta_{HO}} \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} + \kappa\omega^0 - \frac{\kappa}{\delta_{HO}} I\psi [1 + \exp(-\xi)] = \frac{I\psi \exp(-\xi)}{1 - I\psi [1 + \exp(-\xi)]}$$

Or, dans les conditions expérimentales, $\kappa\omega_0 \ll 1$ et $\frac{\kappa}{\delta_{HO}} \ll 1$, ainsi :

$$\kappa\omega^0 - \frac{\kappa}{\delta_{HO}} I\psi [1 + \exp(-\xi)] = \frac{I\psi \exp(-\xi)}{1 - I\psi [1 + \exp(-\xi)]}$$

Soit :

$$\kappa\omega^0 \delta_{HO} - \kappa [I\psi (1 + \exp(-\xi))] (1 + \omega^0 \delta_{HO}) = \delta_{HO} I\psi \exp(-\xi)$$

On peut alors envisager deux cas limites selon la valeur de $\omega_0 \delta_{HO} = \frac{[\text{HO}^-]^0 D_{\text{HO}^-}}{C^0 D_{\text{ArOH}}}$:

- Pour des valeurs suffisamment grandes de $\omega_0 \delta_{HO}$ devant 1 (c'est-à-dire lorsque le milieu est tamponné), on a, par simplification :

$$I\psi = \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\xi + \ln \kappa\omega^0\right)\right]}$$

Ainsi dans l'expression de la vague Nernstienne, ceci revient à remplacer le potentiel standard par le potentiel standard apparent défini par :

$$E_{app}^0 = E_{PET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^0}{K_{\text{ArOH}} C_S} \right)$$

c'est-à-dire un potentiel standard apparent qui suit le diagramme de Pourbaix. Le courant est proportionnel à la concentration initiale en dérivé phénolique C^0 et à son coefficient de diffusion D_{ArOH} .

- Dans le cas où maintenant $\omega_0 \delta_{HO}$ est très petit par rapport à 1, on a :

$$I\psi = \frac{\omega^0 \delta_{HO}}{1 + \exp\left[-\left(\xi + \ln \frac{\kappa}{\delta_{HO}}\right)\right]}$$

Le courant diminue donc comme $\omega^0 \delta_{HO} = \frac{[\text{HO}^-] D_{\text{HO}^-}}{C^0 D_{\text{ArOH}}}$ lorsque le pH diminue et le potentiel standard apparent devient indépendant du pH , défini par l'expression :

$$E_{app}^0 = E_{PET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_e C_S D_{\text{HO}^-}}{K_{\text{ArOH}} C^0 D_{\text{ArOH}}} \right)$$

b. Mécanisme CPET en milieu non-tamponné

Le mécanisme à prendre en compte est le suivant :



L'application de la deuxième loi de Fick aux différentes espèces en solution conduit aux équations :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial h}{\partial \tau} = \delta_H \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$$

Conditions aux limites :

$$\tau = 0, y \geq 0 \quad \text{et} \quad \tau \geq 0, y \rightarrow \infty : a = 1, c = 0 \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]^0 = 10^{-pH}$$

$\tau \geq 0, y = 0 : a_0 = c_0 h_0 \frac{C^0}{C_s} \exp(-\xi)$ (loi de Nernst du fait que le transfert d'électron est

supposé rapide) et $\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_{y=0} = - \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \psi$

Ainsi, en passant par la transformée de Laplace, on obtient :

$$a_0 = 1 - I\psi, \quad c_0 = I\psi \quad \text{et} \quad h_0 = h^0 + \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$$

L'application de la loi de Nernst conduit alors à :

$$\frac{I\psi \left(h^0 + \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}} \right)}{1 - I\psi} = \exp \left[\frac{F}{RT} \left\{ \left[E - \left(E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^0}{C_s} \right) \right] \right\} \right]$$

On peut alors envisager deux cas limites selon la valeur de h^0 :

- Si $h^0 \gg \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$ (c'est-à-dire si le milieu est tamponné) :

$$I\psi = \frac{1}{1 + \exp \left[-\frac{F}{RT} \left\{ E - \left(E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]^0}{C_S} \right) \right\} \right]}$$

Le potentiel standard apparent est alors défini par l'expression :

$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]^0}{C_S} = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln 10 pH$$

et suit les variations du diagramme de Pourbaix avec le pH

- Si $h^0 \ll \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$ (c'est-à-dire si la production de proton lors de la réaction d'oxydation

du dérivé phénolique n'est pas négligeable devant la quantité initialement présente) :

$$\frac{I\psi^2}{1 - I\psi} = \exp \left[\frac{F}{RT} \left\{ E - \left(E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^0 / C_S}{\sqrt{\delta_{H^+}}} \right) \right\} \right]$$

Le potentiel standard apparent est maintenant indépendant du pH , défini par :

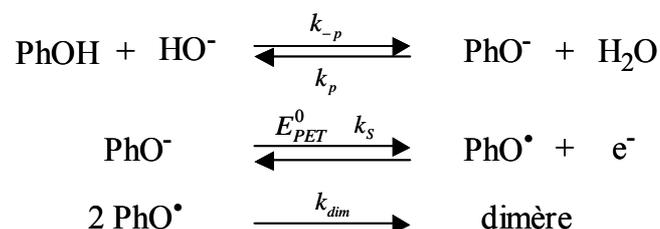
$$E_{app}^0 = E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C^0}{C_S} \sqrt{\frac{D_{ArOH}}{D_{H^+}}} \right)$$

Tant que le pH est supérieur à $-\log \left(\frac{C^0}{C_S} \sqrt{\frac{D_{ArOH}}{D_{H^+}}} \right)$, on est dans ce cas, sinon, c'est le cas précédent.

3. Cas du phénol en milieu non-tamponné

a. Mécanisme PET – HO⁻ en milieu non-tamponné

Le mécanisme à prendre en compte est le suivant :



On définit les constantes de vitesse adimensionnelles associées respectivement à k_{-p} , k_p et k_{dim} :

$$\lambda_{-p} = \frac{RT}{F} \frac{k_{-p} C^0}{v}, \quad \lambda_p = \frac{RT}{F} \frac{k_p}{v} \quad \text{et} \quad \lambda_{dim} = \frac{RT}{F} \frac{2k_{dim} C^0}{v}$$

L'application de la deuxième loi de Fick aux différentes espèces en solution conduit alors aux équations :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b, \quad \frac{\partial b}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} + \lambda_{-p} \omega a - \lambda_p b, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \delta_{HO} \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b,$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \lambda_{dim} c^2$$

Conditions aux limites :

$$\tau = 0, \quad y \geq 0 \quad \text{et} \quad \tau \geq 0, \quad y \rightarrow \infty : \quad a + b = 1, \quad c = 0 \quad \text{et} \quad \omega = \omega^0$$

$\tau \geq 0, \quad y = 0 : b_0 = c_0 \exp(-\xi)$ (loi de Nernst du fait que le transfert d'électron est supposé rapide) et $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_{y=0} + \left(\frac{\partial b}{\partial y}\right)_{y=0} = -\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \psi$

L'étape de dimérisation est tellement rapide, c'est-à-dire que λ_{dim} est très grand dans la gamme de vitesses de balayage considérée ici, que l'on peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire au radical phénoxy (conditions de « cinétique pure »). Ainsi :

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0, \quad \text{soit} \quad \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \lambda_{dim} c^2$$

et donc :

$$\frac{\partial c}{\partial y} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \lambda_{dim} \frac{\partial c}{\partial y} c^2$$

ce qui conduit par intégration à :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)^2 = \frac{2\lambda_{dim}}{3} c^3$$

soit :

$$\psi^2 = \frac{2\lambda_{dim}}{3} c_0^3 \quad \text{ou} \quad c_0 = \left(\frac{3}{2\lambda_{dim}}\right)^{1/3} \psi^{2/3}$$

Du fait que les réactions de protonation / déprotonation sont supposées être très rapides (conditions de cinétique pure) :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \approx 0 \approx \delta_{HO} \frac{\partial \omega}{\partial \tau}$$

et ainsi :

$$\frac{\partial \delta_{HO} \omega}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \delta_{HO} \omega}{\partial y^2} - \lambda_{-p} \omega a + \lambda_p b$$

On en déduit :

$$\frac{\partial (a+b)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (a+b)}{\partial y^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial (b + \delta_{HO} \omega)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (b + \delta_{HO} \omega)}{\partial y^2}$$

Ainsi, en passant par la transformée de Laplace, on aboutit à :

$$a_0 + b_0 = 1 - I\psi \quad \text{et} \quad b_0 + \delta_{HO} \omega_0 = b^0 + \delta_{HO} \omega^0 - I\psi$$

On suppose que l'étape de transfert de proton est à l'équilibre à chaque instant et quelle que soit la distance par rapport à l'électrode. Soit K_a la constante d'acidité du couple $\text{ArOH} / \text{ArO}^-$.

$$K_a = \frac{[\text{ArO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ArOH}]C_s}$$

On définit alors κ tel que :

$$\kappa = \frac{K_a C^0}{K_e C_s} = \frac{b}{a \times \omega}$$

En faisant le même raisonnement que dans le cas du mécanisme PET – HO^- pour le 2,4,6-*tert*-butylphénol et par application de la loi de Nernst, on obtient :

$$b_0 = (1 - I\psi) \frac{\frac{\kappa}{\delta_{HO}} \left(\frac{\kappa \omega_0}{1 + \kappa \omega_0} - b_0 - I\psi \right) + \kappa \omega_0}{1 + \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \left(\frac{\kappa \omega_0}{1 + \kappa \omega_0} - b_0 - I\psi \right) + \kappa \omega_0}$$

$$b^0 - b_0 = b^0 - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})$$

soit :

$$\frac{\psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})}{1 - I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})} = \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \frac{\kappa \omega^0}{1 + \kappa \omega^0} + \kappa \omega^0 - \frac{\kappa}{\delta_{HO}} (I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim}))$$

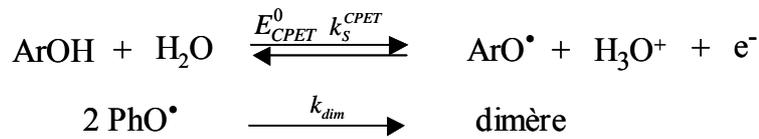
avec :

$$\xi_{dim} = \xi + \frac{1}{3} \ln \left(\frac{2\lambda_{dim}}{3} \right)$$

Cette équation peut être résolue numériquement selon la procédure décrite au paragraphe 4 pour obtenir les caractéristiques du voltamogramme correspondant au mécanisme PET – HO⁻ à tout *pH* .

b. Mécanisme CPET en milieu non-tamponné

Le mécanisme à prendre en compte est le suivant :



L'application de la deuxième loi de Fick aux différentes espèces en solution conduit aux équations :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial h}{\partial \tau} = \delta_H \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$$

Conditions aux limites :

$$\tau = 0, y \geq 0 \quad \text{et} \quad \tau \geq 0, y \rightarrow \infty : a = 1, c = 0 \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]^0 = 10^{-pH}$$

$$\tau \geq 0, y = 0 : \left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_{y=0} = - \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \psi$$

Ainsi, en passant par la transformée de Laplace, on obtient :

$$a_0 = 1 - I\psi \quad \text{et} \quad h_0 = h^0 + \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$$

De la même façon que précédemment, on suppose que l'étape de dimérisation est rapide et on peut donc appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire au radical phénoxy ce qui conduit à :

$$c_0 = \left(\frac{3}{2\lambda_{dim}} \right)^{1/3} \psi^{2/3}$$

On applique maintenant la loi de Butler-Volmer à l'étape de transfert électronique en prenant un coefficient de transfert α égal à 0,5 :

$$\psi = \Lambda \exp\left[\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^0)\right] \left\{ a_0 - c_0 h_0 \frac{C^0}{C_S} \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^0)\right] \right\}$$

avec :

$$\Lambda = \frac{k_S^{CPET}}{\sqrt{D_{PhOH}} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}}$$

soit :

$$\psi = \Lambda \exp\left[\frac{F}{2RT}(E - E_{CPET}^0)\right] \left\{ 1 - I\psi - \psi^{2/3} \left(h^0 + \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}} \right) \exp\left[-\frac{F}{RT} \left(E - \left(E_{CPET}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^0}{C_S} - \frac{RT}{3F} \ln \frac{2\lambda_{dim}}{3} \right) \right) \right] \right\}$$

On peut alors envisager deux cas limites selon la valeur de h^0 :

- Si $h^0 \gg \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$ (c'est-à-dire si le milieu est tamponné) :

La concentration initiale en proton est alors suffisante pour considérer que celle-ci n'est pas perturbée par l'apport dû à la réaction d'oxydation du phénol. L'expression adimensionnelle du courant est alors donnée par :

$$\psi = p' \exp\left(\frac{\xi'_{dim}}{2}\right) \left[1 - I\psi - \psi^{2/3} \exp(\xi'_{dim}) \right]$$

avec :

$$\xi'_{dim} = \xi + \ln \left\{ \frac{\left(\frac{4k_{dim}C^0}{3} \frac{RT}{Fv} \right)^{1/3}}{\frac{[H_3O^+]^0}{C_S}} \right\} \text{ et } p' = \Lambda \left\{ \frac{\frac{[H_3O^+]^0}{C_S}}{\left(\frac{2\lambda_{dim}}{3} \right)^{1/3}} \right\}^{1/2} = \frac{k_S^{CPET} \left(\frac{[H_3O^+]^0}{C_S} \right)^{1/2}}{\sqrt{D_{PhOH}} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/3} \left(\frac{4k_{dim}C^0}{3} \right)^{1/6}}$$

Le paramètre p' permet de rendre compte de la compétition entre l'étape de dimérisation et le transfert électronique. Lorsque p' tend vers l'infini, c'est l'étape de dimérisation qui est cinétiquement déterminante alors que lorsque p' tend vers 0, c'est l'étape de transfert électronique qui est cinétiquement déterminante.

- Si $h^0 \ll \frac{I\psi}{\sqrt{\delta_{H^+}}}$:

La production de proton lors de l'oxydation du phénol n'est cette fois plus négligeable devant la concentration initiale. On aboutit alors pour expression adimensionnelle du courant à :

$$\psi = p \exp\left(\frac{\xi_{dim}^*}{2}\right) \left[1 - I\psi - \psi^{2/3} I\psi \exp(-\xi_{dim}^*)\right]$$

avec :

$$\xi_{dim}^* = \xi + \ln \left\{ \frac{\left(\frac{4k_{dim}C^0}{3} \frac{RT}{Fv}\right)^{1/3}}{\frac{C^0}{C_S} \sqrt{\frac{D_{PhOH}}{D_{H^+}}}} \right\}$$

$$p = \Lambda \left\{ \frac{\frac{C^0}{C_S} \sqrt{\frac{D_{PhOH}}{D_{H^+}}}}{\left(\frac{2\lambda_{dim}}{3}\right)^{1/3}} \right\}^{1/2} = \frac{k_S^{CPET} \left(\frac{C^0}{C_S}\right)^{1/2}}{D_{PhOH}^{1/4} D_{H^+}^{1/4} \left(\frac{Fv}{RT}\right)^{1/3} \left(\frac{4k_{dim}C^0}{3}\right)^{1/6}}$$

4. Procédures pour les simulations numériques

a. Calcul de $I\psi$

Le domaine intégral est subdivisé en petits sous-domaines pour lequel le courant est supposé varier linéairement entre les deux bornes de l'intervalle (méthode des trapèzes). Ainsi τ est divisé en n intervalles de largeur h .

$$I\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi(\eta)}{\sqrt{\tau-\eta}} d\eta = \frac{1}{\sqrt{\pi}h} \sum_{j=1}^n \int_{\tau_{j-1}}^{\tau_j} \frac{\psi_j(\eta-\tau_{j-1}) + \psi_{j-1}(\tau_j-\eta)}{\sqrt{\tau_n-\eta}} d\eta$$

ainsi :

$$I\psi = I_n = I_{n-1} + \frac{1}{\sqrt{\pi}h} \int_{\tau_{p-1}}^{\tau_n} \frac{\psi_n(\eta-\tau_{p-1}) + \psi_{n-1}(\tau_n-\eta)}{\sqrt{\tau_n-\eta}} d\eta = I_{n-1} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_{n-1} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_n$$

et :

$$I_{n-1} = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \sum_{j=1}^n \frac{2}{3} (\psi_{j-1} - \psi_j) \left[(n-j+1)^{3/2} - (n-j)^{3/2} \right] + 2 \left[\psi_j (n-j+1) - \psi_{j-1} (n-j) \right] \left(\sqrt{n-j+1} - \sqrt{n-j} \right)$$

b. Simulations numériques pour le mécanisme CPET dans le cas du phénol

Il a été vu précédemment que l'équation générale du voltamogramme est :

$$\psi = p \exp\left(\frac{\xi_{dim}^*}{2}\right) \left[1 - I\psi - \psi^{2/3} I\psi \exp(-\xi_{dim}^*)\right]$$

On remplace $I\psi$ par l'expression trouvée précédemment par la méthode des trapèzes, soit :

$$\frac{\psi_n}{p} \exp\left(\frac{-\xi_{dim}^*}{2}\right) = 1 - I_n \left[1 + \psi_n^{2/3} \exp(-\xi_{dim}^*)\right]$$

avec :

$$I_n = I_{n-1} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_{n-1} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_n$$

Soit :

$$\frac{\psi_n}{p} \exp\left(\frac{-\xi_{dim}^*}{2}\right) = 1 - \left(I_{n-1} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_{n-1} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_n\right) \left[1 + \psi_n^{2/3} \exp(-\xi_{dim}^*)\right]$$

ou :

$$\psi_n^{5/3} \left[\frac{4}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \exp(-\xi_{dim}^*) \right] + \psi_n^{2/3} \left[I'_{n-1} \exp(-\xi_{dim}^*) \right] + \psi_n \left[\frac{\exp\left(\frac{-\xi_{dim}^*}{2}\right)}{p} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \right] - (1 - I'_{n-1}) = 0$$

avec :

$$I'_{n-1} = I_{n-1} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_{n-1}$$

Cette équation algébrique non- linéaire est du type :

$$\psi_p^{5/3} + \psi_p^{2/3} A + \psi_p B = C$$

où A , B et C sont définis à partir de l'équation de la fonction ψ . Ces équations ont été résolues par la technique d'itération dite de la corde, en notant que la solution recherchée sur l'intervalle $[0, C/B]$ est unique et donc que ces deux limites peuvent être prises comme valeurs initiales pour l'itération.

c. Simulations numériques pour le mécanisme PET – HO⁻ dans le cas du phénol

Il a été vu précédemment que l'équation générale du voltamogramme est :

$$\frac{\psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})}{1 - I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim})} = \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \frac{\kappa\omega^0}{1 + \kappa\omega^0} + \kappa\omega^0 - \frac{\kappa}{\delta_{HO}} (I\psi - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim}))$$

ou donnée par les équations couplées :

$$b_0 = (1 - I\psi) \frac{\frac{\kappa}{\delta_{HO}} \left(\frac{\kappa\omega_0}{1 + \kappa\omega_0} - b_0 - I\psi \right) + \kappa\omega_0}{1 + \frac{\kappa}{\delta_{HO}} \left(\frac{\kappa\omega_0}{1 + \kappa\omega_0} - b_0 - I\psi \right) + \kappa\omega_0} \quad *$$

$$b^0 - b_0 = b^0 - \psi^{2/3} \exp(-\xi_{dim}) \quad **$$

La simulation numérique est faite par une résolution itérative des équations couplées. $I\psi$ est dans un premier temps calculé en prenant $\psi_n = \psi_{n-1}$, ce qui conduit à :

$$I\psi = I_n = I_{n-1} + 2\sqrt{\frac{h}{\pi}} \psi_{n-1}$$

b_0 est ensuite calculé grâce à l'équation * et ψ_n grâce à l'équation **. $I\psi$ est alors recalculé en prenant cette nouvelle valeur de ψ_n . La procédure est ainsi recommencée jusqu'à la convergence de ψ_n .

Annexes II

Détermination des lois de vitesse pour l'oxydation du phénol induite photochimiquement en milieu non-tamponné

1. Mécanismes CPET et PET

Le mécanisme à prendre en compte est décrit sur la figure A1.

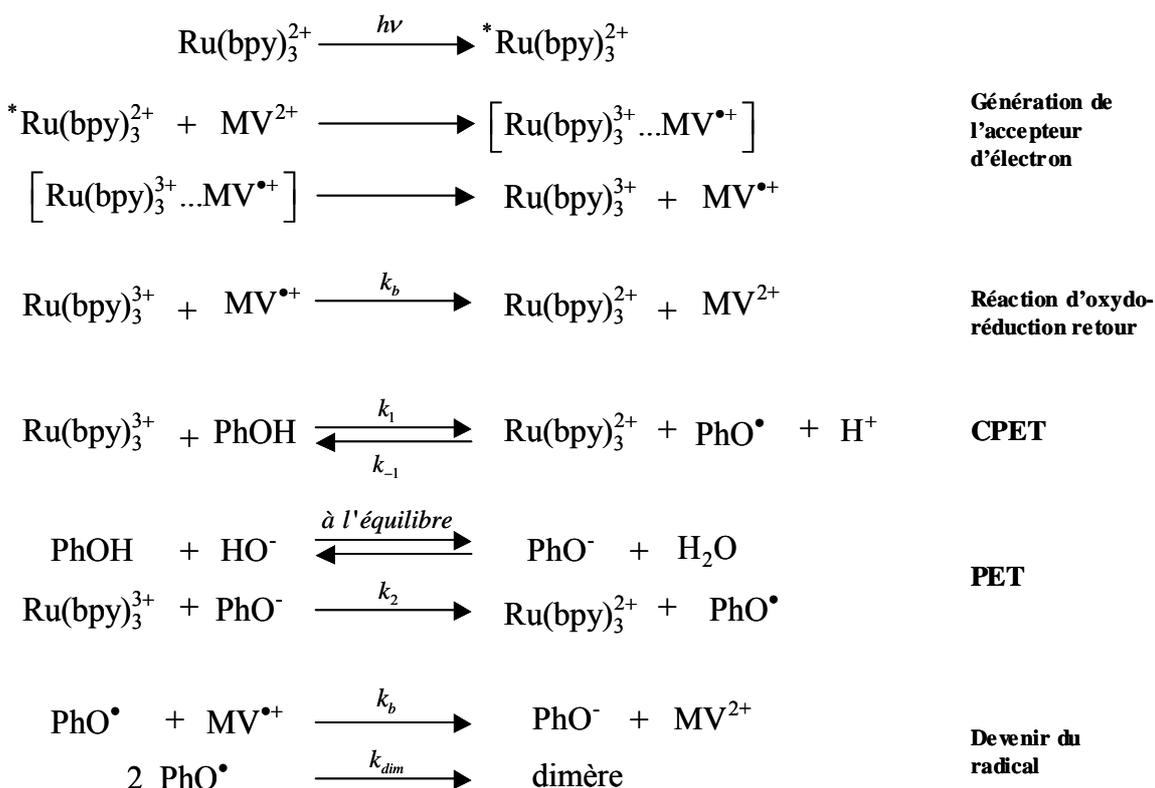


Figure A1 : Mécanisme d'oxydation du phénol par transfert d'électron photoinduit. Mécanismes CPET et PET.

La vitesse de réaction associée aux espèces Ru(bpy)_3^{3+} , $\text{MV}^{\bullet+}$ et PhO^\bullet est donnée par les équations différentielles suivantes d'après la loi de Van't Hoff :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{Ru(bpy)}_3^{3+}]}{dt} &= k_1 [\text{Ru(bpy)}_3^{3+}] [\text{PhOH}] - k_{-1} [\text{Ru(bpy)}_3^{2+}] [\text{PhO}^\bullet] [\text{H}_3\text{O}^+] \\
 &\quad + k_2 [\text{Ru(bpy)}_3^{3+}] [\text{PhO}^-] + k_b [\text{Ru(bpy)}_3^{3+}] [\text{MV}^{\bullet+}] \\
 -\frac{d[\text{MV}^{\bullet+}]}{dt} &= k_b [\text{Ru(bpy)}_3^{3+}] [\text{MV}^{\bullet+}] + k_b [\text{PhO}^\bullet] [\text{MV}^{\bullet+}]
 \end{aligned}$$

$$-\frac{d[\text{PhO}^\bullet]}{dt} = -k_1 [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{PhOH}] + k_{-1} [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] [\text{PhO}^\bullet] [\text{H}_3\text{O}^+] - k_2 [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{PhO}^-] + k_b [\text{PhO}^\bullet] [\text{MV}^{\bullet+}] + 2k_{dim} [\text{PhO}^\bullet]^2$$

Ainsi :

$$-\frac{d([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhO}^\bullet])}{dt} = k_b ([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhO}^\bullet]) [\text{MV}^{\bullet+}] + 2k_{dim} [\text{PhO}^\bullet]^2$$

En négligeant la dimérisation (réaction du second ordre en radical phénoxy), il vient :

$$-\frac{d([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhO}^\bullet])}{dt} = -\frac{d[\text{MV}^{\bullet+}]}{dt} = k_b ([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhO}^\bullet]) [\text{MV}^{\bullet+}]$$

Sachant que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]_{t=0} = [\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0}$, on en déduit que quel que soit t :

$$[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhO}^\bullet] = [\text{MV}^{\bullet+}]$$

et

$$-\frac{d[\text{MV}^{\bullet+}]}{dt} = k_b [\text{MV}^{\bullet+}]^2$$

ce qui conduit par intégration à l'équation :

$$\frac{1}{[\text{MV}^{\bullet+}]} = \frac{1}{[\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0}} + k_b t$$

Une nouvelle approximation consiste à négliger la réaction retour de l'étape de transfert concerté de l'électron et du proton devant les autres réactions, on a alors :

$$-\frac{d[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]}{dt} \approx k_1 [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{PhOH}] + k_2 [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{PhO}^-] + k_b [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{MV}^{\bullet+}]$$

On peut enfin supposer que sur la gamme de temps de l'expérience, le rapport des concentration en phénol et en phénate par rapport à la concentration totale en dérivés phénoliques sont constants. L'équation différentielle précédente peut alors se mettre sous la forme :

$$-\frac{d[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]}{dt} \approx k_+ [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{PhOH}]_{total} + k_b [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] [\text{MV}^{\bullet+}]$$

avec :

$$k_+ = \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_{total}} k_1 + \frac{[\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]_{total}} k_2$$

Il s'ensuit que :

$$-\frac{d[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]}{[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]} \approx (k_+ [\text{PhOH}]_{\text{total}} + k_b [\text{MV}^{\bullet+}]) dt$$

Ce qui conduit par intégration à :

$$[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] = \frac{[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]_{t=0}}{1 + k_b [\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0} t} \exp(-k_+ [\text{PhOH}]_{\text{total}} t)$$

Les approximations faites sont alors justifiées par la bonne concordance de cette expression avec les résultats obtenus expérimentalement.

2. Mécanismes EPT et PET

Le même raisonnement peut être mené si l'on considère maintenant à la place du mécanisme concerté un mécanisme séquentiel EPT. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure A2.

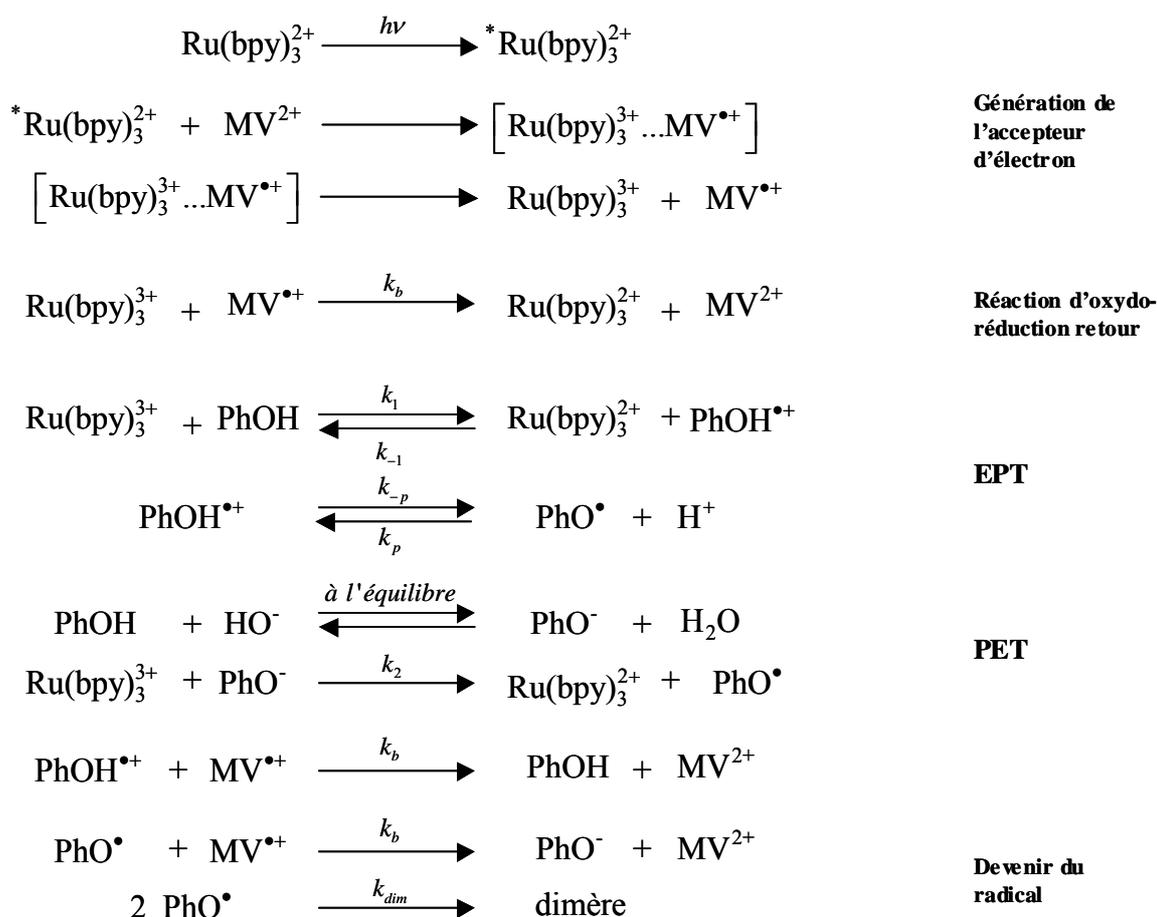


Figure A2 : Mécanisme d'oxydation du phénol par transfert d'électron photoinduit. Mécanismes EPT et PET.

La vitesse de réaction associée aux espèces $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, $\text{MV}^{\bullet+}$, $\text{PhO}^{\bullet+}$ et PhO^\bullet est donnée par les équations différentielles suivantes d'après la loi de Van't Hoff :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]}{dt} &= k_1[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhOH}] - k_{-1}[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}][\text{PhOH}^{\bullet+}][\text{H}_3\text{O}^+] \\
 &\quad + k_2[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhO}^\bullet] + k_b[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{MV}^{\bullet+}] \\
 -\frac{d[\text{MV}^{\bullet+}]}{dt} &= k_b[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{MV}^{\bullet+}] + k_b[\text{PhOH}^{\bullet+}][\text{MV}^{\bullet+}] + k_b[\text{PhO}^\bullet][\text{MV}^{\bullet+}] \\
 -\frac{d[\text{PhOH}^{\bullet+}]}{dt} &= -k_1[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhOH}] + k_{-1}[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}][\text{PhOH}^{\bullet+}][\text{H}_3\text{O}^+] + k_{-p}[\text{PhOH}^{\bullet+}] \\
 &\quad - k_p[\text{PhO}^\bullet][\text{H}_3\text{O}^+] + k_b[\text{PhOH}^{\bullet+}][\text{MV}^{\bullet+}] \\
 -\frac{d[\text{PhO}^\bullet]}{dt} &= -k_{-p}[\text{PhOH}^{\bullet+}] + k_p[\text{PhO}^\bullet][\text{H}_3\text{O}^+] - k_2[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhO}^\bullet] \\
 &\quad + k_b[\text{PhO}^\bullet][\text{MV}^{\bullet+}] + 2k_{dim}[\text{PhO}^\bullet]^2
 \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhOH}^{\bullet+}] + [\text{PhO}^\bullet])}{dt} &= k_b([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhOH}^{\bullet+}] + [\text{PhO}^\bullet])[\text{MV}^{\bullet+}] \\
 &\quad + 2k_{dim}[\text{PhO}^\bullet]^2
 \end{aligned}$$

En négligeant la dimérisation (réaction du second ordre en radical phénoxy), il vient :

$$-\frac{d([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhOH}^{\bullet+}] + [\text{PhO}^\bullet])}{dt} = k_b([\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhOH}^{\bullet+}] + [\text{PhO}^\bullet])[\text{MV}^{\bullet+}]$$

Sachant que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]_{t=0} = [\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0}$, on en déduit que quel que soit t :

$$[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] + [\text{PhOH}^{\bullet+}] + [\text{PhO}^\bullet] = [\text{MV}^{\bullet+}]$$

et

$$-\frac{d[\text{MV}^{\bullet+}]}{dt} = k_b[\text{MV}^{\bullet+}]^2$$

ce qui conduit par intégration à l'équation :

$$\frac{1}{[\text{MV}^{\bullet+}]} = \frac{1}{[\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0}} + k_b t$$

Une nouvelle approximation consiste à considérer que le transfert électronique associé au mécanisme EPT est l'étape cinétiquement déterminante, on a alors :

$$-\frac{d[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]}{dt} \approx k_1[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhOH}] + k_2[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{PhO}^-] + k_b[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}][\text{MV}^{\bullet+}]$$

On retombe alors exactement sur le cas précédent (même équation différentielle que lorsque l'on a considéré le mécanisme concerté CPET) et donc finalement on obtient de la même façon :

$$[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] = \frac{[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]_{t=0}}{1 + k_b[\text{MV}^{\bullet+}]_{t=0}} \exp(-k_+ [\text{PhOH}]_{total} t)$$

avec :

$$k_+ = \frac{[\text{PhOH}]}{[\text{PhOH}]_{total}} k_1 + \frac{[\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]_{total}} k_2$$

Annexe III

Traitement en cinétique formelle du modèle diffusif

Le schéma réactionnel du modèle diffusif pour une réaction bimoléculaire est décrit par la figure A3.

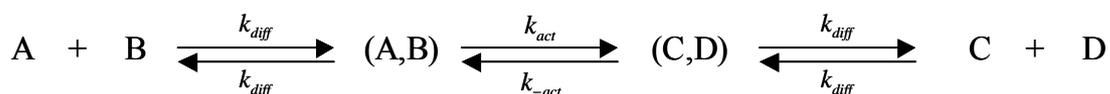


Figure A3 : Schéma réactionnel du modèle diffusif.

On peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces associées (A,B) et (C,D) :

$$\frac{d[(A,B)]}{dt} = 0 = k_{diff} [A][B] - k_{diff} [(A,B)] - k_{act} [(A,B)] + k_{-act} [(C,D)]$$

$$\frac{d[(C,D)]}{dt} = 0 = k_{diff} [C][D] - k_{diff} [(C,D)] + k_{act} [(A,B)] - k_{-act} [(C,D)]$$

Soit :

$$\begin{cases} (k_{diff} + k_{act})[(A,B)] - k_{-act} [(C,D)] = k_{diff} [A][B] \\ -k_{act} [(A,B)] - (k_{diff} + k_{-act})[(C,D)] = k_{diff} [C][D] \end{cases}$$

On obtient par la méthode de Cramer :

$$[(A,B)] = \frac{(k_{diff} + k_{-act})k_{diff} [A][B] + k_{-act}k_{diff} [C][D]}{(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act}}$$

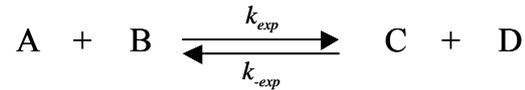
D'autre part :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{diff} [A][B] + k_{diff} [(A,B)]$$

Soit :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{\left\{ -k_{diff} \left[(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act} \right] + (k_{diff} + k_{-act})k_{diff}^2 \right\} [A][B]}{(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act}} + \frac{k_{-act}k_{diff}}{(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act}} [C][D]$$

Donc le système est équivalent à :



Avec :

$$k_{exp} = \frac{\left\{ -k_{diff} \left[(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act} \right] + (k_{diff} + k_{-act})k_{diff}^2 \right\}}{(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act}}$$

$$\text{et } k_{-exp} = \frac{k_{-act}k_{diff}}{(k_{diff} + k_{-act})(k_{diff} + k_{act}) - k_{act}k_{-act}}$$

Finalement, on trouve :

$$\frac{1}{k_{exp}} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_{act}} + \frac{1}{k_{cdiff}}$$

avec :

$$k_{cdiff} = k_{diff} \frac{k_{act}}{k_{-act}} = k_{diff} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

Annexe IV

Etude de l'oxydation du phénol en milieu tamponné. Détermination des constantes de vitesse standard en fonction de la concentration en tampon

Dans le cas où un seul couple tampon HZ^+ / Z est présent en solution aqueuse, divers mécanismes d'oxydation du phénol sont envisageables : séquentiels EPT et PET, et concerté CPET. Le proton libéré lors de cette réaction peut être capté par la base du tampon, un ion hydroxyde ou l'eau (figure A4).

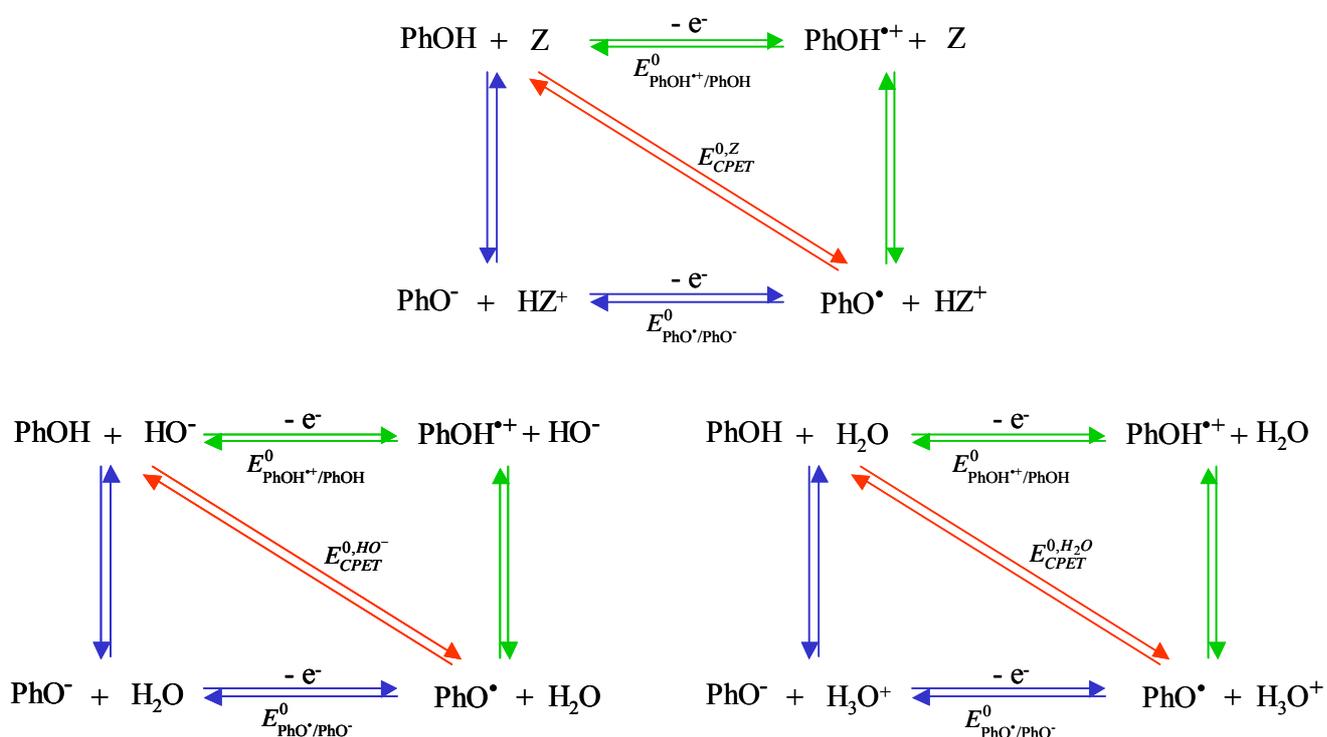


Figure A4 : Schéma réactionnel pour l'oxydation du phénol en milieu tamponné, le proton étant capté par la base du tampon, un ion hydroxyde ou l'eau. Vert : mécanisme EPT, bleu : mécanisme PET et rouge : mécanisme CPET.

On considère que les réactions acido-basiques sont à l'équilibre du fait que les expériences sont menées en milieu aqueux. L'activité des différentes espèces (à part l'eau qui est le solvant) est assimilée à leur concentration et on introduit les constantes d'équilibre suivantes :

$$K_{\text{PhOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]C_S}, \quad K_{\text{PhOH}^{*+}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhO}^*]}{[\text{PhOH}^{*+}]C_S}, \quad K_Z = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}]}{[\text{HZ}^+]C_S},$$

avec $C_S = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

On obtient ainsi les expressions suivantes pour la somme des espèces oxydées et réduites, respectivement :

$$\begin{aligned}\sum[\text{Ox}] &= [\text{PhO}^\bullet] + [\text{PhOH}^{*\bullet}] \\ &= [\text{PhO}^\bullet] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^{*\bullet}} C_S} \right) \\ &= [\text{PhOH}^{*\bullet}] \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}^{*\bullet}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum[\text{Red}] &= [\text{PhO}^-] + [\text{PhOH}] \\ &= [\text{PhO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}} C_S} \right) \\ &= [\text{PhOH}] \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)\end{aligned}$$

La loi de Nernst s'écrit sous différentes formes selon les espèces considérées :

$$\begin{aligned}E &= E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet]}{[\text{PhO}^-]} \right) = E_{\text{PhOH}^{*\bullet}/\text{PhOH}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhOH}^{*\bullet}]}{[\text{PhOH}]} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,Z} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+]}{[\text{PhOH}][\text{Z}]} \right) = E_{\text{CPET}}^{0,H_2O} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PhOH}] C_S} \right) \\ &= E_{\text{CPET}}^{0,HO^-} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{[\text{PhO}^\bullet] C_S}{[\text{PhOH}][\text{HO}^-]} \right)\end{aligned}$$

On introduit alors le potentiel standard apparent E_{app}^0 défini selon l'expression :

$$E = E_{app}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{\sum[\text{Ox}]}{\sum[\text{Red}]} \right)$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
E_{app}^0 &= E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_{\text{PhOH}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\
&= E_{\text{PhOH}^{\bullet+}/\text{PhOH}}^0 + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\
&= E_{\text{CPET}}^{0,Z} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_Z \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\
&= E_{\text{CPET}}^{0,\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right) \\
&= E_{\text{CPET}}^{0,\text{HO}^-} + \frac{RT \ln 10}{F} \log \left(\frac{K_{\text{PhOH}^{\bullet+}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}}}{K_e \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} + K_{\text{PhOH}^{\bullet+}}} \right)
\end{aligned}$$

où K_e est la constante d'autoprotolyse de l'eau :

Il a été démontré que le courant pour de tels mécanismes pouvait s'exprimer selon une loi de type Butler-Volmer.¹⁰⁰ On peut donc donner l'expression de la contribution au courant de chaque mécanisme (le coefficient de transfert α est supposé être le même dans tous les cas) :

$$\frac{i^{PET}}{FS} = k_S^{PET} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0) \right] \left([\text{PhO}^-] - [\text{PhO}^\bullet] \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_{\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-}^0) \right] \right)$$

$$\frac{i^{EPT}}{FS} = k_S^{EPT} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{\text{PhOH}^{\bullet+}/\text{PhOH}}^0) \right] \left([\text{PhOH}] - [\text{PhO}^{\bullet+}] \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_{\text{PhOH}^{\bullet+}/\text{PhOH}}^0) \right] \right)$$

$$\frac{i^{CPET-Z}}{FS} = k_S^{CPET-Z} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{\text{CPET}}^{0,Z}) \right] \left(\frac{[\text{PhOH}][Z]}{C_S} - \frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{HZ}^+]}{C_S} \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_{\text{CPET}}^{0,Z}) \right] \right)$$

$$\frac{i^{CPET-H_2O}}{FS} = k_S^{CPET-H_2O} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right] \left([\text{PhOH}] - \frac{[\text{PhO}^\bullet][\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S} \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,H_2O})\right] \right)$$

$$\frac{i^{CPET-HO^-}}{FS} = k_S^{CPET-HO^-} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,HO^-})\right] \left(\frac{[\text{PhOH}][\text{HO}^-]}{C_S} - [\text{PhO}^\bullet] \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{CPET}^{0,HO^-})\right] \right)$$

Ainsi, le courant total correspondant à la somme de ces différentes contributions :

$$i = i^{PET} + i^{EPT} + i^{CPET-Z} + i^{CPET-H_2O} + i^{CPET-HO^-}$$

est donné par l'expression :

$$\frac{i}{FS} = k_S^{app} \exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{app}^0)\right] \left(\sum[\text{red}] - \sum[\text{ox}] \exp\left[-\frac{F}{RT}(E - E_{app}^0)\right] \right)$$

avec :

$$k_S^{app} = \frac{k_S^{PET}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^\bullet} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}} C_S}\right)^{1-\alpha}} + \frac{k_S^{EPT}}{\left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}^\bullet} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}} + \frac{k_S^{CPET-Z} \left(\frac{[\text{HZ}^+]}{C_S}\right)^\alpha \left(\frac{[Z]}{C_S}\right)^{1-\alpha}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^\bullet} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}} + \frac{k_S^{CPET-H_2O} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_S}\right)^\alpha + k_S^{CPET-HO^-} \left(\frac{[\text{HO}^-]}{C_S}\right)^{1-\alpha}}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{PhOH}^\bullet} C_S}\right)^\alpha \left(1 + \frac{K_{\text{PhOH}} C_S}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^{1-\alpha}}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Hoffert MI, Caldeira K, Jain AK, Haites EF, Harvey LDD, Potter SD, Schlesinger ME, Schneider SH, Watts RG, Wigley TML, Wuebbles DJ, (1998) Energy Implications of Future Stabilization of Atmospheric CO₂ Content. *Nature* 395: 881-884.
2. Energy Information Administration (2009) *International Energy Outlook* (US Dept of Energy, Washington, DC).
3. Lewis NS, Nocera DG, (2006) Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 103: 15729-15735.
4. Nocera DG, (2006) On the Future of Global Energy. *Daedalus* 135: 112-115.
5. Siegenthaler U, Stocker TF, Monnin E, Luthi D, Schwander J, Stauffer B, Raynaud D, Barnola J-M, Fischer H, Masson-Delmotte V, Jouzel J, (2005) Stable Carbon Cycle-Climate Relationship During the Late Pleistocene. *Science* 310: 1313-1317.
6. Lewis NS, (2007) Powering the Planet. *Engineering and Science* 2: 13-23.
7. Barber J, (2007) Biological Solar Energy. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 365: 1007-1023.
8. Barber J, (2009) Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chem. Soc. Rev.* 38: 185-196.
9. Nocera DG, (2009) Personalized Energy: The Home as a Solar Power Station and Solar Gas Station. *ChemSusChem* 2: 387-390.
10. Nocera DG, (2009) Chemistry of Personalized Solar Energy. *Inorg. Chem.* 48: 10001-10017.
11. Rutherford AW, Boussac A, (2004) Biochemistry: Water Photolysis in Biology. *Science* 303: 1782-1784.
12. Ferreira KN, Iverson TM, Maghlaoui K, Barber J, Iwata S, (2004) Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center. *Science* 303: 1831-1838.
13. Kok B, Forbush B, McGloin M, (1970) Cooperation of Charges in Photosynthetic O₂ Evolution-I. A Linear Four Step Mechanism. *Photochem. Photobiol.* 11: 457-475.
14. Renger G, (2004) Coupling of Electron and Proton Transfer in Oxidative Water Cleavage in Photosynthesis. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1655: 195-204.
15. Thomas JM, My Hang VH, Thorp HH, (2007) The Possible Role of Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) in Water Oxidation by Photosystem II. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 5284-5304.
16. Tommos C, Babcock GT, (2000) Proton and Hydrogen Currents in Photosynthetic Water Oxidation. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1458: 199-219.

17. Stubbe J, Nocera DG, Yee CS, Chang MCY, (2003) Radical Initiation in the Class I Ribonucleotide Reductase: Long-Range Proton-Coupled Electron Transfer? *Chem. Rev.* 103: 2167-2202.
18. Reece SY, Seyedsayamdost MR, Stubbe J, Nocera DG, (2007) Direct Observation of a Transient Tyrosine Radical Competent for Initiating Turnover in a Photochemical Ribonucleotide Reductase. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 13828-13830.
19. Ralph J, Lundquist K, Brunow G, Lu F, Kim H, Schatz PF, Marita JM, Hatfield RD, Ralph SA, Christensen JH, Boerjan W, (2004) Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-Hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochem. Rev.* 3: 29-60.
20. Vanholme R, Morreel K, Ralph J, Boerjan W, (2008) Lignin Engineering. *Curr. Opin. Plant Biol.* 11: 278-285.
21. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ, Jr., Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templar R, Tschaplinski T, (2006) The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science* 311: 484-489.
22. Cotellet N, Hapiot P, Pinson J, Rolando C, Vezin H, (2005) Polyphenols Deriving from Chalcones: Investigations of Redox Activities. *J. Phys. Chem. B* 109: 23720-23729.
23. Webster RD, (2007) New Insights into the Oxidative Electrochemistry of Vitamin E. *Acc. Chem. Res.* 40: 251-257.
24. Williams LL, Webster RD, (2004) Electrochemically Controlled Chemically Reversible Transformation of α -Tocopherol (Vitamin E) into Its Phenoxonium Cation. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 12441-12450.
25. Morrow GW (2001) in *Organic Electrochemistry*, eds. Lund, H & Hammerich, O (Marcel Dekker, New York), pp. 589-620.
26. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, (2006) Electron Transfer and Bond Breaking: Recent Advances. *Chem. Phys.* 324: 40-56.
27. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 182-250.
28. Pourbaix M (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (National Association of Corrosion Engineers).
29. Laviron E, (1980) Theoretical Study of a $1e, 1H^+$ Surface Electrochemical Reaction (Four-Member Square Scheme) when the Protonation Reactions are at Equilibrium. *J. Electroanal. Chem.* 109: 57-67.
30. Laviron E, (1981) Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium: Part II. The $1e, 1 H^+$ Reaction (Four-Member Square Scheme) for a Heterogeneous Reaction. *J. Electroanal. Chem.* 124: 1-7.

31. Laviron E, (1982) Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium Part V. The 1 e, 1 H⁺ Homogeneous Isotopic Exchange Reaction. *J. Electroanal. Chem.* 134: 205-212.
32. Laviron E, (1982) Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium : Part VI. The Homogeneous Electron Exchange Reaction between a Monoelectronic and a 1 e, 1 H⁺ System. *J. Electroanal. Chem.* 137: 1-15.
33. Huynh MHV, Meyer TJ, (2007) Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* 107: 5004-5064.
34. Costentin C, (2008) Electrochemical Approach to the Mechanistic Study of Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* 108: 2145-2179.
35. Gupta N, Linschitz H, (1997) Hydrogen-Bonding and Protonation Effects in Electrochemistry of Quinones in Aprotic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 119: 6384-6391.
36. Lehmann MW, Evans DH, (2001) Anomalous Behavior in the Two-Step Reduction of Quinones in Acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 500: 12-20.
37. Lehmann MW, Evans DH, (2001) Mechanism of the Electrochemical Reduction of 3,5-Di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. Evidence for a Concerted Electron and Proton Transfer Reaction Involving a Hydrogen-Bonded Complex as Reactant. *J. Phys. Chem. B* 105: 8877-8884.
38. Wang S, Singh PS, Evans DH, (2009) Concerted Proton-Electron Transfer: Effect of Hydroxylic Additives on the Reduction of Benzophenone, 4-Cyanobenzophenone, and 4,4'-Dicyanobenzophenone. *J. Phys. Chem. C* 113: 16686-16693.
39. Madhiri N, Finklea HO, (2006) Potential-, pH-, and Isotope-Dependence of Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex Attached to an Electrode. *Langmuir* 22: 10643-10651.
40. Binstead RA, Moyer BA, Samuels GJ, Meyer TJ, (1981) Proton-coupled electron transfer between [Ru(bpy)₂(py)OH₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(py)O]²⁺. A solvent isotope effect (k_{H2O}/k_{D2O}) of 16.1. *J. Am. Chem. Soc.* 103: 2897-2899.
41. Haddox RM, Finklea HO, (2004) Proton-Coupled Electron Transfer of an Osmium Aquo Complex on a Self-Assembled Monolayer on Gold. *J. Phys. Chem. B* 108: 1694-1700.
42. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, Teillout A-L, (2009) Concerted Proton-Coupled Electron Transfers in Aquo/Hydroxo/Oxo Metal Complexes: Electrochemistry of [Os^{II}(bpy)₂py(OH₂)]²⁺ in Water. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 106: 11829-11836.
43. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, Teillout A-L, (2009) Concerted and Stepwise Proton-Coupled Electron Transfers in Aquo/Hydroxo Complex Couples in Water: Oxidative Electrochemistry of [Os^{II}(bpy)₂py(OH₂)]²⁺. *ChemPhysChem* 10: 191-198.

44. Hush NS, (1968) Homogeneous and Heterogeneous Optical and Thermal Electron Transfer. *Electrochim. Acta* 13: 1005-1023.
45. Marcus RA, (1965) On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* 43: 679-701.
46. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 30-44.
47. Cukier RI, (1996) Proton-Coupled Electron Transfer Reactions: Evaluation of Rate Constants. *J. Phys. Chem.* 100: 15428-15443.
48. Cukier RI, (1999) A Theory for the Rate Constant of a Dissociative Proton-Coupled Electron-Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. A* 103: 5989-5995.
49. Cukier RI, (2002) A Theory that Connects Proton-Coupled Electron-Transfer and Hydrogen-Atom Transfer Reactions. *J. Phys. Chem. B* 106: 1746-1757.
50. Cukier RI, (2004) Theory and Simulation of Proton-Coupled Electron Transfer, Hydrogen-Atom Transfer, and Proton Translocation in Proteins. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1655: 37-44.
51. Hammes-Schiffer S, (2009) Theory of Proton-Coupled Electron Transfer in Energy Conversion Processes. *Acc. Chem. Res.* 42: 1881-1889.
52. Hammes-Schiffer S, (2001) Theoretical Perspectives on Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *Acc. Chem. Res.* 34: 273-281.
53. Soudackov A, Hammes-Schiffer S, (1999) Multistate Continuum Theory for Multiple Charge Transfer Reactions in Solution. *J. Chem. Phys.* 111: 4672-4687.
54. Soudackov A, Hatcher E, Hammes-Schiffer S, (2005) Quantum and Dynamical Effects of Proton Donor-Acceptor Vibrational Motion in Nonadiabatic Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *J. Chem. Phys.* 122: 014505.
55. Webb SP, Iordanov T, Hammes-Schiffer S, (2002) Multiconfigurational Nuclear-Electronic Orbital Approach: Incorporation of Nuclear Quantum Effects in Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.* 117: 4106-4118.
56. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, (2006) Electrochemical Concerted Proton and Electron Transfers. Potential-Dependent Rate Constant, Reorganization Factors, Proton Tunneling and Isotope Effects. *J. Electroanal. Chem.* 588: 197-206.
57. Feldberg SW, Sutin N, (2006) Distance Dependence of Heterogeneous Electron Transfer through the Nonadiabatic and Adiabatic Regimes. *Chem. Phys.* 324: 216-225.
58. Richards JA, Whitson PE, Evans DH, (1975) Electrochemical Oxidation of 2,4,6-Tri-tert-butylphenol. *J. Electroanal. Chem.* 63: 311-327.

59. Fecenko CJ, Meyer TJ, Thorp HH, (2006) Electrocatalytic Oxidation of Tyrosine by Parallel Rate-Limiting Proton Transfer and Multisite Electron-Proton Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 11020-11021.
60. Fecenko CJ, Thorp HH, Meyer TJ, (2007) The Role of Free Energy Change in Coupled Electron-Proton Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 15098-15099.
61. Irebo T, Reece SY, Sjodin M, Nocera DG, Hammarstrom L, (2007) Proton-Coupled Electron Transfer of Tyrosine Oxidation: Buffer Dependence and Parallel Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 15462-15464.
62. Magnuson A, Berglund H, Korall P, Hammarstrom L, Akermark B, Styring S, Sun L, (1997) Mimicking Electron Transfer Reactions in Photosystem II: Synthesis and Photochemical Characterization of a Ruthenium(II) Tris(bipyridyl) Complex with a Covalently Linked Tyrosine. *J. Am. Chem. Soc.* 119: 10720-10725.
63. Sjodin M, Irebo T, Utas JE, Lind J, Merenyi G, Akermark B, Hammarstrom L, (2006) Kinetic Effects of Hydrogen Bonds on Proton-Coupled Electron Transfer from Phenols. *J. Am. Chem. Soc.* 128: 13076-13083.
64. Sjodin M, Styring S, Akermark B, Sun L, Hammarstrom L, (2000) Proton-Coupled Electron Transfer from Tyrosine in a Tyrosine-Ruthenium-tris-Bipyridine Complex: Comparison with TyrosineZ Oxidation in Photosystem II. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 3932-3936.
65. Sjodin M, Styring S, Wolpher H, Xu Y, Sun L, Hammarstrom L, (2005) Switching the Redox Mechanism: Models for Proton-Coupled Electron Transfer from Tyrosine and Tryptophan. *J. Am. Chem. Soc.* 127: 3855-3863.
66. Krishtalik LI, (2003) pH-Dependent Redox Potential: How to use it Correctly in the Activation Energy Analysis. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1604: 13-21.
67. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, (2007) Concerted Proton-Electron Transfer Reactions in Water. Are the Driving Force and Rate Constant Depending on pH When Water Acts as Proton Donor or Acceptor? *J. Am. Chem. Soc.* 129: 5870-5879.
68. Laage D, Hynes JT, (2008) On the Molecular Mechanism of Water Reorientation. *J. Phys. Chem. B* 112: 14230-14242.
69. Markovitch O, Chen H, Izvekov S, Paesani F, Voth GA, Agmon N, (2008) Special Pair Dance and Partner Selection: Elementary Steps in Proton Transport in Liquid Water. *J. Phys. Chem. B* 112: 9456-9466.
70. Marx D, (2006) Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations. *ChemPhysChem* 7: 1848-1870.
71. Siwick BJ, Cox MJ, Bakker HJ, (2007) Long-Range Proton Transfer in Aqueous Acid-Base Reactions. *J. Phys. Chem. B* 112: 378-389.

72. Wu Y, Chen H, Wang F, Paesani F, Voth GA, (2007) An Improved Multistate Empirical Valence Bond Model for Aqueous Proton Solvation and Transport. *J. Phys. Chem. B* 112: 467-482.
73. Stoyanov ES, Stoyanova IV, Reed CA, The Structure of the Hydrogen Ion (H_{aq}^+) in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 132: 1484-1485.
74. Costentin C, Louault C, Robert M, Savéant J-M, (2008) Evidence for Concerted Proton-Electron Transfer in the Electrochemical Oxidation of Phenols with Water As Proton Acceptor. Tri-tert-butylphenol. *J. Am. Chem. Soc.* 130: 15817-15819.
75. Costentin C, Louault C, Robert M, Savéant J-M, (2009) The Electrochemical Approach to Concerted Proton-Electron Transfers in the Oxidation of Phenols in Water. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 106: 18143-18148.
76. Bonin J, Costentin C, Louault C, Robert M, Routier M, Savéant J-M, (2010) Intrinsic Reactivity and Driving Force Dependence in Concerted Proton-Electron Transfers to Water Illustrated by Phenol Oxidation. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 107: 3367-3372.
77. Costentin C, Louault C, Teillout A-L, (2009) La Voltamétrie Cyclique pour Sonder les Mécanismes Réactionnels : Transfert Electronique Lent / Rapide. *BUP* 918 (2): 7-20.
78. Altwicker ER, (1967) The Chemistry of Stable Phenoxy Radicals. *Chem. Rev.* 67: 475-531.
79. Stradins J, Hasanli B, (1993) Anodic Voltammetry of Phenol and Benzenethiol Derivatives.: Part 1. Influence of pH on Electro-Oxidation Potentials of Substituted Phenols and Evaluation of pKa from Anodic Voltammetry Data. *J. Electroanal. Chem.* 353: 57-69.
80. Ferreira M, Varela H, Torresi RM, Tremiliosi-Filho G, (2006) Electrode Passivation Caused by Polymerization of Different Phenolic Compounds. *Electrochim. Acta* 52: 434-442.
81. Zeigerson E, Gileadi E, (1970) Selective Inhibition of Electrode Reactions by Organic Compounds: Part II. Self Inhibition of Oxidation of Isomers of Hydroxybenzene on Platinum. *J. Electroanal. Chem.* 28: 421-432.
82. Koile RC, Johnson DC, (1979) Electrochemical Removal of Phenolic Films from a Platinum Anode. *Anal. Chem.* 51: 741-744.
83. Wang J, Li R, (1989) Highly Stable Voltammetric Measurements of Phenolic Compounds at Poly(3-methylthiophene)-coated Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* 61: 2809-2811.
84. Wang J, Lin MS, (1988) In Situ Electrochemical Renewal of Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* 60: 499-502.
85. Mengoli G, Musiani MM, (1987) An Overview of Phenol Electropolymerization for Metal Protection. *J. Electrochem. Soc.* 134: 643C-652C.

86. Wang J, Martinez T, Yaniv DR, McCormick LD, (1991) Scanning Tunneling Microscopic Investigation of Surface Fouling of Glassy Carbon Surfaces due to Phenol Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* 313: 129-140.
87. Laviron E, Etude de Phénomènes d'Autoinhibition en Voltammétrie à Variation Linéaire de Tension: I. Le Film Inhibiteur est Formé par Déposition Réversible d'un Composé Insoluble. Application aux Chlorures. *J. Electroanal. Chem.* 12: 516-523.
88. Bhugun I, Savéant J-M, (1995) Derivatization of Surfaces and Self-Inhibition in Irreversible Electrochemical Reactions: Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 395: 127-131.
89. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 2-10.
90. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 102-106.
91. Savéant J-M, Vianello E, (1963) Etude de la Polarisation Chimique en Régime de Variation Linéaire de Potentiel. Cas d'une Désactivation Spontanée, Rapide et Irréversible du Produit de la Réduction. *C R Acad Sci* 256: 2597-2600.
92. Savéant JM, Vianello E, (1967) Potential-sweep voltammetry: Theoretical analysis of monomerization and dimerization mechanisms. *Electrochim. Acta* 12: 1545-1561.
93. Tripathi GNR, Schuler RH, (1984) The Resonance Raman Spectrum of Phenoxy Radical. *J. Chem. Phys.* 81: 113-121.
94. Ye M, Schuler RH, (1989) Second-Order Combination Reactions of Phenoxy Radicals. *J. Phys. Chem.* 93: 1898-1902.
95. Dixon WT, Murphy D, (1976) Determination of the Acidity Constants of some Phenol Radical Cations by means of Electron Spin Resonance. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 72: 1221 - 1230.
96. Li C, Hoffman MZ, (1999) One-Electron Redox Potentials of Phenols in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* 103: 6653-6656.
97. Lind J, Shen X, Eriksen TE, Merenyi G, (1990) The One-Electron Reduction Potential of 4-Substituted Phenoxy Radicals in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 112: 479-482.
98. Rudolph M, (2003) Digital Simulations on Unequally Spaced Grids.: Part 2. Using the Box Method by Discretisation on a Transformed Equally Spaced Grid. *J. Electroanal. Chem.* 543: 23-39.
99. Nadjo L, Savéant J-M, (1973) Linear Sweep Voltammetry: Kinetic Control by Charge Transfer and/or Secondary Chemical Reactions: I. Formal Kinetics. *J. Electroanal. Chem.* 48: 113-145.

100. Costentin C, Robert M, Savéant J-M, (2007) Adiabatic and Non-adiabatic Concerted Proton-Electron Transfers. Temperature Effects in the Oxidation of Intramolecularly Hydrogen-Bonded Phenols. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 9953-9963.
101. Fonrodona G, Ràfols C, Bosch E, Rosés M, (1996) Autoprotolysis in Aqueous Organic Solvent Mixtures. Water/Alcohol Binary Systems. *Anal. Chim. Acta* 335: 291-302.
102. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 106-119.
103. Kato D, Xu G, Iwasaki Y, Hirata Y, Kurita R, Niwa O, (2007) Heavy Phosphate Adsorption on Amorphous ITO Film Electrodes: Nano-Barrier Effect for Highly Selective Exclusion of Anionic Species. *Langmuir* 23: 8400-8405.
104. Nuesch F, Rothberg LJ, Forsythe EW, Le QT, Gao Y, (1999) A Photoelectron Spectroscopy Study on the Indium Tin Oxide Treatment by Acids and Bases. *Applied Physics Letters* 74: 880-882.
105. Popovich ND, Yen BK, Wong SS, (2003) Effect of Tin-Doped Indium Oxide Electrode Preparation Methods on the Mediated Electrochemical Detection of Nucleic Acids. *Langmuir* 19: 1324-1329.
106. Song N, Stanbury DM, (2008) Proton-Coupled Electron-Transfer Oxidation of Phenols by Hexachloroiridate(IV). *Inorg. Chem.* 47: 11458-11460.
107. Debye P, (1942) Reaction Rates in Ionic Solutions. *Trans. Electrochem. Soc.* 82: 265-272.
108. Smoluchowsky M, (1917) Versuch einer Mathematischen Theorie der Koagulations-Kinetik Kolloider Losungen. *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 92: 129-168.
109. Kuznetsov AM, Ulstrup J, (1999) Proton and Hydrogen Atom Tunnelling in Hydrolytic and Redox Enzyme Catalysis. *Can. J. Chem.* 77: 1085-1096.
110. Hammes-Schiffer S, Soudackov AV, (2008) Proton-Coupled Electron Transfer in Solution, Proteins, and Electrochemistry. *J. Phys. Chem. B* 112: 14108-14123.
111. Marcus RA, (1956) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J. Chem. Phys.* 24: 966-978.
112. Stoyanov ES, Stoyanova IV, Reed CA, (2010) The Structure of the Hydrogen Ion (H_{aq}^+) in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 132: 1484-1485.
113. Gary R, Bates RG, Robinson RA, (1964) Second Dissociation Constant of Deuteriophosphoric Acid in Deuterium Oxide from 5 to 50°. Standardization of a pD Scale. *J. Phys. Chem.* 68: 3806-3809.

114. Glasstone S, Laidler KJ, Eyring H (1941) in *The Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill, New York), p. 153.
115. Marcus RA, (1964) Generalization of the Activated Complex Theory of Reaction Rates. II. Classical Mechanical Treatment. *J. Chem. Phys.* 41: 2624-2633.
116. Born M, (1920) Volumes and Heats of Hydration of Ions. *Z. Phys.* 1: 45-48.
117. Roux B, Yu HA, Karplus M, (1990) Molecular Basis for the Born Model of Ion Solvation. *J. Phys. Chem.* 94: 4683-4688.
118. Kelly CP, Cramer CJ, Truhlar DG, (2006) Aqueous Solvation Free Energies of Ions and Ion-Water Clusters Based on an Accurate Value for the Absolute Aqueous Solvation Free Energy of the Proton. *J. Phys. Chem. B* 110: 16066-16081.
119. Benderskii VA, Grebenschikov SY, (1994) Reorganization of the Medium and Local Vibrations in Electrode Reactions of Electron-Proton Transfer. *J. Electroanal. Chem.* 375: 29-44.
120. Ando K, Hynes JT, (1999) Acid-Base Proton Transfer and Ion Pair Formation in Solution. *Adv. Chem. Phys.* 110: 381-430.
121. Laage D, Hynes JT, (2006) A Molecular Jump Mechanism of Water Reorientation. *Science* 311: 832-835.
122. Blandamer MJ, Blundell NJ, Burgess J, Cowles HJ, Horn IM, (1990) An Inverse Kirkwood–Buff Treatment of the Thermodynamic Properties of DMSO–Water Mixtures and Cyanomethane–Water Binary Liquid Mixtures at 298.2 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86: 277-281.
123. Marcus Y, (1989) Preferential Solvation. Part 3.—Binary Solvent Mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 85: 381-388.
124. Bagno A, (2002) Probing the Solvation Shell of Organic Molecules by Intermolecular ¹H NOESY. *J. Phys. Org. Chem.* 15: 790-795.
125. Bagno A, Scorrano G, Stiz S, (1997) Preferential Solvation of Neutral Species in Binary Solvent Mixtures Characterized by ¹H NOESY NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 119: 2299-2300.
126. Wakisaka A, Shimizu Y, Nishi N, Tokumaru K, Sakuragi H, (1992) Interaction of Hydrophobic Molecules with Water Influenced by the Clustering Conditions of Acetonitrile–Water Mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88: 1129-1135.
127. Wakisaka A, Takahashi S, Nishi N, (1995) Preferential Solvation Controlled by Clustering Conditions of Acetonitrile–Water Mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91: 4063-4069.
128. Dahlberg M, Laaksonen A, (2006) Preferential Solvation of Phenol in Binary Solvent Mixtures. A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. A* 110: 2253-2258.

129. Ulman A, (1996) Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* 96: 1533-1554.
130. Garreau D, Savéant J-M, (1972) Linear Sweep Voltammetry-Compensation of Cell Resistance and Stability : Determination of the Residual Uncompensated Resistance. *J. Electroanal. Chem.* 35: 309-331.
131. Miomandre F, Sadki S, Audebert P, Méallet-Renault R (2005) in *Electrochimie: Des Concepts aux Applications* (Dunod, Paris), pp. 133-134.
132. Krezel A, Bal W, (2004) A Formula for Correlating *pKa* Values Determined in D₂O and H₂O. *J. Inorg. Biochem.* 98: 161-166.
133. Savéant J-M (2006) in *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ), pp. 5-10.
134. McFarland SA, Lee FS, Cheng KAWY, Cozens FL, Schepp NP, (2005) Picosecond Dynamics of Nonthermalized Excited States in Tris(2,2-bipyridine)ruthenium(II) Derivatives Elucidated by High Energy Excitation. *J. Am. Chem. Soc.* 127: 7065-7070.
135. Matthias S, Bernhard S, Helmar G, Sven R, Stefanie T, Michael S, Jürgen P, Gavin V, William H, Johannes GV, (2008) Synthesis and Characterisation of Poly(bipyridine)ruthenium Complexes as Building Blocks for Heterosupramolecular Arrays. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008: 3310-3319.
136. Abrahamsson MLA, Baudin HB, Tran A, Philouze C, Berg KE, Raymond-Johansson MK, Sun L, Akermark B, Styring S, Hammarstrom L, (2002) Ruthenium-Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis: Factors Controlling Intramolecular Electron Transfer and Excited-State Quenching Reactions. *Inorg. Chem.* 41: 1534-1544.