

**Cyril LOUAULT**

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

**RESUME :**

Les transferts d'électrons sont très souvent accompagnés de transferts de proton, que ce soit lors de processus naturels, enzymatiques ou artificiels. Le fonctionnement du photosystème II en est un exemple remarquable : l'oxydation de l'eau en dioxygène grâce à l'énergie solaire fait intervenir à plusieurs reprises le couplage entre transfert d'électron et transfert de proton, notamment lors de l'oxydation d'une tyrosine. Notre étude a porté sur l'oxydation de divers phénols en milieu aqueux comme premier modèle. Cette réaction peut suivre deux types de mécanisme : séquentiel ou concerté. L'oxydation du 2,4,6-tri-*tert*-butylphénol et du phénol a été étudiée par des méthodes hétérogènes (électrochimie directe) et homogènes (catalyse rédox, transfert électronique photoinduit et « stopped flow »). En milieu non-tamponné, pour les solutions les plus basiques, il y a tout d'abord déprotonation puis oxydation. A mesure que le *pH* diminue, ce mécanisme laisse place à un mécanisme concerté avec libération du proton dans l'eau. Il est à noter que le mécanisme séquentiel avec un transfert d'électron suivi du transfert de proton n'est jamais compétitif. Dans le cas du phénol, l'énergie de réorganisation associée au mécanisme concerté a été estimée à 0,4 eV. Lorsque le proton est capté par une base d'un tampon (milieu phosphate), l'énergie de réorganisation est de 0,7 eV. Cette différence a été interprétée par un rôle spécifique joué par l'eau en tant qu'accepteur de proton, un petit nombre de molécules d'eau pré-organisées étant nécessaires lors de la réaction d'oxydation du phénol. Le modèle qualitatif proposé a été corroboré par des expériences menées dans des mélanges eau / acétonitrile.

**Mots-clefs :** transfert d'électron, transfert de proton, transfert couplé d'électron et de proton, mécanisme séquentiel, mécanisme concerté, oxydation du phénol, étude mécanistique.

**ABSTRACT :**

Proton-coupled electron transfer reactions play a critical role in a wide range of natural, catalytic and artificial processes. An important example is photosystem II, which converts water into oxygen and protons thanks to the light energy. A key step of the charge separation involves oxidation of a tyrosine into tyrosyl radical by chlorophyll  $P_{680}^+$ : both electron and proton are transferred. The oxidation of phenols into radicals may follow two types of mechanism: stepwise and concerted. The oxidation of 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol and phenol itself in aqueous media has been studied using heterogeneous (direct electrochemistry) and homogeneous (redox catalysis, laser flash photolysis and stopped-flow) oxidation method. In unbuffered media, for the more basic solution, the phenol is first deprotonated by hydroxide ions and the resulting phenate is then oxidized. As the *pH* decreases, this pathway progressively shuts down at the expense of the concerted pathway where the proton is directly released in water. We can note that the stepwise pathway with electron transfer followed by proton transfer is not competitive. In the phenol case, reorganization energy of the concerted mechanism has been evaluated as 0.4 eV. When the proton is taken by a buffer base (phosphate media), reorganization energy is 0.7 eV. This suggests a specific role of water as proton acceptor. A qualitative explanation involves the pre-organization of several water molecules before proton transfer, thus allowing a fast concerted pathway. It has been corroborated by studies in water / acetonitrile mixtures.

**Key-words:** electron transfer, proton transfer, proton-coupled electron transfer, stepwise mechanism, concerted mechanism, phenol oxidation, mechanistic study.