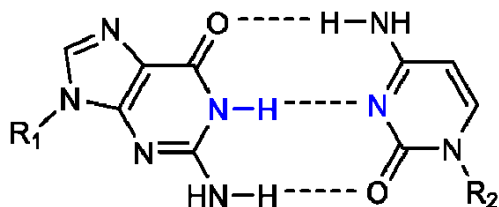


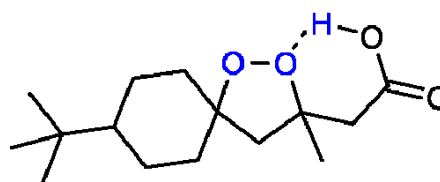
TRANSFERT COUPLÉ ELECTRON/PROTON ET COUPURE DE LIAISON DANS DES SYSTÈMES BIO-INSPIRÉS

Résumé

Le transfert d'électron associé au transfert de proton ou à la coupure de liaison est un processus omniprésent dans les systèmes naturels et biologiques. Comprendre les enjeux mécanistiques impliqués dans le fonctionnement de ces systèmes permet de les exploiter et de pouvoir les imiter. Deux systèmes bio-inspirés ont été étudiés par électrochimie directe, l'oxydation d'une paire de base guanine-cytosine et la réduction d'un cycloperoxyde assistée par la présence d'un groupe donneur de proton. Le premier système associe le transfert d'électron au transfert de proton alors que le second illustre le couplage entre le transfert d'électron et de proton et la coupure de liaison. L'appariement entre les bases de l'ADN par liaison hydrogène n'a aucun effet sur la cinétique et la thermodynamique de l'oxydation de la guanine. La réaction est cinétiquement contrôlée par la première étape du transfert électronique et le mécanisme impliqué est séquentiel. La coupure réductrice de la liaison O-O du cycloperoxyde assistée par la présence d'un groupe donneur de proton est comparée à un autre système où la fonction acide carboxylique est remplacée par un groupe ester. Un décalage de 700 mV est observé entre les potentiels de pic des deux composés indiquant que le gain thermodynamique offert par l'étape de protonation est exprimé dans la cinétique de la réaction. Par conséquent le transfert d'électron dissociatif et le transfert de proton sont tous concertés. Un nouveau modèle cinétique simplifié a été établi pour décrire la dynamique de ce type de mécanisme appelé « tout concerté ».



Complexe guanine-cytosine



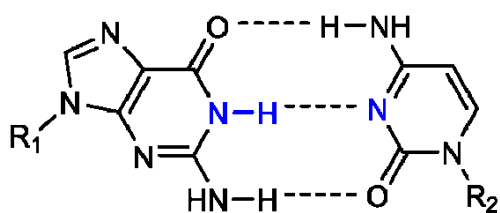
Système Cycloperoxyde



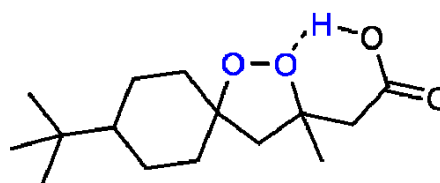
PhD Thesis, Viviane Hajj

Abstract

The electron transfer associated with proton transfer or bond breaking is an important process often presented in natural and biological systems. Understanding the mechanistic issues involved in the operation of these systems allows one to exploit and imitate them. Two bio-inspired systems have been studied by direct electrochemistry, the oxidation of a guanine paired to a cytosine with hydrogen bonds and the reduction of a cycloperoxide assisted by the presence of a proton donor group. The match between DNA bases through hydrogen bonding has no effect on the kinetic and thermodynamic of the oxidation of a guanine. The reaction is kinetically controlled by the first stage of electronic transfer and the mechanism involved is sequential. The reductive cleavage of the O-O bond of the cycloperoxide assisted by the presence of a proton donor group is compared to another system in which the carboxylic acid function is replaced by an ester group. An offset of 700 mV was observed between the peak potentials of both compounds indicating that the gain offered by the protonation step is expressed in the kinetic of the reaction. Consequently the dissociative electron transfer and the proton transfer are all concerted. A new simplified kinetic model was established to describe the dynamics of such a mechanism called « all in concert ».



Complex guanine-cytosine



Cycloperoxide system