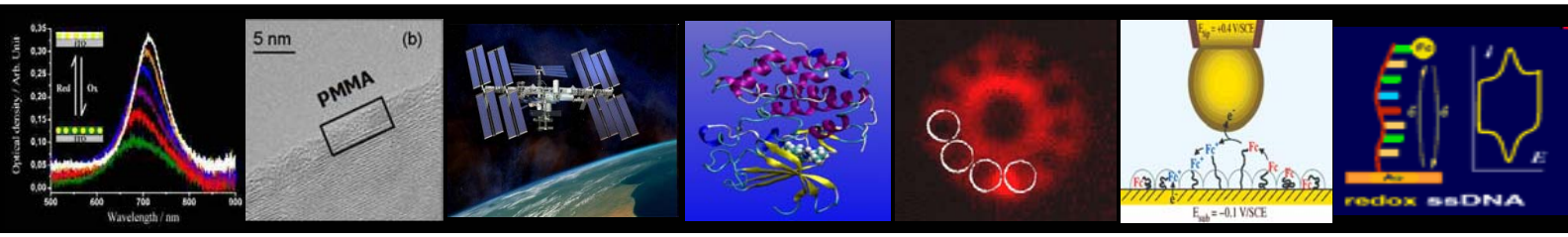
Séminaires de Chimie
Paris Rive Gauche



Pr. Jean-Michel Savéant

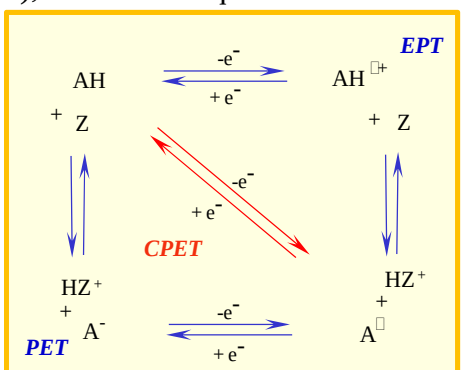
Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM), Université Paris Diderot– UMR7591

Etre ou ne pas être concerté.

Transferts couplés de protons et d'électrons d'intérêt biologique.

Il est extrêmement fréquent que les transferts d'électron soient accompagnés de transferts de protons que ce soit dans les processus naturels ou dans les processus artificiels. Un exemple-phare dans le domaine naturel est le photosystème II où transferts d'électrons et transferts de protons sont associés tout au long de l'oxydation de l'eau en oxygène au moyen de l'énergie de la lumière. Ce couplage entre transfert d'électrons et transfert de protons y met en œuvre des espèces organiques (phénols) aussi bien qu'inorganiques (complexes de manganèse).

Une question fondamentale se pose alors concernant le mécanisme de ce couplage. A-t-on affaire à des processus séquentiels où les transferts d'électrons et de protons sont des étapes distinctes et successives, électron d'abord, proton ensuite (EPT) ou, inversement, proton d'abord, électron ensuite (PET), comme indiqué sur le schéma. Faut-il plutôt considérer que transfert d'électron et transfert de proton sont concertés, autrement dit forment une seule étape élémentaire ? Voila la question. Une question importante, car ce chemin réactionnel, CPET sur le schéma, permet de court-circuiter les intermédiaires de haute énergie que comportent les chemins séquentiels. On peut même se demander si l'efficacité remarquable des systèmes naturels faisant intervenir les transferts couplés d'électron et de proton n'est pas liée à la capacité de mettre en œuvre des chemins concertés. La caractérisation de la dynamique des chemins séquentiels peut s'appuyer sur les théories et modèles désormais classiques du transfert d'électron de type sphère externe. Il n'en est pas de même pour les processus concertés où l'on doit prendre en compte la formation, ou la rupture, d'une liaison impliquant un atome d'hydrogène. Contrairement au cas de liaisons entre atome lourds, il n'est pas possible d'appliquer ici un traitement semi-classique : il faut tenir compte du passage du proton par effet tunnel au niveau de l'état de transition. Le transfert d'électron peut être déclenché de diverses manières, homogènes ou hétérogènes. L'accent sera principalement mis sur l'approche électrochimique. Par le moyen de techniques telles que la voltamétrie cyclique, il est en effet possible de faire varier de façon continue la thermodynamique de la réaction en faisant varier le potentiel de l'électrode. Le courant qui traverse l'électrode fournira alors une mesure immédiate de la cinétique globale, dans l'analyse de laquelle il faudra prendre en compte la diffusion des réactifs vers, ou en provenance de, l'électrode. Le balayage cyclique du potentiel permet de plus d'étudier aussi la réaction inverse. On s'efforcera de dégager les paramètres qui gouvernent la cinétique des processus concertés et ceux qui contrôlent la compétition avec les chemins séquentiels. Ces considérations seront illustrées par plusieurs exemples expérimentaux, organiques (phénols) aussi bien qu'inorganiques (complexes de métaux de transition).



lundi 1er décembre à 10h30 ~ Amphi Buffon ~

15 rue Hélène Brion, 75013 Paris

Contact: Laurence Bisiaux
Université Paris Diderot, UFR de Chimie
Tél: 33 0 (1) 57 27 72 44 – Fax: 33 0 (1) 57 27 72 63 – SeminairesPRG@gmail.com