

Théorie de Marcus

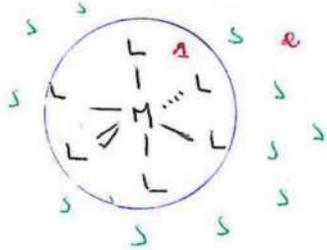
1. Introduction

- la théorie de Marcus et son développement remontent déjà à plus d'un demi-siècle : 1956. Le transfert d'électron intervient dans de nombreux domaines : électrochimie, chimie du solide, biologie, microscope électronique. Seuls les transferts entre centres métalliques seront traités ici.

1.1 Sphère interne et sphère externe

Transfert électronique \rightarrow rôle important car modif du nbr d'élec. impacté

- A longue distance car les propriétés électrostatiques vont être modifiées avec la variation de la charge - en particulier, la solvation.
- A courte distance car cela modifie la structure élec. de la molécule. Cela peut se traduire par des **allongements ou raccourcissements de liaisons**

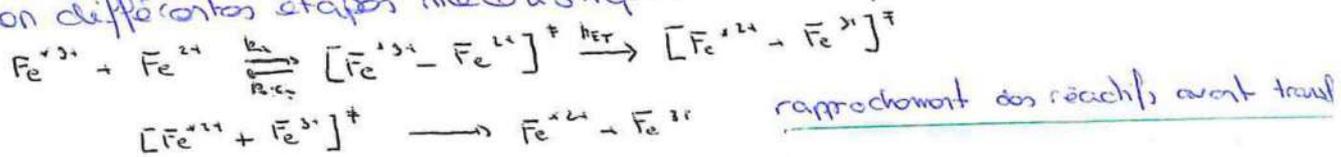


Cette dualité complique le pb \rightarrow traiter deux échelles \neq . On différencie en décomposant l'espace en deux zones 1 et 2.

1. Sphère interne (inner sphere) qui comprend généralement le centre impliqué ainsi que les ligands direct. liés.

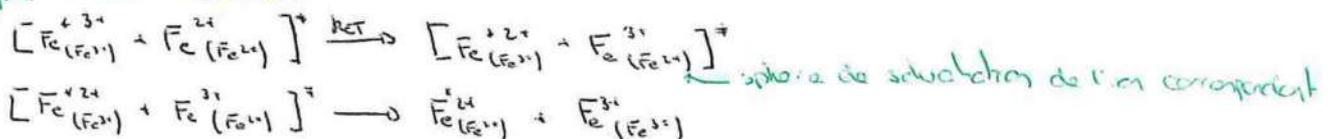
2. Sphère externe (outer sphere) qui prend tout le reste en compte, en particulier les molécules de solvant.

Concrètement, c'est le transfert d'un ion $Fe(II)$ vers un ion $Fe(III)$ qui est considéré pour illustrer les complexes. Il est possible de décomposer le processus de transfert d'électron en différentes étapes mécanistiques sur le plan conceptuel.



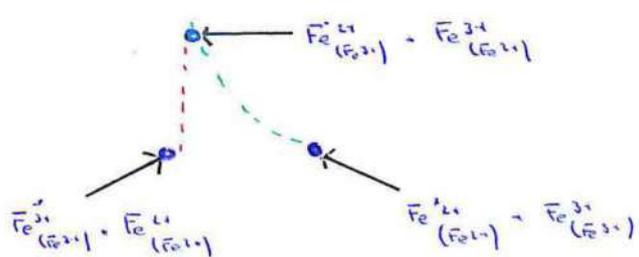
2. Importance de la solvation

Comme dans le cas de la spectroscopie électronique, il y a conceptuellement transfert d'un électron d'une orbitale à une autre sauf que l'e⁻ part d'un centre qui n'est pas celui où il est parti. On suppose que le transfert se fait à géométrie constante \rightarrow **hypothèse de Franck-Condon**. Cependant il y a alors un pb énergétique \rightarrow il faut prendre en compte l'eau (solvant).

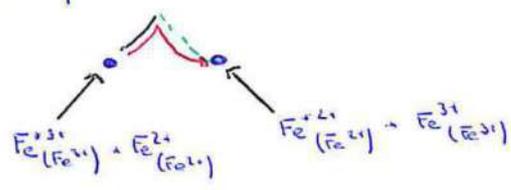


Il est possible d'envisager deux chemins pour effectuer le transfert:

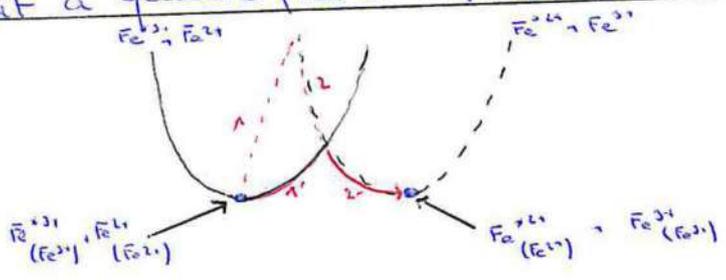
1. Chemain optique: on considère que le transfert électronique se fait à géom. constante, d'électron est transféré depuis un état stable et arrive dans un état instable plus haut en énergie. Le système doit ensuite se réorganiser pour adopter la sphère de solvation. Ce processus requiert de l'énergie de la part du système \rightarrow d'un état à l'autre



2. Chemin thermique: les sphères de solvatation s'adaptent de manière à être dans une configuration intermédiaire entre celle de Fe^{2+} et celle de Fe^{3+} . de transfert d'électrons a lieu entre deux états instables de même énergie, de transfert électronique se fait sans apport externe d'énergie:



Courbes énergétiques schématiques pour des systèmes avec l'électrons localisé soit à gauche (route a tp), soit à droite (courbe p)



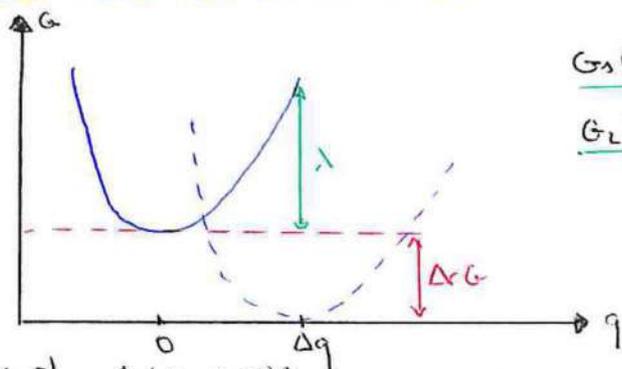
- > l'expérience permet de franchir. La deuxième semble être le bon. de transfert peut avoir lieu sans apport d'énergie nous formons de deuxième.
- * pas d'axe, comment info-?
- * problème hors eq -> trouver l'énergie d'activation
- * effet tunnel non négligeable.

3. Théorie de Marcus

-> Permet de définir une coordonnée de réaction. l'énergie nécessaire pour arriver au point auquel il y a transfert d'électrons est ainsi notée λ . cette énergie peut être arbitrairement décomposée en deux parties sous forme: $\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$.

1. modèle minimal

l'idée de base consiste à faire un développement limité de l'enthalpie libre au voisinage des réactifs et des produits en fonction de la coordonnée de réaction qui sera notée q . la courbure des deux énergies est supposée identique. C'est strictement le cas pour l'échange entre deux ions de même nature.



$G_1(q) = \frac{1}{2} k q^2$
 $G_2(q) = \frac{1}{2} k (q - \Delta q)^2 + \Delta r G^\circ$
 et on a alors: $\lambda = \frac{1}{2} k \Delta q^2$

Pour trouver l'enthalpie libre d'activation on cherche q^\ddagger tq:
 $G_1(q^\ddagger) = G_2(q^\ddagger)$
 d'où $q^\ddagger = \frac{\Delta r G^\circ + \frac{1}{2} k \Delta q^2}{k \Delta q}$

Et donc $\Delta G^\ddagger = G_1(q^\ddagger) = \frac{1}{4} (\lambda + \Delta r G^\circ)^2 / \lambda$ cas auto-échange.

cas en particulier ($\Delta r G^\circ = 0$), comme la transition optique correspond à λ , alors la mesure de transition permet de remonter à ΔG^\ddagger .

1. Influence de ΔG°

Si ΔG° demeure, l'intersection évidente et il se pose une évidence contre intuitive. En effet, pour une valeur de $\Delta G^\circ > -1$ plus l'enthalpie libre de réaction est petite plus l'énergie d'activation l'est également. Cela veut dire que les aspects thermo et cinétique vont dans le même sens: plus la réaction est favorisée sur le plan thermo, plus elle est rapide.

Pour $\Delta G^\circ < -1$, l'enthalpie libre d'activation augmente lorsque ΔG° diminue. Cela signifie que les aspects thermo et cinétique vont dans des sens contraires. Cette zone est appelée région inverse.

2. Région inverse

1. Lien avec la constante de vitesse

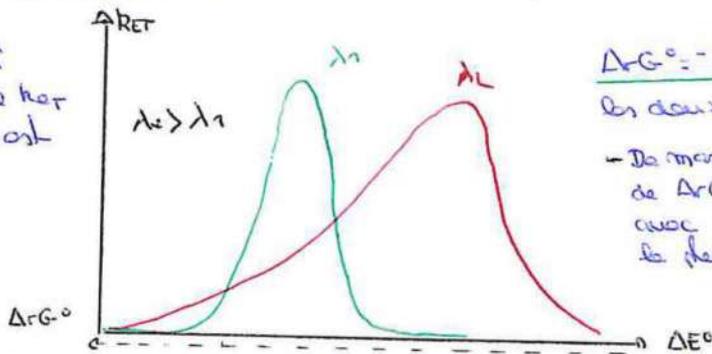
Expérimentalement, la seule chose accessible facilement est la mesure de la constante de vitesse k_{ET} . Il faut faire le lien entre ΔG^\ddagger et k_{ET} . C'est ici la théorie des collisions qui amène le pontage de l'un à l'autre.

$$k_{ET} = A_{ET} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Le transfert électronique correspond au saut d'un électron par effet tunnel. La théorie de l'état de transition n'est donc pas applicable directement même si la relation finale obtenue est analogue.

- $A_{ET} = Zk$ où Z est le nombre de fois où l'électron rentre en contact avec la barrière de potentiel et $k = k_0 \exp(-BR)$ correspond à la probabilité qu'un électron de franchir la barrière. Pour un couplage fort, la valeur de k est proche de 1.

- la largeur à mi-hauteur de k_{ET} dépend de λ et est prop à $\sqrt{\lambda}$.



$\Delta G^\circ = -nFAE^\circ$ (si le nombre d'e- échangés par les deux couples sont les mêmes).

- De manière contre intuitive, en fonction de la gamme de ΔG° , ce n'est pas systématiquement le système avec λ le plus grand qui a la constante de vitesse la plus forte.

Un des problèmes est que la courbe de k_{ET} est très piquée autour d'une valeur et qu'il est généralement difficile d'obtenir des points proches du maximum. On obtient donc souvent $\ln(k_{ET}) = f(\Delta E^\circ)$ que l'on trace mais, grosse incertitude.

2. Problème de la limite diffusionnelle

La mesure de k_{ET} n'est pas évidente car la mesure expérimentale ne correspond pas à la mesure de la constante de vitesse de l'acte de transfert électronique mais au processus global.

Le processus est le suivant: $A + B \xrightleftharpoons[k_a]{k_a} [A \cdots B]^\ddagger \xrightarrow{k_{ET}} [A^+ \cdots B^-] \xrightarrow{k_{rel}} A^+ + B^-$

$$v = k_{ET} [A \cdots B]^\ddagger \text{ et } k_a [A][B] = k_{-a} [A \cdots B]^\ddagger - k_{ET} [A \cdots B]^\ddagger = 0$$

$$[A \cdots B]^\ddagger = \frac{k_a [A][B]}{k_{-a} + k_{ET}}$$

$$\text{Donc: } v = \frac{k_a k_{ET}}{k_{-a} + k_{ET}} [A][B] = \frac{k_a}{\frac{k_{-a}}{k_{ET}} + 1} [A][B]$$

deux cas sont possibles:

- Si $k_{ET} \ll k_{-a}$ $k_{app} \approx \frac{k_a}{D-a} k_{ET} = k_{diff} k_{ET}$. Il faut alors que k_{diff} soit suffisamment grande pour que k_{ET} soit mesurable.

- Si $k_{ET} \gg k_a$

$k_{app} \approx k_a$

Concrètement, cela se traduit par un état stationnaire prépondérant du pic.

Plus k_a est petit plus les courbes présentent un plateau qui correspond à la valeur de k_a . De plus, plus k_a est petit plus la région inverse est épaissie et donc difficilement observable.

3. Observation expérimentale de la région inverse

1984, Cross et Miller → observation de la région inverse on étudie le transfert intra-moléculaire pour ne pas être gêné par la diffusion. En modifiant les donneurs et accepteurs, étude complète.

1992: première observation de la région inverse sur une réaction bimoléculaire

- Astuces:
- limiter λ afin de diminuer globalement l'enthalpie libre d'activation
 - réduire les limites diffusionnelles des deux composés afin de ne pas être limité par le plateau diffusionnel.
 - une optimisation des potentiels redox qui permet de se placer proche des max de manière précise.

4. Asymétrie de la courbe et niveaux vibrationnels

On remarque une asymétrie de part et d'autre des maximum. Elle est liée à la particularité de la région inverse. En effet, dans cette zone, l'énergie d'activation augmente donc toute autre réaction avec une enthalpie libre d'activation plus petite est alors observée.

Il peut alors y avoir une contribution des niveaux vibrationnels excités qui ont une enthalpie libre d'activation plus petite. Il faut alors considérer l'aspect énergétique des différentes réactions possibles. Comme chaque courbe présente à son tour un décalé vers la droite, cela contribue encore une fois à aplatiser le sommet de la courbe et donc décaler la région inverse vers la droite.

5. des différents paramètres, leur extraction et analyse

A partir de la courbe, il est généralement possible d'extraire les trois paramètres que sont A_{ET} , k_d et λ .

- A_{ET} est lié à la probabilité d'avoir un effet tunnel important
- k_d permet de mesurer les effets de la diffusion
- λ (énergie de réorganisation) a une interprétation plus complexe. En pratique, il est possible de découper artificiellement λ en la contribution de deux termes pour mieux comprendre le sens physique. $\lambda = \lambda_{int} + \lambda_{ext}$

λ_{int} : énergie de réorganisation de la sphère interne. Elle caractérise l'énergie de réorganisation des liaisons. Normalement λ_{int} est observé si le transfert s'accompagne d'un changement d'état de spin ou qu'il y a simplement d'orbitales liantes ou antiliantes. Cette grandeur est donc en général liée aux contributions vibrationnelles des différents liaisons.

λ_{ext} : énergie de réorganisation de la sphère externe. Cette grandeur est reliée à la réorganisation de la sphère externe pour s'accommoder du transfert électronique. de manière générale elle s'adapte au transfert de charge puis dans un deuxième temps il y a réorientation des liaisons.

3. Calcul de constante de vitesses croisées

est-il possible de prédire la vitesse de transfert électronique ?

de fait que ce soit possible n'a rien d'évident. En effet, pour l'auto-échange, la coordonnée de réaction est bien plus simple vu la symétrie du problème. Dans le cas d'une réaction croisée, le problème est au minimum bi-dimensionnel : il y a les deux coordonnées q_1 et q_2 associées à chaque couple. Il faut alors trouver l'intersection entre deux paraboles et trouver le minimum énergétique de l'intersection.

La théorie de Marcus a permis de donner l'équation reliant l'intersection à différents paramètres : $k_{12} = \sqrt{k_{11} k_{22} k_{12}^0} f$

où :

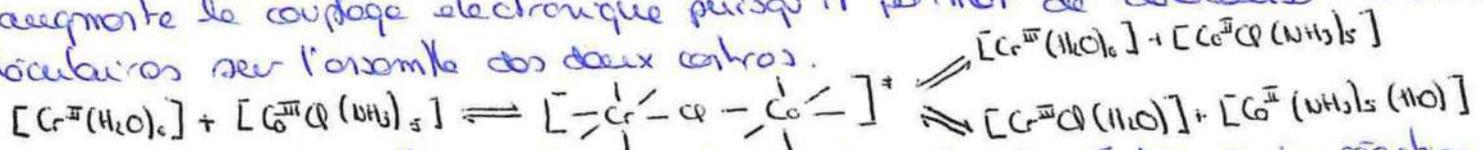
- k_{12} est la constante d'équilibre entre le donneur et l'accepteur
- k_{11} et k_{22} sont les constantes de transfert pour les deux groupements
- f est un facteur généralement proche de 1 car généralement, les centres sont assez proches avec :

$$\log(f) = \log \frac{k_{12}^2}{4 \log \left(\frac{k_{11} k_{22}}{Z^2} \right)} \quad \text{avec } Z \text{ un facteur de distance.}$$

3. Au-delà de la théorie de Marcus

1. Mécanisme par sphère interne

Jusqu'à présent, le couplage électronique était considéré comme faible, cependant il est possible que celui-ci soit non négligeable. Les vocabulaire plus simplifié cela signifie que le transfert ne se fait plus par "saut" d'une orbitale à l'autre mais de part de l'existence d'une orbitale commune. Pour que le transfert soit plus efficace, cela correspond généralement au fait qu'il y ait un moyen microscopique d'augmenter le couplage. Généralement, cela correspond au fait d'avoir un transfert qui passe par la sphère interne : un ligand est partagé entre les deux centres métalliques et augmente le couplage électronique puisqu'il permet de délocaliser les orbitales moléculaires sur l'ensemble des deux centres.



Dans ce cas-là, il est possible que le ligand partagé soit échangé lors de la réaction d'oxydo-réduction. Si un ligand est échangé il est donc sûr que le transfert d'électrons se fait par un mécanisme de sphère interne.

Point commun et différence entre mécanisme de sphère interne et mécanisme de sphère externe.

Point commun :

- Contrairement à ce que l'on suppose, ce vocab, ces mécanismes s'accroissent d'une réorganisation de la sphère externe des complexes (solvatation) et de leur sphère interne (énergie de liaison métal-ligand)

- d'énergie d'activation de ces réactions est donc dépendante de ces réorg.
- de facilité du transfert d'électrons dépend de la distance entre les deux centres métalliques.

Différence :

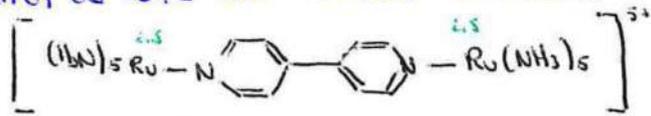
- Dans le mécanisme de sphère interne, le transfert se fait grâce à un couplage électronique entre les orbitales des centres métalliques alors que dans le mécanisme de sphère externe l'électron passe d'une électrode à l'autre sans couplage

- Remerciement \neq Marcus

- un ligand peut être échangé lors du mécanisme de sphère interne.

2. Complexes à valence mixte : Classification de Robin et Day

Sur certains complexes bi-métalliques, il peut être compliqué de connaître le degré d'oxydation de chacun des centres métalliques indépendamment. C'est strictement le cas pour des complexes dont les centres métalliques sont liés par un ligand pontant qui permet un bon couplage électronique entre les métaux. On parle alors de composé de valence mixte et on attribue un degré d'oxydation de 2,5 aux deux atomes.



- **Zone I** : de couplage électronique entre les atomes est nul, le transfert électronique se fait strictement selon la théorie de Marcus et on peut facilement isoler les d.o.
- **Zone II** : de couplage élec entre les deux métaux est non nul mais on peut tout de même observer les degrés d'oxydation différents, de transfert d'électrons entre les deux centres est dynamique et se fait facilement par activation thermique ou photochimique.
- **Zone III** : de couplage électronique entre les deux centres métalliques est tellement fort que l'électron est totalement délocalisé entre les deux métaux.

3. Apporté : ligands non innocents

En présence de certains ligands, il est impossible de connaître précisément le DO d'un centre métallique. Ces ligands peuvent être eux-mêmes red-ox actif et exister sous plusieurs formes d'oxydation. On parle de ligand « non-innocent » et ils peuvent intervenir dans les réactions redox.

Le ligand NO⁺ est l'exemple le plus simple. Il peut se coordonner par un doublet ou bien par le radical. Ligand L ou X. Il faut des études spectrales pour conclure sur le mode de coordination, et le DO d'un métal lié.