



COLLÈGE  
DE FRANCE  
—1530—

# L'oxygène moléculaire: origines et paradoxes

**Marc Fontecave**

*Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Joseph Fourier, CNRS, CEA/DSV/iRTSV  
CEA-Grenoble 17 rue des martyrs 38054 Grenoble cedex 9, France  
mfontecave@cea.fr; Phone: (0033)438789103 ; Fax: (0033)438789124*

*Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05*

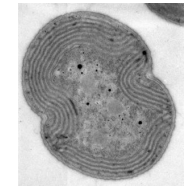
# Le cycle de l'Oxygène: photosynthèse et respiration



$$E = 1,23 \text{ V (pH=0) / ENH}$$



microalgue

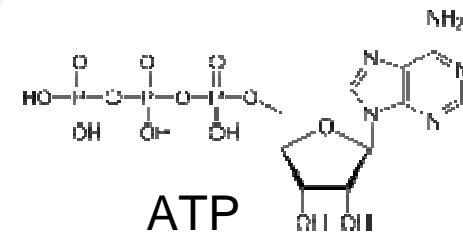
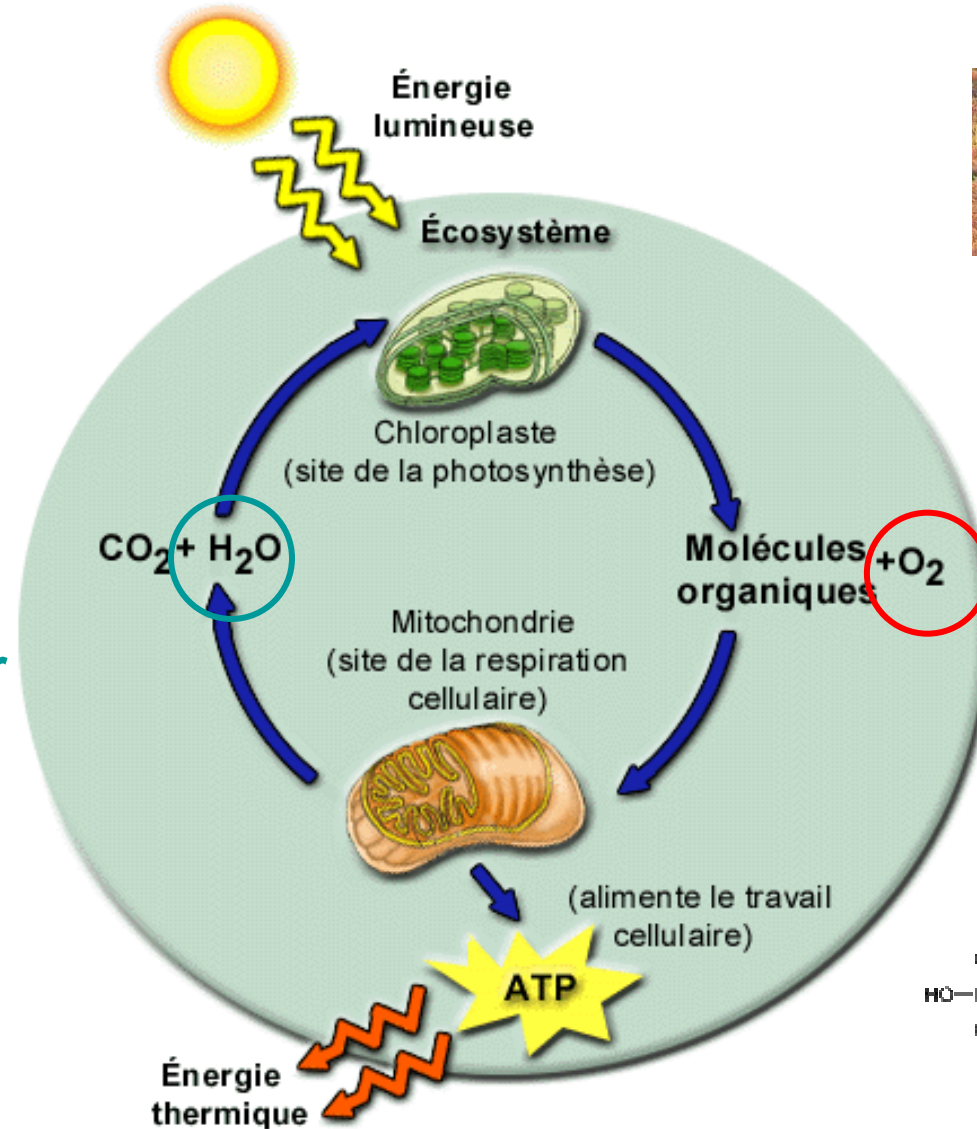


cyanobactérie

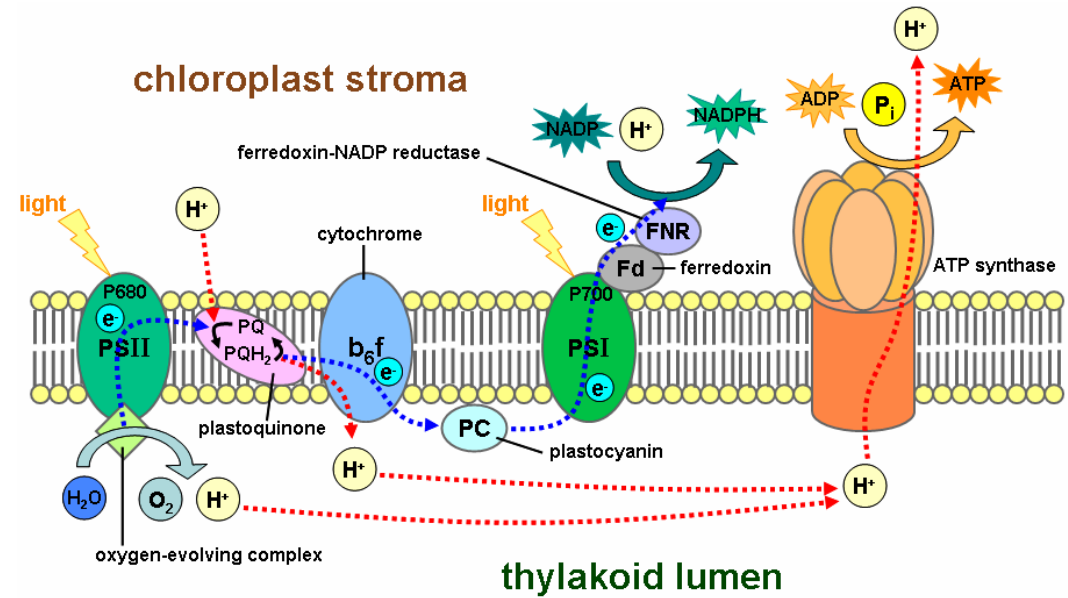
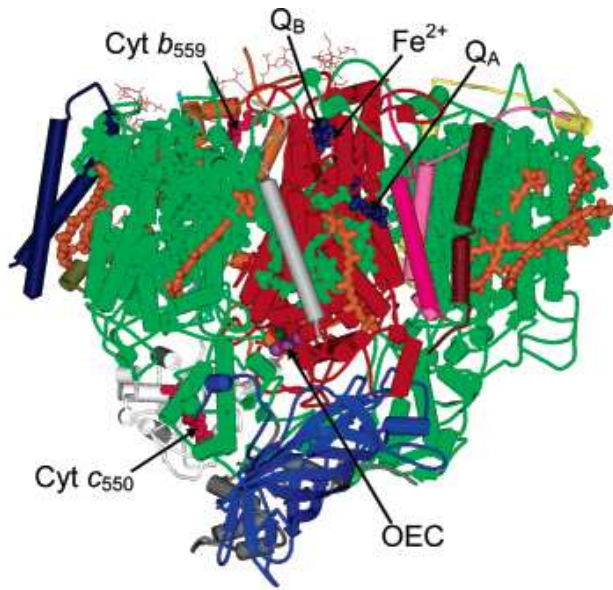
Microorganismes  
photosynthétiques

**O<sub>2</sub> accepteur  
d'électrons  
Bon oxydant**

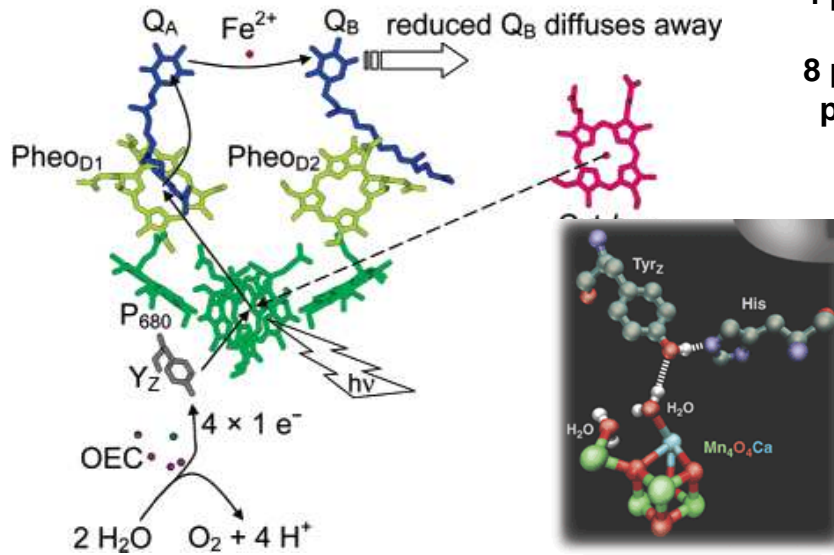
**H<sub>2</sub>O source  
d'électrons  
Mauvais réducteur**



# Photosynthèse (plantes): production d'oxygène

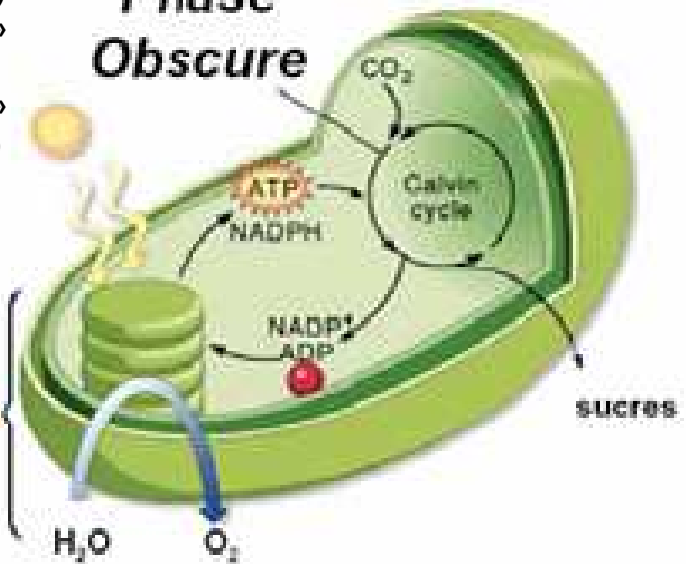


- 2 photons « rouges » par e<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> (PSII + PSI)
- 4 photons « rouges » par O<sub>2</sub> (PSII)
- 8 photons « rouges » par CO<sub>2</sub> (PSII + PSI)



## Phase Obscure

## Phase Lumineuse

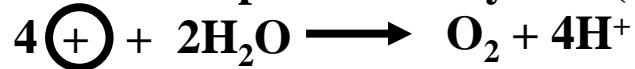




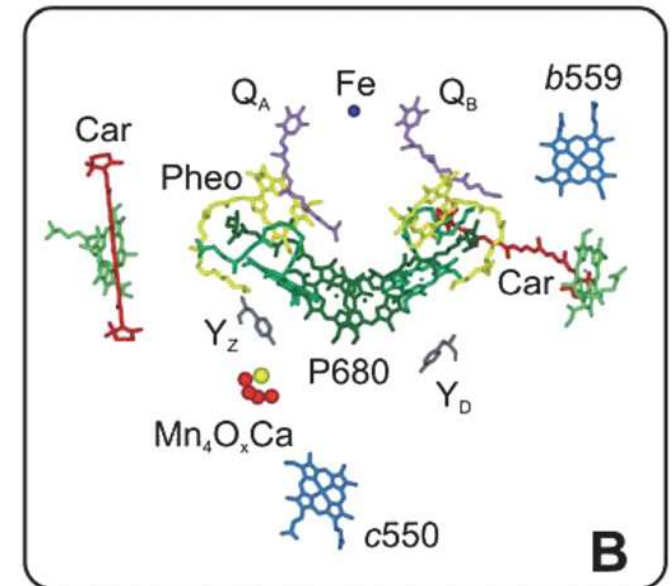
- Capturer l'énergie solaire (« Chl », « Car »)
- La convertir en paires électrons-trous séparées



- Capturer les trous par un catalyseur (Mn)

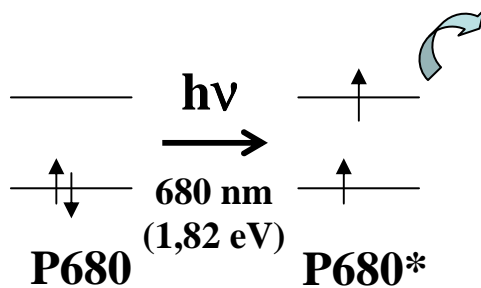
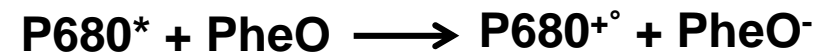


- « éloigner » les électrons par des accepteurs ( $\text{Q}_B$ )



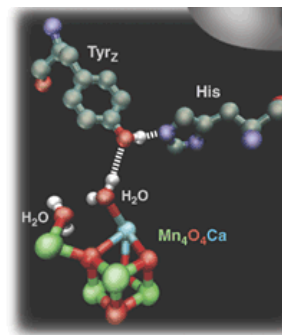
« **electron énergétique** »:

P680\* est un réducteur puissant

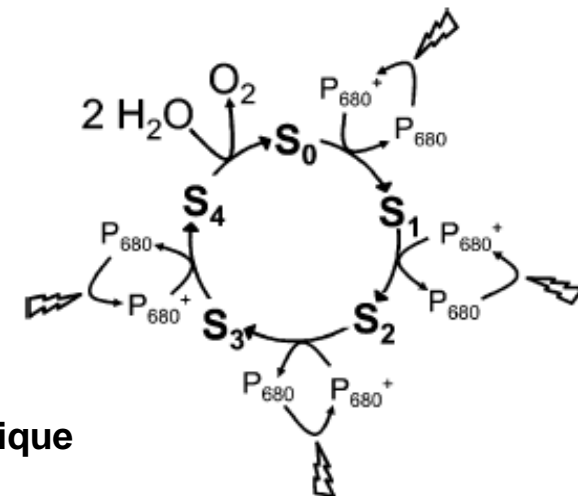


**P680<sup>+</sup> est un oxydant puissant**

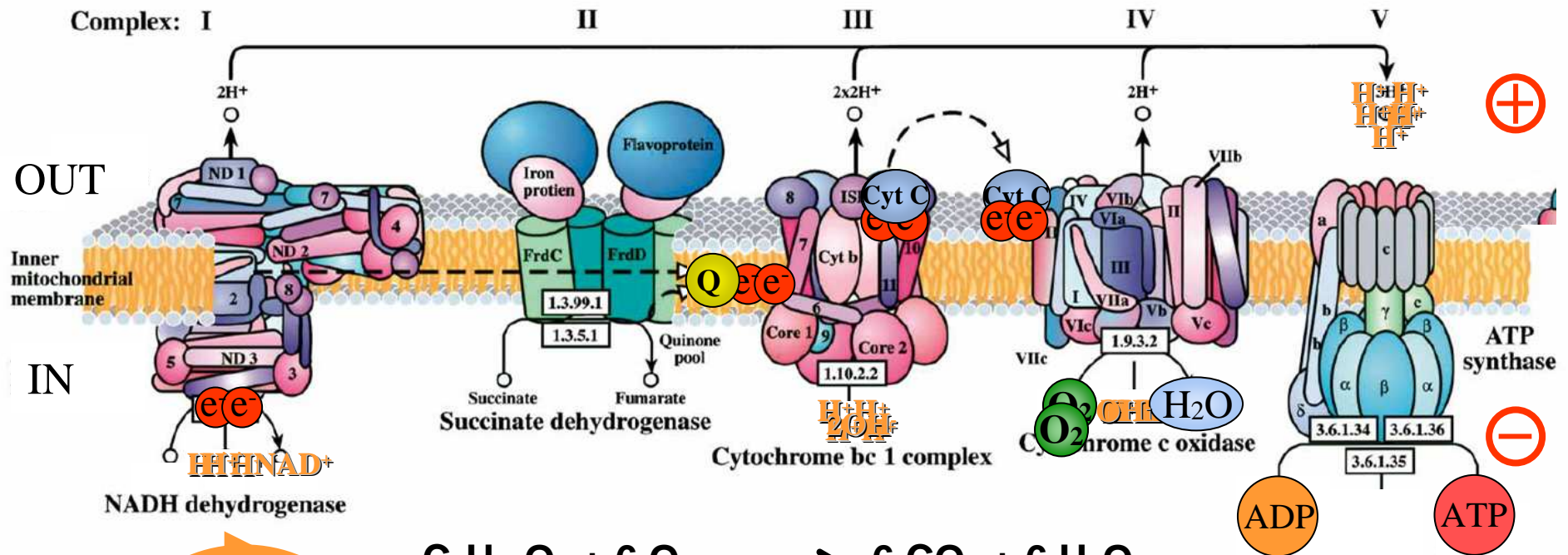
$$E_{\text{P680}^+/\text{P680}} = 1,25 \text{ V}$$



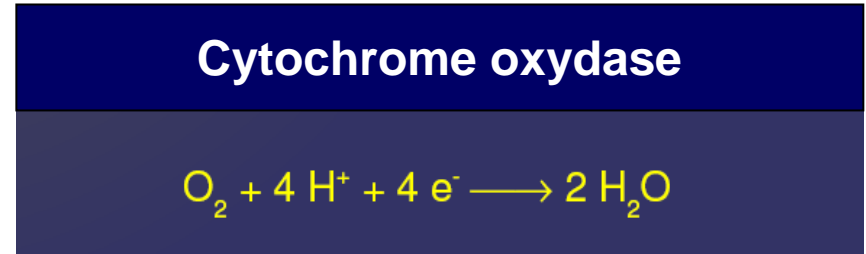
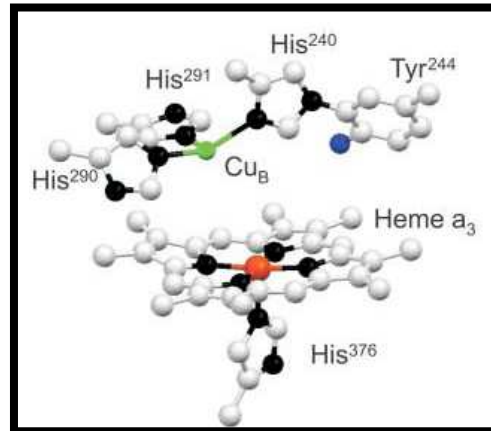
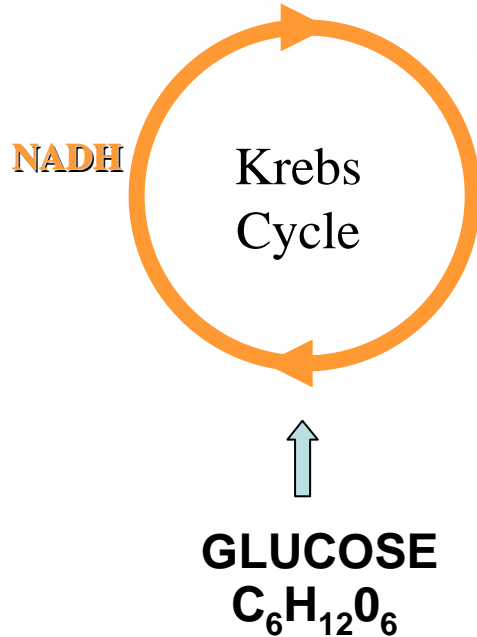
Un accumulateur électrique



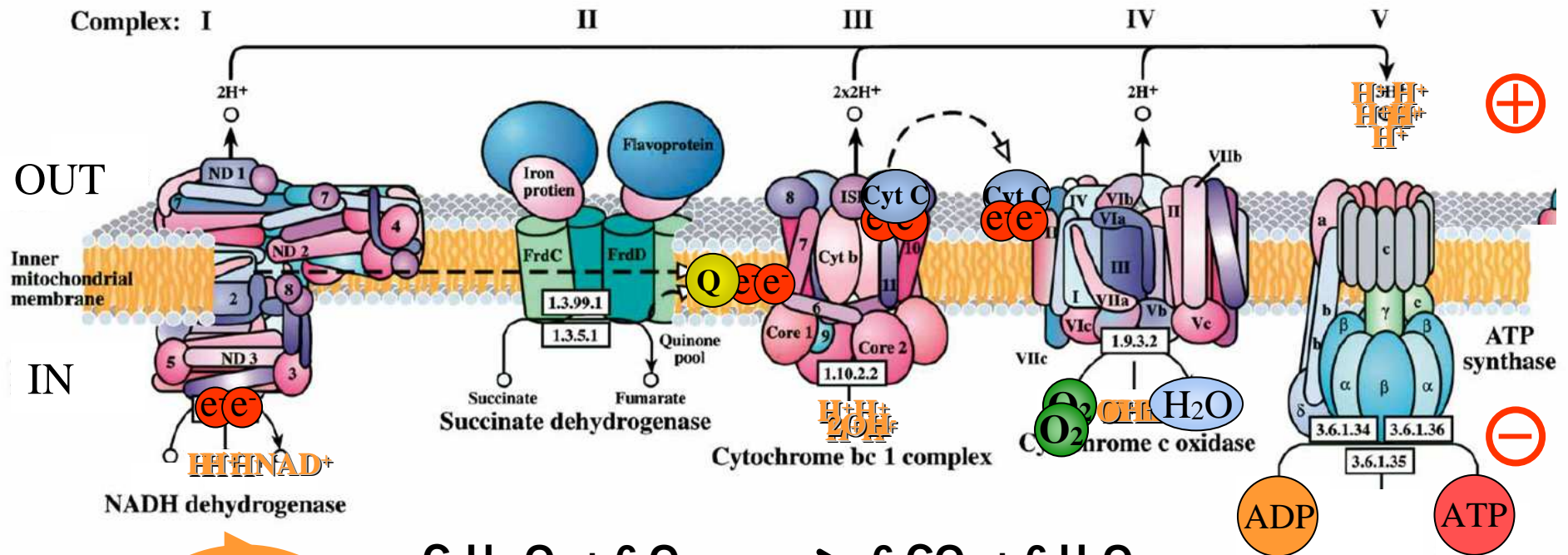
# Respiration: l'oxygène est un oxydant



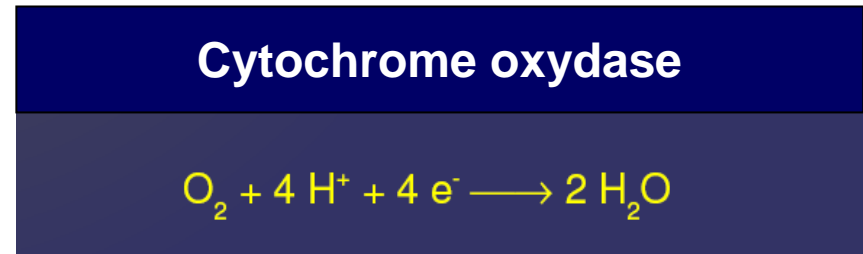
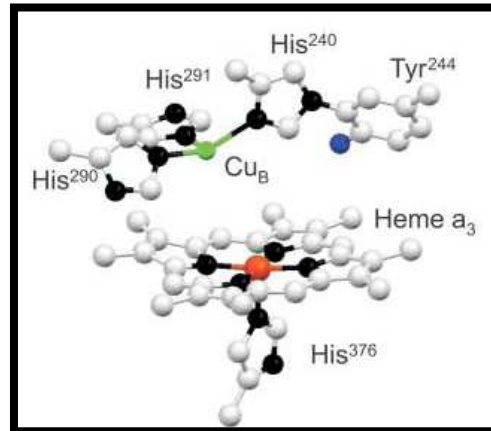
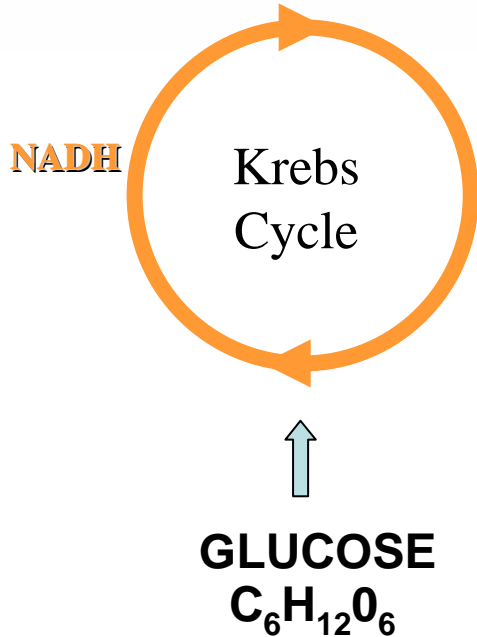
$\Delta G = -2813 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (36 ATP + chaleur); ATP:  $30,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



# Respiration: l'oxygène est un oxydant



$\Delta G = -2813 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (36 ATP + chaleur); ATP:  $30,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



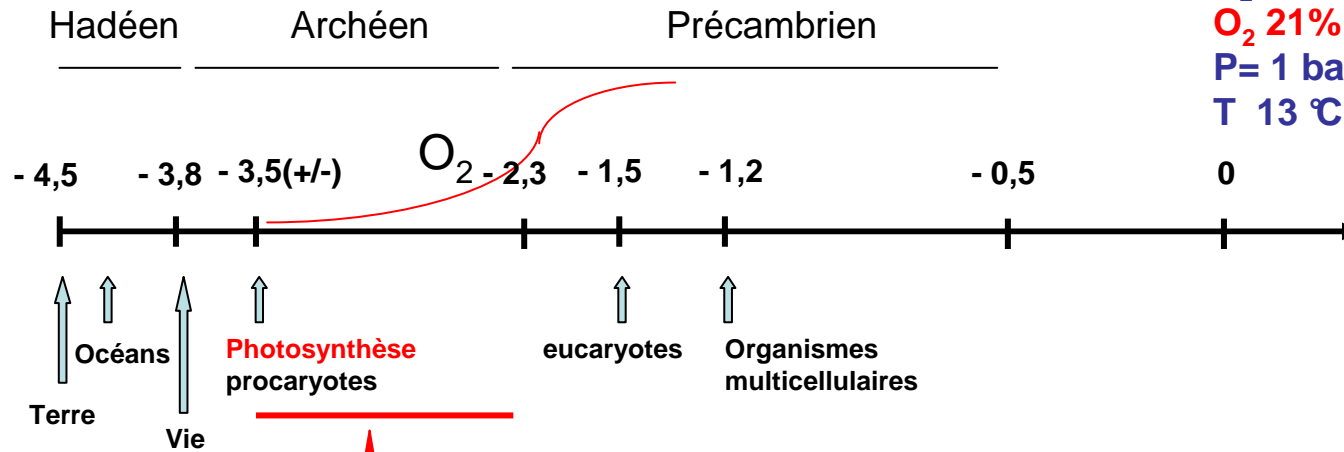
# L'oxygène moléculaire: origines et paradoxes

1. Origines de l'oxygène moléculaire sur la Terre
2. Les propriétés chimiques paradoxales de l'oxygène moléculaire
3. Activation de l'oxygène moléculaire

H<sub>2</sub>O liq  
 CO<sub>2</sub> 98%  
 N<sub>2</sub> 2%  
 O<sub>2</sub> 0%  
 P= 60 bars  
 T > 250 °C

# Oxygène sur la Terre

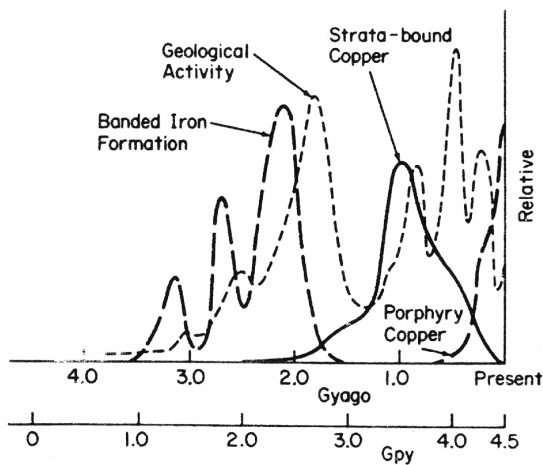
H<sub>2</sub>O liq  
 CO<sub>2</sub> 0,03%  
 N<sub>2</sub> 79%  
 O<sub>2</sub> 21%  
 P= 1 bar  
 T 13 °C



Les premières molécules d'O<sub>2</sub>

Une augmentation soudaine d'O<sub>2</sub>  
 2,4 << 2,2 Ma

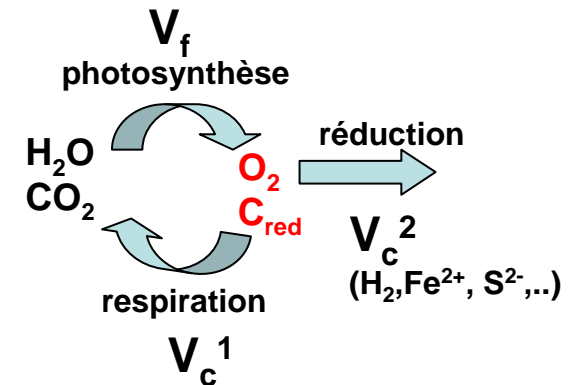
Vie aérobie:  
 O<sub>2</sub> respiration  
 O<sub>3</sub> protection UV



$V_f > V_c$  ??

O<sub>2</sub> est maintenu à l'état de traces  
Réductions  
 $Fe^{2+} + O_2 \rightarrow$  oxydes  
 $S^{2-} + O_2 \rightarrow$  sulfates

$V_c > V_f$





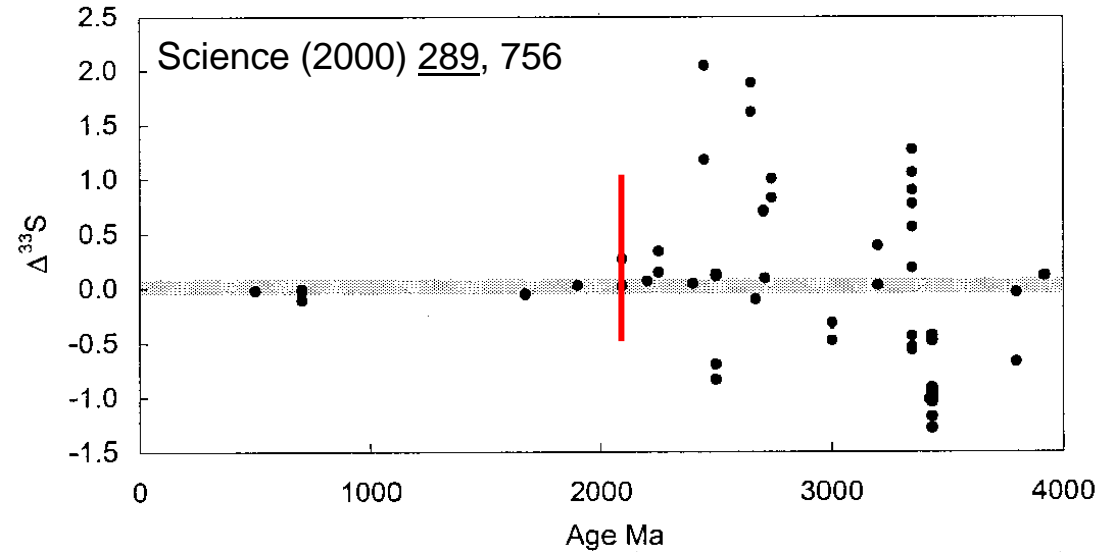
# Une augmentation soudaine d'O<sub>2</sub> (2,1-2,4 Ma)

➔ **Datation**

Étude de la composition isotopique du soufre  
(roches sédimentaires)

**<sup>32</sup>S 95%**  
**<sup>33</sup>S 0,75%**  
**<sup>34</sup>S 4,2%**  
**<sup>36</sup>S 0,02%**

Δ < 0 (appauvrissement en <sup>33</sup>S)  
Δ > 0 (enrichissement en <sup>33</sup>S)



Réactions thermodynamiques et biologiques

↑

Réactions en phase gazeuse

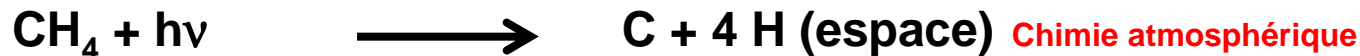
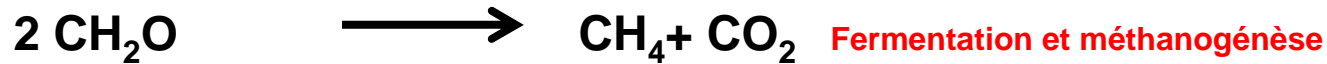
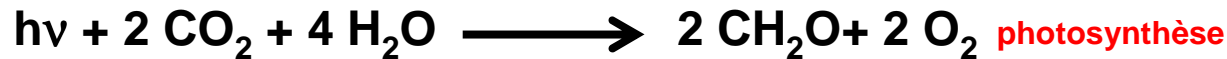
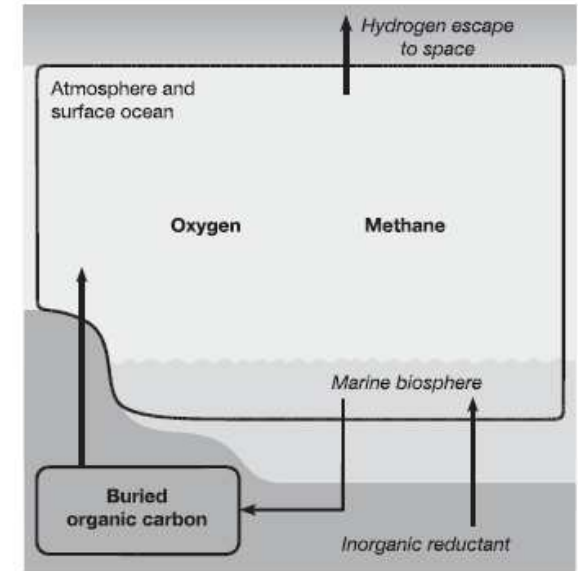
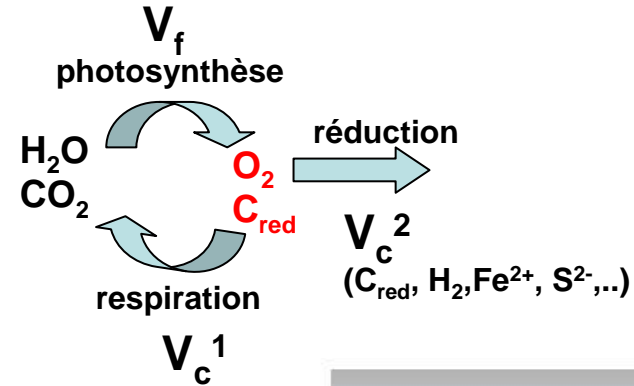
**Changement atmosphérique**

Processus masse-indépendants:  
p.e. processus photochimiques en phase gazeuse



→ **Explications ??**

- Disparition du  $\text{Fe}^{2+}$
- Enfouissement de  $\text{C}_{\text{red}}$
- Accumulation de  $\text{CH}_4$  (méthanogénèse)  
 $\text{C}_{\text{red}} \rightarrow \text{CH}_4$
- Disparition de H dans l'espace  
(réaction photochimique)



# L'oxygène moléculaire: origines et paradoxes

1. Origines de l'oxygène moléculaire sur la Terre
- 2. Les propriétés chimiques paradoxales de l'oxygène moléculaire**
3. Activation de l'oxygène moléculaire

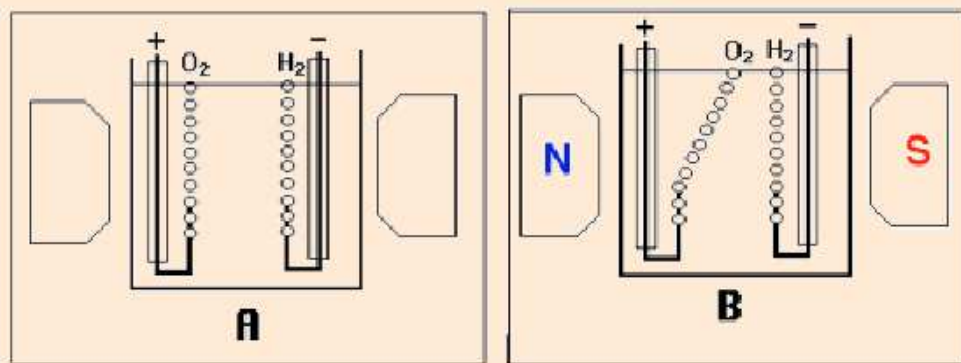
1. Origines de l'oxygène moléculaire sur la Terre
2. **Les propriétés chimiques paradoxales de l'oxygène moléculaire**
3. Activation de l'oxygène moléculaire



**L'oxygène est paramagnétique !**



Michael Faraday, découvreur du paramagnétisme de l'oxygène, durant la décennie 1840.



*L'expérience de Faraday, démontrant le paramagnétisme de l'oxygène .*

**A** *Electrolyse de l'eau ; les bulles d'oxygène et d'hydrogène montent verticalement; le vase à électrolyse est disposé dans l'entrefer d'un électro-aimant, mais celui-ci n'est pas sous tension et le champ magnétique est nul.*

**B** *L'électro-aimant est branché sur une source de courant continu, le champ magnétique s'établit, avec des pôles nord (N) et sud (S): le flux de bulles d'oxygène est dévié.*

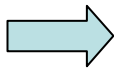


2 électrons célibataires !

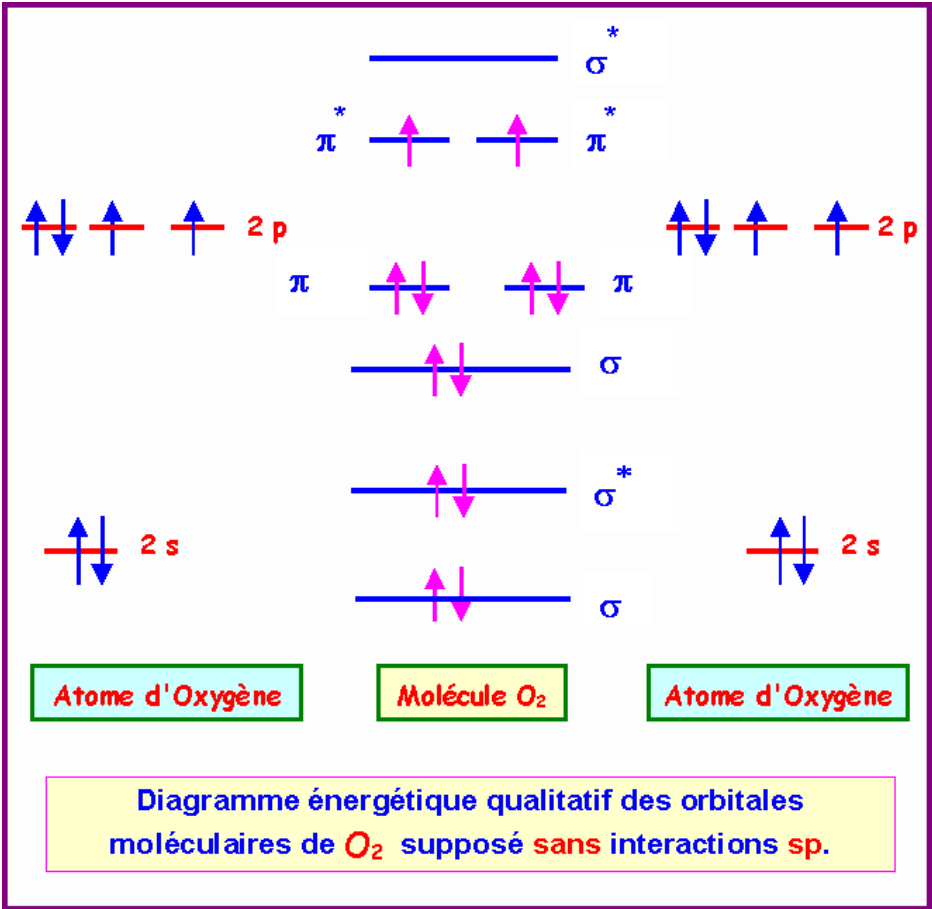
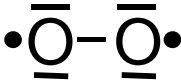


Mulliken (1928)  
Prix Nobel 1966

# L'oxygène moléculaire



$O_2$  est un biradical;  $S = 1$   
état fondamental triplet



## L'oxygène moléculaire

→ O<sub>2</sub> est un très bon oxydant  
(thermodynamique)



$$\begin{aligned} E &= 1,23 \text{ V (pH=0)} \\ &= 0.82 \text{ V (pH=7)} \end{aligned}$$

ΔH (kcal.mol<sup>-1</sup>)



→ O<sub>2</sub> est un très mauvais oxydant  
(cinétique)

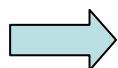


Wigner (1929)  
Prix Nobel 1963

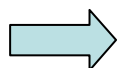
## Interdiction de spin et cinétique des réactions

Règle de conservation de spin:

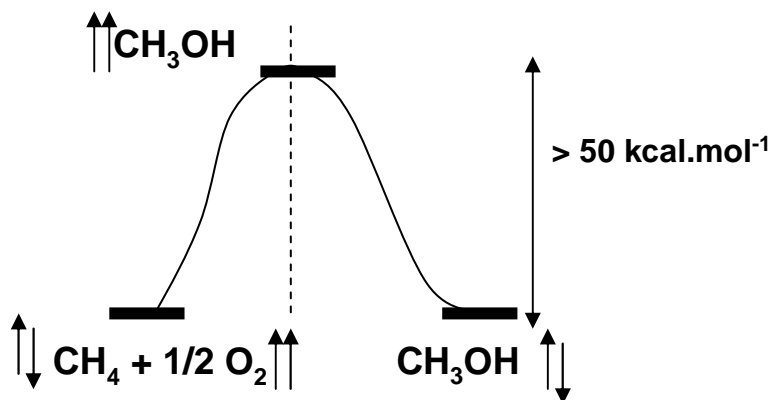
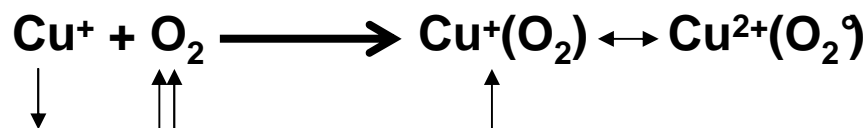
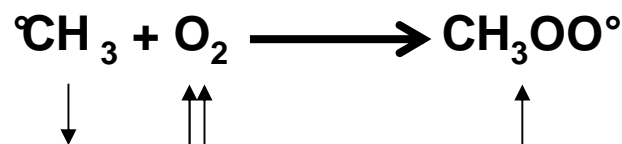
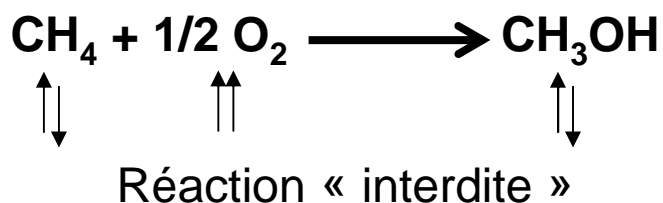
« Le nombre d'électrons non appariés doit rester le même au cours de chaque étape d'une réaction chimique »



Les réactions d'oxydation de molécules organiques ( $S=0$ ) par  $O_2$  sont très lentes



$O_2$  réagit très efficacement avec les radicaux libres et avec les ions métalliques (électrons célibataires  $S \neq 0$ )



**Inertie cinétique de l'oxygène  
et  
vie aérobie**

## Fer et oxygène

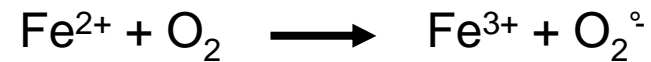


$$E = + 0.38\text{V}$$

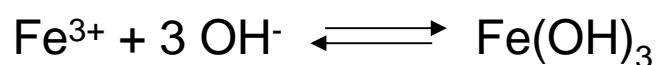


$$K = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

➔  $\text{Fe}^{2+}$  soluble dans l'eau  
Réactif avec l'oxygène



➔  $\text{Fe}^{3+}$  insoluble dans l'eau (oxydes, hydroxydes)  
Non réactif avec l'oxygène



$$K_s = 10^{-39}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-18}\text{M}$$

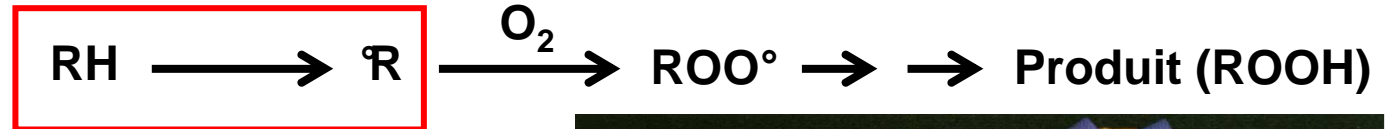


# L'oxygène moléculaire: origines et paradoxes

1. Origines de l'oxygène moléculaire sur la Terre
2. Les propriétés chimiques paradoxales de l'oxygène moléculaire
- 3. Activation de l'oxygène moléculaire**

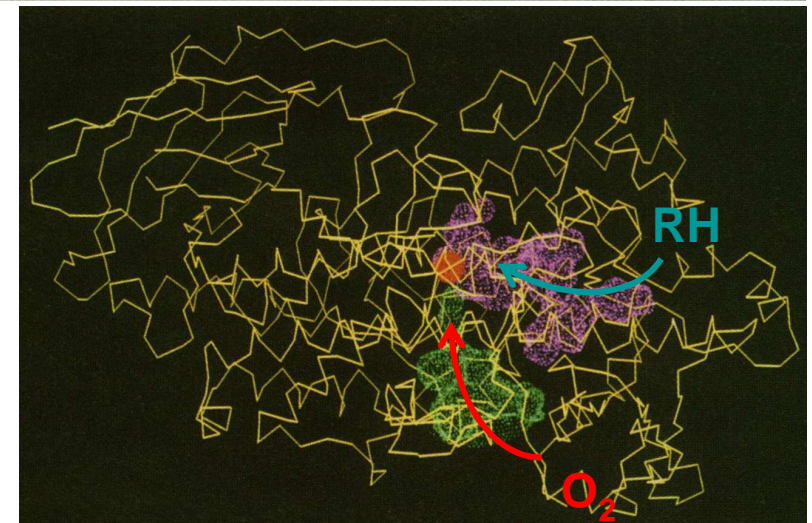
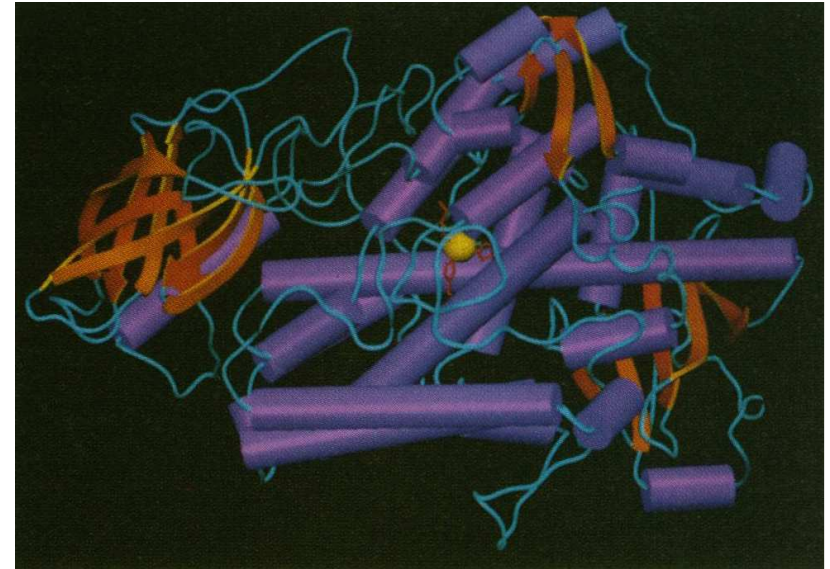
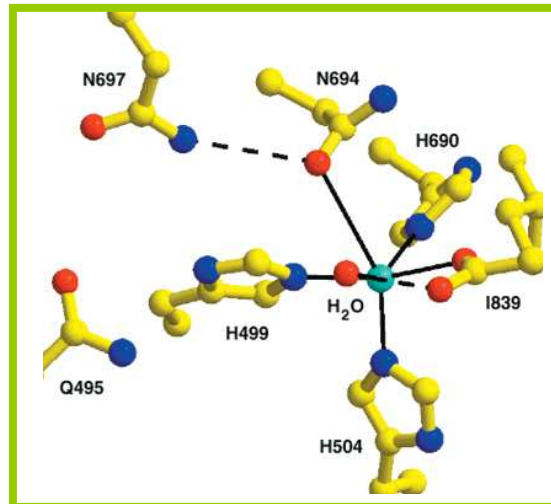
# Utiliser O<sub>2</sub> comme oxydant

→ « activer » le substrat

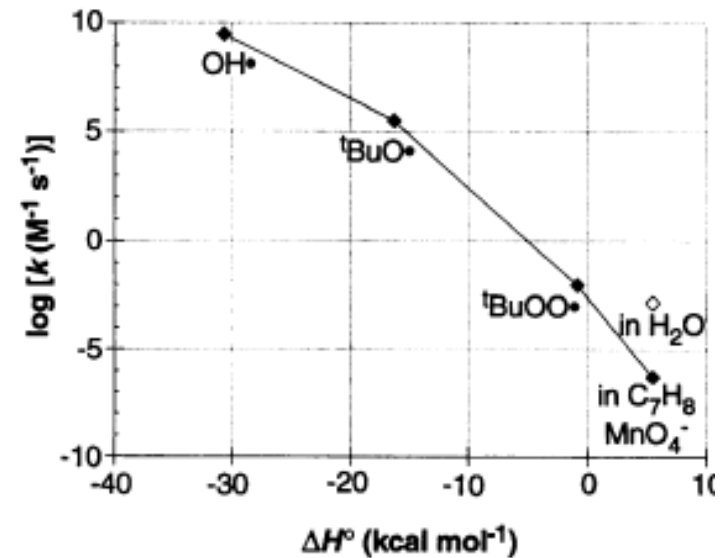
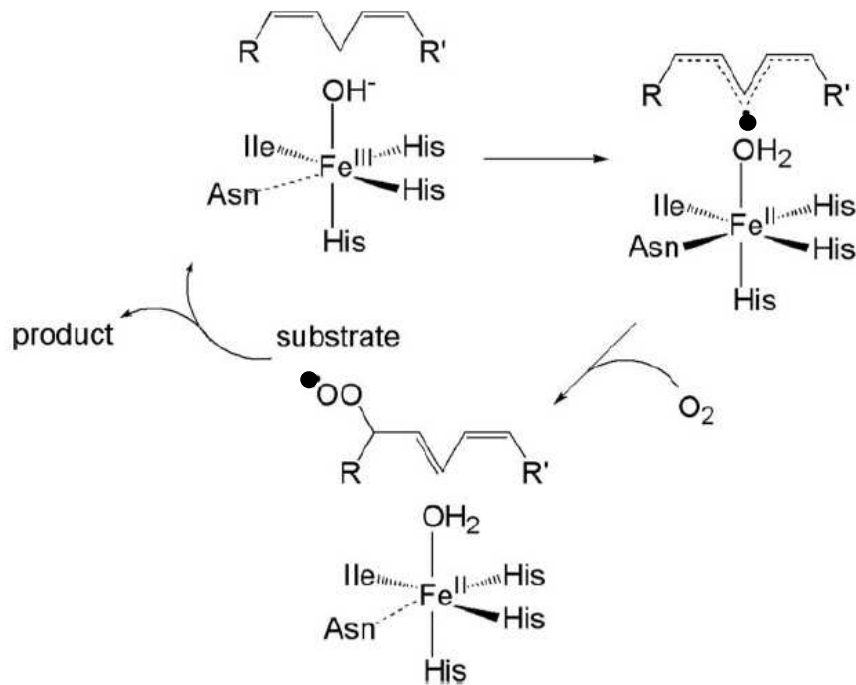


## Lipoxygénases

- plantes: acide linoléique,... (mécanismes de défense)
- Mammifères: acide arachidonique (inflammation, vasoconstriction, coagulation du sang,...)



## Mécanisme de la réaction



**Fig. 2.** Plot of the log of the rate constant  $k$  for hydrogen atom abstraction at 303 K versus  $\Delta H^\circ$  for hydrogen atom transfer [ $D(\text{PhCH}_2\text{-H}) - D(\text{RO-H})$ ]. The data for oxygen radicals is from (24).

Science (1995) 269, 1849

### Arrachement H:

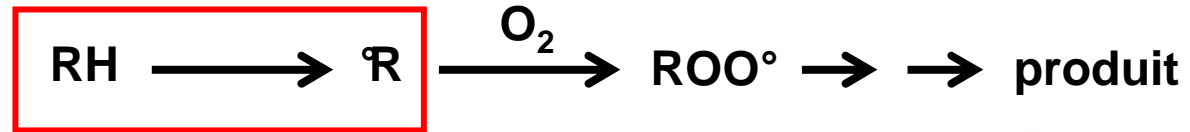
**Force de la liaison O-H formée**

-Haut potentiel rédox Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>

-Haut pKa de H<sub>2</sub>O lié à Fe<sup>II</sup>

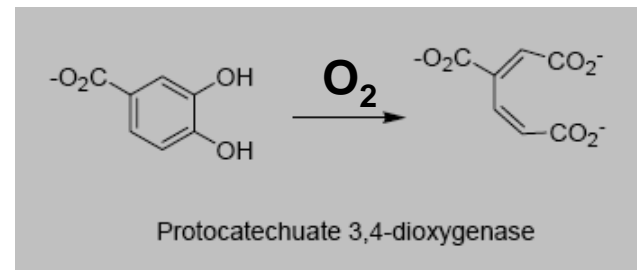
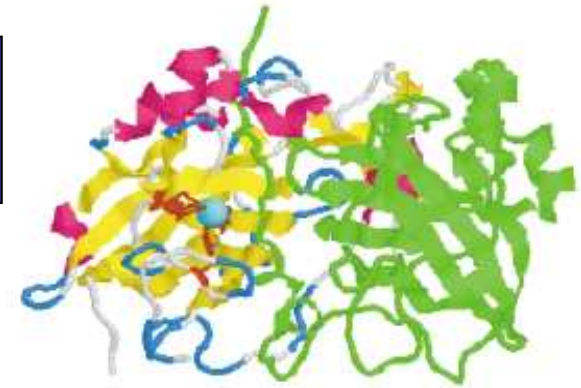
# Utiliser O<sub>2</sub> comme oxydant

→ « activer » le substrat

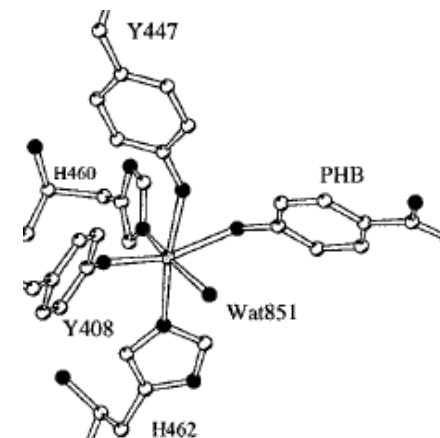
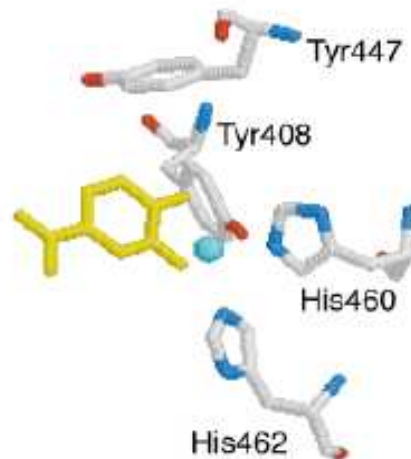
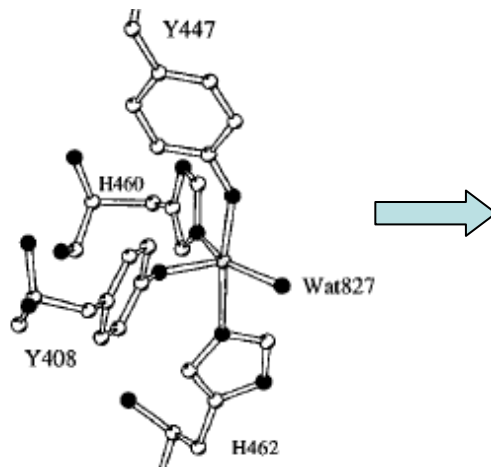


Exemple 2

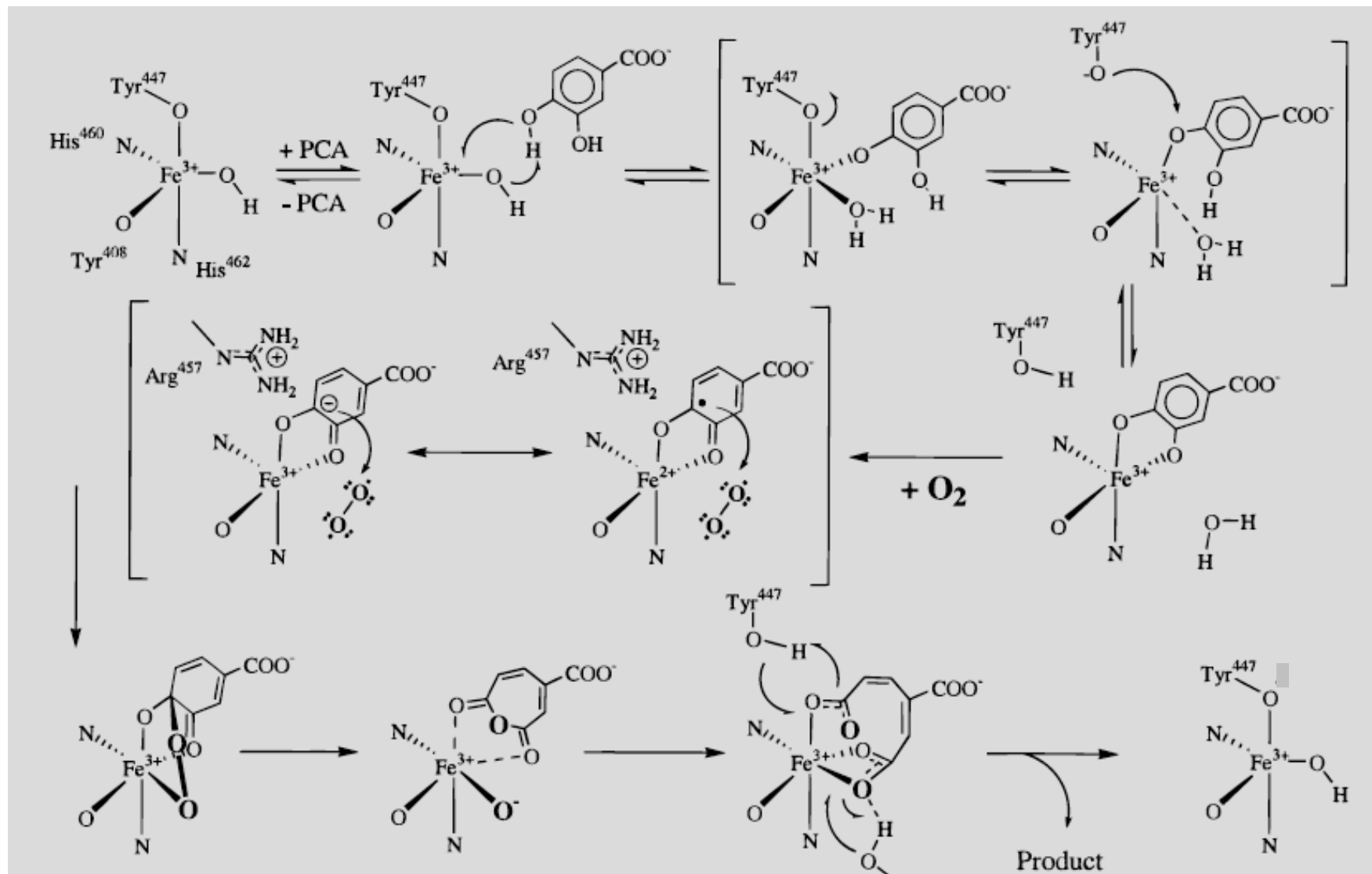
**Intradiol catechol-dioxygénases (Fe<sup>III</sup>)**  
**Bactéries**  
**Métabolisme hydrocarbures**



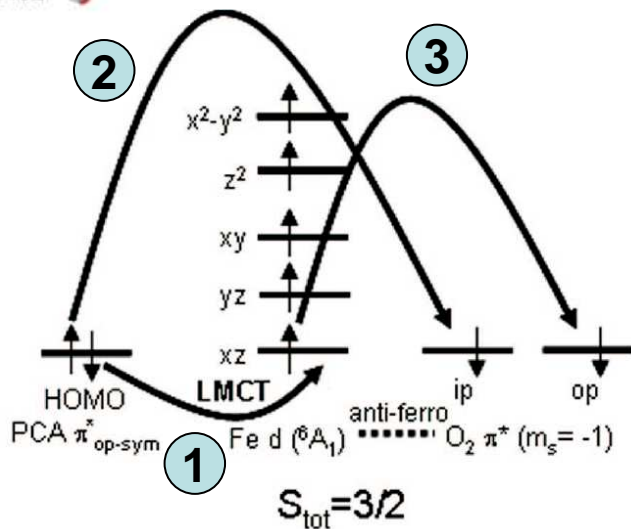
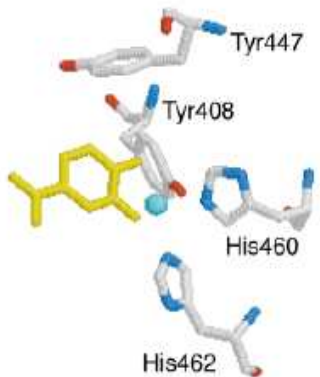
Réaction « interdite »



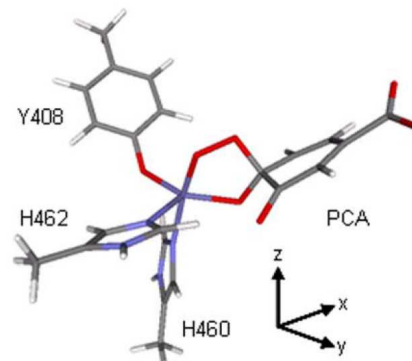
## Mécanisme enzymatique



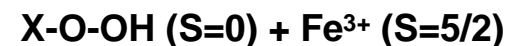
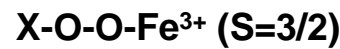
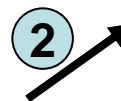
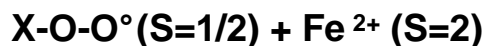
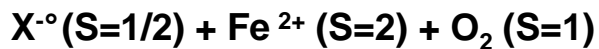
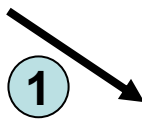
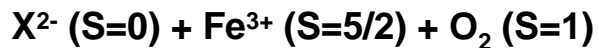
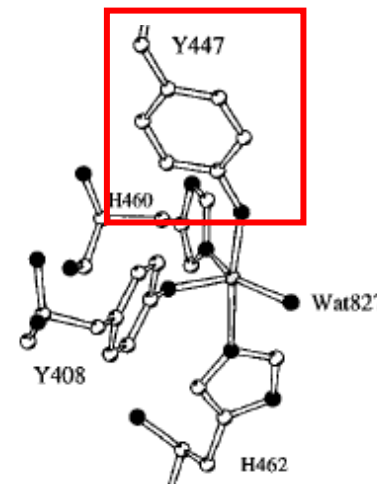
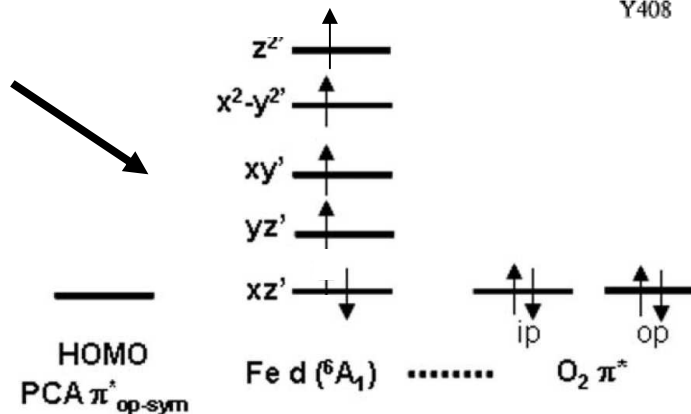
# Le fer permet la levée de l'interdiction de spin



## Structure électronique EXO<sub>2</sub>

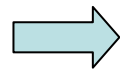


Peroxo Intermediate

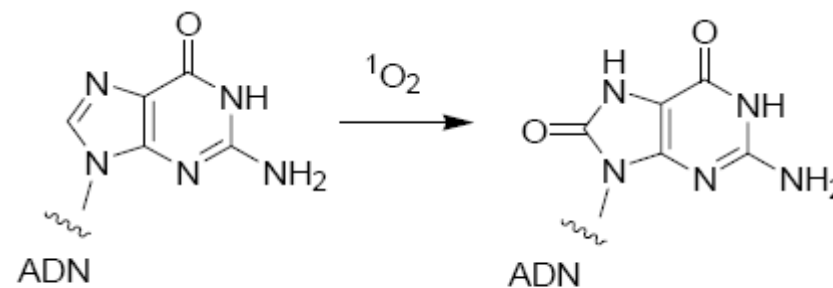
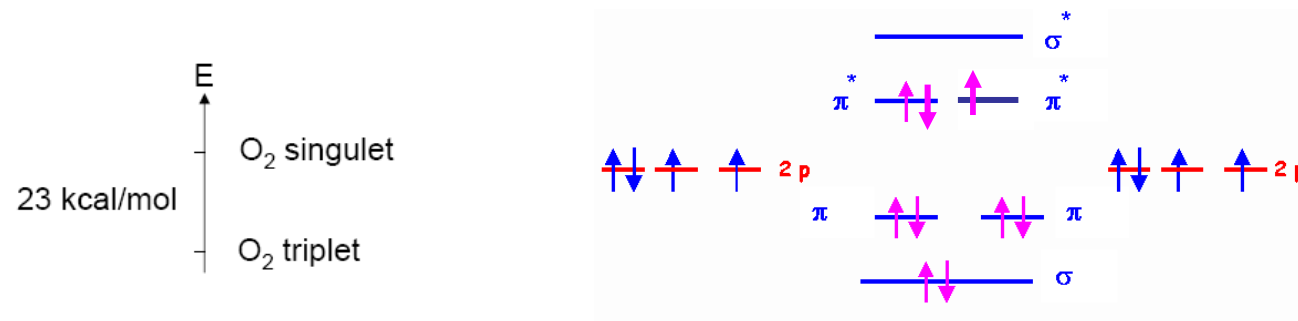
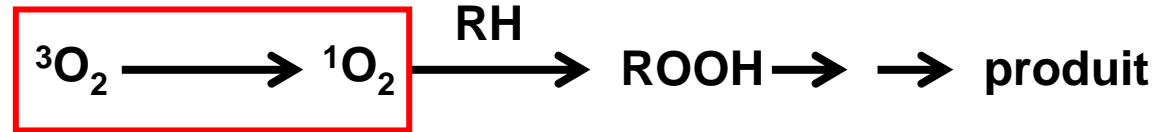


Changement du champ de ligands Tyr447

# Utiliser O<sub>2</sub> comme oxydant

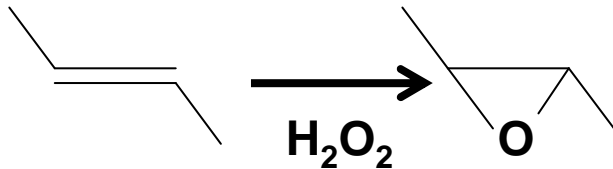
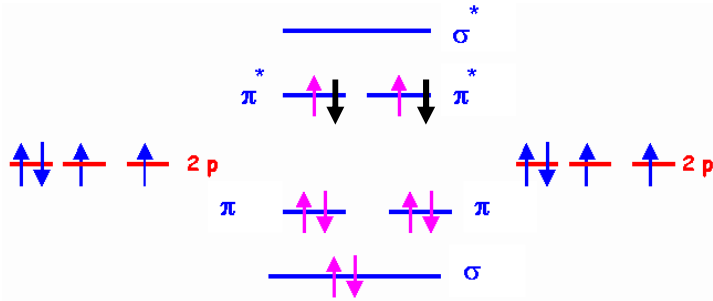
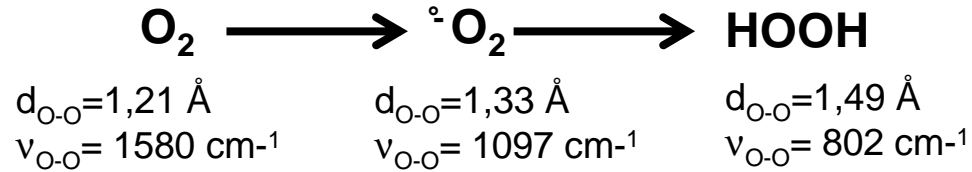


« activer » l'oxygène par changement d'état de spin



# Utiliser O<sub>2</sub> comme oxydant

➡ « activer » l'oxygène par réduction à 1 ou 2 électrons



## Radical (anion) superoxyde S = 1/2



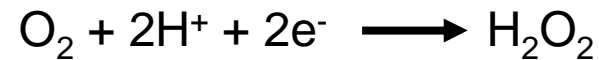
E= -0.33V (gaz, standard)

E= -0.16V (aq)

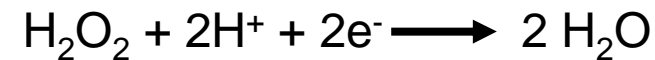
## Eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)



E= +0.89V (pH 7)



E= +0.28V (pH 7)

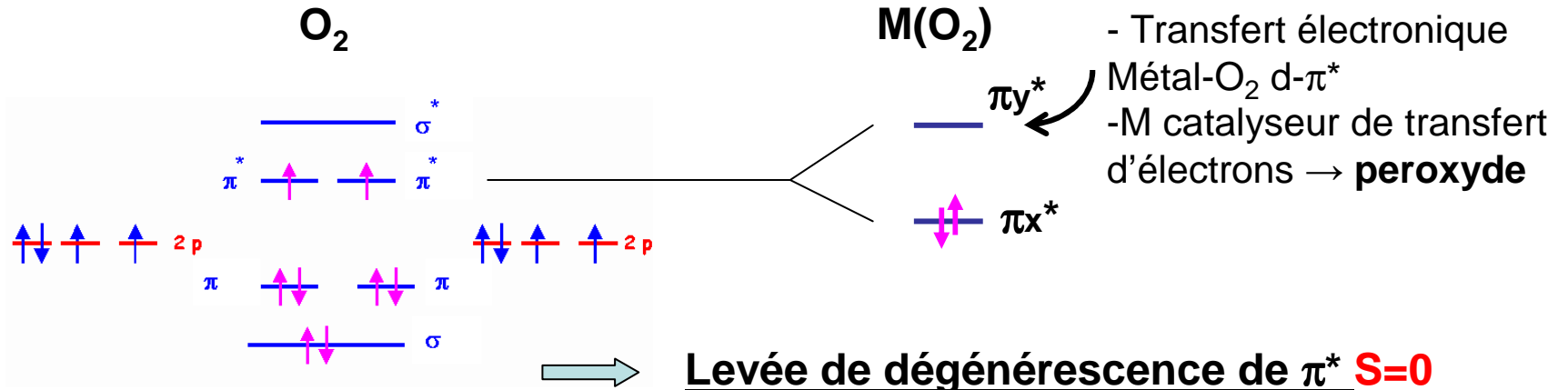


E= +1.35V (pH 7)



# Utiliser O<sub>2</sub> comme oxydant

➔ « activer » l'oxygène par interaction avec un métal



➔ Possibilité de transferts à 2 électrons

➔ Délocalisation électronique de M vers O<sub>2</sub>  
 O<sub>2</sub>  $\pi$ -accepteur

