

Complexes Hétérométalliques Fe/Cu comme Modèles de Cytochrome c Oxidase pour la Réaction de Réduction Electrocatalytique de O₂ à 4 électrons

UMR – Équipe :

ICGM - Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253) – Département D1 « Chimie & Matériaux Moléculaires ».

Directeurs et encadrants de la thèse :

Directeur de Thèse : Dr. Sébastien Richeter (50 %)

Encadrant(s) : Pr. Sébastien Clément (50%).

Début de la thèse : 1^{er} octobre 2026

Financement : Contrat doctoral établissement

Date de fin des candidatures dans l'ADUM : 20 mars 2026

Most clés :

Porphyrines ; carbènes N-hétérocycliques ; complexes de fer ; complexes de cuivre ; électrochimie ; électrocatalyse ; réduction de O₂

Contexte :

La cytochrome c oxydase (CcO) est l'enzyme terminale de la chaîne respiratoire qui catalyse la réduction à 4 électrons et 4 protons de l'O₂ en H₂O avec une sélectivité supérieure à 99% (c'est-à-dire moins de 1% d'espèces oxygénées partiellement réduites telles que H₂O₂). Son site actif bimétallique est constitué d'un hème ferrique avec un ion cuivre distal lié à trois histidines et à un groupe tyrosine voisin jouant le rôle de source locale de protons.[1] Plusieurs modèles biomimétiques ont été rapportés dans la littérature, dont les travaux pionniers de J. P. Collman basés sur une porphyrine en palissade.[2] L'un des modèles les plus récents rapporté en 2025 est basé sur une porphyrine à bipyridine (C).[3] Ces travaux et d'autres[4] ont montré que plusieurs caractéristiques structurales sont importantes pour obtenir un composé modèle efficace: (i) la porphyrine de Fe(III) doit être aussi plane que possible ; (ii) une certaine flexibilité de l'espaceur organique est nécessaire afin d'ajuster la distance Fe(III)-Cu(I) (~4,4-5,3 Å) et (iii) la présence d'une fonction acidobasique proche des deux sites métalliques pouvant fixer des protons (groupements phénol, par exemple) et donc favoriser le processus de transfert de protons couplés au transfert d'électrons (PCET) et la formation de H₂O.

Résumé du projet de thèse :

Ce projet de thèse vise à concevoir des modèles biomimétiques de CcO et à étudier leurs propriétés électrocatalytiques pour la réaction de réduction de O₂ (ORR) à 4 électrons et 4 protons en H₂O tout en limitant la libération d'espèces oxygénées partiellement réduites telles que H₂O₂. Nous proposons ici de synthétiser des composés modèles à partir d'une porphyrine de Fe(III) possédant un complexe de Cu(I) situé en position apicale et lié à un ligand de type carbène N-hétérocyclique (NHC). Les méthodes de synthèse utilisées pour obtenir ce type de ligands hybrides porphyrine/NHC sont globalement maîtrisées au laboratoire.[5] L'originalité du projet repose sur l'utilisation de ce type de ligand qui apportera une stabilité supplémentaire au complexe de Cu(I). Enfin, un ou plusieurs sites acidobasiques liés au ligand NHC seront utilisés comme sources locales de protons pour assurer le PCET. L'espaceur organique entre la porphyrine et le NHC sera choisi afin d'assurer le positionnement du complexe NHC-Cu(I) en position apicale. Il sera également plus ou moins flexible afin d'ajuster la

distance Fe(III)-Cu(I). Les propriétés électrocatalytiques des composés modèles de CcO et leur sélectivité pour réduire O_2 en H_2O seront étudiées par la méthode de l'électrode tournante à disque et à anneau (RRDE). Cette méthode permet de mesurer la réduction de O_2 au niveau du disque et la détection de H_2O_2 au niveau de l'anneau. Les électrodes tournantes seront préparées à partir d'encre contenant les composés modèles de CcO formulées et déposées selon des méthodes décrites dans la littérature.[6,7] Les analyses de Koutecký-Levich permettront de déterminer le nombre d'électrons impliqués dans la réduction de O_2 et des constantes cinétiques. Enfin, des expériences contrôlées seront réalisées ainsi que l'étude de la stabilité des catalyseurs sur plusieurs cycles électrocatalytiques.

Profil et compétences recherchées

Le candidat devra posséder un Master, de préférence avec une spécialisation en chimie organique ou en chimie organométallique. Une expérience pratique des techniques de synthèse organique et/ou organométallique et des méthodes de caractérisation standard est requise. Des connaissances sur les techniques électrochimiques qui seront utilisées ou en électrocatalyse seraient appréciées. Le candidat doit démontrer une grande motivation et la capacité de travailler efficacement dans un environnement collaboratif au sein de l'Institut. De solides compétences en communication écrite et orale sont nécessaires pour mener à bien ce projet.

Précision sur l'encadrement

Le Directeur de Thèse sera le Dr. Sébastien Richeter. Il assurera l'encadrement (50%) de l'étudiant recruté en collaboration avec le Pr Sébastien Clément (ICGM D1, 50%). Des réunions régulières seront organisées pour suivre l'avancement des recherches, discuter des résultats expérimentaux, et ajuster les orientations scientifiques du projet. Des discussions régulières avec le comité de suivi de thèse (minimum une fois par an) permettront également de garantir que le doctorant évolue dans un cadre propice à la réussite de ses travaux et à l'atteinte des objectifs de recherche. Il suivra également des formations dispensées par l'Ecole Doctorale. Le suivi de la formation inclura également la participation de l'étudiant à des séminaires internes et externes afin d'assurer une formation complète tant au niveau théorique qu'expérimental.

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherche

L'étudiant bénéficiera d'un contrat doctoral d'établissement d'une durée de 36 mois du 1^{er} octobre 2026 au 30 septembre 2029. Il aura à sa disposition l'ensemble des moyens de recherche du Bâtiment Recherche Chimie Balard pour la synthèse (manipulation sous sorbonnes, doubles rampes vide/argon, évaporateurs rotatifs, techniques chromatographiques) et la caractérisation des composés. Il aura accès aux appareillages de routine (spectrophotomètres UV-vis, IR, fluorescence) du laboratoire, ainsi qu'à la Plateforme d'Analyses et de Caractérisation (PAC) pour effectuer des caractérisations par spectroscopie RMN et par spectrométrie de masse. Il aura également accès aux appareillages permettant d'effectuer les études électrochimiques et les expériences d'électrocatalyse. Un poste de travail comprenant un bureau, un ordinateur portable et un écran externe sera également mis à disposition, ainsi qu'un accès à internet et aux ressources bibliographiques chez les principaux éditeurs (ACS, RSC, Wiley, Elsevier...).

Références bibliographiques

[1] T. Tsukihara et al. *Science* **1995**, 269, 1069. [2] J. P. Collman et al. *Science* **2007**, 315, 1565. [3] M. Berthe et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2025**, 29, 394. [4] J. P. Collman et al. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 561. [5] J.-F. Longevial et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 776. [6] A. N. Oldacre et al. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 10984. [7] M. R. Crawley et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1098.