

4 mars 2008

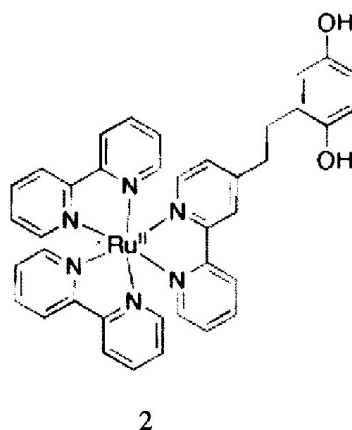
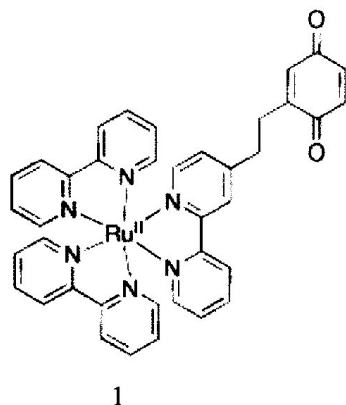
Master Chimie Moléculaire et Supramoléculaire 2^{ème} Année

UE Photonique, électronique et dynamique moléculaire

Durée de l'épreuve 2h. Enoncé de 4 pages.

On donne: $E(\text{eV}) \times \lambda(\text{nm}) = 1240$

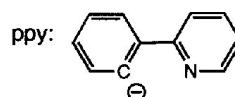
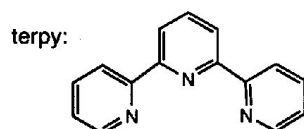
1. Les deux dyades représentées ci-dessous présentent des propriétés de luminescence bien distinctes lorsqu'on irradie le complexe de Ru(II): pas de luminescence de la dyade **1** alors que la dyade **2** présente une luminescence comparable à celle du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy: 2,2'-bipyridine).



- a) Donner la nature chimique des composants de chaque dyade.
- b) Des composés de la famille des quinones jouent un rôle important dans la photosynthèse naturelle, lequel?
- c) Expliquer la luminescence du composé **2**.
- d) Expliquer l'absence de luminescence de **1**.
- e) Quel mécanisme pouvez-vous envisager pour expliquer que la dyade **1** ne luminesce pas?

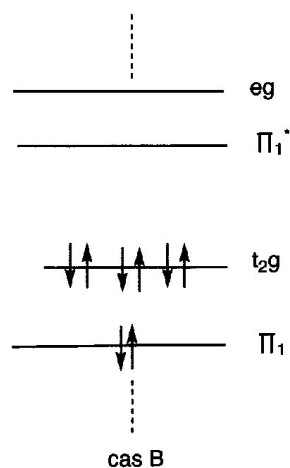
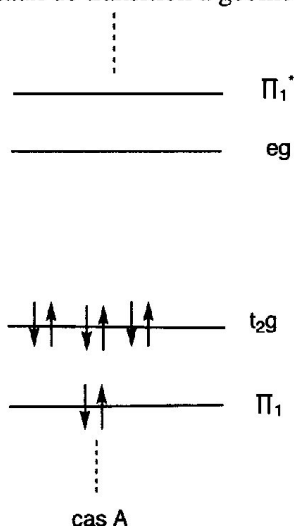
2. Les propriétés rédox et photophysiques de deux complexes d'iridium(III) sont données dans le tableau ci-dessous :

	E _{ox} (V/ECS)	E _{red} (V/ECS)	λ _{ém} (nm)	τ (μs)	θ _{ém}
Ir(terpy) ₂ ³⁺	2.2	- 0.75	458	1.2	0.02
Ir(ppy) ₃	1.0	- 2.0	500	1.9	0.30

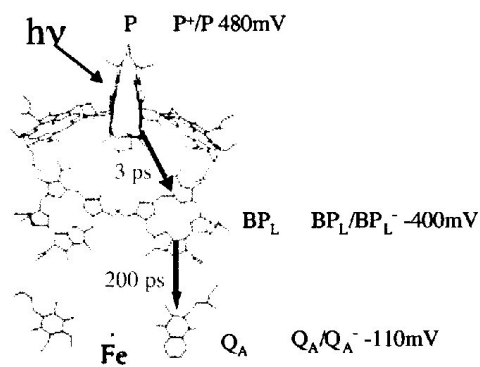


- Le pouvoir oxydant et réducteur des deux complexes est très différent. Expliquer.
- Quelle est la nature de l'état excité de chaque complexe?
- Pourquoi ces complexes ont-ils une longue durée de vie?
- Donner les propriétés rédox des complexes à l'état excité. Précisez s'ils sont plutôt susceptibles de participer à des réactions de piégeage oxydant ou réducteur et écrivez la réaction correspondante en présence d'un piègeur Q.
- Pourquoi le rendement quantique d'émission du complexe Ir(ppy)₃ est-il nettement plus élevé que celui du complexe Ir(terpy)₂³⁺?
- Donner un domaine d'application potentielle à chaque complexe.

3. Deux diagrammes d'orbitales moléculaires simplifiés correspondant à des complexes de métaux de transition à géométrie octaédrique sont représentés ci-dessous.



- a) Pour le cas A et le cas B, donner les transitions électroniques que l'on peut envisager. Quelles sont les transitions électroniques les plus intenses, les moins intenses? Justifier.
 - b) Dans quel cas observera-t-on le plus de luminescence? Pourquoi?
 - c) Donner un exemple de complexe correspondant au cas A et au cas B.
4. Les étapes primaires de la séparation photoinduite des charges ayant lieu dans le centre réactionnel d'une bactérie pourpre sont représentées ci-dessous. La Paire Spéciale (P) isolée émet à 1000 nm.



- a) Expliciter les étapes de transfert d'électron et les états à charges séparées formés.
- b) Placer sur un diagramme d'états énergétiques les différents états excités et états à charges séparées. Pour chacun d'eux, calculer l'enthalpie libre de la réaction de formation et de retour à l'état fondamental.
- c) En vous basant sur la théorie de Marcus, expliquez comment le facteur électronique (κ_{el}) et le paramètre de réorganisation (λ) peuvent expliquer que les deux réactions de séparation de charges soient 1000 fois plus rapides que les réactions de recombinaison des charges correspondantes.
- d) Expliquer comment les protéines (non représentées sur la figure) influencent à la fois le facteur électronique et le paramètre de réorganisation de la théorie de Marcus.

5. Pour mimer les antennes des organismes photosynthétiques, de nombreux laboratoires ont élaboré des systèmes artificiels comprenant comme accepteur d'énergie une porphyrine base libre et comme donneur d'énergie une porphyrine de zinc(II).
 - a) Pour obtenir un transfert d'énergie efficace, quelles sont les propriétés que les porphyrines doivent avoir dans l'hypothèse d'un mécanisme de Förster ?
 - b) Imaginer une antenne artificielle comprenant ces porphyrines. Une porphyrine peut-être symbolisée par un losange.
6. Expliciter les différentes voies de désactivation d'un photosensibilisateur :
 - a) isolé. Exprimer sa durée de vie ainsi que le rendement quantique d'émission.
 - b) en présence d'un accepteur d'énergie. Exprimer sa durée de vie ainsi que le rendement quantique d'émission.