

6 mars 2009

Master Chimie Moléculaire et Supramoléculaire 2^{ème} Année

UE photonique, électronique et dynamique moléculaire

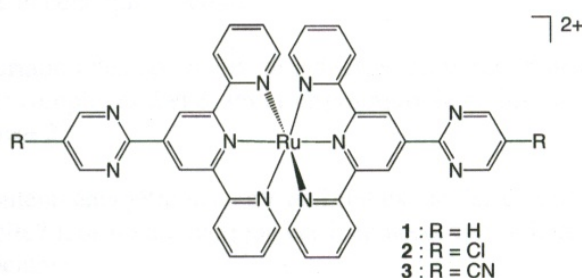
Durée de l'épreuve 2h. Enoncé de 4 pages.

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

1.1. Expliciter les propriétés photophysiques des complexes du type $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (bipy : 2,2'-bipyridine) qui les rendent particulièrement attractifs en photochimie. Donner deux domaines d'application de ces complexes.

1.2. Les complexes de Ru(II) à ligands terdentates tels que le complexe $\text{Ru}(\text{terpy})_2^{2+}$ ((terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) ont des propriétés photophysiques moins intéressantes que celles des complexes Ru(II) tris-chélate en raison de leur faible luminescence. Expliquer.

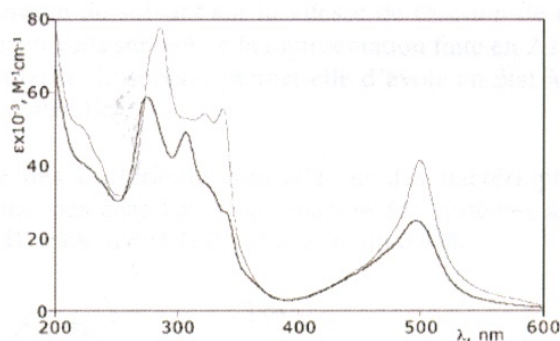
1.3. Pour pallier cet inconvénient, des chercheurs ont synthétisé les complexes homoleptiques suivants:



Les données électrochimiques, spectroscopiques et photophysiques des complexes **1-3** ainsi que celles du complexe $\text{Ru}(\text{terpy})_2^{2+}$ sont données dans le tableau ci-dessous:

Potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), longueur d'onde d'émission ($\lambda_{\text{ém}}$) à 298K, durée de vie de l'état excité (τ°), rendement quantique d'émission (ϕ), constantes de vitesse de désactivation radiative (k_r) et non-radiative (k_{nr}) de l'état excité. Solvant : CH_3CN .

Complexe	E_{ox} V/ECS	E_{red} V/ECS	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	τ° (ns)	ϕ	k_r (s ⁻¹)	k_{nr} (s ⁻¹)
1	1,33	- 1,10	673	11	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^4$	$90,9 \times 10^6$
2	1,35	- 1,05	677	26	$5,6 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^4$	$38,4 \times 10^6$
3	1,38	- 0,89	705	231	12×10^{-4}	$0,5 \times 10^4$	$4,3 \times 10^6$
$\text{Ru}(\text{terpy})_2^{2+}$	1,30	- 1,24	629	0,25	$< 0,05 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^4$	$90,9 \times 10^6$



Spectres d'absorption du complexe **1** en trait fin et du complexe **2** en trait gras.

1.3.1 Les spectres d'absorption des complexes **1** et **2** sont représentés ci-dessus. A quelles transitions électroniques peut-on attribuer les bandes comprises entre 280-340 nm et la bande large centrée vers 500 nm? Justifier.

1.3.2 Comparez les potentiels E_{ox} et E_{red} du complexe **1** à ceux du complexe $Ru(terpy)_2^{2+}$. Discuter l'influence du groupement 2-pyrimidine sur ces potentiels et expliciter l'entité du complexe qui s'oxyde et celle qui se réduit.

1.3.3 Discuter la variation des potentiels de réduction en fonction des substituants (R) de la 2-pyrimidine dans les complexes **2** et **3**. Préciser pourquoi le complexe **3** est bien plus facile à réduire que le complexe **2**.

1.3.4 Quel est le contenu énergétique en eV de l'état excité des complexes **1-3**? Quelle est la nature de cet état excité? L'ordre énergétique est-il en accord avec la différence des potentiels rédox à l'état fondamental?

1.3.5 Enoncer la loi du seuil d'énergie (Energie Gap Law). La variation de la durée de vie des complexes est-elle en accord avec cette loi?

1.3.6 Expliciter la relation entre la durée de vie et les constantes de vitesse de désactivation de l'état excité. Quels sont les processus de désactivation non-radiatifs qui sont à considérer dans les complexes **1-3**? Expliquer pourquoi k_{nr} est beaucoup plus faible pour le complexe **3**. Conclure sur le rôle du groupement 2-pyrimidine lié à la terpyridine dans les complexes **1-3** et sur celui du substituant $R = CN$ de la 2-pyrimidine dans le complexe **3**.

2. Théorie de Marcus. Transfert d'électron entre un donneur D à l'état excité et un accepteur A séparés par une distance fixe d.

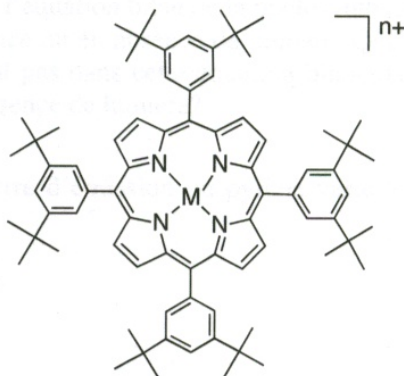
2.1 Représenter la variation de la constante de vitesse de transfert d'électron en fonction de l'enthalpie libre de la réaction et discuter l'allure de la courbe.

2.2 De quels facteurs dépend le paramètre de réorganisation λ ?

2.2 La polarité du solvant a-t-elle une influence sur ce paramètre ? Discuter l'influence de l'augmentation de la polarité du solvant sur la vitesse de réaction de transfert d'électron à enthalpie libre constante, en vous servant de la représentation faite en 2.1.

L'augmentation de la polarité du solvant permet-elle d'avoir un état à charges séparées de durée de vie plus longue ? Justifier.

3. Pour mimer le rôle des bactériochlorophylles et des bactériophéophytines dans la photosynthèse bactérienne, des chercheurs ont imaginé des systèmes artificiels comprenant des porphyrines de zinc(II) **PZn**, d'or(III) **PAu⁺** et base libre **PH₂**.



PZn : M = Zn(II), n = 0

PH₂ : M = 2H, n = 0

PAu⁺ : M = Au(III), n = 1

3.1 Quel est le rôle des bactériochlorophylles et des bactériophéophytines dans la photosynthèse naturelle?

Le tableau ci-dessous représente les caractéristiques des porphyrines à l'état fondamental et à l'état excité avec : potentiel d'oxydation (Eox), potentiel de réduction (Ered), énergie de l'état excité singulet ^sE, énergie de l'état excité triplet ^tE, durée de vie de l'état excité (τ°), rendement quantique de formation de l'état excité triplet par croisement intersystème (ϕ cis).

molécule	Eox V/ECS	Ered V/ECS	^s E (eV)	^t E (eV)	τ° ns singulet	τ° ns triplet	ϕ cis
PZn	0,81	- 1,16	2,06		2,3		
PH₂	1,02	- 1,32	1,90		9,4		
PAu⁺	> 1,5	- 0,59		1,82		1,4	1

Les processus d'oxydo-réduction n'impliquent que les macrocycles porphyriniques.

3.2 Justifier le caractère triplet de l'état excité de la porphyrine d'or(III).

3.3 On considère la dyade **PZn-PH₂** dans laquelle les porphyrines **PZn** et **PH₂** sont liées de manière covalente. D'après les données du tableau ci-dessus, quelle réaction de piégeage de l'état excité singulet de la porphyrine **PZn** peut-on envisager ? Justifier.

Donner l'enthalpie libre de la réaction de piégeage de l'état excité ainsi que celle de la réaction de retour à l'état fondamental.

Dans le cas d'une réaction de transfert d'énergie, justifier la nature du mécanisme.

3.4 On considère la dyade **PZn-PAu⁺** dans laquelle les porphyrines **PZn** et **PAu⁺** sont liées de manière covalente. D'après les données du tableau ci-dessus, quelle réaction de piégeage de l'état excité singulet de la porphyrine **PZn** peut-on envisager ? Justifier.

Donner l'enthalpie libre de la réaction de piégeage de l'état excité ainsi que celle de la réaction de retour à l'état fondamental.

Dans le cas d'une réaction de transfert d'énergie, justifier la nature du mécanisme.

4. Donner l'équation bilan de la photosynthèse et expliciter les réactions chimiques qui ont lieu en présence ou en absence de lumière. Quelles sont les espèces chimiques produites qui n'apparaissent pas dans cette équation bilan mais qui sont indispensables aux réactions qui ont lieu en absence de lumière?

5. Le spectre d'émission du pyrène varie en fonction de sa concentration en solution. Expliquer.