

LC44 - Activat^s moléculaire par absorption photons

Niveau L3

Prerequis

- * Diagrammes CH
- * Systeme π
- * Cycles catalytiques
- * Sélectivité
- * Chimie radicalaire
- * Electrocyclisation
- * Trans^s électroniques / vibrationnelles

Bibliographie

- * Rabasso p 370
- * Delaure
- * Hiberty

Introduction pédagogie

- * Cours de niveau L3 car il demande beaucoup de recul et de maîtriser un grand nombre de notions en chimie
- * On pourrait placer ce cours à la fin d'une séquence sur la Synthèse totale ou on aborderait les nouvelles stratégies de Synthèse
- * Dans ce cours on ne pourra pas être exhaustif, on a donc choisi des exemples qui permettent d'avoir un bon aperçu des différentes facettes de la photochimie
- * Par manque de temps on ne détaillera pas le dispositif expérimental qu'on peut utiliser au laboratoire
- * On va essayer de faire comprendre aux élèves pourquoi on peut avoir de la réactivité grâce aux photons $\Rightarrow$ besoin de bases en spectroscopie
- * On va aussi voir les différences de réactivité entre thermique et photo x
Le besoin de notions sur les diagrammes d'Orb et système π , et qu'ils soient familiers avec les réactions d'électrocyclisation, on ne pourra pas tout reprendre depuis le début $\Rightarrow$ expliquer règles Woodward Hoffmann
- * On ira aussi rapidement voir comment on peut faire de la photocatalyse, il faudra que les élèves maîtrisent les cycles catalytiques
- * Difficulté: bien comprendre au niveau énergétique ce qu'il se passe et réussir à faire le lien entre toutes les notions qu'ils connaissent
- * Objectif et de donner en esprit critique des notions de ce qu'on peut faire en photochimie et des clés pour réfléchir dessus
- * TD isomérisation, réaction électrocyclisation, photocatalyse
- * ~~MAP~~ L'étude redox

Introduction

- * La photochimie existe depuis des années mais malheureusement pendant longtemps on ne savait pas la maîtriser, et la seule réaction que l'on faisait était ... le bronzage
- * Mais les chimistes se sont penchés sur ces réactions car elles sont très intéressantes en effet, ce sont des réactions peu coûteuses qui ne demandent pas de chauffer, qui ne forment pas de déchets et qui permettent même parfois de réaliser des réactions qu'on ne peut pas faire en chimie classique
- * En photochimie on irradie des molécules qui vont pouvoir absorber des photons, et si vous vous rappelez de ce qu'on a fait en spectroscopie, on peut regarder les diagrammes de Perrin-Jablonski pour mieux comprendre ce qu'il se passe (projo)
- ↳ Quand une molécule absorbe un photon elle atteint un état excité, à partir de là elle va devoir se désexciter, il y a pour ça plusieurs possibilités
- ↳ fluorescence, phosphorescence, désexcitation non radiative (échauffement du milieu), transfert de charge ou réaction chimique
- ↳ Aujourd'hui on va particulièrement s'intéresser au dernier point

Objectif : Comprendre l'apport de la photochimie à certaines réactions

Transition Tout d'abord on va voir quel genre de réaction on pourra induire grâce à l'absorption de photons

I. Des réactions de la lumière

A. La réaction de Norrish

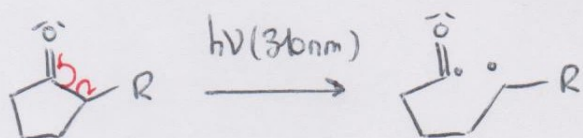
* Pour faire des réactions photochimiques on utilise un dispositif spectral **projo** : qui nous permet d'irradier le milieu réactionnel, sans avoir d'échauffement par rayonnement.

* Regardons la réaction de Norrish, qui a été une des premières étudiées, en 1938

* Dans cette réaction on va irradier une cétone avec des ultra violets, (**projo**)

↳ On a 2 possibilités pour irradier le produit

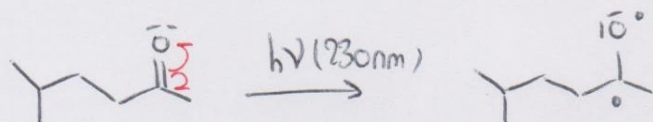
↳ vers 310 nm on va faire la transition d'un électron d'une $Ort\ n$ -liante vers une $Ort\ \pi^*$ antiliante $\Rightarrow$ rupture ~~de la liaison~~ homolytique de la liaison



↳ puis le diradical formé peut réagir de plusieurs façons différentes (**projo**)

↳ On parle de réaction de Norrish I

↳ Vers 230 nm on va faire la transition d'une $Ort\ \pi$ liante vers une π^* antiliante $\Rightarrow$ rupture homolytique de la liaison π



↳ puis on pourra avoir réaction du diradical, souvent par faire de la cyclisation intramoléculaire (**projo**)

↳ On parle de réaction type Norrish II

* Cette réaction est utilisée dans certaines synthèses totale (**projo**)

* Elle est très intéressante surtout d'un point de vue chimie verte, on n'a pas besoin de chauffer, aucun sous produit

Transition: On a vu qu'en irradiant un produit avec de la lumière on peut initier des réactions qui ne se font pas classiquement:

de plus en fonction de la longueur d'onde qu'on utilise on peut avoir des réactions différents

Mais on va voir qu'on peut aussi avoir de la sélectivité grâce à l'activation photochimique



II - le photochromisme

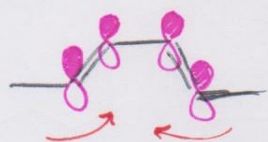
- * **Video** : On parle ici de photochromisme, mais qu'est-ce que c'est ?
- * C'est le fait d'avoir une transformation réversible entre 2 formes d'une molécule, avec des propriétés optiques différentes pour chaque forme
- * Si on regarde le spectre d'absorption de cette molécule (**projo**), le 6-nitro-BIPS
 - ↳ Si on l'irradie dans le proche UV on va pouvoir activer la molécule et induire une réaction photochimique : inverse de l'électrocyclisation
- * **Projo** : On obtient une nouvelle forme qui a des propriétés optiques différentes, en effet on a un chromophore plus important dans la forme B
 - ⇒ En irradiant avec de la lumière on a une réaction photochimique et on forme un nouveau composé qui est coloré ⇒ on a l'explication.
- * Ces composés sont très intéressants pour de nombreuses applications
 - ↳ **video** L45 @ 5:01

Transition : On a vu plusieurs exemples de réaction ainsi que des applications en photochromisme, mais en introduction on avait dit qu'on pouvait avoir de l'excitation par transfert de charge

- ↳ on peut aussi s'en servir en chimie

B. Reaction de cycloaddition d'electrocyclisation

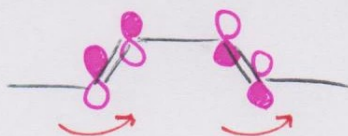
- * Vous avez déjà vu en L2 les reactions d'electrocyclisation, on ne va pas tout revoir ici, mais juste chercher à comprendre la stereochemie de la reaction (projo)
- * Quand on fait la reaction avec activation thermique on obtient le produit trans, alors que par activation photochimique on obtient le produit cis
- ↳ comment peut-on l'expliquer?
- * Il faut regarder les orbitales des reactifs et les diagrammes orbitaux pour comprendre
- * On a 2 possibilités pour former le cycle : on va regarder les $4p\pi$



↓ $h\nu$



Sens opposé : disrotatoire



↓ Δ



Même sens : conrotatoire

- * Pourquoi dans un cas on a un mode et dans l'autre cas l'autre?

↳ regardons les diagrammes énergétiques. (projo)

- * Si on regarde le cas disrotatoire, on voit que les états fondamentaux ne sont pas corrélés, la réaction ne se fait pas selon ce mode

- * **Projo** : Si on regarde le cas conrotatoire, les états fondamentaux sont corrélés $\Rightarrow$ quand on fait la reaction thermique on a bien un mode de cyclisation conrotatoire

* Projo : avec une activation photochimique, les électrons passent de l'orbitale π_2 à la π_3 , et cette fois les deux états finaux sont bien les états fondamentaux.
↳ avec activation photochimique : mécanisme disrotatoire

Transition : En étudiant les diagrammes orbitaux on a réussi à rationaliser la stéréochimie de la réaction, et on peut même faire des électrocyclisations sélectives en fonction de la méthode d'activation :

Mais si vous vous souvenez dans l'introduction on aurait dû qu'une des possibilités de désactivation était le transfert de charge, eh bien on va voir qu'on peut s'en servir en chimie



II - La photocatalyse

* Il est possible que certains réactifs ne puissent pas réagir par introduction directe, ou ne pas réagir de la façon souhaitée, dans ce cas on peut utiliser des photosensibilisateurs

* Ce sont des composés qui vont être sensibles à la lumière, ce sont eux qui vont absorber les photons

* Et ils vont ensuite transférer leur surplus d'énergie pour initier et catalyser la réaction

↳ Souvent, ils vont permettre la formation de radicaux très réactifs

* On va voir par exemple l'acylation d'indole sans irradiation lumineuse (projo)

↳ le palladium est déjà un catalyseur, mais on ajoute en plus l'Iridium ici comme photosensibilisateur

* Voyons le mécanisme pour bien comprendre ce qu'il se passe (projo)

- ① Excitation de l'Iridium
- ② Transfert de charge $\Rightarrow$ formation radical
- ③ radical transfère à l'aldéhyde pour venir le coordonner au Palladium
- ④ Redox entre Iridium et Palladium
- ⑤ Désinsertion palladium

* Ces réactions sont intéressantes car on produit très peu de déchets, et on a une réaction à température ambiante au lieu de 130°C

↳ notons en plus que c'est du Cu activé : pas évident

Transition : On a vu comment on peut utiliser de l'absorption de photons pour faire de la photocatalyse, mais depuis le début on ne regarde que les niveaux électroniques, est-ce qu'on pourrait faire quelque chose au niveau vibrationnel ?