

LC 44: Activation moléculaire par absorption de photons, exemple et applications

Niveau: L3

- Prérequis:
- Photoluminescence: diagramme de Jablonski, état singulet et triplet (2+2) (L3)
 - Diagramme d'OM et remplissage électronique (L2)
 - Cycloaddition, Diels-Alder (L2)
 - Diagramme de corrélation de Walsh, règle de non croisement (L2)
 - Cinétique: loi d'Arrhenius, énergie d'activation, diagramme d'énergie potentielle (L1)
 - oxydoréduction, potentiel standard et électrolyse (L1 - L2)
 - Diagramme de bande (L3)

Intro péda: → cours de L3 dans un module de photochimie L3 car nécessite du recul sur les OM

→ Avant: luminescence
Après: quenching.

→ Exemples sur des réactions d'orga mais aussi d'oxydo-réduction

→ Prérequis: -

→ Difficulté: confusion entre corrélation d'OM et d'état
⇒ bien différencier les 2 dans la leçon

Objectif: comprendre les intérêts de la photoactivation

TD: règles de Woodward - Hoffmann
études d'isomérisation

TP: cycloaddition (2+2)

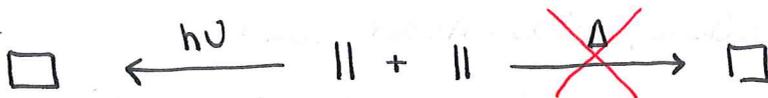
INTRO: → Déjà vu sa luminescence

Diagramme de Perrin - Jablonski

→ Plusieurs modes de désactivation :

- | | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| - Luminescence | - Isomérisation | } à valoriser
en
chimie |
| - Désactivation non radiative | - Réaction chimique | |
| - Dégradation | - Transfert de charge / d'énergie | |

→ Etude des cyclo-additions :



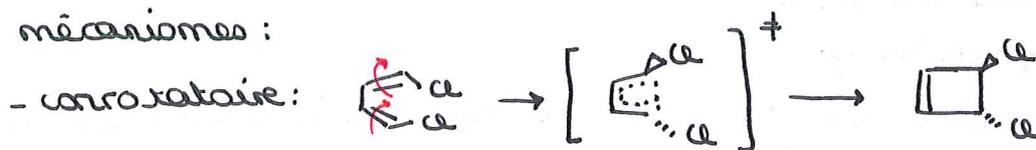
comment on explique l'inversion de réactivité ?

Objectif: comprendre l'apport de l'activation photochimique pour réaliser des réactions cin. ou thermo. impossibles.

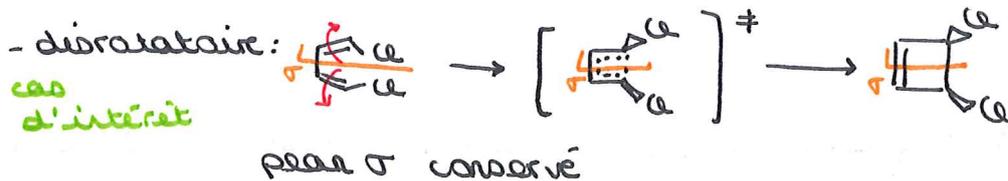
1. Photoactivation des réactions en chimie orga.

A) Explication via ses diagrammes de corrélation d'OM

→ 2 mécanismes :



DELAIRE
p. 377



→ On prend que ses OM d'intérêts :

- 4 OM π du butadiène
- OM π, π^* et σ, σ^* du cyclobutène (liaison formée)

HIBERTY
p. 95

⇒ Diagramme de corrélation des orbitales

↳ OM de même symétrie reliée

Tr: On ne peut pas expliquer l'activation via ces diagrammes

B) Les diagrammes de corrélation d'états

→ On considère les états électroniques :

- Réactif : $F = (\pi_1)^2 (\pi_2)^2$

- Produit : $F = (\sigma)^2 (\pi)^2$

$\pi = (\pi_1)^2 (\pi_2)^1 (\pi_3)^1$

$M = (\sigma)^2 (\pi)^1 (\pi^*)^1$

$D = (\pi_1)^2 (\pi_3)^2$

$D = (\sigma)^2 (\pi^*)^2$

⇒ Diagramme de corrélation d'états HIBERTY p. 98

⚠ Pas de croisement entre état de même symétrie

→ Réaction pas possible thermique mais photochimique au

mécanisme : $F_R \xrightarrow{h\nu} M_R \rightarrow R \xrightarrow{h\nu} M_P \rightarrow F_P$ ou $F_R \xrightarrow{h\nu} M_R \rightarrow F_P$

→ Règle de Woodward-Hoffmann

⇒ mécanisme qui dépend du nbre d' e^-

On fera tous les cas en TD.

Tr : l'activation par absorption de photon est utilisée en industrie pour produire des composés à haute valeur ajoutée.

C) Photosynthèse de la vitamine D.

→ Synthétisé dans le corps humain par réaction photochimique à partir de dérivé du cholestérol ou d'ergostérol

→ Intérêt : chez l'enfant pour éviter le rachitisme
chez l'adulte pour éviter l'ostéoporose.

→ Schéma de synthèse

⇒ 1^{er} étape : ouverture de cycle par voie photochimique.

→ $6e^- \pi \Rightarrow h\nu$: conrotatoire

Δ : disrotatoire

DELAIRE p. 523

Mais disrotatoire impossible

→ Procédé industrielle : Production de vitamine D₃
 ~ 200 à 300 tonnes / an.

* irradiation optimale : 300 nm

* lampe à mercure, ~ 10 kW, λ de 280 nm à 310 nm

Image d'un réacteur [INTERNET](#)

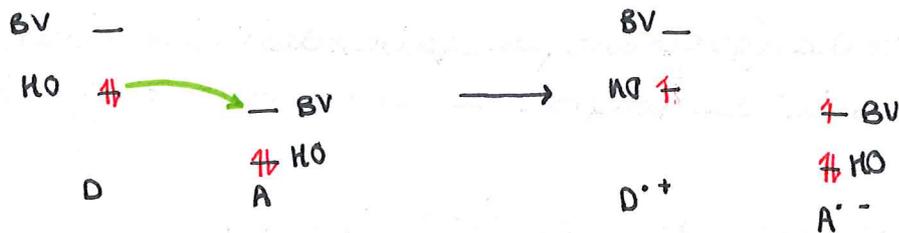
→ En pratique : utilisation d'un photosensibilisateur (DEF) [WIKI](#)

Tr: À quoi sert un photosensibilisateur ?

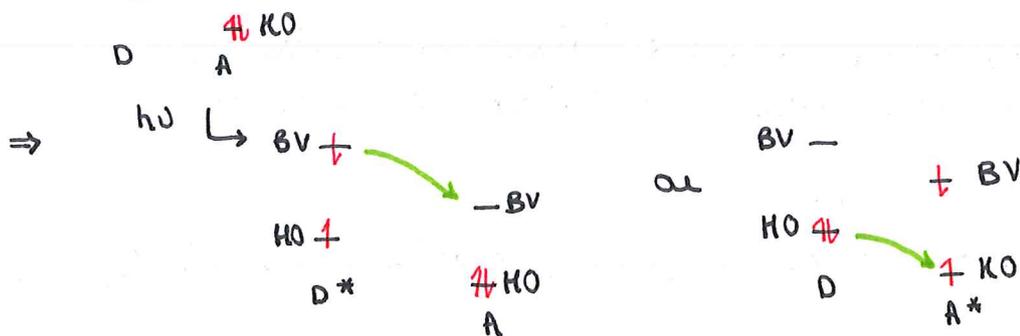
II - Transfert de charges photo-induites.

A) Propriétés d'oxydoréduction exaltées

→ Réaction thermodynamique possible :



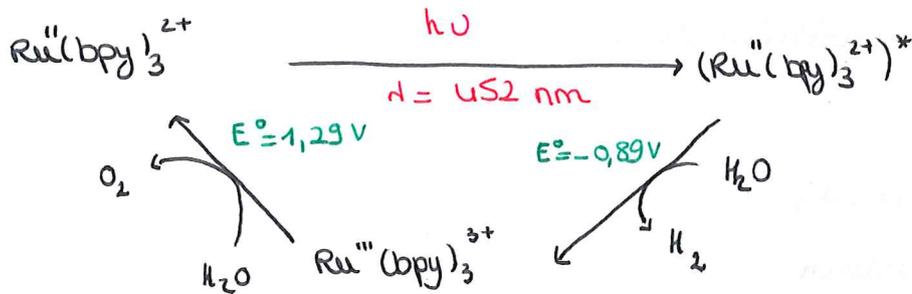
→ $\text{BV} -$ \Rightarrow réaction endergonique et très lente



Tr: les transferts de charges photo-induit connaissent plusieurs application.

B) Application à la conversion d'énergie

→ Photosyse de l'eau: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$ thermodynamiquement pas favorable.



DELAIRE
p. 343

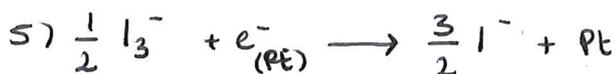
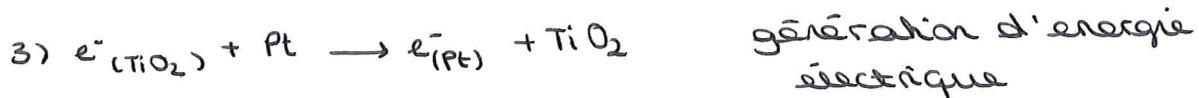
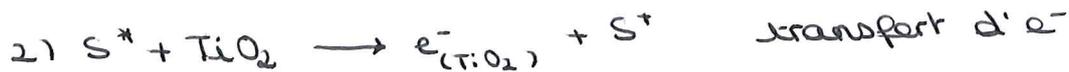
→ En pratique c'est plus compliqué: DELAIRE p. 346

- utilisation d'un relais d' e^-
- utilisation de catalyseur.

→ cellule photovoltaïque de Graetzel DELAIRE p. 349

schéma de la cellule + diagramme d'énergie

séquence de réaction:



Rendement au laboratoire de 15%.

conclusion: → Schéma d'intro

→ l'activation par absorption de photon ⇒

- en orga: blocage cinétique levé
- en inorga: blocage thermo levé

Ouverture: génération de l'oxygène singulet via l'utilisation d'un photosensibilisateur

Biblio: → Hiberth

→ Delaire

→ Rabasso.