

CHM 2201

Professeur : Garry Hanan, Garry.Hanan@umontreal.ca
2^{ième} partie G-633; Tél. : 343-7056

Horaire: Lundi 9h30-11h30
 Jeudi 9h30-10h30

Bureau: Après le cours, ou
 sur rendezvous

CHM 2201

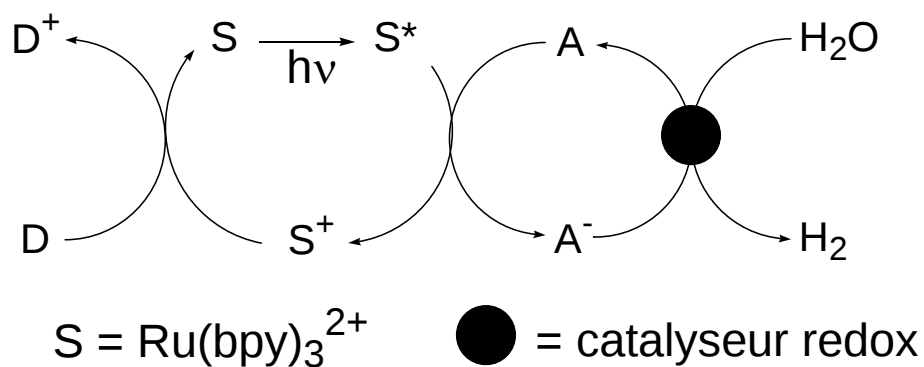
Livres suggérés :

- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, “Chimie Inorganique”, DeBoeck-Université, **1996**.
- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, “Inorganic Chemistry, 4th Ed.”, HarperCollins, **1993**.
- Un titre de référence est "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", R. H. Crabtree, Wiley Interscience, second edition, **1994**, sous réserve à la bibliothèque.

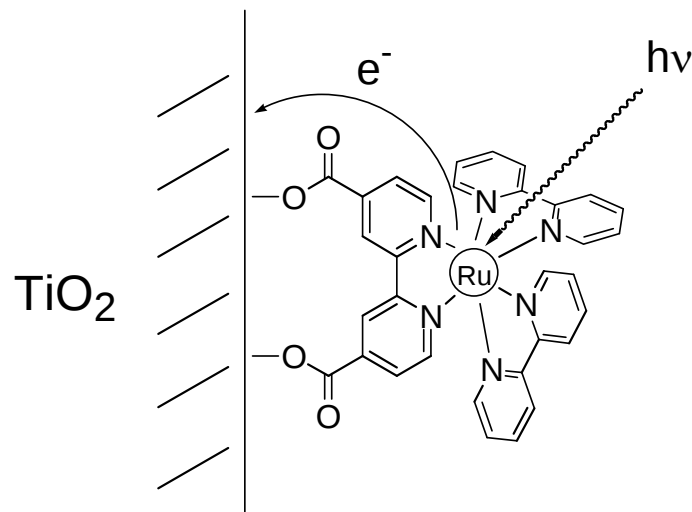
Survol

1. Complexes de Ru(II) et leurs applications (~1 semaine)

- Complexes de Ru(II) métalloorganiques
- Production d'énergie chimique
- Production d'énergie photovoltaïque



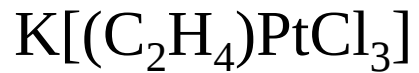
D = donneur d'électrons
A = accepteur d'électrons



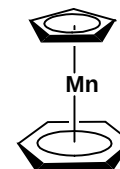
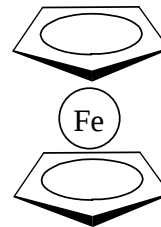
Survol

2. L'introduction à la chimie organométallique (~1 semaine)

- Historique
- C'est quoi la chimie organométallique



Sel de Zeise

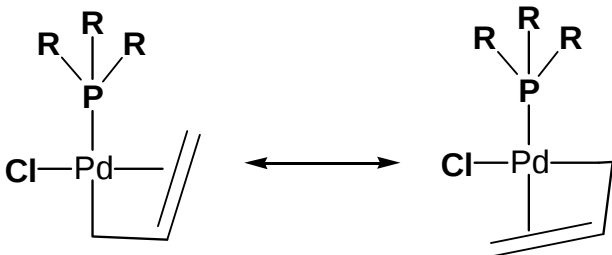
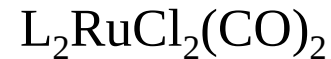
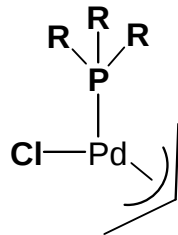
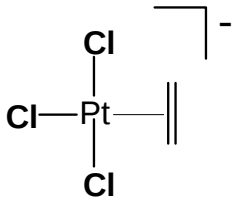


le ferrocène et les métallocènes

Survol

3. Le compte des électrons (~1 semaine)

- Pourquoi la règle des 18 électrons?
- Types de ligands and leurs classifications
- Etats d'oxidation
- Exemples...



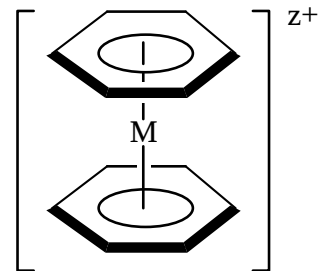
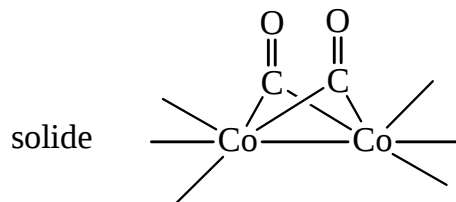
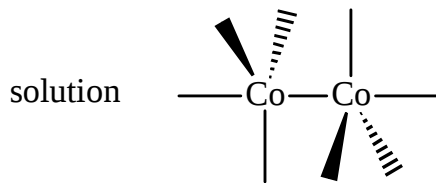
- ligands X, L, XL,

- ligand CO

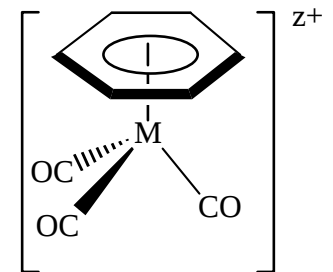
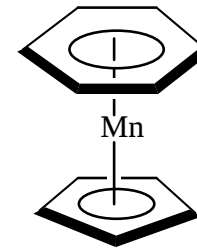
Survol

4. Propriétés des ligands et leurs complexes (~2 semaines)

- Les ligands à rétroliaison: CO, N₂
- Les carbènes, carbynes et carbido
- Les alcènes et alcynes



M= Cr, Mo, W (z=0)
M= Re, Tc (z=1)
M= Fe, Ru, Os (z=2)



M= Cr, Mo, W (z=0)
M= Mn (z=1)

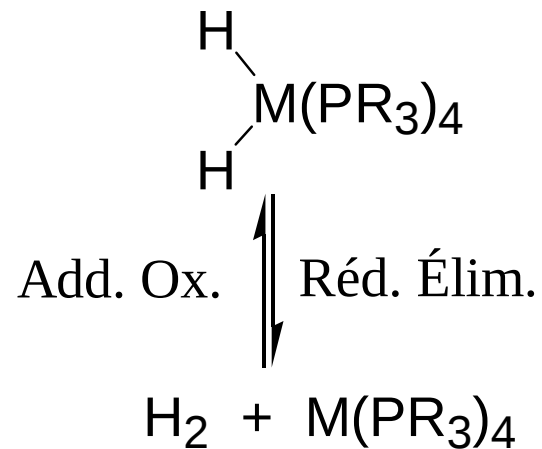
- ligands à rétroliaison

- arènes et cyclopentadienyls

Survol

5. Les réactivités des composés organométalliques (~1 semaine)

- La substitution des ligands
- Addition oxydante, élimination réductrice

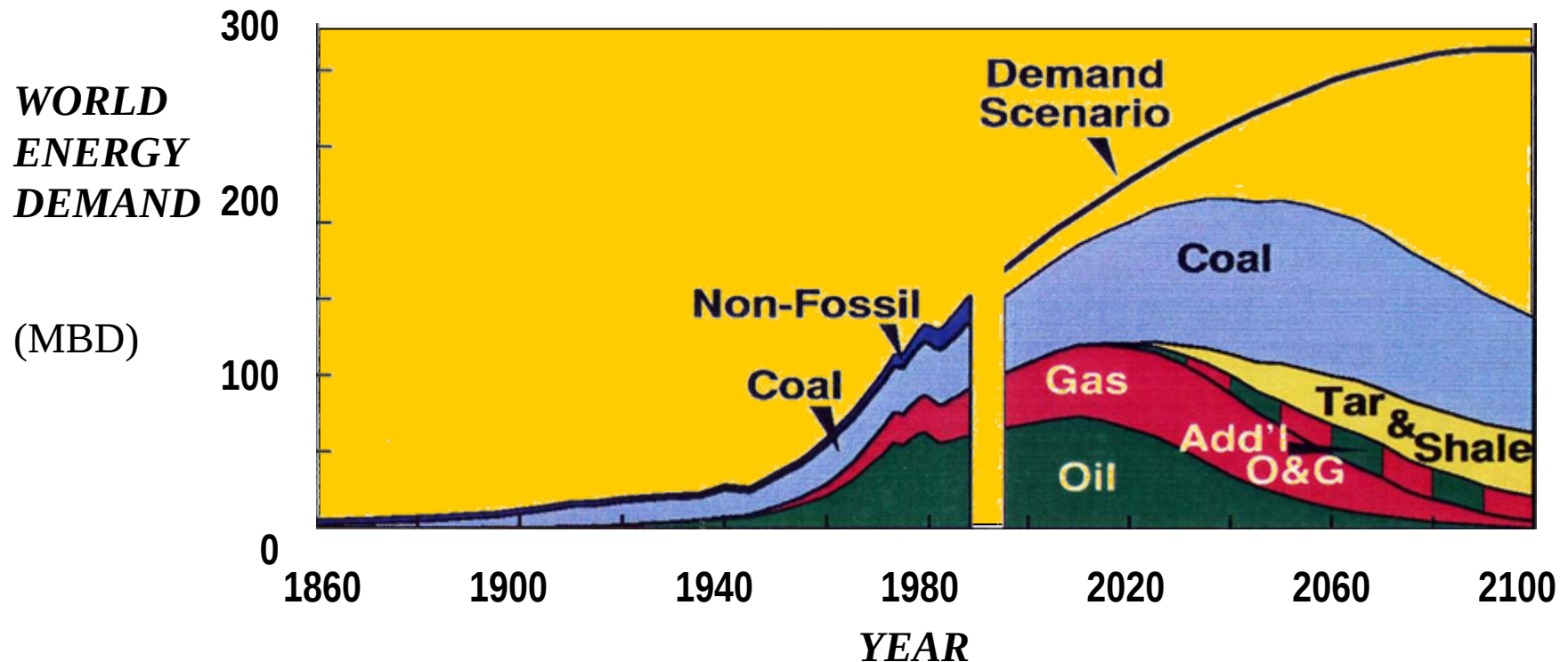


Addition oxydante et
élimination réductrice

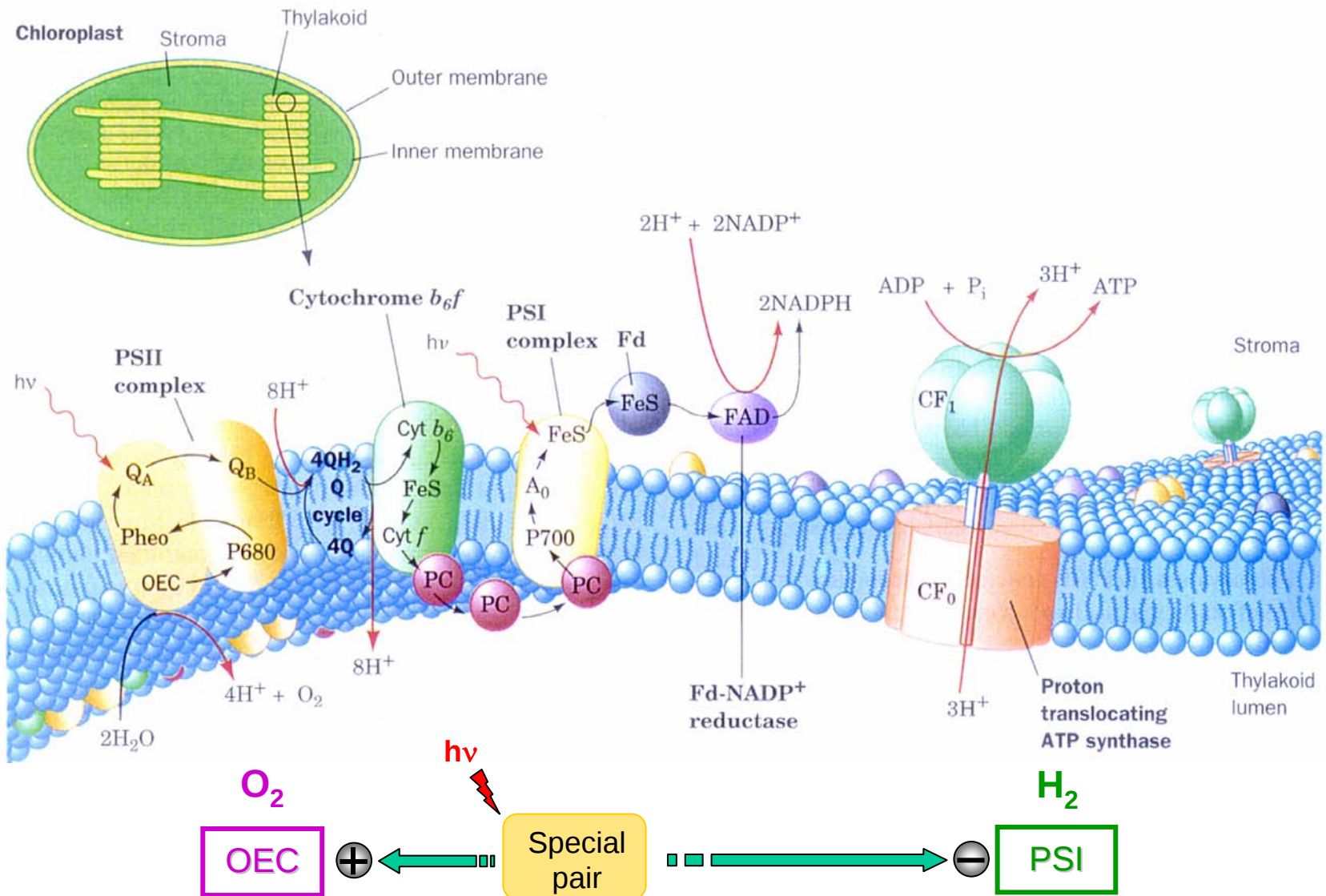
L'énergie dans le monde du 21^{ème} siècle

- La recherche pour l'énergie renouvelable et abordable est considérée le plus important challenge du monde.
- Les réserves de pétrole ne vont plus être capable de fournir l'énergie au prix nécessaire de maintenir la santé et sécurité d'une population mondiale de 10 milliards en 2050. (adapté de R. E. Smalley, <http://smalley.rice.edu> (Prix Nobel, 1996))

Voir lien: [R. Eisenberg, D. G. Nocera, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 6799.](#)



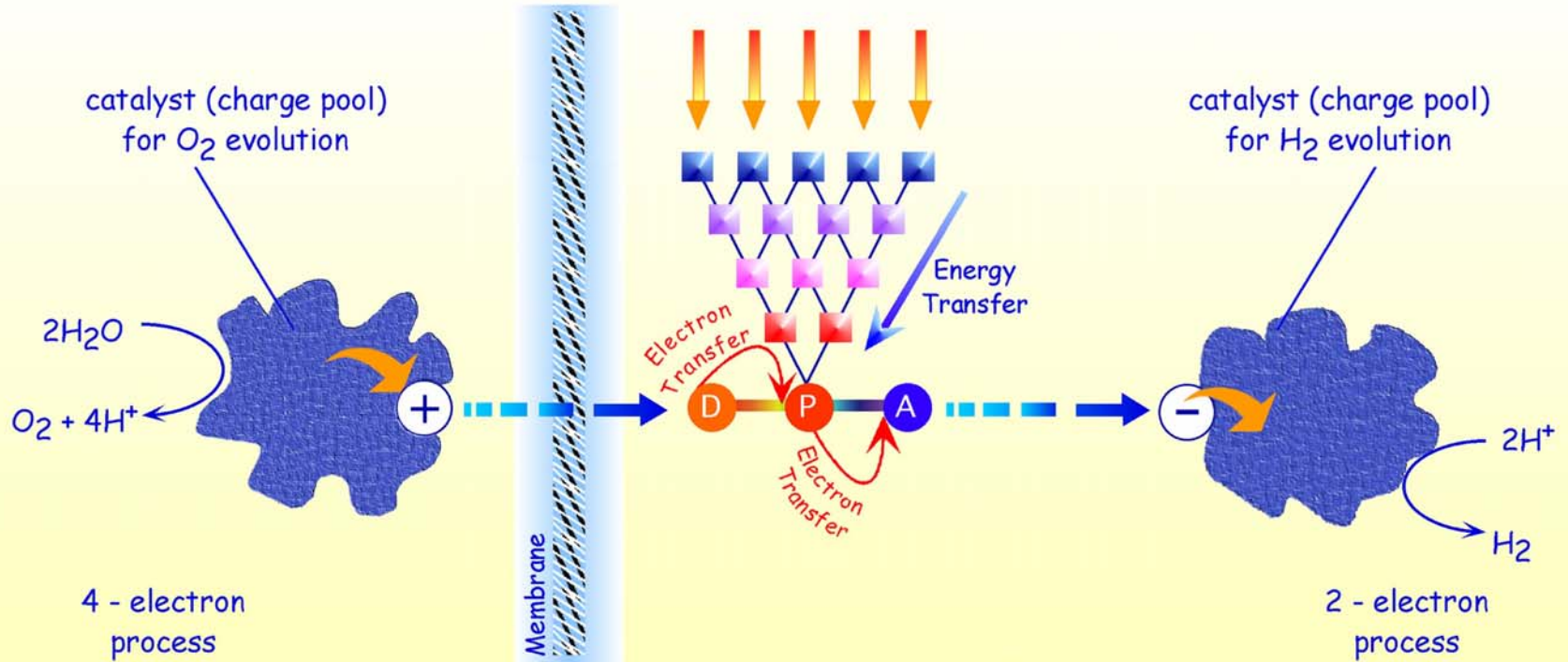
Photosynthèse naturelle



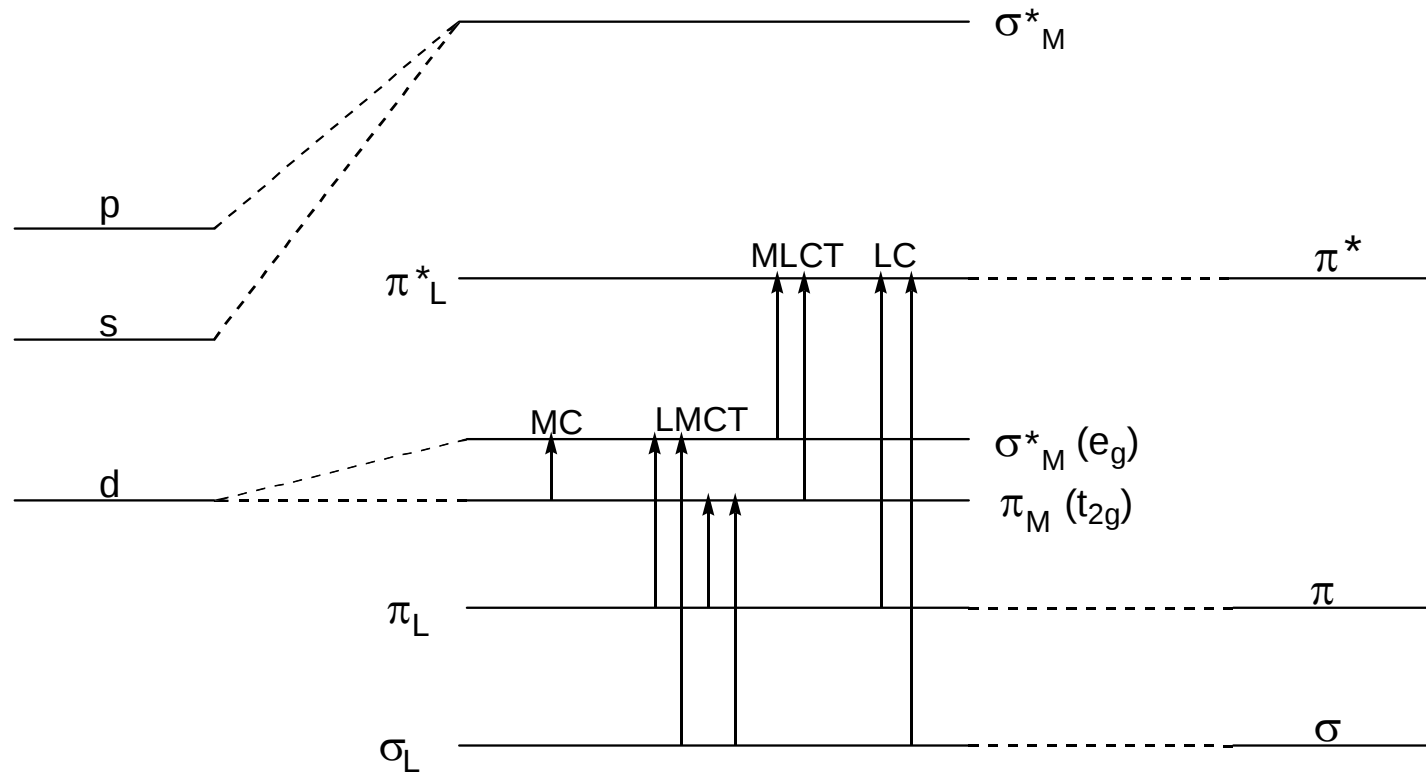
Photosynthèse artificielle



Light Absorption



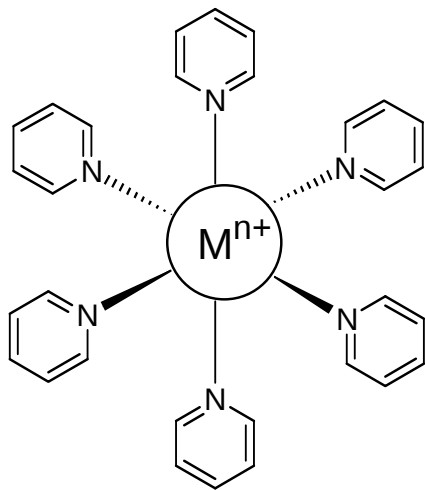
Les transitions électroniques



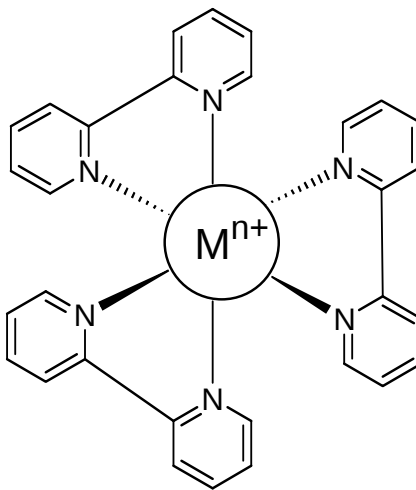
- Orbitales moléculaires approximatives dans les complexes octaédriques.

Modifications des propriétés photophysiques à travers les ligands

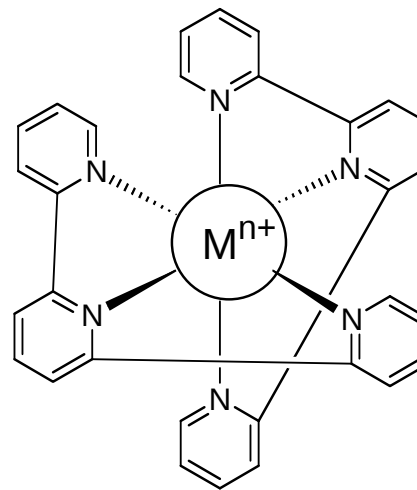
Dans les complexes métalliques hexapyridine, tris-2,2'-bipyridine, et bis-terpyridine, les champs de ligands devrait être semblable car tous les ligands sont en effet des pyridines. Mais les propriétés des complexes sont très différentes. Pourquoi?



hexapyridineMⁿ⁺

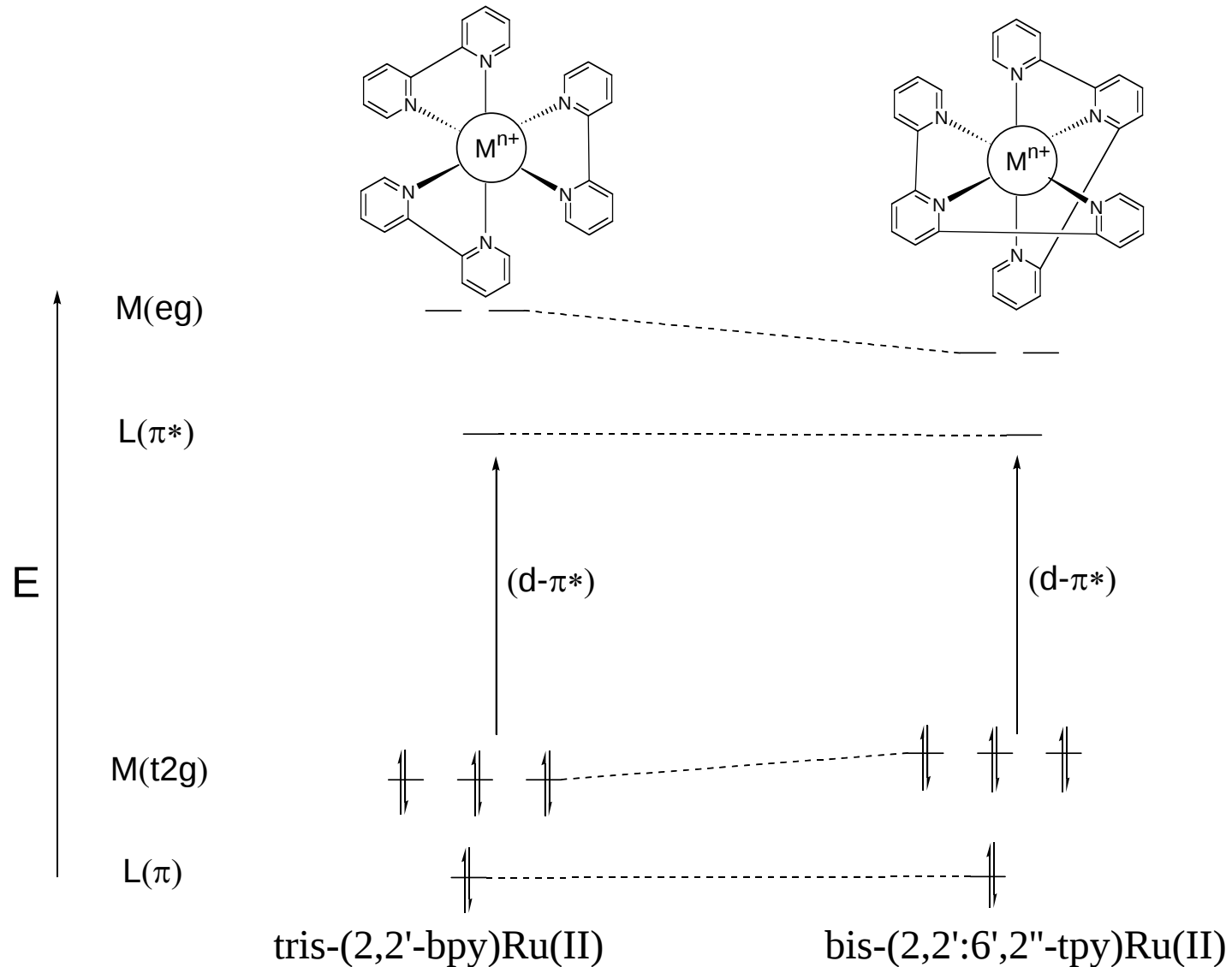


tris-(2,2'-bpy)Mⁿ⁺

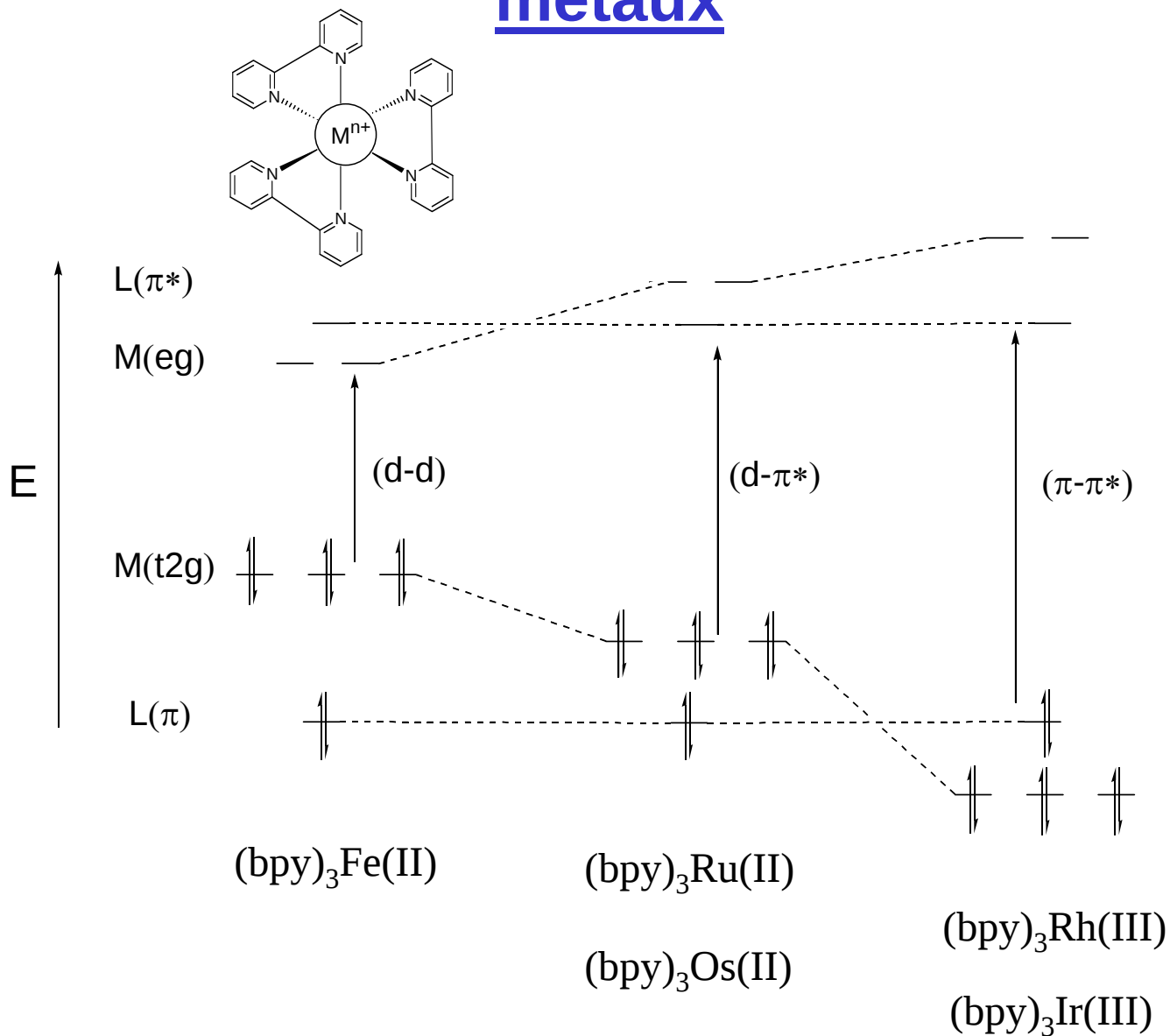


bis-(2,2':6',2''-tpy) Mⁿ⁺

Changement dans le champ de ligand avec différents ligands

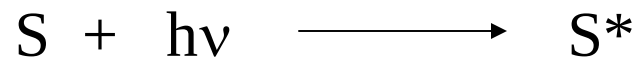


Changement dans le Δ avec différents métaux

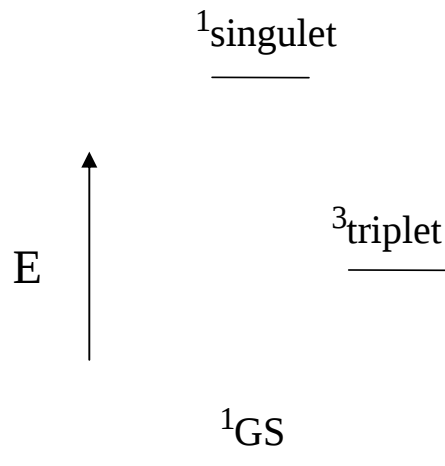


Les propriétés des états excités

L'absorption d'un photon d'énergie dans la région visible ou ultraviolet par un complexe métallique S conduit à un état excité S*:

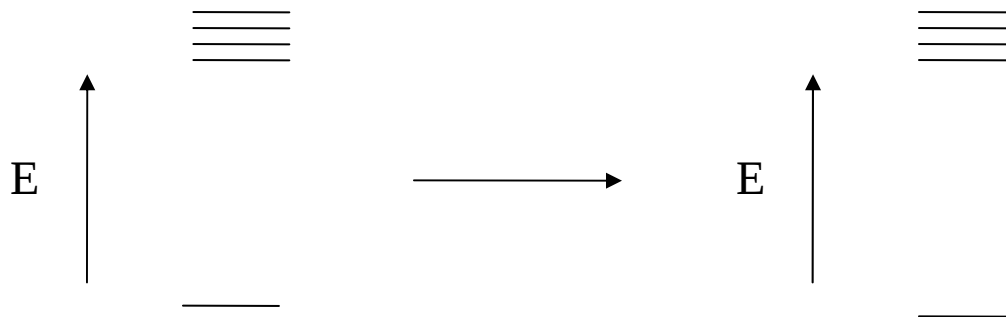


L'énergie relative et l'ordre des niveaux d'énergies et les interconversions sont souvent en forme de *diagrammes de Jablonski*



Utilité du diagramme de Jablonski

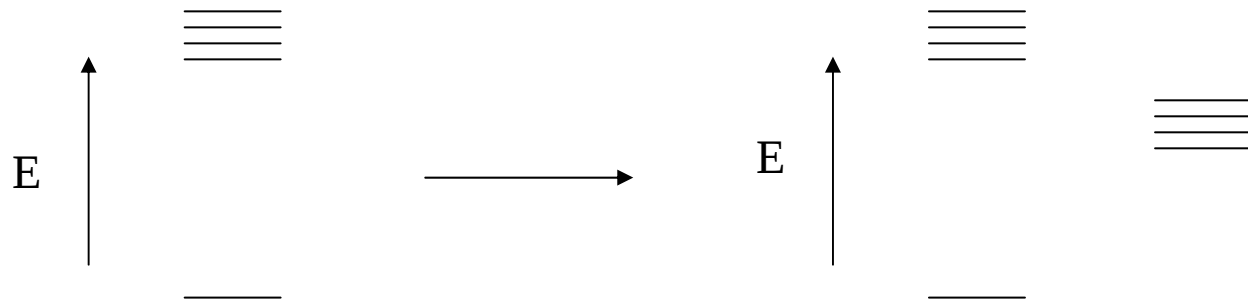
Dans les états d'excitations les plus élevés, les molécules sont excitées vibrationnellement selon la géométrie de l'état de base et l'état excité. Les complexes qui se trouvent dans un état excité supérieur se relaxent rapidement (ps) pour donner l'état d'excitation le plus stable S^* .



L'utilité du diagramme de Jablonski

L'état excité S^* peut subir une transition sans radiation à un état excité voisiné de la même multiplicité ou d'une différente multiplicité:

- une relaxation non-radiative entre des états de la même multiplicité est appelé: *conversion interne*.
- une relaxation non-radiative entre des états de différentes multiplicités est appelé: *croisement inter-système*.

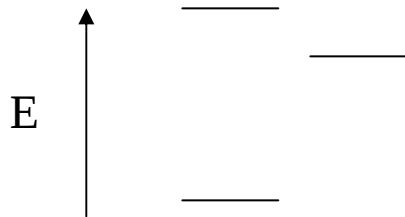


L'état excité

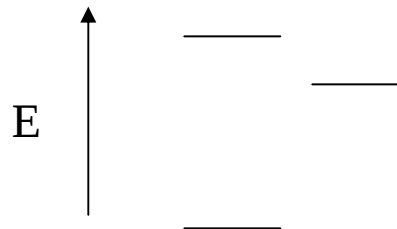
Une molécule qui est dans un état excité peut retourner à l'état fondamental S en dissipant l'énergie en forme de chaleur à l'environnement, où bien par l'émission d'un photon. Le premier cas est le **déclin non-radiatif** et le deuxième est le **déclin radiatif**.



Un déclin radiatif entre états de la même multiplicité est appelé **fluorescence** et celui entre des états de différentes multiplicités est appelé **phosphorescence**.

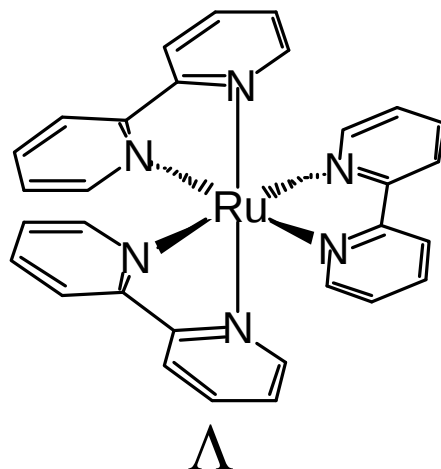
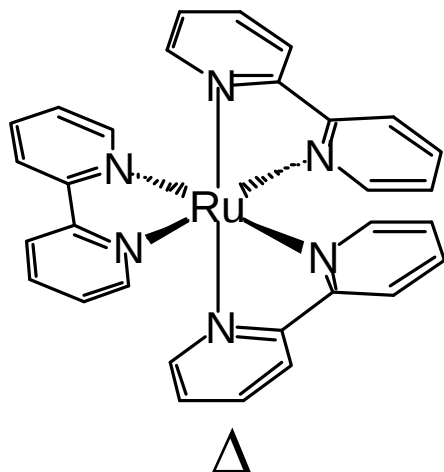


fluorescence



phosphorescence

Le photosensibilisateur classique



$$\lambda_{\text{abs}} = 452 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$$

$$\tau = 850 \text{ ns (298 K)}$$

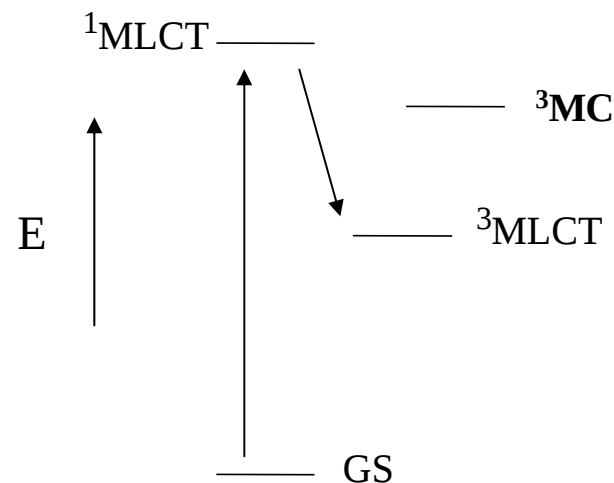
$$\eta_{\text{isc}} \approx 1$$

—— ^1MC

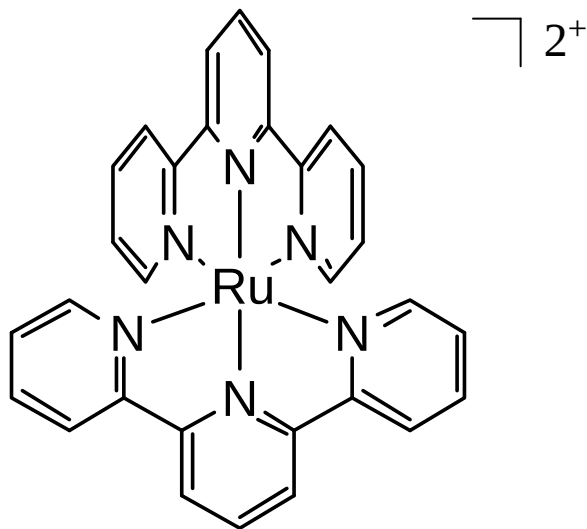
Complexes stable avec des propriétés redox réversibles.

Phosphorescence à température ambiante.

Désavantages: les énantiomères donnent des diastéromères; isomères *fac* et *mer* pour les bipyridines substitués asymétriquement.

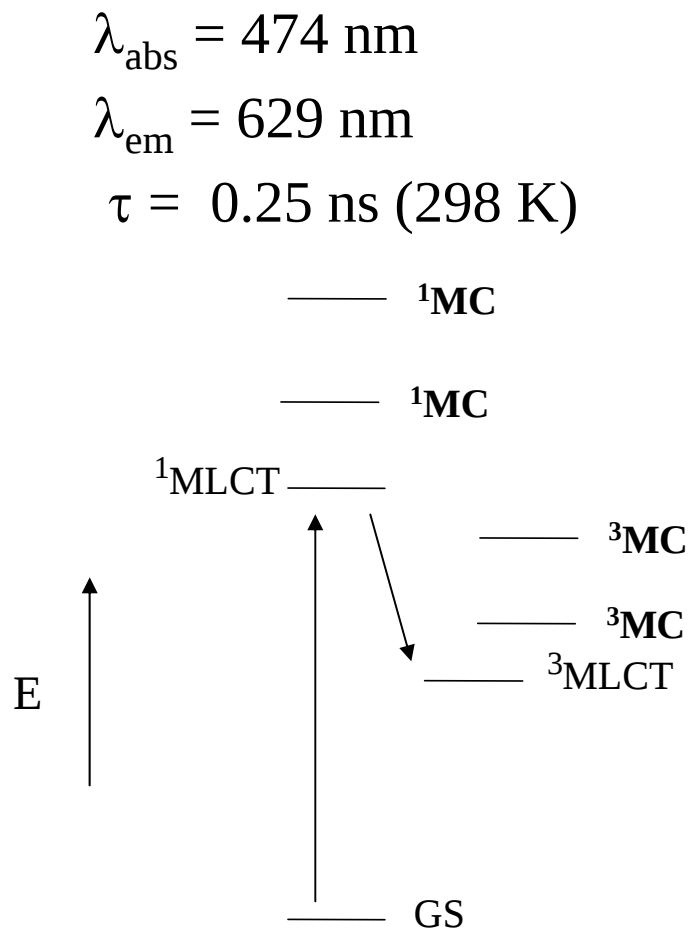


Le $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$



Complexes stable avec des propriétés redox réversibles.

Désavantage: n'émet pas à la température de la pièce

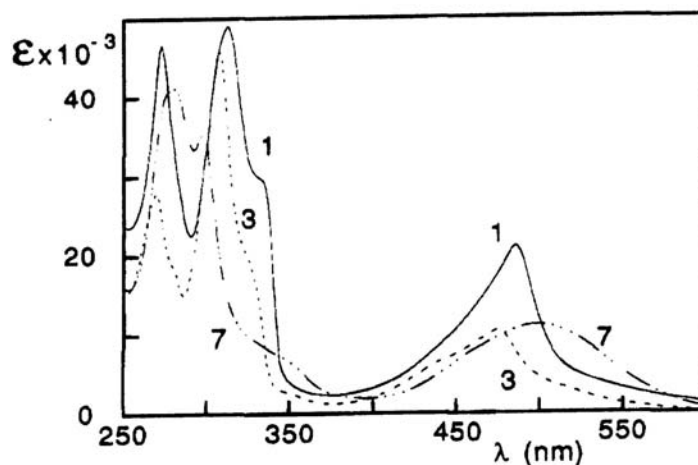
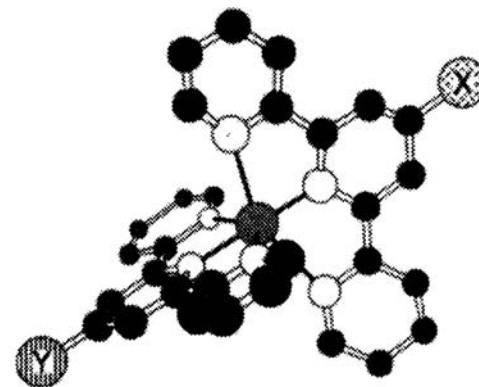


"Fine tuning" des photosensibilisateurs de Ru(II)

Les ligands tridentates de type terpyridine donnent des complexes pseudo-octahédrique avec Ru(II).
Ses complexes sont achiraux quand ils sont substitués symétriquement.

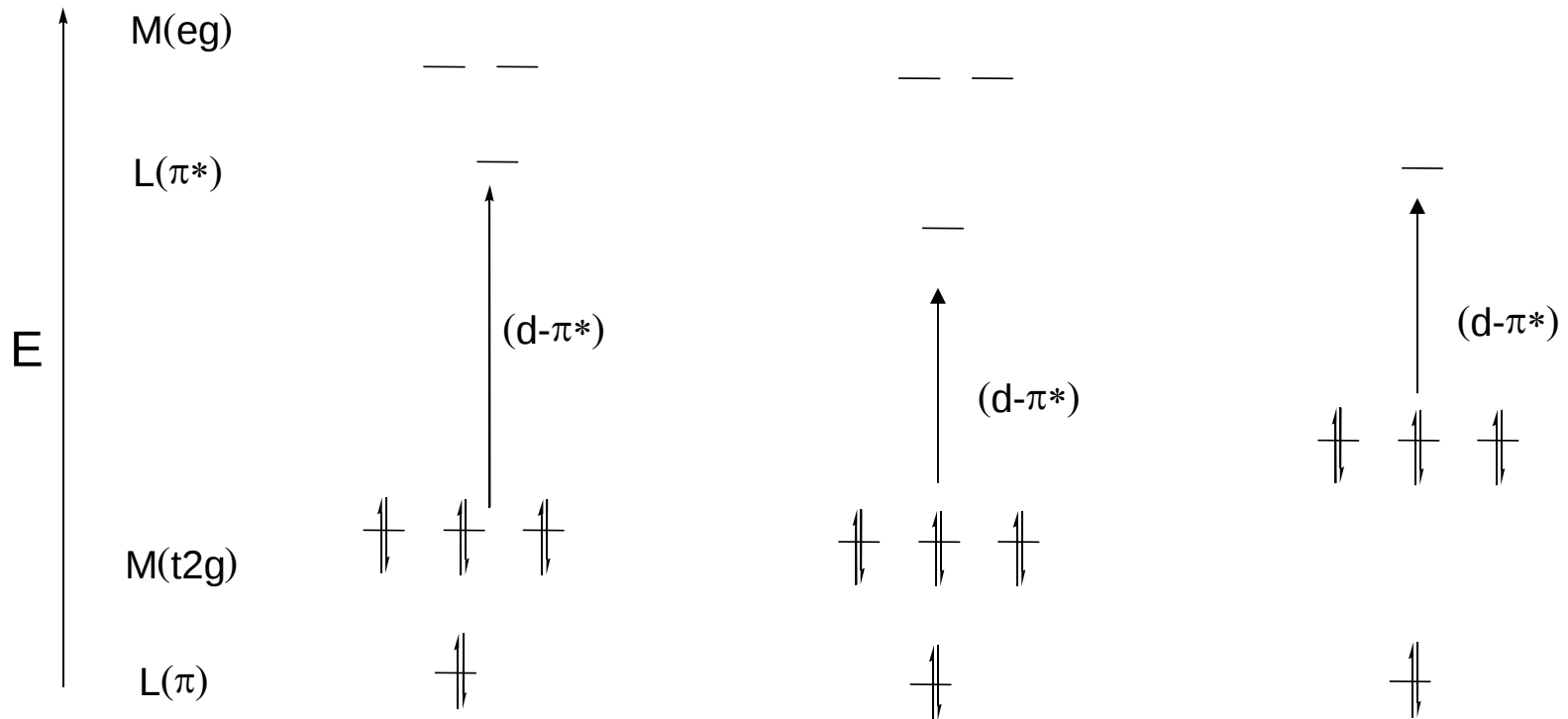
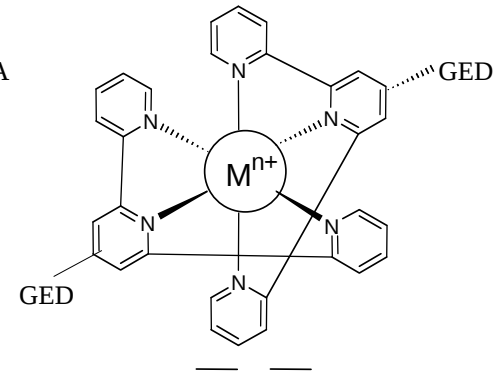
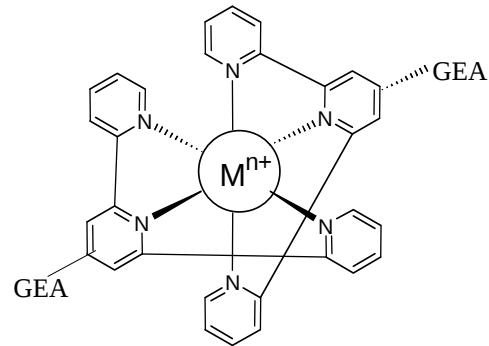
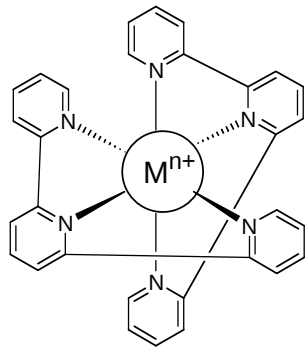
Maestri, et. al, *Inorg. Chem.*, **1995**, 2759.

	X	Y
1	MeSO ₂	MeSO ₂
2	Cl	Cl
3	H	H
4	Ph	Ph
5	EtO	EtO
6	OH	OH
7	Me ₂ N	Me ₂ N
8	H	MeSO ₂
9	OH	MeSO ₂
10	Cl	EtO
11	OH	Ph
12	MeSO ₂	Me ₂ N
13	Cl	Me ₂ N
14	OH	Me ₂ N



Les spectres d'absorption des complexes 1, 3, 7

Changement dans l'absorption et l'émission avec différents groupes fonctionnels



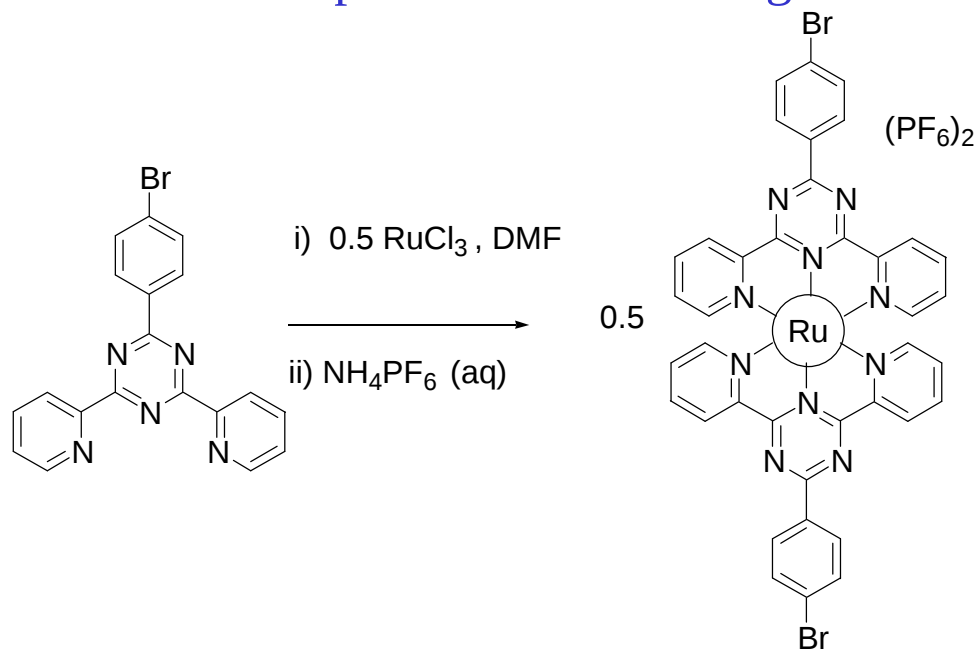
Plusieurs ligands et complexes existent déjà, pourquoi en synthétiser d'autres?

- pour être capable d'assembler les structures voulues.
- pour introduire les propriétés physiques voulues
 - ligands contenant ferrocène (électrochimie et catalyse)
 - récepteur de liaisons hydrogène (détecteur (sensor))
 - augmentation de la durée de vie de l'état excité (photovoltaïque)

Medlycott, *et. al*, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 133.

La formation des complexes métalliques homoleptiques

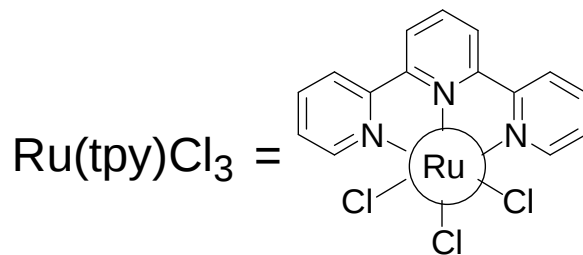
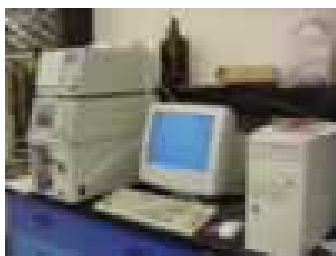
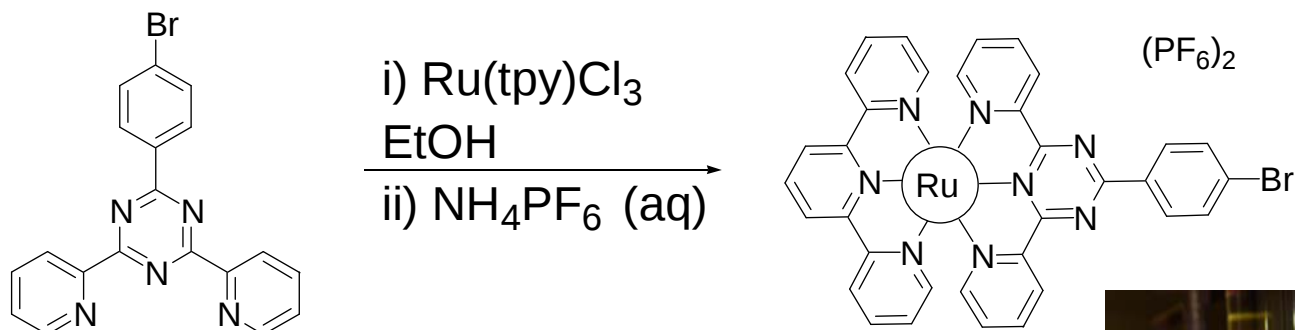
La formation des complexes dites 'homoleptique' peut se faire en étapes ou bien directement par la réaction des ligands avec l'ion métallique.



Même si la formation des complexes de ligands tridentates est plus difficile, nous pouvons utiliser des conditions plus extrême sans risque de mélanger les ligands.

La formation des complexes métalliques hétéroleptiques

La formation des complexes dites 'hétéroleptique' doit se faire en étapes

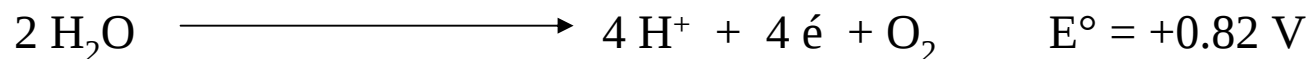


Pour la formation des complexes de ligands tridentates, nous ne pouvons pas utiliser des conditions plus extrême sans risque de mélanger les ligands.



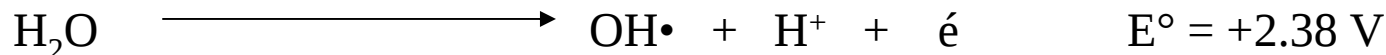
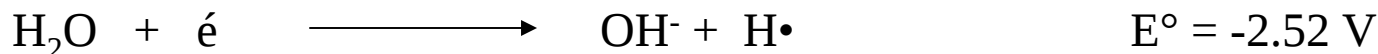
L'application de la photochimie des complexes polypyridyls

La photolyse catalytique d'H₂O en H₂ et O₂ provient de deux réactions:



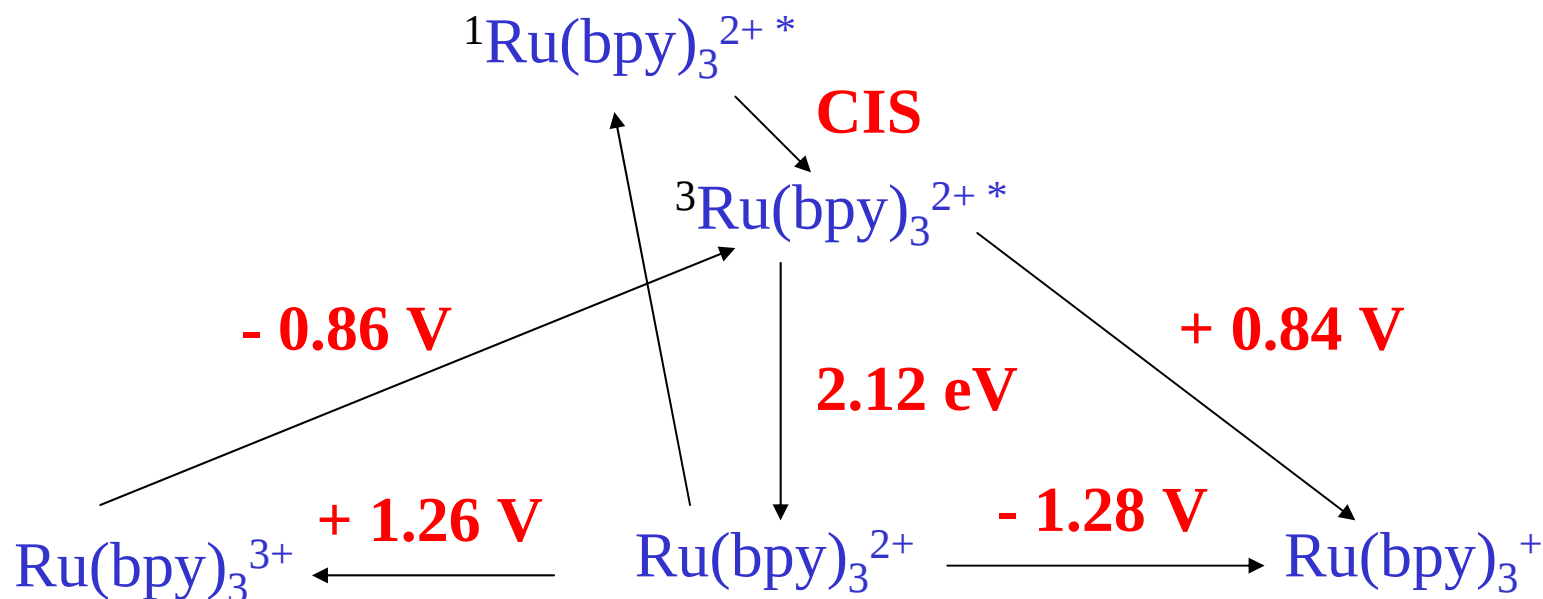
Mais ces réactions sont multiélectroniques...

Si on voulait passer un électron à la fois:



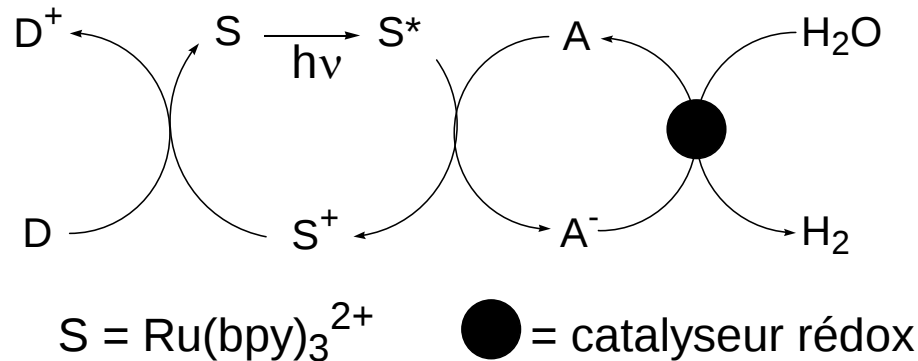
Alors les métaux de transition peuvent nous aider car les procédés redox multiélectroniques sont communs comparés au composés organiques

Quelles potentielles redox sont à notre disposition?

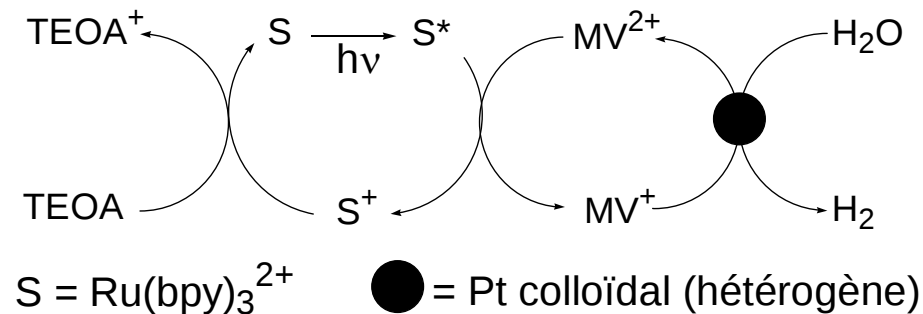


- a) La photoréduction d'H₂O avec Ru(bpy)₃⁺ ou la forme réduite d'une molécule accepteur appropriée:
- b) La photooxydation d'H₂O avec Ru(bpy)₃³⁺ ou la forme oxydée d'une molécule donneur appropriée:

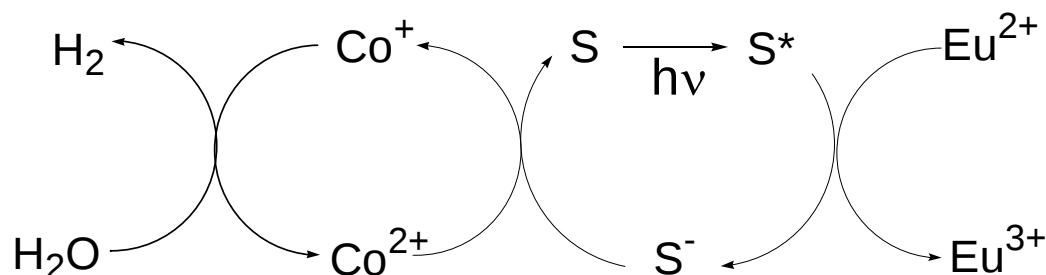
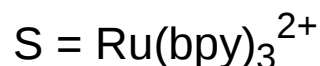
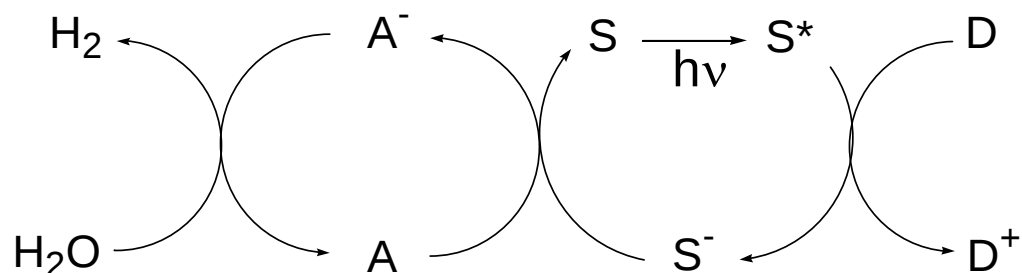
Production d' H_2 du H_2O par la voie oxydative



D = donneur d'électrons
 A = accepteur d'électrons



Production d' H_2 du H_2O par la voie réductive



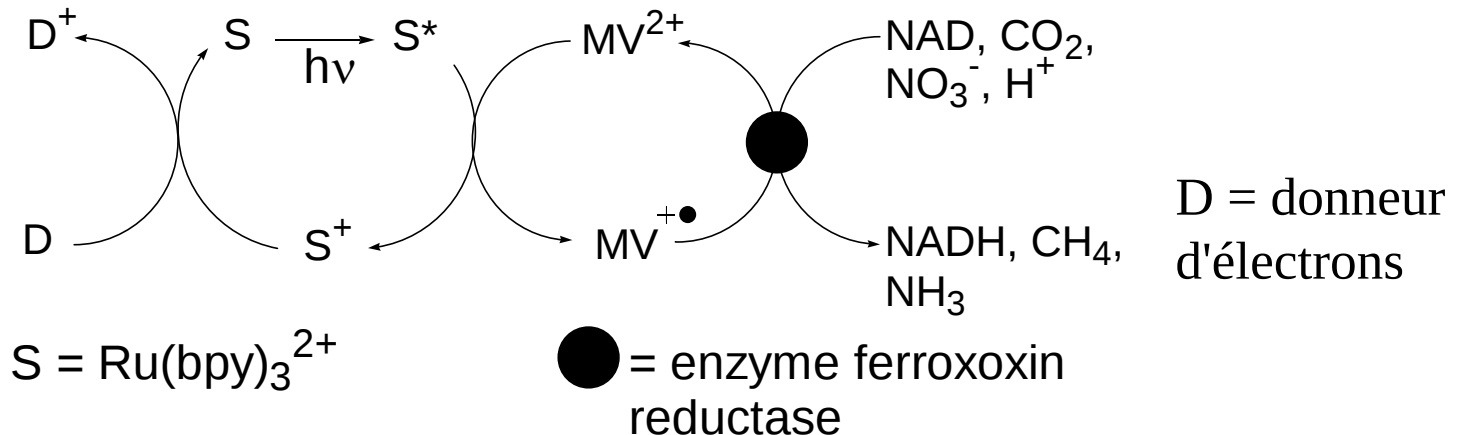
D = donneur d'électrons

A = accepteur d'électrons

Une alternative pour le catalyseur hétérogène de Pt colloïdale sont les complexes de Co(II) . Les complexes labiles de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ sont utilisés comme relais et agent de réduction de l' H_2O en H_2 .

Production de CH₄ et NH₃ par une voie bio-oxydative

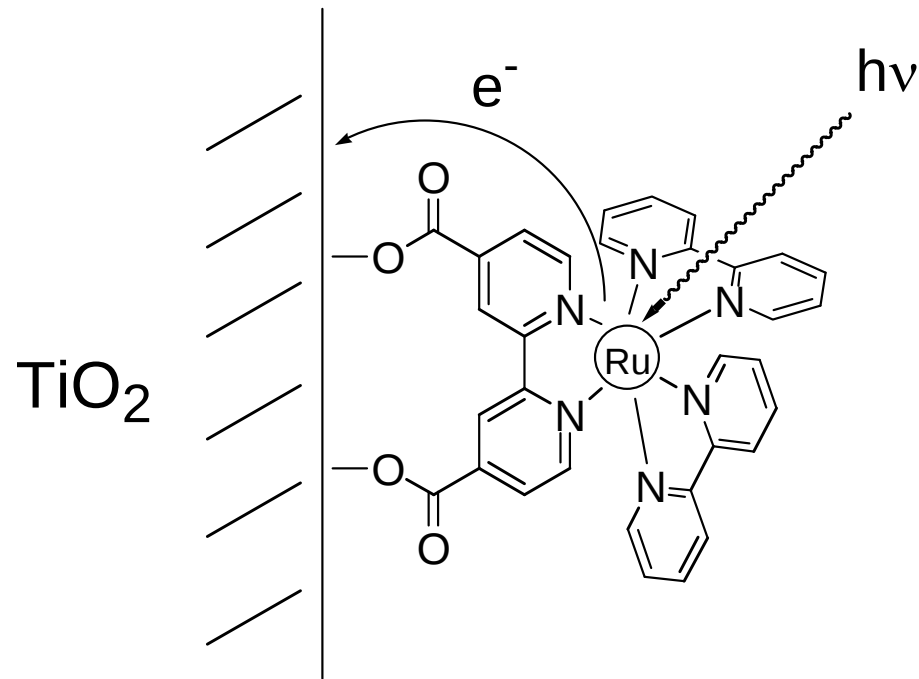
Le remplacement des catalyseurs hétérogène ou homogène par des enzymes rédox peut produire des réactions très utiles.
(Top. Curr. Chem., 1991, **159**, 153)



Les biocatalyseurs peuvent transformer un transfert d'électrons simple dans les relais de deux électrons.

Les enzymes nitrate réductase et nitrite réductase convertissent nitrate en ammoniac avec les équivalents réductrices de MV^+

Production d'un courant électrique directement: La photovoltaïque



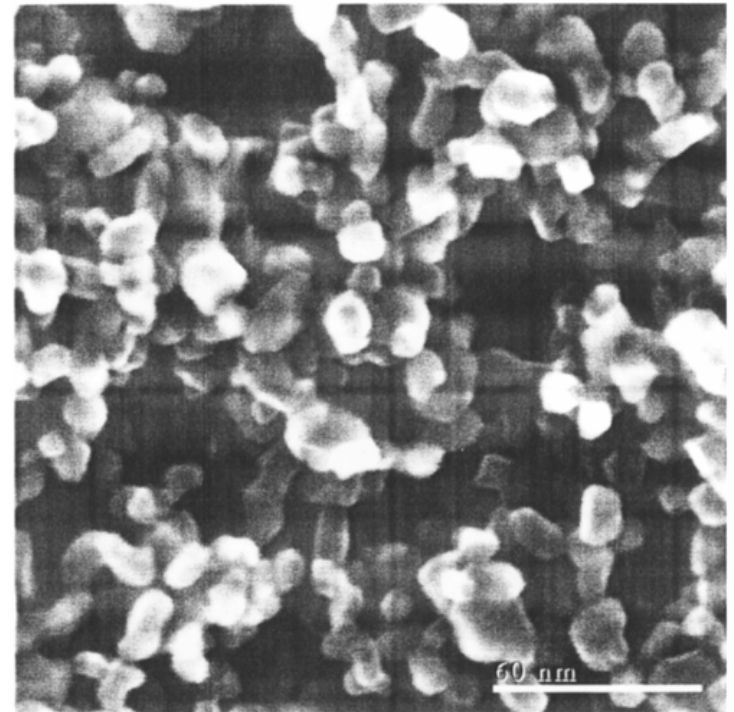
Dioxyde de titane nano-cristallin

Le TiO_2 est le semi-conducteur oxygéné le plus utilisé au monde. A peu près 3 M de tonnes de TiO_2 sont utilisés globalement chaque année. C'est inerte, non-toxique et pas chère. Avec un écart de bande de 3.2 eV, ça joue un rôle important dans la recherche de conversion de lumière en énergie.

La formation de "nano-cristaux" donne des semi-conducteurs avec une plus grande porosité et un plus haut rapport de surface-à-volume que les semi-conducteurs cristallins.

La plus grande porosité évite que des monocouches inefficaces de sensibilisateur se forment sur des semi-conducteurs cristallins et plats.

La micrographie de baléage d'électrons démontre que les particules nanocristallines de TiO_2 sur une surface conductrice ont la taille en échelle nanométrique.



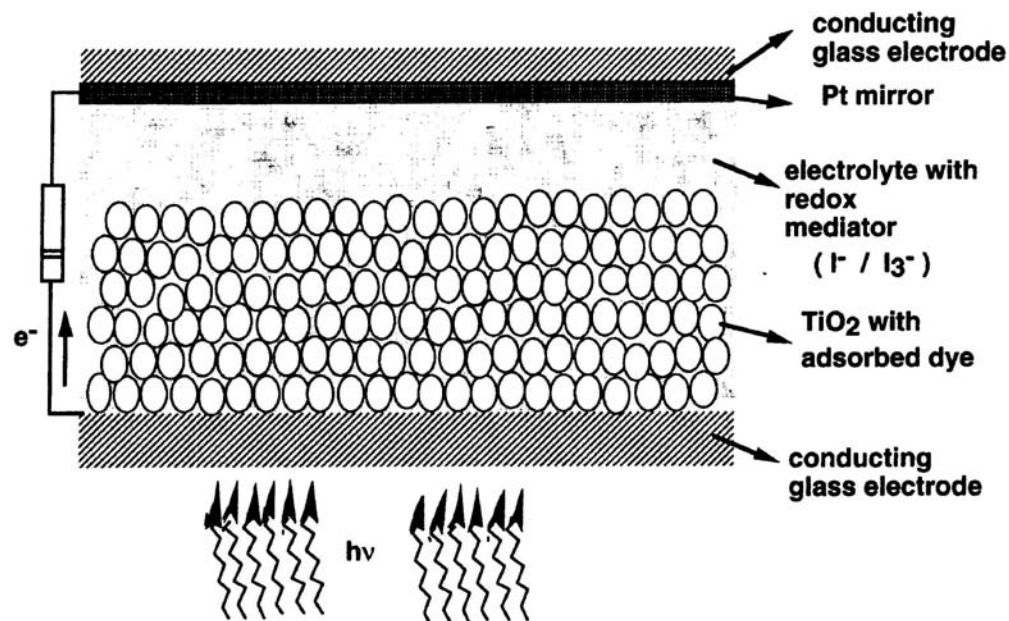
60 nm

La préparation des films de TiO_2 nanocristallins

Les électrodes sont préparées par l'application d'une couche mince de TiO_2 nanocristallin sur un support de verre conducteur. En chauffant jusqu'à 450 C, le contact électrique entre les particules et la surface de verre est fait. Un matériel poreux jusqu'à 50% est obtenu. Les cavités peuvent être remplies par un électrolyte qui permet un contact continu entre le semi-conducteur et l'électrolyte.

Le sensibilisateur est appliqué en solution dans l'éthanol pendant cinq minutes et est rincé. La réaction d'attachement est rapide et irréversible pour les ligands avec des acides carboxyliques.

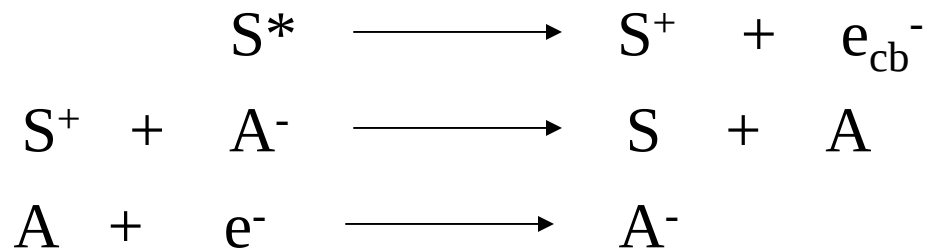
Le conduction d'électricité est assuré par une cathode et un médiateur qui régénère le sensibilisateur.



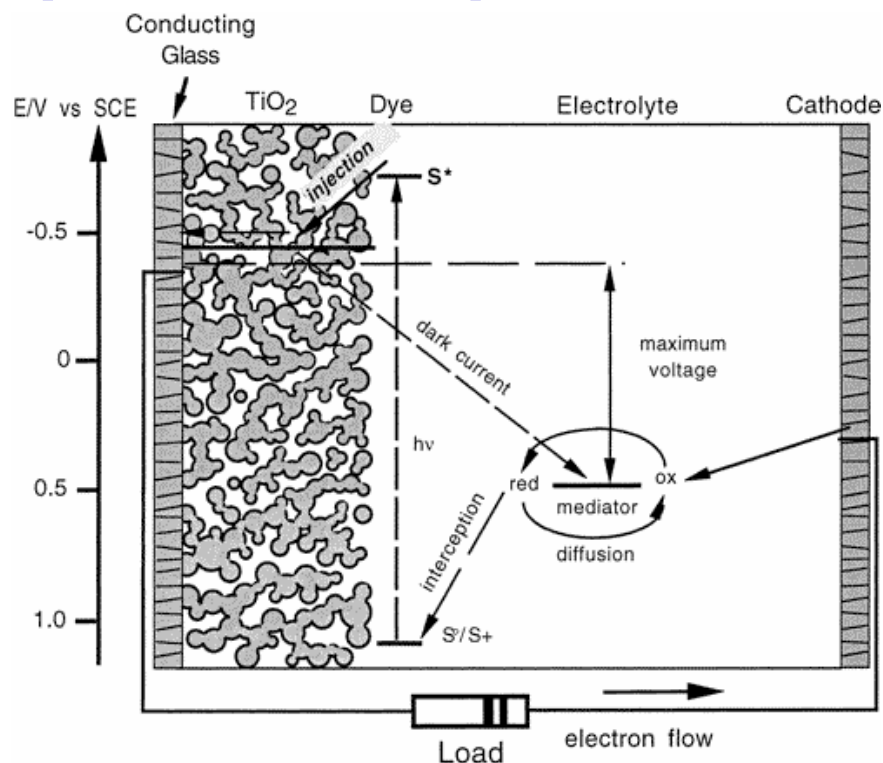
Cellule solaire photovoltaïque

La cellule solaire photoélectrique consiste de trois parties: 1) une électrode greffée à un semi-conducteur couvert par une sensibilisateur; 2) une contre-électrode arrangée en "sandwich"; 3) un espace inter-électrode contenant un électrolyte et un médiateur redox (souvent donner comme A/A⁻)

Les processus sont:



Avec un électron qui traverse un circuit externe.



Les applications réelles des piles à colorant

Les piles à colorant vont peut être remplacer les cellules solaires à base de silicone cristallin un jour...



www.dyesol.com

