Étude cinétique d'une réaction photochrome

par Jonathan PIARD
Département de chimie
ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

RÉSUMÉ

Dans cet article, la notion de photochromisme est introduite brièvement. Le cas du 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro (2H-1-benzopyran-2,2'-2H-indole) appelé 6- NO_2 -BIPS qui subit une transformation réversible entre une forme normale (N) et une forme mérocyanine (MC) est examiné. La cinétique de retour thermique $(MC \to N)$ est étudiée par le suivi spectrophotométrique de l'évolution de l'absorbance de la forme MC en fonction du temps. L'ordre de la réaction est déterminé comme étant de un par rapport à MC par l'intermédiaire de plusieurs méthodes (différentielle et intégrale). Les caractéristiques cinétiques de cette réaction (Énergie d'activation E_a , constante de vitesse k) peuvent être extraites à partir de l'étude de la cinétique à plusieurs températures. L'influence du solvant sur la cinétique de la réaction est également brièvement évoquée.

1. LE PHOTOCHROMISME

1.1. Définition

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter dans au moins un des sens de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR). De manière générale, pour qu'une réaction photoinduite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé (*cf.* figure 1) [1-2]. Ainsi, le passage de la forme

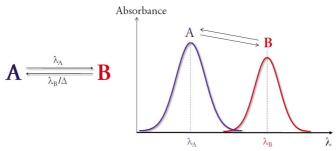


Figure 1 : Principe du photochromisme ; réactions et spectres d'absorption.

A à la forme B (A \rightarrow B ou réaction « aller ») s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans le bleu ou l'UV) et celui de B vers A (B \rightarrow A ou réaction « retour ») par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans la gamme du visible du spectre), distincte de λ_A , dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état B.

Dans certain cas, il apparaît qu'une transformation spontanée en l'absence de lumière peut également avoir lieu dans un sens, par exemple de B vers A, par réaction thermique. Ainsi, deux grands types de photochromisme peuvent alors être distingués :

- si la réaction retour a lieu uniquement par voie photochimique, le photochromisme est dit de type P;
- si la réaction retour peut aussi avoir lieu par voie thermique, on parle alors de photochromisme de type T.

Molécule étudiée

Il existe plusieurs types de photochromes organiques. Ceux-ci peuvent être classés selon le type de réaction à l'origine de la modification de la structure moléculaire (isomérisation Z/E, transfert de proton intramoléculaire, réaction péricyclique...) [1-3].

Le composé étudié ici est le 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro (2H-1-benzopyran-2,2'-2H-indole) en nomenclature IUPAC et plus connu sous le nom de 6-NO₂-BIPS (*cf.* figure 2).

6-NO2-BIPS

Figure 2 : (A) Structure et réaction photochrome du 6-NO₂-BIPS.

Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

(B) Formules mésomères de l'isomère MC.

Ce composé appartient à la famille des spiropyranes pour lesquels la réaction photochrome consiste en une réaction de cyclisation et plus précisément d'électrocyclisation (transposition entraînant la transformation d'une liaison π en liaison σ ou *vice versa*). La réaction aller consiste en la rupture hétérolytique de la liaison carbone-oxygène lors de l'irradiation sous UV de la forme normale incolore (N). Il s'ensuit alors une isomérisation Z/E menant à la forme colorée appelée mérocyanine (MC) (*cf.* figure 2A). Dans l'acétonitrile, la forme MC est de couleur bleue-violette (*cf.* figure 3). Cette dernière possède deux formes mésomères limites que sont les formes zwitterionique et quinionique (*cf.* figure 2B). La forme MC formée revient alors spontanément à N par voie thermique (photochrome de type T). Ce produit possède l'avantage d'être commercial.

Il est à noter que dans la plupart des cas, il n'est pas possible de convertir la totalité des molécules de forme **N** en la forme **MC**. La solution obtenue à la fin de l'irradiation est donc constituée d'un mélange des formes **N** et **MC** (*cf.* figure 3).

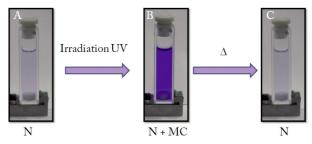


Figure 3: Images de cuves contenant le 6-nitro-BIPS dans l'acétonitrile (A) avant irradiation UV (forme N), (B) après irradiation (formes N et MC) et (C) après retour thermique (forme N).

2. SUIVI CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE RETOUR THERMIQUE [4]

2.1. Réactions photochimiques sous irradiation UV et visible

La réaction « aller » d'ouverture de cycle ($\mathbf{N} \to \mathbf{MC}$) peut s'effectuer au moyen d'une lampe blanche au xénon, d'un flash photographique ou idéalement d'une lampe d'irradiation Hg/Xe munie d'un filtre permettant une irradiation exclusivement dans l'UV. Cette dernière option a été choisie par la suite pour produire la forme \mathbf{MC} . Par ailleurs, il est à noter que cette réaction s'effectue très rapidement (en quelques secondes). Par conséquent, aucune étude cinétique de cette réaction ne sera effectuée dans le sens « aller ».

La réaction retour par voie photochimique (irradiation dans le visible) peut également avoir lieu. Toutefois, son étude est plus compliquée : il n'est pas aisé de discriminer sa contribution de celle de la réaction par voie thermique. Pour limiter cette réaction retour photoinduite, on veillera à faire en sorte que le suivi de la réaction cinétique se fasse dans le noir (spectrophotomètre capot fermé).

2.2. Étude de la réaction de retour thermique (MC → N)

2.2.1. Produits et matériel

Produits

- quelques milligrammes de 6 NO₂-BIPS (Sigma-Aldrich, CAS n°1 498-88-0);
- acétonitrile.

Matériel

- spectrophotomètre UV-Visible avec si possible une cellule thermostatée ;
- thermocouple;
- capillaire;
- bécher de 30 mL;
- ordinateur muni d'un logiciel de traitement de données ;
- cuve en quartz ou en plastique (1);
- système d'irradiation (lampe Xe ou lampe Hg/Xe ou flash photographique).

2.2.2. Mode opératoire

Préparation des solutions

Prélever quelques milligrammes de 6-NO₂-BIPS à l'aide d'un capillaire et les dissoudre dans environ 15 mL d'acétonitrile. Prélever quelques millilitres de cette solution et les placer dans une cuve en quartz. Enregistrer un spectre d'absorption (250-800 nm). Vérifier que le maximum d'absorption dans l'UV possède une valeur comprise entre 0,8 et 1,0. Si tel est le cas, cette solution est utilisée pour effectuer la suite des expériences. On notera que cette solution peut être conservée à température ambiante dans le noir pendant environ une semaine.

Détermination du maximum d'absorption dans le visible de l'isomère MC

Prélever environ 2-3 mL de la solution précédente et les placer dans une cuve en quartz ou en plastique. Introduire la cuve dans le spectrophotomètre et enregistrer un spectre d'absorption. On obtient ainsi le spectre d'absorption de la forme ${\bf N}$ à température ambiante (cf. figure 4, page ci-contre). Irradier deux-trois minutes cette solution à l'aide du système choisi ⁽²⁾. On observe la coloration en bleu-violet de la solution, synonyme de formation de l'isomère ${\bf MC}$. Placer alors, le plus rapidement possible, la cuve dans le spectrophotomètre et enregistrer un spectre d'absorption.

Déterminer le maximum de la bande d'absorption dans le visible, attribuable à la forme **MC** (*cf.* figure 4, page ci-contre). On le notera $\lambda_{\max{(\mathrm{Vis})}}$ ($\lambda_{\max{(\mathrm{Vis})}}$ théorique = 555 nm). Il est à noter que pendant l'enregistrement du spectre, la réaction retour thermique de la

Pour avoir des informations sur les bandes d'absorption du 6-NO₂-BIPS dans l'UV, choisir des cuves en quartz.

⁽²⁾ Si l'on choisit d'utiliser des cuves en plastique, il faut irradier la solution avant de l'introduire dans la cuve.

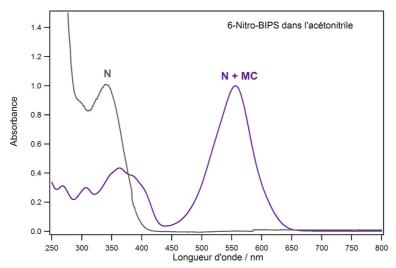


Figure 4: Spectre d'absorption du 6-nitro-BIPS dans l'acétonitrile avant irradiation UV (courbe en gris, N seul) et après irradiation (courbe en bleu-violet, N + MC) à T = 10 °C.

forme MC à la forme N a lieu. En conséquence, la valeur de $\lambda_{\max{(Vis)}}$ est assez imprécise à température ambiante. L'utilisation d'un spectrophotomètre muni d'un système de thermalisation s'avère donc intéressante. En fixant la température à T = 10 ou 15 °C, on ralentit ainsi considérablement la réaction retour (cf. figure 4).

2.2.3. Suivi cinétique de la réaction de retour thermique (MC → N)

La cuve précédente est de nouveau irradiée pendant deux-trois minutes sous UV puis introduite dans le spectrophotomètre afin de suivre l'évolution de l'absorbance à $\lambda_{\max{(Vis)}}$. On arrêtera l'expérience lorsque l'absorbance conserve une valeur constante pendant plus de dix minutes.

Pour effectuer le suivi cinétique dans les meilleures conditions, il est préférable de pouvoir fixer la température tout au long de l'expérience. L'utilisation d'un spectrophotomètre dont le (ou les) porte-échantillon(s) est (sont) thermostaté(s) s'avère nécessaire. L'évolution de l'absorbance présentée en figure 5 (*cf.* page ci-après) a été obtenue pour une température de 25 °C.

En l'absence de spectrophotomètre muni d'un thermostat, la température prise par la solution est évaluée à l'aide du thermocouple.

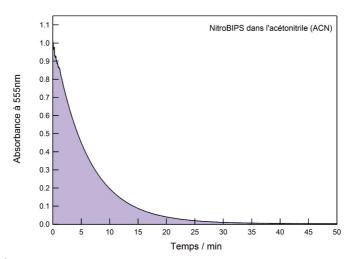


Figure 5 : Évolution de l'absorbance à $\lambda_{\max(Vis)}$ (ici 555 nm) à 25 °C en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile.

2.2.4 Détermination de l'ordre de la réaction

Méthode différentielle

La méthode différentielle consiste à déterminer l'ordre de la réaction à partir de l'évolution de l'absorbance au cours du temps. Aucun ordre n'est postulé *a priori* contrairement à la méthode intégrale (paragraphe suivant). À partir de l'expression de la vitesse extensive, il apparaît que la fonction $\ln \left(-dA(t)/dt\right) = f(\ln A(t))$, avec A absorbance de la solution, est une droite affine dont la pente correspond à l'ordre p de la réaction.

En effet:
$$v = -\frac{d [MC]}{dt} = k [MC]^{P}$$
 (1)

avec p l'ordre de la réaction

De plus, $A = \mathcal{E}I[MC]$ si l'on se place à $\lambda_{max\,(Vis)}$ (cf. figure 4) et si la loi de Beer-Lambert s'applique (3), on obtient alors que :

$$-\frac{\mathrm{d}A(t)}{\mathrm{d}t} = k(\varepsilon l)^{1-p} A(t)^{p} \tag{2}$$

⁽³⁾ La loi de Beer-Lambert est telle que : A = ɛIC avec ɛ le coefficient d'absorption molaire (mol⁻¹·L·cm⁻¹), l la longueur de la cuve (cm) et C la concentration (mol·L⁻¹). Cette loi de n'est valable que pour des faibles concentrations (A < 1) afin d'éviter la formation d'agrégats et la « saturation » du spectrophotomètre. De plus les solutions doivent être homogènes.

$$\ln\left(\frac{dA(t)}{dt}\right) = \ln\left(k(\varepsilon I)^{1-p}\right) + p\ln A(t) = Cste + p\ln A(t)$$
(3)

À partir de l'évolution de l'absorbance avec le temps de la figure 5, on obtient la droite affine présentée en figure 6 représentant $\ln (-dA(t)/dt)$ en fonction de $\ln A(t)^{(4)}$.

-d(A(t))/dt correspond à la pente de la tangente au temps t. Un ajustement numérique de cette droite permet d'évaluer la pente de la droite à $p=0.98\pm0.03$. La réaction de retour thermique ($MC \rightarrow N$) est donc d'ordre un. Ce résultat est en accord avec la littérature [4]. De plus, il apparaît légitime, car la réaction de fermeture de cycle est unimoléculaire et on suppose qu'elle se déroule vraisemblablement en une seule étape. Il s'agit donc d'un acte élémentaire pour lequel la loi de Van't Hoff s'applique. Finalement, le cas d'une réaction d'ordre un, l'ordonnée à l'origine correspond à lnk. On trouve alors que $k=0.15\pm0.05$.

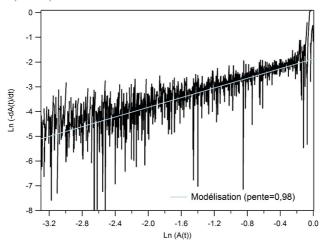


Figure 6 : Évolution de $\ln (-dA(t)/dt)$ en fonction de $\ln (A(t))$ pour le 6-NO₂ BIPS dans l'acétonitrile pour la réaction de retour thermique à T = 25 °C.

Méthodes intégrales

La méthode différentielle a permis de montrer que la réaction de retour suit une cinétique du premier ordre par rapport à l'isomère MC. En conséquence, l'évolution de l'absorbance suit l'équation suivante :

$$A(t) = (A_0 - A_i) e^{-kt} + A_i$$
 (4)

où k représente la constante cinétique de retour thermique, A₀ l'absorbance de la solu-

⁽⁴⁾ Bien qu'en toute rigueur il ne soit pas possible de prendre le logarithme d'un nombre dimensionné, ceci est généralement admis dans le cadre de la méthode différentielle en assimilant la pente de la tangente à sa valeur numérique.

tion à t = 0 (juste après l'irradiation) et A_i , celle avant l'irradiation (555 nm).

♦ Méthode M1

Pour confirmer cette hypothèse, il s'agit de tracer la fonction $\ln(A(t)-A_i)=f(t)$ et de vérifier qu'il s'agit une droite affine. Au vu de la figure 7, l'hypothèse d'ordre un est validée pour le 6-NO₂ BIPS dans l'acétonitrile à T=25 °C. La constante k est évaluée à l'aide d'un ajustement numérique à 0.16 ± 0.07 min⁻¹.

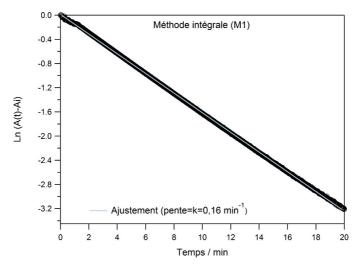


Figure 7 : Évolution de $ln(A(t) - A_i)$ en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile à T=25°C.

♦ Méthode de Guggenheim M2

La réaction étant d'ordre un, il est également possible de déterminer k par la méthode Guggenheim (M2) qui consiste à mesurer A(t) à des intervalles de temps $\left(\Delta t\right)$ réguliers, égaux et à porter $\ln\!\left(A(t)-A(t+\Delta t)\right)$ en fonction du temps :

$$A(t + \Delta t) = (A_0 - A_i) e^{-k(t + \Delta t)} + A_i$$
(5)

En soustrayant (4) à (5) on obtient :

$$A(t) - A(t + \Delta t) = (A_0 - A_i) (e^{-kt} - e^{-k(t + \Delta t)})$$

$$A(t) - A(t + \Delta t) = (A_0 - A_i) e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta t})$$
(6)

et donc en passant au logarithme, l'équation (6) devient :

$$\ln(A(t) - A(t + \Delta t)) = \ln(A_0 - A_i) + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) - kt = Cste - kt$$
(7)

En traçant $\ln(A(t) - A(t + \Delta t))$ en fonction du temps, on obtient une droite affine de pente -k (cf. figure 8). La valeur de $k = 0.16 \pm 0.05 \, \text{min}^{-1}$ a été déterminée à $T = 25 \, ^{\circ}\text{C}$. On notera que cette valeur est proche de celle obtenue par la méthode intégrale M1. De plus dans notre cas Δt est égal à 1,2 s.

<u>Remarque</u>: Il adviendra à l'expérimentateur de vérifier également que l'ordre n'est pas de 2 (ordre partiel un par rapport à N et MC). L'ordre 0 est quant à lui non vérifié, car la courbe A = f(t) n'est pas une droite affine (*cf.* figure 5).

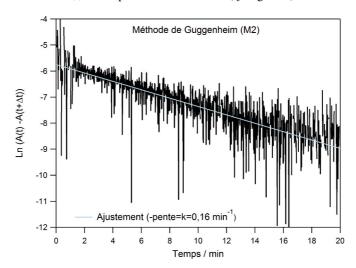


Figure 8: Évolution de $\ln(A(t) - A(t + \Delta t))$ en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile à T = 25 °C.

2.2.5. Détermination des constantes cinétiques à différentes températures

Pour déterminer l'énergie d'activation, il faut recommencer l'expérience précédente à plusieurs températures (exemples : 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C). On obtient alors les évolutions de l'absorbance détaillées en figure 9 (*cf.* page ci-après).

De même qu'à T = 25 °C, les méthodes différentielles, intégrale (M1) et de Guggenheim (M2) peuvent être utilisées pour déterminer l'ordre p de la réaction et la constante cinétique k. Les valeurs de p obtenues en traçant la fonction $\ln(-dA(t)/dt) = f(\ln A(t))$ sont reportées dans le tableau 1 (cf. page ci-après). Les figures 10 et 11 (cf. page ciaprès) détaillent respectivement les évolutions de $\ln(A(t) - A_i)$ et $\ln(A(t) - A(t + \Delta t))$ en fonction du temps.

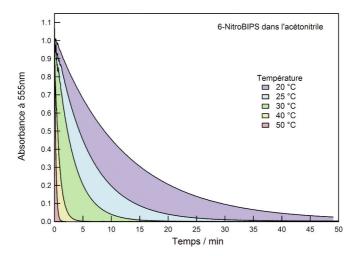


Figure 9 : Évolution de l'absorbance à $\lambda_{\max{(Vis)}}$ (ici 555 nm) en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile pour plusieurs températures. Les évolutions ont été normalisées à 1.

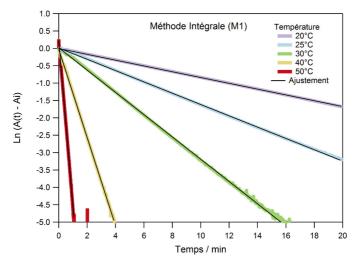


Figure 10 : Évolution de $\ln(A(t) - A_i)$ en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile à différentes températures. Les droites en noir correspondent aux meilleurs ajustements numériques.

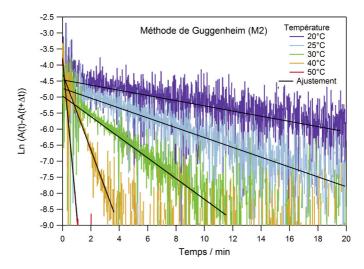


Figure 11 : Évolution de $\ln(A(t) - A(t + \Delta t))$ en fonction du temps dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile à différentes températures. Les droites en noir correspondent aux meilleurs ajustements numériques.

Dans les deux cas, les évolutions s'apparentent à des droites affines quelle que soit la température. Les trois méthodes permettent donc de vérifier que la réaction de retour thermique est d'ordre un à toutes les températures. Les droites obtenues en figures 10 et 11 permettent d'extraire la constante cinétique pour chacune des températures. Les valeurs de k obtenues sont reportées dans le tableau 1.

T/°C	20	25	30	40	50
p	0,98	0,98	0,97	0,95	1,00
	± 0,03	± 0,03	± 0,03	± 0,03	± 0,01
k _{M1} en min ⁻¹	0,083	0,16	0,320	1,27	4,81
	± 0,006	± 0,07	± 0,002	± 0,02	± 0,05
k _{M2} en min ⁻¹	0,081	0,16	0,32	1,20	4,82
	± 0,003	± 0,05	± 0,01	± 0,04	± 0,05
ln(A en min-1)	$41,5 \pm 0,6$				
E _a en kJ.min ⁻¹	$107,41 \pm 0,14$				

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats obtenus. p correspond à l'ordre obtenu par la méthode différentielle, k_{M1} correspond à la valeur de k obtenue par la méthode intégrale, k_{M2} correspond à la valeur de k obtenue par la méthode de Guggenheim, A correspond au facteur pré-exponentiel et E_a à l'énergie d'activation.

2.2.6. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est obtenue par l'utilisation de la loi d'Arrhénius :

$$k = Aexp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{8}$$

où A est le facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

On trace alors $\ln(k) = f(1/RT)$ (cf. figure 12). Pour k, on considère la moyenne entre k_{M1} et k_{M2} (cf. tableau 1, page précédente). La pente et l'ordonnée à l'origine sont respectivement égales à $-E_a$ et $\ln(A)$. Une valeur de 107.4 ± 0.14 kJ·mol⁻¹ est obtenue.

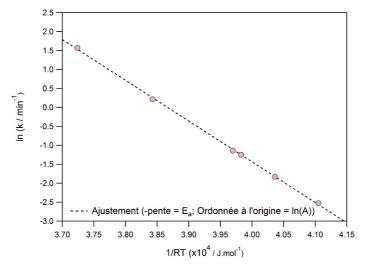


Figure 12 : ln(k) en fonction de 1/RT obtenue pour le 6-NO₂-BIPS dans l'acétonitrile. La droite en pointillé constitue le meilleur ajustement numérique trouvé.

<u>Remarque</u>: L'utilisation d'un spectrophotomètre non muni d'un système de thermalisation conduit à des valeurs de $p = 1,03 \pm 0,03$, de $k_{M1} = 0,286 \pm 0,005$ et de $k_{M2} = 0,284 \pm 0,002$ pour une température évaluée à environ 29 °C. Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude effectuée précédemment.

2.3. Influence du solvant et de l'environnement

L'influence du solvant sur la réaction peut être évaluée en effectuant la réaction photochrome dans différents solvants (éthanol, THF, DMSO, toluène...). On observe alors que plus la polarité du solvant augmente plus la réaction de retour thermique est lente. L'énergie d'activation E_a augmente et k diminue avec la polarité (et la proticité) du solvant.

Ceci s'explique par le fait que l'isomère MC est plus polaire que l'isomère N et que l'état de transition (ET) [5]. Un solvant polaire stabilise donc plus fortement MC que l'état de transition. L'énergie d'activation E_a de la réaction de retour thermique augmente.

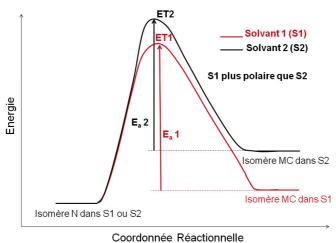


Figure 13 : Diagramme d'énergie de la réaction de retour thermique dans le cas du 6-NO₂-BIPS dans deux solvants de polarités différentes. S1 est supposé plus polaire que S2.

L'influence du solvant se manifeste également sur les propriétés optiques (la couleur) des solutions de MC. On parle de solvatochromisme.

CONCLUSION

Cette étude permet de montrer que le photochromisme peut être un moyen très visuel (changement de couleur) pour observer la cinétique d'une réaction chimique (ici monomoléculaire). Nous avons également démontré qu'une étude quantitative s'appuyant sur des notions simples de cinétique (niveau L1 - L2) peut également être mise en œuvre assez aisément.

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un TIPE (Travaux d'initiative personnelle encadrés). À ce titre, je voudrais remercier Amélie NICOLAY, Célia SOUQUE et Laure VUAILLE (Lycée Sainte-Geneviève, Versailles) pour leur aide et leur participation active à cette étude. Je voudrais également remercier Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MÉALLET-RENAULT, Joanne XIE, Rémi MÉTIVIER et Keitaro NAKATANI (Laboratoire PPSM, ENS Cachan) pour leur aide et leurs précieux conseils à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DÜRR H. and BOUAS-LAURENT H. Photochromism, Molecules, and Systems. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [2] Braslavsky S. E. "Glossary of terms used in Photochemistry". *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79, 3, p. 293-465.
- [3] FERINGA B. L. Molecular Switches. Darmstadt: Wiley-VCH, 2001.
- [4] PRYPSZTEJN H. R., MARTÍN NEGRI R. "An Experiment on Photochromism and Kinetics for the Undergraduate Laboratory". *Journal of Chemical Education*, 2001, 78, p. 645.
- [5] FLANNERY J. B. J. "Photo- and thermochromic transients from substituted 1',3',3'-trimethylindolinobenzospiropyrans". *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90, p. 5660.



Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
ENS de Cachan
94235 Cachan Cedex (Val-de-Marne)