

# Quand photochromisme rime avec urbanisme

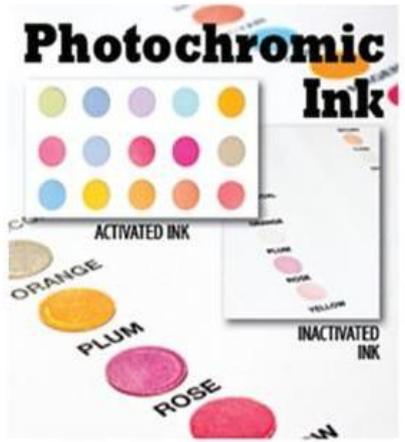
La ville

Arnaud BONNEL  
Candidat n°23843

# INTRODUCTION



Applications grand public du photochromisme : lunettes, encre, mode.



[www.firstvieweyecare.com/archives/1459](http://www.firstvieweyecare.com/archives/1459)

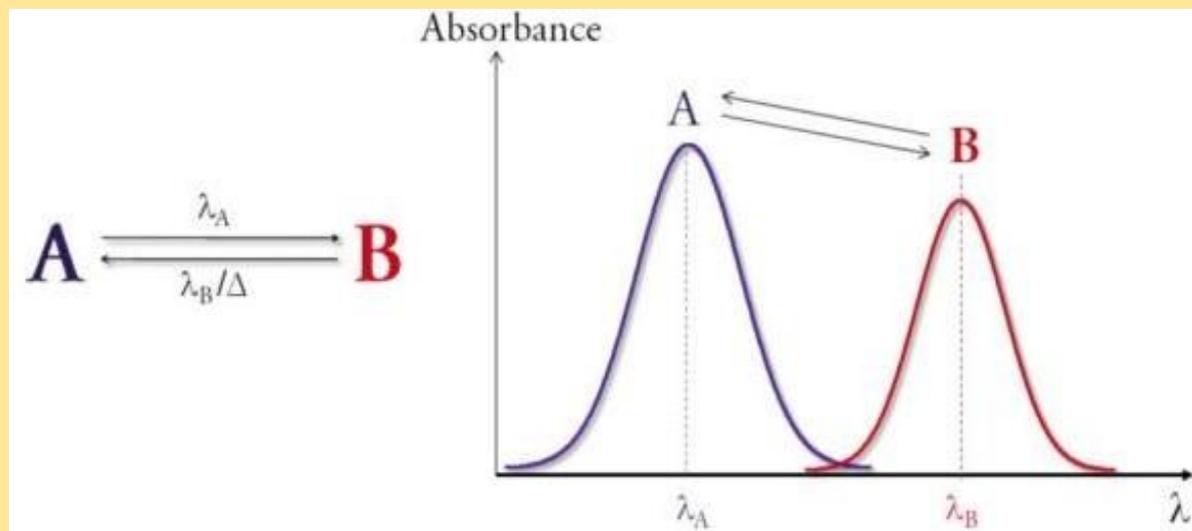
[www.prweb.com/releases/2010/06/prweb4123744.htm](http://www.prweb.com/releases/2010/06/prweb4123744.htm)

[011101010.blogspot.fr/](http://011101010.blogspot.fr/)

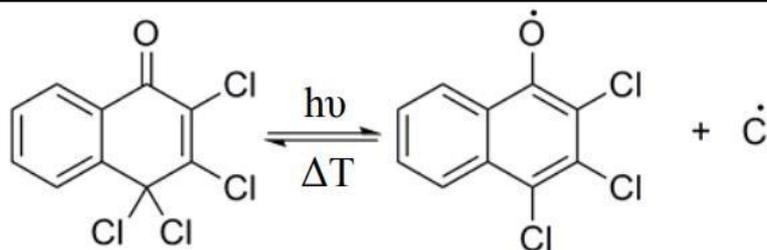
# INTRODUCTION

## Principe du photochromisme

- Réversibilité
- Types P/T



Source : Nakatani K., Piard J., Yu P., Métivier R. : Introduction: Organic Photochromic Molecules : HeT., Jungzi Z. (dir), Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications, WileyVCH, Berlin, 2016, Chapter 1



Un exemple de réaction photochrome : photochromisme à l'état cristallin du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1-(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN), Markwald, 1899

# PROBLEMATIQUE

Comment synthétiser un composé photochrome ? Quels sont les différents moyens de le caractériser ? Quelles propriétés possède la réaction photochimique et quelle pertinence en vue d'applications diverses ?

## Objectifs



Synthétiser



Caractériser



Analyser

# PLAN



## I/ SYNTHÈSE

- A) La synthèse
- B) Le mécanisme
- C) La mise en œuvre



## II/ CARACTERISATIONS

- A) CCM
- B) Banc Kofler
- C) IR/RMN 



## III/ PROPRIETES

- A) Détection en IR 
- B) Cinétique
- C) En solution

# SYNTHESE

## I/ SYNTHESE

- A) La synthèse
- B) Le mécanisme
- C) La mise en œuvre

## II/ CARACTERISATIONS

## III/ PROPRIETES

## I/ SYNTHESE

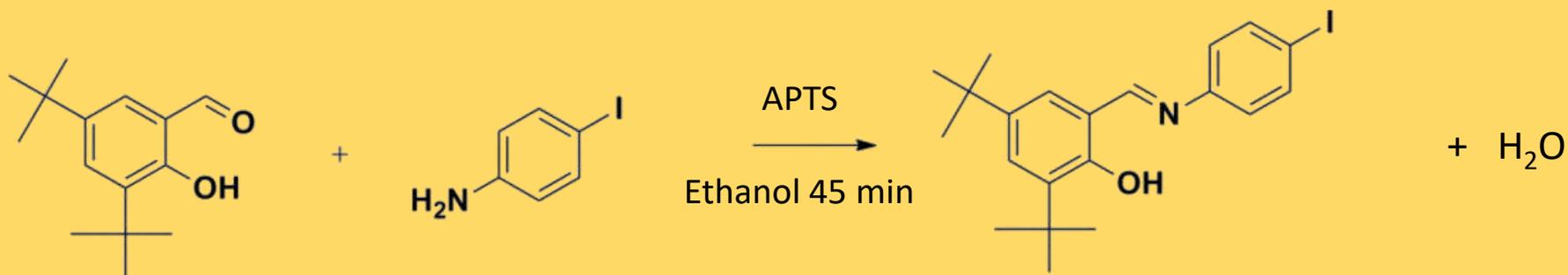
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

A) La synthèse

B) Le mécanisme

C) La mise en œuvre



3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde

4-iodoaniline

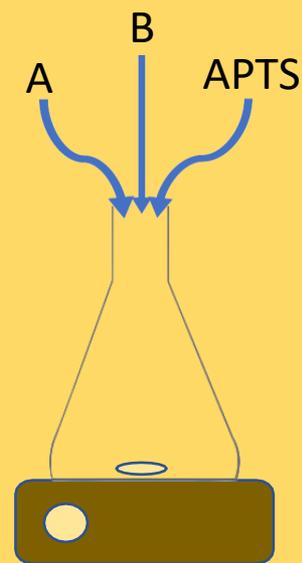
N-(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-4-iodobenzène

A

B

DTSIB

Composé	Etat physique	m (mg)	n (mmol)	Equivalent
A	solide	400	1,70	<b>1,00</b>
B	solide	400	1,80	<b>1,06</b>
APTS	solide	3,00	0,170	<b>0,100</b>



## I/ SYNTHESE

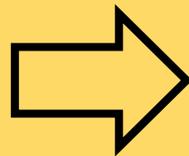
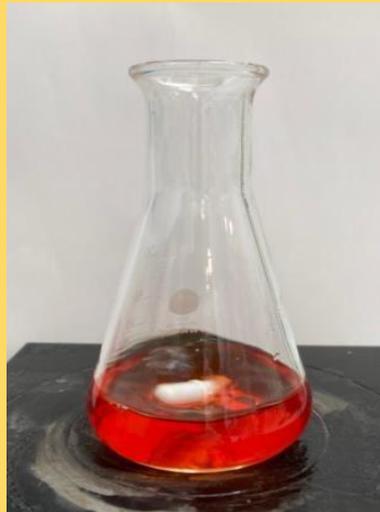
## II/ CARACTERISATIONS

## III/ PROPRIETES

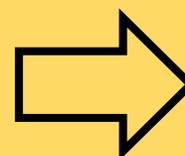
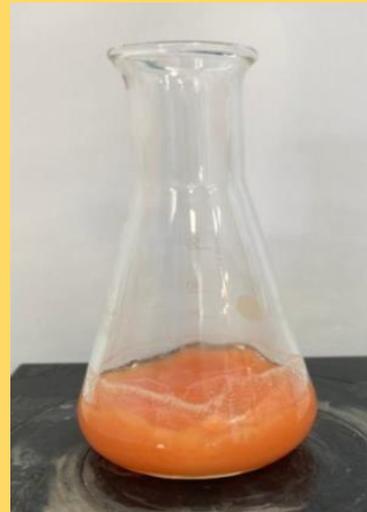
A) La synthèse

B) Le mécanisme

C) La mise en œuvre



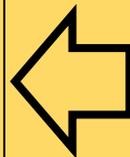
20 min



45 min

Essorage,  
lavage à  
l'éthanol

Etuve



$m_{\text{solide}} = 335 \text{ mg}$   
**rendement avant  
recristallisation = 45%**  
rendement dans la  
littérature = 53%

## I/ SYNTHESE

II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

A) La synthèse

B) Le mécanisme

C) La mise en œuvre

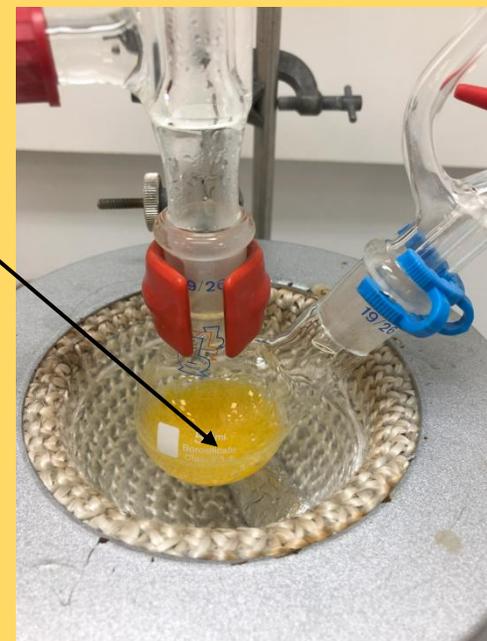
$T_f$  mesurée avant recristallisation :  $155\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

$T_f$  tabulée :  $158\text{ }^\circ\text{C}$

→ Abaissement cryoscopique dû à des impuretés → recristallisation nécessaire



méthanol



$m_{\text{solide}} = 301\text{ mg}$   
**rendement après**  
**recristallisation = 40%**

# CARACTERISATIONS

I/ SYNTHESE

II/ **CARACTERISATIONS**

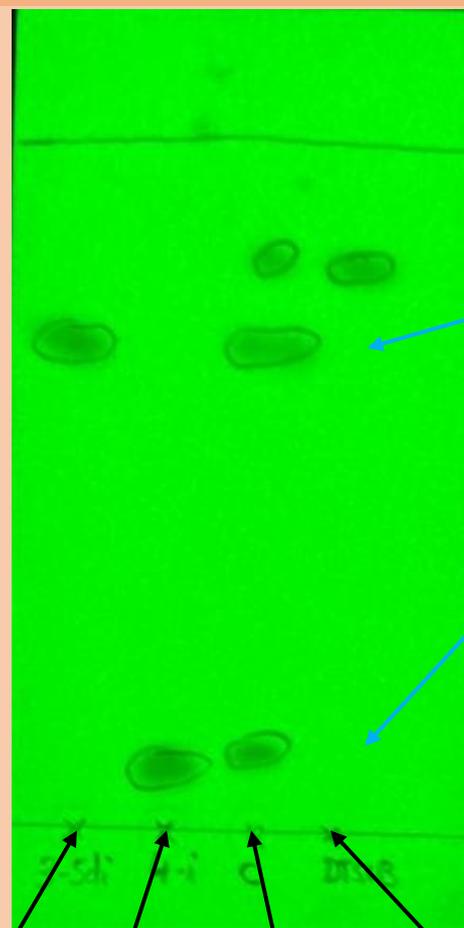
A) CCM

B) Banc Kofler

C) IR/RMN 

III/ PROPRIETES

- A) CCM
- B) Banc Kofler
- C) IR/RMN



A      B      co-dépôt      DTSIB

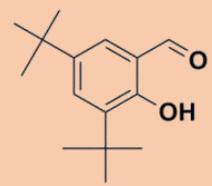
CCM, après recristallisation

Plus de A

Plus de B

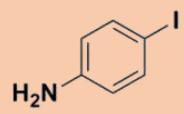
→ Transformation des réactifs

Rf : DTSIB 0,79 // tabulé 0,80  
 A 0,66  
 B 0,10  
 Eluant :  
 acétate d'éthyle/cyclohexane  
 1/30  
 Révélation UV



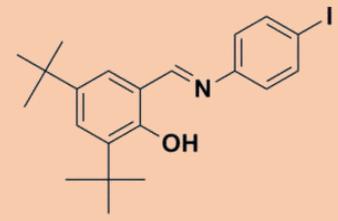
A

+



B

=



DTSIB

11

I/ SYNTHÈSE

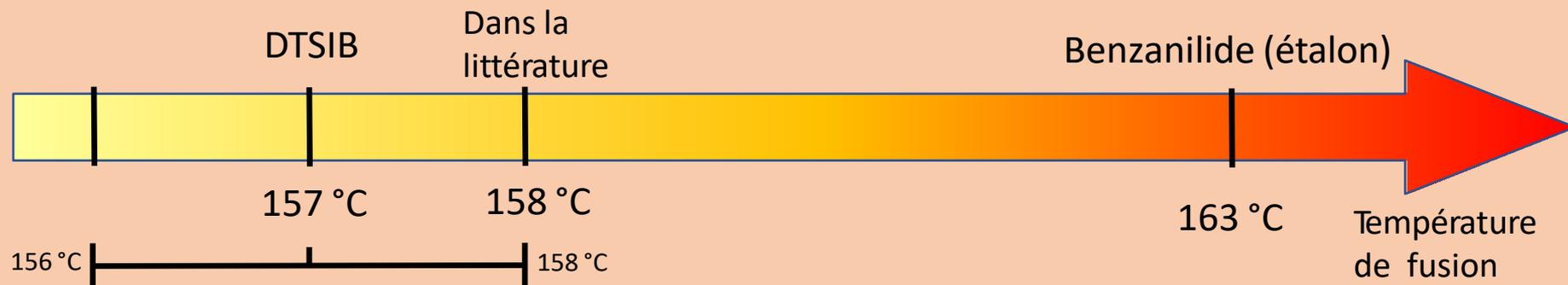
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

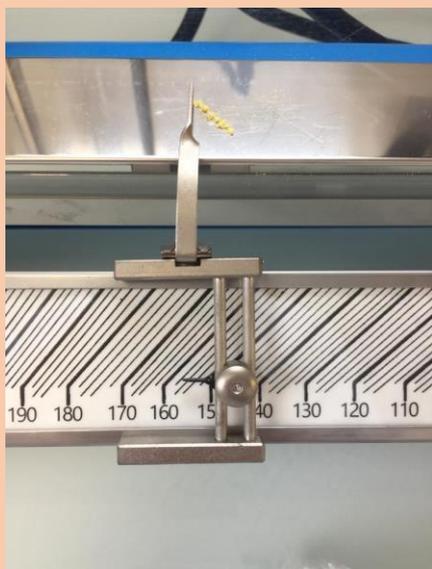
A) CCM

B) Banc Kofler

C) IR/RMN



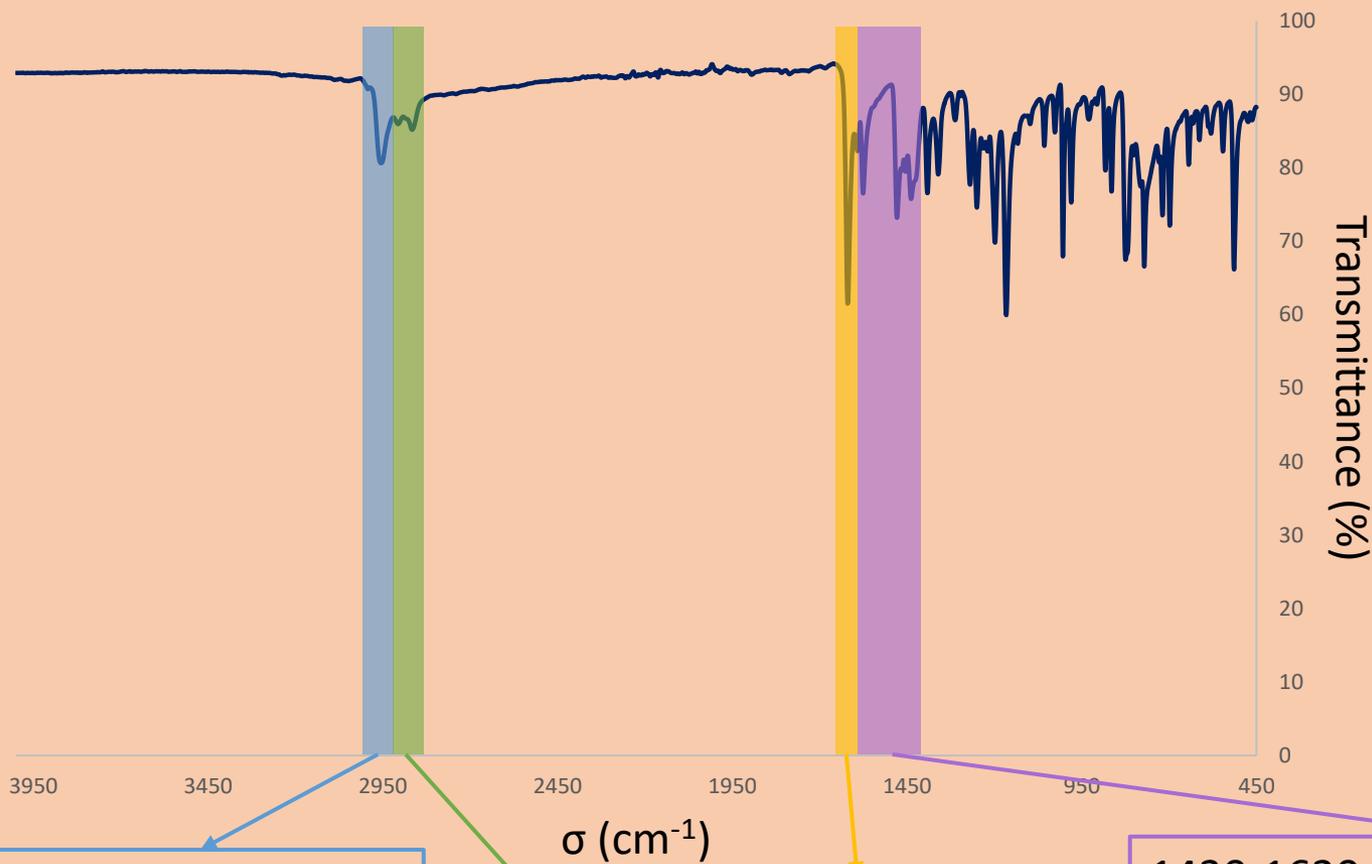
Précision de mesure de  $\pm 1 \text{ °C}$  →  
Produit pur à la précision du banc  
Kofler



$T_f$  tabulée = 158 °C

$T_f$  mesurée = 157 °C  $\pm$  1 °C

Spectre infrarouge expérimental du DTSIB dans sa forme émol



2960 cm<sup>-1</sup> : O-H émol

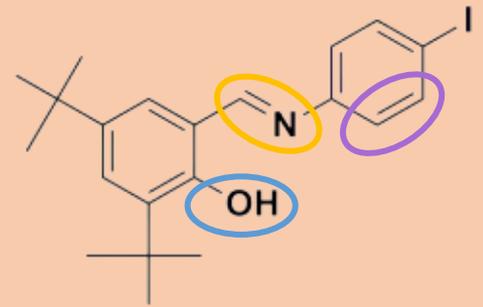
2860-3000 cm<sup>-1</sup> : C-H aromatiques et C-H tétravalents

1620 cm<sup>-1</sup> : C=N imine

1430-1620 cm<sup>-1</sup> : C=C aromatiques



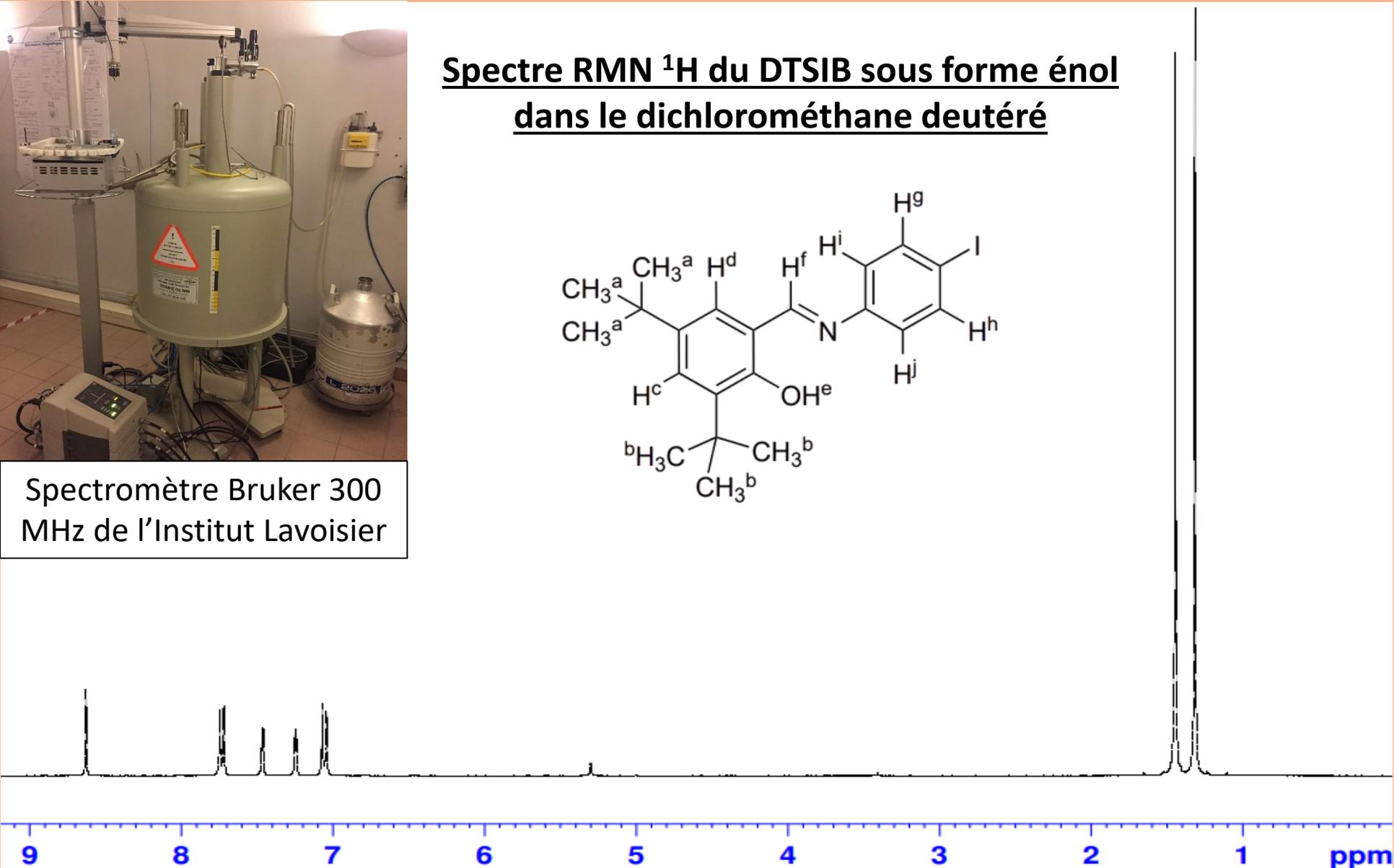
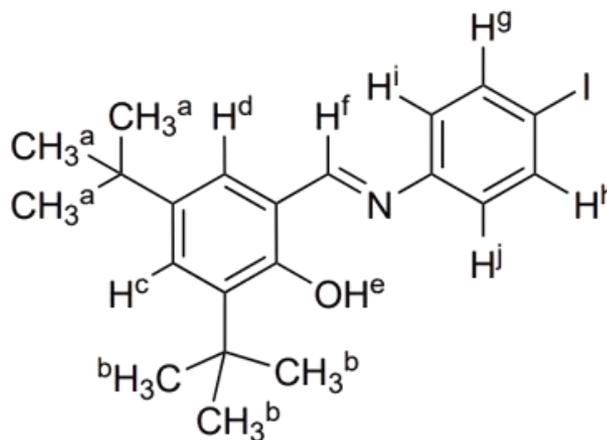
Spectromètre infrarouge à technologie ATR





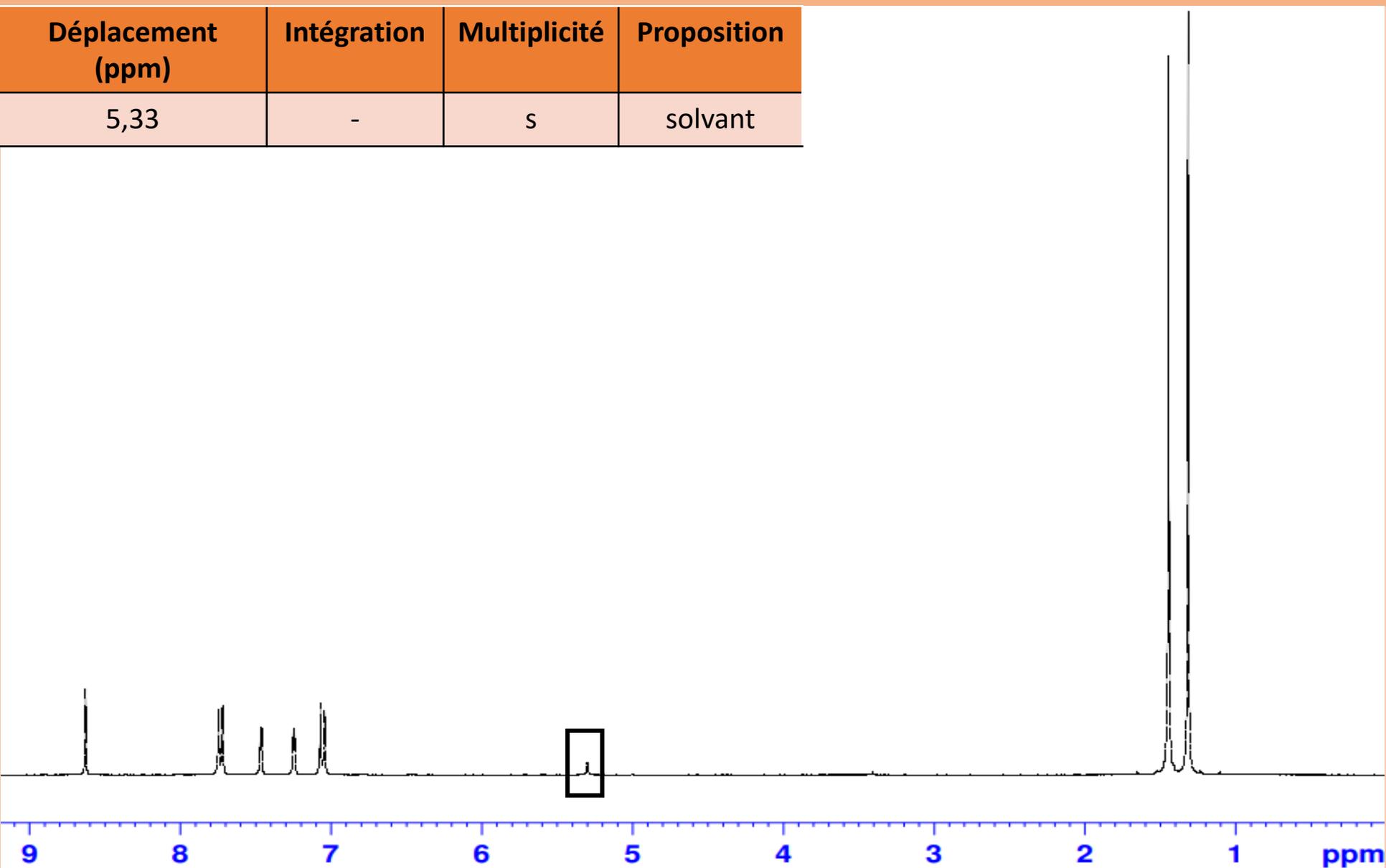
Spectromètre Bruker 300 MHz de l'Institut Lavoisier

**Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DTSIB sous forme éno!**  
**dans le dichlorométhane deutéré**





Déplacement (ppm)	Intégration	Multiplicité	Proposition
5,33	-	s	solvant



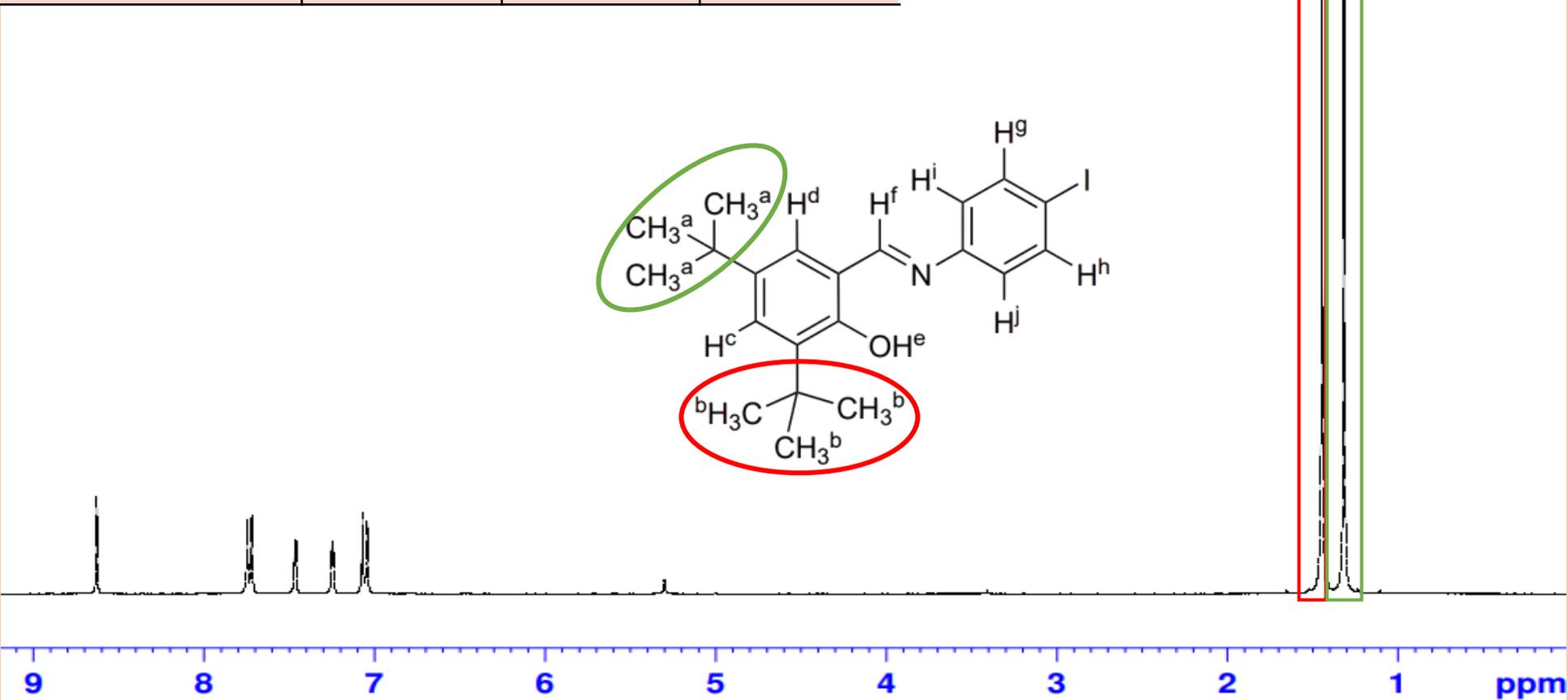
A) CCM

B) Banc Kofler

C) IR/RMN

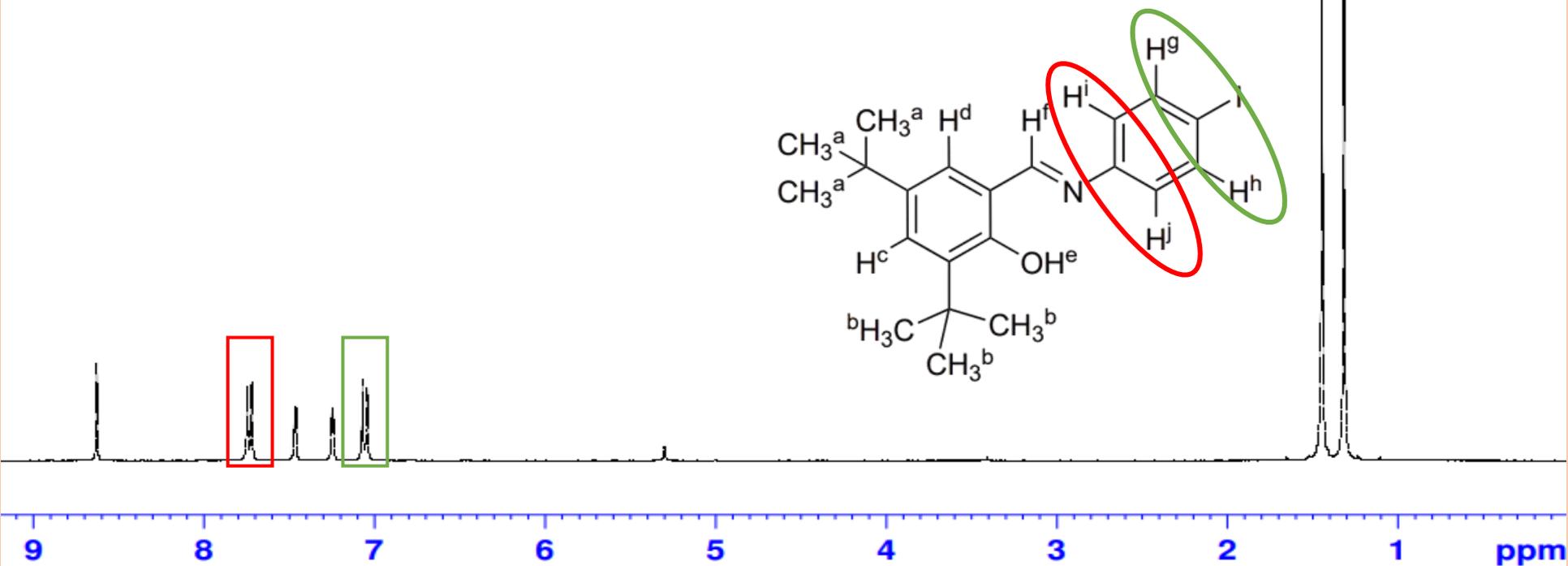


Déplacement (ppm)	Intégration	Multiplicité	Proposition
5,33	-	s	solvant
1,32	9H	s	a ou b
1,45	9H	s	a ou b



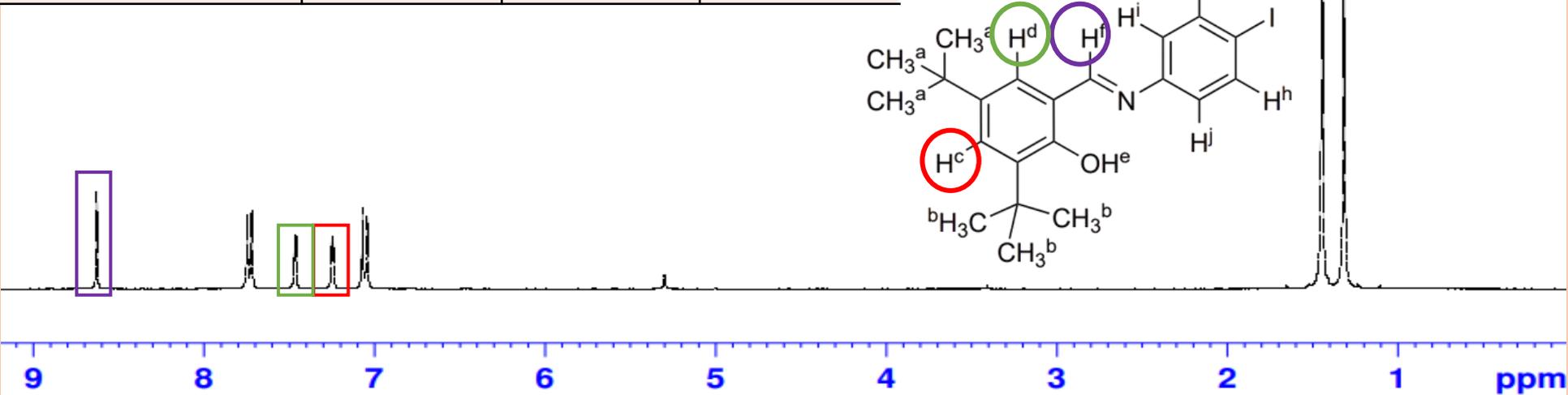


Déplacement (ppm)	Intégration	Multiplicité	Proposition
5,33	-	s	solvant
1,32	9H	s	a ou b
1,45	9H	s	a ou b
7,06	2H	d (J = 9Hz)	g, h
7,74	2H	d (J = 9Hz)	i, j



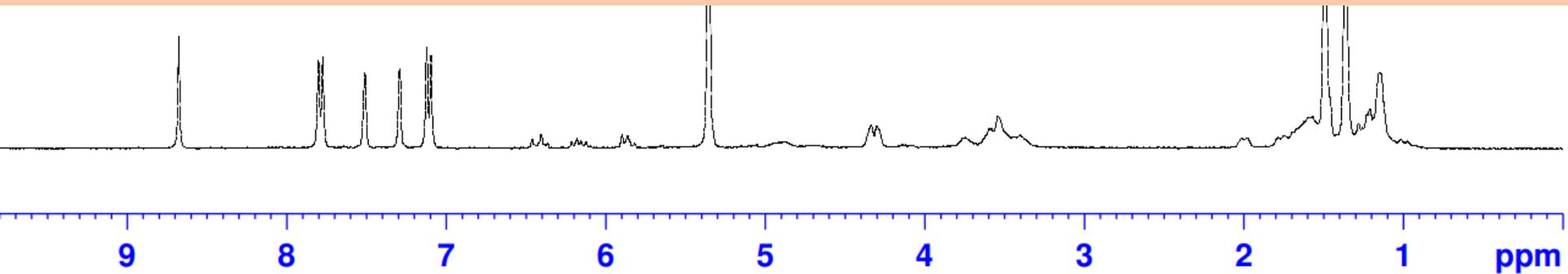


Déplacement (ppm)	Intégration	Multiplicité	Proposition
5,33	-	s	solvant
1,32	9H	s	a ou b
1,45	9H	s	a ou b
7,06	2H	d (J = 9Hz)	g, h
7,25	1H	s	c
7,47	1H	s	d
7,74	2H	d (J = 9Hz)	i, j
8,63	1H	s	f

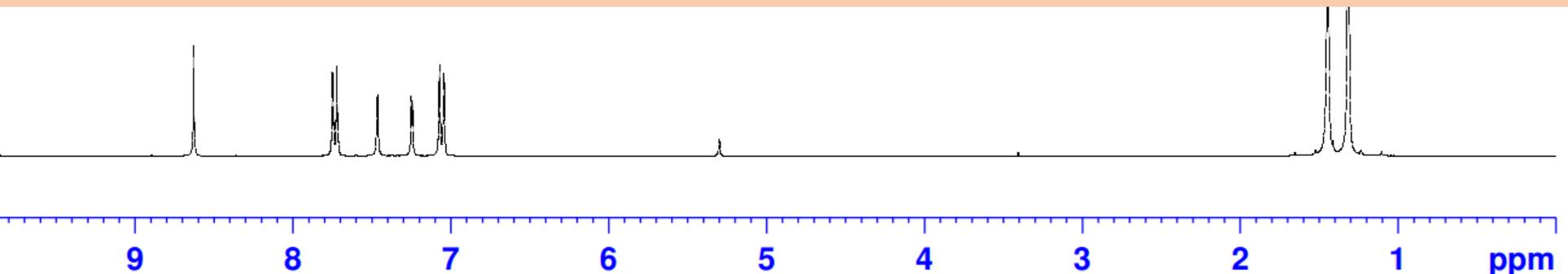




Zoom sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , avant recristallisation

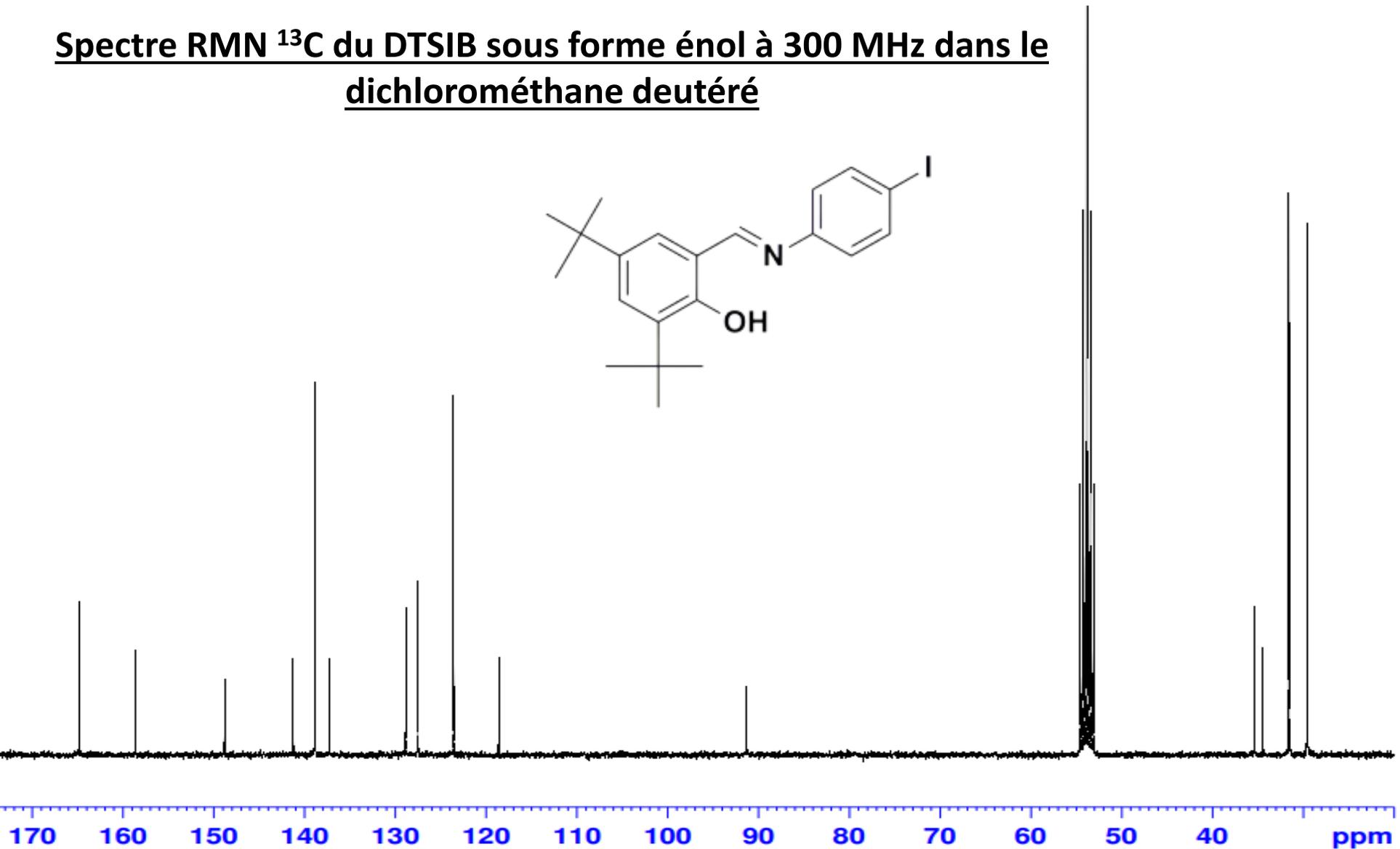
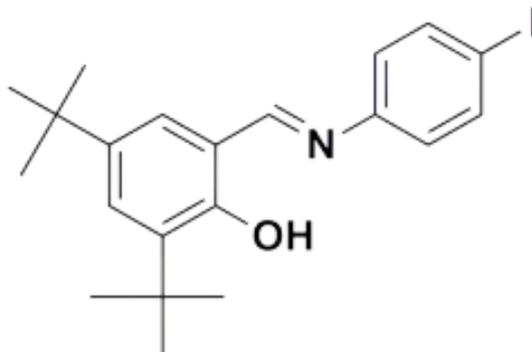


Zoom sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , après recristallisation





Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du DTSIB sous forme énoI à 300 MHz dans le dichlorométhane deutéré



I/ SYNTHÈSE

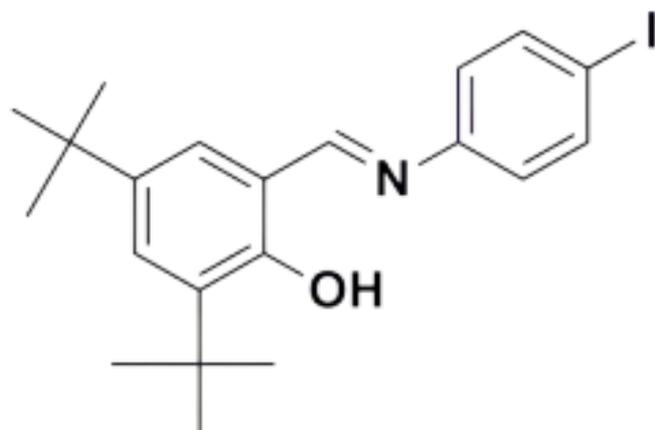
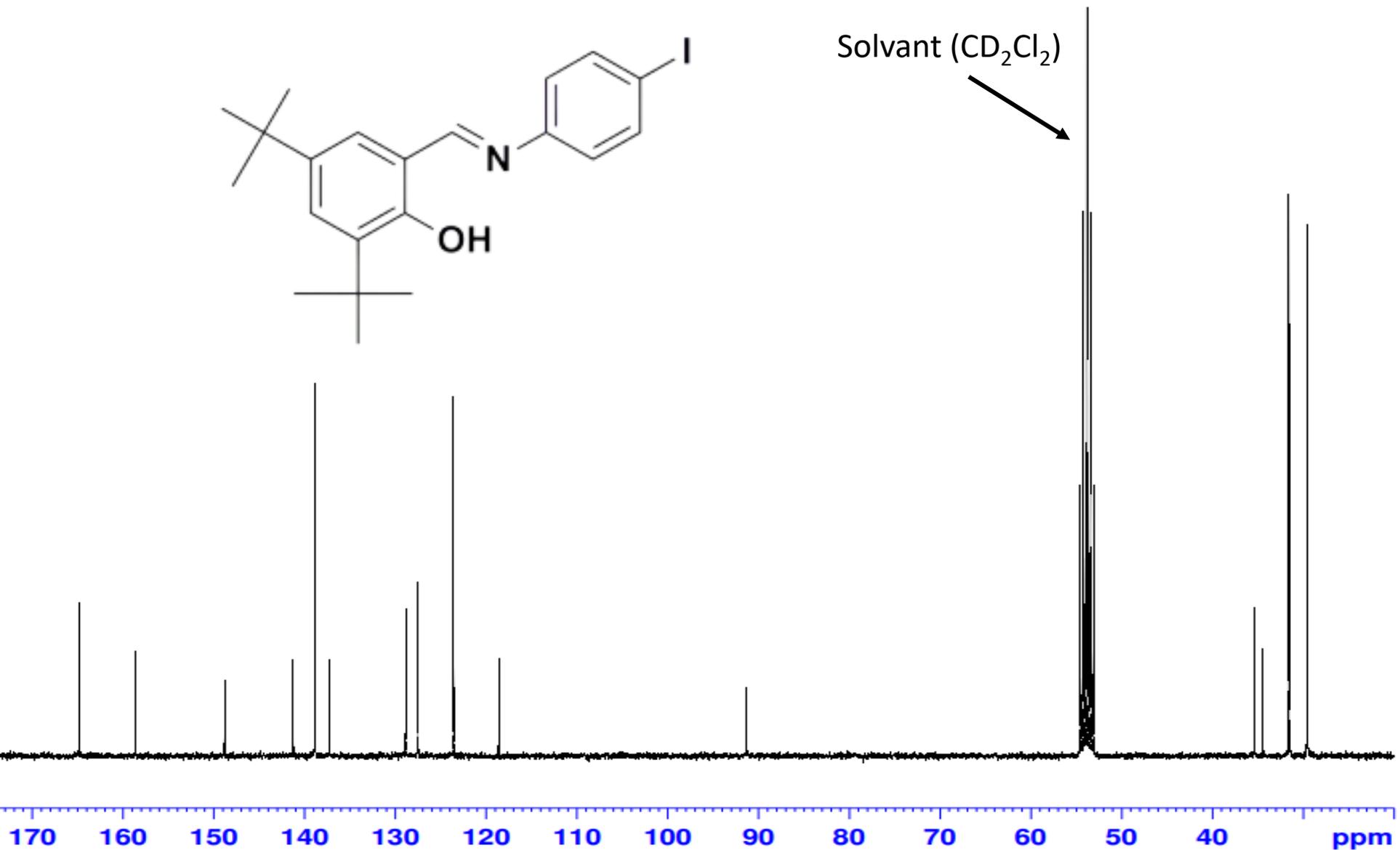
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

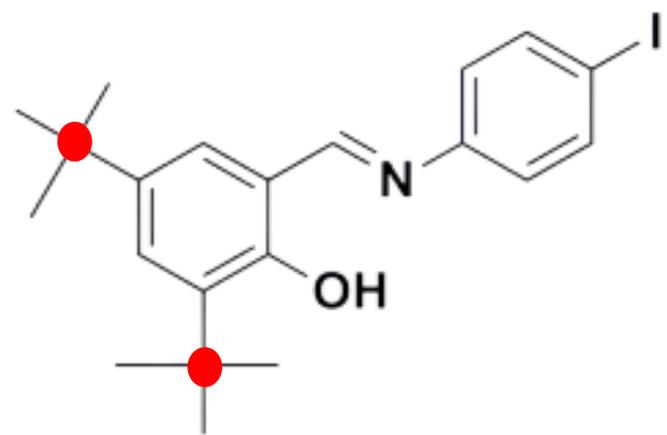
A) CCM

B) Banc Kofler

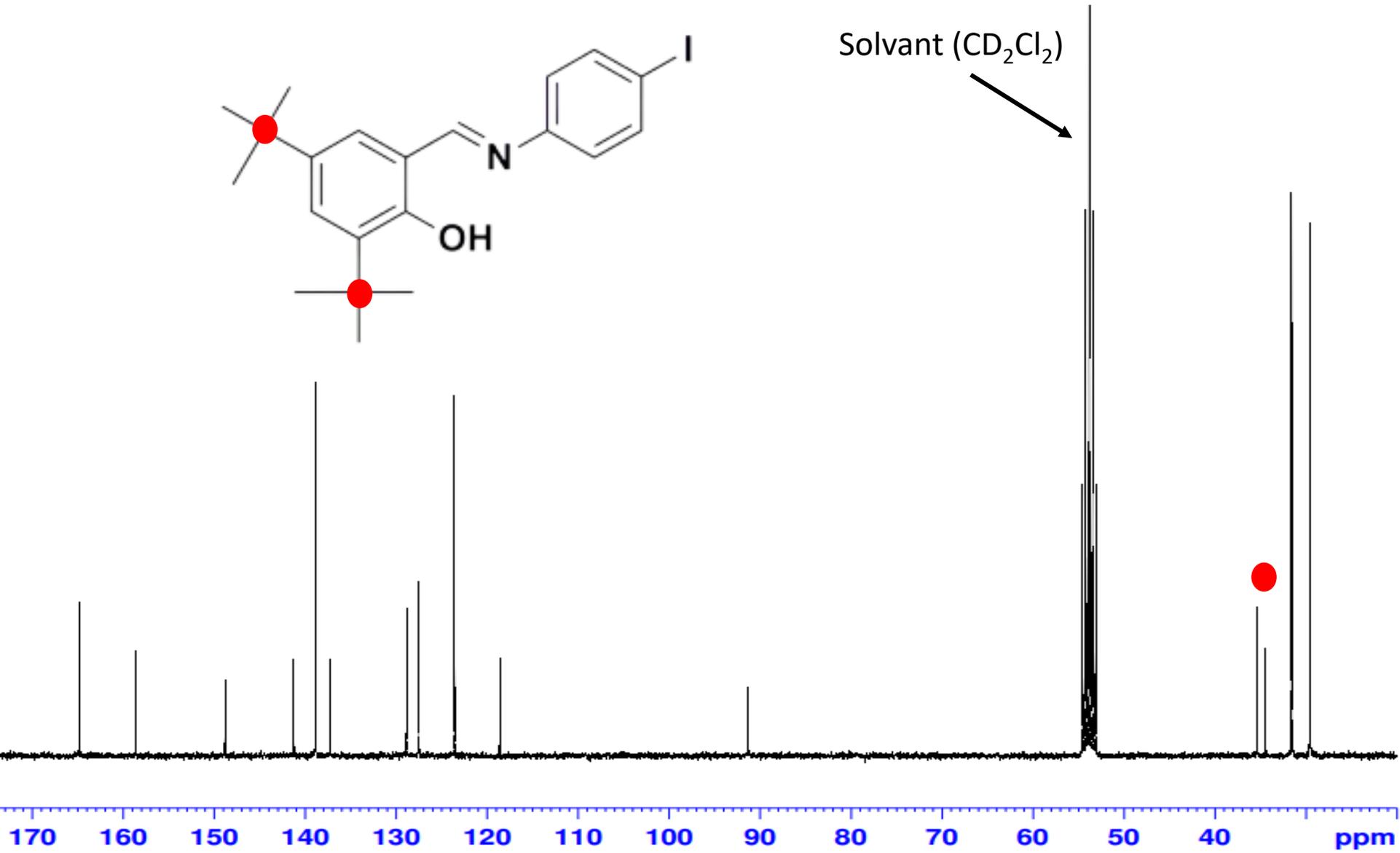
C) IR/RMN

Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

- A) CCM
  - B) Banc Kofler
  - C) IR/RMN
- 



Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)



I/ SYNTHESE

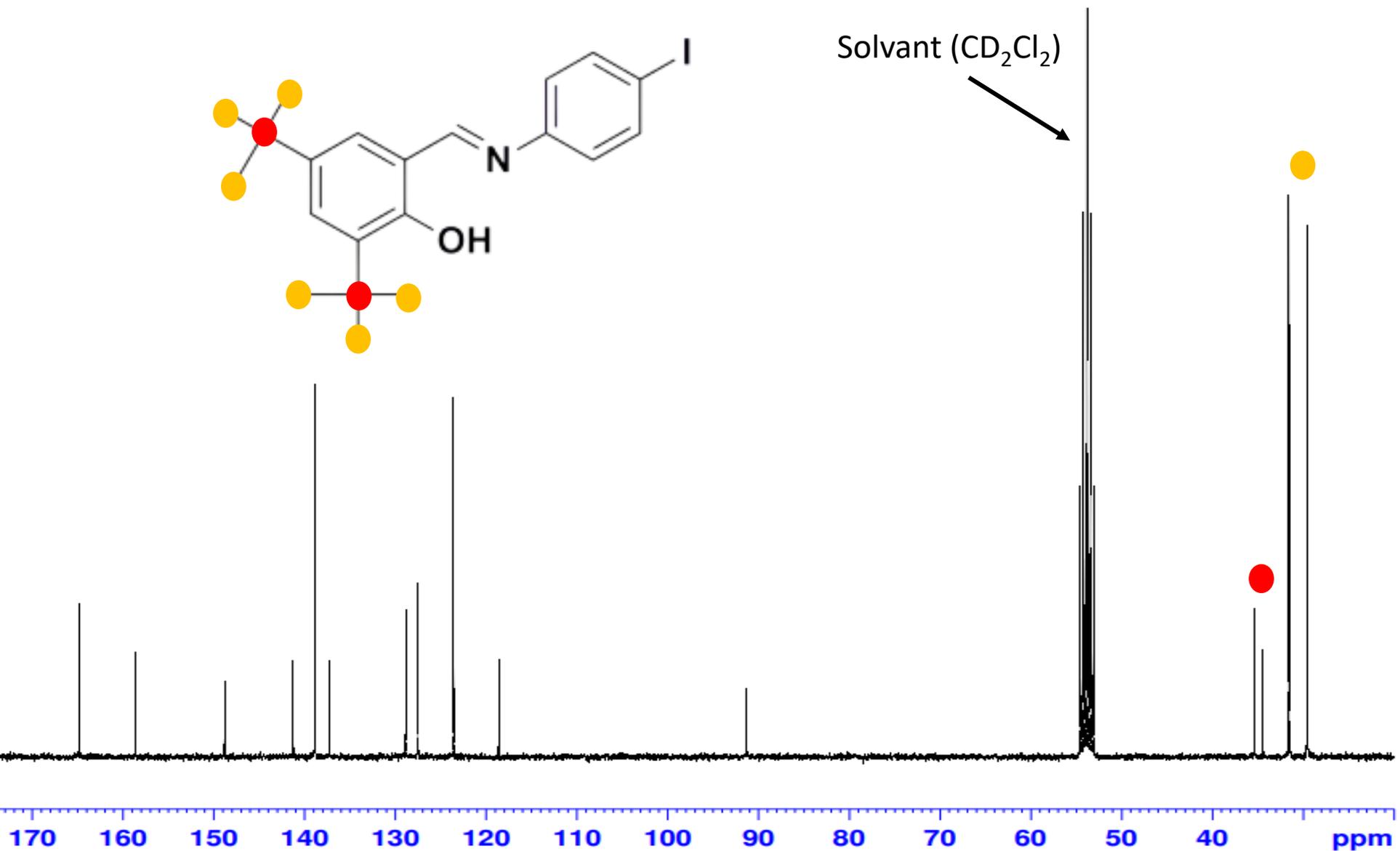
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

A) CCM

B) Banc Kofler

C) IR/RMN

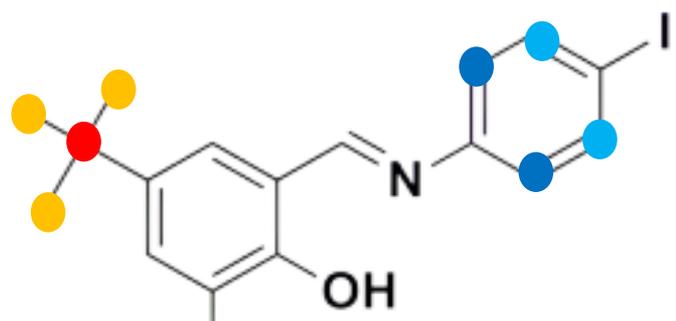


I/ SYNTHESE

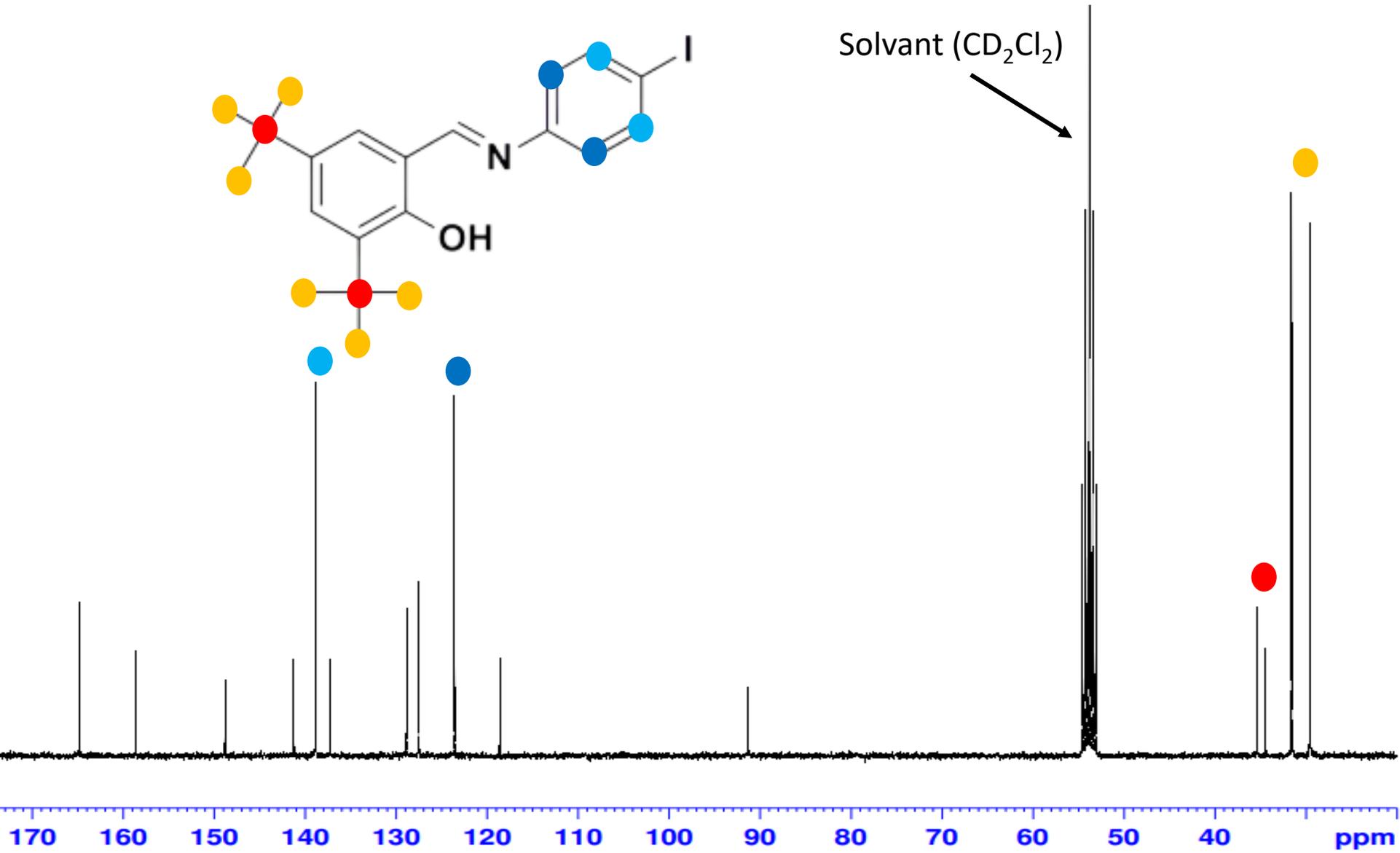
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

- A) CCM
  - B) Banc Kofler
  - C) IR/RMN
- 



Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

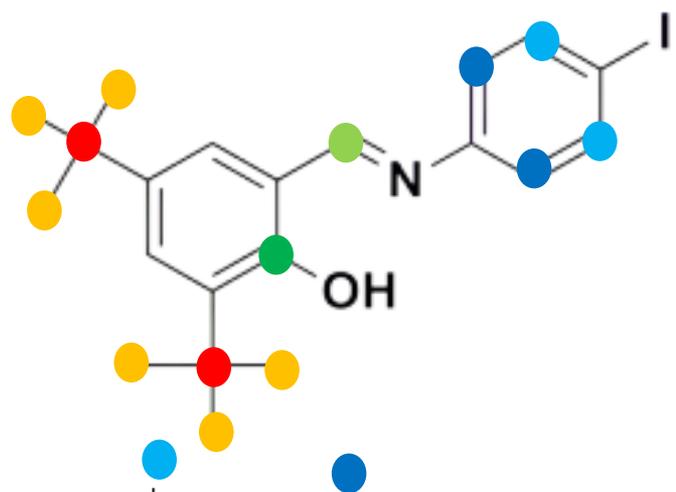


I/ SYNTHESE

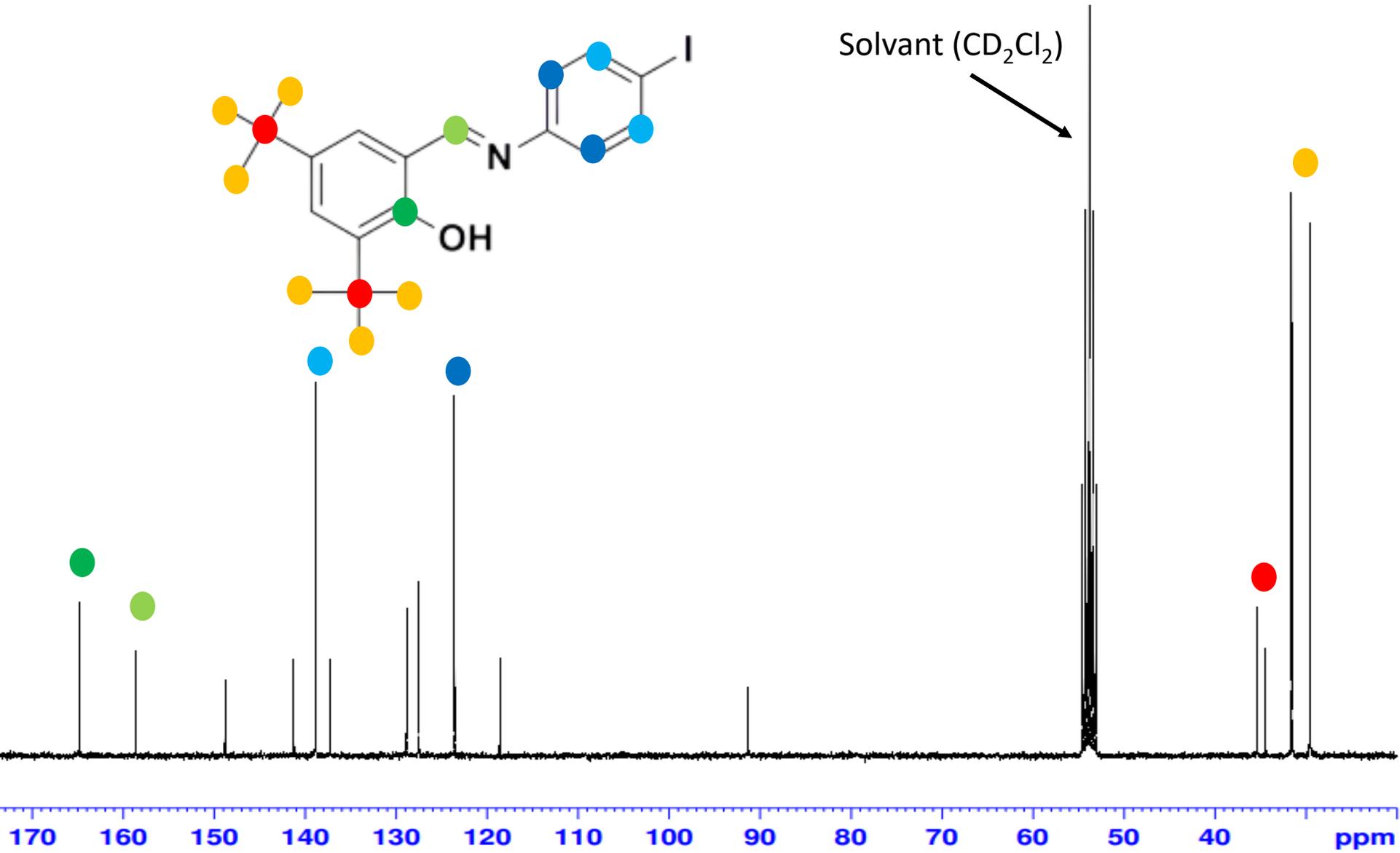
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

- A) CCM
  - B) Banc Kofler
  - C) IR/RMN
- 



Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

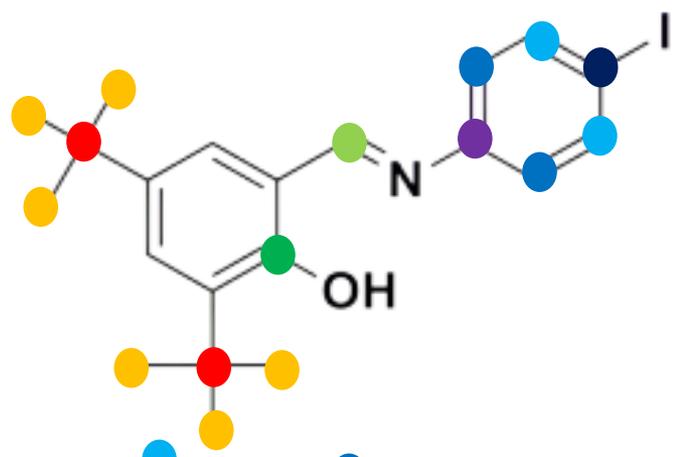


I/ SYNTHESE

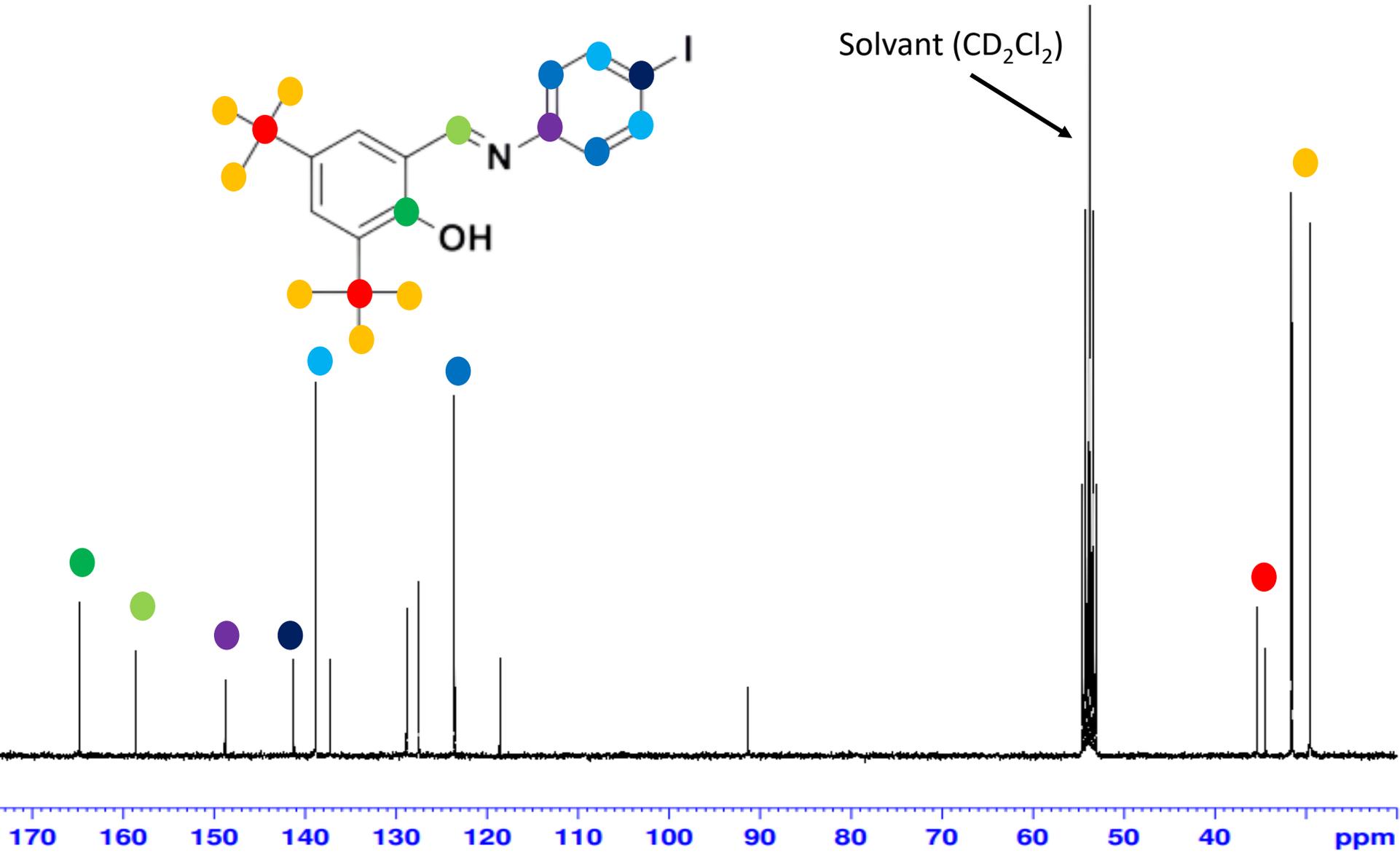
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

- A) CCM
  - B) Banc Kofler
  - C) IR/RMN
- 



Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

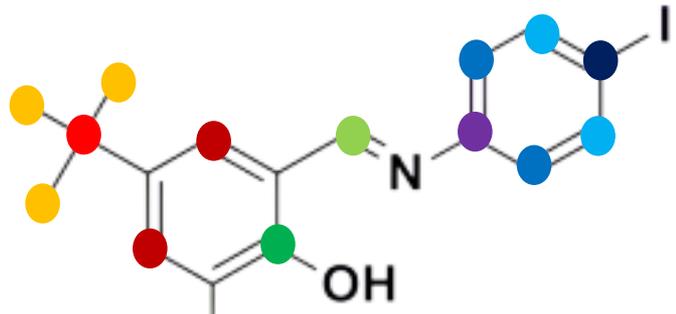


I/ SYNTHESE

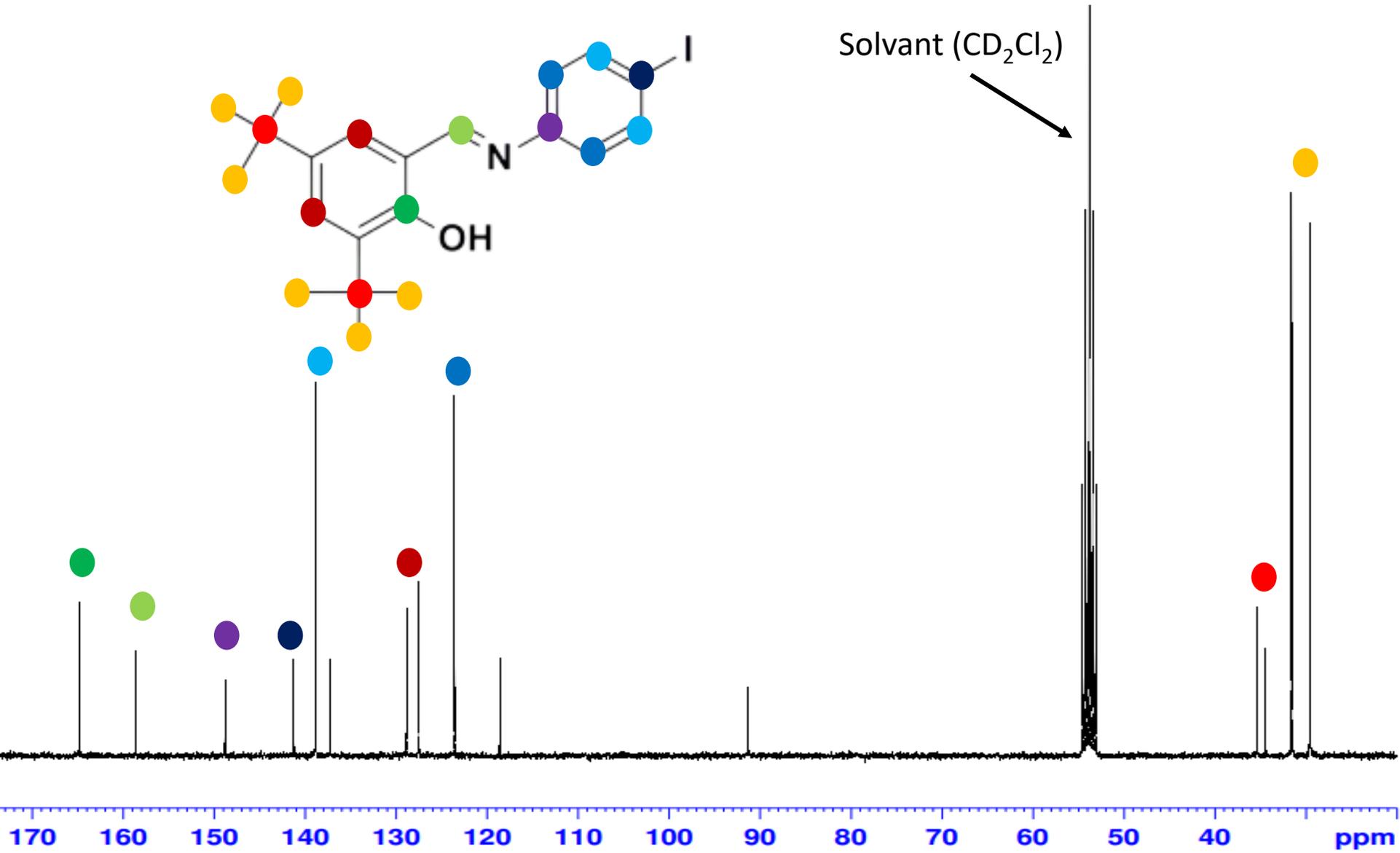
II/ CARACTERISATIONS

III/ PROPRIETES

- A) CCM
  - B) Banc Kofler
  - C) IR/RMN
- 

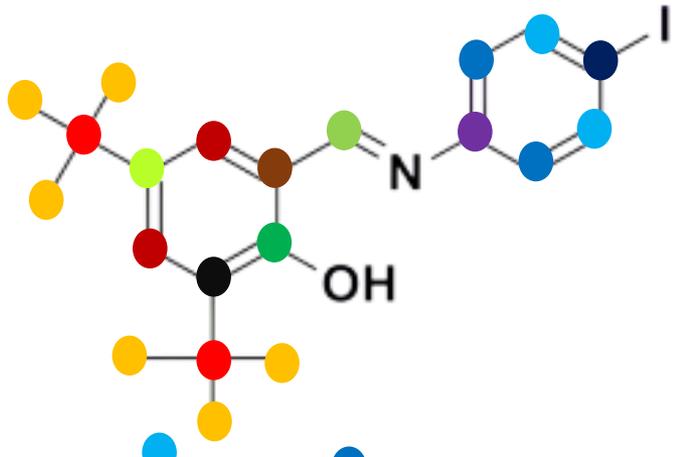


Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

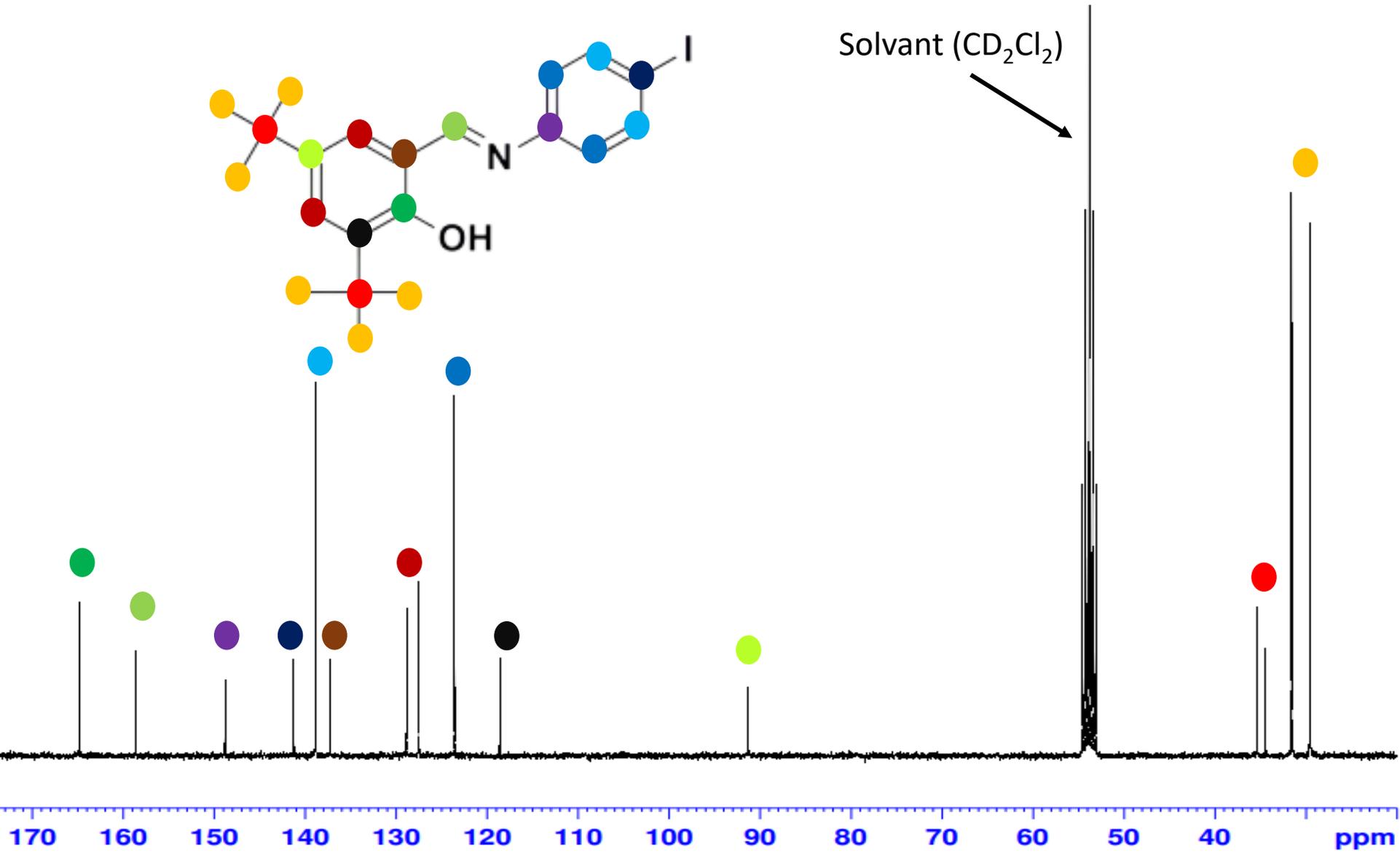


I/ SYNTHESE  
II/ CARACTERISATIONS  
III/ PROPRIETES

A) CCM  
B) Banc Kofler  
C) IR/RMN ☆



Solvent (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)



# PROPRIETES

I/ SYNTHESE

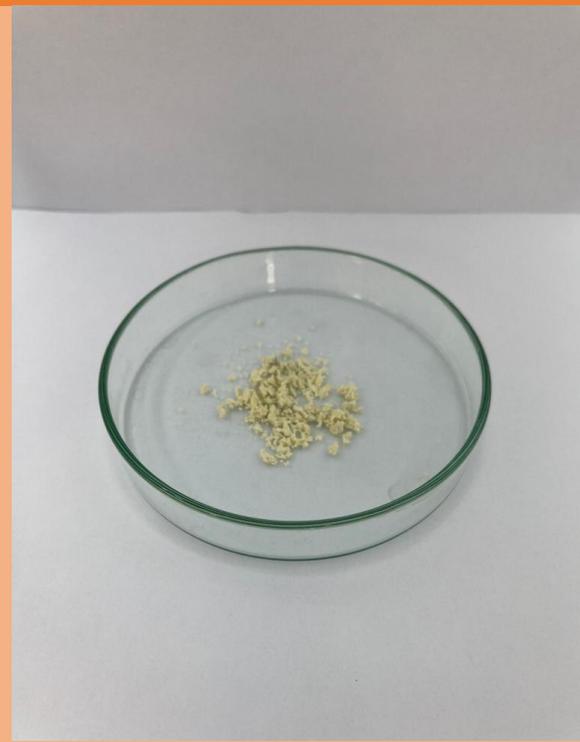
II/ CARACTERISATIONS

**III/ PROPRIETES**

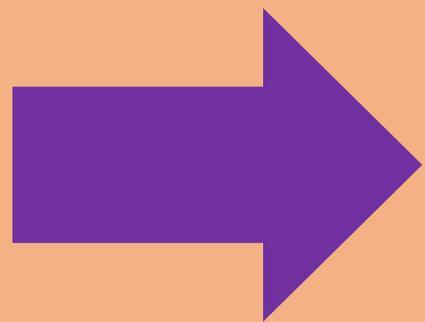
- A) Détection en IR 
- B) Cinétique
- C) En solution

I/ SYNTHESE  
II/ CARACTERISATIONS  
III/ PROPRIETES

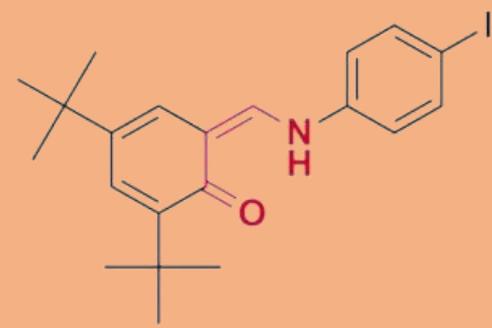
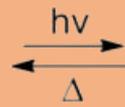
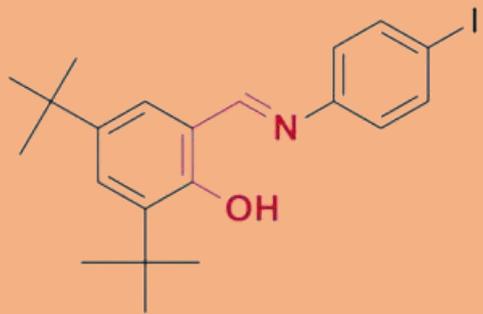
- A) Détection en IR ☆
- B) Cinétique
- C) En solution



Irradiation UV 365 nm



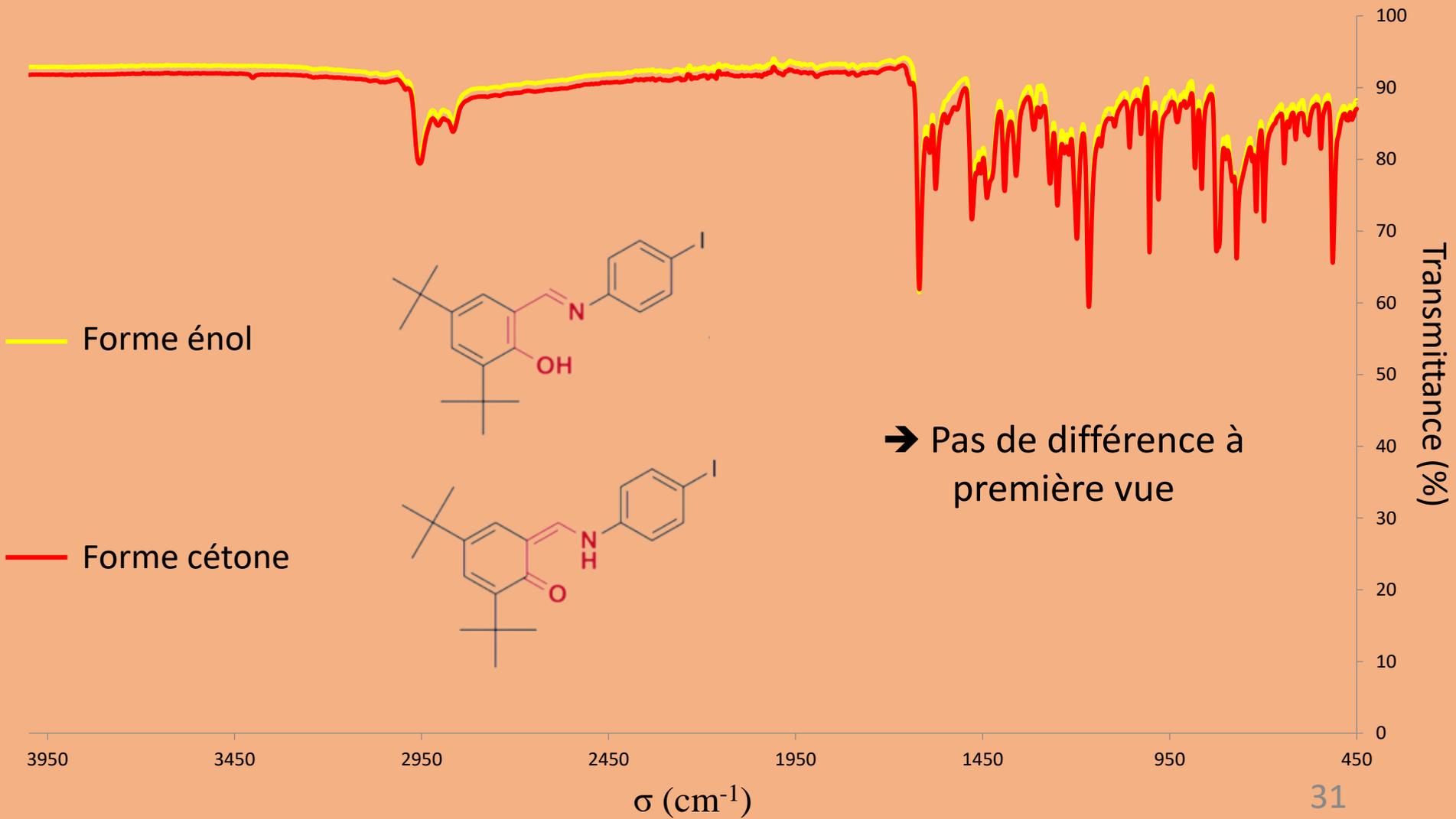
10 min



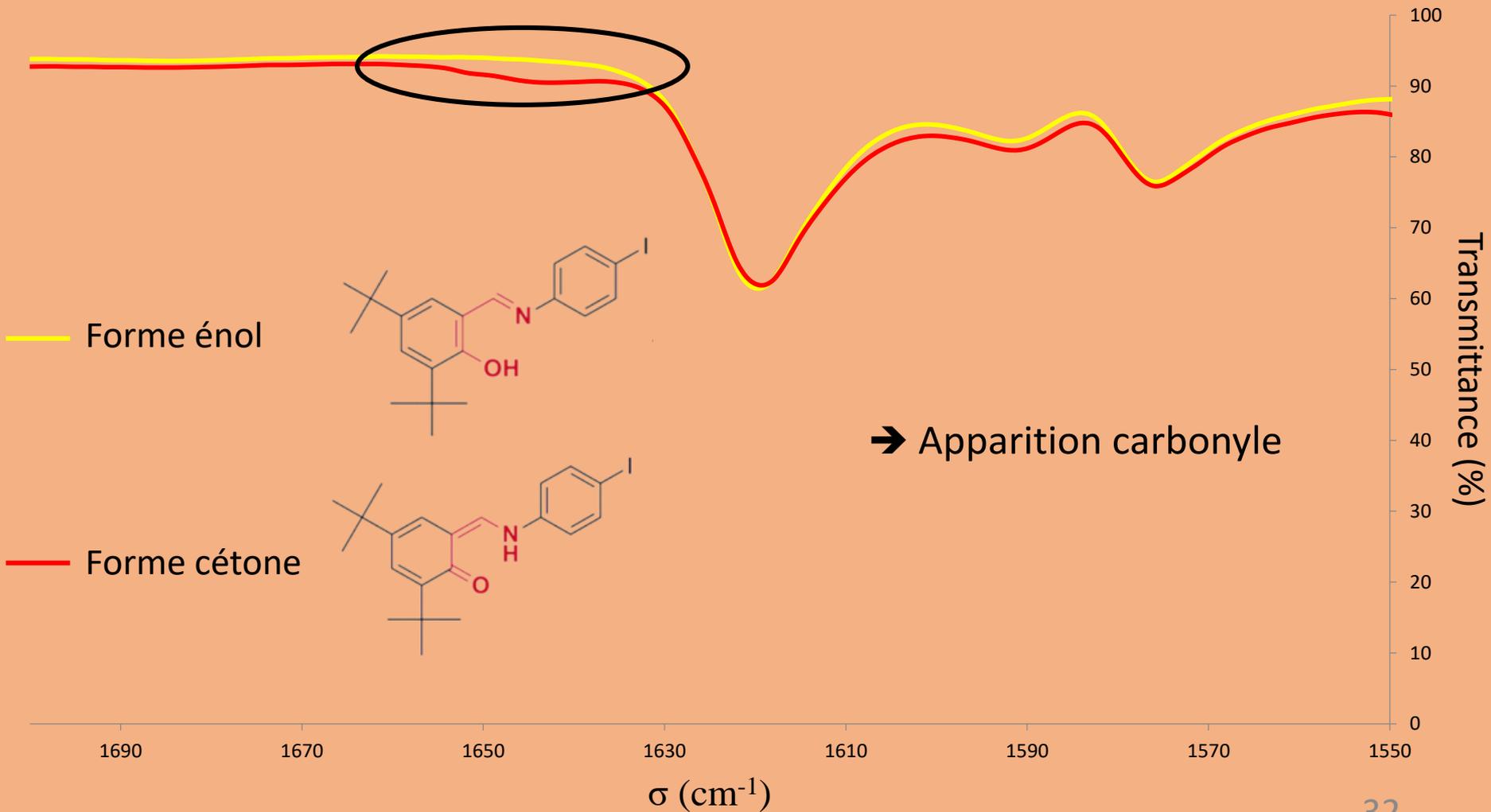
DTSIB (forme éno) / Jaune

DTSIB (forme cétone) / Rouge

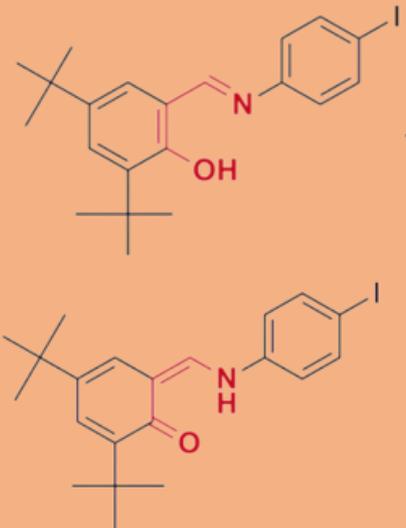
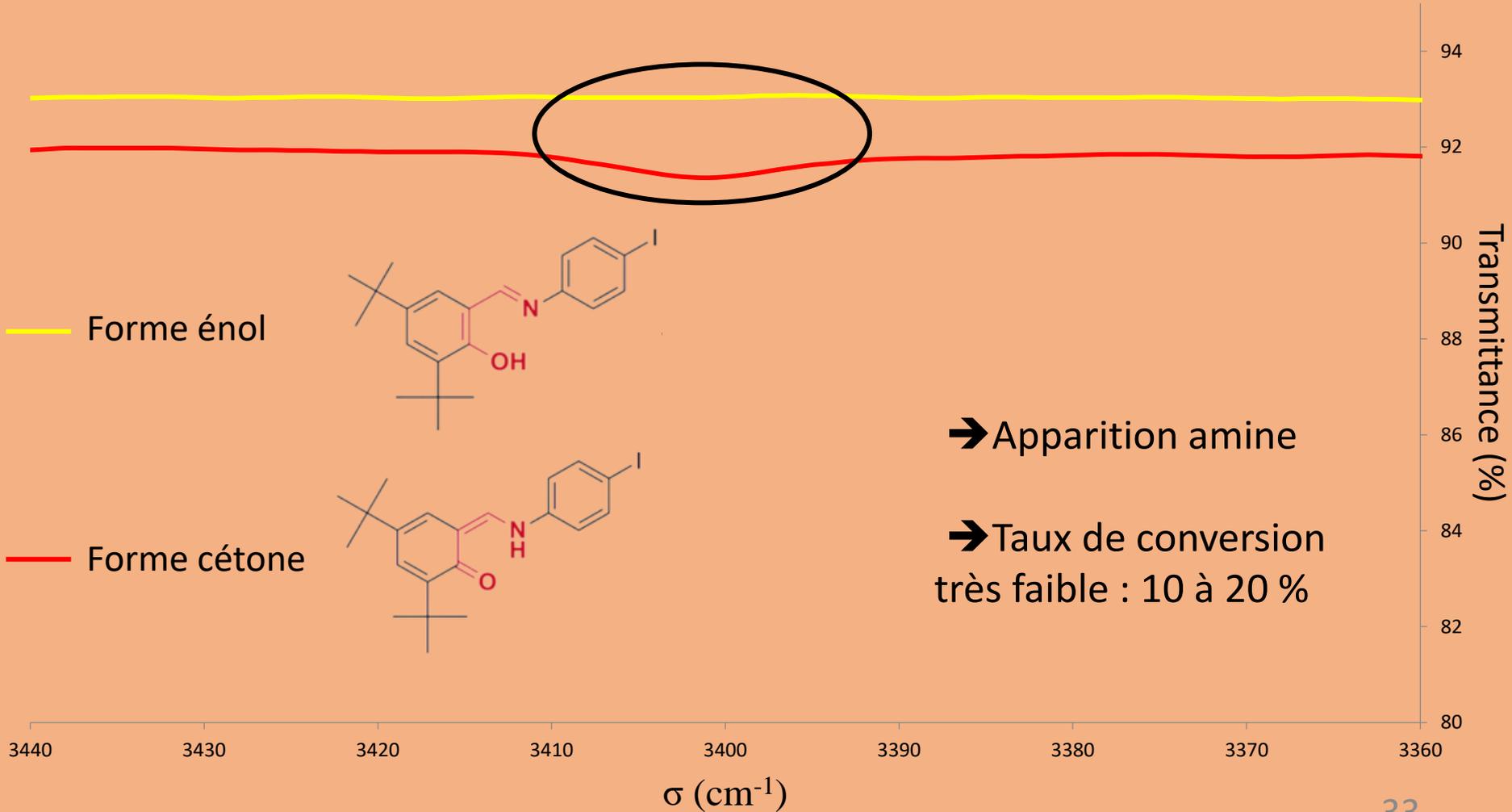
### Spectres infrarouges du DTSIB dans ses formes émol et cétone



Zoom sur la zone 1550 – 1700 cm<sup>-1</sup>



Zoom sur la zone 3360 – 3440 cm<sup>-1</sup>



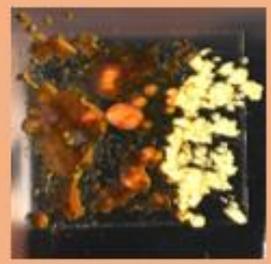
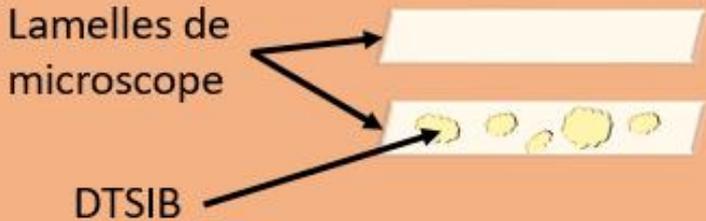
Cinétique du retour thermique d'ordre 1 prévue par la littérature



$A(t) = (A_0 - A_i) \exp(-t/\tau) + A_i$   
avec  $A_0$  absorbance à  $t = 0s$   
 $A_i$  absorbance à la fin de la mesure  
 $\tau$  temps caractéristique

→ Suivi de l'absorbance au cours du temps après irradiation du solide.

1<sup>ère</sup> idée : sur film mince cristallin



Préparation du film à l'aide d'un banc Kofler

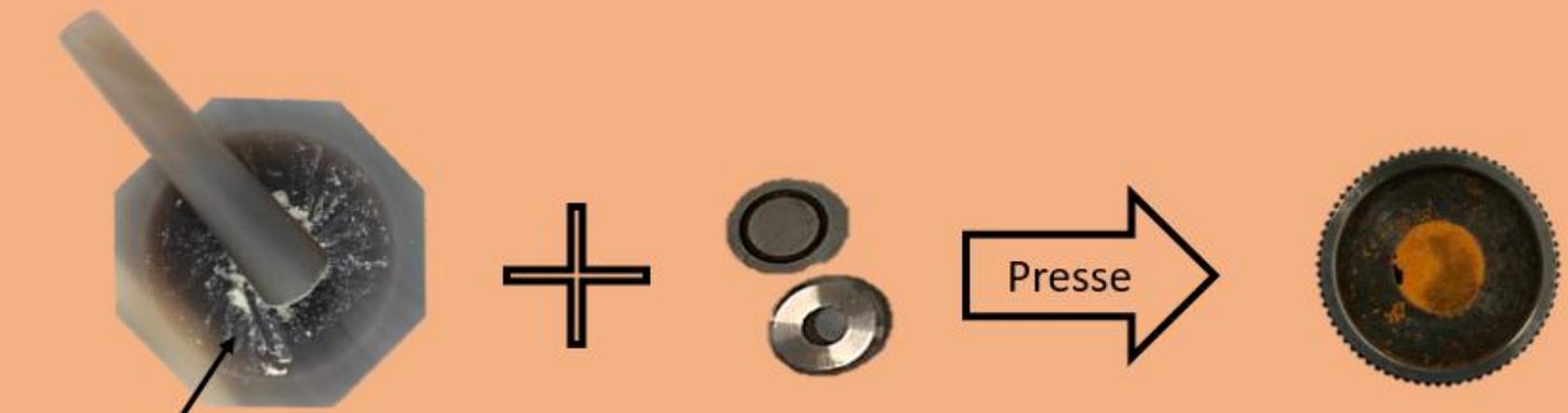


Transformation incomplète

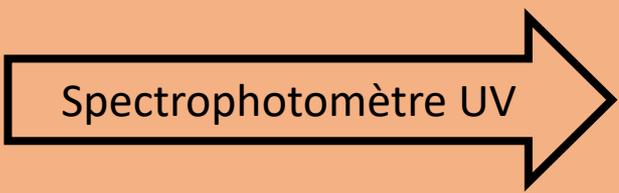


Film trop opaque

2<sup>ème</sup> idée : réalisation d'une pastille au KBr



DTSIB + KBr (≈ solvant solide)

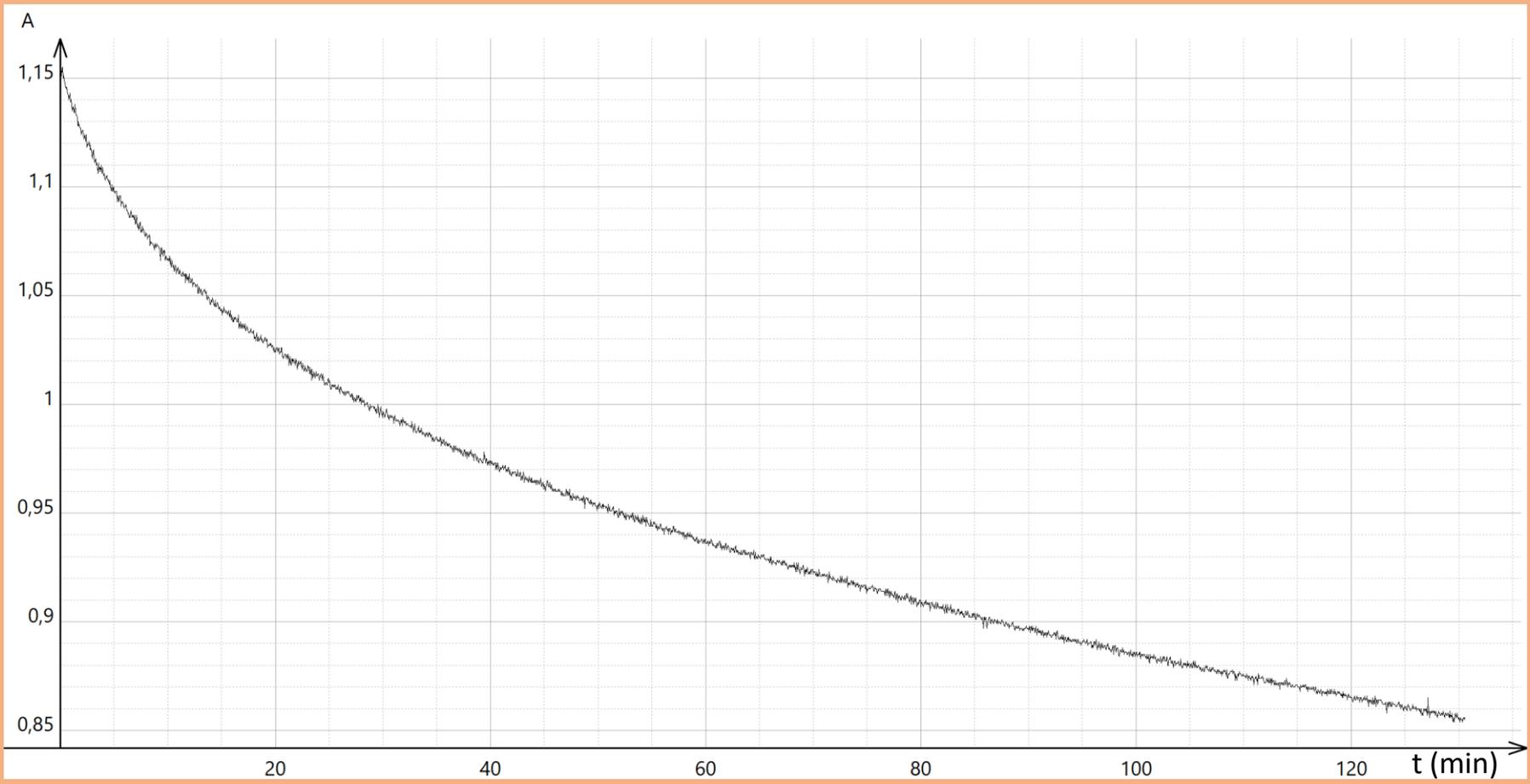


(étude par transmission)





Absorbance à 480 nm en fonction du temps après irradiation



Modélisation :  $\ln(A(t)-A_i) = - 0,0126t - 1,22 \rightarrow \tau \sim 80 \text{ minutes}$



Plusieurs solutions de DTSIB dans différents solvants (dichlorométhane, acétone, acétate d'éthyle).

Irradiation de la solution à 365 nm pendant 30 min



→ Pas de réaction photochimique pour le DTSIB en solution

DTSIB = molécule de la famille des anils (salicylidène-anilines)

→ Retour thermique à la forme énol en **quelques millisecondes** en solution

→  $\tau_{\text{retour thermique}} \ll \tau_{\text{instrumentation}}$

# CONCLUSION

## Problématique

Comment synthétiser un composé photochrome ? Quels sont les différents moyens de le caractériser ? Quelles propriétés possède la réaction photochimique et quelle pertinence en vue d'applications diverses ?

+

- Synthèse facile avec un produit pur.
- Etude cinétique possible sous forme solide.
- Molécule « résistante ».

-

- Etude cinétique compliquée en solution (nécessite des méthodes de « spectroscopie flash », inaccessibles à notre niveau).
- Taux de conversion faible après irradiation UV.

# CONCLUSION



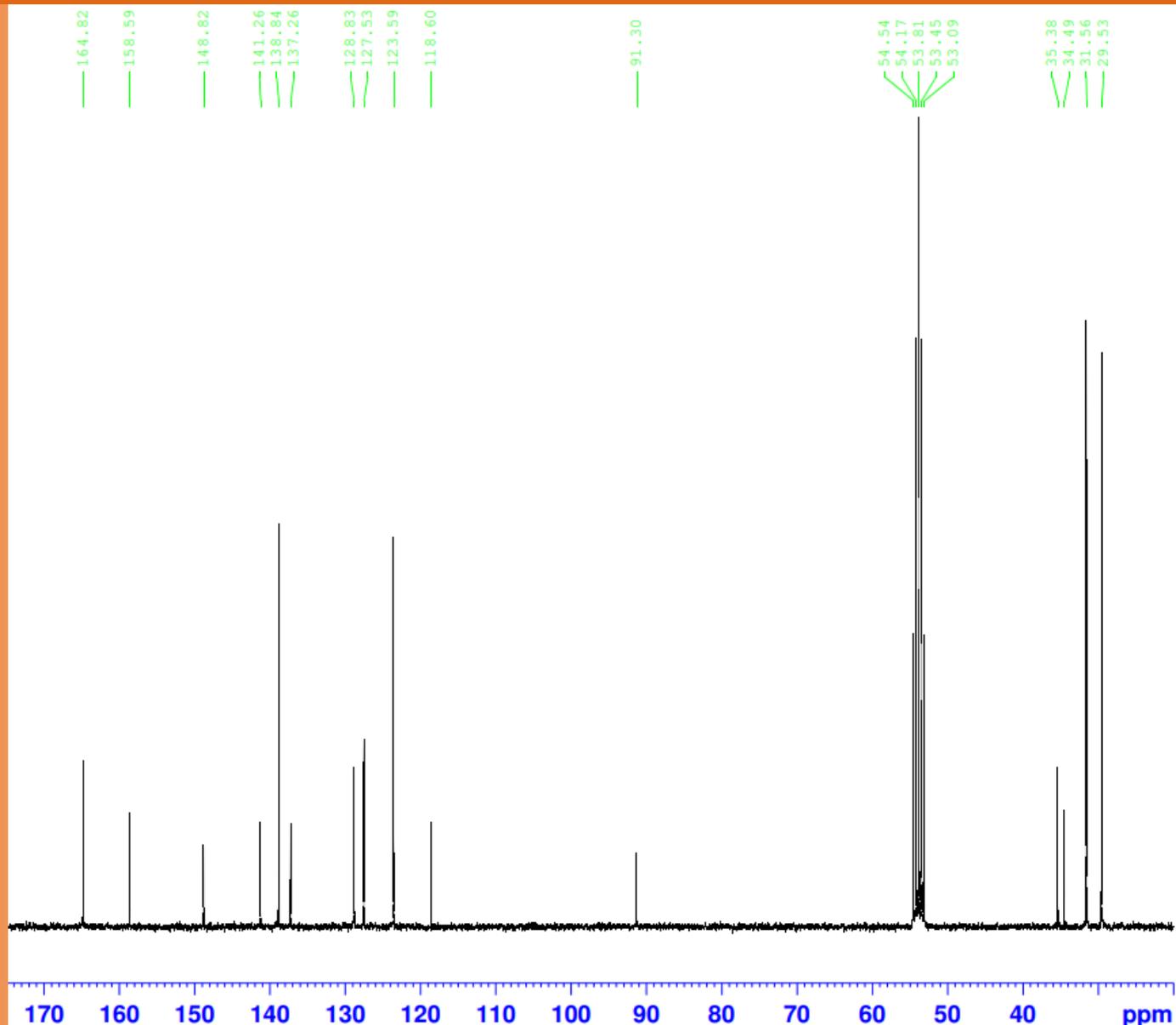
## Perspectives

Creuser une possible application pour des verres colorés



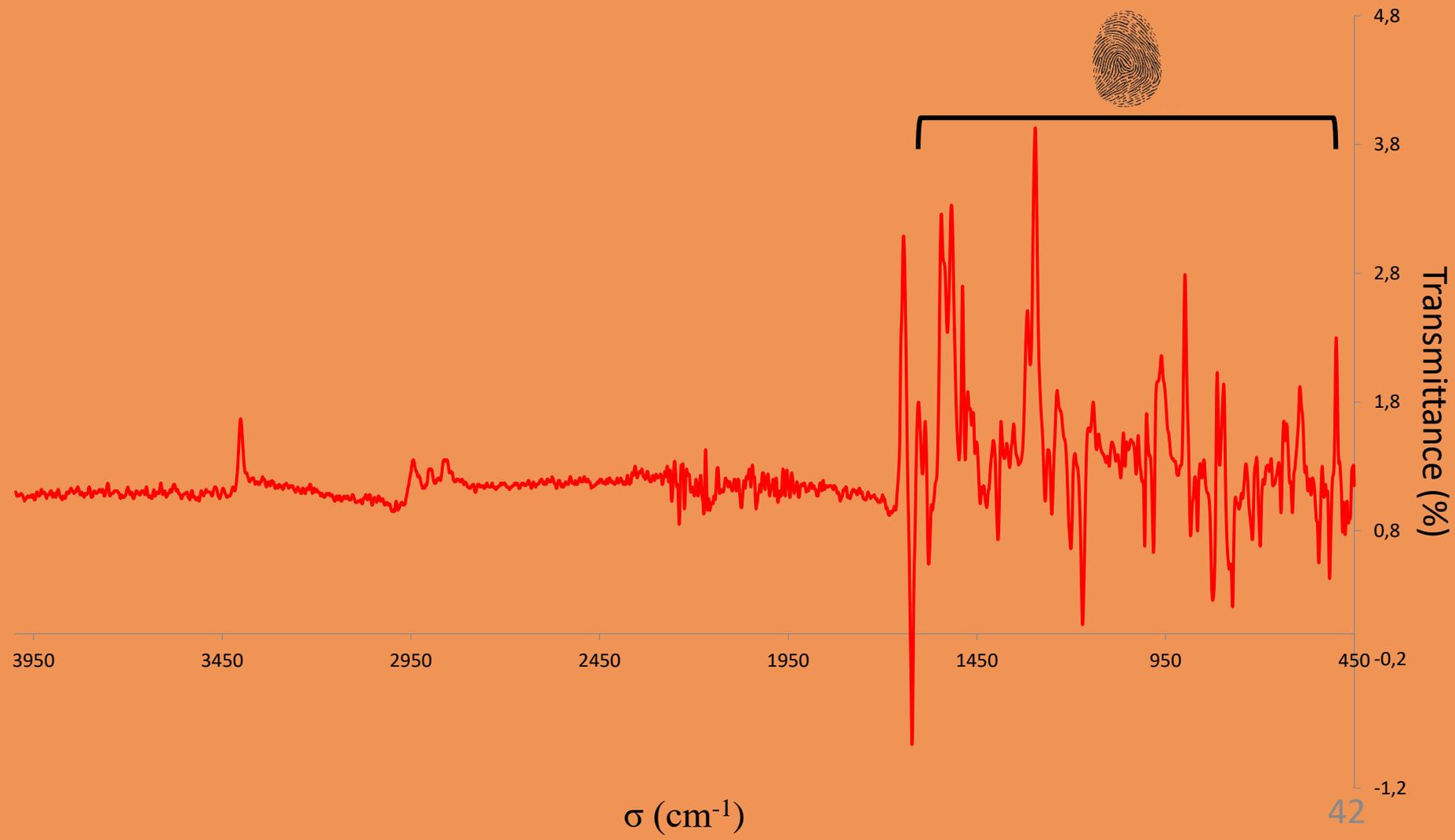
## ANNEXE

Valeurs des déplacements chimiques pour le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du DTSIB sous forme énol



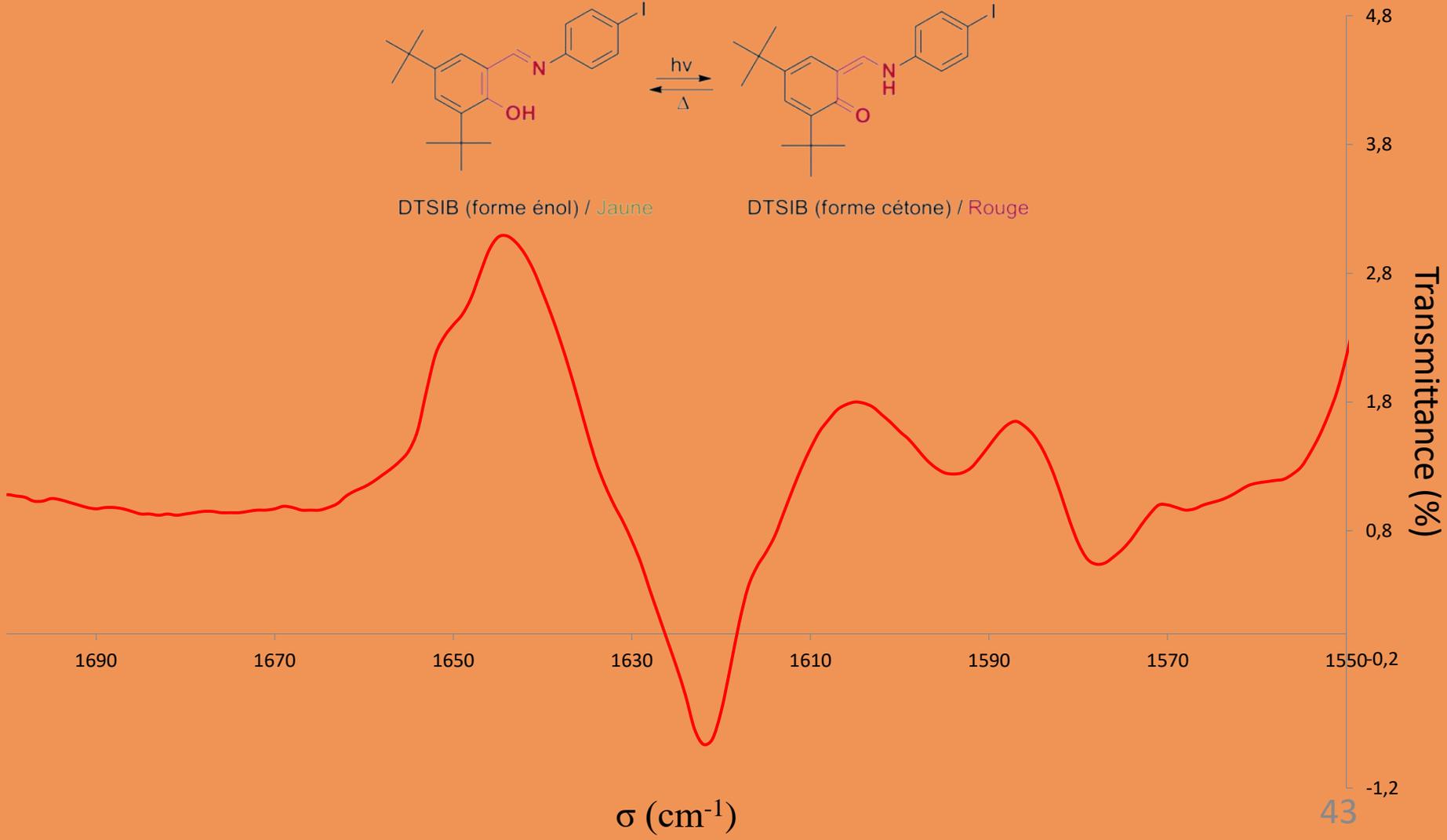
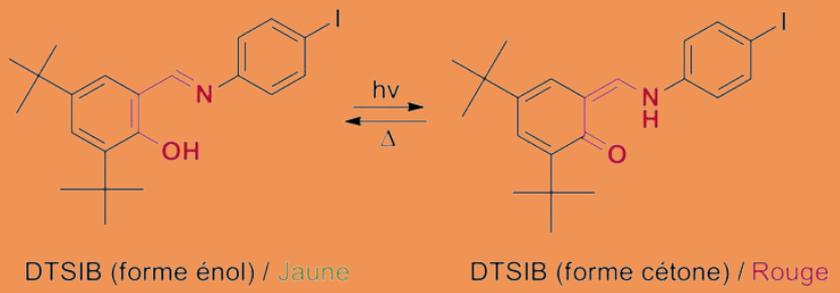
# ANNEXE

## Différence de transmittance en IR entre les formes énol et cétone



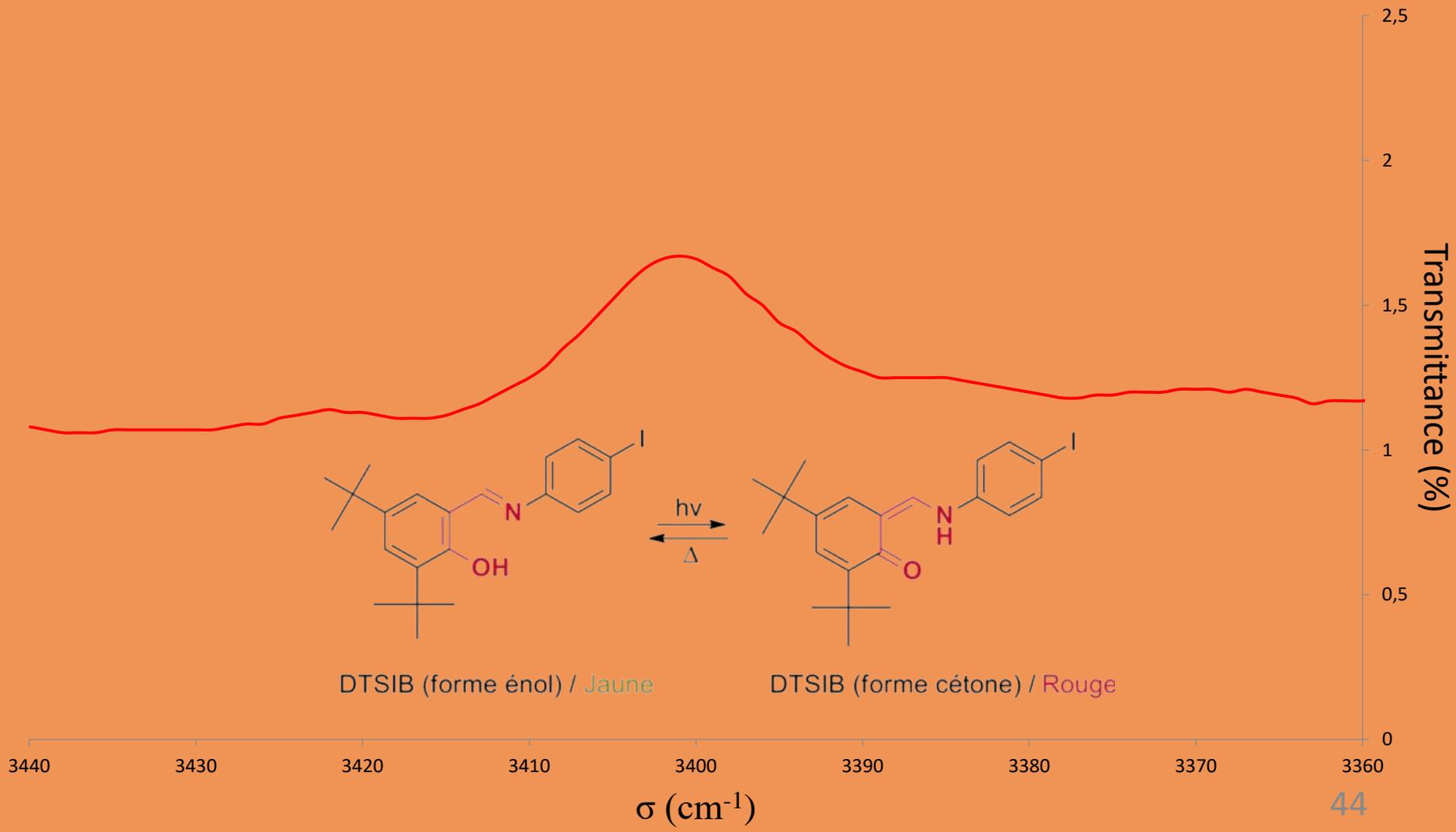
# ANNEXE

Zoom sur la zone 1550 – 1700 cm<sup>-1</sup>



# ANNEXE

Zoom sur la zone 3360 – 3440 cm<sup>-1</sup>



# ANNEXE

## Protocole de l'étude cinétique du retour thermique :

- Etalonnage du spectrophotomètre avec la pastille non irradiée.
- Irradiation de la pastille : 5 minutes de chaque côté sous lampe UV.
- Suivi de l'absorbance à 480 nm car :
  - maximum d'absorption de la forme cétone ;
  - la forme énol n'y absorbe pas.

# ANNEXE

$\ln(A(t)-A_i)$

Modélisation :  $\ln(A(t)-A_i) = -0,0126t - 1,22$



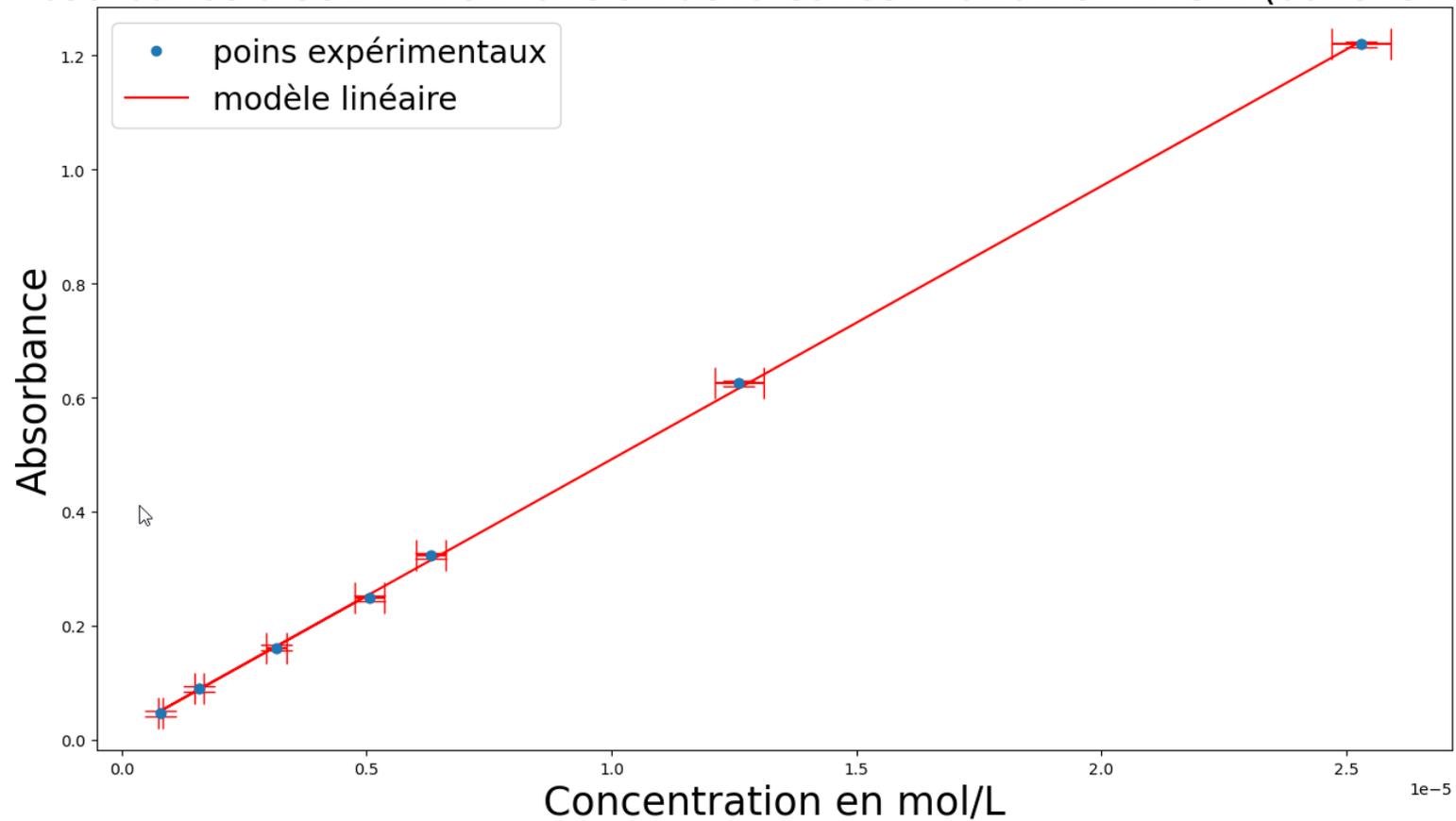
# ANNEXE



**Spectre d'absorption du DTSIB sous forme non irradiée dans le dichlorométhane  $c = 0,5$  mmol/L**

# ANNEXE

Absorbance à 332 nm en fonction de la concentration en DTSIB (dans le DCM)



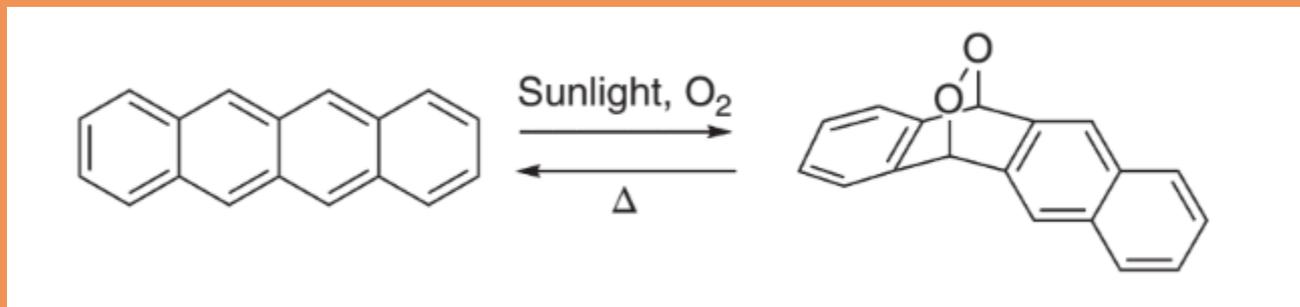
D'où  $\epsilon = (4,79 \pm 14) \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

# ANNEXE

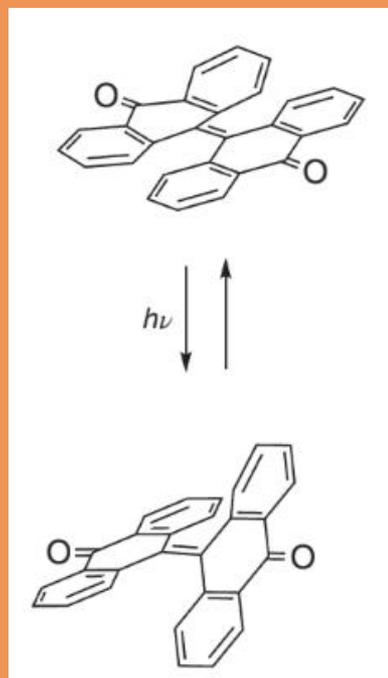
```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 Concentrations = np.array ([2.53e-5, 1.26e-5, 6.32e-6, 3.16e-6, 1.58e-6, 7.90e-7, 5.05e-6])
5 Absorbances = np.array ([1.22, 0.625, 0.323, 0.161, 0.0893, 0.0456, 0.2484])
6 p =np.polyfit(Concentrations ,Absorbances ,1)
7 Ymod = p[0]*Concentrations + p[1]
8 plt.figure(figsize =(3 ,2))
9 plt.plot(Concentrations ,Absorbances, 'o', label = 'points expérimentaux') # points expérimentaux
10 plt.plot(Concentrations ,Ymod, 'r', label = 'modèle linéaire') # droite modèle
11 plt.xlabel('Concentration en mol/L', fontsize = 25)
12 plt.ylabel('Absorbance', fontsize = 25)
13 plt.legend(fontsize = 20)
14 plt.title('Absorbance à 332 nm en fonction de la concentration en DTSIB (dans le DCM)', fontsize = 25)
15 print("Coeffciant d'absorption molaire :", p[0]/100, "m2/mol")
16
17 ConcentrationsError = [6e-7, 5e-7, 3e-7, 2e-7, 1e-7, 5e-8, 3e-7]
18 AbsorbanceError = [0.005 for _ in range(7)]
19 plt.scatter(Concentrations, Absorbances, zorder = 2)
20 plt.errorbar(Concentrations, Absorbances, xerr = ConcentrationsError, yerr = AbsorbanceError,
21             fmt = 'none', capsize = 10, ecolor = 'red', zorder = 1)
22
23 plt.show()
```

Programme Python de la régression linéaire

# ANNEXE



Réaction photochrome du tétracène (première observation du photochromisme en 1867 par Fritzsche)



Réaction photochrome  
d'un bianthrone  
(Hirschberg, 1950)

Source : Nakatani K., Piard J., Yu P., Métivier R. : Introduction: Organic Photochromic Molecules : HeT., Jungzi Z. (dir), Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications, WileyVCH, Berlin, 2016, Chapter 1