

Etude de la cinétique des  
réactions d'isomérisation  
d'un composé

# PHOTOCHROME

**01**

## **INTRODUCTION**

contextualisation, problématique,  
objectif

**02**

## **DEMARCHE**

démarche menée, protocole, montage  
et modélisation

**03**

## **SYNTHESE ET APPROCHE DU DTSIB**

matériel, produits, protocole, tests  
qualitatifs, suivis cinétique DTSIB

**04**

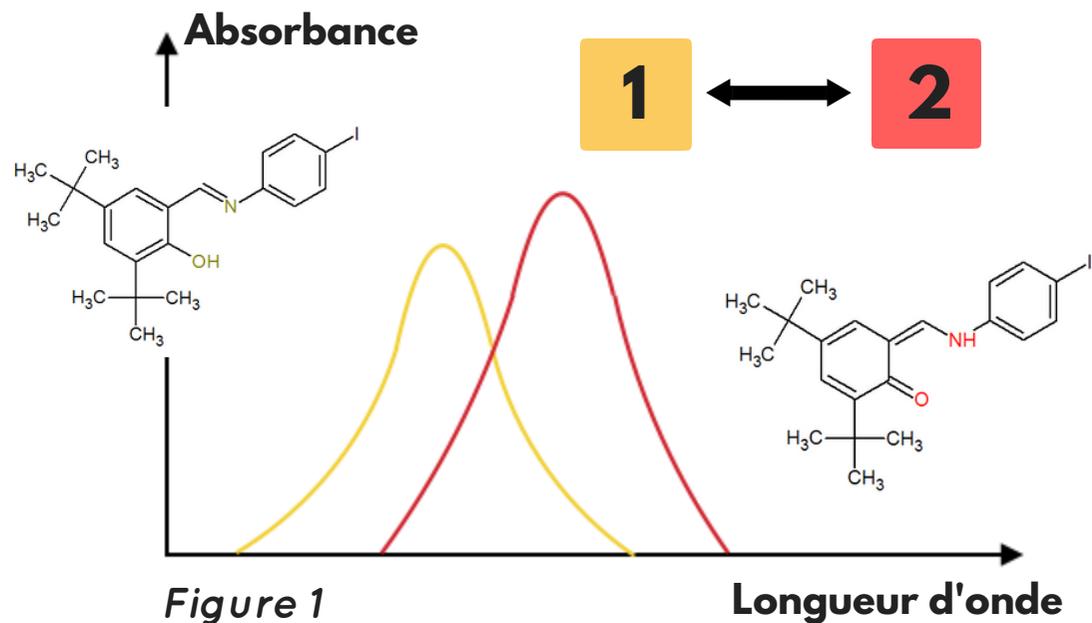
## **CAS DE L'AZOBENZENE**

mise en évidence du photochromisme,  
présentation des résultats

# Introduction

contextualisation

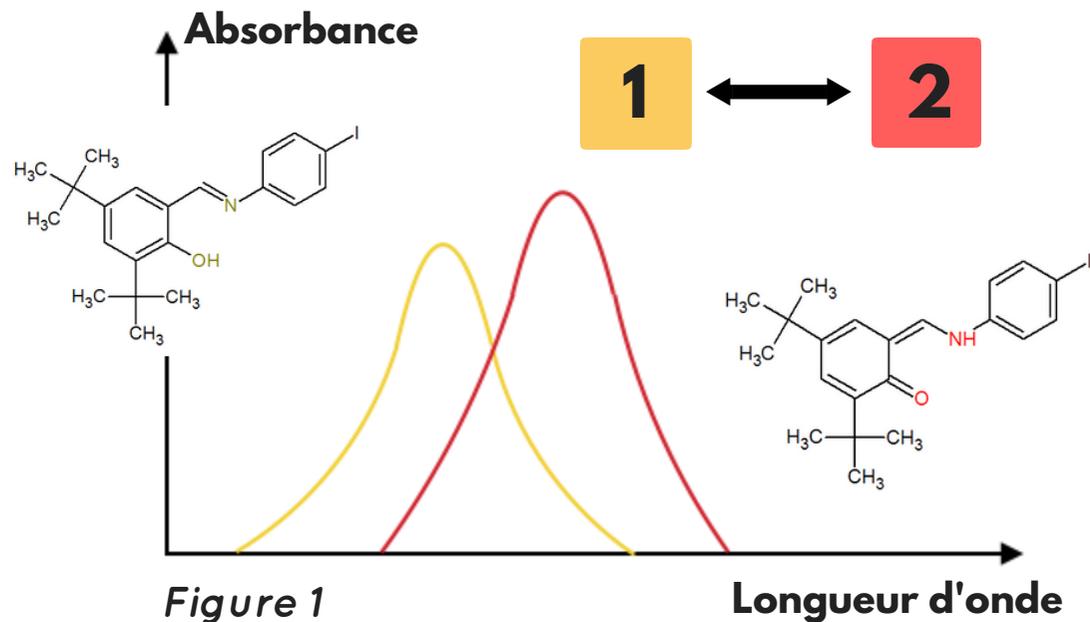
**COMPOSE PHOTOCHROME  
ORGANIQUE OU INORGANIQUE  
ETAT METASTABLE  
SPECTRE D'ABSORPTION  
DOMAINE DE RECHERCHE ACTUEL**



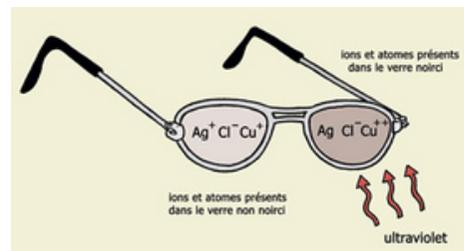
# Introduction

contextualisation

**COMPOSE PHOTOCHROME  
ORGANIQUE OU INORGANIQUE  
ETAT METASTABLE  
SPECTRE D'ABSORPTION  
DOMAINE DE RECHERCHE ACTUEL**



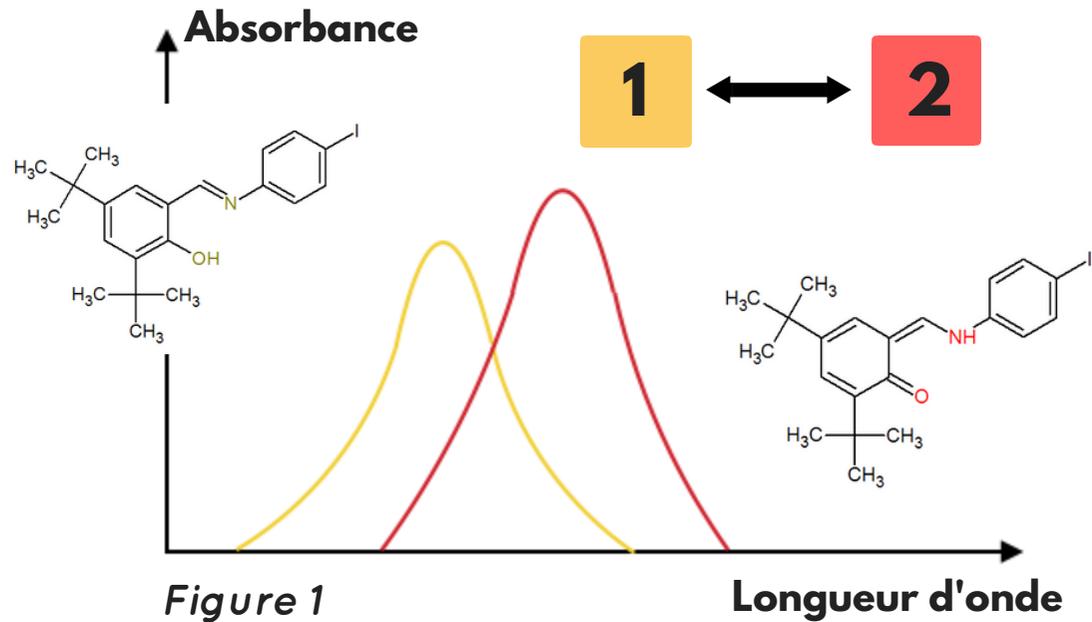
**VERRE A TEINTE  
VARIABLE**



# Introduction

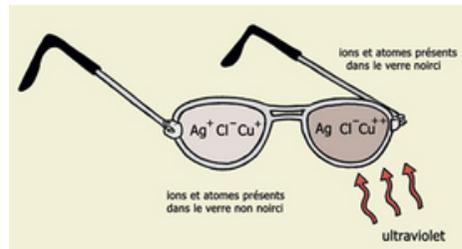
contextualisation

**COMPOSE PHOTOCHROME  
ORGANIQUE OU INORGANIQUE  
ETAT METASTABLE  
SPECTRE D'ABSORPTION  
DOMAINE DE RECHERCHE ACTUEL**



**STOCKAGE DE  
L'INFORMATION**

**VERRE A TEINTE  
VARIABLE**



**Bracelet  
indicateur d'UV**



# Introduction

Problématique

## OBJECTIF

Mettre en évidence des facteurs influençant la cinétique d'une réaction de photoisomérisation

**Quels paramètres (nature du solvant, pH...)  
influencent la cinétique de photoisomérisation?**

# Démarche

- **Familiarisation avec le phénomène via le DTSIB**
- **Recherche de facteurs à faire varier (température, nombre de cycles d'irradiation, solvants)**
- **Etablissement d'un protocole pour suivre la cinétique des réactions de photoisomérisation**
- **Mise en place du protocole et recherche d'un nouveau composé photochrome, l'azobenzène**
- **Interprétation des résultats et mise en parallèle avec ceux de mon binôme**

# Démarche

## Protocole

- Recherche d'un solvant approprié (solubilité, polarité, proticité)
- Dilution dans une fiole jaugée d'une petite quantité de composé photochrome (environ  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ )
- Balayage de la solution obtenue, détermination d'une longueur d'onde

- Préparation de deux cuves en quartz

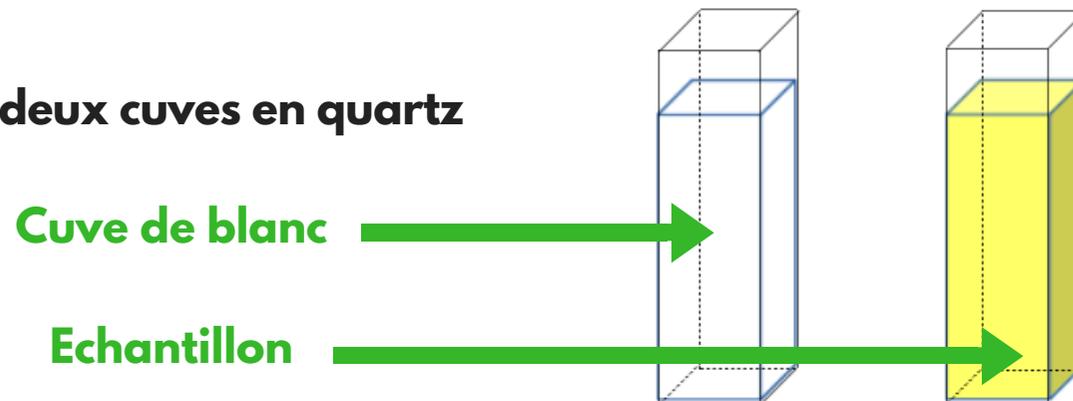


Figure 2

- Mise en place du montage de suivi spectrophotométrique

# Démarche

## Montage

Prise manuelle  
de l'absorbance toutes  
les 10 secondes



Mise en place du protocole pour une solution d'eau distillée saturée en azobenzène

Papier aluminium



Lampe UV 254/362 nm



Spectrophotomètre

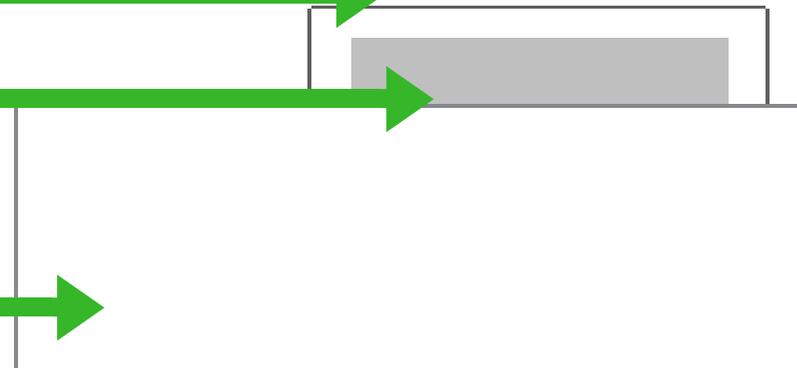
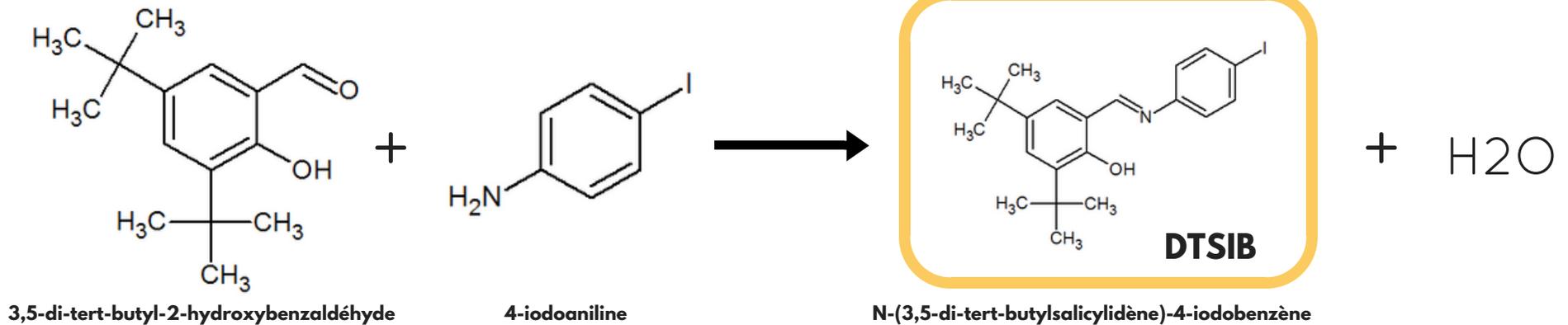


Figure 3

# Synthèse du DTSIB

détail ANNEXE 1



$$\begin{aligned} \text{rendement} &= \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse théorique}} \\ &= \frac{0,36}{0,74} = 0,47 \end{aligned}$$

rendement de 47%

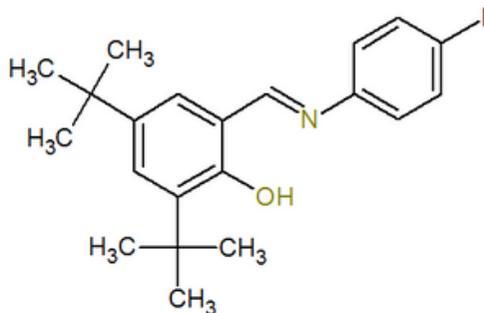


**DTSIB synthétisé  
(forme émol)**

# Approche du DTSIB Caractérisation

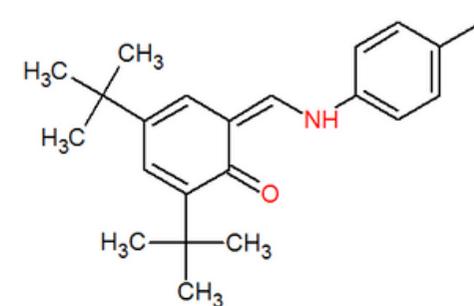
Banc Köfler  
RMN 1H  
IR

## AVANT IRRADIATION

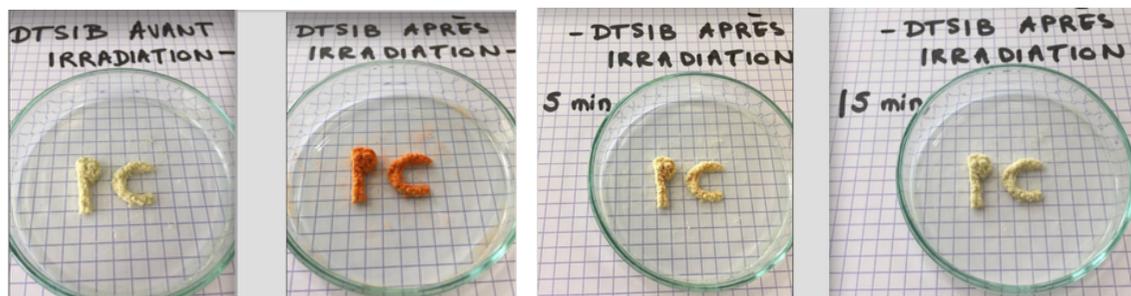


"DTSIB (forme émol) / JAUNE"

## APRES IRRADIATION



"DTSIB (forme cétone) / ROUGE"



Réponse du DTSIB  
aux UV (364nm) et  
retour thermique

# Approche du DTSIB Qualitative

## Spectre IR du composé synthétisé

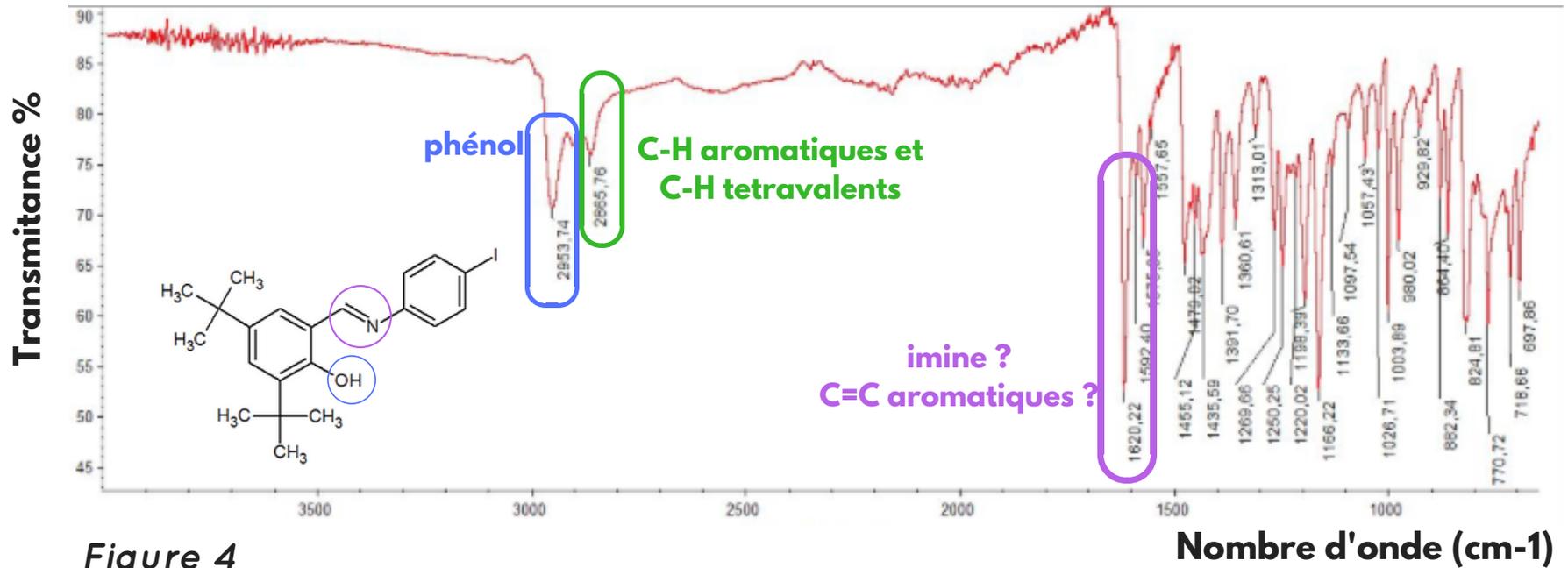
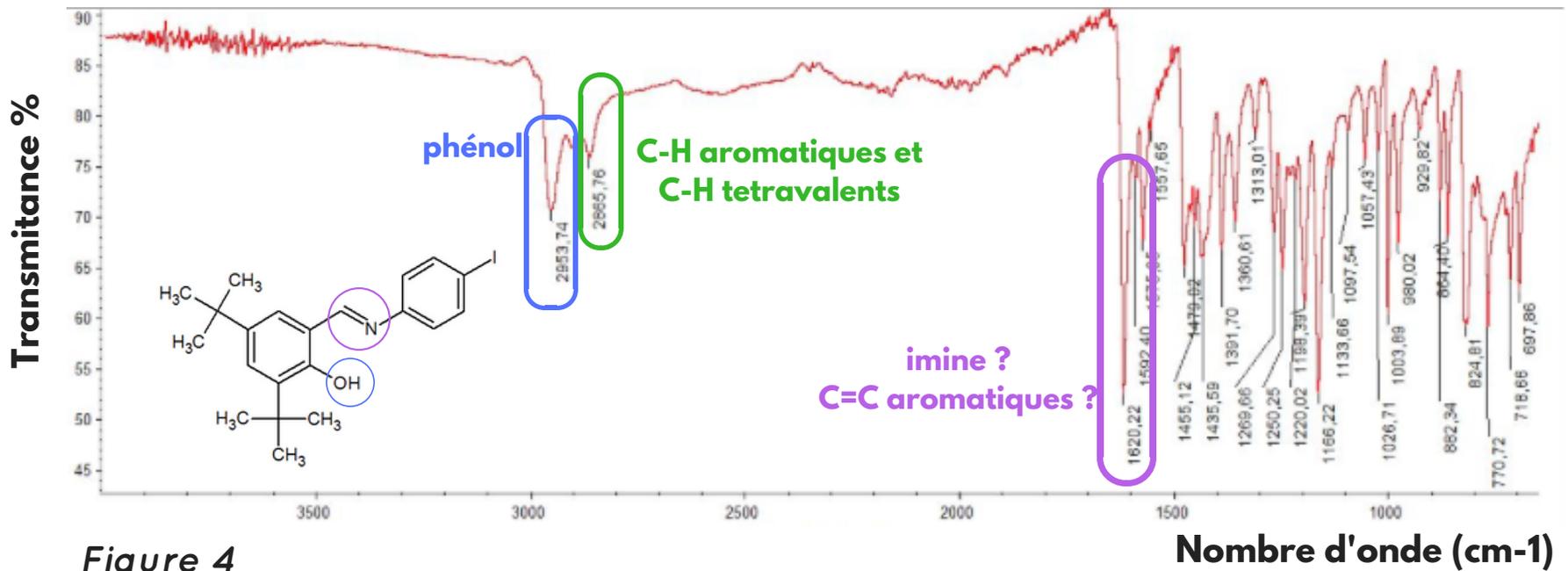


Figure 4

# Approche du DTSIB Qualitative

## Spectre IR du composé synthétisé



Tf théorique = 158 °C  
Tf expérimentale = 157 ± 2 °C

# Approche du DTSIB Qualitative

## Spectre RMN 1H du composé synthétisé

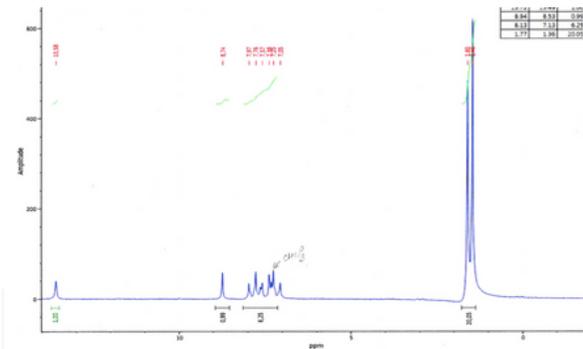
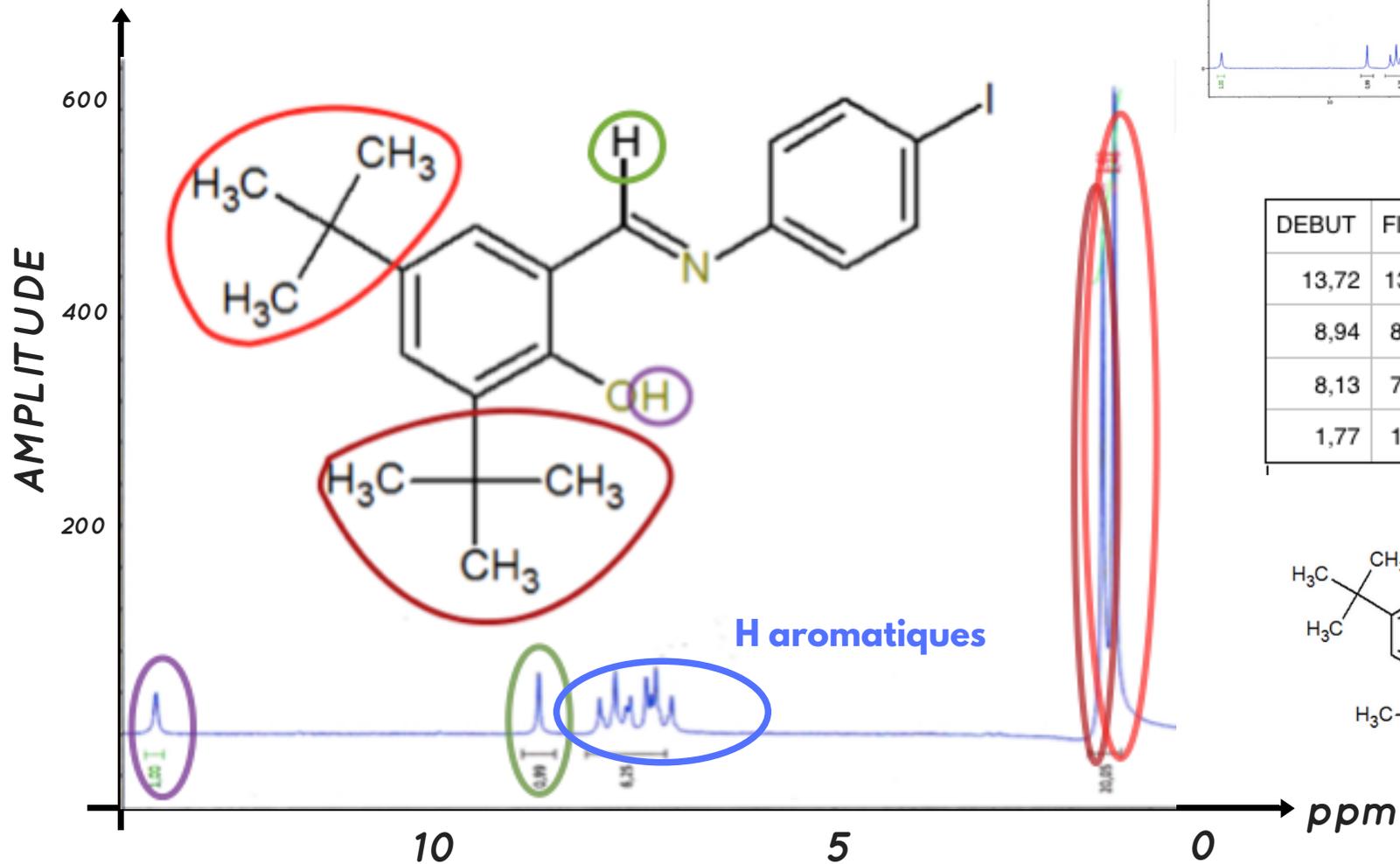


Figure 5 : Spectre RMN 1H du DTSIB  
à la fréquence de 43 MHz

Synthèse du  
DTSIB validée

# Approche du DTSIB Quantitative

Suivi de l'absorbance à 345nm du  
DTSIB lors de son irradiation dans  
l'acétone à 365nm

Balayage du DTSIB dans  
l'acétone à 0,1 g.L-1

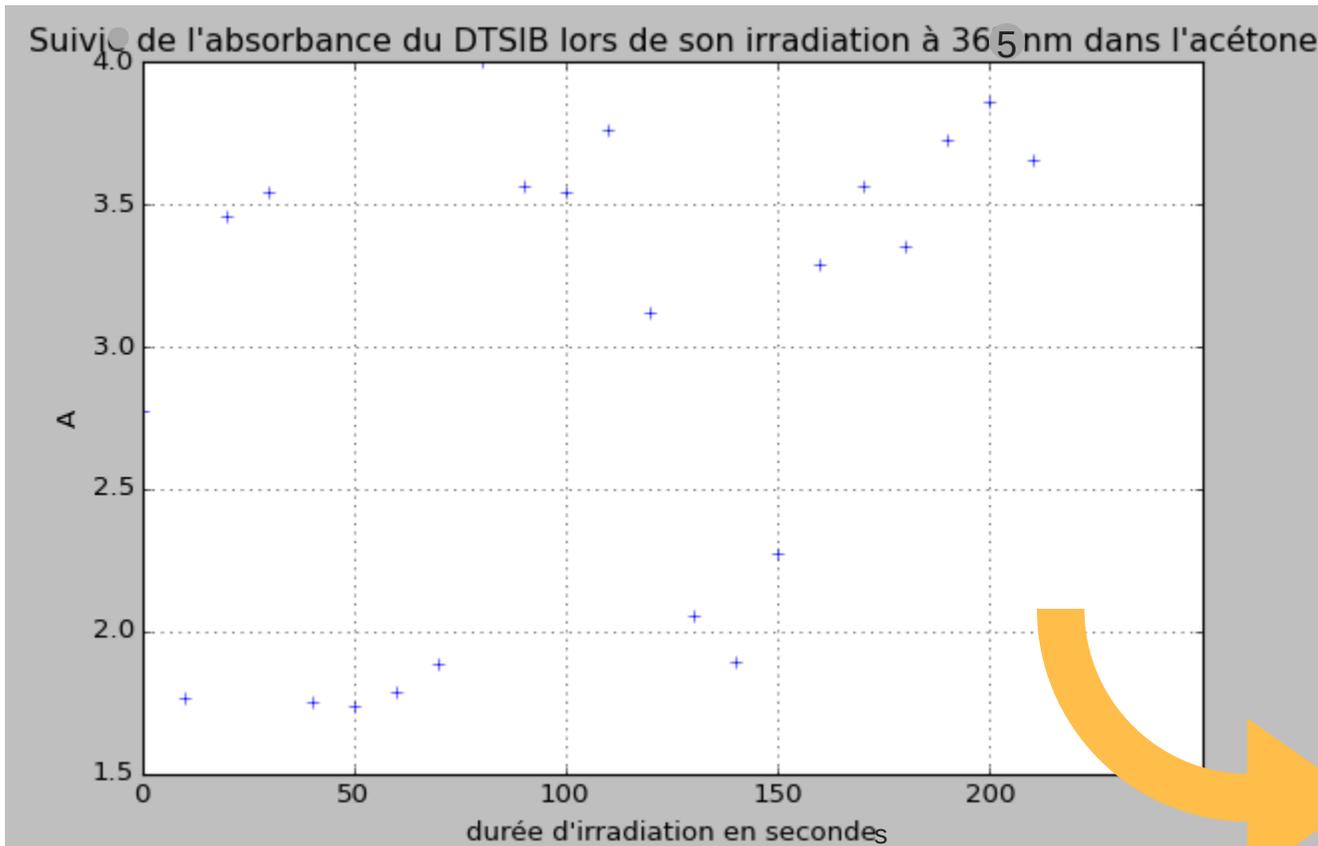


Figure 7

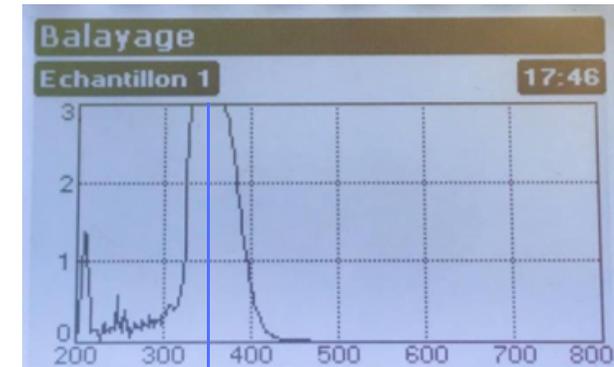


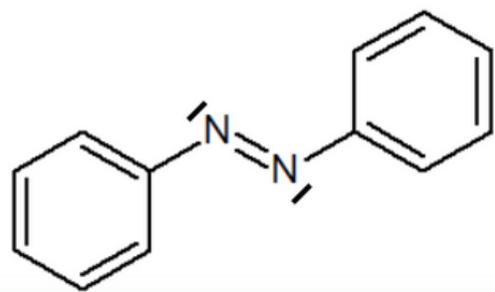
Figure 6

Résultat non  
exploitable à priori

# Mise en évidence du photochromisme

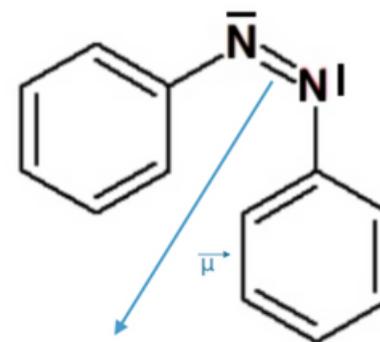
# Azobenzène

$\mu = 1,44 \text{ D}$



Azobenzène (E)

UV

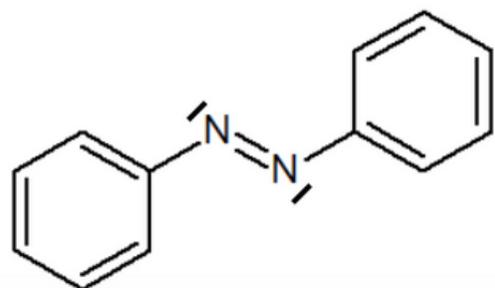


Azobenzène (Z)

# Mise en évidence du photochromisme

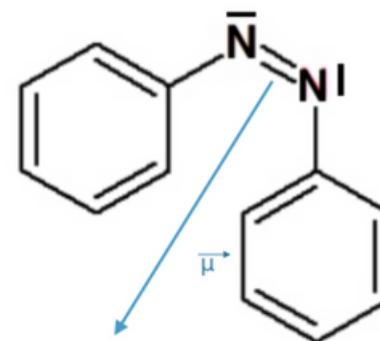
# Azobenzène

$\mu = 1,44 \text{ D}$

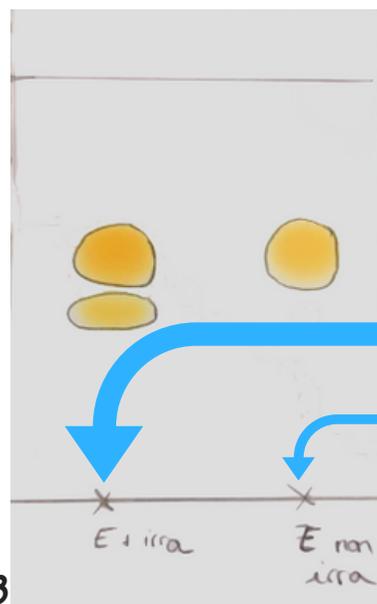


Azobenzène (E)

UV



Azobenzène (Z)



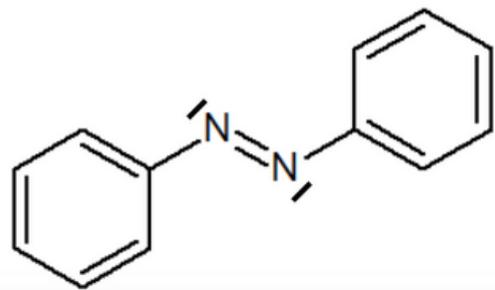
Echantillon d'azobenzène dans le cyclohexane ayant subi une irradiation à 365 nm  
Echantillon d'azobenzène dans le cyclohexane

Figure 8

# Azobenzène

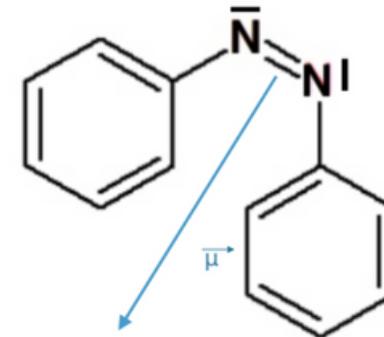
$\mu = 1,44 \text{ D}$

## Mise en évidence du photochromisme



Azobenzène (E)

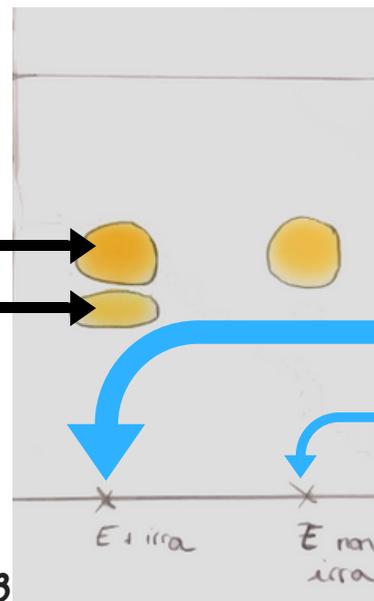
UV



Azobenzène (Z)

Azobenzène (E)  
Azobenzène (Z)

Eluant : Toluène

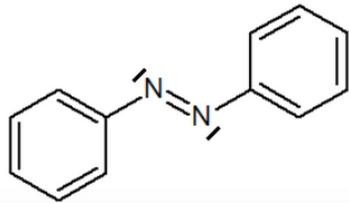


Echantillon d'azobenzène dans le cyclohexane ayant subi une irradiation à 365 nm  
Echantillon d'azobenzène dans le cyclohexane

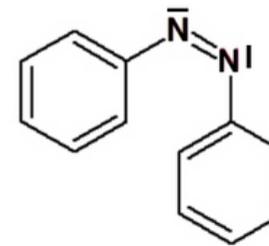
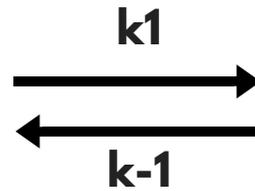
Figure 8

# Azobenzène

## Modèle cinétique utilisé



Azobenzène (E)

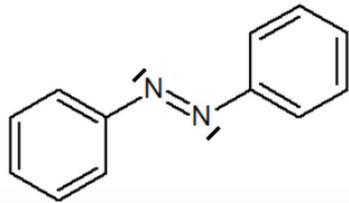


Azobenzène (Z)

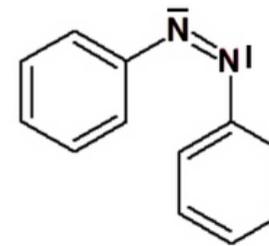
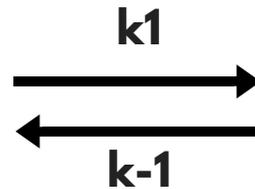
(mol.L-1)	(E)	(Z)
$t=0$	C0	0
t	C0 - x	x
$t \rightarrow +\infty$	C0-xeq	x <sub>eq</sub>

# Azobenzène

## Modèle cinétique utilisé



Azobenzène (E)



Azobenzène (Z)

(mol.L-1)	(E)	(Z)
t=0	C <sub>0</sub>	0
t	C <sub>0</sub> - x	x
t → +∞	C <sub>0</sub> - x <sub>eq</sub>	x <sub>eq</sub>

Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon_E l (C_0 - x) + \epsilon_Z l x$

+  
Ordre 1

+  
 $k = k_1 + k_{-1}$

$$\ln \left[ \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \right] = kt$$

détail ANNEXE 2

# Azobenzène

## Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans une solution tampon au pH 4

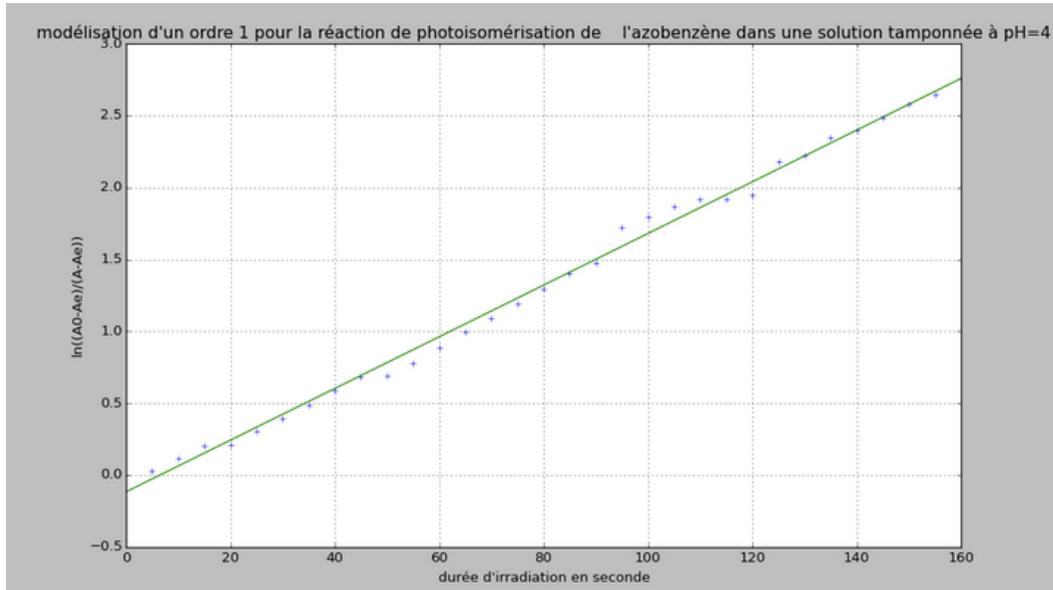


Figure 11

Tracé avec incertitude sur le temps et l'absorbance

coefficient de corrélation = 0.997672405201  
la constante de vitesse de la réaction  $k$  vaut 0.0179718979029 s<sup>-1</sup>  
 $k_1 = 0.0120600893822$   $k_{-1} = 0.00591180852069$   
l'ordre 1 est validé

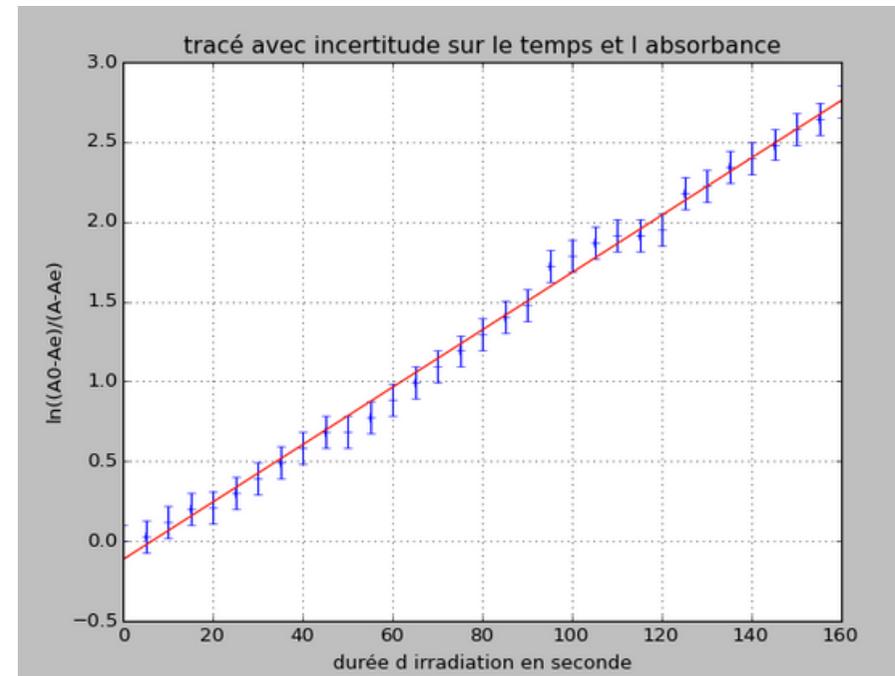


Figure 12

# Azobenzène

**Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans une solution tampon au pH 4**

coefficient de corrélation = 0.997672405201  
la constante de vitesse de la réaction  $k$  vaut  $0.0179718979029 \text{ s}^{-1}$   
 $k_1 = 0.0120600893822 \text{ s}^{-1}$   $k_{-1} = 0.00591180852069 \text{ s}^{-1}$   
l'ordre 1 est validé

**coefficient de corrélation = 0,99767**  
 **$k = 1,797 \text{ E-2 s}^{-1}$**

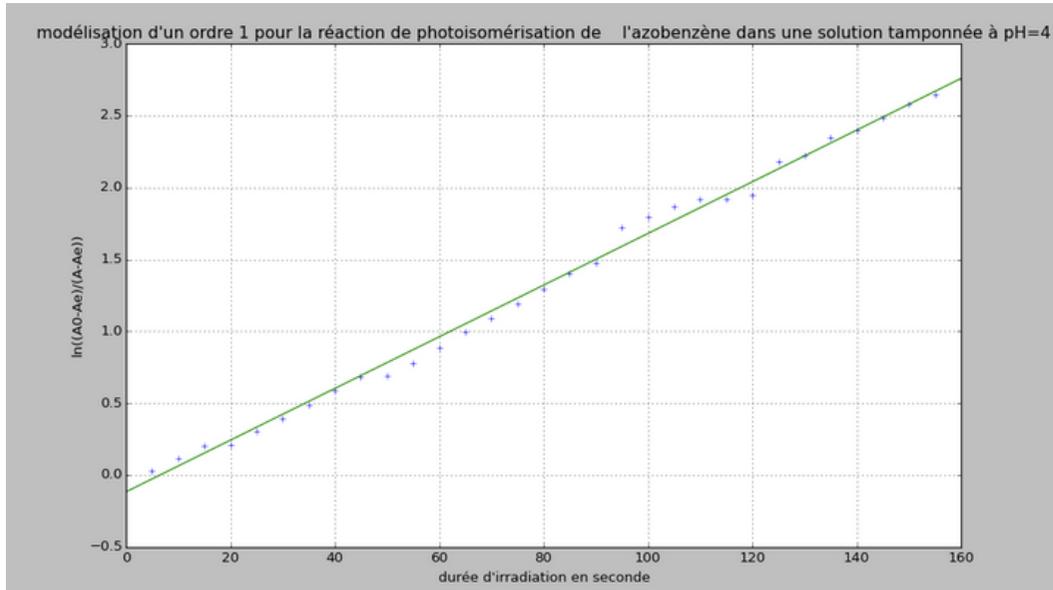


Figure 11

**Tracé avec incertitude sur le temps et l'absorbance**

**$k_1 = 1,2060 \text{ E-2 s}^{-1}$**   
 **$k_{-1} = 5,9118 \text{ E-3 s}^{-1}$**

**$K^\circ = 2,04$**

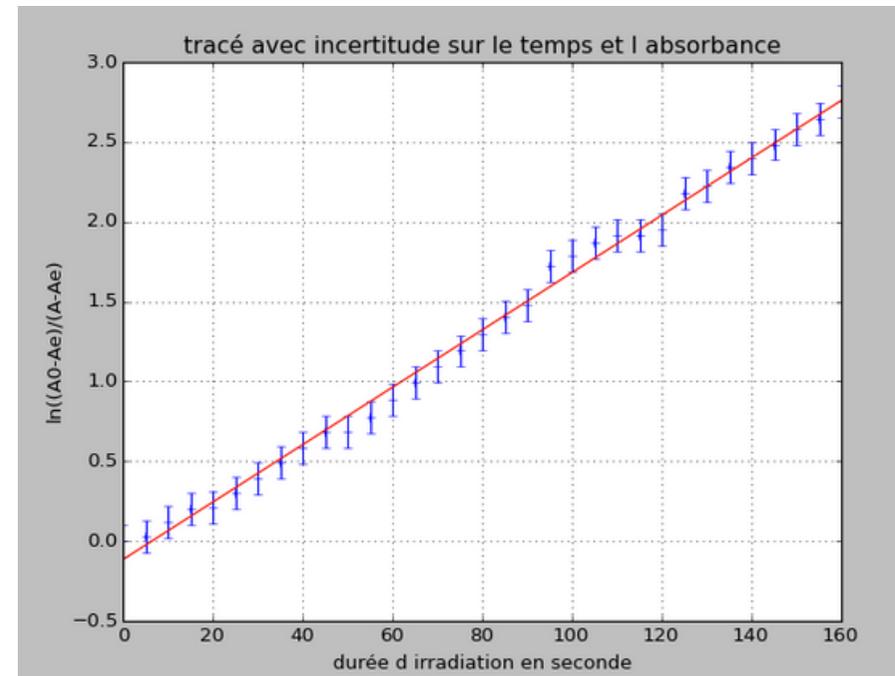


Figure 12

## INFLUENCE DU PH

Suivi cinétique de la réaction de photoisomérisation de l'azobenzène de la forme (E) à (Z)

détail ANNEXE 3

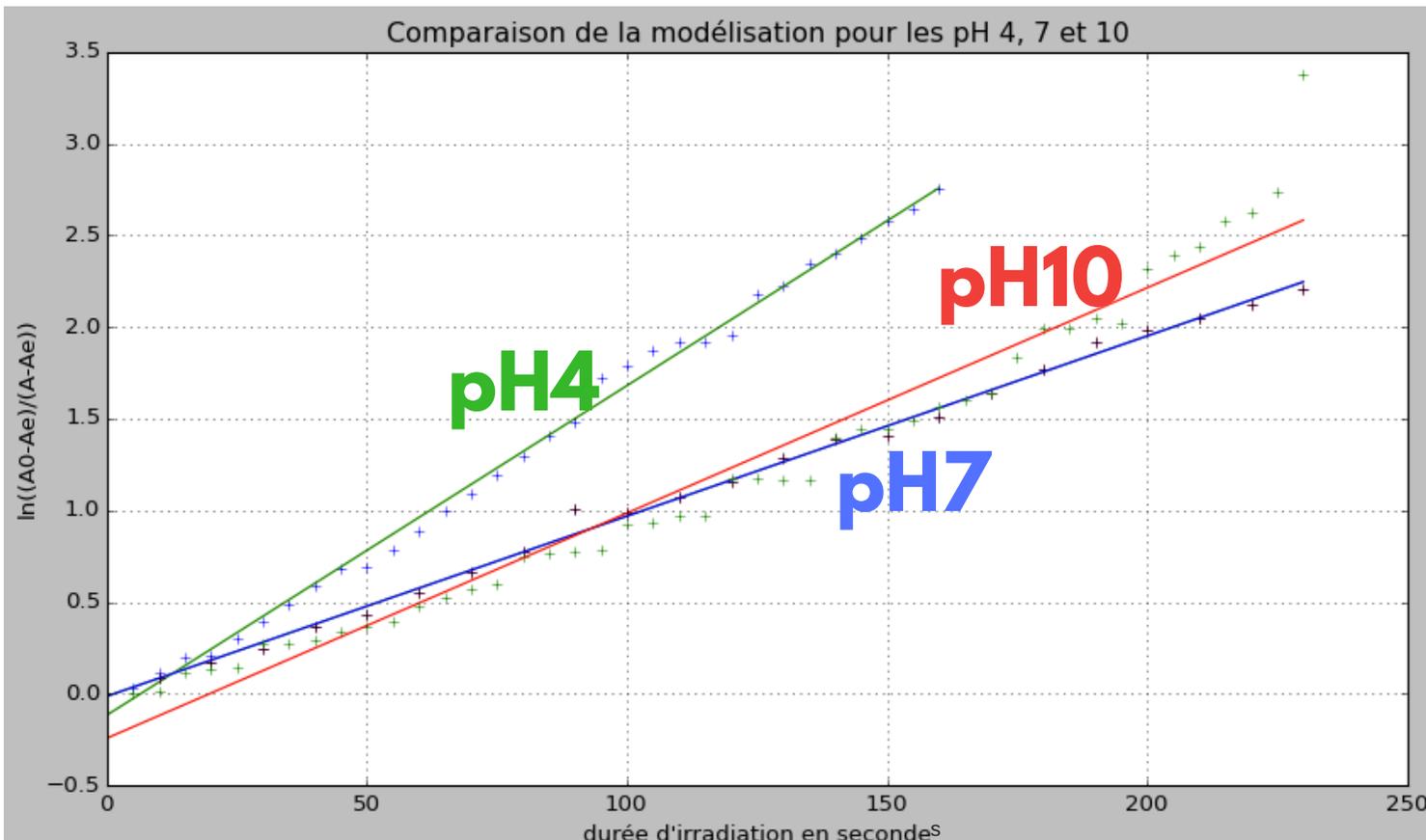
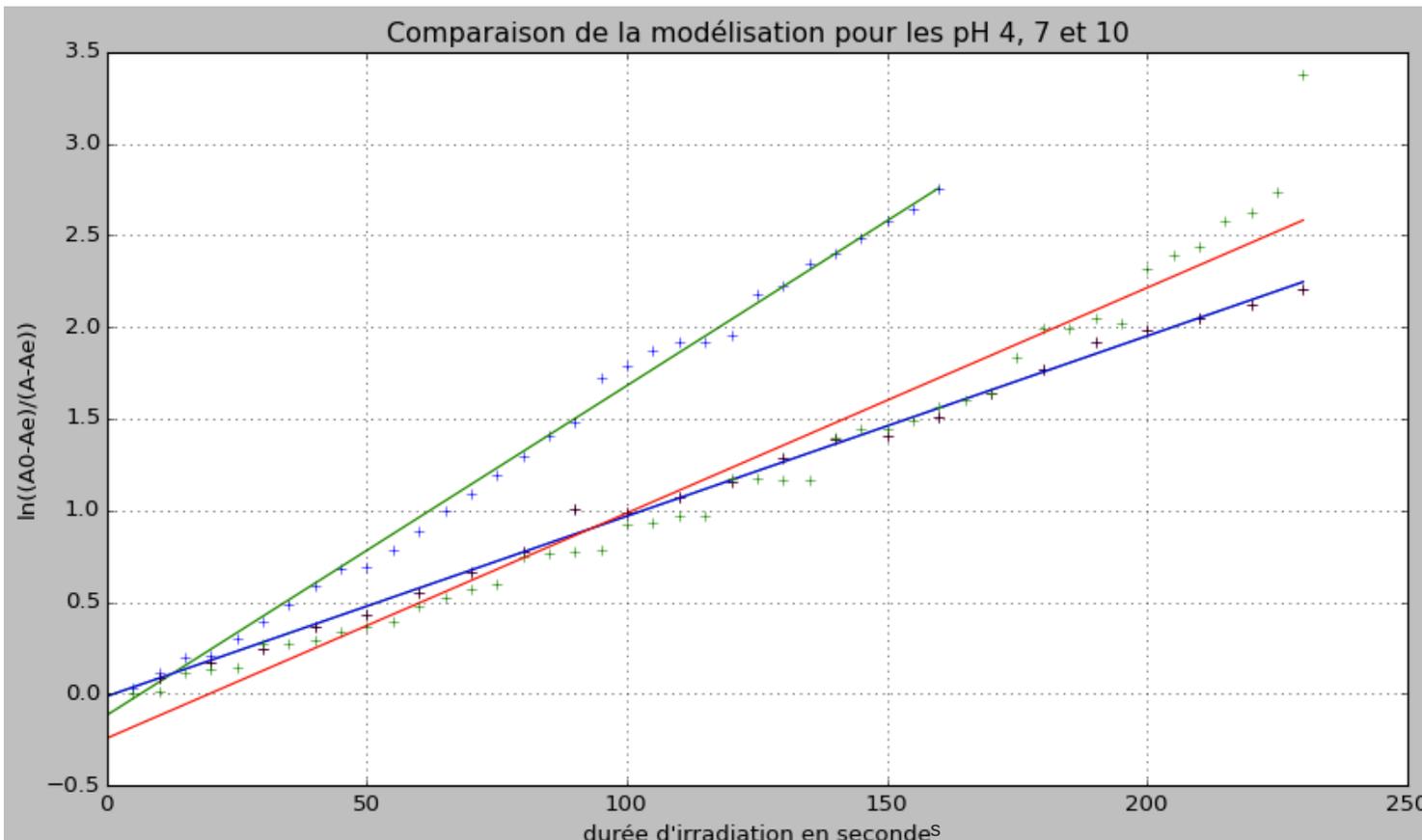


Figure 9

## INFLUENCE DU PH

Suivi cinétique de la réaction de photoisomérisation de l'azobenzène de la forme (E) à (Z)

détail ANNEXE 3

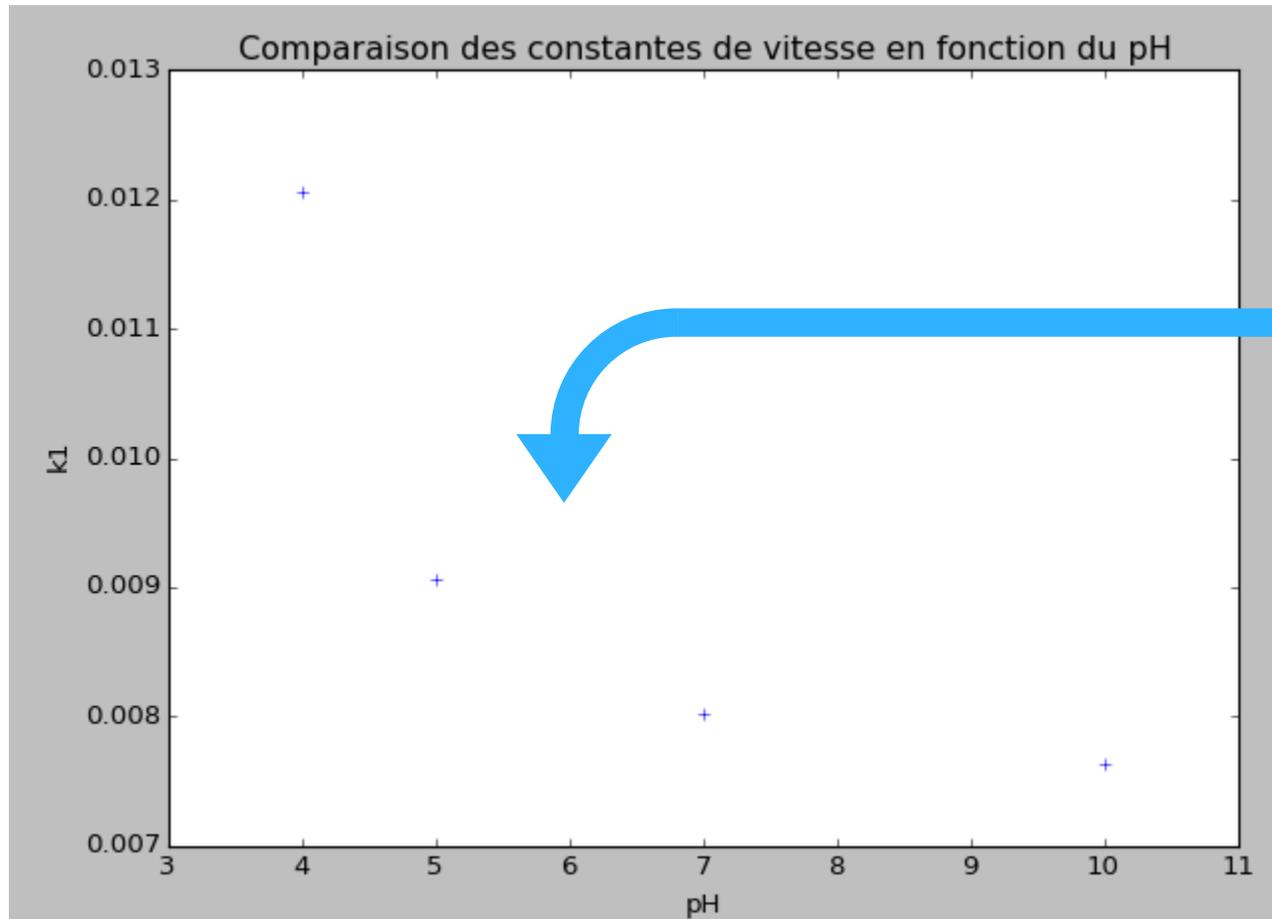


Réaction favorisée cinétiquement en milieu acide

Figure 9

## INFLUENCE DU PH

Suivi des constantes cinétiques ( $k_1$ )  
en fonction du pH



$$k_1 = k (1 - A_e / A_0)$$

Décroissance de  $k_1$   
lorsque le pH  
augmente

Figure 9

# Influence des propriétés du solvant Azobenzène

## Résultats de mon binôme

Solvant	Propriétés	Suivi cinétique	Constante de vitesse
Cyclohexane	Apolaire	ECHEC	-
Toluène	Apolaire	ECHEC	-
Ethanol	Polaire, protique	SUCCESS	
Eau	Polaire, protique	SUCCESS	$1,13 \text{ E-}2 \text{ s-}1$
Solution d'acide acétique	Polaire, protique	SUCCESS	$1,17 \text{ E-}2 \text{ s-}1$
Acétone	Polaire, aprotique	ECHEC	-
THF	Polaire, aprotique	ECHEC	-

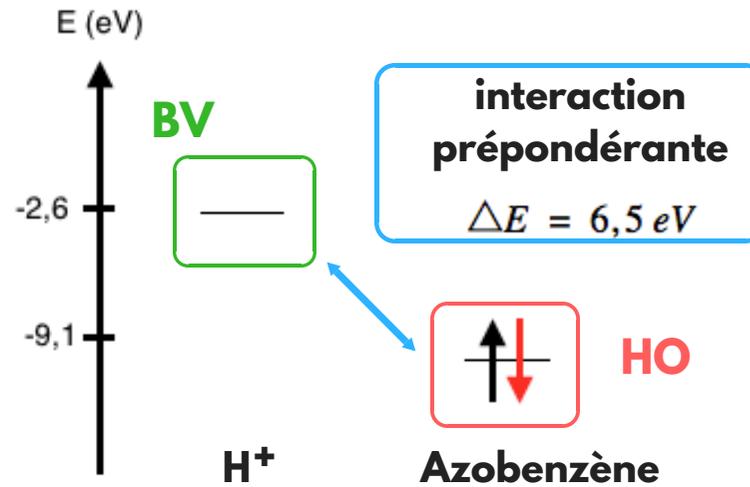
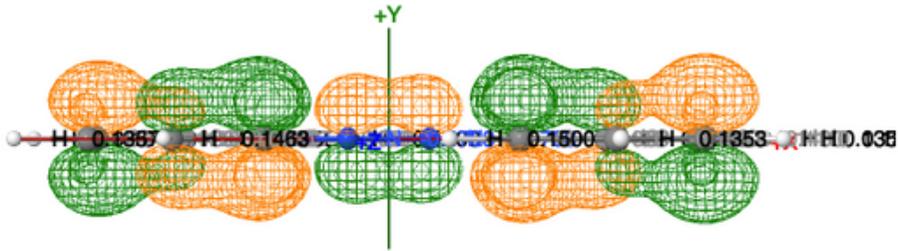
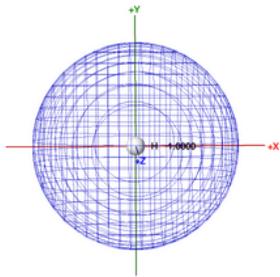
Figure 13

Réaction possible  
uniquement en milieu  
polaire protique

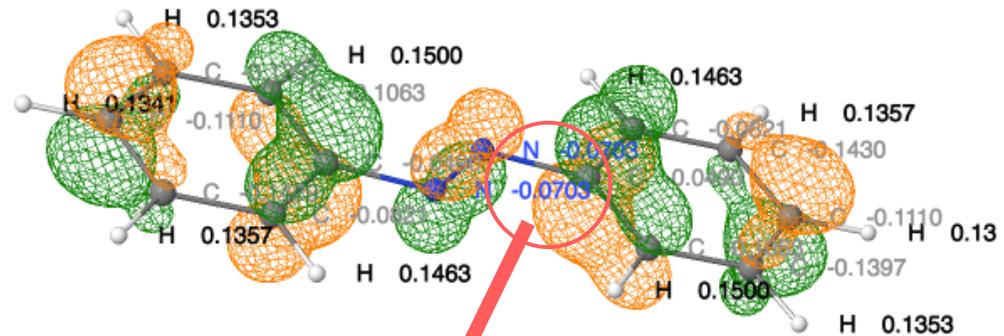
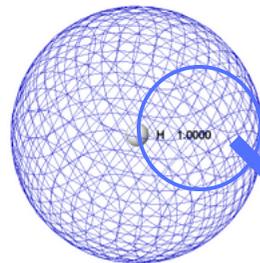


# Azobenzène

## Approche orbitale



Recouvrement non nul



1,0 eV

-0,070 eV

Charges de Mulliken

Source : Orbimol

# CONCLUSION expérimentale

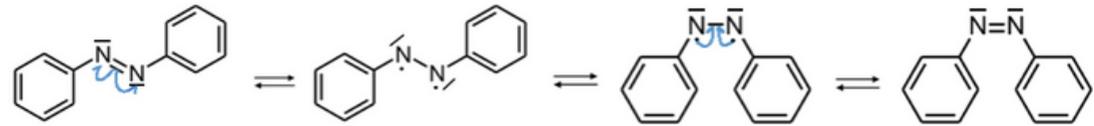
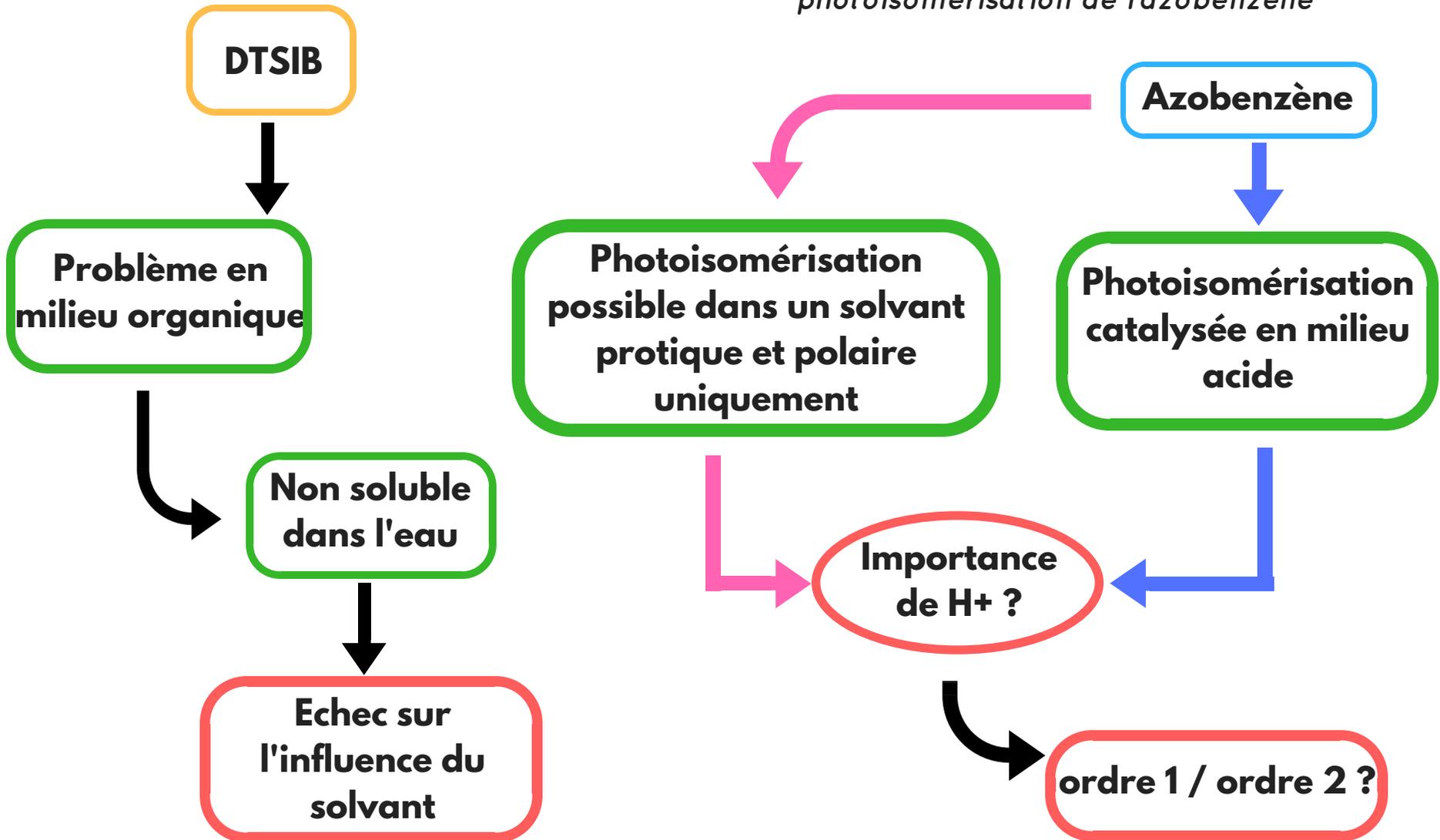


Figure 14 : conjecture de mécanisme de la photoisomérisation de l'azobenzène

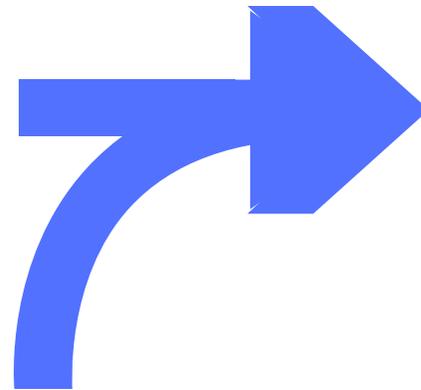


# CONCLUSION générale

**Facteurs identifiés :**

pH  
nature du solvant

**Composé  
photochrome**

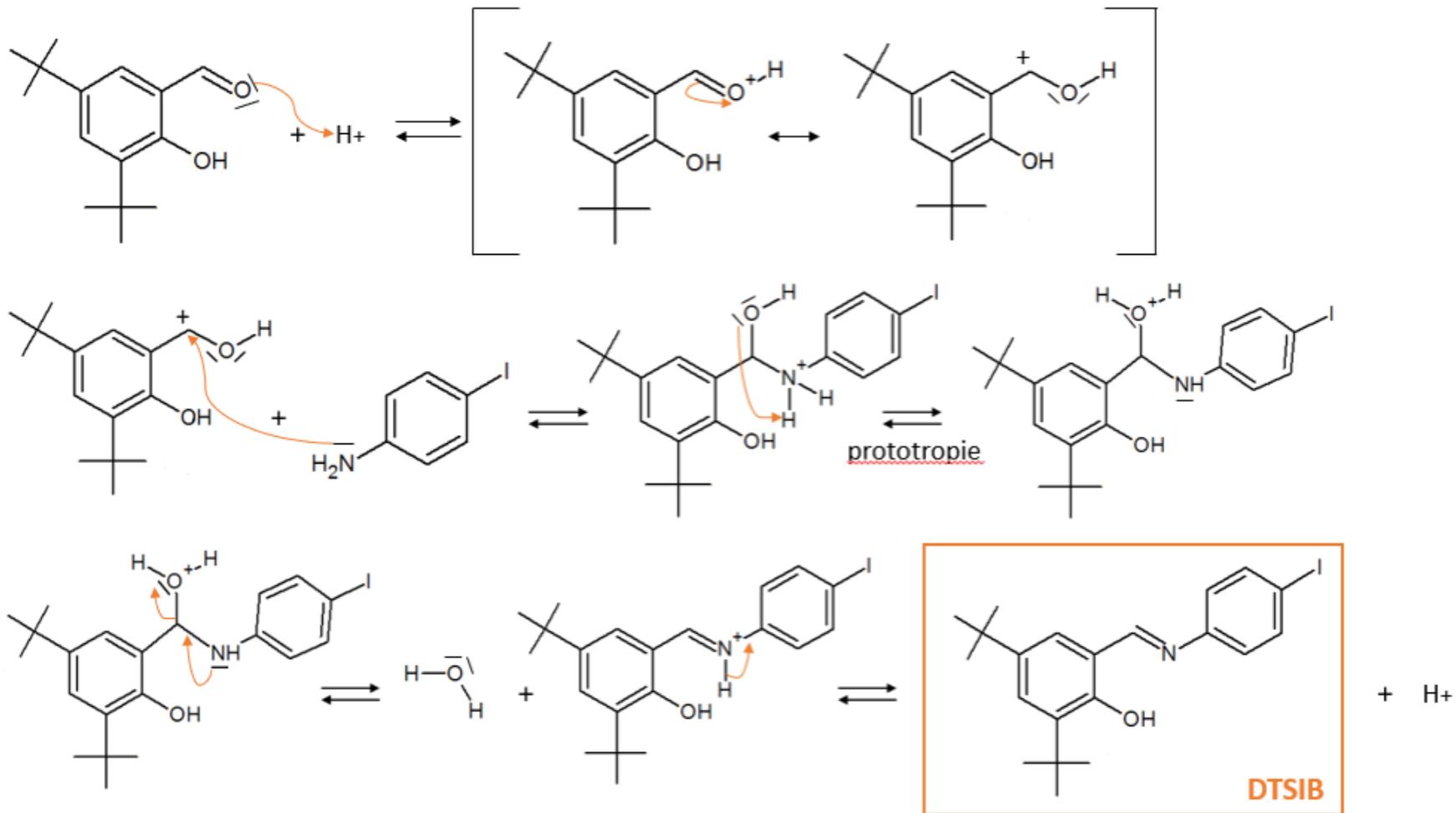


**modification  
des facteurs**

**Répondre à la demande du  
consommateur  
et proposer différentes  
fonctions d'usage**

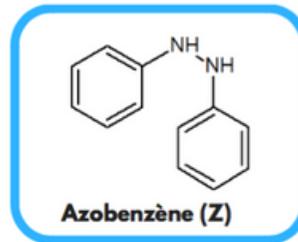
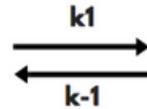
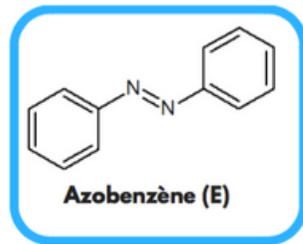
# ANNEXE 1

## Mécanisme de synthèse du DTSIB



# ANNEXE 2

## Modèle cinétique



(mol.L-1)	(E)	(Z)
t=0	C <sub>0</sub>	0
t	C <sub>0</sub> - x	x
t → +∞	C <sub>0</sub> - x <sub>eq</sub>	x <sub>eq</sub>

$$\begin{aligned} \frac{d[Z]}{dt} &= k_1[E] - k_{-1}[Z] && \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) - k_{-1}x \\ &&& \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1C_0 \end{aligned}$$

Solution homogène :  $x(t) = \lambda e^{-kt} \quad k = k_1 + k_{-1}$

Solution particulière :  $x(t) = \frac{k_1 C_0}{k}$

Solution particulière :  $x(t) = \lambda e^{-kt} + \frac{k_1 C_0}{k}$

Condition initiale :  $x(t=0) = \lambda + \frac{k_1 C_0}{k} = 0 \Rightarrow \lambda = -\frac{k_1 C_0}{k}$

D'où :  $x(t) = \frac{k_1 C_0}{k} (1 - e^{-kt})$  Or :  $x(t \rightarrow +\infty) = x_e = \frac{k_1 C_0}{k}$

Donc :  $x(t) = x_e (1 - e^{-kt})$

# ANNEXE 2

## Modèle cinétique

D'après la loi de Beer-Lambert :  $A = \varepsilon_E l (C_0 - x) + \varepsilon_Z l x$

$$\begin{aligned} A &= \varepsilon_E l C_0 + (\varepsilon_Z - \varepsilon_E) l x \\ &= A_0 + \varepsilon_{app} l x \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x = \frac{A - A_0}{l \varepsilon_{app}}$$

$$A_e = A_0 + \varepsilon_{app} l x_e$$

$$\Rightarrow x_e = \frac{A_e - A_0}{l \varepsilon_{app}}$$

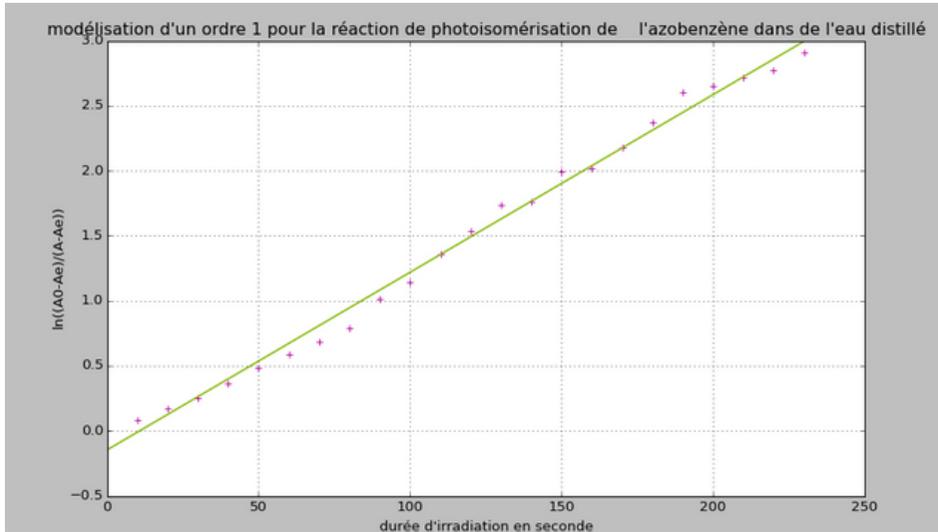
En reprenant l'expression de  $x(t)$  :  $x(t) = x_e - x_e e^{-kt}$

$$\Rightarrow e^{-kt} = \frac{x_e - x(t)}{x_e} \Leftrightarrow kt = \ln\left(\frac{x_e}{x_e - x(t)}\right)$$

$$\Rightarrow kt = \ln\left(\frac{A_e - A_0}{A - A_0}\right) = \ln\left(\frac{A_0 - A_e}{A - A_e}\right)$$

# ANNEXE 3

## Influence du pH



coefficient de corrélation = 0.995504917247  
la constante de vitesse de la réaction k vaut 0.0123069835541 s-1  
k1= 0.00906614455149 k-1= 0.00324083900257  
l'ordre 1 est validé

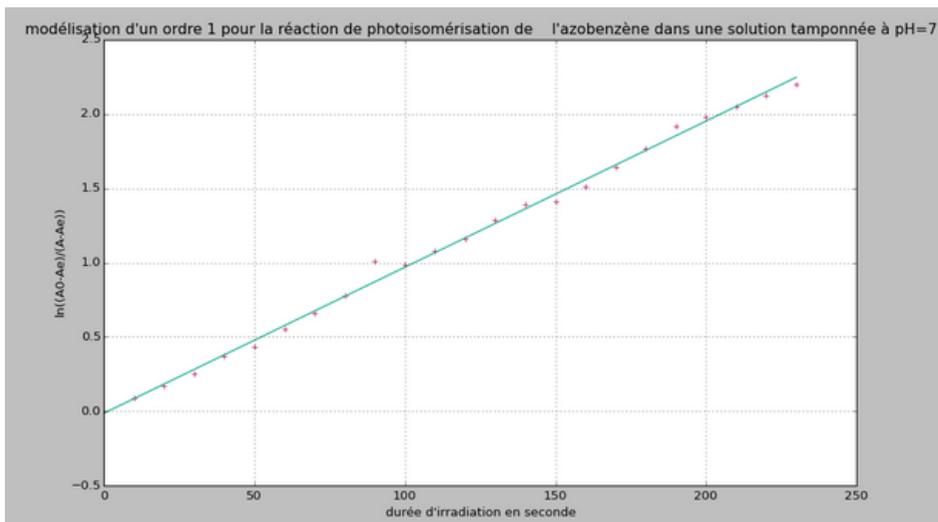


**Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans l'eau distillée (4 < pH < 5)**

$$k_1 = 9,066 \text{ E-3 s-1}$$

$$k_{-1} = 3,241 \text{ E-3 s-1}$$

$$K^\circ = 2,80$$



coefficient de corrélation = 0.998286939093  
la constante de vitesse de la réaction k vaut 0.00982424302891 s-1  
k1= 0.0080145140499 k-1= 0.00180972897901  
l'ordre 1 est validé



**Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans une solution tampon au pH 7**

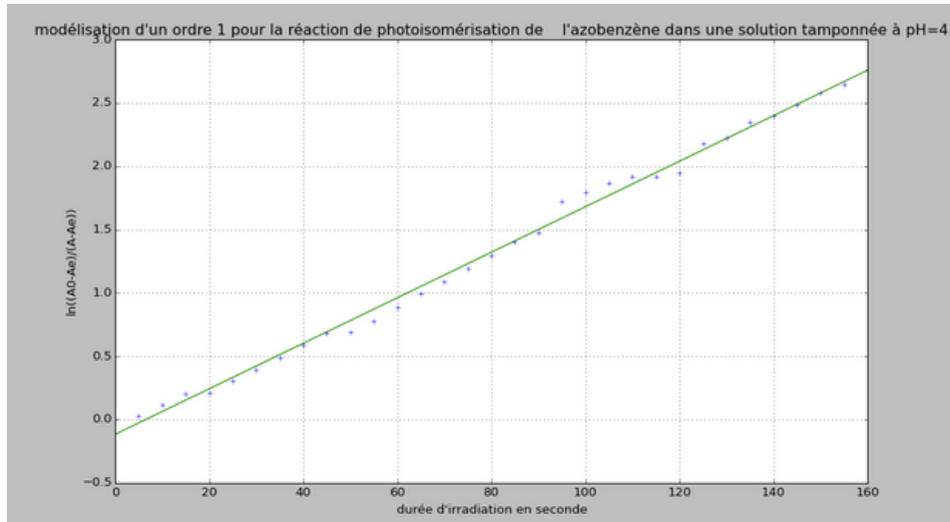
$$k_1 = 8,01 \text{ E-3 s-1}$$

$$k_{-1} = 1,181 \text{ E-3 s-1}$$

$$K^\circ = 6,78$$

# ANNEXE 3

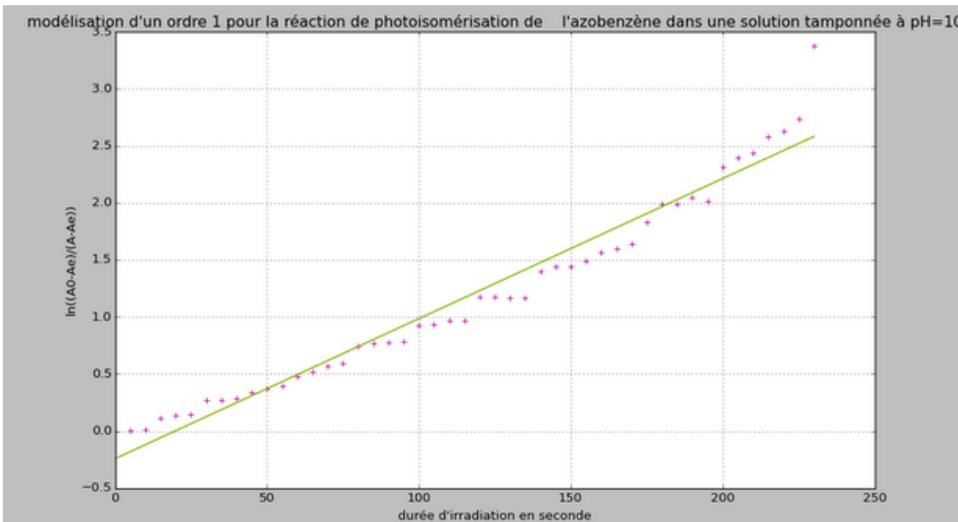
## Influence du pH



coefficient de corrélation = 0.997672405201  
la constante de vitesse de la réaction k vaut 0.0179718979029 s<sup>-1</sup>  
k1= 0.0120600893822 k-1= 0.00591180852069  
l'ordre 1 est validé



**Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans une solution tampon au pH 4**



coefficient de corrélation = 0.979299006321  
la constante de vitesse de la réaction k vaut 0.0122826641685 s<sup>-1</sup>  
k1= 0.00763673918749 k-1= 0.00464592498098  
l'ordre 1 n'est pas satisfaisant



**Modélisation d'un ordre 1 de la réaction de photoisomérisation dans une solution tampon au pH 10**

**k1= 7,637 E-3 s<sup>-1</sup>      K° = 1,71**  
**k-1= 4,646 E-3 s<sup>-1</sup>**

# ANNEXE 4 Insertion du DTSIB dans différents milieux sous différentes formes

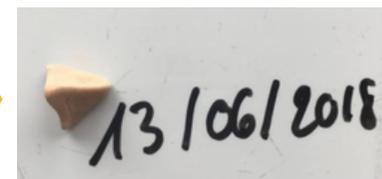
Insertion du DTSIB sous forme de poudre dans une pâte à modeler ludique pour enfant



irradiation à 365 nm



Insertion du DTSIB sous forme de poudre dans de la peinture



Insertion du DTSIB sous forme brute dans l'acétone puis dépôt d'une couche mince sur un cuve à UV



# ANNEXE 4

## Réalisation d'une bougie photochromique

