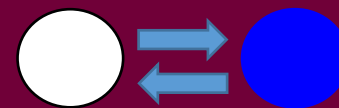


Photochromisme



De la recherche à l'enseignement

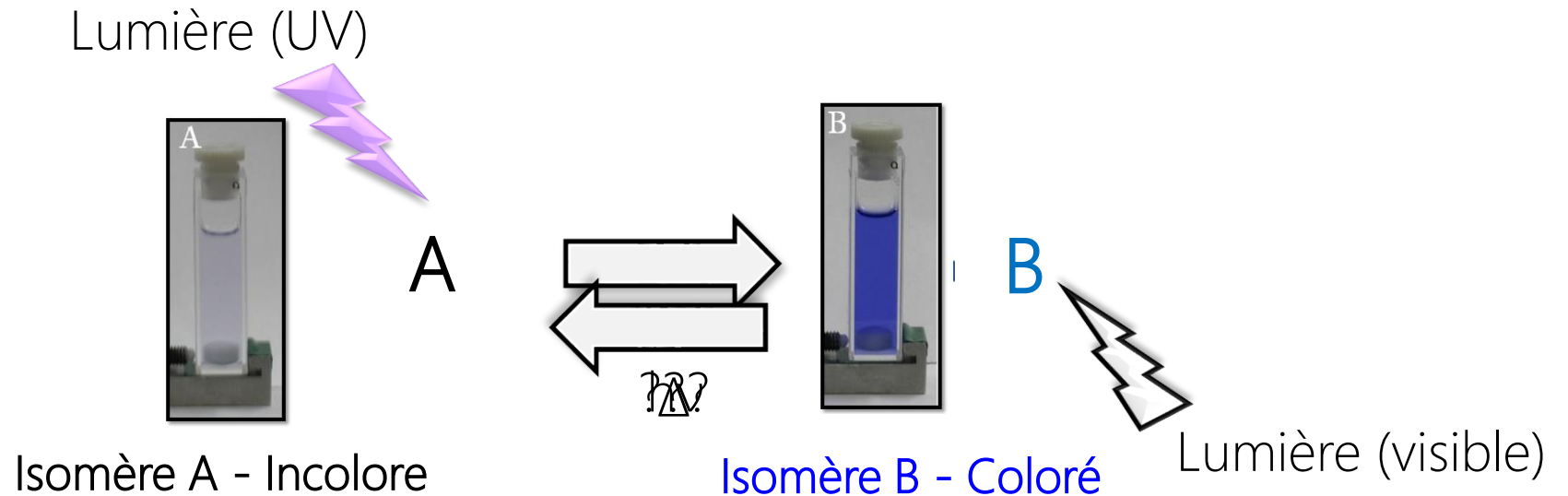


Couleur et enseignement
30 juin 2021

Jonathan Piard

Photochromisme - Définition

Photochromisme : transformation photo-induite renversible entre 2 isomères d'une espèce dont les spectres d'absorption sont différents



Renversible :

Le système peut revenir à son isomère de départ (A)



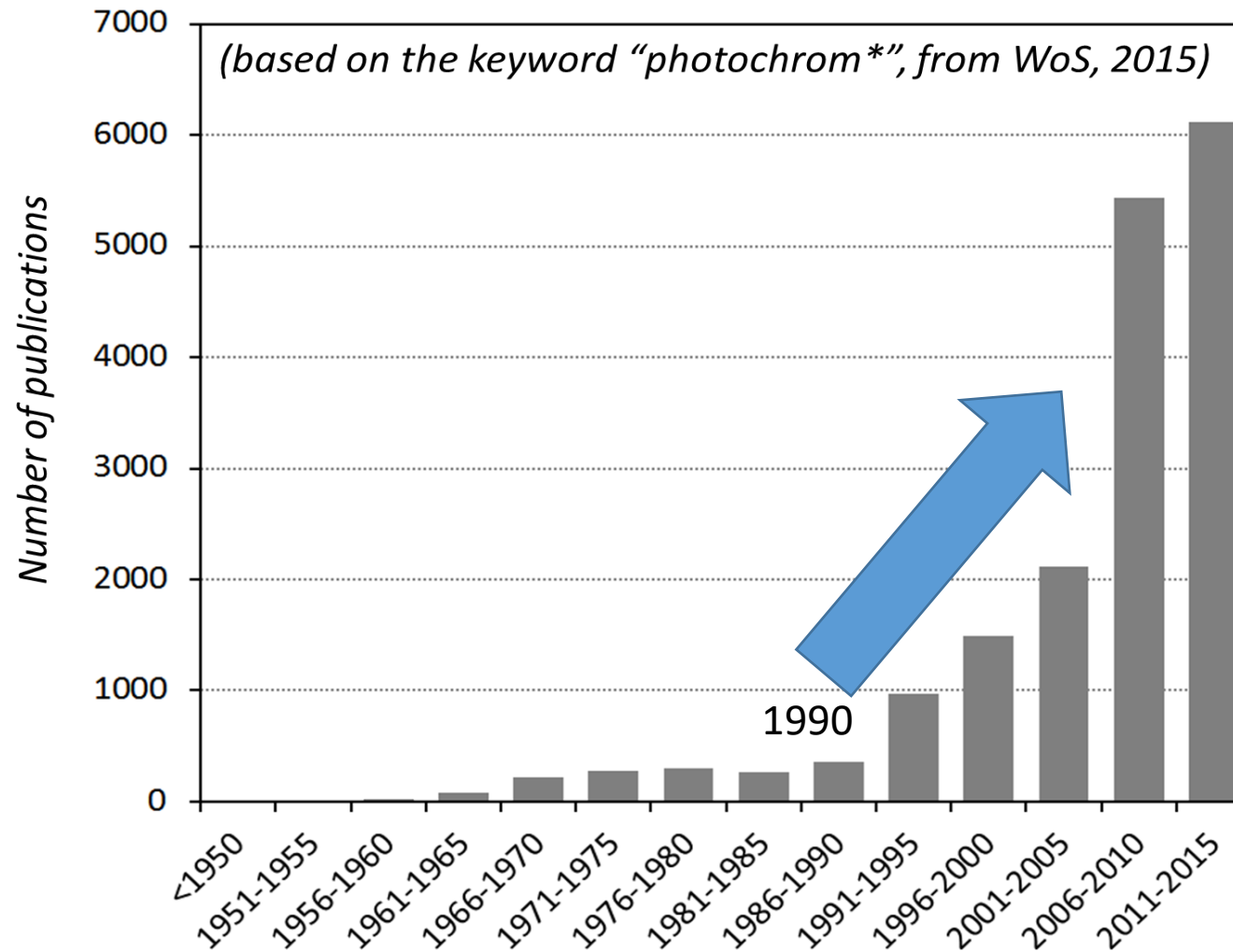
Réaction retour

Δ : thermique (type-T)

$h\nu$: lumière (type-P)

À l'état solide ; Dans un polymère; En **solution**

Photochromisme en recherche



Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications, [Introduction: Organic Photochromic Molecules \(Pages: 1-45\)](#)

K. Nakatani, J. Piard, P. Yu and R. Métivier

Type T

Photochromism

■ Since the creation of the Essilor PPG joint venture in 1991, Transitions® photochromic plastic lenses have reached their fourth generation, which provides further improvement in light transmission in the two clear and dark states of the lens.



Lentes Crizal. Totalmente transparentes.

As Lentes Crizal são lentes que não cobrem o olho, mas permitem que você veja tudo o que está à sua frente, com uma nitidez e uma amplitude de visão que não são alcançadas por outras lentes. Sua característica de proteção contra os raios UVB e UVA, além de ser resistente a arranhões e muito mais duráveis. O tratamento à base de Crizal, que facilita a visão e a proteção dos olhos, com Crizal, você vê com mais nitidez e clareza. Use Lentes Crizal, sempre certamente e sempre com mais nitidez.



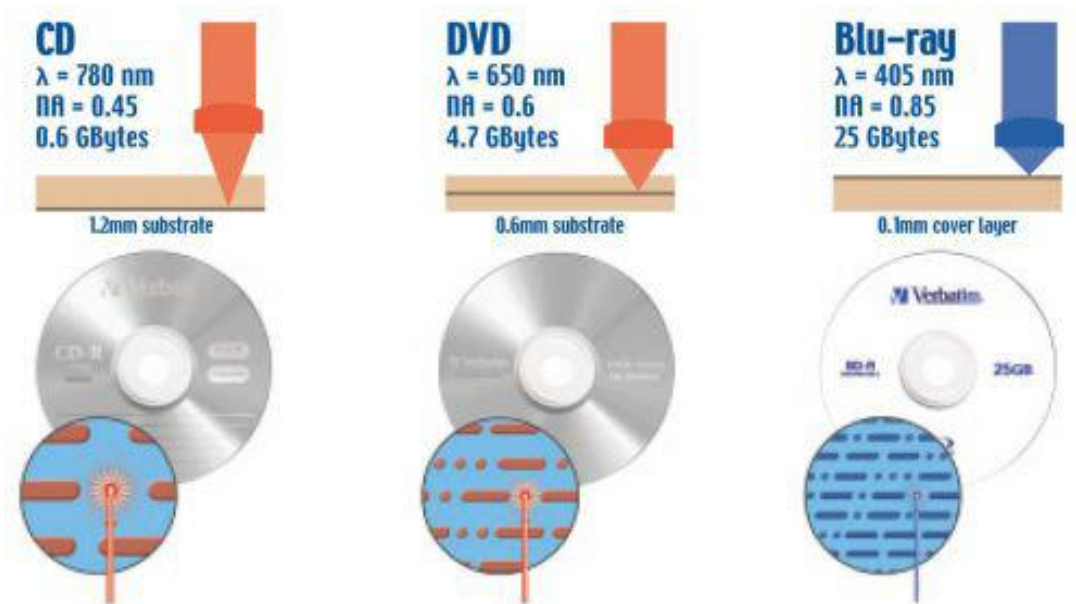
Crizal

Advertising campaign for Crizal® in Brazil



Essilor Transitions®
Les verres clairs à l'intérieur, teintés à l'extérieur
Transitions®
ESSILOR

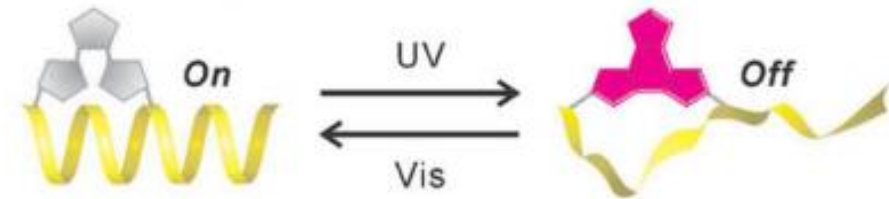
Type P



Bits 0-1
Formes A et B

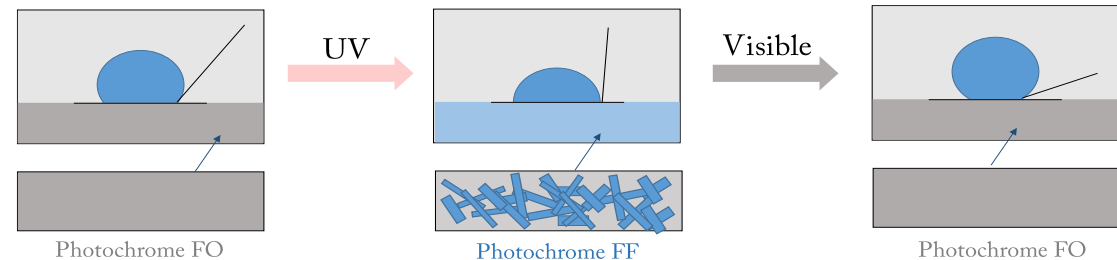
Photochromisme en recherche

Modification de l'ADN



Kazuhisa F. et al. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 9834 – 9840

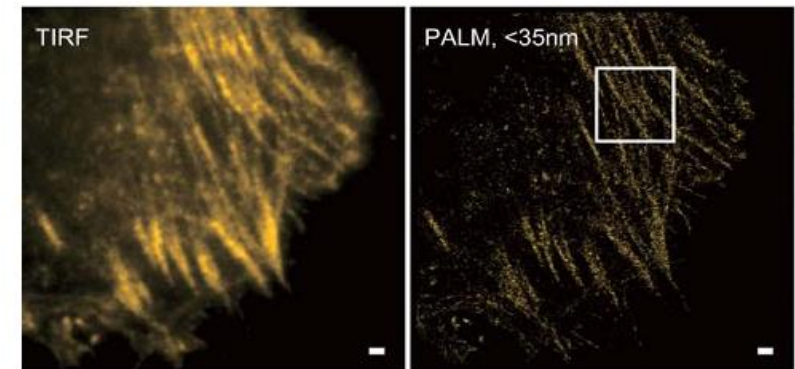
Textiles intelligents



Libération d'espèces actives

Microscopie de super-résolution

...



Mizuno, H et al. *Photochemical & Photobiological Sciences.* 2010, vol. 9, 2, p. 239-48

Photochromisme en enseignement



Supérieur

CRITÈRES



Secondaire

Commercial



Peu cher



Non toxique ou dangereux



Attractif

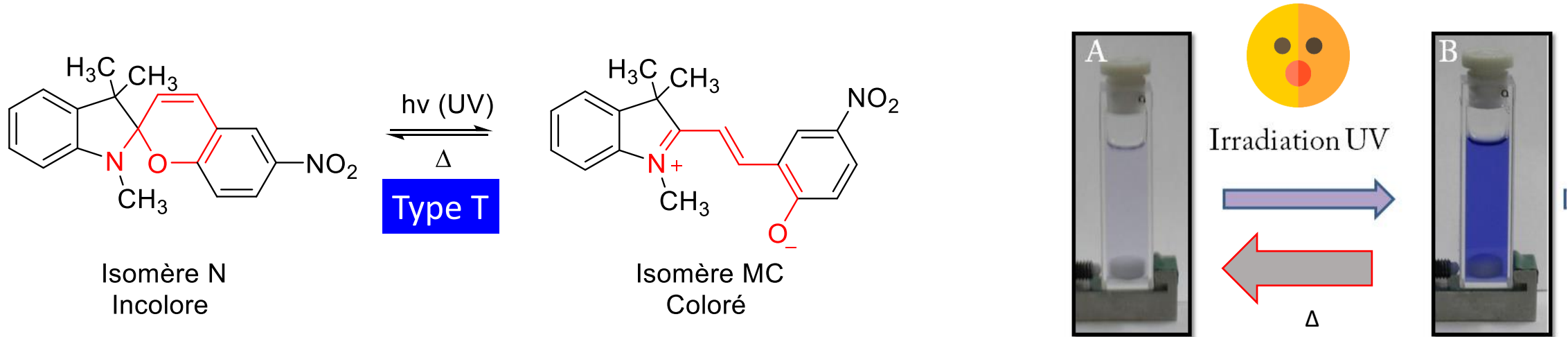


Rapide



Photochromisme en enseignement

Meilleur candidat- 6-NO₂-BIPS



Prix : Aldrich (1g - 205 euros) ; **TCl (1 g - 71 euros)**

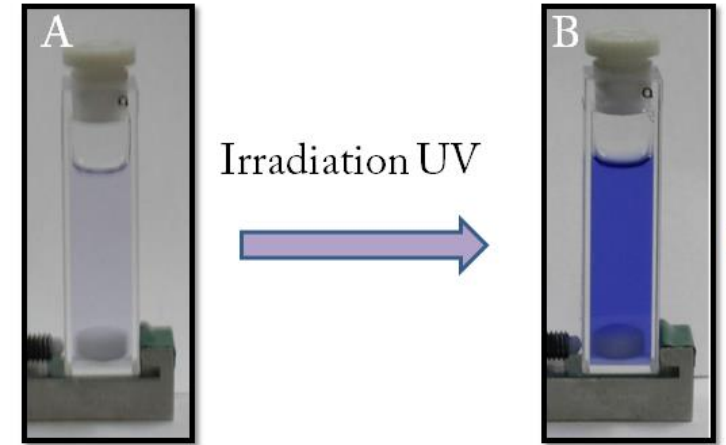
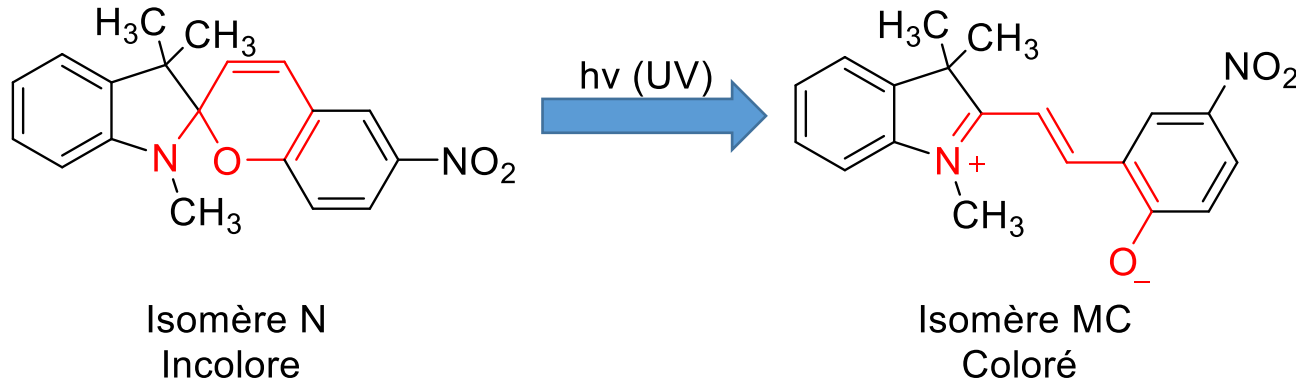


Bien documenté (plusieurs publications)

Peu dangereux

(Irritant pour les yeux et la peau de catégorie 2
toxicité spécifique pour certains organes cibles de catégorie 3)

Photochromisme en enseignement

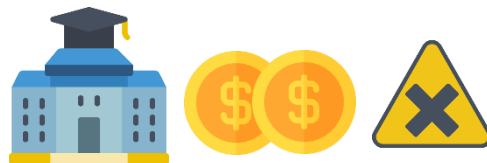


1^{ère} étape - Irradiation



Lame UV CCM- 365 nm

Prix : environ 100 €



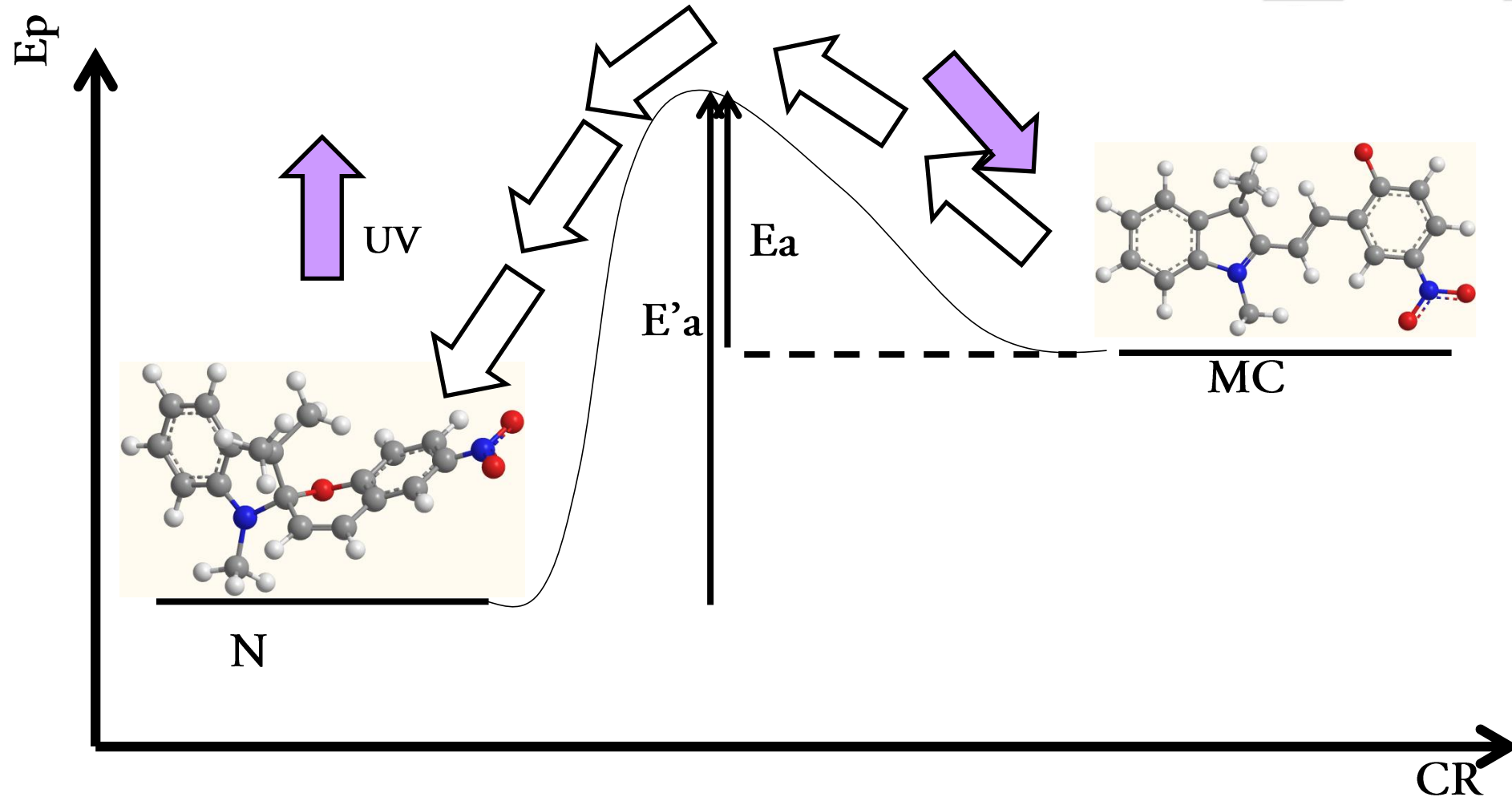
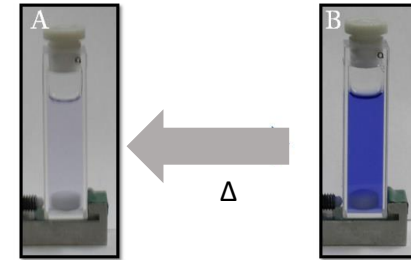
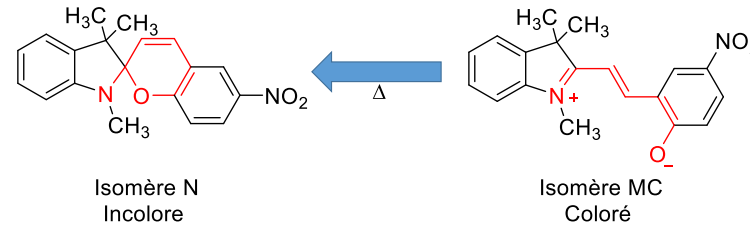
*Lampe UV de poche - LED
(365 nm et 405 nm)*

Prix : de 2 € (405 nm) à 50 € (365 nm)



Photochromisme en enseignement

2^{ème} étape
Retour thermique



Photochromisme en enseignement

Solvant

6-NO₂-BIPS

INSOLUBLE
DANS L'EAU



Toluène

72 €/L

1-2 min



AcOEt

50 €/L

3-4 min



Acétone

44 €/L

8-10 min



Pas de dégradation



Faible impact
environnemental
Selon Pfitzer

THF

70 €/L

10-15 min



DMSO

55 €/L

20-30 min



ACN

92 €/L

40 min



Ethanol

40 €/L

> 2h



Photochromisme en enseignement



Facteurs cinétiques (concentration, température, solvant)

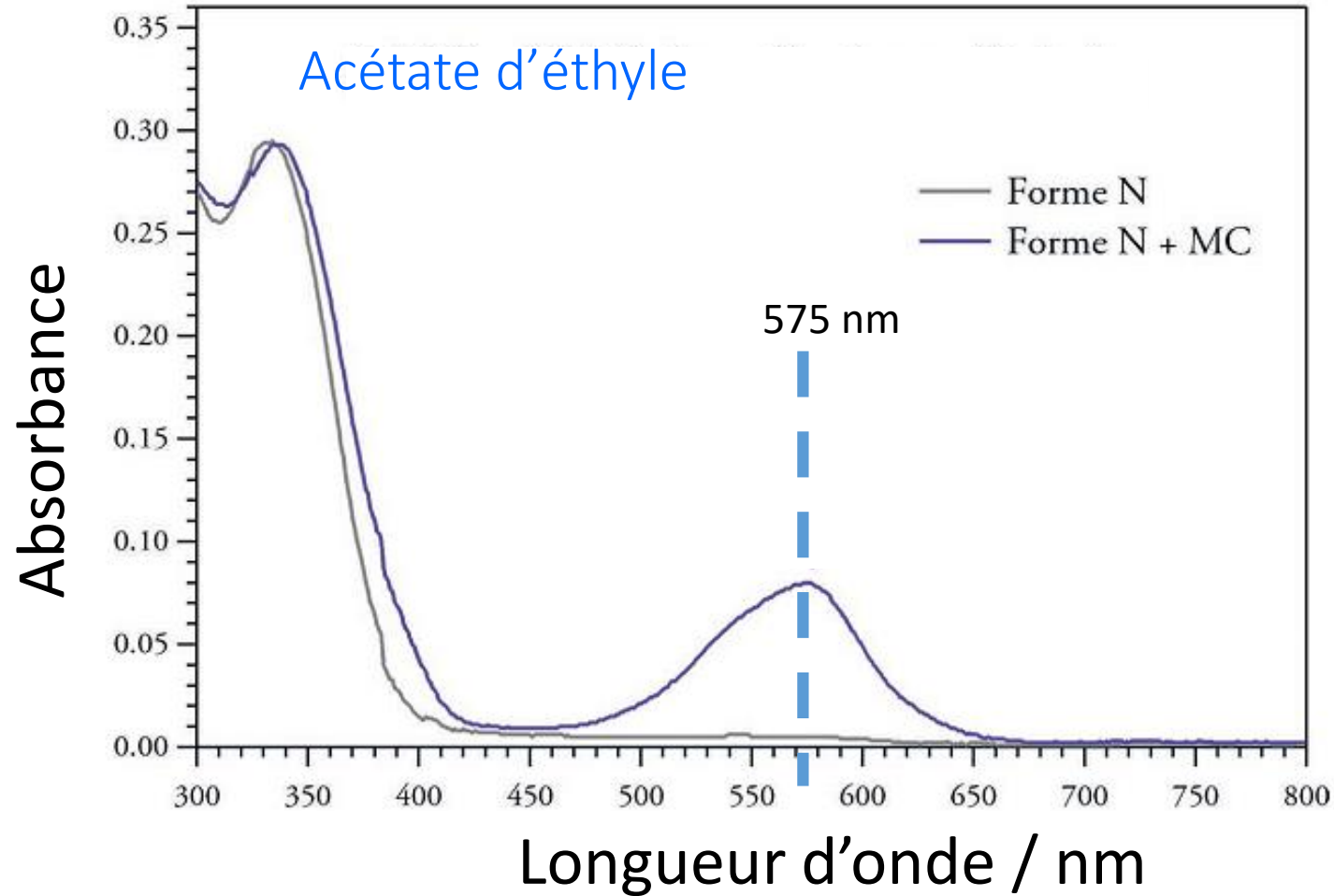
Acétate
d'éthyle

Acétone

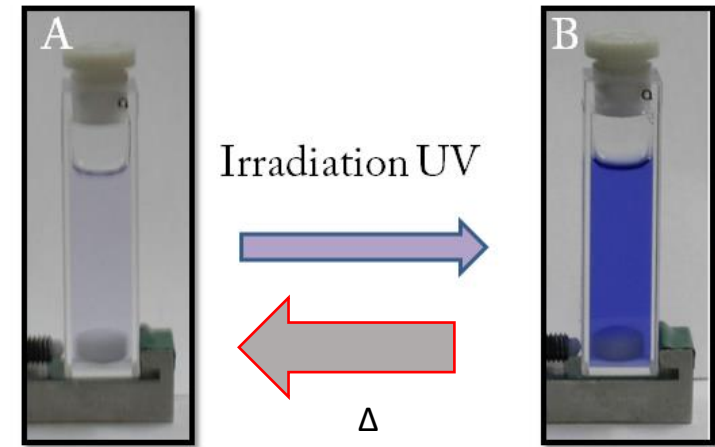
25°C



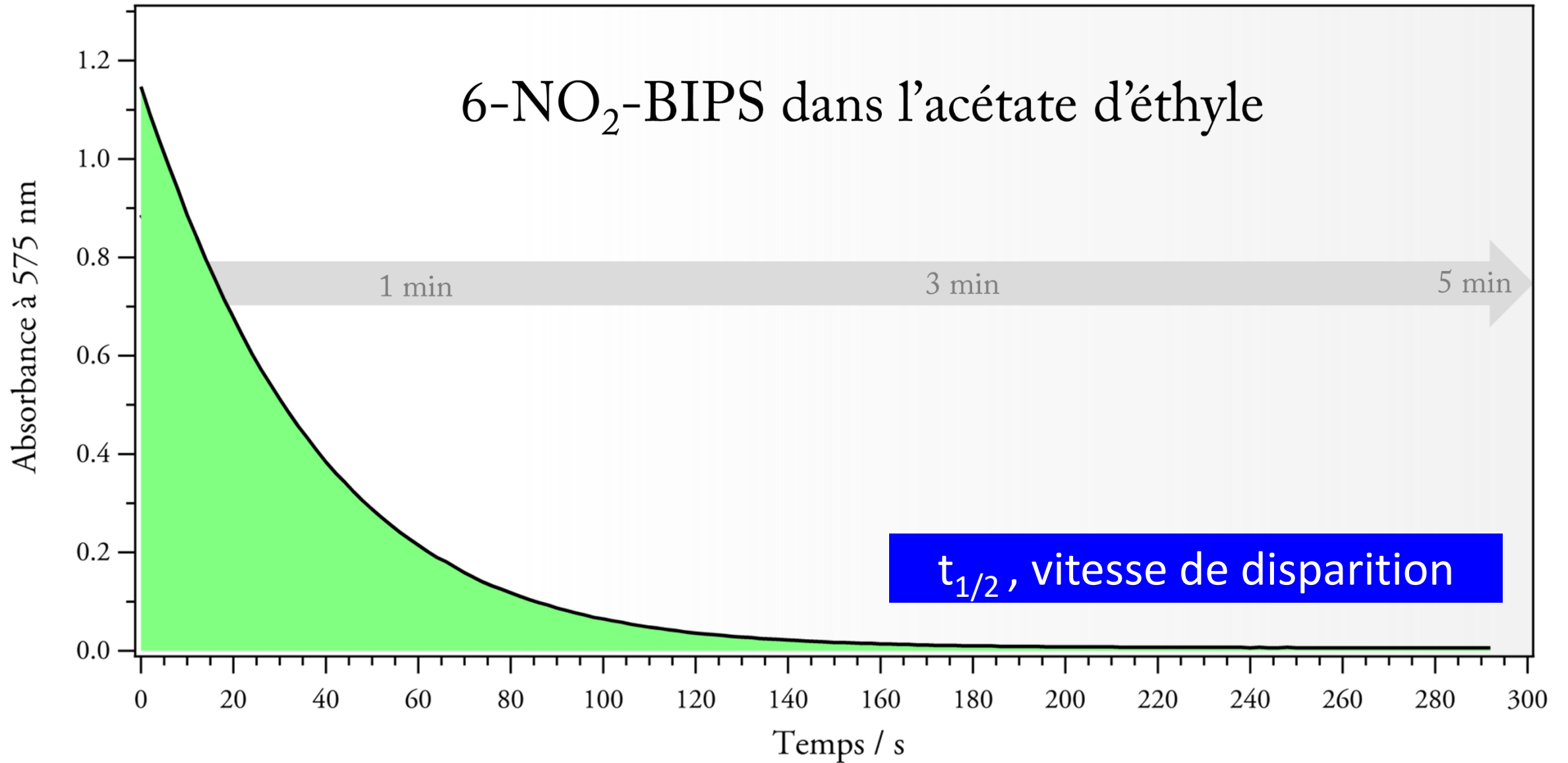
Photochromisme en enseignement



Spectrophotométrie



Photochromisme en enseignement

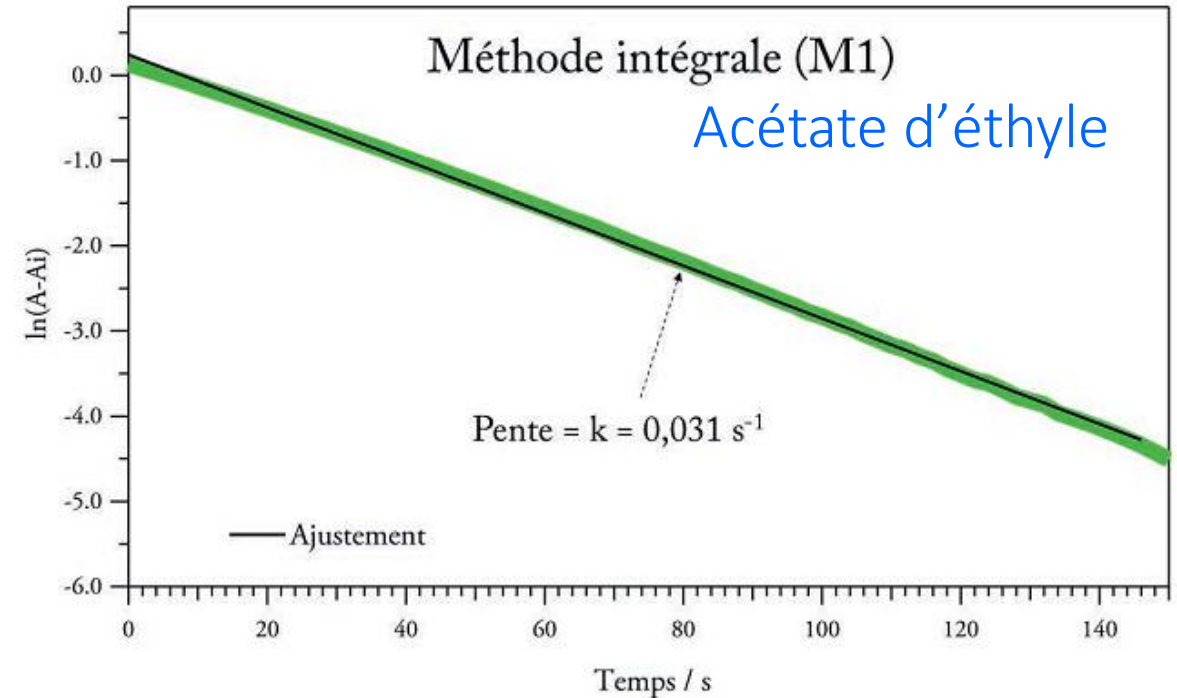
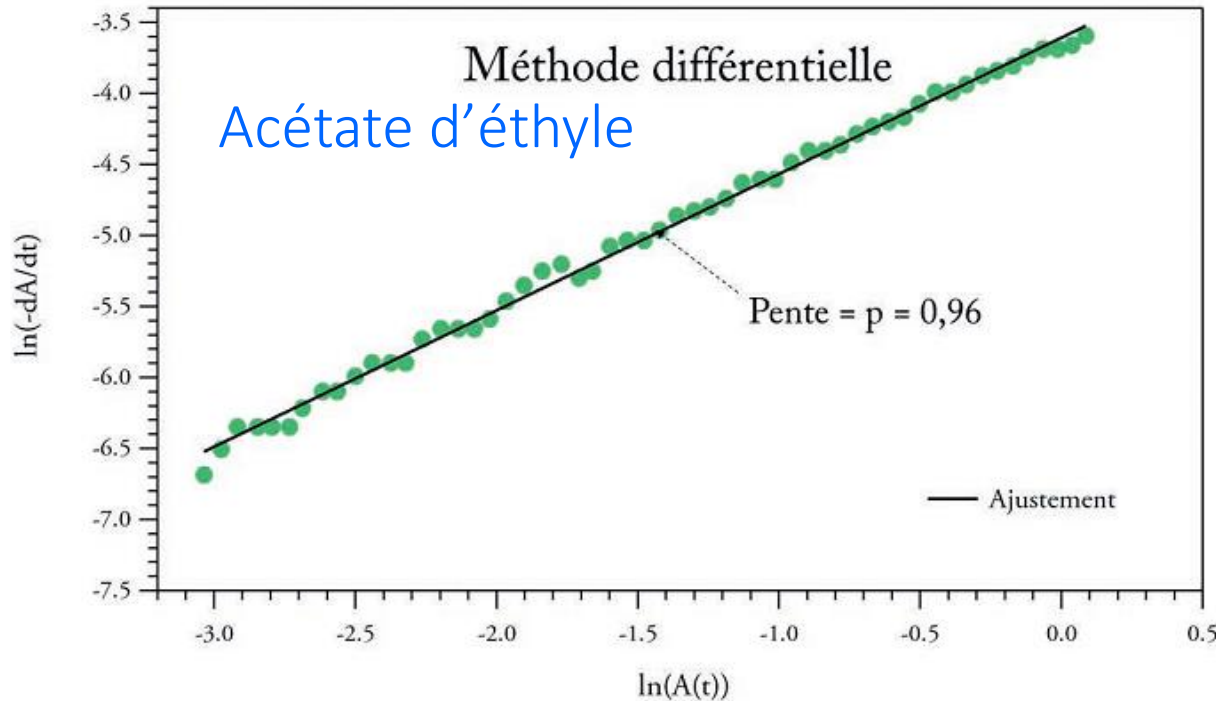


Photochromisme en enseignement

Retour thermique – Détermination de l'ordre



Ordre 1 – k



$$v = -\frac{d[\text{MC}]}{dt} = k[\text{MC}]^p$$

$$v = -\frac{d[\text{MC}]}{dt} = k[\text{MC}] \quad A(t) = (A_0 - A_i)e^{-kt} + A_i$$

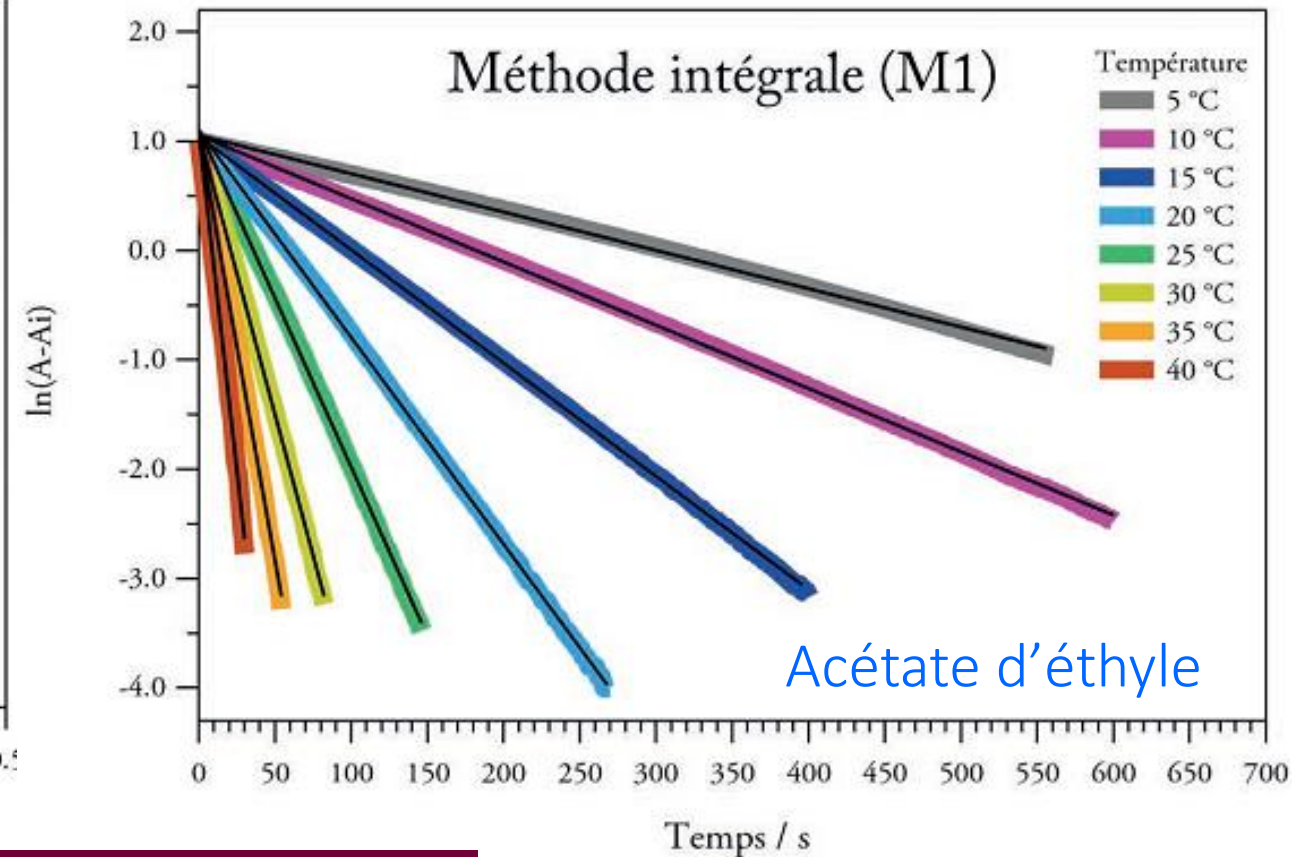
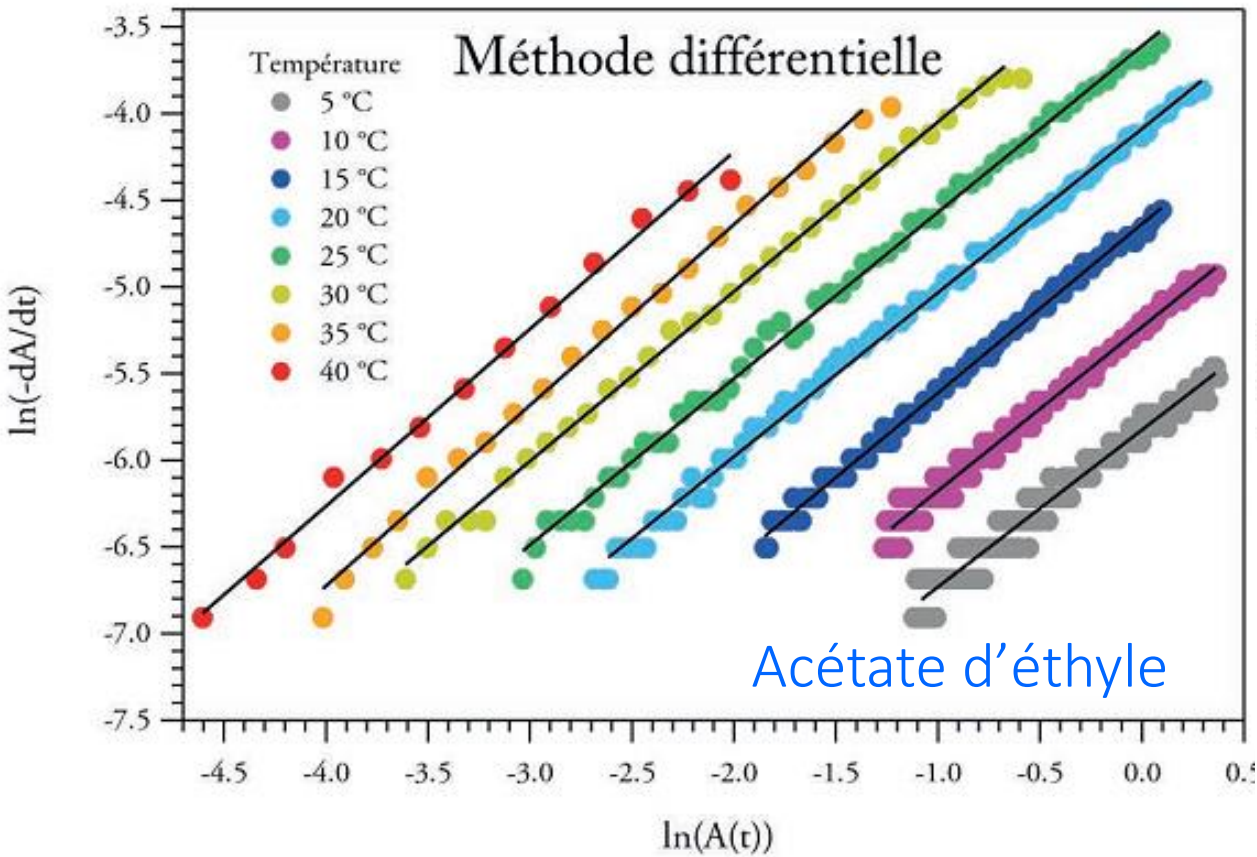
k constante de vitesse

A_0 absorbance de MC à $t = 0$ (juste après l'irradiation)

A_i , absorbance de MC pour $t = \infty$

Photochromisme en enseignement

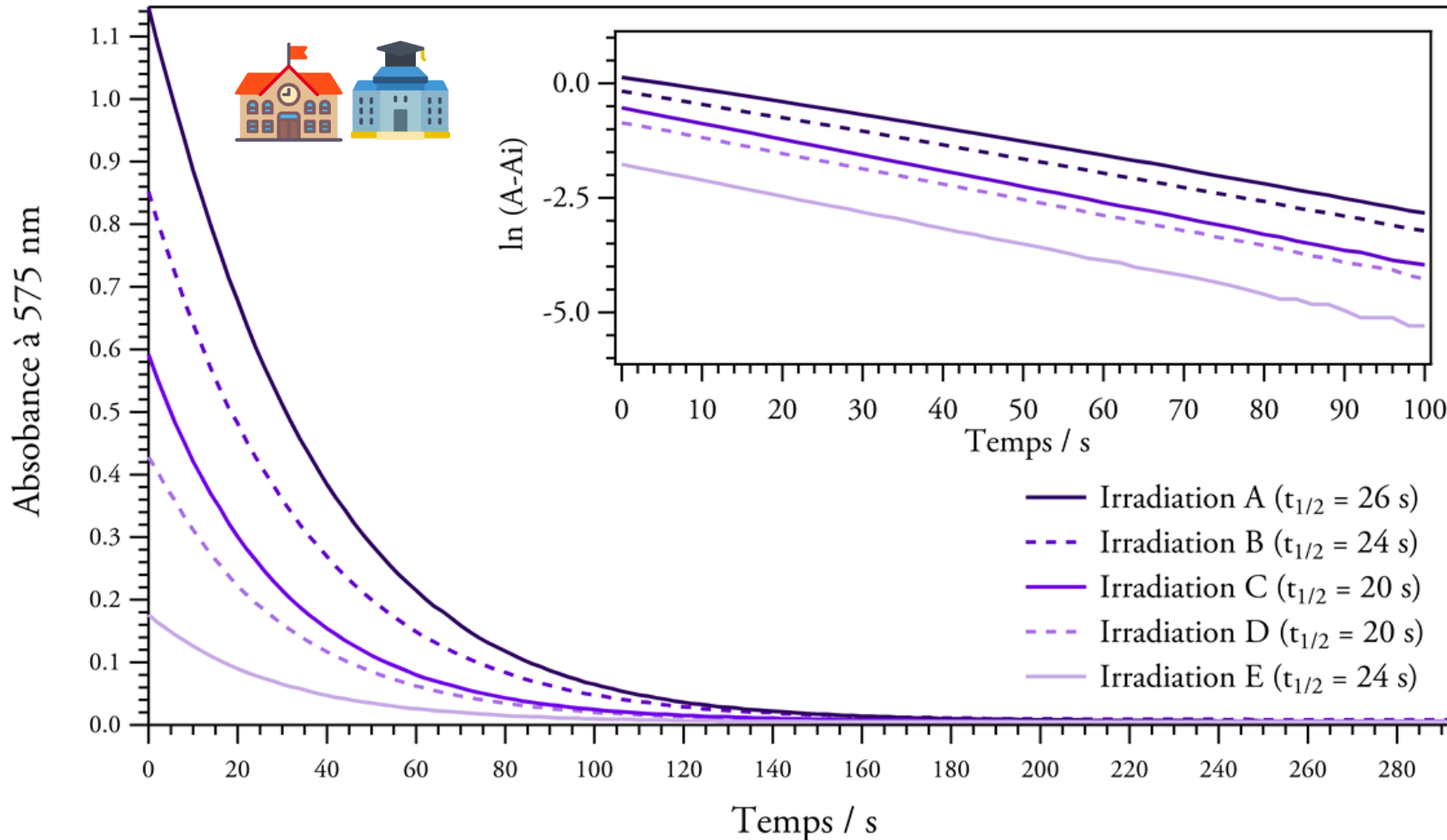
Retour thermique – Détermination de l'ordre - Influence de T



$$E_a = 74,5 \pm 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Photochromisme en enseignement

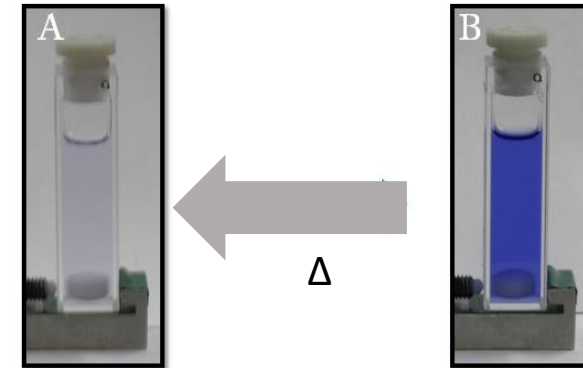
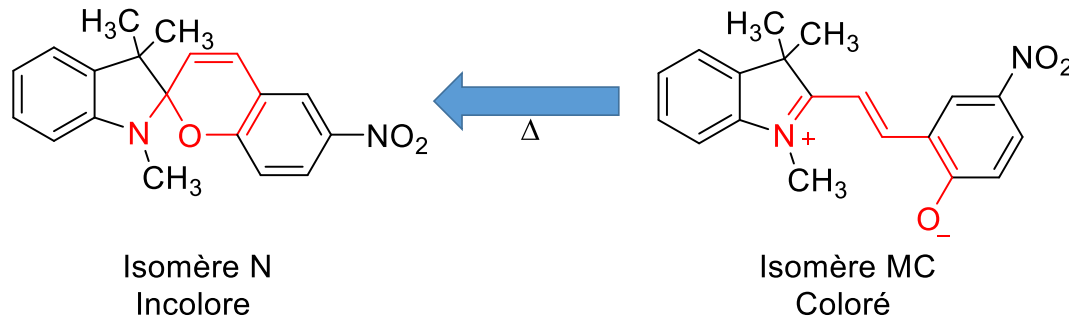
Retour thermique – Détermination de l'ordre - Influence de C_0



+ méthode des
vitesses
initiales

Photochromisme en enseignement

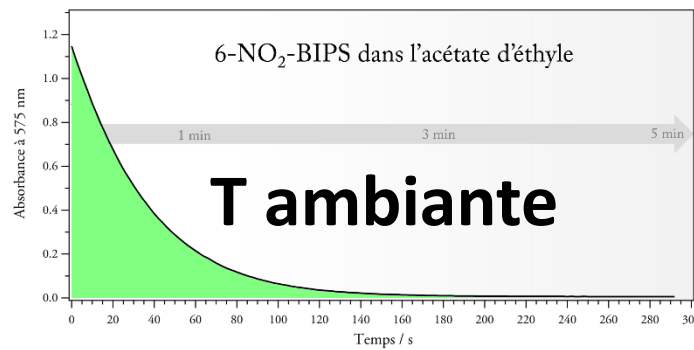
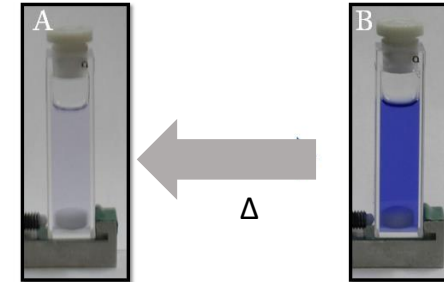
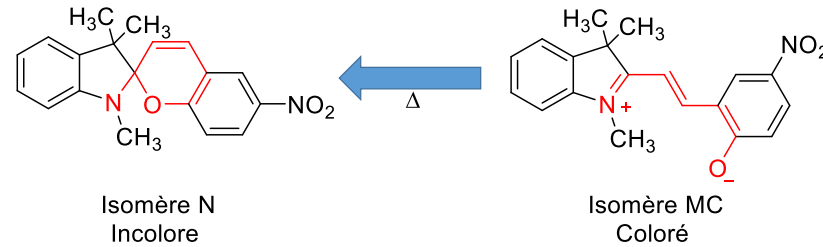
Suivi cinétique du retour thermique – Ordre 1



Facteurs cinétiques (concentration, température), $t_{1/2}$, ordre 1, vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit

Photochromisme en enseignement

Suivi cinétique du retour thermique – Ordre 1 – Acte élémentaire



Détermination de l'ordre
(méthode différentielle,
intégrale et Guggenheim)

Détermination de k

Détermination de $t_{1/2}$



Influence de T

Détermination de E_a

Théorie du complexe
activé (mécanisme)

Influence de C

Dépendance de $t_{1/2}$

Ordre initial

Photochromisme en enseignement

Produits et matériel :

**6-NO₂-BIPS, AcOEt et acétone, lampe poche UV, spectrophotomètre ,
verrerie classique**



5-10 mg / Expérience (100 et 200 expériences)

Nombre de fois quasi- illimité (type T) – Pas de (photo)-dégradation

CINÉTIQUE TOUT EN UN

Étudiant.e.s

Ilyes Batatia

Noémie Demurget

Mathis Hitier

Nolwenn Mahieu

Lucas Mele

Julie Sowa

Collègues

Clément Guibert

Keitaro Nakatani

Rémi Métivier

Département de chimie

**MERCI POUR
VOTRE
ATTENTION**

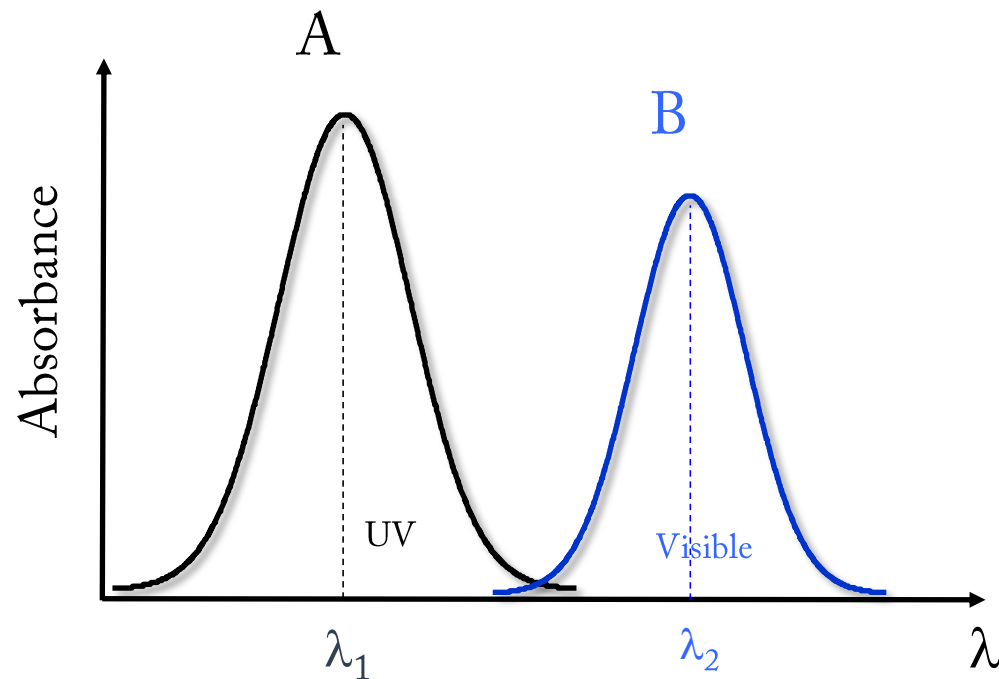


<https://vu.fr/SCFPhotochromisme>

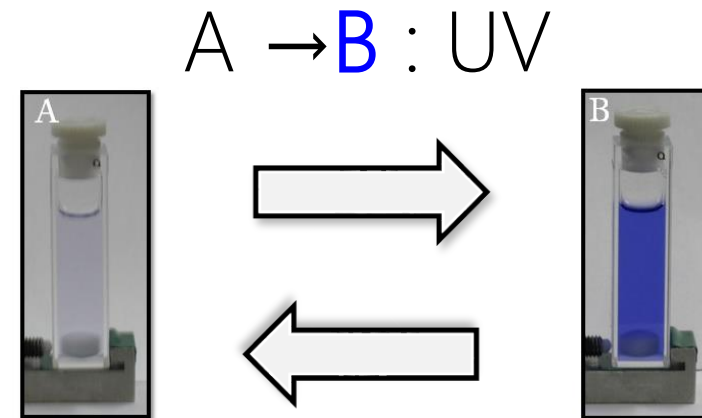
Photochromisme - Condition

Condition

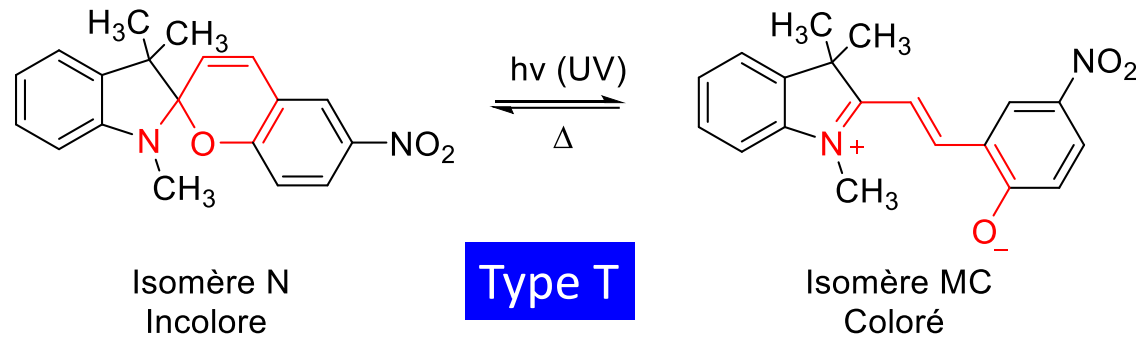
Molécule (isomère) absorbe à la longueur d'onde d'irradiation



Absorption



Photochromisme – Autres travaux



Licence / CPGE / BTS

Cinétique
Complexe activité
 $\Delta_r G^\ddagger$, $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$

Thermodynamique
(Q, K° , Affinité chimique, $\Delta_r G^\circ$,
 $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$)

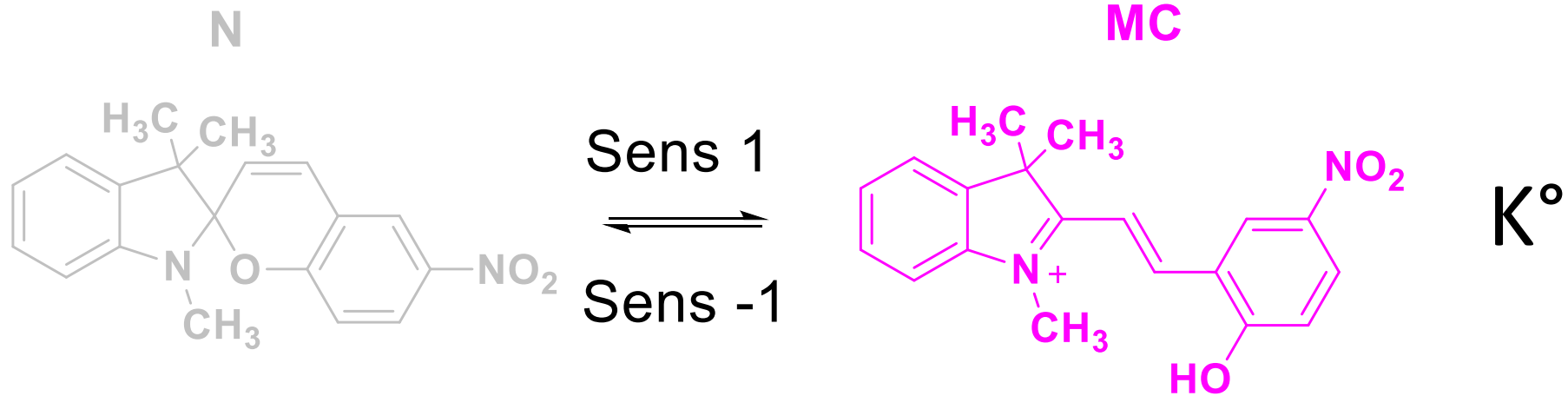


Master / TIPE / BTS

Suivi cinétique
par fluorimétrie
k, ordre

J.Piard; J.Sowa; Étude cinétique d'un composé photochrome par spectrofluorimétrie, *Bulletin de l'union des physiciens* **2020**, 114 (N°1024), 501-517

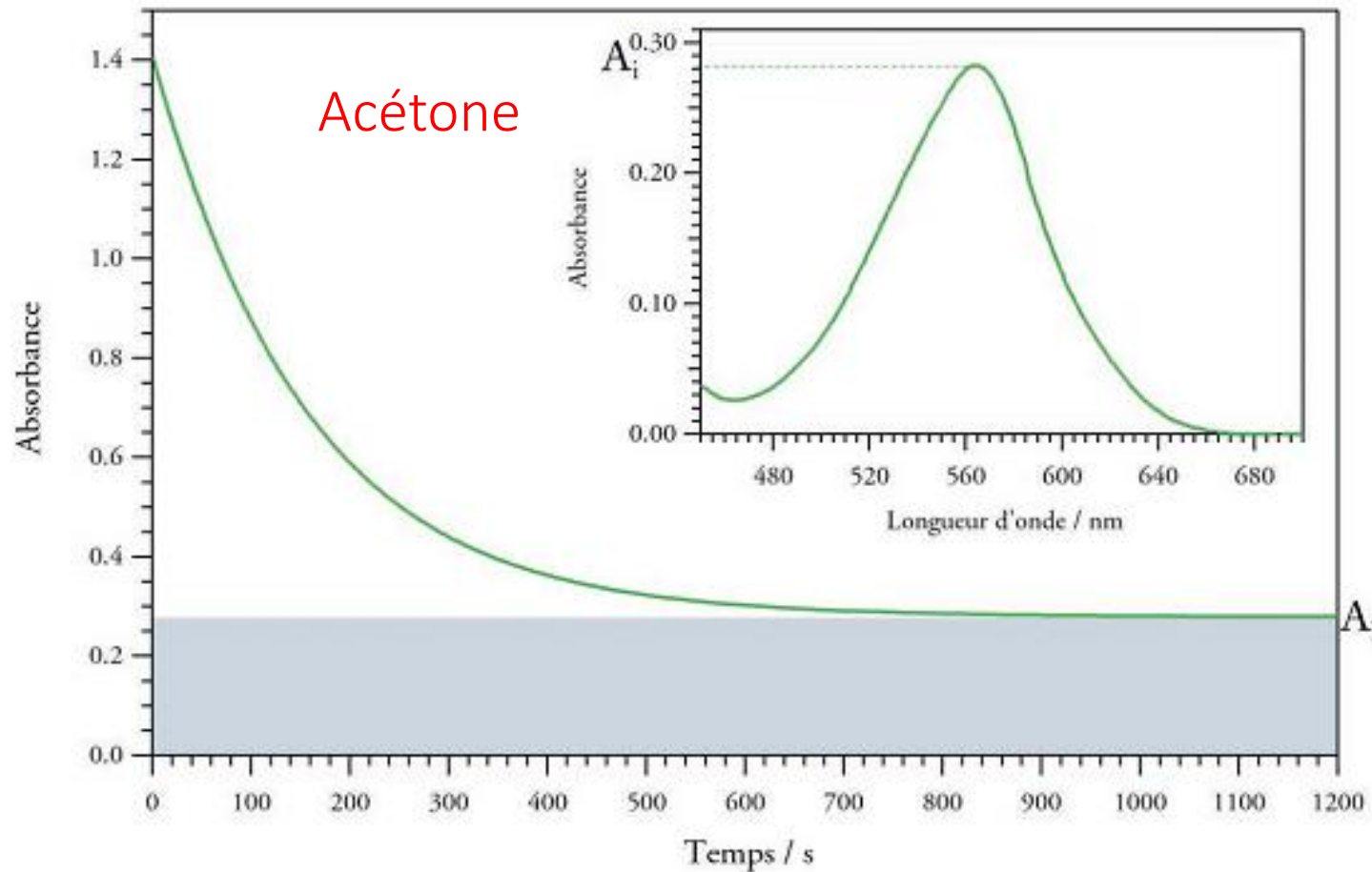
Photochromisme en enseignement



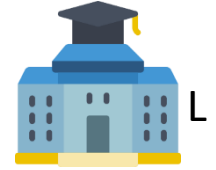
$$K^\circ = \frac{[MC]_{eq}}{[N]_{eq}} = \frac{A(\lambda_{\max} (MC))}{\varepsilon (\lambda_{\max} (MC)) l [N]_0 - A(\lambda_{\max} (MC))}$$

Beer – Lambert (MC)
 $[N]_0 = [N] + [MC]$

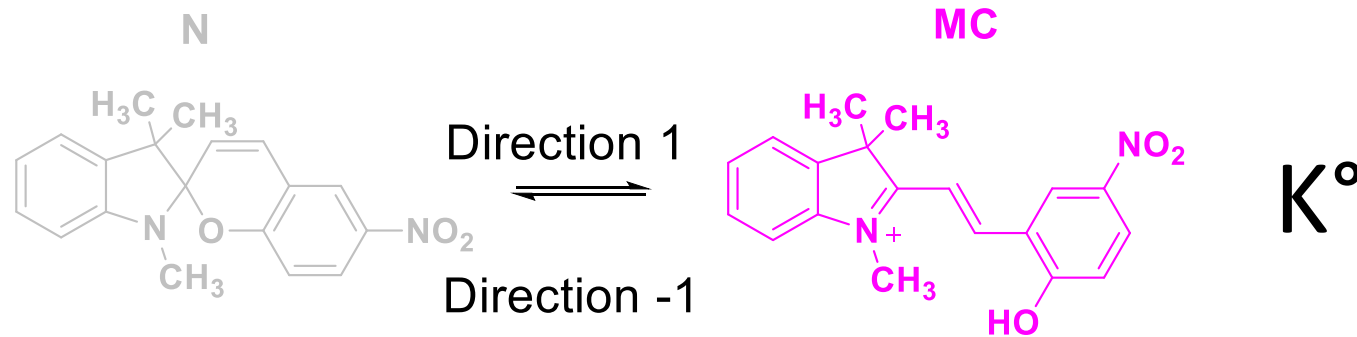
6-NO₂-BIPS Thermodynamique



$$K^{\circ} = \frac{[MC]_{eq}}{[N]_{eq}}$$
$$= \frac{A_i(\lambda_{\max}(MC))}{\varepsilon(\lambda_{\max}(MC))I[N]_0 - A_i(\lambda_{\max}(MC))}$$



6-NO₂-BIPS Thermodynamique



Après irradiation

$$Q = \frac{[MC]}{[N]} > K^\circ$$

Critère d'évolution



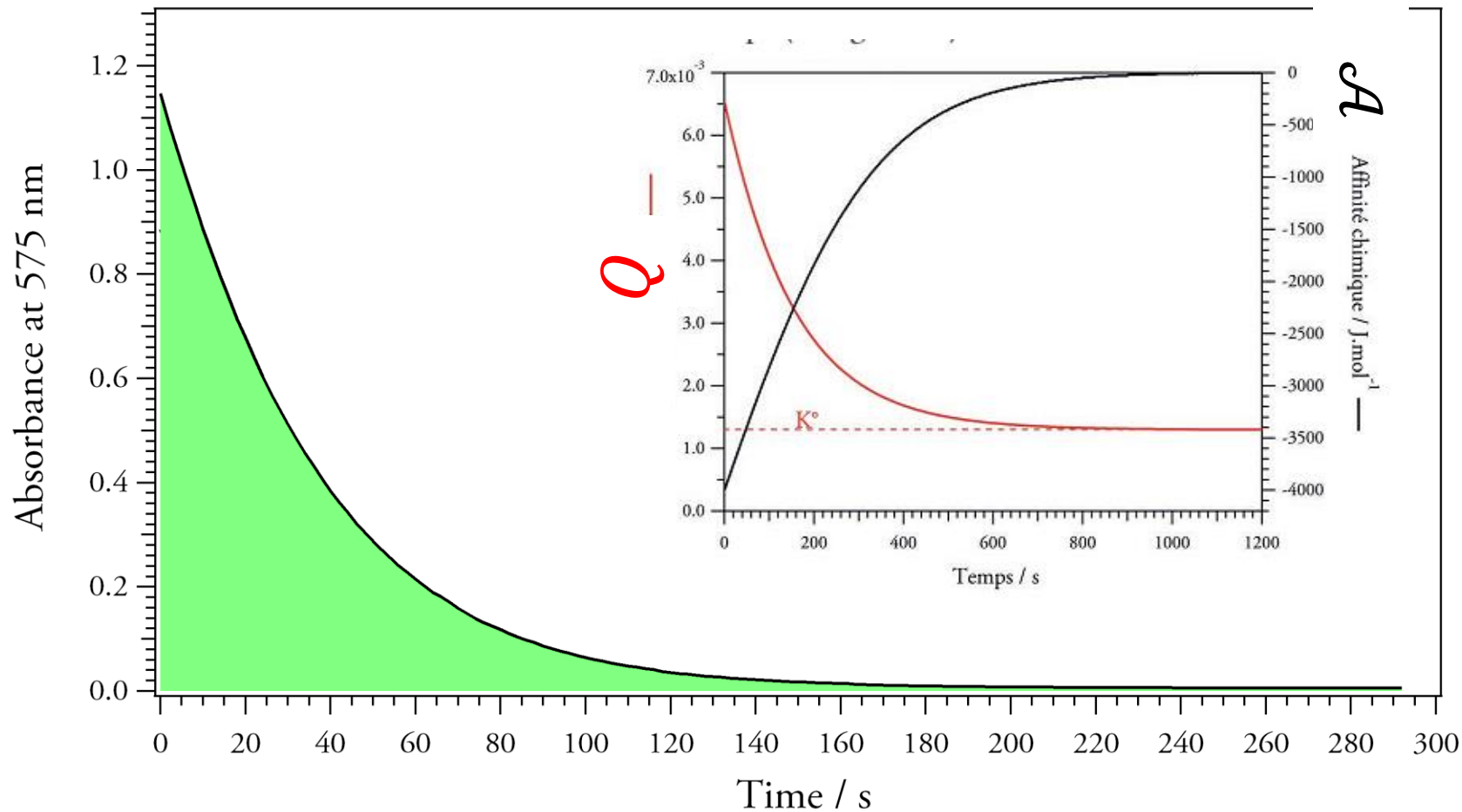
$$Ad\xi > 0$$

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) < 0$$

$d\xi < 0$: **Direction -1.**

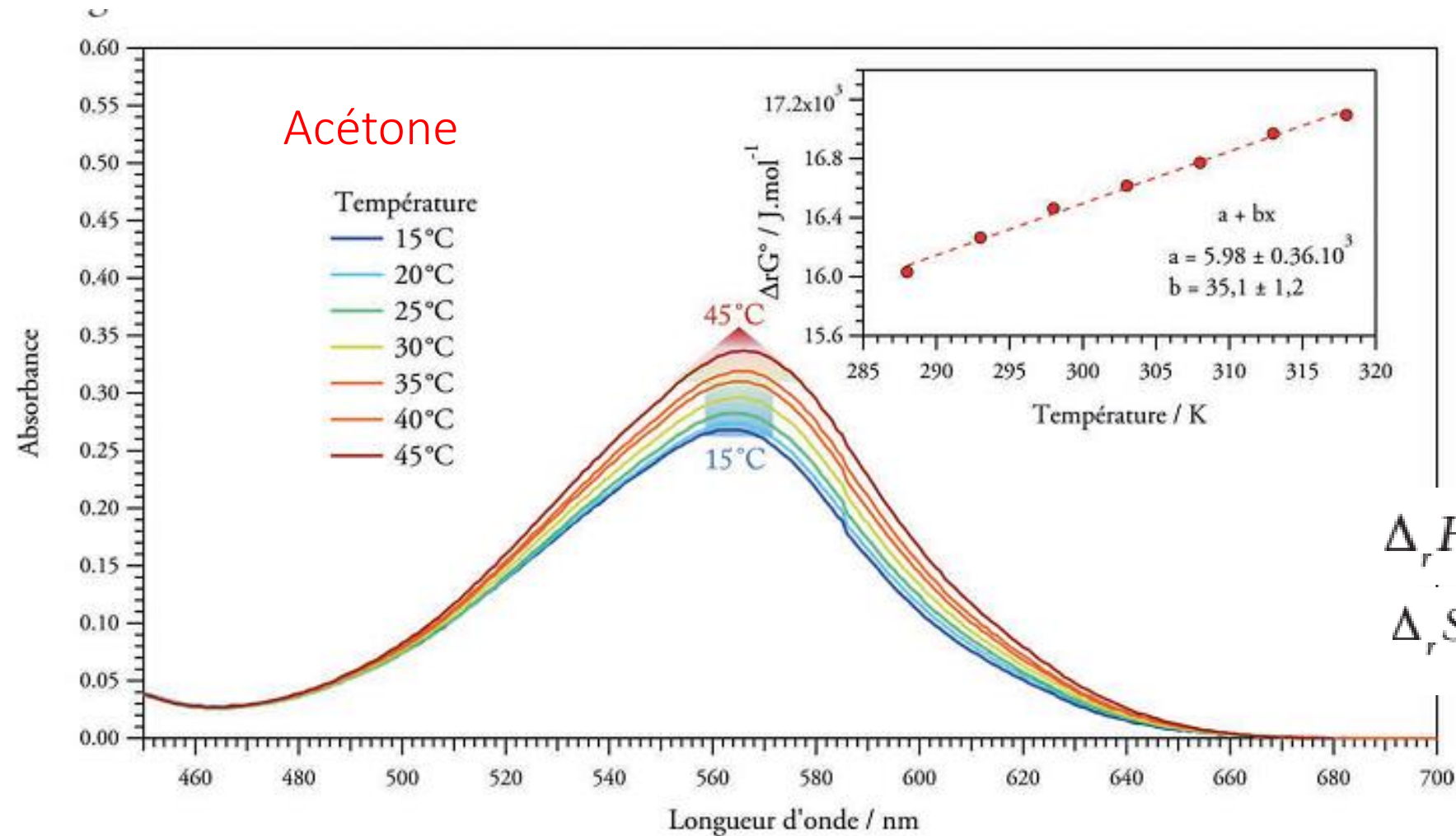
$$\mathcal{A}(T, P, \xi) \approx RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{Q(T, P, \xi)} \right)$$

6-NO₂-BIPS Thermodynamique



Photochromisme en enseignement

6-NO₂-BIPS Thermodynamique



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 5,98 \pm 0,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -35,1 \pm 1,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6-NO₂-BIPS – Complexe activé

$$k_{\text{bim}} = \frac{k_{\text{B}} T}{h} e^{-\frac{\Delta_r H'^{\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S'^{\neq}}{R}}$$
$$\ln\left(\frac{k_{\text{bim}} h}{k_{\text{B}} T}\right) = -\frac{\Delta_r H'^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta_r S'^{\neq}}{R}$$

Pour déterminer expérimentalement ces grandeurs, on trace donc :

$$\ln\left(\frac{k_{\text{bim}} h}{k_{\text{B}} T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Le coefficient directeur de la droite obtenue vaut $-\frac{\Delta_r H'^{\neq}}{R}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S'^{\neq}}{R}$. Dans ce cas, on est alors amené à postuler que $\Delta_r H'^{\neq}$ et $\Delta_r S'^{\neq}$ ne varient pas sur l'intervalle de température (approximation d'Ellingham).

Photochromisme en enseignement

6-NO₂-BIPS – Complexe activé

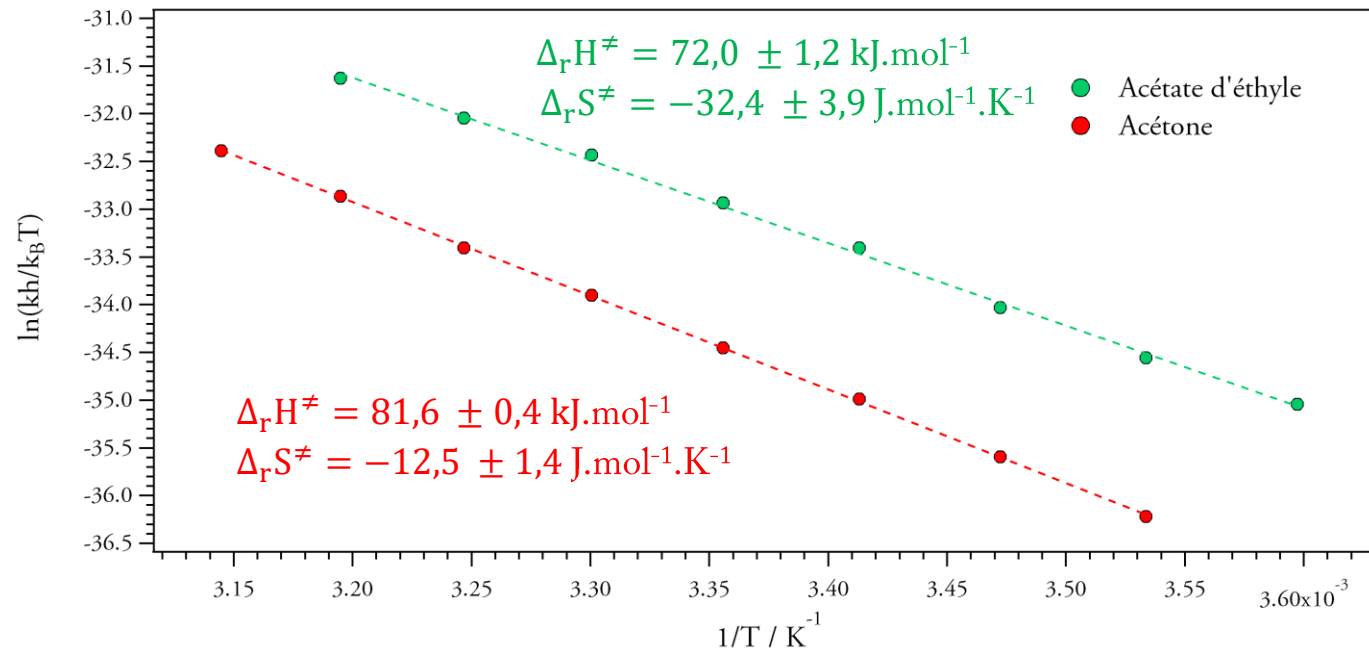
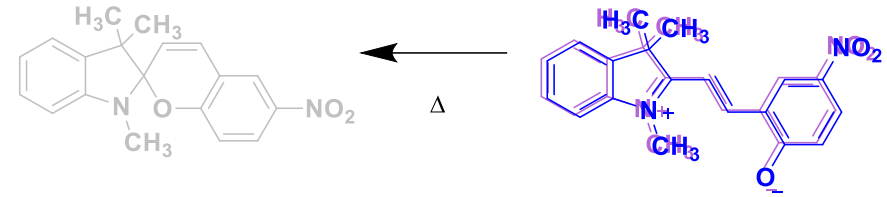


Figure 1 : Évolution de $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right)$ en fonction de $1/T$. Les droites en pointillé correspondent au meilleur ajustement trouvé.

$\Delta_r H^\ddagger$ renseigne par ailleurs sur le caractère concerté de la réaction

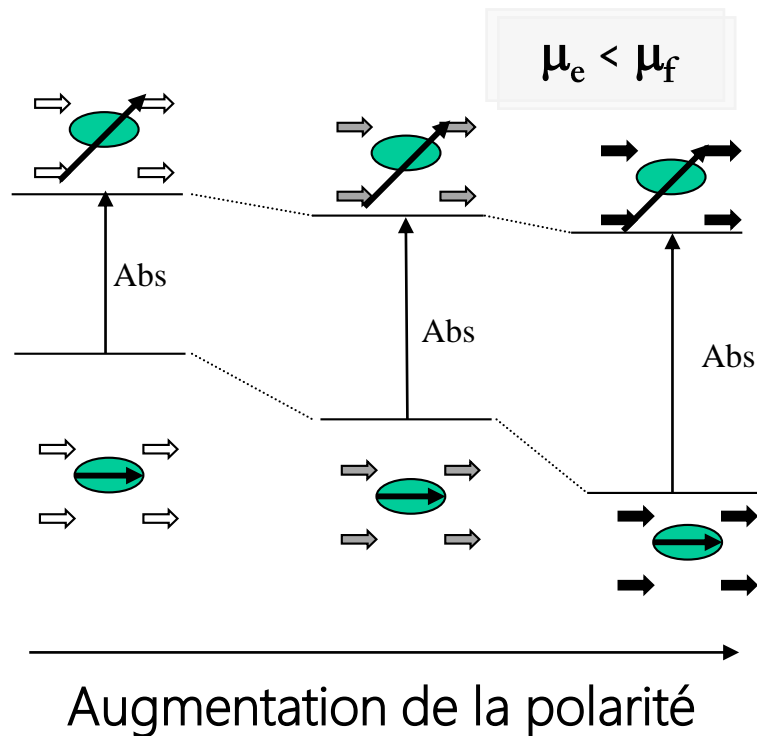
Augmentation de l'ordre dans le complexe activé ($\Delta_r S^\ddagger < 0$) en comparaison de la forme MC car il est nécessaire de contraindre géométriquement cette forme pour que la liaison puisse se faire.

Photochromisme en enseignement

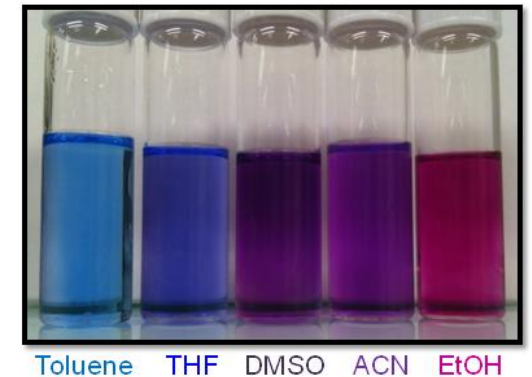
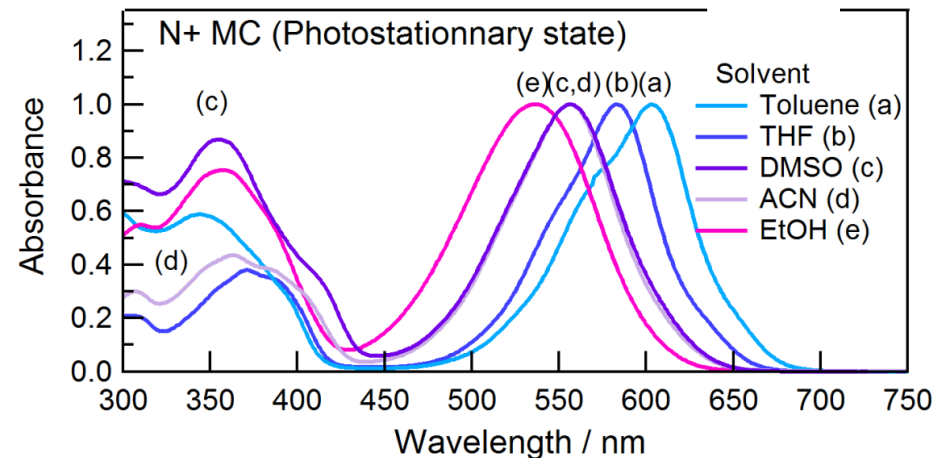


Solvatochromisme

Le solvatochromisme est la propriété d'un composé de changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel il est dissout



Solvatochromisme négatif



Photochromisme en enseignement

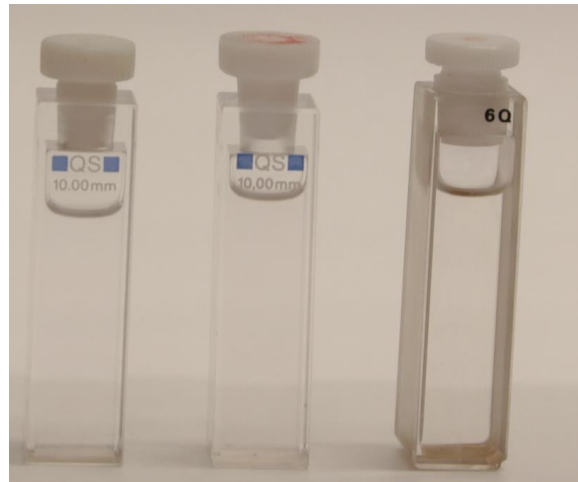
6-NO₂-BIPS

Cinétique (fluorescence)

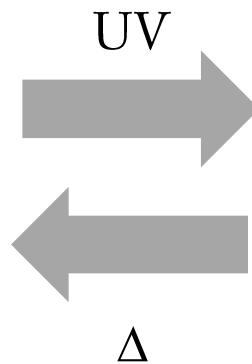


M

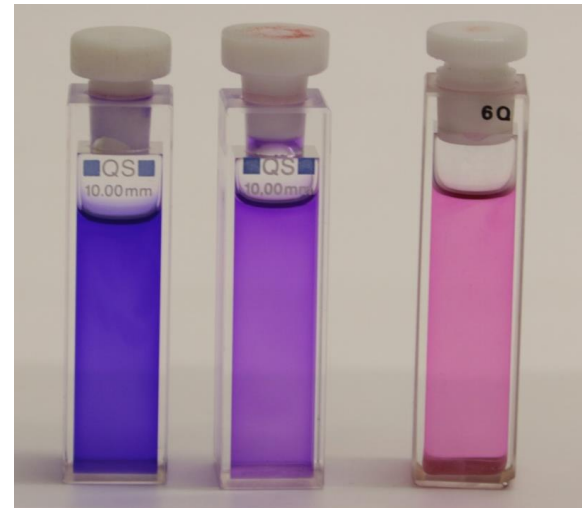
Uncolored form



Ethyl acetate Acetone Ethanol

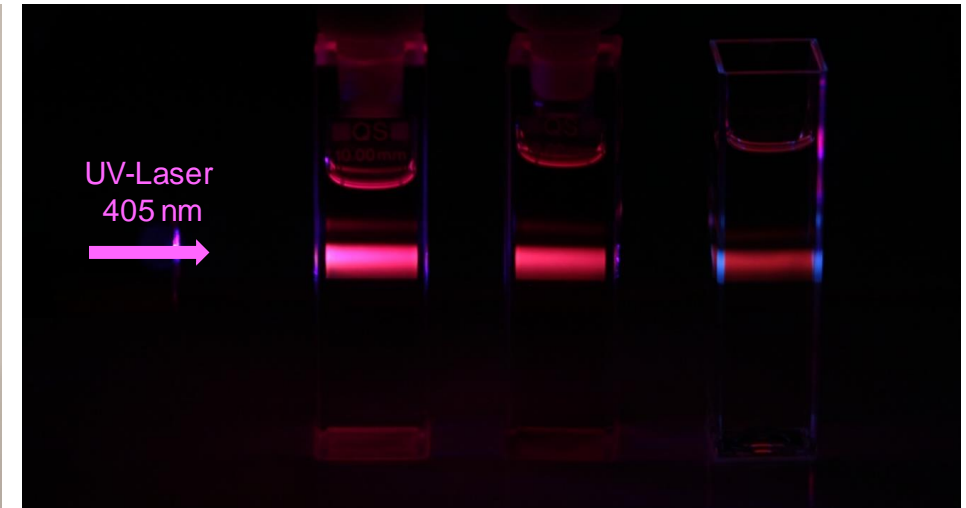


Colored form



Ethyl acetate Acetone Ethanol

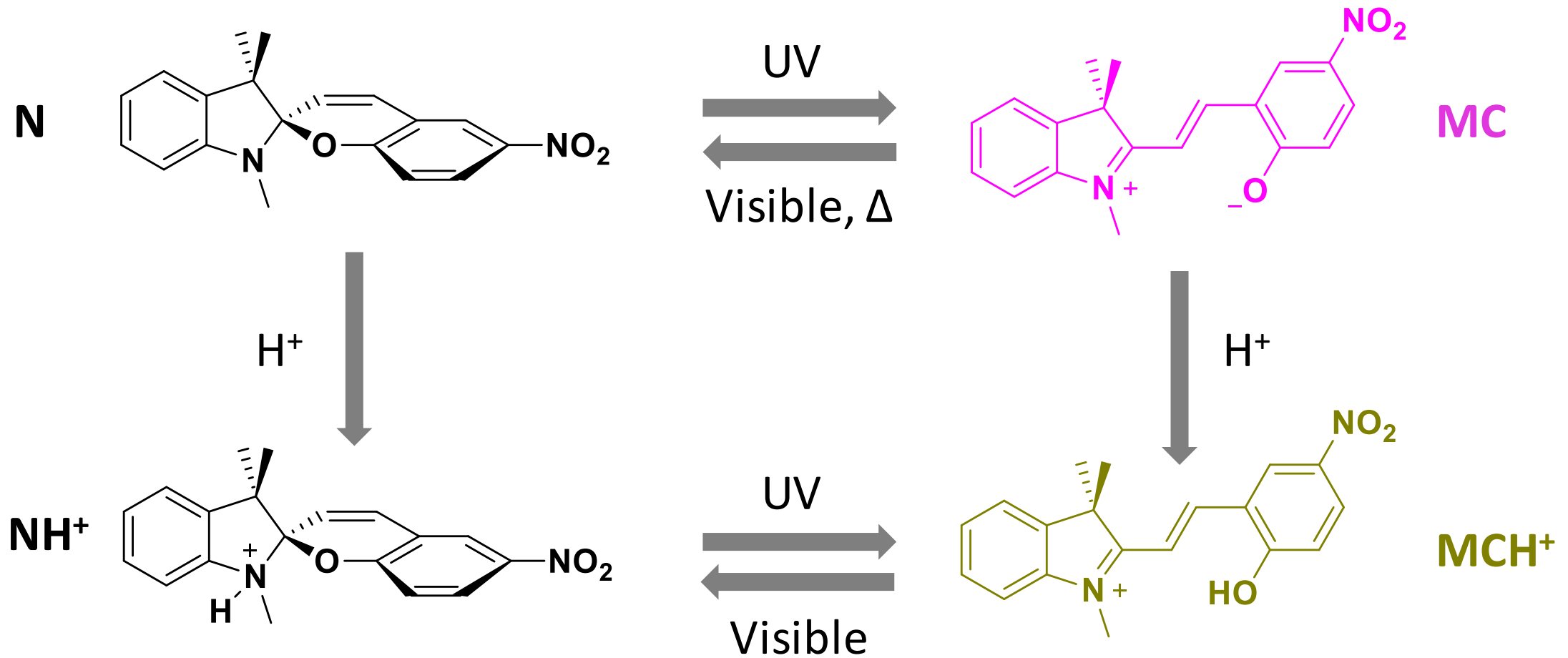
Fluorescence



Ethyl acetate Acetone Ethanol

J.Piard; J.Sowa; Étude cinétique d'un composé photochrome par spectrofluorimétrie, *Bulletin de l'union des physiciens* 2020, 114 (N°1024), 501-517

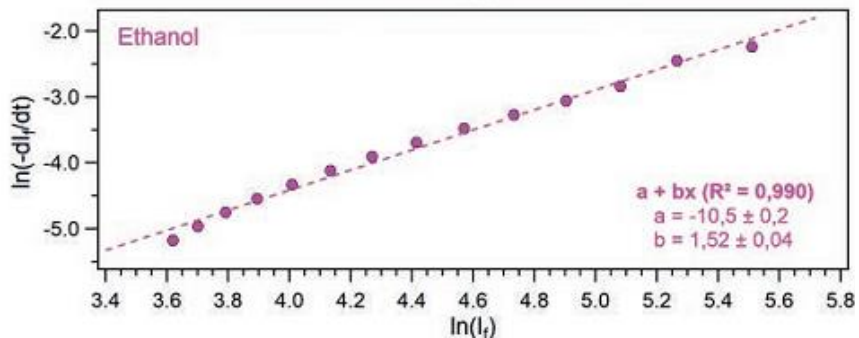
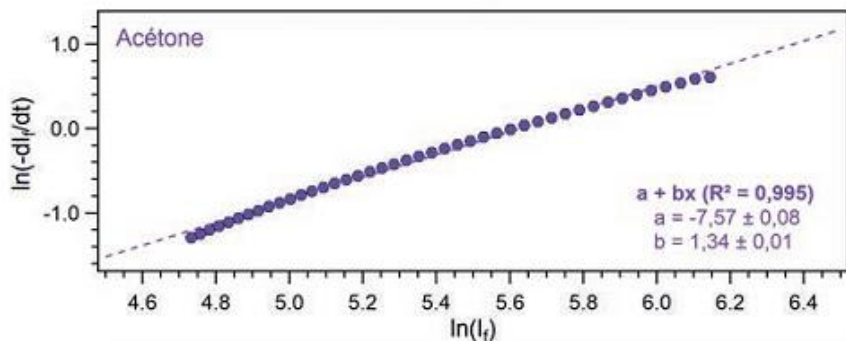
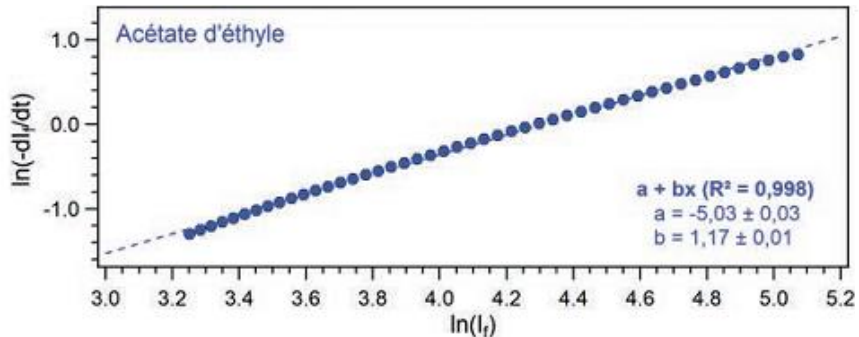
Photochromisme en enseignement



Photochromisme en enseignement

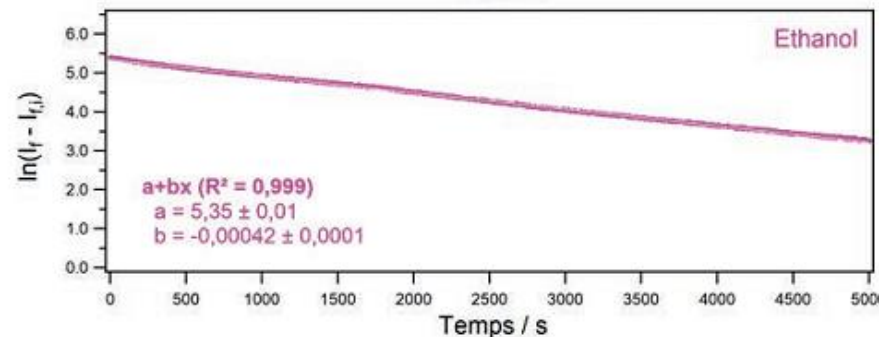
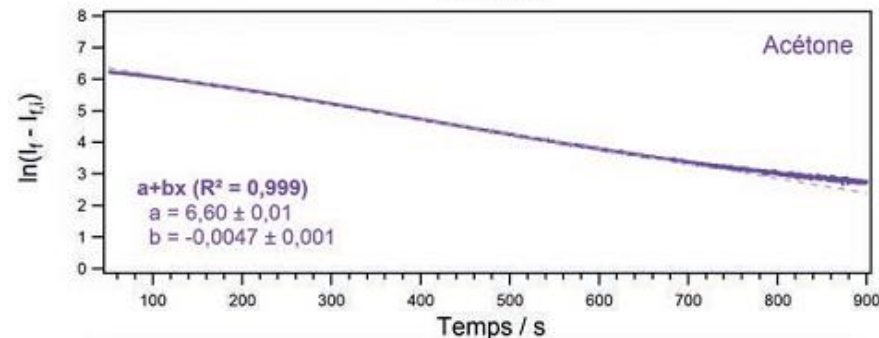
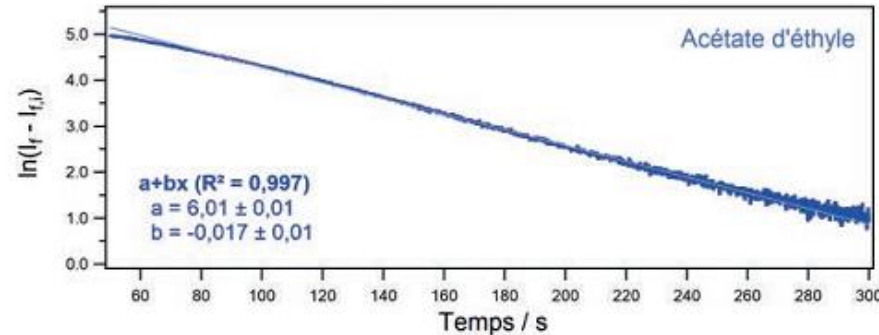
6-NO₂-BIPS

Méthode différentiel



Cinétique (fluorescence)

Méthode intégrale



M

Valeurs k

AcOEt

$$1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$(\text{Abs} : 1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1})$$

Acétone

$$4,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

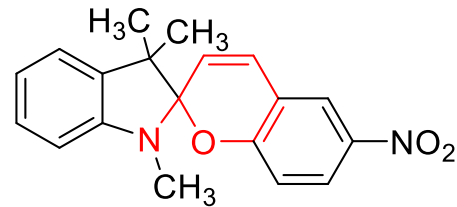
$$(\text{Abs} : 5,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})$$

Ethanol

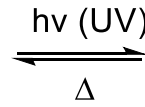
$$4,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$(\text{Abs} : 3,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$$

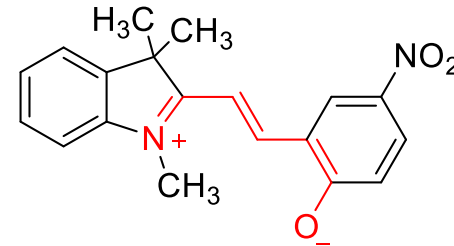
Photochromisme – Perspectives



Isomère N
Incolore



Type T



Isomère MC
Coloré



Terminale
Licence / CPGE BTS



Master / TIPE

Applications à la chimie
organique (CCM – Colonne)

Python – Incertitudes

Suivi cinétique IR

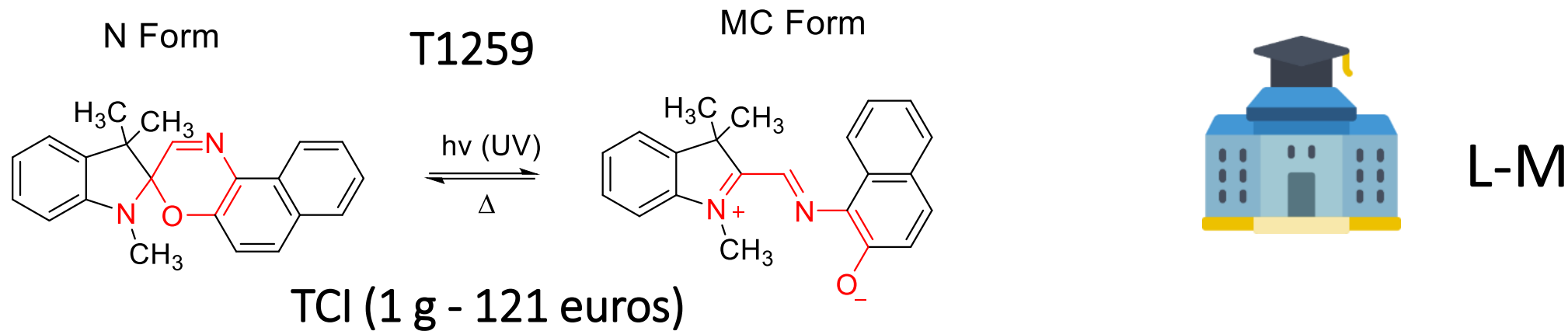
Propriétés acido-basiques

Solvatochromisme

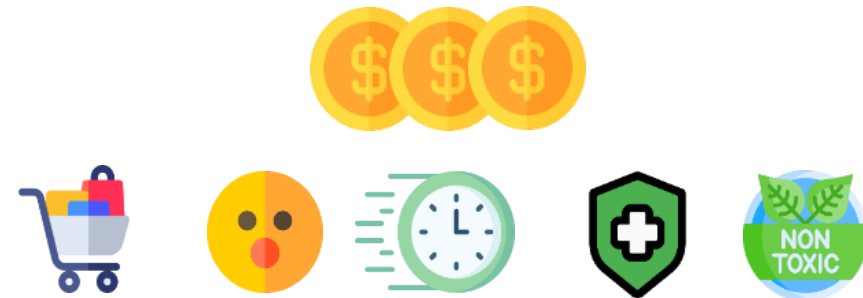
Solvants biosourcés

Arduino

Photochromisme – Autres travaux



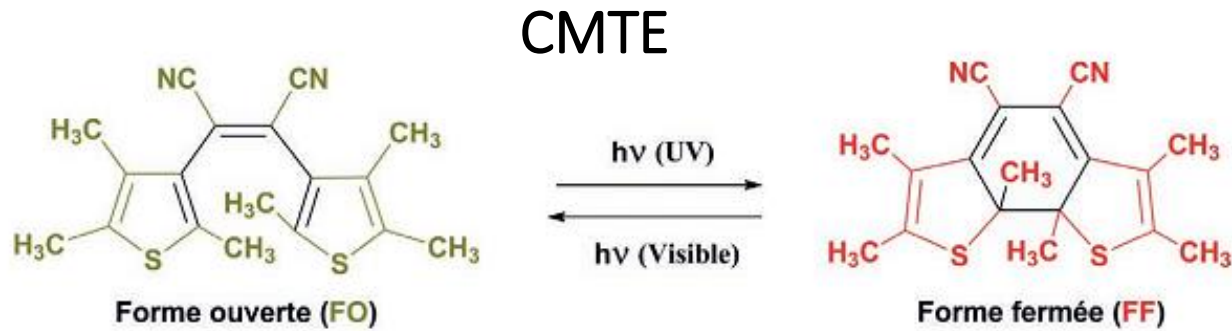
Solution dans l'éthanol
Polymère (PS)
Vernis à ongles
Nanoparticules (Eau/Ethanol)



J.Piard; J.Sowa; I.Batatia. Influence Du Milieu Sur Le Photochromisme. Partie A : Préparation de Films Photochromes à Partir de Polymères Du Quotidien. *Bulletin de l'union des physiciens* **2020**, 114 (N°1028), 1019–1033

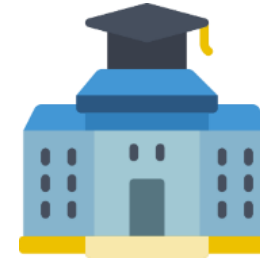
J.Piard; J.Sowa; I.Batatia. Influence Du Milieu Sur Le Photochromisme. Partie B : Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Photochromes. *Bulletin de l'union des physiciens* **2020**, 114 (N°1029), 1107–1120.

Photochromisme – Autres travaux



TCI (1 g - 239 euros)

Diagramme de corrélation OM et d'états
Calculs théoriques (Hückel, AM1, DFT)
Rendement quantique



L-M



J.Piard; R.Métivier; P.A.Payart; F.Volatron. Etude d'une Photochrome de La Famille Des Diaryléthènes (Partie A : Étude Théorique). *Bulletin de l'union des physiciens* **2017**, 111 (N°993), 455–482.

J.Piard; R.Métivier; P.Aubert; Y.Cheref; C.Bon; G.Giraudon-Colas. Etude d'une Photochrome de La Famille Des Diaryléthènes (Partie B : Étude Cinétique). *Bulletin de l'union des physiciens* **2017**, 111 (N°994), 619–640.