

Photolyse du bleu de méthylène par une amine

Une expérience pour illustrer le cours de photochimie

Dominique Burget* maître de conférence, Christiane Carré* chargée de recherche
Patrice Jacques* professeur

A l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, la photochimie est l'un des sujets abordés en 1^{re} année. Théoriquement, ce cours doit permettre aux étudiants d'assimiler les notions de mécanismes réactionnels, de processus élémentaires, de constantes de vitesse, d'ordre photochimique, de rendement quantique... Cependant, les élèves-ingénieurs sont en général déçus par l'approche trop abstraite de cet enseignement. Ils regrettent souvent de ne pas pouvoir s'appuyer sur des exemples concrets d'études de schémas réactionnels.

Puisque les transferts d'électrons photoinduits et la mise en œuvre de nouveaux supports d'enregistrement holographique sont deux des principaux thèmes de recherche du Laboratoire de photochimie générale, nous avons imaginé une manipulation en rapport avec ces activités. Nous proposons aux futurs ingénieurs une manipulation basée sur la photoréduction du bleu de méthylène (BM⁺) par une amine, système photosensible utilisé en holographie [1] et qui est à l'origine de nombreux travaux de recherche [2]. La manipulation met en jeu un matériel facilement accessible et peu coûteux : un laser He-Ne de faible puissance (≤ 5 mW), un enregistreur graphique, une photodiode et, accessoirement, un ordinateur pour faciliter le traitement des données.

Le système bleu de méthylène/amine en tant que support d'enregistrement holographique

Dans ce système photosensible, le bleu de méthylène est le colorant qui absorbe les photons incidents et l'amine le donneur d'atome d'hydrogène après transfert d'électron initial. Si le milieu réactionnel contient en plus un monomère, il est

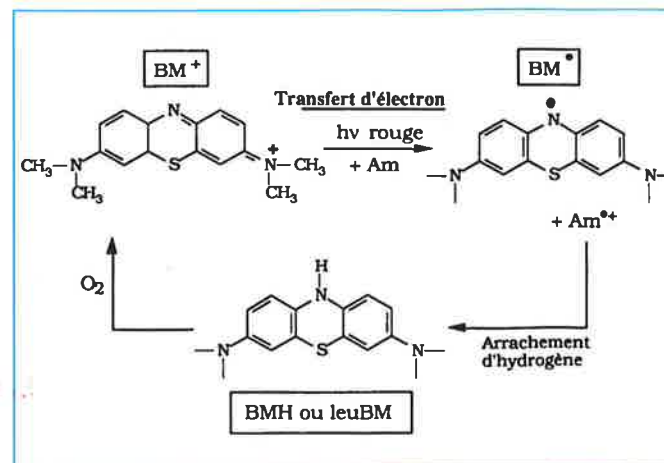
possible de préparer des couches photopolymérisables d'épaisseur comprise entre 5 et 100 μm qui peuvent être utilisées en tant que support d'enregistrement holographique [1]. Les informations contenues dans la figure d'interférences incidente sont stockées sous forme de variations locales du taux de polymérisation qui correspondent du point de vue optique à une modification de l'indice de réfraction [3].

Une bonne connaissance des processus physico-chimiques à l'origine de l'apparition de la modulation d'indice de réfraction est nécessaire afin que le chimiste soit capable d'optimiser le système holographique en fonction des contraintes fixées par les utilisateurs. Expérimentalement, il est possible de suivre l'évolution du rendement de diffraction de l'hologramme au cours de sa formation dans la matrice. Son interprétation sous-entend une étude approfondie de l'étape d'amorçage de la polymérisation, de la disparition du colorant, des processus de diffusion des petites molécules... [4].

L'étude des processus de photodégradation des colorants est nécessaire tant du point de vue fondamental que commercial. Le bleu de méthylène (BM⁺), colorant de la famille des thiazines, a été l'objet de nombreux travaux de recherche [2, 5].

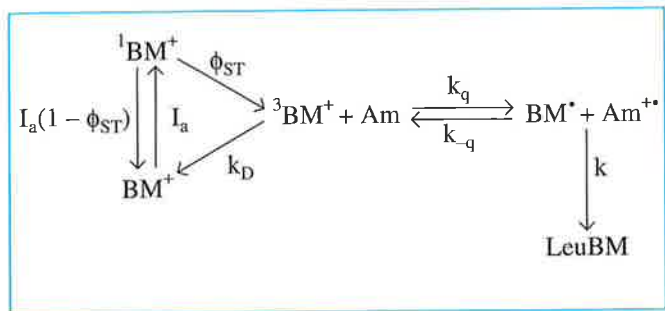
Lorsqu'une solution de bleu de méthylène dans le méthanol est saturée en azote et irradiée à 633 nm en présence d'une alkylamine (Am), elle se décolore progressivement. La photoréduction de BM⁺ est due au passage à la forme leuco du colorant (BMH ou leuBM).

Le schéma réactionnel généralement proposé est le suivant [2] :



* ENSCMu, Laboratoire de photochimie générale, URA CNRS 431
3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Tél. : 89.42.70.20. Fax : 89.42.31.52.

En solution diluée, le schéma cinétique adopté est le suivant [2] (voir note 1) :



I_a : intensité lumineuse absorbée, $= I_0 \cdot (1 - e^{-2,3 \cdot DO})$
 Φ_{ST} : rendement quantique en état triplet,
 k_q : constante de vitesse de désactivation de $^3BM^+$ par transfert d'électron. Ce paramètre joue un rôle important car il caractérise le processus de formation des radicaux capables d'amorcer une réaction de polymérisation,
 k_D : constante de vitesse de désactivation spontanée de l'état triplet en solution dans le méthanol et sous atmosphère d'azote,
 k : constante de vitesse de formation de LeuBM.

Lorsque le régime stationnaire est atteint, la vitesse de disparition de BM^+ est donnée par [6] :

$$-\frac{d[BM^+]}{dt} = I_a^n \Phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am]} \quad (1)$$

Après intégration, l'équation mathématique est la suivante :

$$B_n(t) = \int_{DO_{t=0}}^{DO_t} \frac{d(DO)}{(1 - 10^{-DO})^n} = -\epsilon l I_0^n \Phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am]} t \quad (2)$$

DO : densité optique de la solution à 633 nm qui est la longueur d'onde d'irradiation,
 l : largeur de la cellule,
 I_0 : intensité lumineuse incidente,
 n : ordre photochimique,
 t : temps d'exposition,
 ϵ : coefficient d'extinction molaire de BM^+ à 633 nm.

Si l'ordre photochimique de la réaction est égal à 1, la solution analytique de l'équation est :

$$B_1(t) = \ln[\exp(2,30 \times DO_t) - 1] - \ln[\exp(2,30 \times DO_{t=0}) - 1] \quad (3)$$

Dans ces conditions, la courbe correspondant à la fonction $B_1(t)$ (fonction représentative de l'évolution de la concentration en colorant au cours de l'irradiation), est une droite. De plus, sa pente (p) est une fonction linéaire de l'intensité incidente :

1 Pour certaines amines, telles que la diphenylamine, l'aniline ou le diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane, le radical cation Am^{+} est relativement stable dans le méthanol. Ceci facilite la réaction de recombinaison de BM^+ pour régénérer le colorant dans son état fondamental et l'amine ($k_q \gg k$). En présence de ces donneurs d'électron, il n'est pas possible d'observer la décoloration de la solution.

$$p = -\epsilon l \Phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_q [Am] + k_D} I_0 \quad (4)$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$-\frac{1}{p} = \frac{1}{\epsilon l I_0 \Phi_{ST}} + \frac{1}{\epsilon l I_0 \Phi_{ST}} \times \frac{k_D}{k_q} \times \frac{1}{[Am]} \quad (5)$$

Cette dernière relation montre que la représentation de $-1/p$ en fonction de $1/[Am]$ est une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b avec :

$$\frac{a}{b} = \frac{k_D}{k_q} \quad (6)$$

En conséquence, la constante de vitesse k_q peut être déterminée à partir d'une expérience réalisée sous irradiation continue à condition de connaître la valeur de k_D .

Partie expérimentale

Le bleu de méthylène, le méthanol, la tri-n-butylamine (TButA) et la triéthylamine (TEA) sont des produits commerciaux (Aldrich). Les solutions sont désoxygénées par barbotage d'azote pendant 15 minutes.

Le montage expérimental est représenté par la figure 1. L'intensité lumineuse transmise est mesurée en fonction du temps (figure 2). Compte tenu des variations d'intensité transmises inférieures à 30 %, un décalage d'origine (c'est-à-dire le 0 % d'intensité transmise) est effectué afin de pouvoir amplifier le signal enregistré.

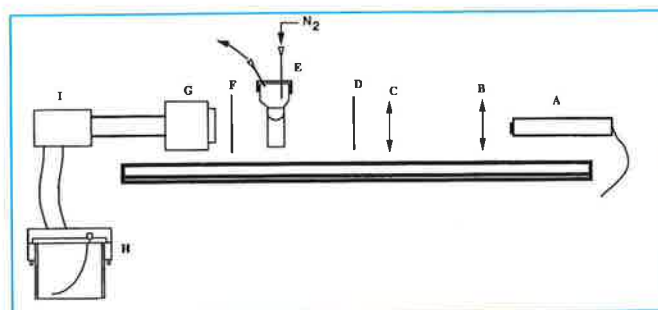


Figure 1 - Montage expérimental d'irradiation de la cellule.
 A : Laser hélium-néon ($\lambda = 632,8$ nm), type LLR851, puissance 5 mW, non polarisé de M^{elles} Griot.
 B et C : Lentilles convergentes ($f=50$ mm ou moins), ajustées de façon à obtenir une illumination homogène de la solution (diamètre du faisceau au niveau de la cellule, 8 cm environ).
 D et F : Filtres neutres de coefficients de transmission à 633 nm connus, permettant d'atténuer l'intensité du faisceau d'irradiation.
 E : Cellule de mesure en verre optique avec un rodage en Pyrex soudé permettant le maintien d'un bouchon septum (longueur utile : 1 cm).
 G : Détecteur : photodiode produisant une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente (Hamamatsu 8BQ).
 H : Enregistreur graphique avec décaleur d'origine.
 I : Amplificateur du signal de sortie de la diode (sans amplification, le signal ne serait que de quelques centaines de millivolts au maximum).

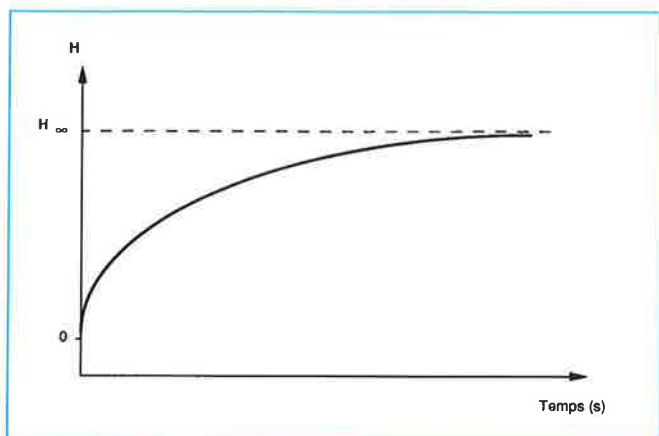


Figure 2 - Évolution de l'intensité de lumière transmise en fonction du temps. H est le signal délivré par la photodiode et proportionnel à l'intensité lumineuse transmise. H_{∞} est le signal qui correspond à la décoloration totale de la solution.

La densité optique initiale de l'échantillon est mesurée à 633 nm sur un spectrophotomètre UV-visible avant d'ajouter l'amine : elle permet ensuite d'étalonner simplement l'axe des ordonnées.

Expérience qualitative : observation de la photolyse réversible du colorant

Nous introduisons, à l'aide d'une microseringue, un faible volume d'amine dans la solution déoxygenée de bleu de méthylène dans le méthanol (la densité optique à 633 nm est comprise entre 0,3 et 0,8 ; la concentration en amine est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹). L'échantillon est alors irradié jusqu'à décoloration complète (c'est-à-dire lorsque l'intensité lumineuse transmise maximale est atteinte).

Ensuite, la solution est réoxygénée par ouverture à l'air libre de la cuve. Au bout de 5 à 10 minutes (suivant l'agitation), elle retrouve sa couleur initiale. Afin de bien mettre en évidence la réversibilité du processus, l'observation visuelle peut être vérifiée par enregistrement du spectre d'absorption UV-visible avant et après irradiation.

Détermination de l'ordre photochimique

Afin de réduire les processus de désactivation triplet-triplet, nous utilisons des solutions diluées de BM⁺ : DO ≤ 0,15 à 633 nm. La concentration en amine est constante : elle est environ égale à $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. L'intensité lumineuse incidente est modifiée par introduction de filtres neutres sur le trajet optique.

Le tracé de $B_1(t)$ est une droite (figure 3), ce qui est en accord avec les équations (2) et (3). La représentation de p en fonction de l'intensité incidente I est une droite (figure 4) : ceci nous permet d'affirmer que la photoréduction de BM⁺ est bien une réaction d'ordre photochimique égal à 1. Puisque cette droite passe par l'origine, la photodécoloration se produit uniquement par l'intermédiaire des états excités de BM⁺.

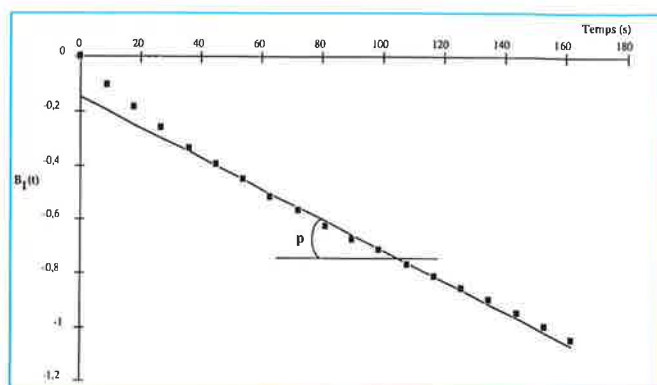


Figure 3 - Tracé de la fonction $B_1(t)$ pour le système MB⁺/méthanol/tri-n-butylamine (DO= 0,11 à 633 nm ; [TButA] = $0,70 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

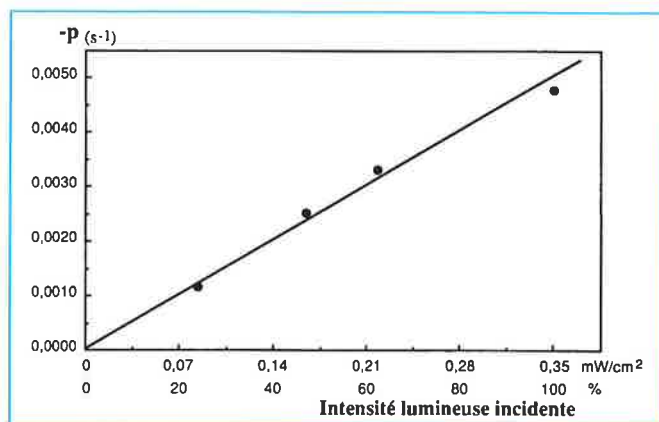


Figure 4 - Pente ($-p$) de la partie linéaire de $B_1(t)$ en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour le système MB⁺/méthanol/triéthylamine (DO=0,11 à 633 nm ; [TEA] = $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Détermination de la constante de vitesse de transfert d'électron (k_q)

La photoréduction du bleu de méthylène par des amines en milieu alcoolique a été étudiée par R.H. Kaiser et R.H. Young. Ils ont utilisé la technique de flash photolyse [2] et ont montré que la vitesse de transfert d'électron était fonction du potentiel d'ionisation (PI) des amines (tableau I).

Tableau I - Vitesses de transfert d'électron dans le méthanol et potentiel d'ionisation (PI) des amines [2].

Amine	$k_q \times 10^{-7}$ (s ⁻¹)	PI (eV)
Tri-n-butylamine	20	7,22
Triéthylamine	4,68	7,50

A titre d'exemple, nous avons reporté dans le tableau II les résultats concernant la photoréduction de ³BM⁺ par la tri-n-butylamine (TButA) dans le méthanol. La figure 5 correspondante nous montre que, conformément à l'équation 5, la variation de ^{-1}p en fonction de $^1I_{[Am]}$ est linéaire.

L'équation de cette droite (figure 5) est :

$$-\frac{1}{p} = 58,3 + 0,0844 \frac{1}{[Am]} \quad r = 0,993$$

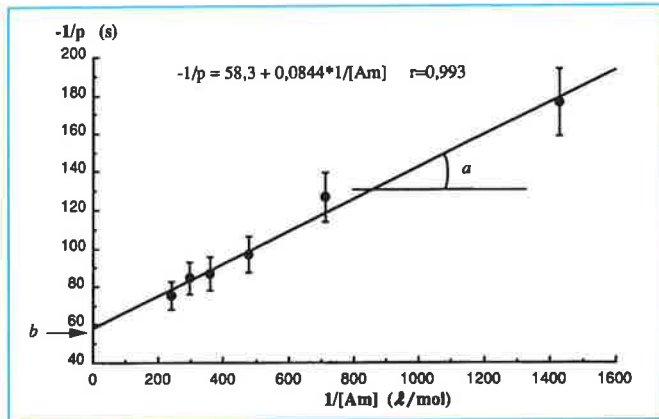


Figure 5 - Représentation de $-1/p$ en fonction de $1/[TButA]$: le rapport de la pente (a) sur l'ordonnée à l'origine (b) est inversement proportionnel à k_q (équation (6) et (6')) (barres d'erreur indicatives : $\pm 10\%$ de $-1/p$).

Conformément à l'équation (6), nous pouvons calculer le rapport :

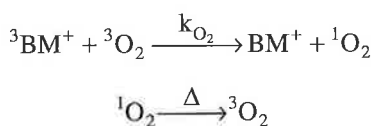
$$\frac{k_D}{k_q} = 1,45 \times 10^{-3}$$

En tenant compte de la valeur de k_D publiée par Kayser et Young : $k_D = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour la désactivation de ${}^3BM^+$ dans le méthanol désoxygéné, celle de k_q pour la TButA est alors de :

$$k_q = \frac{1,70 \times 10^5}{1,45 \times 10^{-3}} = 12 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

De la même manière, nous avons déterminé celle de la TEA : $k_q = 2,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Les constantes de vitesses de transfert d'électron obtenues par cette méthode sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Kaiser et Young. Elles sont d'autant plus élevées que le potentiel d'ionisation de l'amine est faible. Toutefois, les valeurs de k_q sont systématiquement sous-estimées. Cette différence peut être interprétée à partir de la présence d'oxygène résiduel encore dissous dans la solution. Si nous introduisons un nouveau mode de désactivation de l'état triplet ${}^3BM^+$ par l'oxygène,



l'expression de la vitesse de photoréduction devient (1') :

$$\frac{-d[BM^+]}{dt} = I_a \phi_{ST} \frac{k_q [Am]}{k_D + k_q [Am] + k_{O_2} [O_2]}$$

k_{O_2} constante de vitesse de désactivation entre ${}^3BM^+$ et 3O_2 , $[O_2]$: concentration en oxygène dans la solution.

Tableau II - Désactivation de ${}^3BM^+$ par la TButA dans le méthanol saturé en azote (volume total de la solution = 3 ml, concentration de la solution mère d'amine : $[TButA]_0 = 0,840 \text{ mol.L}^{-1}$).

Volume injecté (μ'')	[TButA] ($\times 10^3 \text{ mol/L}$)	- p ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)	$1/[TButA]$ (l/mol)	$-1/p$ (s)
2,5	0,70	5,68	1430	176
5,0	1,4	7,89	714	127
7,5	2,1	10,3	476	96,8
10,0	2,8	11,5	357	86,7
12,5	3,4	11,8	294	84,7
15,0	4,2	13,3	238	75,4

Après intégration et réarrangement de l'équation (1') selon le modèle des équations (2) à (5), nous obtenons une nouvelle relation entre la pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) de la représentation de $-1/p$ en fonction de $1/[Am]$:

$$\frac{a}{b} = \frac{k_D + k_{O_2} [O_2]}{k_q}$$

Merkel et Kearns ont mesuré la constante de vitesse de désactivation de ${}^3BM^+$ par l'oxygène dans le méthanol [7] : $k_{O_2} \cdot [O_2] = 4,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Puisque la concentration en oxygène dans le méthanol dans les conditions normales de température et de pression est de l'ordre de $[O_2] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [8], la constante k_{O_2} est alors de $2,1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

En supposant une concentration résiduelle en oxygène dissous de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit 2 ppm), valeur raisonnable compte tenu de nos conditions expérimentales, la constante de vitesse de transfert d'électron k_q calculée est alors de $19 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour la TButA et de $4,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour la TEA. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles publiées dans la référence [2] (tableau I).

Ce point permet d'attirer l'attention des étudiants sur l'influence très importante que peut avoir l'oxygène dissous en solution sur la cinétique des processus photochimiques.

Organisation du travail des étudiants

Cette expérience, proposée aux étudiants de l'ENSCMu, devrait leur permettre de se familiariser avec la photochimie. Au cours de l'étude qualitative de la photolyse du bleu de méthylène, les élèves découvrent un processus photochimique réversible. Ensuite, ils essaient de l'étudier quantitativement et donc d'aboutir à une mise en équation mathématique en accord avec les résultats expérimentaux. La manipulation est effectuée en quatre fois quatre heures, par groupe de deux. Ils utilisent tout d'abord la tri-n-butylamine en tant que donneur d'atome d'hydrogène. La photolyse complète du colorant est obtenue au bout de 1 à 15 minutes d'irradiation (ceci dépend de la concentration et de l'intensité lumineuse). Ensuite, ils reprennent les expériences avec la triéthylamine et comparent, finalement, l'efficacité de ces deux amines.

Le traitement mathématique, c'est à dire le calcul de $B_1(t)$ et de p , est effectué sur un tableur informatique. La plupart des étudiants utilisent ce puissant outil de calcul pour la première fois. Les données nécessaires pour le calcul sont la densité

optique initiale à 633 nm mesurée sur un spectromètre UV-visible, les hauteurs $H(t)$ du signal délivré par le détecteur relevées sur la courbe expérimentale (figure 2). Lorsque la décoloration est totale, le signal maximal correspond à H_{∞} . Le programme calcule les densités optiques et les intégrales $B1(t)$ pour chaque temps t , conformément à l'équation (3). D'autres essais sont effectués pour des ordres photochimiques autres que $n=1$ par intégration numérique directe de l'équation (2). De cette façon, les étudiants peuvent tester différentes valeurs de n et s'assurer que la meilleure corrélation de leurs données expérimentales est obtenue pour $n=1$. Simultanément, la fonction $Bn(t)$ ainsi que la droite de pente p sont tracées dans une fenêtre graphique. Le jeu de données pris en compte dans le calcul de régression est ajustable afin de déterminer p dans la partie linéaire de $B1(t)$, c'est-à-dire lorsque le régime stationnaire est atteint.

La feuille de calcul programmée nécessite un logiciel comme Lotus1-2-3, Excel ou Quattro. Elle est disponible sur IBM PC ou Apple MacIntosh contre l'envoi d'une disquette vierge.

Finalement, en utilisant différentes conditions expérimentales pour la photodécoloration, les étudiants sont capables de déterminer l'ordre photochimique ainsi que la constante de vitesse du transfert d'électron k_q .

Conclusion

Le but de cette manipulation est d'amener les étudiants à utiliser un schéma réactionnel et de les confronter à des notions de photochimie telles que la photolyse d'un colorant ou le transfert d'électron photoinduit.

Sur le plan pédagogique, les élèves-ingénieurs étudient dans cette manipulation le système bleu de méthylène/amine tout en ayant à leur disposition les publications concernant les applications holographiques. Ils ont, en plus, la possibilité de

rencontrer les chercheurs travaillant dans ce domaine et d'effectuer un enregistrement holographique directement dans le laboratoire de recherche.

Par ailleurs, la constante de vitesse mesurée sous irradiation continue est en bon accord avec celle déterminée en photolyse éclair par Kayser et Young [2]. Leurs résultats obtenus en temps réel à l'échelle de la microseconde peuvent donc être extrapolés aux conditions d'irradiation continue qui correspondent à celles des expériences réalisées au laboratoire pour l'étude de la formation des hologrammes.

Bibliographie

- [1] a) S. Sugarawa, K. Murase, T. Kitayama, *Appl. Opt.*, **1975**, 14, 378-82.
b) J. Oliva, F. Mateos, C. Pastor, *Opt. Pura Apl.*, **1985**, 18, 193-6.
c) N. Capolla, R.A. Lessard, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 3008-12.
d) N. Capolla, R.A. Lessard, *Appl. Opt.*, **1991**, 30, 1196-200.
- [2] a) R.H. Kayser, R.H. Young, *J. of Photochem. Photobiol.*, **1976**, 24, 395-401.
b) R.H. Kayser, R.H. Young, *J. of Photochem. Photobiol.*, **1976**, 24, 403-11.
- [3] C. Carré, R. Tupinon, D.J. Lougnot, *Actualité Chim.*, **1991**, 2, 145-9.
- [4] C. Carré, D.J. Lougnot, J.P. Fouassier, *Macromolécules*, **1989**, 22, 791-9.
- [5] C. Carré, D.J. Lougnot, *J. Chim. Phys.*, **1988**, 85 (4), 485-90, et références citées.
- [6] a) P. Lassarew, *Annalen Phys.*, **1907**, 24, 661.
b) J.G. Calvert, J.N. Pitts, *Photochemistry*, J. Wiley & Sons, Inc. New-York, **1966**.
- [7] P.B. Merkel, D.R. Kearns, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 12, 120-1.
- [8] S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, NY, **1973**.