



HAL
open science

Synthèse et étude d'un composé photochrome de la famille des salicylidène-anilines

Jonathan Piard, Rémi Métivier

► **To cite this version:**

Jonathan Piard, Rémi Métivier. Synthèse et étude d'un composé photochrome de la famille des salicylidène-anilines. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2013, 107 (955-956), pp.755-764. <hal-04065510>

HAL Id: hal-04065510

<https://hal.science/hal-04065510v1>

Submitted on 11 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Synthèse et étude d'un composé photochrome de la famille des salicylidène-anilines

par Jonathan PIARD

Département de chimie

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

et Rémi MÉTIVIER

Laboratoire PPSM - CNRS UMR 8531

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

metivier@ppsm.ens-cachan.fr

RÉSUMÉ

Après une brève introduction de la notion de photochromisme, cet article propose la synthèse et l'étude des propriétés photochromes d'une molécule appartenant à la famille des salicylidène-aniline, encore appelés « anils ». Dans une première partie, une définition du photochromisme est donnée ainsi que la structure du composé étudié, noté DTSIB. Dans une deuxième partie, la synthèse du composé DTSIB est décrite ainsi que son mécanisme de formation. Dans une dernière partie, ses propriétés de coloration / décoloration sont étudiées à l'état solide sous forme de poudre cristalline ou de film mince.

1. LE PHOTOCHROMISME [1]

1.1. Définition

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter, dans au moins un des sens, de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR). De manière générale, pour qu'une réaction photoinduite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé (cf. figure 1, page ci-après) [2-4]. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B ($A \rightarrow B$ ou réaction « aller ») s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans le bleu ou l'UV) et celui de B vers A ($B \rightarrow A$ ou réaction « retour ») par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans la gamme du visible du spectre), distincte de λ_A , dans le domaine spectral d'absorption du photochrome à l'état B.

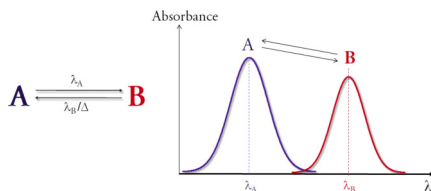


Figure 1 : Principe du photochromisme ; réactions et spectres d'absorption.

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

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

1.2. Description de la molécule étudiée

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

Le composé étudié est le N-(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-4-iodobenzène en nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) que nous noterons DTSIB (*cf.* figure 2).

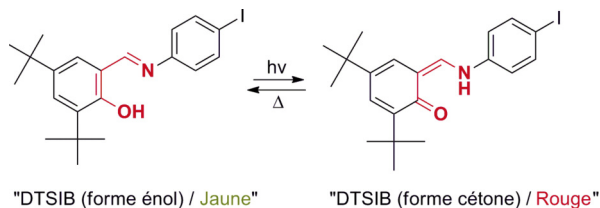


Figure 2 : Structure et réaction photochrome du composé DTSIB.

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

Ce composé appartient à la famille des salicylidène-aniline (dits « anils ») pour lesquels la réaction photochrome consiste en un transfert de proton intramoléculaire et plus précisément en un processus de tautomérie céto-énolique qui s'accompagne d'une prototropie. Partant de la forme énone⁽¹⁾ de couleur jaune, une irradiation dans l'UV conduit à la formation de la forme cétonique de couleur rouge (*cf.* figure 2). La forme cétonique ainsi formée

(1) Il s'agit en réalité d'un phénol mais le terme énone est celui habituellement employé pour désigner la forme jaune de manière abusive.

2.4. Mode opératoire

Sécurité : porter des gants pour cette manipulation à cause de la nocivité du 4-iodoaniline (amine aromatique) par contact avec la peau.

Dans un erlenmeyer⁽³⁾, introduire 400 mg (1 éq) de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde ($M = 234,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 400 mg (1 éq) de 4-iodoaniline ($M = 219,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dissous dans 15 mL d'éthanol. Ce dernier est donc ajouté en léger excès.

Ajouter une pointe de spatule d'acide para-toluènesulfonique. Agiter vigoureusement la solution à température ambiante. Au bout de vingt minutes d'agitation environ, vérifier l'apparition d'un précipité jaune persistant (cf. figure 4). Après quarante-cinq minutes d'agitation, le mélange réactionnel est filtré sur Büchner, lavé avec 15 mL d'éthanol par petites fractions, essoré cinq minutes sous vide puis séché sur papier filtre.

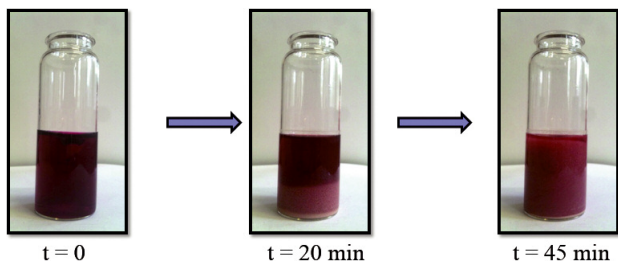


Figure 4 : Image du pilulier au départ, après vingt minutes d'agitation et après quarante-cinq minutes d'agitation.

2.5. Caractérisation

Dissoudre quelques milligrammes du produit brut (En) dans un peu de dichlorométhane. Préparer deux autres piluliers avec les réactifs dissous dans quelques gouttes d'éthanol : l'un contenant une pointe de spatule de 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde (1), et l'autre une pointe de spatule de 4-iodoaniline (2). Réaliser une chromatographie sur couche mince (CCM) de ces trois échantillons sur une plaque de silice supportée sur aluminium avec un éluant constitué d'un mélange acétate d'éthyle / cyclohexane dans un rapport 1 / 30 en volume. Révéler la chromatographie sous lumière UV à 254 nm (cf. figure 5).

Si le produit final n'est pas pur, une recrystallisation dans le méthanol peut être



Figure 5 : Plaque chromatographique obtenue en fin de réaction.

(3) Afin de mieux visualiser la présence du précipité, le contenu de l'erlenmeyer peut être transvasé dans un pilulier comme observé sur la figure 4.

envisagée. Le rendement de la réaction est de 53 %.

Données sur le DTSIB

$$R_f = 0,8 ; T_f = 158 \text{ }^\circ\text{C} ; M = 435,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Spectre Infrarouge

- ◆ Bande à 2960 cm^{-1} : O-H éinol ;
- ◆ Bandes à $2860\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$: C-H aromatiques et C-H tétravalents ;
- ◆ Bande à 1620 cm^{-1} : C=N imine ;
- ◆ Bandes $1430\text{-}1490 \text{ cm}^{-1}$: O-H-N (liaison H éinol-imine) ;
- ◆ Bandes $1430\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$: C=C aromatiques.



Figure 6 : Spectre IR du composé DTSIB sous sa forme éinol.

Remarques :

La caractérisation par CCM peut également être utilisée pour suivre l'avancement de la réaction. Dans ce cas, prélever quelques gouttes de la solution après vingt minutes d'agitation (*cf.* paragraphe 2.4.) et suivre le même protocole qu'au paragraphe 2.5. Un deuxième prélèvement à quarante minutes et une CCM peuvent également être effectués. S'il apparaît qu'il reste une grande quantité de composé **2** n'ayant pas réagi, poursuivre

l'agitation encore cinq minutes⁽⁴⁾.

2.6. Mécanisme

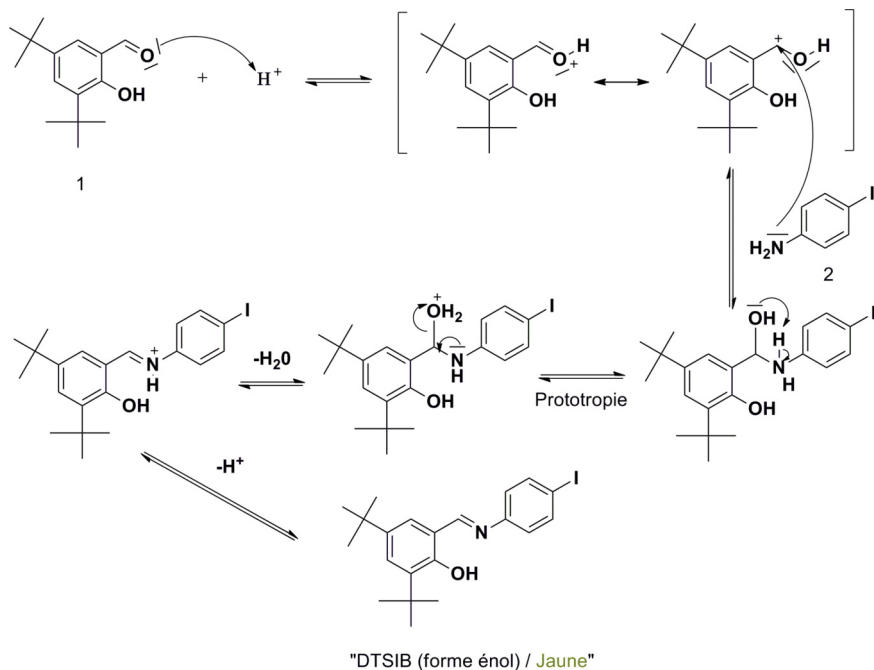


Figure 7 : Mécanisme de formation du composé DTSIB (forme énol) à partir des composés 1 et 2.

3. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOCHROMES À L'ÉTAT SOLIDE

Les composés organiques photochromes peuvent être incorporés dans divers matériaux pour des applications telles que le vitrage intelligent ou la lunetterie pour lesquels la teinte du verre est modifiée en présence de soleil. Par conséquent, l'étude des propriétés photochromes à l'état solide est incontournable.

3.1. Études qualitatives

3.1.1. Sur poudre cristalline

Prélever une grosse pointe de spatule du composé photochrome synthétisé en partie 2, puis déposer et étaler délicatement la poudre de synthèse avec la spatule au centre d'une

(4) La réaction de formation du composé DTSIB étant une réaction équilibrée, il restera par conséquent toujours une fraction de réactifs 1 et 2 en fin d'expérience.

boîte de Pétri pour couvrir une petite surface de l'ordre d'un centimètre carré environ. Positionner juste au-dessus une lampe de révélation UV pour chromatographie couche mince, sans fermer la boîte de Pétri, et couvrir l'ensemble avec un morceau de papier aluminium. Irradier la poudre pendant deux minutes à 365 nm. On observe le passage de la poudre initiale jaune (forme énol) à une couleur rouge orangé (mélange des formes énol et cétone)⁽⁵⁾ (cf. figure 8). On laisse ensuite l'échantillon dans l'obscurité. Au bout de trente minutes, il retrouve la couleur jaune d'origine.

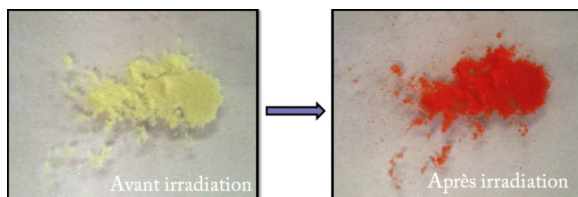


Figure 8 : Image de la poudre du DTSIB avant et après irradiation à 365 nm.

3.1.2. Sur un film mince

Déposer une petite quantité (entre 5 et 8 mg) du composé photochrome DTSIB synthétisé au centre d'une lamelle de microscope carrée de 2 cm de côté. Avec une pincette, poser délicatement la lamelle sur le bord tiède d'un banc Kofler. Déplacer ensuite lentement la lamelle sur le banc Kofler jusqu'au point de fusion pour faire fondre toute la poudre déposée. Recouvrir précautionneusement l'ensemble d'une seconde lamelle de verre à l'aide d'une pincette pour réaliser une couche fine de composé photochrome prise en « sandwich » entre les deux lamelles de verre. Essayer d'éliminer le maximum de petites bulles d'air qui peuvent rester emprisonnées avec une spatule et une pincette, puis faire revenir l'échantillon à température ambiante. Essuyer le surplus de produit qui peut avoir débordé sur le banc Kofler. Suivre le même processus d'irradiation que pour la poudre cristalline (cf. paragraphe 3.1.1.). On observe alors le même changement de couleur que pour la poudre (du jaune au rouge). La fabrication de masque au préalable peut alors permettre de dessiner des motifs colorés (cf. figure 9).

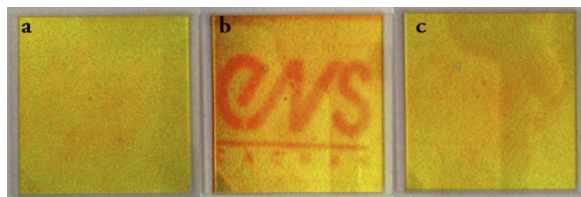


Figure 9 : Image de film mince de DTSIB (a) avant irradiation à 365 nm, (b) après irradiation à 365 nm et (c) après repos dans le noir cinq minutes.

(5) Même au bout d'un temps d'irradiation « infini », la conversion n'est pas totale et on obtient un mélange des deux formes énol et cétone.

3.2. Étude quantitative de la réaction de retour thermique [5]

Effectuer un « zéro » du spectrophotomètre d'absorption sans échantillon. Fixer l'échantillon préparé au paragraphe 3.1.2., à l'aide d'un petit morceau de ruban adhésif, dans le chemin optique du spectrophotomètre, au niveau du porte-cellule. Mesurer l'absorbance de l'échantillon à 480 nm.

Irradier l'échantillon selon le protocole décrit en paragraphe 3.1.1. Replacer l'échantillon dans le spectrophotomètre dans la même position que précédemment et déclencher le chronomètre. Suivre l'évolution de l'absorbance de l'échantillon à 480 nm (longueur d'onde du maximum d'absorption théorique de la forme cétone) en fonction du temps.

Des études sur ce composé ont montré que la réaction de retour thermique suit une cinétique du premier ordre. Par conséquent, l'évolution temporelle de l'absorbance suit la relation suivante :

$$A(t) = (A_0 - A_i) \exp(-t/\tau) + A_i$$

où τ représente le temps caractéristique de retour thermique. A_0 est l'absorbance de l'échantillon à $t=0$ (au déclenchement du chronomètre, juste après l'irradiation). A_i est l'absorbance de l'échantillon avant l'irradiation et doit correspondre à celle mesurée à la fin de la réaction de retour thermique. Cette relation est valable à toutes les longueurs d'onde où au moins l'une des deux formes du composé DTSIB absorbe. Le choix de mesurer l'absorbance à 480 nm est guidé par un souci pratique : seule la forme cétone absorbe à cette longueur d'onde du spectre visible, avec par conséquent une grande variation de l'absorbance en fonction du temps au cours de la réaction de retour thermique.

La fonction $\ln(A(t) - A_i) = f(t)$ peut être tracée et conduit à une droite affine de pente $-1/\tau$. La valeur du temps caractéristique $\tau = 50 \pm 1$ s est obtenue par cette méthode (cf. figure 10, page ci-contre). L'ordre de cette réaction peut être déterminé par plusieurs autres méthodes comme démontré dans *Le Bup* n° 947⁽⁶⁾ [6].

CONCLUSION

Dans cet article, la synthèse d'un composé photochrome appartenant à la famille des salicylidène-anilines, noté DTSIB, est décrite. À partir de la poudre de synthèse obtenue, les propriétés de coloration et de décoloration à l'état solide de ce composé sont étudiées : des expériences qualitatives visuelles à partir de la poudre cristalline ou de film mince sont menées pour observer la coloration du jaune au rouge du composé sous irradiation UV (forme énol → forme cétone). Finalement, une étude quantitative de la cinétique de retour thermique (forme cétone → forme énol) est effectuée sur film mince. La réaction a été caractérisée comme étant du premier ordre.

(6) À noter que la réaction étant d'ordre un, la méthode Guggenheim peut être utilisé pour déterminer τ (cf. *Le Bup* n° 947).

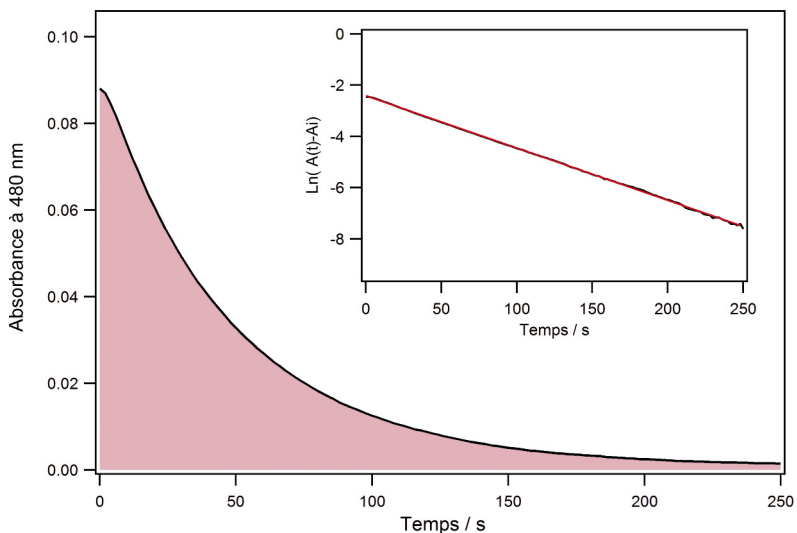


Figure 10 : Cinétique de retour thermique du composé DTSIB sous forme de film mince préalablement irradié à 365 nm (évolution à 480 nm en fonction du temps).

En insert : évolution de $\ln(A(t) - A_i)$ en fonction du temps.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MÉALLET-RENAULT, Joanne XIE et Keitaro NAKATANI pour leur aide et leurs précieux conseils pour la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PIARD J. « Le photochromisme : définition et applications ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, mai 2013, vol. 107, n° 954, p. 549-559.
- [2] DÜRR H. and BOUAS-LAURENT H. *Photochromism, Molecules, and Systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [3] BRASLAVSKY S. E. "Glossary of terms used in Photochemistry". *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79, 3, p. 293-465.
- [4] FERINGA B. L. *Molecular Switches*. Darmstadt: Wiley-VCH, 2001.
- [5] SPANGENBERG A., SLIWA M., METIVIER R., DAGNELIE R., BROUSSEAU A., NAKATANI, K., PANSU R. and Malfant I. "N-(3,5-Di-tert-butylsalicylidene)-4-iodobenzene, a peculiar case of a nonlinear optical photoswitch". *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2007, 20, 11, p. 992-997.

- [6] PIARD J. « Étude cinétique d'une réaction photochrome ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, octobre 2012, vol. 106, n° 947, p. 971-984.



Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)



Rémi MÉTIVIER
Chercheur CNRS
Laboratoire Photophysique et photochimie
supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM)
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)