

Chimie et Lumière : quelques manipulations

par Hélène MESTDAGH
IUFM Paris

Ces expériences ont été présentées à l'Université d'été Chimie et Lumière (Paris, ENCPB, 31 août - 3 septembre 1993).

Les manipulations décrites concernent trois aspects de l'interaction entre lumière et matière : l'absorption de lumière par une espèce chimique (jeux de couleurs), l'absorption de lumière induisant une réaction chimique (photochimie), et l'émission de lumière induite par une réaction chimique (chimiluminescence).

1. JEUX DE COULEURS

La couleur d'une substance est liée à son spectre d'absorption de la lumière visible : c'est la couleur complémentaire de celle des longueurs d'onde absorbées.

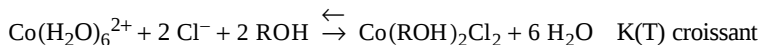
Ce spectre dépend de la structure de la molécule. La couleur pourra donc dépendre du pH (changement de structure par protonation/déprotonation : cas des indicateurs acido-basiques) ou du potentiel redox (changement de structure par oxydation/réduction : cas des indicateurs redox) ; ces propriétés sont exploitées dans de nombreuses manipulations classiques.

Les expériences ci-dessous montrent l'influence d'autres facteurs, par exemple la température ou le solvant, sur la couleur de certaines substances. Un autre point intéressant concerne la sélectivité de la fixation d'un colorant sur un support ; c'est le thème de la fin de cette partie.

1.1. Couleur variable avec la température : thermochromie

En solution, la thermochromie résulte en général de la forte dépendance en température d'un équilibre entre espèces différemment colorées. Exemple : le chlorure de cobalt (II) hydraté peut être soit sous

forme de complexes octaédriques du type $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}, 2 \text{Cl}^-$ ou $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+, \text{Cl}^-$, de couleur rose, soit sous forme de complexes tétraédriques du type CoCl_4^{2-} , ou $\text{Co}(\text{ROH})_2\text{Cl}_2$ en présence d'un alcool, d'un bleu intense. Les équilibres correspondants sont déplacés vers la formation des complexes tétraédriques par une augmentation de température :



Le changement de couleur de la solution s'effectue sur un domaine de température relativement large. On peut déplacer ce domaine sensible de température en jouant sur les proportions eau-alcool, puisqu'une augmentation de la proportion d'eau déplace l'équilibre vers la gauche.

Thermochromie du chlorure de cobalt en solution eau-alcool [1]

A 45 mL d'éthanol absolu, ajouter 4 mL d'une solution aqueuse 1 M de $\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$; on peut aussi dissoudre 0,8 g de $\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ dans 45 mL d'éthanol à 95 % et ajouter huit gouttes (0,4 mL) d'eau. La solution est bleu-violet à température ambiante. Refroidir progressivement 15 mL de solution en utilisant un bain de glace, observer le passage à une couleur rose clair. Chauffer progressivement 15 mL de solution à l'aide d'un bain d'eau chaude pour obtenir une couleur bleue. Vérifier la réversibilité en laissant revenir les solutions à température ambiante.

Déplacement du domaine sensible de température : ajouter 2 mL d'eau à la solution précédente ; elle devient rose. En la chauffant à l'aide d'un bain d'eau chaude, on retrouve la couleur bleu-violet vers 40°C.

On peut montrer ces expériences à l'aide d'un rétroprojecteur, en utilisant des bechers contenant une faible épaisseur de solution (environ 1 cm).

De nombreuses variantes sont possibles [2, 3].

Les solutions aqueuses de halogénures de cobalt peuvent être utilisées comme « encres sympathiques » de couleurs variées, révélées par chauffage [1]. Le déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe tétraédrique coloré est alors dû à la fois à l'augmentation de température et à l'élimination de l'eau par évaporation.

Il existe aussi des solides thermochromes. Le changement de couleur est alors dû à une transition de phase dans le cristal, qui a lieu pour une température bien déterminée. Dans le cas du tétrachlorocu-

prate de bis(diéthylammonium) décrit ci-dessous, cette transition correspond au passage des ions CuCl_4^{2-} de la géométrie plan-carrée ($t < 45^\circ\text{C}$) à la géométrie tétraédrique ($t > 45^\circ\text{C}$), ce qui change son spectre d'absorption.

Préparation et thermochromie du tétrachlorocuprate de bis(diéthylammonium) [4]

Dissoudre d'une part 2,2 g (0,02 mol) de **chlorure de diéthylammonium** (Janssen, 134 F/kg ; Aldrich) dans 15 mL de propan-2-ol, d'autre part 1,7 g (0,01 mol) de chlorure cuivrique $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans 3 mL d'éthanol absolu, en chauffant légèrement. Mélanger les deux solutions chaudes puis refroidir dans un bain de glace. Si on n'observe pas de précipitation ajouter quelques mL de propan-2-ol (le produit attendu y est peu soluble, mais très soluble dans l'éthanol). (Remarques : la cristallisation est souvent lente ; pendant la cristallisation boucher l'erlenmeyer afin d'éviter la condensation d'eau dans la solution froide ; si le produit se sépare sous forme d'huile ajouter du propan-2-ol). Le tétrachlorocuprate de bis(diéthylammonium) cristallise sous forme d'aiguilles vertes. Ce solide étant hygroscopique, il n'est pas facile à filtrer ; la meilleure solution est d'éliminer le solvant par décantation, de laver les cristaux avec du propan-2-ol qui est de nouveau décanté, puis de les sécher sous vide : si on ne dispose pas d'un dessiccateur on peut par exemple transférer les cristaux dans un petit tube à essais muni d'un bouchon troué traversé d'un tube de verre, sur lequel on branchera la trompe à eau.

Placer un peu de tétrachlorocuprate de bis(diéthylammonium) sec dans un tube à essais de tout petit diamètre, boucher et chauffer progressivement au bain-marie : le passage du vert au jaune est observé en pratique vers $50\text{-}55^\circ\text{C}$ (température un peu supérieure à la température de transition de phase 45°C : conduction thermique difficile dans le solide et/ou transition de phase très lente à une température proche de 45°C). Au refroidissement le solide redevient vert ; remarquer la propagation du changement de couleur à partir des zones déjà transformées (analogie à la cristallisation progressive d'un liquide, qui est aussi une transition de phase).

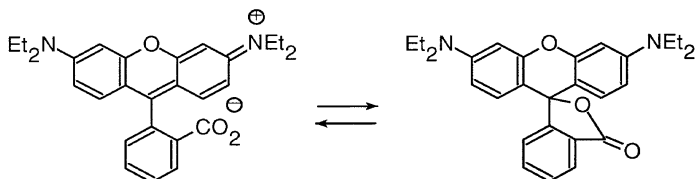
On peut aussi préparer des composés organiques thermochromes [5a].

Le même livre [5b] décrit la synthèse d'un composé piézochrome, c'est-à-dire pour lequel une pression importante induit un changement de couleur par isomérisation.

1.2. Couleur variable avec le solvant : solvatochromie

Quand un produit existe sous deux formes isomères en équilibre, la position de cet équilibre dépend en général du solvant. Si les deux formes sont différemment colorées, la couleur observée varie avec la

nature du solvant (solvatochromie). La Rhodamine B, par exemple, possède une forme lactone incolore et une forme zwitterionique rose vif. Cette dernière n'est présente en quantité appréciable que dans les solvants protiques, qui la stabilisent en établissant des liaisons hydrogène avec le groupement carboxylate [6].



Solvatochromie de la rhodamine B

La rhodamine B est toxique ; il est préférable de manipuler avec des gants, en particulier les solutions dans le DMSO (diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$). Le DMSO, excellent solvant, a la propriété de faciliter la pénétration des substances à travers la peau ; toute solution d'un produit toxique dans le DMSO est donc dangereuse au contact (mortel dans le cas d'une solution de cyanure !).

L'appellation commerciale «**Rhodamine B**» (Janssen, 84 F/100 g ; Prolabo, Aldrich) correspond le plus souvent au chlorhydrate, qui contient donc l'acide conjugué de la Rhodamine B. Cette espèce, issue de la protonation du groupement COO^- du zwitterion, est comme lui fortement colorée en rose. Si l'on dispose seulement de cette forme acide, on observe qu'elle est colorée en rose quel que soit le solvant ; il suffit d'agiter la solution avec du carbonate de potassium K_2CO_3 sec pour repasser à la forme basique et observer la décoloration dans le cas des solvants aprotiques.

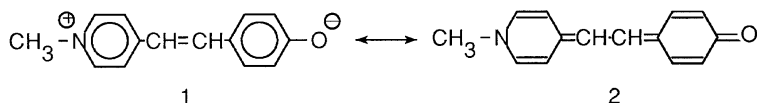
Dissoudre une très petite quantité de «**Rhodamine B**» (forme acide) dans chacun des solvants suivants, en veillant à ce que les concentrations soient approximativement égales (environ 2 mg pour 20 mL) : eau, éthanol, 2-méthylpropan-2-ol (tertiobutanol), acétone, dichlorométhane, DMSO, ... A chacune des solutions roses obtenues ajouter un excès (100-200 mg) de K_2CO_3 sec solide et agiter ; on observe la décoloration progressive des solutions dans l'acétone, le dichlorométhane, le DMSO.

On peut utiliser directement la «**Rhodamine B base**» (Janssen, 125 F/25 g ; Aldrich) ; ceci permet d'essayer des solvants très peu polaires comme le toluène, où la forme acide est insoluble. Même dans ce cas il est souvent nécessaire d'ajouter du carbonate de potassium pour neutraliser les impuretés acides.

On remarquera que la couleur rose correspond au caractère protique du solvant et non à sa polarité : avec un solvant dipolaire aprotique comme le DMSO (plus polaire que le tertibutanol) la solution est incolore.

Tremper un morceau de tissu de coton, ou de coton hydrophile, dans une solution de rhodamine B dans le dichlorométhane, il se colore immédiatement en rose : les groupements hydroxyle de la cellulose stabilisent la forme zwitterionique de la rhodamine.

La «vraie» solvatochromie ne met pas en jeu d'équilibre chimique ; elle est due à la variation de la différence d'énergie entre niveaux électroniques d'une même espèce chimique différemment solvatée, qui entraîne un décalage des pics du spectre d'absorption. Cet effet a lieu pour toutes les espèces chimiques ; exceptionnellement il est suffisamment important pour causer une différence de couleur visible. C'est le cas si le niveau fondamental et le premier niveau excité sont de polarités très différentes : par rapport à un solvant apolaire, un solvant polaire stabilisera le niveau polaire sans changer beaucoup l'énergie du niveau peu polaire. Dans le cas du MOED (1-méthyl-4-[(oxocyclohexadiénylidène)éthylidène]-1,4-dihydropyridine) ci-dessous, le niveau fondamental est polaire car sa répartition électronique est bien décrite par la forme limite zwitterionique 1, alors que dans le niveau excité la forme limite 2 sans séparation de charges est prépondérante. L'énergie de transition sera plus élevée en solvant polaire, correspondant à une plus petite longueur d'onde d'absorption (pour les milieux très peu polaires la variation est en sens inverse ; voir la référence [6] pour une description plus détaillée du comportement du MOED).



Le MOED est facilement synthétisé en deux étapes [7], il est aussi commercial.

Solvatochromie du MOED

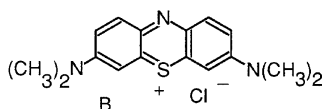
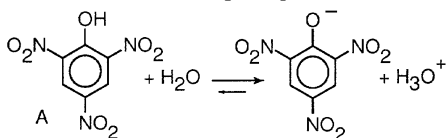
Préparer des solutions diluées (environ 1 mg pour 20 mL) de MOED : **4[(1-méthyl-4(1H)pyridinylidène)éthylidène]2,5-cyclohexadien-1-one hydrate** (Aldrich, 391 F/5 g) dans différents solvants. On peut utiliser, par ordre de constante diélectrique décroissante (valeur notée entre parenthèses) : eau (78,5), éthanol (24,3), acétone (20,7), pyridine (12,3). En présence d'impuretés acides il peut être nécessaire d'ajouter à chaque solution une goutte de solution aqueuse de soude à environ 20 %, pour éviter la protonation de l'atome d'oxygène. La pyridine est toxique et malodorante, préparer cette solution sous une hotte. On obtient une solution jaune dans l'eau, rouge dans l'éthanol, violette dans l'acétone (dissolution très lente), bleue dans la pyridine, ce qui correspond bien à une augmentation de la longueur d'onde absorbée. En acidifiant une solution aqueuse de MOED on observe la couleur vert-jaune pâle de la forme protonée.

1.3. Fixation d'un colorant sur un support

Pour pouvoir être utilisée comme colorant, une substance doit non seulement être colorée mais aussi se lier au support à colorer. Les interactions colorant-support permettant cette liaison dépendent à la fois de la nature du colorant et de celle du support.

Les expériences portant sur la synthèse et l'utilisation de colorants adaptés à différents types de tissus ont fait l'objet de nombreuses descriptions. On en trouvera une série très complète dans la référence [8].

Un exemple de coloration sélective facilement interprétable est décrit ci-dessous. Les deux colorants utilisés sont l'acide picrique A (jaune), colorant anionique, et le bleu de méthylène B, colorant cationique. Sur des fibres du type polyamide comme le nylon ou la laine, qui comportent à la fois des groupements acides – COOH et des groupements basiques – NH₂, un milieu acide, en protonant les groupements – NH₂, favorise la fixation des colorants anioniques qui formeront des paires d'ions avec – NH₃⁺ ; inversement, un milieu basique permettra aux colorants cationiques de se fixer en formant des paires d'ions avec – COO⁻. Sur des fibres du type polysaccharide comme le coton, l'acidité du milieu a peu d'influence ; les colorants se fixent par liaison hydrogène et par interactions électrostatiques entre les centres positifs et les atomes d'oxygène ; les molécules de petite taille, comme l'acide picrique, se fixent mal.



Coloration sélective de tissus par l'acide picrique et le bleu de méthylène

Le sel formé entre l'anion picrate et le cation du bleu de méthylène est peu soluble dans l'eau. C'est pourquoi l'expérience suivante, utilisant un mélange de ces deux colorants, est effectuée dans l'éthanol. Le bleu de méthylène est utilisé à plus faible concentration que l'acide picrique car son coefficient d'absorption est particulièrement élevé.

Dissoudre environ 0,4 g d'acide picrique dans 25 mL d'éthanol à 95 % ; ajouter 1 mL d'acide chlorhydrique environ 1 M. Dissoudre 0,005 à 0,01 g de bleu de méthylène dans 25 mL d'éthanol à 95 % (solution entre 0,2 et 0,4 g/L). Mélanger les deux solutions et chauffer vers 50°C ; on obtient une solution verte. Introduire dans le becher deux morceaux de tissu blanc : un échantillon de coton et un échantillon de laine ou de nylon ; laisser tremper cinq minutes,

puis retirer le tissu et rincer à grande eau. Le coton a été teint en bleu, la laine et le nylon en jaune.

L'expérience correspondante en milieu basique n'est pas réalisable car le bleu de méthylène n'est pas stable en milieu éthanolique basique.

2. PHOTOCIMIE

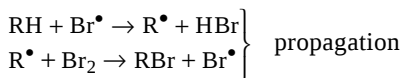
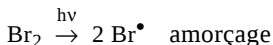
La première étape d'une réaction photochimique est l'absorption d'un photon par un constituant du milieu (qui doit donc être coloré ou absorber dans le proche UV si l'on utilise une source de lumière visible). C'est l'état excité résultant qui va réagir chimiquement (ou transférer son énergie à un autre constituant pour l'exciter dans un état réactif). On a ainsi conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique.

Pour de nombreuses expériences de photochimie une **lampe halogène** (qui a une relativement bonne émission dans le bleu et le proche UV) est nettement plus efficace qu'une lampe à incandescence ; une petite lampe halogène de 20 W orientable munie d'une pince convient parfaitement. Pour augmenter la puissance lumineuse reçue par le milieu réactionnel on a intérêt à rapprocher la lampe et à entourer l'ensemble d'un réflecteur en papier aluminium ; veiller cependant à éviter un échauffement excessif de la solution !

Manipuler sur de **petites quantités** permet de diminuer non seulement le coût en produits, mais aussi l'énergie lumineuse nécessaire et donc la durée de réaction.

2.1. Réactions à amorçage photochimique

Il s'agit par exemple de l'halogénéation photochimique des alcanes, qui a lieu selon un mécanisme radicalaire en chaîne. La lumière est un initiateur de la réaction : l'étape photochimique est la dissociation homolytique de la molécule de halogène, ici le dibrome, produisant des radicaux $\text{Br}^\bullet$.

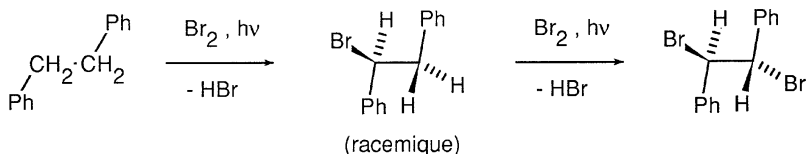


La réaction est facile à réaliser sur n'importe quel alcane. Le fait d'ajouter de l'eau au milieu permet de caractériser HBr, tout en évitant son dégagement dans l'atmosphère [9].

Bromation photochimique d'un alcane

Introduire dans deux tubes à essais identiques environ 10 mL d'un alcane liquide (cyclohexane, heptane, ...) et 10 mL d'eau contenant une goutte de solution d'ammoniaque environ M (pour rendre le milieu basique) et du bleu de bromothymol ; l'hélianthine n'est pas utilisable car elle est rapidement oxydée par le brome. Envelopper l'un des deux tubes de papier aluminium. Ajouter dans chaque tube environ 1 mL d'une solution diluée (environ 5 % en volume) de brome dans un solvant inerte, par exemple le tétrachlorure de carbone ; boucher. Éclairer fortement le tube non enveloppé : on observe la décoloration de la phase organique supérieure, et dans la phase aqueuse, le virage de l'indicateur coloré au voisinage de l'interface. Une fois la réaction terminée, comparer avec le tube témoin ; prélever un peu de phase aqueuse à l'aide d'une pipette pasteur et ajouter une solution de nitrate d'argent pour caractériser Br^- . Si on connaît exactement la quantité de brome introduite, on peut aussi doser l'acide formé (dans ce cas, ne pas ajouter de base au départ).

Le bibenzyle $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ est particulièrement réactif vis-à-vis de la substitution radicalaire, car elle a lieu en position benzylique. Si on utilise deux équivalents de brome, on obtient majoritairement le méso-1,2-dibromo-1,2-diphényléthane, qui est facilement séparé des autres isomères par cristallisation [10]. La stéréosélectivité de la deuxième bromation, relativement inhabituelle pour une réaction radicalaire, provient vraisemblablement de l'attaque préférentielle du brome du côté le moins encombré du radical intermédiaire.



Bromation photochimique du bibenzyle

Dans un tube à essais, dissoudre 0,182 g (1 mmol) de **bibenzyle** (Janssen, 330 F/100 g) dans 2 mL de dichlorométhane. Ajouter environ 10 mL d'eau, puis, à l'abri de la lumière, 5,1 mL d'une solution à 2 % en volume de brome dans le dichlorométhane. Homogénéiser la phase organique (inférieure), en prélever une petite quantité (0,5 mL) que l'on conservera avec 0,5 mL d'eau à l'abri de la lumière (témoin). Éclairer le tube : on observe la décoloration progressive de la phase organique et l'apparition d'un solide incolore. La réaction est en général terminée en moins de quinze minutes. Attention la solution de brome dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2 : Eb = 44°C) est à la fois corrosive et volatile : éviter l'échauffement de la solution, en particulier dû à la lampe !

Si la phase organique reste colorée par un excès de brome, ajouter quelques gouttes de cyclohexène et agiter : le brome est ainsi éliminé par addition sur la

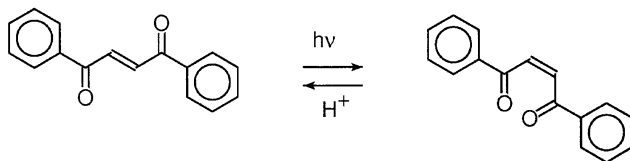
double liaison, conduisant au 1,2-dibromocyclohexane soluble dans le dichlorométhane. Prélever la phase aqueuse (supérieure) à l'aide d'une pipette, ajouter quelques mL d'eau à la phase organique, agiter, prélever cette deuxième phase aqueuse et la joindre à la précédente.

On peut doser dans la phase aqueuse H_3O^+ et Br^- : introduire cette solution aqueuse dans une fiole jaugée (50 ou 100 mL) et l'amener à un volume connu. Sur un prélèvement de 10 mL (pour un total de 100 mL), doser H_3O^+ avec une solution de soude 10^{-2} M (indicateur : bleu de bromothymol). Doser d'autre part Br^- avec une solution de nitrate d'argent ; l'indicateur de fin de réaction est le chromate de potassium, qui pour pH 6-8 forme avec Ag^+ un précipité rouge Ag_2CrO_4 moins insoluble que AgBr ; prélever 10 mL, neutraliser la solution avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, ajouter 1 mL d'une solution environ 0,1 M de chromate de potassium, doser avec une solution 10^{-2} M de nitrate d'argent. Pour une meilleure précision il est recommandé de faire un « blanc » : remplacer les 10 mL de solution dosée par 10 mL d'eau et déterminer le petit volume de solution de nitrate d'argent nécessaire pour faire virer l'indicateur en l'absence de Br^- ; ce volume sera soustrait au précédent. Par suite de pertes de HBr au cours de la réaction, les volumes équivalents expérimentaux sont en général légèrement inférieurs aux 20 mL attendus.

Traitement de la phase organique : Filtrer, sécher, peser. Le solide blanc obtenu peut être recristallisé dans le toluène, mais cette recristallisation n'est en général pas nécessaire. Le point de fusion du produit pur est 237°C . On peut vérifier que l'addition de brome sur la double liaison du (E)-stilbène $\text{PhCH}=\text{CHPh}$ conduit au même produit.

2.2. Isomérisations

L'isomérisation photochimique d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ permet dans certains cas de passer de l'isomère thermodynamiquement le plus stable (en général E) au moins stable. Il faut pour cela que la réaction photochimique inverse soit moins facile, par exemple à cause d'une différence entre les spectres d'absorption des deux isomères. L'exemple ci-dessous montre l'isomérisation $\text{E} \rightarrow \text{Z}$ de la 1,4-diphénylbut-2-èn-1,4-dione ou 1,2-dibenzoyléthylène [11] :



Isomérisation de la 1,4-diphénylbut-2-èn-1,4-dione

Dissoudre 0,3 g de **trans 1,2-dibenzoyléthylène** (Janssen, 279 F/25 g) dans 15 mL d'éthanol à 95 %, en chauffant légèrement (on peut sans inconvénient travailler sur une plus petite quantité, par exemple 0,1 g dans 5 mL

d'éthanol). Introduire la solution jaune dans un petit cristalliseur ou une boîte de Petri, après avoir lavé ce récipient avec une solution éthanolique d'ammoniac (1 mL de solution aqueuse concentrée d'ammoniac dans 50 mL d'éthanol) de manière à éliminer à la surface du verre les traces d'acide qui pourraient catalyser la réaction inverse. Boucher le récipient (verre de montre) et l'irradier avec une lampe puissante placée à quelques centimètres. Au bout de deux/trois heures (durée variable avec le dispositif expérimental) l'isomère Z a précipité sous forme de cristaux incolores. Filtrer sous vide, laver avec quelques mL d'éthanol froid, laisser sécher. Le produit peut être caractérisé par son point de fusion, $F = 137-138^{\circ}\text{C}$.

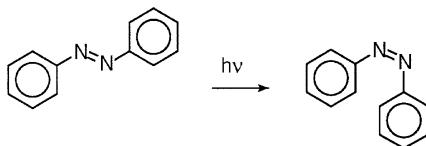
Pour revenir à l'isomère E, introduire l'isomère Z (environ 0,2 g) dans un petit erlenmeyer, ajouter 10 mL d'éthanol à 95 %, puis une goutte d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer au bain-marie bouillant en agitant jusqu'à dissolution complète du solide et obtention d'une solution jaune (cinq/dix minutes). Ajouter quelques mL d'eau jusqu'au début de précipitation, laisser refroidir pour compléter la cristallisation, filtrer, sécher. On récupère quantitativement l'isomère E de départ, $F = 113-115^{\circ}\text{C}$.

Les deux isomères peuvent aussi être distingués par ccm sur plaque de silice éluee au dichlorométhane ; utiliser des plaques avec indicateur fluorescent et révéler à l'UV, ou révéler à l'iode.

On trouve aussi des expériences d'isomérisation photochimique de doubles liaisons en présence d'une quantité catalytique de brome [12] ou d'iode [13] ; la lumière joue alors uniquement le rôle d'amorceur pour produire les radicaux $\text{X}^{\bullet}$. (comme dans le cas de la bromation photochimique d'un alcane), et l'isomérisation se fait dans le sens $Z \rightarrow E$.

Les alcènes donnent lieu à des réactions photochimiques autres que l'isomérisation, en particulier les cycloadditions $2 + 2$ conduisant à des cyclobutanes. Ces réactions nécessitent en général une source de lumière UV (ce peut être le soleil si l'on n'est pas pressé...). La réaction de l'anhydride maléique sur le benzène est facile à réaliser [14 : (a) UV, (b) soleil]. Une autre cycloaddition photochimique possible est celle du cyclopentadiène avec la quinone (15).

L'isomérisation $E \rightarrow Z$ photochimique peut aussi avoir lieu sur une double liaison $\text{N} = \text{N}$, comme dans le cas de l'azobenzène [16] :

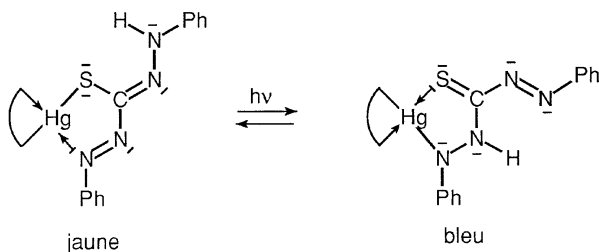


Photoisomérisation de l'azobenzène

Dans un petit tube ou erlenmeyer, dissoudre environ 0,05 g d'azobenzène dans 2 mL de toluène. Protéger le récipient de la lumière (papier d'aluminium). A l'aide d'un capillaire, prélever un peu de solution et déposer à 1-1,5 cm du bord inférieur d'une plaque de silice pour ccm une tache de 3-4 mm de diamètre (effectuer le dépôt en deux ou trois fois pour éviter l'étalement). Laisser sécher et éclairer fortement la tache pendant vingt minutes à deux heures (soleil ou lampe placée à quelques centimètres de la plaque). Déposer ensuite sur la plaque, à environ 2 cm de la première tache et à la même distance du bord inférieur, une tache de la solution conservée à l'abri de la lumière, selon la même méthode que précédemment. En éluant au toluène, on observe que la tache qui a été éclairée se dédouble : l'isomère Z jaune-orangé formé par photoisomérisation migre plus lentement que l'isomère E rouge-orangé, seul présent dans le produit non éclairé (en effet l'isomère Z plus polaire est mieux retenu par la silice).

Le comportement photochrome (changement de couleur avec l'éclairement) d'un composé provient en général d'une isomérisation photochimique de ce composé en un autre différemment coloré ; si en l'absence de lumière le retour à l'isomère le plus stable se fait suffisamment rapidement on est en présence d'un composé photochrome (le dibenzoyléthylène vu plus haut est dans une certaine mesure photochrome, mais les réactions mises en jeu sont lentes).

L'exemple ci-dessous se caractérise par un changement de couleur particulièrement rapide avec la variation d'éclairement : il s'agit d'un complexe de la base conjuguée de la 1,5-diphénylthiocarbazone (dithizone) $\text{Ph-N=N-CS-NH-NH-Ph}$ avec l'ion mercurique. La réaction d'isomérisation met en jeu un changement du mode de complexation du ligand au métal, accompagné d'un transfert de proton entre deux atomes d'azote :



Préparation et photochromie du bisdithizonate mercurique [17]

Attention les sels mercuriques sont toxiques !

Dissoudre d'une part 0,54 g (0,002 mol) de chlorure mercurique Hg_2Cl_2 dans 100 mL de toluène, d'autre part 1,2 g (0,004 mol) de **dithizone** (Janssen : 103 F/10 g ; Prolabo) dans 100 mL de toluène. mélanger les solutions dans une ampoule à décanter de 500 mL et agiter dix minutes avec 200 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque 1 M. Éliminer la phase aqueuse, laver la phase organique rouge à l'eau, puis à la solution d'ammoniaque 1 M, enfin à l'eau (environ 50 mL pour chaque lavage). Séparer la phase organique, la sécher sur sulfate de magnésium, filtrer, évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. On obtient un solide brun-rouge qui peut être recristallisé dans un mélange toluène-éthanol (dissoudre dans la quantité minimale de toluène, ajouter de l'éthanol jusqu'à ce que la solution se trouble, laisser cristalliser au réfrigérateur) pour donner environ 0,9 g (60-70%) de dithizonate de mercure, $F = 223\text{-}226^\circ\text{C}$ (décomposition). Ce solide se conserve parfaitement, de préférence à l'obscurité.

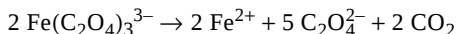
Dissoudre environ 2 mg (quelques microcristaux) de bisdithizonate mercurique dans 30 mL de tétrachlorure de carbone CCl_4 (solvant toxique ; préparer la solution sous une hotte), pour obtenir une solution orange pâle. Exposée au soleil ou à une source de lumière intense, cette solution se colore en bleu foncé au bout de quelques secondes. Si on supprime la source de lumière, le retour à la coloration initiale se fait en deux minutes environ.

La vitesse de retour à l'isomère le plus stable dépend beaucoup de la pureté du bisdithizonate mercurique : en présence de beaucoup d'impuretés (dithizone libre) ce retour est trop rapide pour que l'isomère bleu puisse être observé. Les impuretés gênantes semblent insolubles dans le tétrachlorure de carbone, ce qui explique le choix de ce solvant pour mettre en évidence la photochromie ; si le bleuissement à la lumière est peu visible, filtrer la solution améliore souvent le résultat. On peut utiliser cette méthode pour purifier le bisdithizonate mercurique : agiter le solide brut une heure avec CCl_4 (100 à 200 mL pour 1 g), filtrer, évaporer le solvant (hotte).

La lumière d'un rétroprojecteur n'est en général pas assez intense pour produire la coloration bleue. On peut donc utiliser le rétroprojecteur pour montrer la solution initiale, puis la solution éclairée par une lampe plus puissante.

2.3. Transferts d'électrons

L'absorption de lumière par un complexe métallique peut conduire à un transfert d'électron intramoléculaire, qui déclenche une réaction d'oxydoréduction. C'est le cas de la décomposition photochimique de l'ion trioxalatoferrate (III) ou ferrioxalate [18] :



Les ions ferreux formés sont mis en évidence par le ferricyanure de potassium (formation de ferrocyanure ferrique bleu). Ce procédé et d'autres analogues ont été appliqués à la préparation de papiers

photosensibles permettant la reproduction de plans ou dessins faits sur papier transparent [19].

Décomposition photochimique du ferrioxalate

Les ions ferrioxalate se forment in situ à partir d'ions ferriques et d'acide oxalique. Dissoudre 0,3 g de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 9 H_2O dans 75 mL d'eau. Dissoudre 0,2 g d'acide oxalique dans 75 mL d'eau et ajouter 7 mL d'une solution de ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,03 M (10 g/L). Envelopper un petit cristalliseur de papier d'aluminium, y verser la moitié de chaque solution. Verser le reste des solutions dans un cristalliseur identique que l'on placera sur un rétroprojecteur allumé. Observer le bleuissement progressif de la solution, comparer avec le témoin.

Pour préparer du papier photosensible, utiliser des solutions plus concentrées : dissoudre 1 g de nitrate ferrique et 1 g d'acide oxalique dans 25 mL d'eau. Imprégner le papier avec cette solution, laisser sécher à l'abri de la lumière. Une fois le papier bien sec, placer un cache partiel sur le papier, éclairer fortement environ deux minutes. Révéler en trempant le papier dans une solution 0,03 M de ferricyanure de potassium. Laver à l'eau distillée, laisser sécher : seules les zones éclairées se sont colorées en bleu.

L'émulsion photosensible utilisée en photographie noir et blanc est constituée de microcristaux de bromure d'argent dispersés dans la gélatine. L'obtention d'un négatif nécessite trois étapes [20] :

- Exposition à la lumière : l'absorption d'un photon par l'ion Br^- lui permet de transférer son électron sur l'ion Ag^+ pour donner un atome Ag. Pour des temps d'exposition raisonnables, ces atomes sont trop peu nombreux pour être visibles ;
- Développement : le révélateur est un réducteur doux des ions Ag^+ (hydroquinone). Cette réaction est catalysée par la présence initiale d'atomes d'argent : en faisant agir le révélateur pendant une durée limitée, on réduit en argent métallique les ions Ag^+ des microcristaux déjà exposés à la lumière, sans transformer les autres microcristaux ;
- Fixation : pour pouvoir conserver l'image obtenue il faut éliminer les ions Ag^+ restants. Les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ contenus dans le fixateur solubilisent les ions Ag^+ par complexation.

La manipulation suivante permet de visualiser ces étapes.

Reconstitution du principe de la photographie

On utilise les solutions suivantes :

- Bromure de sodium et gélatine : dissoudre 6 g de NaBr, 2 H_2O dans 100 mL d'eau distillée, chauffer au voisinage de l'ébullition et introduire 2 g de gélatine

alimentaire. Continuer à chauffer jusqu'à dissolution complète de la gélatine, puis laisser refroidir (solution Br) ;

– Solution aqueuse de nitrate d'argent 0,1 M (solution Ag) ;

– Révélateur : dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre 9 g de sulfite de sodium Na_2SO_3 et 0,6 g de NaBr, 2 H_2O dans 130 mL d'eau. Ajouter 20 mL de solution de soude 2 M, puis 1,5 g d'hydroquinone (4-hydroxyphénol). Agiter jusqu'à dissolution complète de l'hydroquinone et boucher l'erlenmeyer. Le rôle du sulfite est de réagir avec la quinone formée par oxydation de l'hydroquinone, pour donner un acide sulfonique soluble dans l'eau (et éviter la formation de quinhydrone, complexe quinone-hydroquinone coloré et insoluble). Le rôle de la soude est d'ajuster le potentiel redox du couple quinone-hydroquinone, qui dépend du pH (ici l'hydroquinone est sous forme phénate). Le rôle du bromure est de fixer le potentiel redox du couple AgBr-Ag , qui dépend de la concentration en bromure ;

– Fixateur : dissoudre 15 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H_2O et 0,15 g de Na_2CO_3 (pour conserver un pH légèrement basique, ce qui évite la dismutation du thiosulfate) dans 150 mL d'eau.

Mise en évidence de la réaction photochimique et du rôle du fixateur : préparer trois tubes à essai identiques contenant 2 mL d'eau distillée, 1 mL de solution Ag, 1 mL de solution Br. Conserver le tube 1 à l'abri de la lumière (témoin). Éclairer fortement le tube 2 : au bout d'une durée assez longue (environ vingt minutes) on observe le noircissement du contenu. Ajouter 1 mL de fixateur dans le tube 3, observer la redissolution du précipité.

Rôle du révélateur : les étapes en italique doivent avoir lieu à l'abri de toute lumière ; pour effectuer ces étapes, placer les tubes dans des caches hermétiques en papier noir ou en papier aluminium, et boucher aussitôt après avoir versé le réactif.

– Tube 4 : 2 mL eau distillée + 1 mL solution Br ; *ajouter 1 mL de solution Ag, agiter ; ajouter 1 mL de révélateur, agiter.* Laisser le tube à la lumière : le précipité est initialement blanc, mais noircit très rapidement.

– Tube 5 : 2 mL eau distillée + 1 mL solution Br ; *ajouter 1 mL de solution Ag, agiter. Attendre cinq minutes. Ajouter 1 mL de révélateur. Agiter deux minutes, observer rapidement le contenu (blanc). Ajouter 2 mL de fixateur, agiter.* Observer le contenu : on obtient une solution limpide.

– Tube 6 : 2 mL eau distillée + 1 mL solution Br ; *ajouter 1 mL de solution Ag, agiter. Éclairer fortement cinq minutes. Ajouter 1 mL de révélateur. Agiter deux minutes, observer rapidement le contenu (noir). Ajouter 2 mL de fixateur, agiter.* Observer le contenu : suspension d'argent métallique noir.

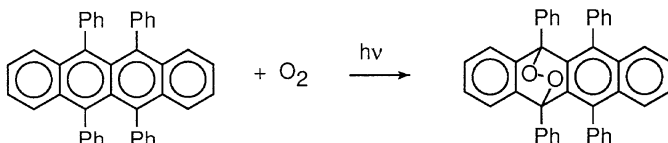
On peut recommencer la manipulation du tube 6 en faisant varier la durée d'éclairement ou la durée d'action du révélateur : la quantité d'argent formé augmente avec chacune de ces durées.

Il est possible de réaliser une «photographie» sur papier en utilisant les solutions ci-dessus ; il faut alors exclure très soigneusement la lumière dans les

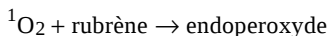
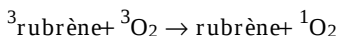
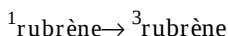
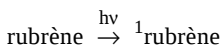
étapes qui le nécessitent (en particulier pendant le séchage qui est assez long). Utiliser un petit morceau de papier à dessin assez épais. Les différentes solutions seront placées dans des soucoupes ou des boîtes de Petri. Imprégner le papier (verso au-dessus) avec la solution Br (deux minutes), sécher. *Imprégner avec la solution Ag (deux minutes) ; laver à l'eau en agitant doucement le papier dans un becher d'eau distillée, sécher. Placer un cache partiel sur le papier, éclairer fortement trente secondes. Retirer le cache ; imprégner avec le révélateur (une minute) ; laver à l'eau ; imprégner avec le fixateur (deux minutes) ; laver.* L'image obtenue est peu contrastée mais parfaitement stable.

2.4. Oxydation photochimique par l'intermédiaire d'oxygène • singulet

L'oxygène singulet peut s'additionner en 1,4 sur un système diénique pour donner un endoperoxyde. Le passage de l'oxygène triplet (fondamental) à l'oxygène singulet (excité) est interdit par absorption directe d'un photon, mais peut se faire par l'intermédiaire d'un photosensibilisateur. L'exemple ci-dessous montre l'oxydation d'un hydrocarbure polyaromatique, le rubrène [21] : il joue aussi le rôle de photosensibilisateur, et conduit à un endoperoxyde relativement stable.



Le mécanisme généralement admis est le suivant, où les notations rubrène, ¹rubrène, ³rubrène désignent respectivement la molécule de rubrène dans son état fondamental (singulet), dans son premier état excité singulet, dans son premier état excité triplet (métastable et d'énergie un peu plus basse que le précédent) ; ³O₂ et ¹O₂ désignent respectivement le dioxygène dans son état fondamental triplet et dans son premier état excité, singulet.



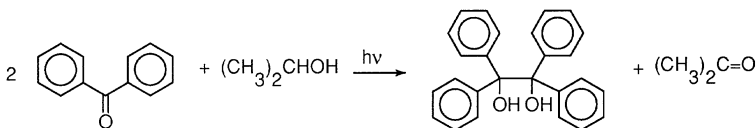
Oxydation photochimique du rubrène

Dissoudre 3 à 5 mg de **rubrène** (Janssen : 268 F/g) dans 30 mL de toluène. Sans boucher l'erlenmeyer, l'envelopper avec du papier aluminium de manière

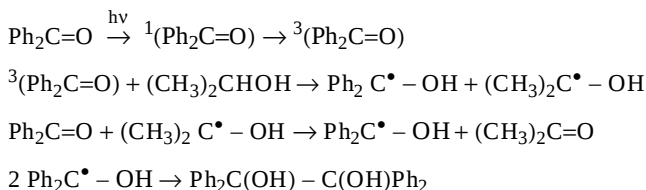
à le protéger de la lumière, et bien agiter la solution environ dix minutes de manière à la saturer d'oxygène (on peut aussi placer la solution dans un barboteur et y faire passer de l'air en adaptant une trompe à eau au tube non plongeant). Transvaser la moitié de la solution dans un petit cristalliseur et l'éclairer fortement avec une lampe (lampe à incandescence de 100 W placée à environ 10 cm de la solution) en évitant une trop forte élévation de température. Conserver le reste de la solution à l'abri de la lumière. Au bout d'environ trente minutes, la solution éclairée est décolorée, l'autre a conservé sa fluorescence orange caractéristique du rubrène. On peut caractériser par ccm l'endoperoxyde obtenu : utiliser des plaques de silice avec indicateur fluorescent, éluer au dichlorométhane; effectuer la ccm à l'abri de la lumière. D'autres produits minoritaires, provenant probablement d'une décomposition partielle de l'endoperoxyde, sont aussi visibles sur la plaque.

2.5. Photochimie des cétones

Le couplage réducteur des cétones aromatiques conduit à un diol :



Son mécanisme est le suivant :



La benzophénone n'absorbant pas dans le visible, cette réaction nécessite de la lumière UV. Le benzopinacol obtenu est fragile en milieu basique (coupure en $\text{Ph}_2\text{CHOH} + \text{Ph}_2\text{C=O}$), c'est pourquoi on ajoute une petite quantité d'acide au milieu [22].

Réduction photochimique de la benzophénone par le propan-2-ol

Dissoudre 2,0 g de benzophénone dans 15 mL de propan-2-ol. Ajouter une goutte d'acide acétique glacial. Remplir complètement un petit tube à essais, si possible en quartz, avec cette solution et bien boucher, de manière à éviter la présence d'oxygène (qui piègerait les radicaux intermédiaires). Si l'on dispose d'une lampe UV (tube de quartz), irradier la solution en UV. Sinon retourner le tube dans un becher et l'exposer au soleil, en plein air. Au bout d'une durée variable suivant le dispositif utilisé et l'intensité lumineuse (entre deux heures

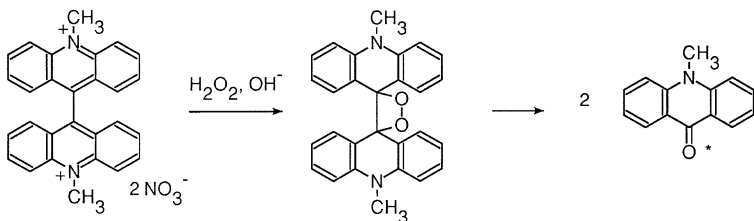
et une semaine) on observe sur les parois de petits cristaux cubiques. Filtrer, laver avec quelques mL de propan-2-ol, sécher, prendre le point de fusion : $F = 189^{\circ}\text{C}$.

Les cétones peuvent donner lieu à de nombreuses réactions photochimiques. On peut mettre en évidence par CPV la formation d'acétophénone par irradiation d'une phénylalkylcétone (réaction "Norrish II" : l'état excité triplet du carbonyle arrache un H en γ pour former un diradical qui évolue par coupure de liaison C-C) [21].

3. CHIMILUMINESCENCE

Une réaction chimiluminescente produit une molécule dans un état excité, qui revient à l'état fondamental avec émission d'un photon. Beaucoup de réactions chimiluminescentes sont des réactions d'oxydation, où la rupture d'une liaison O-O conduit à des groupements carbonyle excités.

L'oxydation de la lucigénine par l'eau oxygénée en est un exemple : le dioxétanne intermédiaire se décompose en N-méthylacridone excitée [24] ; la notation * sur le schéma symbolise l'excitation électronique du carbonyle.



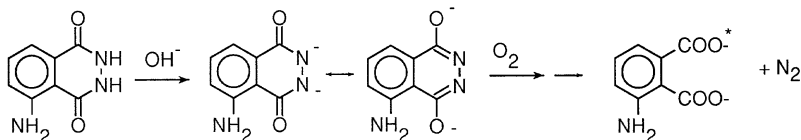
La désexcitation directe de la N-méthylacridone a lieu avec émission d'une lumière bleue. Mais en début de réaction, la molécule excitée peut transférer son énergie à une molécule de lucigénine, qui émet alors une lumière verte. On peut observer le léger changement de couleur de la lumière émise au cours de la réaction. En présence de certains colorants, la N-méthylacridone excitée peut leur transférer son énergie de la même manière, ce qui permet de faire varier la couleur de la lumière émise [25].

La préparation de la lucigénine, décrite dans la même référence, est intéressante mais longue.

Oxydation chimiluminescente de la lucigénine

Dissoudre 8,0 g de soude en pastilles dans 70 mL d'eau, ajouter 4 mL d'eau oxygénée à 110 volumes et 30 mL d'éthanol. Par ailleurs dissoudre 0,1 g de lucigénine : **bis-N-methylacridinium nitrate** (Aldrich ou Janssen, 761 F/5 g), dans 100 mL d'eau. Dans un endroit peu éclairé verser la première solution dans la deuxième. On observe une luminosité verte, qui devient progressivement plus bleue. Si on effectue la même réaction en présence de fluorescéine ou de rhodamine B (environ 0,2 g ajouté à la solution de lucigénine), la lumière émise est respectivement jaune-vert ou rouge.

L'oxydation du luminol ou 3-aminophthalylhydrazide est elle aussi chimiluminescente ; la lumière émise provient de la désexcitation d'un ion 3-aminophthalate.



On peut effectuer cette oxydation soit par l'eau oxygénée, dans l'eau en présence de ferricyanure [26], soit par l'oxygène de l'air dans le DMSO [27], en milieu basique dans les deux cas. Comme précédemment on peut faire varier la couleur de la lumière émise en ajoutant un colorant [28].

Oxydation du luminol par l'oxygène dans le DMSO

Dissoudre environ 200 mg de luminol : **3-aminophthalylhydrazide** (Janssen : 120 F/5 g ; Prolabo, Aldrich) dans 40 mL de DMSO. Ajouter 1 à 2 mL de lessive de soude. Dans un endroit peu éclairé, agiter la solution à l'air : on observe une luminescence bleue. Dans ces conditions le luminol n'est consommé que lentement ; on peut réactiver la luminescence en agitant pour renouveler l'oxygène dissous.

L'oxydation chimiluminescente du chlorure d'oxalyle [29] ou d'un oxalate d'aryle [30] par l'eau oxygénée peut aussi être réalisée. Les objets luminescents commerciaux utilisent en général ce type de réaction.

REMERCIEMENTS

Un grand merci à Thérèse ZOBIRI (ENCPB, Paris) et à Jean-Pierre FOULON (lycée Henri IV, Paris) pour avoir largement contribué à la mise au point et à la démonstration de ces expériences, ainsi qu'à la correction du texte. Merci également au laboratoire d'enseignement du Département de Chimie de l'École Normale Supérieure ainsi qu'au laboratoire de l'ENCPB, qui ont aidé à la préparation des expériences et fourni les produits.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. D. BARE, E. K. MELLON, *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 779.
- [2] D. LAVABRE, J. C. MICHEAU, G. LEVY, *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 274.
- [3] J. L. BROWN, R. BATTINO, P. F. KRAUSE, *J. Chem. Ed.* **1993**, 70, 153.
- [4] (a) M. J. M. VAN OORT, *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 84.
(b) S. CHOI, J. A. LARRABEE, *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 774.
- [5] L. M. HARWOOD, C. J. MOODY, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell, 1989 :
(a) 701 ; (b) 698.
- [6] C. REICHARDT, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2^e ed., VCH, 1988.
- [7] (a) M. J. MINCH, S. SADIQ SHAH, *J. Chem. Ed.* **1977**, 54, 709.
(b) C.-F. WILCOX Jr., *Experimental Organic Chemistry*, Maxwell-Macmillan, 1988, p. 400.
- [8] V. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALETTE, *Chimie des Couleurs et des Odeurs*, Cultures et Techniques, Nantes, 1993.
- [9] (a) E. DECK, C. DECK, *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 75.
(b) M. P. STEVENS, L. C. GROTZ, *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 1028.
- [10] H. D. DURST, G. W. GOKEL, *Experimental Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1980, p. 223.
- [11] (a) E. F. SILVERSMITH, F. C. DUNSON, *J. Chem. Ed.* **1973**, 50, 568.
(b) D. V. KLEMM, A. TUNCAY, *J. Chem. Ed.* **1989**, 66, 519.
- [12] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 99.
- [13] S. G. LEVINE, K. D. BARBORIAK, H. S. CHO, *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 79.

- [14] (a) M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 113.
(b) R. E. BOZAK, V. E. ALVAREZ, *J. Chem. Ed.* **1970**, 47, 589.
- [15] L. M. HARWOOD, C. J. MOODY, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell, 1989, p. 632.
- [16] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 357.
- [17] A. T. HUTTON, D. BLACKBURN, *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 888.
- [18] (a) A. D. BAKER, A. CASADAVELL, H. D. GAFNEY, M. GELLEN-
DER, *J. Chem. Ed.* 1980, 57, 314.
(b) W. H. BATSCHELET, A. GEORGE, *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 435.
- [19] M. DUBUSC, A. SOULIÉ, *B.U.P.* **1989**, 718, 1299.
- [20] (a) M. DUBUSC, M. SOULIÉ, J. REY, N. de BEAUNE, *B.U.P.* **1979**,
619, 285.
(b) L.I.R.E.S.P.T., Université Paris VII, fascicule «module photo-
graphique».
- [21] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 159.
- [22] (a) M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 308.
(b) L. FIESER, K. L. WILLIAMSON, *Organic Experiments*, 5^e ed., D.C. Heath, 1983, p. 500.
- [23] B. MARCINIAK, *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 832.
- [24] R. G. AMIET, *J. Chem. Ed.* **1982**, 59, 163.
- [25] P. E. SMITH, K. JOHNSTON, D. M. REASON, G. M. BODNER, G. A. PARKER, *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 827.
- [26] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN, S. PALACIN, *Chimie Organique Expérimentale*, Hermann, 1987, p. 361.
- [27] H. W. SCHNEIDER, *J. Chem. Ed.* **1970**, 47, 519.
- [28] J. H. CHALMERS, Jr., M. W. BRADBURY, J. D. FABRICANT, G. L. GILBERT, *J. Chem. Ed.* **1987**, 64, 969.
- [29] L. M. HARWOOD, C. J. MOODY, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell, 1989, p. 691.
- [30] J. A. MOORE, D. L. DALRYMPLE, O. R. RODIG, *Experimental Methods in Organic Chemistry*, 3^e ed., Saunders, 1982, p. 213.