

# Rapport de montage

## Activation photochimique de transformations chimiques

présenté par Valentin HÉRAULT le jeudi 10 février 2022

---

**Thème** - Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)

**Titre** - Activation photochimique de transformations chimiques

**Manipulation imposée** - Suivi cinétique de l'iodation de la propanone

---

### 1. Considérations générales

Valentin nous a proposé un montage d'une assez bonne mouture, malgré le caractère extrêmement spécifique du domaine abordé. Personne n'attend de vous que vous soyez des spécialistes en photochimie lors de votre passage, c'est pourquoi il faut redoubler de pédagogie dans l'introduction et l'explication des concepts scientifiques sous-jacents. Si Valentin a fait preuve d'efforts en la matière, certains éléments manquaient néanmoins à l'appel. Aussi, je vous invite à être particulièrement attentif aux spécificités expérimentales propres à la photochimie (verrerie en quartz, port de lunettes de protection, gestion de la sécurité des membres du jury, ...) et aux discussions autour des énergies photoniques mises en jeu en lien avec les transitions exploitées.

Les manipulations proposées par Valentin entrent parfaitement dans un tel montage, en particulier l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique, qui est un cas d'école (de l'agrégation) en la matière. En revanche, il convient également d'insister sur l'importance de la maîtrise des gestes expérimentaux qui restent au cœur du montage, quelle que soit la valeur ajoutée de la manipulation, et qui ont parfois fait défaut à Valentin.

### 2. Au fil du montage

**Introduction.** Valentin a introduit la place de l'activation photonique au milieu des autres formes d'activation de transformations chimiques, notamment thermique ou catalytique, en revenant sur les énergies mises en jeu, la nature des composés chimiques résultants (états excités réactifs ou susceptibles d'effectuer un transfert d'énergie vers d'autres espèces) et sur les contrôles qui en découlent en termes de sélectivité (choix des sites réactifs par sélection de la longueur d'onde d'irradiation) et de cinétique de transformation.

Il pourrait être intéressant de compléter cette introduction par une comparaison plus complète vis-à-vis de l'activation thermique. En comparant les énergies mises en jeu, on peut ainsi conclure sur l'apport de l'activation photochimique pour franchir facilement la barrière d'activation d'une transformation chimique, tout en ayant en tête que les chemins réactionnels mis en jeu peuvent être de nature différente, à l'image des procédés catalytiques. De fait, il ne faut pas hésiter à avoir recours à un schéma énergétique explicatif auquel on pourra faire référence tout au long du montage.

#### A. Réaction par activation photochimique

➔ **Manipulation.** Isomérisation de l'acide maléique, *Chimie organique expérimentale*, Blanchard

Valentin nous a proposé le lancement de la manipulation d'isomérisation de l'acide maléique, qui est extrêmement visuel, à travers l'introduction de l'eau de brome et la mise en fonctionnement du dispositif d'irradiation. Ce lancement offre l'opportunité de revenir sur les conditions de sécurité vis-à-vis des sources intenses d'irradiation, en particulier dans le domaine ultraviolet (distribution de lunettes de protection aux membres du jury, gestion de la sécurité des personnes assistant au montage), ainsi que sur les conditions

expérimentales (verrerie en quartz qui n'absorbe pas le rayonnement ultraviolet). Il ne faut aucunement négliger cet aspect dans la mesure où, en tant qu'enseignant, vous devrez assurer la sécurité de vos étudiants et élèves vis-à-vis des différents risques chimiques et physiques. En l'occurrence, il n'est pas rare de constater que le jury a retiré ses lunettes à un moment dans le montage par inattention. De fait, il ne faut pas hésiter à s'adresser directement au jury à chaque fois qu'une manipulation mettant en jeu une lampe UV sera mise en œuvre, de sorte à limiter tout risque.

L'ajout de l'eau de brome s'est révélé non homogène à l'échelle de l'échantillon ce qui a permis de mettre en évidence le rôle du dibrome dans la faisabilité de la transformation. Il pourrait être intéressant de mettre en évidence le rôle du dibrome et de l'irradiation ultraviolette à travers différents échantillons témoins. Si Valentin a parfaitement pu revenir sur la justification de la précipitation de l'acide fumarique en solution en lien avec son caractère apolaire et sa capacité à établir des liaisons hydrogène, la discussion sur le mécanisme mis en jeu était assez lacunaire. Pour autant, quelques constats expérimentaux permettent de préciser des éléments du mécanisme. En particulier, il convient de souligner la nécessité de l'activation photonique et de la présence du dibrome pour assurer la transformation et que la décoloration du milieu bromé n'intervient qu'une fois l'irradiation débutée, ce qui invite à considérer que l'irradiation est à l'origine de la rupture homolytique de la liaison Br-Br. En lien avec ce constat, on peut alors compléter l'explication de la rupture de la liaison  $\sigma$  Br-Br par le peuplement, par voie photochimique, de l'orbitale antiliante  $\sigma^*$ . Ce point permet d'aborder le caractère sélectif de la réactivité sondée via la sélection de la longueur d'onde d'irradiation.

Les réactions d'isomérisation sont des exemples classiques de transformations photochimiques, c'est pourquoi il est nécessaire d'être capable d'en citer quelques unes, à l'image de la photoisomérisation du rétinol dans le cadre du processus de la vision ou des composés azoïques. De même, le recours au dibrome en tant que test caractéristique des alcènes doit être connu, bien qu'ici le caractère appauvri en électrons du dérivé éthylénique justifie une réactivité faible ou inexistante.

Valentin a ensuite effectué une filtration sur BÜCHNER qui s'est avérée peu efficace, dans la mesure où le papier filtre n'avait pas été imbibé initialement. Pour conclure sur la nature du composé obtenu, il aurait pu être intéressant d'effectuer une caractérisation sur le solide obtenu séché, que ce soit une température de fusion pour conclure sur le fait que le composé ne fonde pas en dessous de 250 °C ou encore une acquisition de spectre infrarouge pour identifier le composé à l'aide des données tabulées.

## B. Optimisation de procédés par photochimie

### ➔ Manipulation. Effet photo-Fenton

Valentin nous a ensuite proposé une expérience de dégradation de colorants par effet photo-Fenton via la génération de radicaux HO $\bullet$ , en lien avec les procédés industriels mis en œuvre dans le traitement des eaux usées. Cette manipulation constituait une première pour le candidat comme pour le jury. Si les résultats se sont montrés encourageants en préparation, reste que les difficultés conceptuelles et expérimentales associées rendent la manipulation complexe à valoriser dans le cadre d'un montage. Le choix notamment de la rhodamine, peu photostable et fluorescente, en tant que colorant, n'était pas des plus favorables du fait de sa capacité à générer du dioxygène à l'état singulet, qui peut constituer une voie de dégradation supplémentaire de l'espèce étudiée. Par ailleurs, le recours à des ions fer (III) – contrairement à des ions fer (II) dans le cadre de l'effet Fenton – catalyse également la décomposition du peroxyde d'hydrogène via la formation potentielle de radicaux HO $\bullet$ . La superposition de ces phénomènes ne permet donc pas d'identifier spécifiquement le rôle de l'irradiation lumineuse dans la transformation étudiée.

Par ailleurs, Valentin nous a montré des gestes expérimentaux plus qu'approximatifs en ce qui concerne le prélèvement à la pipette jaugée (tenue de la pipette, montée de solution dans la poire). En ce qui concerne le blanc du spectrophotomètre, il faut avoir à l'esprit que l'appareil doit à nouveau effectuer un blanc lorsqu'on passe d'une acquisition sur tout le spectre visible à une acquisition à une unique longueur d'onde.

Une autre source de dégradation des composés organiques colorés doit être connue, à savoir le phénomène de photoblanchiment – ou de *photobleaching* en anglais –, qui se traduit par une dégradation structurelle des composés sous l'effet d'une irradiation modérée sur une longue durée ou d'une irradiation intense d'une courte durée.

**Conclusion.** Valentin a conclu son montage en dressant un bilan sur les manipulations menées et évoque fort justement le nécessaire recours à l'activation photochimique des cycloadditions [2+2] en approche supra-supra.

## C. Manipulation imposée

➔ **Manipulation.** Suivi cinétique de l'iodation de la propanone, *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !*, Girard

Valentin a bien introduit la manipulation imposée en présentant les tenants et les aboutissants de l'étude menée en revenant notamment sur le niveau des étudiants auxquels elle se veut *a priori* destinée. Les commentaires en la matière pourraient être complétés par une discussion sur la nature des gestes expérimentaux exigibles de la part des étudiants ainsi que sur les connaissances nécessaires à la compréhension du protocole. À titre illustratif, le lien avec le mécanisme réactionnel proposé destine plus naturellement la manipulation à des étudiants de seconde année de licence alors que les seuls aspects de cinétique formelle permettent de l'aborder dès la première année de licence.

D'un point de vue expérimental, Valentin a proposé de mettre en œuvre le suivi cinétique de la transformation. Il aurait pu être intéressant de préparer une solution également ou de traiter des résultats expérimentaux devant le jury pour diversifier la démarche. Pour autant, ce qui a surtout été problématique réside dans la nature de l'espèce suivie au cours de l'expérience : la propanone étant en large excès, il n'est pas envisageable de suivre l'évolution de la concentration en propanone au cours du temps. En cas de doute, l'acquisition de spectres avec la propanone seule ou avec une solution aqueuse de triiodure de potassium devrait vous permettre de vous convaincre, tout comme de convaincre le jury.

Les résultats obtenus en préparation sont d'une grande qualité et permettent d'illustrer notamment une cinétique d'ordre 0, ce qui est assez rare, vis-à-vis des ions triiodure. L'étude complète, en lien avec le mécanisme réactionnel, donne toute l'essence de la manipulation avec des conclusions macroscopiques qui permettent d'appuyer une description microscopique de la transformation.

## 3. Pistes d'amélioration

La place de la photochimie dans les enseignements de licence étant assez restreinte, très peu de manipulations sont accessibles dans la littérature. Pour autant, je peux néanmoins vous suggérer

- **Photoréduction de diméthylviologène par la triéthanolamine en présence d'un photosensibilisateur, le chlorure de tris(bipyridine)ruthénium(II).** Vous trouverez un protocole dans *Chimie inorganique expérimentale. Quarante manipulations de Vincent Artero*.
- **Expériences de cycloadditions [4+2] et [2+2]**, *Actualité chimique*, juin 2000.