

Ari SEREZ^{a,b}, Vincent LEMAUR^a, Gwendal HENRARD^{a,b},
Benjamin TASSIGNON^{a,b}, Pascal GERBAUX^b, Jérôme CORNIL^a

^aLaboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux, Université de Mons –
UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgique

^bLaboratoire de Synthèse et de Spectrométrie de Masse Organiques, Centre
Interdisciplinaire de Spectrométrie de Masse, Université de Mons –
UMONS 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgique
ari.serez@umons.ac.be



Étude théorique et expérimentale de la rétro-isomérisation thermique de l'azobenzène et de ses dérivés pour le stockage chimique de l'énergie solaire

Résumé

De nos jours, notre société doit répondre à une demande énergétique croissante tout en garantissant une réduction de notre dépendance aux combustibles fossiles afin de limiter notre impact sur le changement climatique. Dans cette optique, de nouvelles technologies sont développées pour exploiter les sources d'énergie renouvelables. Nous nous intéresserons en particulier ici aux systèmes MOST (MOlecular Solar Thermal) qui visent à capter l'énergie solaire et à la stocker dans des liaisons chimiques. L'énergie peut ensuite être reconvertie sous forme de chaleur pour diverses applications. Dans cette étude, la rétro-isomérisation thermique de l'azobenzène est étudiée théoriquement et expérimentalement. L'objectif étant de comprendre par quel mécanisme l'azobenzène se rétro-isomérisé thermiquement, i.e. sans irradiation, afin de mieux contrôler la cinétique de ce processus. Deux autres dérivés ont aussi été étudiés : l'amino-azobenzène et le nitro-

azobenzène, afin de comprendre l'impact de la présence de substituants électro-actifs sur la rétro-isomérisation. L'énergie d'activation a été évaluée théoriquement à 111.27 kJ/mol pour l'azobenzène dans le méthanol, la rétro-isomérisation se faisant via un mécanisme d'inversion. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale de 97.9 ± 11.2 kJ/mol. Finalement, l'ajout d'un groupement électro-accepteur semble impacter plus fortement cette barrière contrairement à un groupement électro-donneur.

A joint theoretical and experimental study of the thermal back-isomerization of azobenzene and its derivatives for MOST applications

Abstract

Nowadays, our society faces the challenge of meeting a growing energy demand while ensuring a reduction in our dependence on fossil

fuels to mitigate our impact on climate change. In this context, new technologies are currently developed to exploit sources of renewable energies and store them. We will focus here on Molecular Solar Thermal (MOST) systems. Such systems capture sunlight and store it in chemical bonds, further allowing the energy to be converted later into heat for various applications. This study deals in particular with the theoretical and experimental investigation of the thermal retro-isomerization of azobenzene in order to understand the mechanism by which azobenzene retro-isomerizes and to enhance control over the kinetics of this process. Two additional derivatives, amino-azobenzene and nitro-azobenzene, were also examined to understand the impact of electro-active substituents on retro-isomerization. The activation energy was determined to be 111.27 kJ/mol for azobenzene in methanol, with retro-isomerization occurring through an inversion mechanism. This value is close to the experimental value of 97.9 ± 11.2 kJ/mol. Finally, the addition of an electron-acceptor group appears to have a more significant impact on this barrier compared to an electron-donor group.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), Molecular Solar Thermal (MOST), Eyring theory, Transition State, Retro-isomerization

1. Introduction

1.1. Enjeux énergétiques

La société actuelle est confrontée à des enjeux énergétiques majeurs. Parmi ceux-ci, il y a notamment la demande énergétique qui ne cesse de croître malgré la nécessité de réduire notre consommation en énergies fossiles. L'impact de l'utilisation des énergies fossiles sur le climat n'est plus à démontrer. A titre d'exemple, en 2021, un total de 39 gigatonnes d'équivalents CO_2 a été émis, ce qui représente 5.7% de plus qu'en 2020 [1]. Il est donc primordial d'exploiter les sources d'énergie renouvelable, propres, neutres en carbone et abordables afin de garantir un avenir durable. Parmi ces différentes

sources, le solaire est l'énergie clairement la plus abondante. Le soleil peut fournir en trois heures d'ensoleillement une énergie équivalente à notre consommation annuelle mondiale. Il est donc plus que primordial de maximiser l'exploitation de cette source d'énergie [2,3]. Cependant, un problème lié à cette source est son caractère intermittent car l'ensoleillement n'est ni constant ni uniforme. Nous l'expérimentons tous les jours, lorsque la nuit tombe, particulièrement en hiver. Dès lors, il est nécessaire de stocker, du mieux possible, l'énergie solaire. Actuellement, il est difficile de stocker l'énergie solaire de façon rentable et efficace, que ce soit par des sels fondus ou des batteries [4]. Une nouvelle technologie prometteuse visant à capter et stocker l'énergie solaire par le biais d'une transformation chimique se base sur l'utilisation des systèmes MOST (MOlecular Solar Thermal).

1.2. Principe des systèmes MOST

Les systèmes MOST reposent tous sur le même principe fondamental qui est repris sur la Figure 1. La molécule au cœur du système MOST présente deux isomères : un isomère stable et un isomère métastable. L'isomère stable va absorber le rayonnement du soleil et promouvoir le système vers un état électronique excité. Lors de sa relaxation, le système peut s'isomériser en sa forme métastable ; ce processus est qualifié de photoisomérisation. La différence d'énergie entre l'isomère métastable et l'isomère stable représente la quantité d'énergie que l'on va pouvoir stocker. Cette différence d'énergie est fréquemment appelée l'enthalpie de stockage, $\Delta H_{\text{stockage}}$. Le système retournera ensuite de façon spontanée, *i.e.* thermique, vers l'isomère stable en surmontant une barrière d'énergie, $\Delta^\ddagger H$: l'enthalpie d'activation. Cette barrière d'énergie peut être directement reliée au temps de stockage, communément quantifié par le temps de demi-vie, $t_{1/2}$. Afin de retourner plus rapidement vers la forme stable, une voie catalytique peut être aussi utilisée. Ceci permettrait en pratique de relâcher l'énergie solaire emmagasinée de manière contrôlée.

Pour avoir le système MOST le plus efficace possible, il faut optimiser certains paramètres.

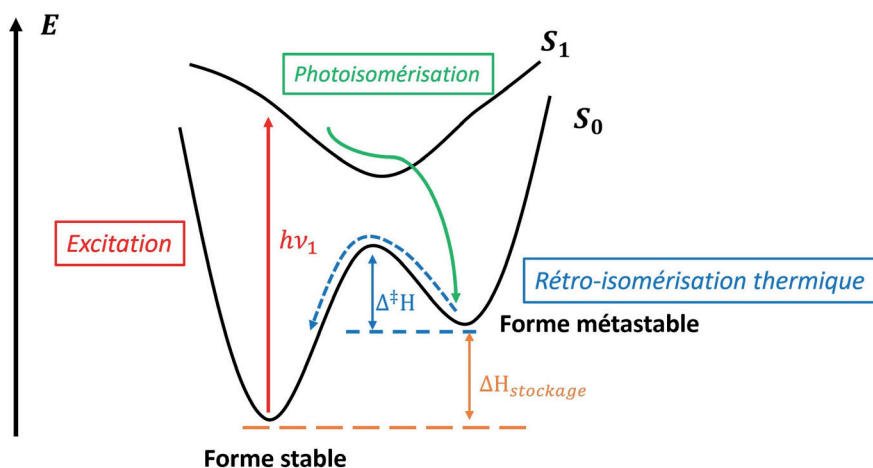


Figure 1. Représentation schématique du principe fondamental de fonctionnement d'un système MOST. La forme stable, après l'absorption d'un photon, subit une excitation vers un état électronique excité. Dans cet état, la molécule peut se relaxer vers la forme métastable, ce qui correspond à la photo-isomérisation. La forme métastable peut se rétro-isomériser thermiquement pour retourner vers la forme stable $\Delta^\ddagger H$, correspond à l'énergie d'activation, $\Delta H_{\text{stockage}}$ à l'énergie stockée et à $h\nu_1$ l'énergie du photon incident.

L'isomère stable doit absorber un maximum entre 300 et 800 nm, *i.e.* dans la gamme de longueurs d'onde qui nous parvient majoritairement du soleil. A contrario, l'isomère métastable doit absorber le moins possible dans cette même gamme, afin d'éviter des processus de photoisomérisation inverse. L'objectif de ces systèmes étant le stockage de l'énergie solaire, une enthalpie de stockage $\Delta H_{\text{stockage}}$ la plus élevée possible est souhaitée ; notons que nous négligeons ici et par la suite les contributions entropiques plus faibles. De plus, l'énergie stockée doit pouvoir l'être longtemps avant son utilisation, en particulier pour réaliser des cycles de stockage jour/nuit. Dès lors, afin d'avoir un temps de stockage élevé (et donc de minimiser la décharge spontanée des systèmes), une grande valeur de $\Delta^\ddagger H$ est recherchée. Finalement, ce cycle de « charge – décharge » doit pouvoir être réalisé le plus de fois possible sans dégradation chimique [5-7]. A l'heure actuelle, aucun système connu ne répond à l'ensemble du cahier des charges. Le design moléculaire est souvent contrarié par le fait qu'améliorer un paramètre impacte généralement négativement les autres.

1.3. Azobenzène

Bien qu'il existe différents systèmes MOST à l'heure actuelle [7], l'azobenzène est de plus en plus étudié comme un sérieux candidat pour

diverses applications. L'azobenzène peut se retrouver sous la forme de deux stéréoisomères : le *cis*-azobenzène (*cAB*) et le *trans*-azobenzène (*tAB*). Ces deux configurations représentent la forme métastable et la forme stable, respectivement (voir Figure 2). En absorbant un photon dans l'UV, le *tAB* va subir une photoisomérisation en *cAB*. Ce dernier devra subir la réaction de rétro-isomérisation thermique afin de régénérer le *tAB*.

L'azobenzène possède un temps de demi-vie allant de 2 à 4 jours, avec un rendement quantique de photoisomérisation d'environ 0,45, ainsi qu'une excellente cyclabilité [7]. Cependant, l'azobenzène possède un souci majeur : sa forme métastable et sa forme stable absorbent dans une même gamme de longueurs d'onde, ce qui empêche l'état photostationnaire de contenir 100% de la forme métastable. De plus, son énergie de stockage (36 kcal/mol) reste plus faible que d'autres systèmes. Afin d'exploiter des effets coopératifs, l'azobenzène peut alors être greffé sur des macromolécules, tels que du graphène ou des nanotubes de carbone, ou bien encore sur des peptoides, pour forcer des interactions moléculaires et cerner leur impact sur les propriétés MOST. Cette dernière approche avait déjà été présentée par le passé dans un article de Chimie Nouvelle [8].

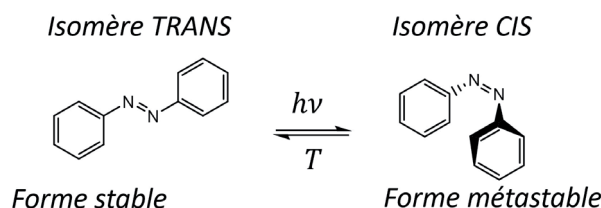


Figure 2. Equilibre chimique entre l'isomère trans de l'azobenzène (la forme stable) et l'isomère cis (la forme métastable).

1.4. Rétro-isomérisation thermique

Dans la littérature, l'étude des phénomènes de rétro-isomérisation thermique, soit la transformation du *c*AB en *t*AB, est rarement abordée. Le paramètre clef lié à cette réaction est l'enthalpie d'activation. Expérimentalement, il n'est pas toujours aisé d'obtenir cette valeur (du fait de la nécessité de purifier les produits ou de gérer des temps de demi-vie longs, ...). L'objectif de notre étude est donc de valider l'utilisation de la DFT (Density Functional Theory) comme outil de prédiction de l'enthalpie d'activation. Pour ce faire, la valeur théorique obtenue pour l'azobenzène sera confrontée à la valeur expérimentale déterminée par spectroscopie UV-visible. Ensuite, l'influence de substituants avec un caractère donneur ou accepteur d'électrons sera investiguée théoriquement. Le 4-amino-azobenzène (ABNH₂) et le 4-nitro-azobenzène (ABNO₂) ont été choisis à ce titre comme dérivés cibles (voir Figure 3). Ces dérivés ont été sélectionnés afin d'étudier l'impact d'un groupement électro-actif sur le mécanisme de la rétro-isomérisation thermique de l'azobenzène.

En connaissant la façon dont ces groupements influencent cette dernière, les propriétés MOST des systèmes dérivés pourront être optimisés au mieux.

1.5. Théorie

Il est possible d'exprimer la constante cinétique *k* de rétro-isomérisation en fonction de l'enthalpie $\Delta^\ddagger H$ et l'entropie $\Delta^\ddagger S$ d'activation selon la théorie d'Eyring. Cette dernière s'exprime comme :

$$k = \gamma \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}} = \gamma \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}} e^{\frac{-\Delta^\ddagger H}{RT}} \quad 1)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\gamma \frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} - \frac{\Delta^\ddagger H}{RT} \quad 2)$$

avec γ le coefficient de transmission qui permet de tenir compte d'effets plus complexes que la théorie d'Eyring ne permet pas de prendre en compte (e.g. l'effet tunnel, ...), k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et T la température. En portant $\ln(k/T)$ en fonction de

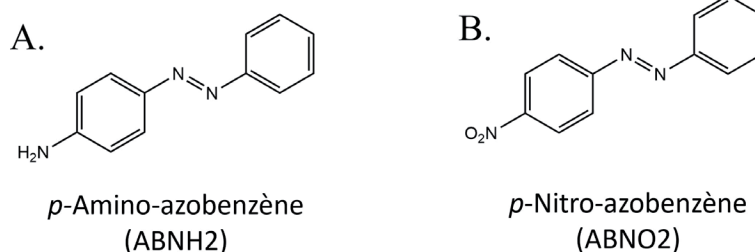


Figure 3. Dérivés étudiés. A) Para-amino-azobenzène, ABNH₂, choisi pour l'effet électro-donneur. B) Para-nitro-azobenzène, ABNO₂, choisi pour l'effet électro-accepteur.

$1/T$, la pente de la droite correspond à $-\Delta^\ddagger H/R$. Il est donc possible de déterminer l'enthalpie d'activation expérimentalement en mesurant la constante cinétique à différentes températures. La réaction de rétro-isomérisation étant une réaction d'ordre un, il s'agit d'un processus unimoléculaire. Autrement dit, la transformation du *c*AB vers le *t*AB se fait via un changement géométrique de la molécule.

Des calculs DFT ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et une base 6-31G**. Nous avons choisi cette fonctionnelle car elle permet de bien reproduire l'enthalpie d'activation expérimentale [12], le temps de demi-vie étant de 2 à 4 jours environ, ceci représente une énergie d'activation d'environ 105 kJ/mol. De plus, un terme de dispersion de van der Waals a été pris en considération via la correction D3BJ introduite à la fin du calcul [9]. La DFT a d'abord été utilisée afin de générer une surface d'énergie potentielle (SEP) 3D de l'azobenzène construite sur base des deux angles impliqués dans les mécanismes de rétro-isomérisation (voir ci-dessous). Cette surface nous indiquera le chemin de plus faible énergie permettant d'aller de *c*AB vers *t*AB. Ce processus étant thermique, aucun processus d'excitation électronique n'entre en jeu. Dès lors, il sera considéré *a priori* que le système reste dans son état fondamental S_0 . La SEP est construite en scannant les deux angles de torsion et en calculant l'énergie de la molécule optimisée pour chaque paire d'angles. De plus, un profil IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) a été réalisé afin de connecter l'état de transition avec le *c*BA et le *t*AB [10]. L'IRC prend comme point de départ l'état de transition TS et permet d'atteindre le *t*AB et le *c*AB par une modification des coordonnées internes selon une méthode recherchant le « steepest descend path ». Afin d'obtenir la valeur de $\Delta^\ddagger H$ théoriquement, un calcul de fréquences est réalisé afin de tenir compte de l'énergie de point zéro (représentant la contribution des vibrations à l'enthalpie). Ce calcul de fréquence est réalisé pour le *c*AB, le *t*AB et le TS. Le modèle de solvation implicite PCM (Polarizable Continuum Model) a aussi été considéré pour étudier l'influence du solvant sur l'énergie d'activation et pour comparer de

manière plus réaliste les données expérimentales et théoriques.

1.6. Détermination des paramètres cinétiques par spectrophotométrie UV-vis

La cinétique de rétro-isomérisation a été étudiée une fois la photoisomérisation engendrée et le PSS (Photostationary State) atteint à l'aide d'une lampe UV (lightningcure LC8 L9588-02A). Le PSS est un état particulier associé à un état d'équilibre dynamique. Sous irradiation continue, il y aura alors une quantité constante de *c*AB qui se reconvertira de façon photochimique en *t*AB et inversement. Un PSS de 100% indiquerait que le *c*AB n'absorbe pas à la longueur d'onde d'irradiation et que le *t*AB serait totalement converti en *c*AB sans reconversion du *c*AB.

En pratique, un spectre d'absorbance est relevé à des intervalles de temps réguliers. En dehors des périodes de mesure, l'échantillon est gardé à l'abri de la lumière et est thermostaté. Le spectrophotomètre utilisé est un UV-3100 PC de VWR. Les concentrations sont adaptées de sorte que l'absorbance maximale soit proche de 1. Le spectre est relevé de 250 à 600 nm dans des cuvettes en quartz de trajet optique de 1 cm. L'absorbance à une longueur d'onde donnée est reliée à la concentration de la solution par la loi de Beer-Lambert. Dès lors, une variation d'absorbance sera directement reliée à une différence de concentration de la molécule absorbante. En mesurant l'absorbance à des intervalles de temps réguliers, il est donc possible de suivre la cinétique de rétro-isomérisation et d'avoir accès à la constante cinétique k . Réaliser l'expérience plusieurs fois à différentes températures donnera accès à différentes valeurs de k . En portant en graphique l'équation (2), nous pourrions alors extraire la valeur de $\Delta^\ddagger H$ expérimentale.

2. Résultats

La rétro-isomérisation peut s'effectuer via deux mécanismes (Figure 4) : (i) par un mécanisme d'inversion, au cours duquel l'angle de liaison, N-N-C, appelé α varie jusqu'à une valeur critique

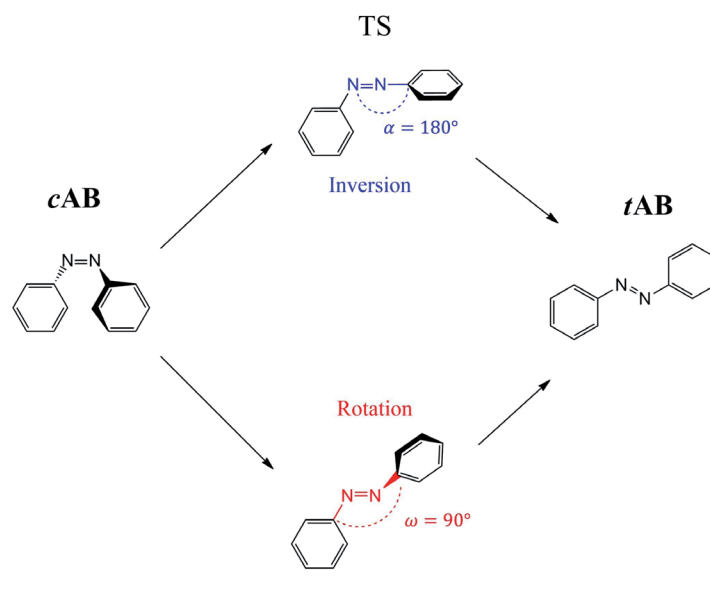


Figure 4. Les deux mécanismes pour la rétro-isomérisation thermique. Le mécanisme du dessus (en bleu) correspond au mécanisme d'inversion dans lequel l'angle NNC varie durant la réaction. Le mécanisme du dessous (en rouge) correspond au mécanisme de rotation dans lequel l'angle dièdre CNNC varie.

de 180° , correspondant à l'état de transition ; ou (ii) par un mécanisme de rotation, où c'est l'angle dièdre C-N-N-C, appelé ω qui varie d'environ 10° à 180° , avec une valeur de 90° à l'état de transition. La question est donc de savoir via lequel de ces deux mécanismes la rétro-isomérisation thermique se fait préférentiellement et si les deux mécanismes sont en compétition. En scannant ces deux angles simultanément, nous avons accès à la surface d'énergie potentielle 3D présentée à la Figure 5.

Sur cette surface, on localise assez facilement la structure *cis* et la structure *trans*. On peut également venir y représenter les deux chemins réactionnels associés aux mécanismes de rétro-isomérisation. Sur cette surface, le mécanisme d'inversion est le chemin de plus faible énergie pour passer du *cAB* vers le *tAB*, avec une valeur de 107.23 kJ/mol pour la barrière d'activation. Nous retrouvons le même profil énergétique que d'autres auteurs avaient obtenu avec comme méthode B3LYP/6-31G* [12]. A la fois pour le mécanisme de rotation et d'inversion, la structure associée au maximum énergétique présente des constantes de force négatives et une fréquence de vibration imaginaire et correspond donc bien à un état de transition. En prenant ces structures comme point de départ, il est possible de les connecter au *cAB* et au *tAB* au moyen d'une analyse IRC traçant le

chemin réactionnel (Figure 6). Sur la Figure 6A correspondant au mécanisme d'inversion, on peut clairement remarquer que le TS présente bien un angle α de 180° . La longueur de la liaison N-C qui participe à l'angle α évolue de 1.43 Å pour le *cAB* à 1.33 Å au TS. Inversement, la liaison N=N n'est pas influencée de façon significative (variation de 0.01 Å). L'angle α varie de $\sim 123^\circ$ pour le *cAB* jusqu'à $\sim 240^\circ$ pour le *tAB* (ou 115° en considérant l'angle adjacent) en passant par 180° . Ce passage par un état de transition avec trois atomes alignés implique que l'azote passe d'une hybridation sp^2 dans le *cAB* à sp pour le TS [7].

En comparant les profils IRC (Figure 6B), il apparaît que le mécanisme d'inversion est celui de plus basse énergie avec une enthalpie d'activation de 107.23 kJ/mol contre 157.57 kJ/mol pour le mécanisme de rotation. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par la référence [12]. Pour l'inversion, leur barrière est de 104.08 kJ/mol et de 151.32 kJ/mol, cependant il s'agit de l'énergie électronique, non pas de l'enthalpie à proprement parlé. En appliquant le modèle PCM pour décrire le méthanol comme solvant, la barrière d'activation passe de 107.23 kJ/mol à 111.27 kJ/mol. Cette légère augmentation peut s'expliquer assez facilement (Figure 7). En prenant le méthanol comme solvant, le modèle PCM va

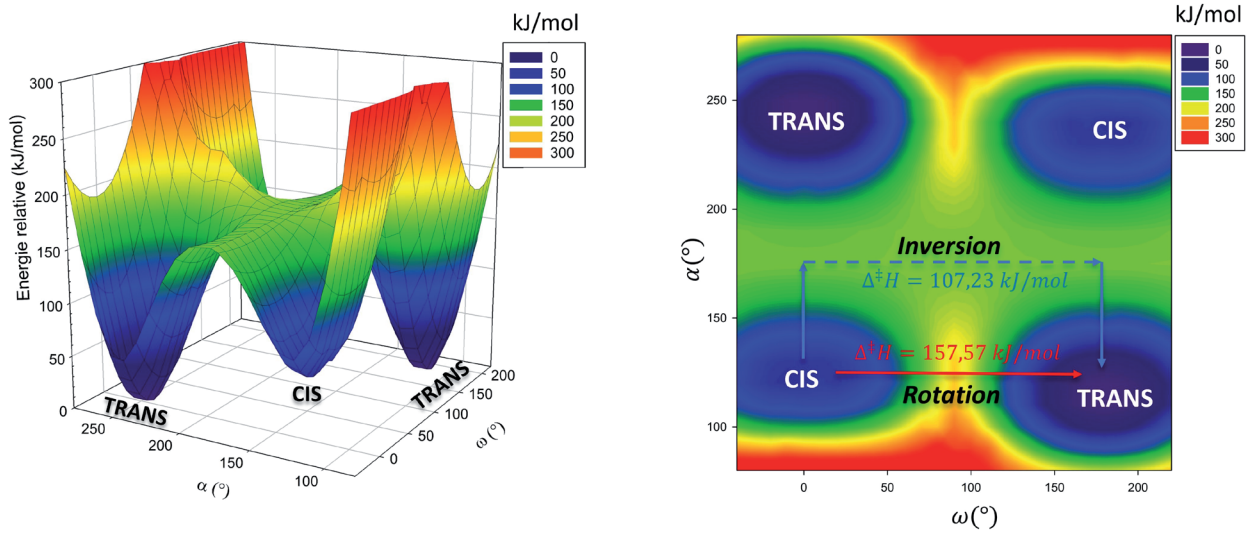


Figure 5. Surface d'énergie potentielle (SEP) pour l'azobenzène obtenue en DFT. Surface générée en scannant l'angle NNC et l'angle dièdre CNNC de l'azobenzène. L'énergie est fournie en kJ/mol.

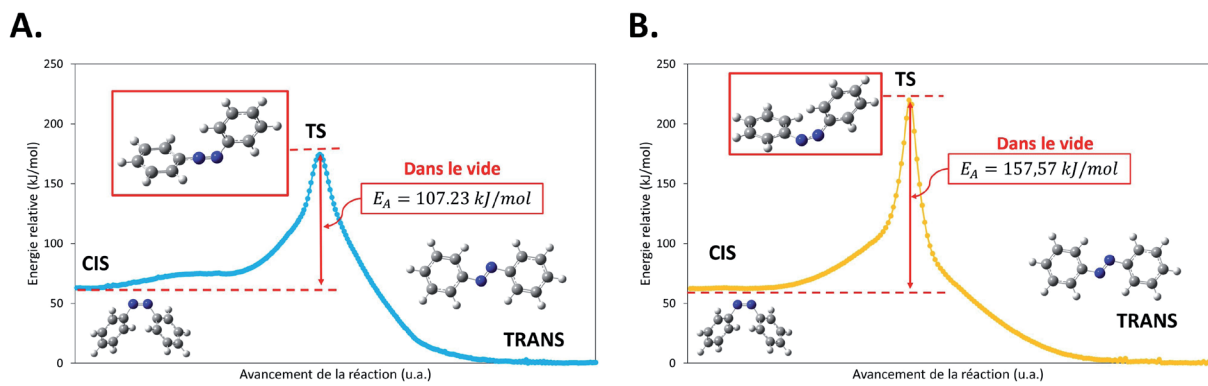
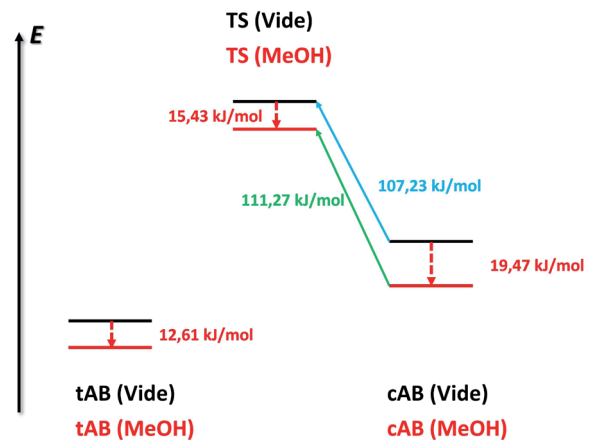


Figure 6. IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) de l'azobenzène selon les deux mécanismes proposés. A) Mécanisme d'inversion, avec une barrière de 107.23 kJ/mol. B) Mécanisme de rotation avec une barrière de 157.57 kJ/mol. Parmi ces deux IRC, celui pour l'inversion (A) correspond au chemin de plus faible énergie pour passer du cAB au tAB.

Figure 7. Représentation schématique de la stabilisation des structures dans le méthanol (MeOH). La forme cis (cAB) est davantage stabilisée par le méthanol que le trans (tAB) et l'état de transition (TS), étant donné que cette forme est la plus polaire des trois. L'énergie d'activation est donc plus grande que dans le vide.



mieux stabiliser les molécules polaires que les molécules apolaires. Le *c*AB étant davantage polaire que le *t*AB et le TS, la barrière d'activation de rétro-isomérisation se voit augmentée.

Afin de valider ce résultat, des mesures de la constante cinétique à différentes températures et dans le méthanol ont été effectuées à l'aide de la spectroscopie UV-visible pour accéder via l'équation (2) à l'enthalpie d'activation expérimentale. La photoisomérisation de *t*AB en *c*AB est accompagnée d'un changement dans le spectre d'absorbance (Figure 8A). Si on laisse suffisamment de temps au *c*AB pour se rétro-isomériser thermiquement, on peut remarquer que le spectre évolue dans le temps et retrouve petit à petit sa forme d'avant irradiation. Si on porte l'absorbance au maximum (315 nm) en fonction du temps, on remarque que l'absorbance suit une évolution exponentielle qui tend vers un maximum, *i.e.* la signature d'une cinétique de premier ordre. Dès lors, il est possible de fitter les points expérimentaux avec l'expression d'une cinétique d'ordre un et d'extraire ainsi le paramètre *k*. En répétant cette cinétique trois fois et à quatre températures différentes, respectivement à 30, 37, 40 et 45°C, il est possible de tracer un « Eyring plot », c'est-à-dire de porter en graphique $\ln(k/T)$ en fonction

de $1/T$, conforme à l'équation (2). La pente de la droite correspond à $-\Delta^\ddagger H/R$ (Figure 9). La valeur de l'enthalpie d'activation moyenne obtenue est $\Delta^\ddagger H = 97.9 \pm 11.2$ kJ/mol. Cette valeur est en accord avec celle retrouvée dans la littérature [7,8,11].

La valeur théorique obtenue est légèrement supérieure à la valeur expérimentale (d'environ 13 kJ/mol – 0.135 eV). En tenant compte de l'erreur de mesure associée à l'enthalpie d'activation, la valeur théorique apparaît donc en bonne adéquation avec l'expérience. Cependant, d'autres auteurs [13] ont constaté que l'entropie d'activation expérimentale n'est pas reproduite au niveau théorique. Une valeur expérimentale de -50.2 J/mol.K est généralement retrouvée dans la littérature [10,11], contre des valeurs théoriques allant de +7.5 à +22.5 J/mol.K. Nos calculs sont effectivement dans ce même ordre de grandeur, l'entropie d'activation est estimée à 5.4 J/mol.K dans le vide. Cette incohérence a été constatée à d'autres niveaux de théorie. Dans ce contexte, un article très récent de Reimann et al. [14] suggère que la réaction de rétro-isomérisation implique des transitions entre états. La rétro-isomérisation se ferait via le mécanisme de rotation et l'azobenzène passerait par l'état T_1 , ce qui

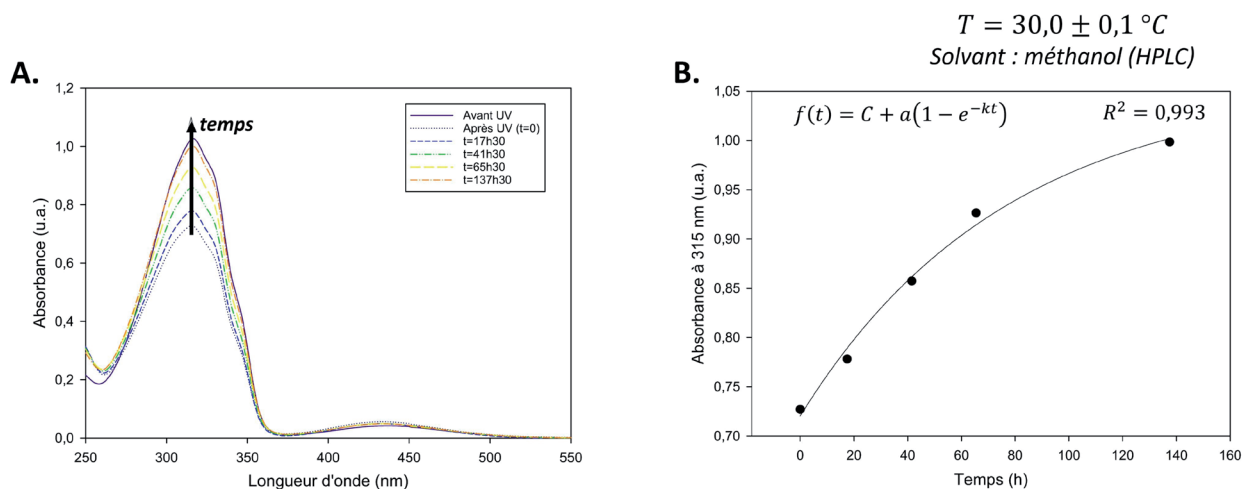


Figure 8. A) Evolution du spectre d'absorbance de l'azobenzène lors de la rétro-isomérisation thermique, juste après irradiation UV. Le spectre est réalisé dans le méthanol de grade HPLC et à 30.0 °C. B) Evolution de l'absorbance au maximum (315 nm) en fonction du temps. L'allure de cette courbe est fittée avec une cinétique d'ordre 1 pour extraire la constante cinétique, *k*.

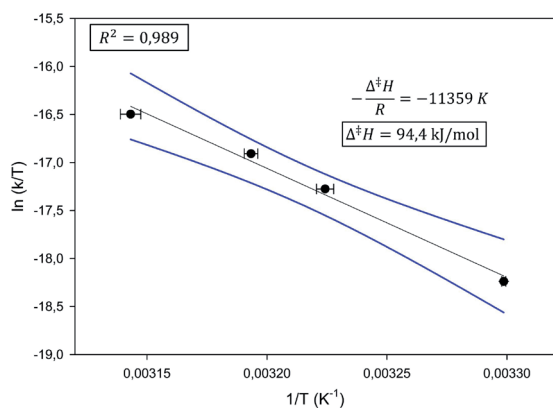


Figure 9. Eyring plot pour l'azobenzène. Ce graphique donne accès à la valeur de l'enthalpie d'activation. Sur ce graphique, la valeur pour l'enthalpie d'activation correspond à une des trois valeurs qui a servi à faire la moyenne ; il ne s'agit donc pas de la valeur moyenne finale.

abaîsserait la barrière d'énergie et permettrait aussi de retrouver une entropie d'activation cohérente avec l'expérience. Cette voie est une hypothèse très intéressante à prendre en compte dans nos calculs futurs qui devront s'assurer de la description fiable de la courbe d'énergie potentielle du premier état triplet.

En ce qui concerne les dérivés substitués étudiés, ceux-ci ont été investigués de façon théorique uniquement à ce stade. La même méthodologie que celle décrite pour l'azobenzène a été employée : la SEP 3D a été générée pour le

ABNH₂ et ABNO₂ et un profil IRC a été établi à la fois pour le mécanisme d'inversion et de rotation. Sur la Figure 10, les SEP des deux dérivés ont globalement des formes très similaires à celle de l'azobenzène seul mais les barrières énergétiques sont toutefois différentes. En effet, l'enthalpie d'activation pour le mécanisme d'inversion est de 100.10 kJ/mol et de 86.08 kJ/mol pour l'ABNH₂ et l'ABNO₂, respectivement, ce qui représente une différence de 7.13 kJ/mol et de 21.15 kJ/mol par rapport à l'azobenzène. Dans les deux cas, l'enthalpie d'activation diminue, mais l'évolution est beaucoup plus impactée dans le cas du groupement électro-accepteur nitro. Au vu du caractère exponentiel de la loi d'Eyring, une faible variation de l'enthalpie d'activation peut entraîner des changements de demi-vie très significatifs. Pour l'ABNO₂, son temps de demi-vie est estimé à environ 2,3 min (à 25°C), ce qui est évidemment trop faible pour des applications MOST. Une fois au-delà de 100 kJ/mol, l'ordre de grandeur du temps de demi-vie est en heure, ce qui est suffisant pour des applications MOST de type jour/nuit.

Nos résultats suggèrent donc que la substitution ne modifie pas le mécanisme réactionnel de la rétro-isomérisation ; cette dernière s'effectue toujours par un mécanisme d'inversion. Le mécanisme de rotation n'est pas fortement affecté non plus

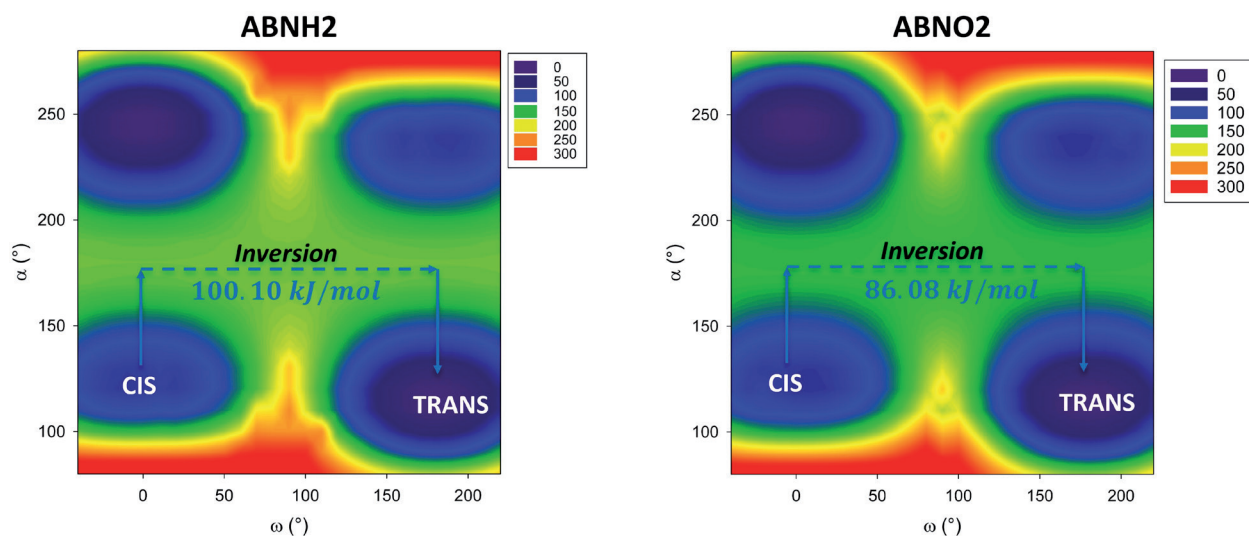


Figure 10. IRC pour les dérivés de l'azobenzène. A) IRC pour l'ABNH₂. B) IRC pour l'ABNO₂. L'énergie est donnée en kJ/mol.

car la valeur de l'énergie d'activation reste aux alentours de 150 kJ/mol. De plus, l'énergie de stockage (différence d'énergie entre l'isomère cis et l'isomère trans) reste quasiment constante autour de 60 kJ/mol, ce qui ne change pas de façon significative par rapport à l'azobenzène seul dans nos calculs. Cependant, des résultats expérimentaux de la littérature ne semblent pas cohérents avec nos résultats. Un article de Joshi *et al.* de 2014 [15] a en effet étudié le para amino-azobenzène et a montré que la cinétique de rétro-isomérisation était dépendante de la polarité du solvant. En appliquant le modèle PCM et en prenant le méthanol comme solvant, la valeur de l'enthalpie d'activation est légèrement augmentée par rapport à l'azobenzène et s'élève à 105.31 kJ/mol alors que la barrière mesurée est de 31.35 kJ/mol [15]. A ce stade, il est difficile de donner une explication robuste à ce désaccord. Nous pouvons néanmoins supposer que, pour ce dérivé également, le passage à l'état triplet pourrait jouer un rôle prépondérant sur la cinétique du processus.

3. Conclusions et perspectives

La surface d'énergie potentielle de l'azobenzène a été simulée via des calculs DFT pour déterminer par quel mécanisme l'azobenzène se rétro-isomérisé thermiquement. La valeur de l'enthalpie d'activation obtenue en DFT est plus faible pour le mécanisme d'inversion et est cohérente avec la valeur expérimentale obtenue en spectroscopie UV-visible dans le méthanol. L'impact de substituants électroactifs a été également examiné. Les résultats préliminaires montrent que l'enthalpie d'activation diminue pour le dérivé portant un groupement amino et n'est que très peu influencée pour le dérivé présentant un groupement nitro. Cependant, plusieurs incohérences sont observées entre la théorie et l'expérience. Pour ce qui est de l'azobenzène, l'entropie d'activation expérimentale n'est pas reproduite par nos calculs, ni en grandeur ni en signe. Une hypothèse proposée dans un article très récent de Reimann *et al.* suggère que l'état triplet intervient dans le mécanisme de la rétro-isomérisation. Pour ce qui est de l'amino-azobenzène, la valeur expérimentale obtenue

par Joshi *et al.* ne semble pas cohérente avec les valeurs DFT. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour notre travail afin de réconcilier données théoriques et expérimentales.

Remerciements

A.S. est financé par une action de recherche concertée (ARC) à l'UMons « **MO**lecular Solar Thermal systems : from molecules to energy capture/exchange prototypes ». Les calculs théoriques sont supportés par le Fonds National de la Recherche Scientifique (FRS-FNRS) via le Consortium des Equipements de Calcul Intensif – CECI – et par la Région Wallonne (ZENOBÉ et LUCIA Tier-1 supercomputers). J.C. est directeur de recherches du FRS-FNRS. B.T. remercie le FRIA pour sa bourse de doctorat et G.H. est financé par le projet PDR « Original Heteroaryl Azo-Functionalized Peptoids As High-Energy Density Solar Thermal Fuels » du FRS-FNRS.

Références

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2022 71st edition (<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics.html>).
- [2] M. Perez, R. Perez. *Solar Energy Adv.* **2022**, 2, 100014.
- [3] F. J. Tapiador. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1142.
- [4] Y. Hou, R. Vidu, P. Stroeve *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 8954.
- [5] L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7339.
- [6] Z. Wang, P. Erhart, T. Li, Z. Zhang, D. Sampedro, Z. Hu, A. Wegner, O. Brummel, J. Libuda, M. B. Nielsen, K. Moth-Poulsen. *Joule* **2021**, 5, 3116.
- [7] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809.
- [8] B. Tassignon, P. Weber, S. Hoyas, A. Galanti, J. De Winter, J. Cornil, P. Samori, P. Gerbaux. *Chimie Nouvelle*, **2021**, 1, 136.
- [9] S. Tsuzuki, T. Uchimaru. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 22508.
- [10] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, K. Morokuma. *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, 115, 258.
- [11] B. Tassignon, Z. Wang, A. Galanti, J. De Winter, P. Samori, J. Cornil, K. Moth-Poulsen, P. Gerbaux. *Chem. Eur. J.* **2023**03168.
- [12] C. Crecca, A. Roitberg. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 10, 8188.
- [13] C. Rietze, E. Titov, S. Lindner, P. Saalfrank. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, 29, 314002.
- [14] M. Reimann, E. Teichmann, S. Hecht, M. Kaupp. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 10882.
- [15] N. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada. *J. Phys. Chem. B.* **2014**, 118, 1891.