

# Photostabilité des produits de protection solaire : cas de l'avobenzone

par Jonathan PIARD

Département de chimie

ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

Laurence COIFFARD et Céline COUTEAU

Laboratoire de pharmacie industrielle et de cosmétologie (LPiC) - MMS EA 2160

Faculté de pharmacie - 44035 Nantes Cedex

laurence.coiffard@univ-nantes.fr

celine.couteau@univ-nantes.fr

**D**ANS CET ARTICLE, la photo-stabilité d'un filtre UV largement utilisé dans les produits de protection solaire, l'avobenzone, est étudiée. La première partie consiste en une introduction concernant le rayonnement solaire et les produits de protection solaire ainsi que les différents filtres UV utilisés. La deuxième partie est, quant à elle, dédiée à l'étude de la photostabilité de l'avobenzone dans plusieurs solvants : cyclohexane, éthanol, acétonitrile de qualité technique et acétonitrile de qualité spectroscopique. Cette molécule présente une fonction dicétone. Majoritaire à l'état initial, la forme énol peut être convertie en forme céto par un équilibre céto-énolique photo-induit (lampe d'irradiation à 365 nm ou lampe UV pour CCM). Le suivi de la réaction par spectrophotométrie UV-Visible permet de calculer le rendement quantique  $\phi$  de la réaction dans le cyclohexane ou l'éthanol et dans l'acétonitrile SP aux constantes de réaction. Finalement, les pourcentages de perte et de récupération s'avèrent les plus aisés à déterminer dans l'acétonitrile.

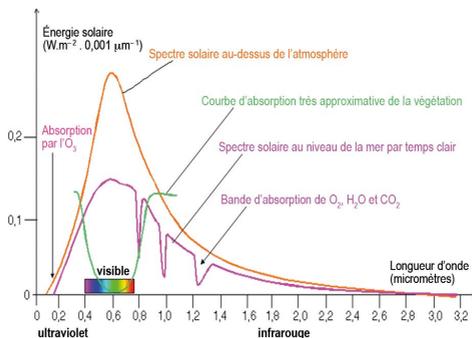
## 1. INTRODUCTION

### 1.1. Le rayonnement solaire

Le spectre électromagnétique des rayonnements émis par le soleil est modélisé par un corps noir<sup>(1)</sup> à la température de 5800 K (cf. figure 1, page ci-après). Son maximum,

(1) En physique, un corps noir est un objet idéal capable d'absorber complètement toutes les radiations électromagnétiques qu'il reçoit (absence totale de phénomènes de réflexion ou transmission). Un tel objet devrait apparaître noir d'où son nom. Toutefois, un pareil corps pourrait émettre de la lumière sous l'effet d'une augmentation de sa température et de l'agitation résultante des atomes. En conséquence, cet objet n'apparaît pas noir et son spectre électromagnétique ne dépend que de sa température. Pour un tel corps, la luminescence pour une longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par la loi de Planck et le maximum du spectre par la loi de Wien.

donné par la loi de Wien est situé à  $\lambda = 570 \text{ nm}$ , d'où la couleur jaune du soleil. Près de 5 % du spectre solaire est constitué de rayonnements ultraviolets (UV). Le reste des rayonnements se partage de manière équivalente entre la lumière visible et la lumière infrarouge (IR).



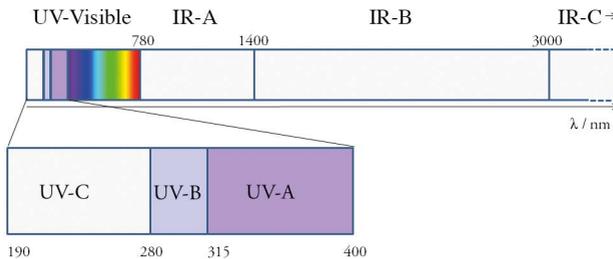
**Figure 1** - Spectre électromagnétique d'émission du soleil au-dessus de l'atmosphère et au niveau de la mer [1].

Les rayons UV (cf. figure 2, page ci-contre) peuvent être classés en trois catégories selon leur gamme de longueurs d'onde :

- ◆ **Les UV-C (190-280 nm)** : ce sont les UV les plus dangereux pour la peau, car les plus énergétiques. En pratique, ces UV sont utilisés dans différents domaines (milieu hospitalier ou industriel) pour stériliser l'eau, car ils ont un effet germicide. Les UV-C étant très peu pénétrants, le matériel à stériliser doit se présenter en couche mince.
- ◆ **Les UV-B (280-315 nm)** : ils ne pénètrent pas au-delà des couches superficielles de la peau et sont responsables du bronzage, des brûlures ou coups de soleil à retardement. Ils favorisent également le vieillissement de la peau et le développement de cancers cutanés.
- ◆ **Les UV-A (315-400 nm)** : ils peuvent pénétrer dans les couches profondes de la peau. Ils sont responsables de la pigmentation immédiate (phénomène de Meirowski) et du vieillissement de la peau. Ils favorisent l'apparition de rides et le développement des cancers cutanés [2-3]. Ce dernier effet a longtemps été ignoré, mais reste toutefois bien plus faible que pour les UV-B.

Le spectre visible (cf. figure 2, page ci-contre) est la partie du spectre qui est visible pour l'œil humain. La gamme de longueurs d'onde correspondante est comprise entre 380 nm (violet) et 780 nm (rouge) selon la Commission internationale de l'éclairage (CIE). En effet, il est difficile de définir de manière stricte les limites du rayonnement visible, car elles dépendent de l'individu et des conditions de vision. La sensibilité maximale de l'œil humain se situe aux alentours de 555 nm et correspond donc à la couleur verte.

Le rayonnement IR est, quant à lui, compris entre 780 nm et 1 mm (cf. figure 2). Une exposition très prolongée ou à haute dose entraîne essentiellement des risques oculaires (cataracte, altération rétinienne et cornéenne) et dans une moindre mesure des risques de brûlures ou d'irritation cutanées. La CIE classe le rayonnement IR en trois catégories<sup>(2)</sup> : IR-A (780-1 400 nm), IR-B (1 400-3 000 nm) et IR-C (3 000 nm –  $10^6$  nm = 1 mm). Le rayonnement solaire s'arrête aux IR-B (cf. figure 1, page ci-contre).



**Figure 2** - Domaine du spectre électromagnétique compris entre 190 et 3000 nm (norme ISO 21348 [4]).

Le passage des rayonnements au travers de l'atmosphère terrestre<sup>(3)</sup> entraîne l'absorption d'une partie de ceux-ci :

- ◆ la couche d'ozone (partie de l'atmosphère contenant une quantité relativement importante d'ozone,  $O_3$ ) située entre 20 et 50 km d'altitude absorbe entre 97 et 99 % du rayonnement UV allant de 200 nm à 315 nm (UV-C et UV-B) [5] ;
- ◆ les molécules de dioxygène ( $O_2$ ), de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et d'eau ( $H_2O$ ) vont, quant à elles, absorber des rayonnements dans l'infrarouge (cf. figure 1, page ci-contre).

Au niveau de la mer, le spectre solaire n'est alors plus constitué que de 1 % de rayonnement UV, 48 % de rayonnement visible et 51 % de rayonnement IR. Les UV-A représentent alors près de 95 % du rayonnement UV et les UV-B 5 %. Les UV-C sont entièrement filtrés par la couche d'ozone.

Le soleil est un élément essentiel pour les êtres humains, car il est nécessaire à la

- (2) La norme ISO (*International Organization for Standardization*, en français Organisation internationale de normalisation) classe quant à elle le rayonnement IR en trois autres domaines : IR proche noté PIR (780-3000 nm), IR moyen noté MIR (3000-50000 nm) et IR lointain LIR (50000 nm-1 mm).
- (3) L'atmosphère est constituée de diazote  $N_2$  (78 %), de dioxygène  $O_2$  (21 %), d'argon (0,9 %) et de nombreux gaz dits « mineurs » pour moins de 0,1 % ( $CO_2$ , hélium, néon, méthane, dihydrogène, ozone...) ainsi que d'eau sous tous ses états physiques : vapeur, liquide, solide (nuage, pluie, neige...).

synthèse de la vitamine D indispensable à la fixation du calcium sur les os (les UV-B notamment). Une exposition à celui-ci peut également être intéressante à plusieurs titres :

- ◆ Elle peut agir sur notre moral. En effet, la lumière visible perçue par nos yeux intervient dans la production de la mélatonine, hormone qui joue un rôle sur notre moral. Des séances de luminothérapie peuvent ainsi être prescrites pour lutter contre la dépression saisonnière.
- ◆ Elle peut être également envisagée chez certains patients pour soigner des pathologies cutanées comme le psoriasis, le vitiligo... On parle d'UV thérapie et l'on utilise principalement les rayonnements de type UV-B.

Néanmoins, face aux rayons du soleil (en particulier les UV-A), il est impératif de protéger sa peau notamment lors d'une exposition prolongée (l'été sur la plage, l'hiver en montagne, dans les pays chauds...). Une protection naturelle de la peau consiste en la production de mélanine : celle-ci sera visualisée par le fait que la peau fonce : c'est le bronzage. Toutefois, il s'agit d'un phénomène relativement lent et tous les individus ne sont pas sensibles de la même manière au rayonnement solaire. Thomas B. Fitzpatrick, dermatologue de Harvard a ainsi établi en 1975 un classement des individus selon la réaction de leur peau lors d'une exposition solaire (cf. tableau 1).

Phototypes	Caractéristiques	Comportement au soleil
0	Albinos	Brûle toujours sans acquérir de hâle protecteur
I	Sujet roux, à peau laiteuse, porteur de multiples taches de rousseur	Brûle toujours sans acquérir de hâle protecteur
II	Sujet blond à peau claire, porteur de nombreuses taches de rousseur	Brûle, puis acquiert un hâle peu protecteur
III	Sujet châtain, à peau mate	Brûle rarement, puis acquiert un hâle protecteur
IV	Sujet brun, à peau mate	Ne brûle pas, mais acquiert un hâle protecteur
V	Sujet de type méditerranéen	Ne brûle pas – bronze intensément
VI	Sujet à peau noire	Ne brûle pas

**Tableau 1** - Classification des phototypes d'après Fitzpatrick<sup>(4)</sup>.

Les autres moyens de se protéger la peau sont de la couvrir par un vêtement ou encore d'utiliser des produits de protection solaire.

(4) Thomas B. Fitzpatrick n'a défini que les phototypes I, II, III. Les phototypes IV, V et VI constituent des ajouts postérieurs à cette classification.

## 1.2. Les produits de protection solaire

Une protection solaire efficace doit permettre de stopper au maximum les rayonnements de type UV-A et UV-B. Un produit de protection solaire est ainsi formulé à l'aide de filtres ultraviolets dans une base huileuse ou plus fréquemment une émulsion (crème ou lait)<sup>(5)</sup> [6]. En effet, une émulsion H/E (huile/eau) permet d'appliquer une plus grande quantité de produits sur la peau sans pour autant la rendre grasse au toucher. Les crèmes solaires sont des produits phares de l'industrie cosmétique avec près de 13,5 millions de flacons vendus en 2005 en France (presque un flacon par seconde) pour un chiffre d'affaires de 190 millions d'euros [7]. Il est à noter qu'en Europe et au Japon, les produits solaires sont considérés comme des cosmétiques, alors qu'en Australie et en Amérique du Nord, ceux-ci sont classés comme des médicaments.

L'efficacité d'une crème solaire est quantifiée par l'indice de protection (IP), parfois noté FPS (Facteur de protection solaire) ou encore SPF (*Sun Protection Factor*) [8]. Celui-ci concerne principalement la protection dans le domaine UV-B, car il ne juge que le pouvoir protecteur vis-à-vis des coups de soleil. L'indice qui rend compte de la protection dans le domaine UV-A est appelé FP-UV-A. Les indices de protection s'échelonnent de 6 à 50+. Toutes les valeurs déterminées expérimentalement ne peuvent pas être affichées sur les emballages, seules quelques-unes ont été retenues (cf. tableau 2).

Catégorie	IP déterminé	IP affiché
Protection faible	de 6 à 14	6 – 10
Protection moyenne	de 15 à 29	15 – 20 – 25
Protection haute	de 30 à 59	30 – 50
Protection très haute	> 60	50+

**Tableau 2** - Catégories de produits et correspondance entre les valeurs d'indice de protection déterminées et affichées.

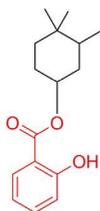
L'indice IP indique le facteur multiplicateur du temps de photo-protection naturel dans l'UV-B [8].

Une peau sur laquelle a été appliquée une crème IP 25 mettra donc théoriquement vingt-cinq fois plus de temps à voir se développer un coup de soleil, qu'une peau sans protection. Donc plus l'indice est élevé, plus la protection contre les coups de soleil est efficace même s'il faut garder à l'esprit que toutes les personnes ne sont pas égales au regard des risques (classement de Fitzpatrick, cf. sous-paragraphe 1.1.). Ceci

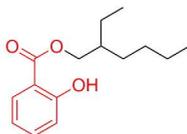
(5) La différence entre un lait et une crème repose sur une différence de viscosité liée à une différence de composition. Un lait contient plus d'eau qu'une crème qui, elle, pour sa part, renfermera des facteurs de consistance (cires et corps cireux, acides gras, par exemple).

## Filtres UV organiques

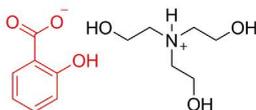
### Salicylates :



Homosalate

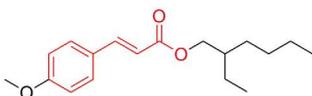


Octyl salicylate

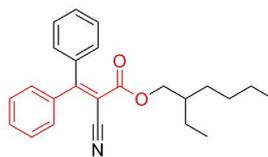


Trolamin salicylate

### Cinnamates :

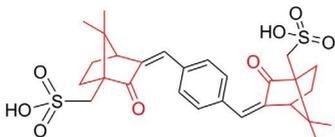


Octyl-méthoxycinnamate

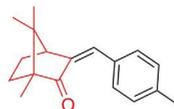


Octocrylène

### Dérivés du camphre :

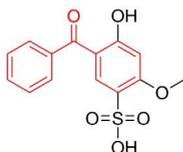


Méroxy® SX

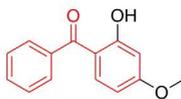


4-méthylbenzylidène camphre

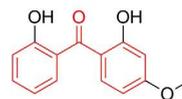
### Benzophénones :



Sulisobenzone

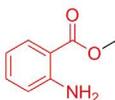


Oxybenzone



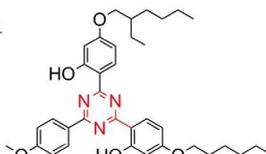
Dioxybenzone

### Anthranilates :



Méthyl anthranilate

### Triazines :



Anisotriazine

Figure 3 - Exemples de quelques filtres UV organiques utilisés dans les crèmes solaires.

reste néanmoins très théorique dans la mesure où la préparation appliquée va subir une photo-dégradation, la peau va être sujette aux frottements.

Certains produits ne mentionnent aucun indice de protection sur leur emballage de flacon ; ils n'assurent donc pas de protection solaire. C'est le cas par exemple de la plupart des autobronzants, du monoï classique et les produits connus sous le nom de « graisse à traire ». Le terme « écran total » est, quant à lui, interdit pour les produits de protection solaire, car il s'avère qu'aucun produit, même à indice de protection élevé, ne peut bloquer la totalité (100 %) des rayons UV incidents.

Selon les recommandations européennes de 2006 (2006/647/CE), les produits de protection solaire doivent protéger efficacement tant dans le domaine UV-B qu'UV-A : ceci est obtenu grâce à un ratio IP/FP-UV-A  $\leq 3$  et une longueur d'onde critique<sup>(6)</sup> ( $\lambda_c$ )  $\geq 370$  nm.

Un point important est que les produits de protection solaire ne sont en aucun cas destinés aux enfants de moins de trois ans. Il faut se rappeler que ceux-ci ne doivent pas être exposés au soleil.

### 1.3. Les différents types de filtres UV

Les filtres UV présents dans les crèmes solaires peuvent être soit organiques soit inorganiques. Selon l'annexe VI du Règlement (CE) n° 1223/2009 entré en vigueur depuis le 11 juillet 2013, vingt-cinq filtres sont autorisés dont vingt-quatre organiques et un inorganique ( $\text{TiO}_2$ ). Le filtre idéal doit avoir les propriétés suivantes :

- posséder un large spectre (UV-B et UV-A) ;
- être efficace à faible concentration ;
- être photo-stable ;
- être non toxique et non allergisant ;
- être compatible avec les excipients courants ;
- présenter un coût modique.

L'ensemble des critères précédents ne pouvant pas être vérifié par un seul et même filtre, l'industrie cosmétique procède à des mélanges de filtres notamment organiques/inorganiques ou entre filtres organiques.

Les filtres organiques appartiennent à plusieurs familles de molécules (cf. figure 3, page ci-contre) aux propriétés différentes :

- ◆ Les salicylates qui sont des filtres UV-B à spectre relativement étroit d'efficacité médiocre. Des exemples de tels filtres sont l'homosalate (295–315 nm), l'octyl salicylate (280–320 nm) ou encore le salicylate de trolamine (260–320 nm).

(6) La longueur d'onde critique correspond à la longueur d'onde pour laquelle l'aire sous la courbe est égale à 90 % de l'aire totale sous le spectre d'absorption entre 290 et 400 nm.

- ◆ Les cinnamates avec notamment l'octyl-méthoxycinnamate (290-320 nm) ou l'octocrylène (250-360 nm) qui sont des filtres très efficaces dans le domaine UV-B, mais peu photostables.
- ◆ Les dérivés du camphre qui sont des filtres peu photostables à spectre large dans le cas du Méroxy<sup>®</sup> SX aussi appelé écamsule (290-400 nm) ou étroit dans le cas du 4-méthylbenzylidène camphre (290-300 nm).
- ◆ Les benzophénones qui sont des filtres à large spectre, photostables. On retrouve la sulisobenzone (260-375 nm) et la benzophénone-3 appelées aussi oxybenzone (270-350 nm).
- ◆ Les dérivés du dibenzoylméthane sont des filtres UV-A médiocres et photo-labiles, mais très utilisés, car il n'existe que très peu de filtres protégeant des UV-A. Le filtre le plus utilisé est l'avobenzone (320-400 nm) qui fait l'objet de cet article et dont les propriétés photochimiques et photophysiques seront détaillées par la suite.
- ◆ Les anthranilates qui sont des filtres à spectre large comme par exemple le menthyl anthranilate (260-380 nm).
- ◆ Les triazines qui sont des filtres à large spectre et de grande efficacité dans les UV-A. Un exemple est l'anisotriazine (200-400 nm).

Les filtres organiques sont apparus dans les années 1930 (exemple du salicylate de benzyle) et de nos jours, ce sont l'octocrylène, les salicylates, les triazines et les cinnamates qui sont les plus utilisés. Ces filtres peuvent parfois être allergisants, voire photo-allergisants (cinnamates, benzophénones) ; on les suspecte d'être des perturbateurs endocriniens (dérivés du camphre, benzophénones) ou encore d'être « polluants » (octyl-méthoxycinnamate, benzophénones, dérivés du camphre, salicylates).

Concernant les filtres inorganiques (aussi appelés minéraux), on retrouve le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), présents dans les crèmes solaires sous forme de nanoparticules. Ces nanomatériaux sont capables de refléter et diffuser les rayons UV-A [9] et UV-B en agissant comme un miroir [6] à la surface de la peau, mais également d'absorber une partie du rayonnement incident. Ils se caractérisent par le fait qu'ils sont peu efficaces (utilisés seuls, on ne peut pas obtenir d'indices supérieurs à 30). Il est à noter que l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) estime aujourd'hui encore manquer d'informations sur la pénétration (et donc l'éventuelle toxicité) de nanoparticules de  $\text{ZnO}$  sur une peau lésée par un coup de soleil par exemple. Par mesure de précaution, son application est donc à éviter en particulier sur le visage.

Afin de garantir une bonne efficacité tant dans le domaine UV-A qu'UV-B, on réalise des mélanges de filtres UV organiques et inorganiques. Les crèmes solaires classiques contiennent généralement des mélanges de filtres organiques. En revanche, les

crèmes solaires bio utilisent, pour leur part, uniquement des filtres minéraux ce qui ne garantit qu'une faible protection<sup>(7)</sup>.

Finalement, il est intéressant de mentionner que la présence d'alcool entraîne un assèchement de la peau et augmente la pénétration des autres substances. Son utilisation concomitante est donc déconseillée.

#### 1.4. L'avobenzone

L'avobenzone (ou 1-(4-(tert-butyl)phényl)-3-(4-méthoxyphényl)propane-1,3-dione) est une molécule organique de formule  $C_{20}H_{22}O_3$  ( $M = 310,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dont la structure est représentée en figure 4. Il s'agit d'un dérivé du dibenzoylméthane qui constitue un filtre UV-A médiocre, pourtant très utilisé dans les crèmes solaires, car peu de composés capables de filtrer les UV-A sont connus.

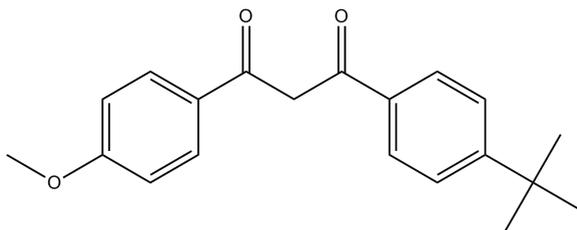


Figure 4 - Structure de l'avobenzone.

## 2. ÉTUDE DE LA PHOTOSTABILITÉ DE L'AVOBENZONE [10]

### 2.1. Produits et matériel

#### 2.1.1. Produits

Avobenzone (CAS n° 70356-09-01) ♦ Octocrylène (CAS n° 6197-30-4) ♦ Cyclohexane ♦ Éthanol ♦ Acétonitrile ♦ Acétonitrile qualité spectroscopique (SP).

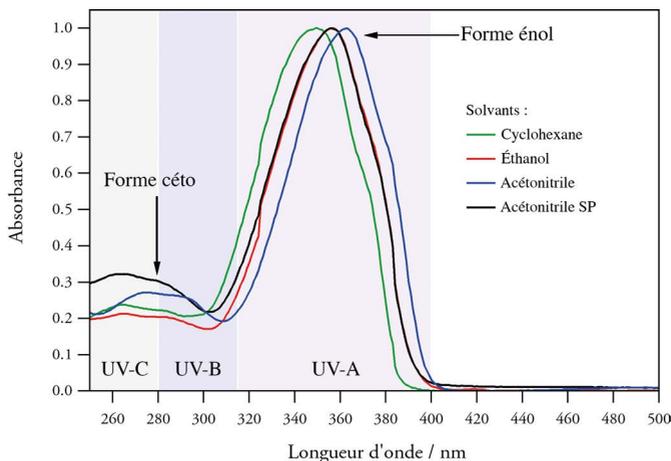
#### 2.1.2. Matériel

Spectrophotomètre UV-Visible ♦ Cuves en quartz ♦ Lampe d'irradiation Hg/Xe et filtre interférentiel à 365 nm ♦ Lampe UV pour chromatographie sur couche mince ♦ Balance de précision + spatule ♦ Cinq fioles jaugées de 50 mL ♦ Cinq fioles jaugées de 100 mL ♦ Micropipette de 1 mL ou pipette graduée de 1 mL.

(7) Un indice IP 50 ou 50+ est donc incompatible avec la mention bio.

## 2.2. Spectre d'absorption de l'avobenzone

Préparer des solutions d'avobenzone dans différents solvants : cyclohexane, acétonitrile, acétonitrile SP et éthanol. Pour cela, peser 31 mg du composé et les placer dans une fiole jaugée de 50 mL. Y ajouter du solvant d'intérêt jusqu'au trait de jauge<sup>(8)</sup>. On obtient alors une solution  $A_0$  de concentration  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Prélever ensuite 1 mL de la solution précédente et le placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter du solvant d'intérêt jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution  $A_1$  de concentration  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Enregistrer un spectre d'absorption de la solution (200-500 nm). Vérifiez alors que l'absorbance est inférieure à un au maximum du spectre d'absorption pour éviter une saturation du détecteur. Les spectres d'absorption (normalisés à un au maximum) obtenus dans les différents solvants sont donnés en figure 5. Les valeurs des maxima d'absorption sont respectivement de 349, 357, 363 et 357 nm dans le cyclohexane, l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétonitrile SP.



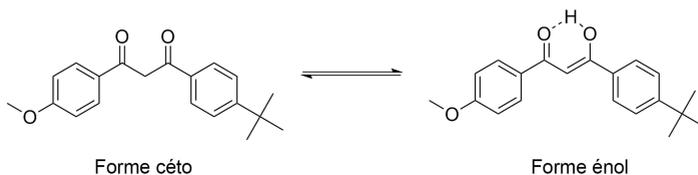
**Figure 5** - Spectre d'absorption de l'avobenzone dans le cyclohexane, l'éthanol, l'acétonitrile et l'acétonitrile SP.

L'avobenzone en solution présente une fonction di-cétone. Par conséquent un équilibre céto-énolique s'établit entre une forme céto et une forme énol (cf. figure 6, ci-contre).

Dans la forme céto, il s'agit d'une transition  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\epsilon \approx 30 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) relative aux fonctions cétone. Dans le cas de l'énol, on observe en revanche, deux transitions : l'une de type  $n \rightarrow \pi^*$  relative à la fonction cétone et une  $\pi \rightarrow \pi^*$

(8) Dans le cas de l'éthanol et le cyclohexane, la dissolution du solide s'avère difficile. L'utilisation d'un sonicateur permet d'accélérer cette étape.

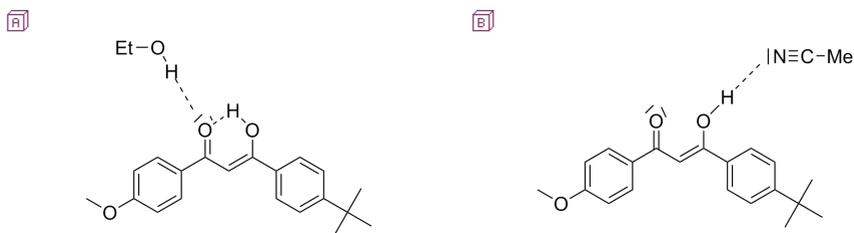
( $\epsilon \approx 22\,000\text{--}35\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) relative à la fonction énone (cétone  $\alpha, \beta$  insaturée).



**Figure 6** - Équilibre céto-énolique dans le cas de l'avobenzène/

La figure 5 montre la présence de deux bandes : l'une intense dans la région 320–380 nm attribuable à la forme énol et l'autre dans la région 250–300 nm attribuable à la forme céto. Pour cette dernière, celle-ci est vraisemblablement constituée de deux bandes relatives aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des deux formes. Toutefois, on peut considérer que le maximum d'absorption le plus proche des UV-C est exclusivement dû à la forme céto. En effet, le déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde entre la forme céto et la forme énol peut s'expliquer par une plus grande délocalisation des électrons dans le cas de la forme énol. La forme céto absorbe donc dans le domaine UV-B et UV-C, alors que la forme énol absorbe, quant à elle, dans le domaine UV-B et UV-A. Finalement, le déplacement bathochrome observé pour la bande lorsque la polarité du solvant augmente est révélatrice d'une transition  $\pi - \pi^*$  des molécules de type énone.

On observe que dans tous les cas, la forme énol est majoritaire. En première approximation on peut s'appuyer sur le rapport  $\text{Abs}(\lambda_{\text{max}} \text{UV-A}) / \text{Abs}(\lambda_{\text{max}} \text{UV-C})$  pour discuter de la proportion céto/énol. Celui-ci est le plus grand dans l'acétonitrile SP (0,32), intermédiaire dans le cas du cyclohexane (0,23) et de l'acétonitrile (0,22) et le plus faible dans le cas de l'éthanol (0,21). Ceci s'explique par le fait que les solvants non polaires tels que le cyclohexane favorisent la formation de liaisons hydrogène intramoléculaire et par conséquent la forme énol. En revanche, dans les solvants polaires tels que l'éthanol ou l'acétonitrile, la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre le solvant et l'avobenzène (cf. figure 7, page ci-après) est quant à elle favorisée. Dans le cas de l'éthanol, l'interaction intermoléculaire se développe avec la fonction cétone (cf. figure 7A, page ci-après) alors que celle-ci se développe avec la fonction énol dans l'acétonitrile (cf. figure 7B, page ci-après). Le rapport céto/énol devrait alors être plus faible que dans le cyclohexane. Ceci est bien le cas pour l'éthanol et de l'acétonitrile. Toutefois, on observe que dans le cas de l'acétonitrile SP cette tendance n'est pas vérifiée ce qui peut s'expliquer par le fait que cette interaction est moins importante que dans l'éthanol. La présence d'eau dans l'acétonitrile non SP peut expliquer cette plus faible valeur du rapport céto/énol.



**Figure 7** - Liaison hydrogène intermoléculaire entre le solvant et la forme énol de l'avobenzone **A**) dans l'éthanol et **B**) dans l'acétonitrile.

Dans tous les solvants, on observe que l'avobenzone absorbe donc très largement dans le domaine UV-A. C'est à ce titre qu'on l'utilise dans les crèmes solaires.

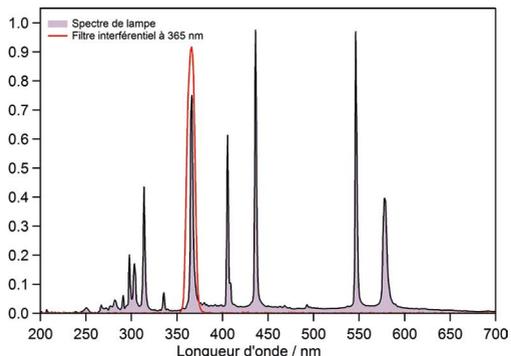
## 2.3. Étude de la photostabilité en l'absence d'octocrylène

### 2.3.1. Mode opératoire

Irradier les solutions  $A_1$  à l'aide d'un système d'irradiation de puissance connue. Ce dernier peut consister soit en une lampe Hg/Xe munie d'un filtre adéquat soit en un système d'irradiation destiné à la révélation des plaques de chromatographie sur couche mince. Dans cette étude, l'utilisation de ces deux systèmes a été effectuée.

#### 2.3.1.1. Irradiation avec une lampe Hg/Xe : suivi de la photodégradation

Une première étude de la photostabilité de l'avobenzone a été effectuée en irradiant les solutions  $A_1$  à l'aide d'une lampe de marque Hamamatsu dont le spectre de raie est donné en figure 8. Celle-ci est alors munie d'un filtre interférentiel à 365 nm. La puissance délivrée est alors de  $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Enregistrer les spectres d'absorption de l'avobenzone (200–500 nm) à intervalles de temps d'irradiation régulier.



**Figure 8** - Spectre de raie de la lampe d'irradiation Hg/Xe et du filtre interférentiel utilisés.

Le pourcentage de perte est alors calculé grâce à l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage de perte} = \frac{A_B - A_A}{A_B} \times 100.$$

Avec  $A_B$  et  $A_A$  les absorbances de la forme énol (300–400 nm) respectivement avant et après irradiation.

### 2.3.1.2. Irradiation avec une lampe UV

Pour évaluer le pourcentage de perte en l'absence de lampe d'irradiation, les solutions  $A_1$  peuvent être irradiées par une lampe UV ( $0,56 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) à l'abri de la lumière (dans une boîte) pendant plusieurs heures (cf. sous-paragraphe 2.3.2.).

### 2.3.1.3. Conservation à l'obscurité

Pour évaluer la dégradation de l'avobenzone, la cinétique de retour thermique est évaluée en suivant les maxima des formes énol et céto pendant quinze à soixante minutes selon les solvants. On détermine alors la constante de temps de retour thermique ( $\tau_R$ ) par un ajustement numérique (exponentielle de type  $a + b \times \exp(-t/\tau_R)$ ). L'absorbance  $A_S$  de la solution après quinze jours placée à l'obscurité peut alors être estimée pour un temps de conservation infini à partir de l'ajustement numérique précédent<sup>(9)</sup>.

Le pourcentage de récupération est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage de récupération} = \frac{(A_S - A_A)}{(A_B - A_A)} \times 100.$$

Avec  $A_S$ , l'absorbance après conservation à l'obscurité.

## 2.3.2. Résultats

### 2.3.2.1. Cas du cyclohexane (respectivement éthanol)

L'évolution des spectres d'absorption après irradiation à intervalles réguliers de la solution  $A_1$  dans le cyclohexane est donnée en figure 9 (cf. page ci-après). L'évolution des absorbances à 350 nm (forme énol) et à 257 nm (forme céto) ainsi que le pourcentage de forme céto et énol en fonction du temps d'irradiation est quant à elle donnée en figure 10 (cf. page ci-après). Les mêmes types d'évolution sont obtenus pour la solution  $A_1$  dans l'éthanol. Le ratio est déterminé dans le cyclohexane en considérant qu'après quatre-vingt-dix minutes, l'avobenzone est entièrement sous la forme céto et que la dégradation n'entraîne pas de variation notable du coefficient d'absorption molaire. On en déduit donc que  $\epsilon(257 \text{ nm}) = 20500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$  (pour rappel

(9) Une autre solution consiste à conserver les solutions après irradiation pendant quinze jours à l'obscurité.

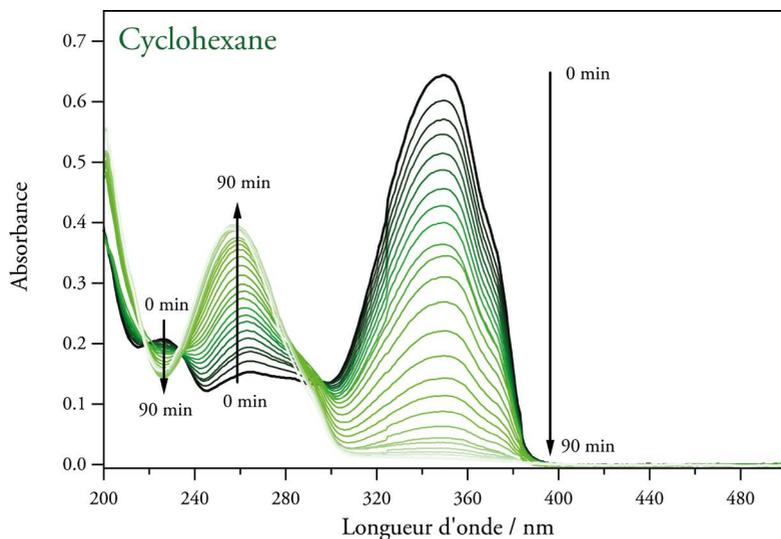


Figure 9 - Évolution des spectres d'absorption sous irradiation UV ( $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) dans le cyclohexane.

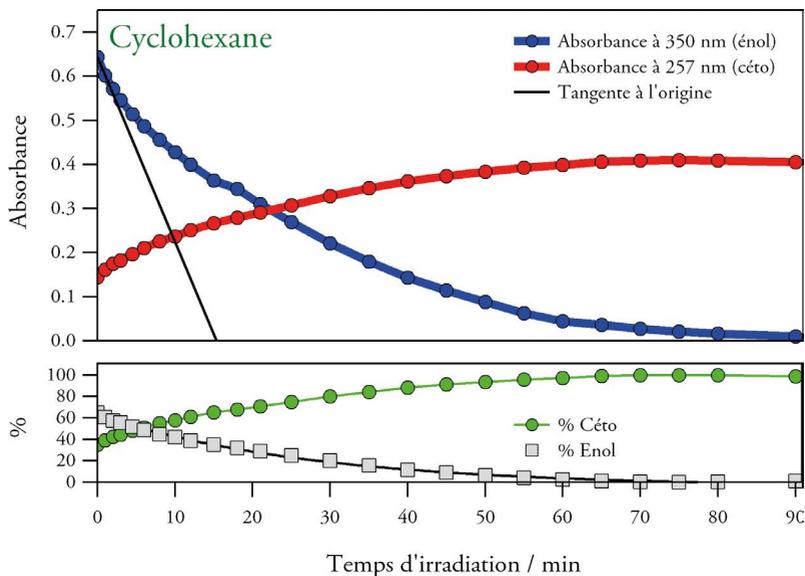


Figure 10 - Évolution de l'absorbance à 257 nm (en rouge) et à 350 nm (en bleu) ainsi que les pourcentages de forme céto (rond vert) et énol (carré gris) en fonction du temps d'irradiation dans le cas de la solution  $A_1$  dans le cyclohexane.

$C_0 = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Si l'on considère que la bande à 257 nm est exclusivement due à la forme céto, on en déduit qu'au départ ( $t = 0 \text{ s}$ ),  $C_{\text{céto}} = 7,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il y a donc 37 % de forme céto et 63 % de forme énol et le ratio céto/énol est de 0,58. On détermine le pourcentage de forme céto en fonction du temps grâce à l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage céto} = \frac{[\text{céto}]}{C_0} = \frac{Abs(257 \text{ nm})}{\epsilon(257 \text{ nm}) C_0}.$$

À partir de la figure 9 (cf. page ci-contre), le pourcentage de perte dans le cyclohexane (respectivement éthanol) est évalué à 97 % (respectivement 45 %) et le temps nécessaire pour y parvenir à quatre-vingt-dix minutes (respectivement cent minutes) à une puissance de  $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Il est alors à noter que ce type de suivi s'avère difficile avec une lampe UV de  $0,56 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Près de vingt-quatre jours (respectivement vingt-sept jours) d'irradiation alors seraient en effet nécessaires. Une irradiation de quinze heures a ainsi conduit à un pourcentage de perte de 5 % (respectivement 3 %).

L'évolution de l'absorbance à 357 nm de la solution placée à l'obscurité est quant à elle donnée en figure 11 (cf. page ci-après) dans le cas de l'éthanol. La constante  $\tau_R$  est évaluée à 14,4 h ( $685,4 \text{ min}^{(10)}$ ) dans le cyclohexane (respectivement  $62,0 \pm 0,9 \text{ min}$  dans l'éthanol) et  $A_S$  à 0,15 (respectivement 0,78) à partir de la cinétique de retour thermique. Or  $A_B = 0,64$  et  $A_A = 0,02$  (respectivement  $A_B = 0,83$  et  $A_A = 0,46$ ). Le pourcentage de récupération est donc de 21 % (respectivement 86 %).

Par ailleurs, à partir de l'évolution de l'absorbance à 350 nm donnés en figure 9 (cf. page ci-contre) et en considérant que le retour thermique est négligeable lors de l'irradiation, il est possible de déterminer le rendement quantique de la photo-réaction ( $\phi$ ) à partir de la tangente à l'origine (cf. annexe). On trouve alors que  $\phi = 0,01 \%$  (respectivement 0,008 %) dans le cyclohexane (respectivement éthanol). Dans les deux cas, ces valeurs s'avèrent donc très faibles.

### 2.3.2.2. Cas de l'acétonitrile

Dans le cas de l'acétonitrile, la réaction énol  $\rightarrow$  céto est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'éthanol et du cyclohexane. Ainsi, l'absorbance à 362 nm est presque nulle après une irradiation d'une minute à une puissance de  $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  ou trente minutes avec une lampe UV d'une puissance de  $0,56 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Toutefois, l'évolution de l'absorbance à 362 nm n'est ici que peu intéressante, car dans le cas d'une lampe UV du type de celles utilisées en CCM, l'irradiation n'est pas réellement monochromatique et la détermination du rendement quantique est donc impossible. Par ailleurs dans le cas d'une irradiation monochromatique, la réaction s'avère trop rapide.

(10) Pour le cyclohexane, le retour thermique étant très lent, l'incertitude sur  $\tau_R$  est très importante.

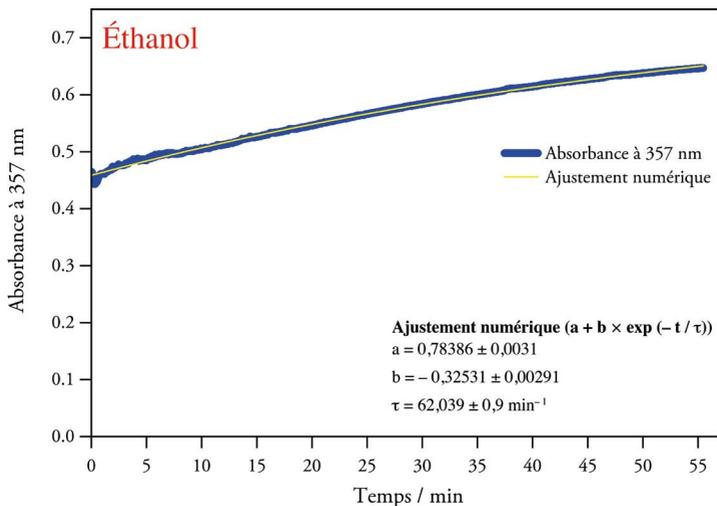


Figure 11 - Évolution de l'absorbance à 357 nm en fonction du temps dans le noir dans l'éthanol.

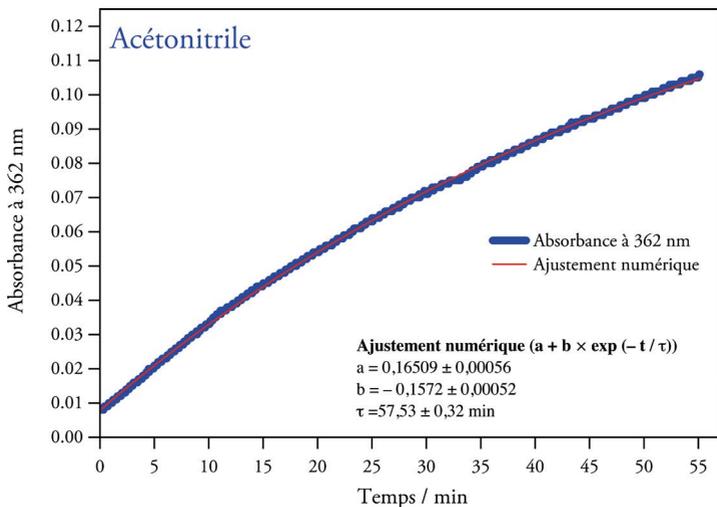


Figure 12 - Évolution de l'absorbance à 362 nm en fonction du temps dans le noir dans le cyclohexane.

L'évolution de l'absorbance à 362 nm de la solution placée à l'obscurité est quant à elle donnée en figure 12 (cf. page ci-contre). La constante  $\tau_R$  est évaluée à  $57,53 \pm 0,32$  min et  $A_S$  à 0,16 ( $A_B = 0,77$  et  $A_A = 0$ ) à partir de la cinétique de retour thermique. Le pourcentage de perte et de récupération sont donc respectivement de 100 % et 21 %.

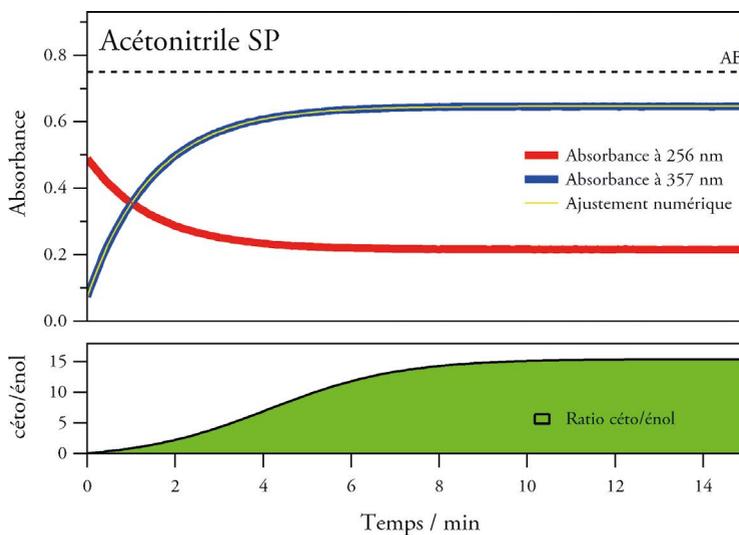
### 2.3.2.3. Cas de l'acétonitrile SP

La réaction de retour thermique se trouve être très rapide si bien que le suivi de l'irradiation à intervalles de temps réguliers s'avère impossible. Par conséquent, le rendement quantique de la réaction de photo-réaction n'a pu être déterminé. En revanche, la réaction de retour thermique peut être analysée en suivant l'absorbance à 256 nm (céto) et à 357 nm (énol) en fonction du temps, après irradiation. Pour cela, la solution est irradiée pendant une minute avec la puissance de  $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Dans ce cas, les évolutions de l'absorbance à 256 et 357 nm ainsi que celles du ratio céto/énol sont données en figure 13. Si l'on considère que les formes céto et énol absorbent toutes les deux à 256 nm, on obtient :

$$\text{Abs (357 nm)} = \varepsilon_1 l [\text{énol}]$$

et

$$\text{Abs (256 nm)} = \varepsilon_2 l [\text{céto}] + \varepsilon_3 l [\text{énol}].$$



**Figure 13** - Évolution de l'absorbance à 256 nm (en rouge) et à 357 nm (en bleu) ainsi que du ratio céto/énol (en vert) en fonction du temps dans le cas de la solution  $A_1$  après irradiation dans le cas de l'acétonitrile.

Dans la littérature [11], on trouve que :  $\varepsilon_1 = 32500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,

$\varepsilon_2 = 20\,900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $\varepsilon_3 = 9\,500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

On se retrouve alors dans le cas de la cinétique de réactions opposées (céto  $\rightarrow$  éno) de constante  $k_1$  et éno  $\rightarrow$  céto de constante  $k_2$ ). On considère en première approximation que les réactions sont d'ordre un. La détermination de  $k_1$  et  $k_2$  peut alors être effectuée en considérant les équations suivantes :

$$v = \frac{d[\text{éno}]}{dt} = k_1[\text{céto}] - k_2[\text{éno}]$$

– pour  $t$  grand, on a :  $k_1[\text{céto}] - k_2[\text{éno}] = 0$

et 
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{éno}]}{[\text{céto}]} = \frac{\varepsilon_2 \text{ Abs (357 nm)}}{\varepsilon_1 \text{ Abs (256 nm)} - \varepsilon_3 \text{ Abs (357 nm)}}.$$

À partir de la figure 13 (cf. page précédente), on obtient :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{Abs (357 nm)}}{\text{Abs (256 nm)}} = \frac{20\,900 \times 0,64}{32\,500 \times 0,21 - 9\,500 \times 0,64} = 17,9$$

– quel que soit  $t$  on a :  $[\text{éno}] = C \times (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$ .

Avec  $C$  une constante qui est fonction de  $k_1$  et  $k_2$ .

L'ajustement numérique de l'absorbance à 357 nm permet donc de revenir à la valeur de  $k_1 + k_2$ . À partir de la figure 13 (cf. page précédente), on obtient  $\tau_R = 89 \text{ s}$  et donc  $k_1 + k_2 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Or 
$$\frac{k_1}{k_2} = 17,9.$$

Par conséquent,  $k_1 = 1,04 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 5,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Le pourcentage de perte est évalué à 90 % si l'on considère la valeur de l'absorbance à  $t = 0$  de la figure 13 (cf. page précédente). Toutefois, si l'on évalue le temps nécessaire pour placer la cuve et lancer l'acquisition à 10 s, le pourcentage de perte est alors de 100 %.  $A_S$  est de 0,64 ( $A_B = 0,75$  et  $A_A = 0$ ). Par conséquent, le pourcentage de récupération est de 85 %.

*Remarque* : L'utilisation d'une lampe UV délivrant  $0,56 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  non précise entraîne une dégradation et le retour thermique rapide n'est plus observé.

### 2.3.3. Récapitulatif

L'ensemble des résultats dans les différents solvants est répertorié dans le tableau 3 (cf. page ci-contre).

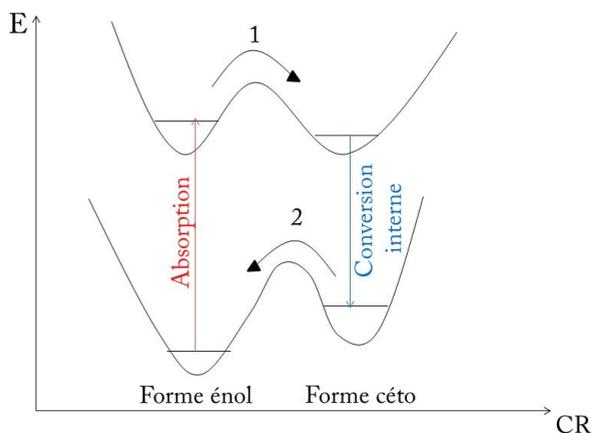
Solvant	Cyclohexane	Éthanol	Acétonitrile	Acétonitrile SP
$\epsilon$ / S.I.	2,02	24,5	37,5	37,5
$\mu$ / D	0,00	1,75	3,45	3,45
$\lambda_{\max}$ (énol) / nm	349	357	362	357
$\lambda_{\max}$ (céto) / nm	257	265	273	256
Pourcentage de perte	97	45	100	90-100
Pourcentage de récupération	21	86	21	85
$\tau_R$ / s	51 923,4	3720 $\pm$ 54	3541 $\pm$ 19	89,23 $\pm$ 0,04
$\Phi$ / %	0,01	0,008	–	–

**Tableau 3** - Récapitulatif des résultats obtenus dans les différents solvants.

### 2.3.4. Explication

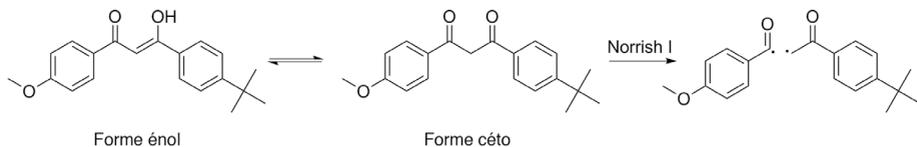
L'évolution des spectres (cf. figure 9) peut s'expliquer par le passage de la forme énol à la forme céto sous l'effet d'une irradiation UV. En effet, lors de l'irradiation de la solution A<sub>1</sub>, l'avobenzène majoritairement sous forme énol au départ (cf. sous-paragraphe 2.2.) est convertie en sa forme céto par une réaction céto-énolique photo-induite. Il s'agit donc d'un transfert de proton photo-induit. Ce transfert est rendu possible par passage de la forme énol dans son état excité dans lequel l'acidité du groupement hydroxyle est accrue (cf. figure 14) [12]. On parle alors l'état excité de la forme céto (flèche 1, figure 14) qui revient dans son état fondamental. Le déplacement de cet équilibre par une irradiation UV est démontré par la présence d'un point isobestique à 290 nm. Par conséquent, l'absorbance à 350 nm (forme énol) diminue d'une manière concomitante avec l'augmentation de l'absorbance à 260 nm (forme céto). L'évolution exponentielle des absorbances en fonction du temps d'irradiation est significative d'un processus d'ordre un.

La faible barrière d'activation entre la forme céto et la forme énol entraîne alors le retour thermique



**Figure 14** - Schéma explicatif de la réaction de céto-énolique photoinduite.

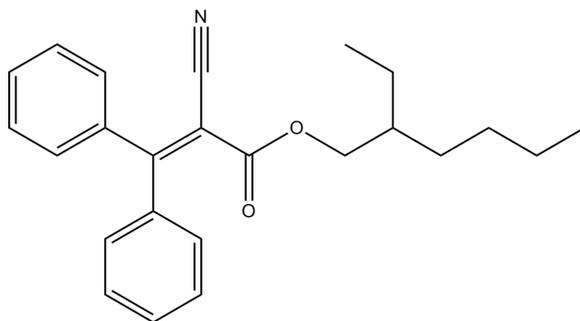
de la forme céto vers la forme énol (flèche 2, figure 14 page précédente). Toutefois, ce retour thermique est en compétition avec une réaction photochimique de rupture homolytique de type Norrish I. Cette dernière réaction irréversible conduit à la formation de radicaux à partir de la forme céto (cf. figure 15) et permet d'expliquer la photo-instabilité de l'avobenzone.



**Figure 15** - Équilibre céto-énolique et rupture homolytique photoinduite de la forme céto par une réaction de Norrish I.

## 2.4. Étude de la photostabilité en présence d'octocrylène

En 1994, la société L'Oréal a déclaré sa crème Ambre Solaire® photo-stable grâce à l'adjonction de 4-Méthyl BenzylidèneCamphre (4-MBC) comme stabilisant de l'avobenzone. Celui-ci a été remplacé par la suite par l'octocrylène qui est aujourd'hui le stabilisant le plus utilisé dans le monde. Ce dernier est un composé de formule  $C_{24}H_{27}NO_2$  ( $M = 361,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dont la structure est donnée en figure 16.



**Figure 16** - Structure chimique de l'octocrylène.

### 2.4.1. Mode opératoire

#### 2.4.1.1. Préparation des solutions

Préparer une solution équimolaire d'avobenzone et d'octocrylène dans l'acétonitrile, pour cela, peser 31 mg d'avobenzone et 36 mg d'octocrylène et les placer dans une fiole jaugée de 50 mL. Ajouter de l'acétonitrile jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution  $B_0$  de concentration  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en avobenzone et octocrylène. Prélever ensuite 1 mL de la solution précédente et le placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter de l'acétonitrile jusqu'au trait de jauge pour obtenir une

solution  $B_1$  de concentration  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . En parallèle, préparer une solution similaire à la précédente, mais sans avobenzone. Enregistrer un spectre d'absorption des solutions (200-500 nm).

#### 2.4.1.2. Irradiation des solutions

Irradier la solution  $B_1$  à l'aide de la une lampe d'irradiation Hg/Xe munie d'un filtre interférentiel à 365 nm pendant cinq minutes ou une lampe UV pendant une demi-heure. Suivre l'évolution des absorbances à 362 nm. Calculer les pourcentages de perte et de récupération.

#### 2.4.2. Résultats

Les spectres d'absorption de l'octocrylène, de l'avobenzone et du mélange octocrylène-avobenzone (OA) sont donnés en figure 17 (cf. page ci-après).

L'évolution des absorbances et du ratio céto/énol de la solution B1 dans l'acétonitrile après irradiation est donnée en figure 18 (cf. page ci-après).

L'évolution de l'absorbance à 362 nm dans le noir est donnée en figure 18. (cf. page ci-après). La constante  $\tau_R$  est évaluée à  $41,62 \pm 0,095 \text{ min}$  et  $A_S$  à 0,47 ( $A_B = 0,77$  et  $A_A = 0$ ) à partir de la cinétique de retour thermique. Le pourcentage de perte et de récupération sont donc respectivement de 100 et 61 %.

#### 2.4.3. Explication

En absence de stabilisant, il a été montré ci-dessus (cf. sous-paragraphe 2.3.4.) qu'une réaction de transfert de proton photo-induite se déroule sous l'effet d'une irradiation UV. Il apparaît de plus que cette réaction procède selon l'état triplet ( $T_1$ ) de la forme énol par conversion intersystème (CIS) à partir de son état  $S_1$ . Il s'ensuit le peuplement des états  $T_1$  puis  $S_1$  de la forme céto. La présence dans le milieu environnant d'une espèce dont l'état  $T_1$  est proche en énergie de celui de l'avobenzone peut alors jouer le rôle d'inhibiteur de cet état selon un processus de transfert d'énergie triplet-triplet.

Toutefois, ce transfert ne peut se faire que sous certaines conditions :

- ◆ la molécule « donneuse » (D) doit posséder un état excité de longue durée de vie (en général un état triplet) ;
- ◆ la molécule (D) doit rencontrer une molécule « acceptrice » (A) pendant sa durée de vie ce qui induit une proximité spatiale entre (A) et (D) et donc une concentration en (A) suffisante ;
- ◆ les états triplets de (A) et (D) doivent être proches en énergie.

Des calculs théoriques ont permis d'évaluer l'état triplet  $T_1$  de l'avobenzone à

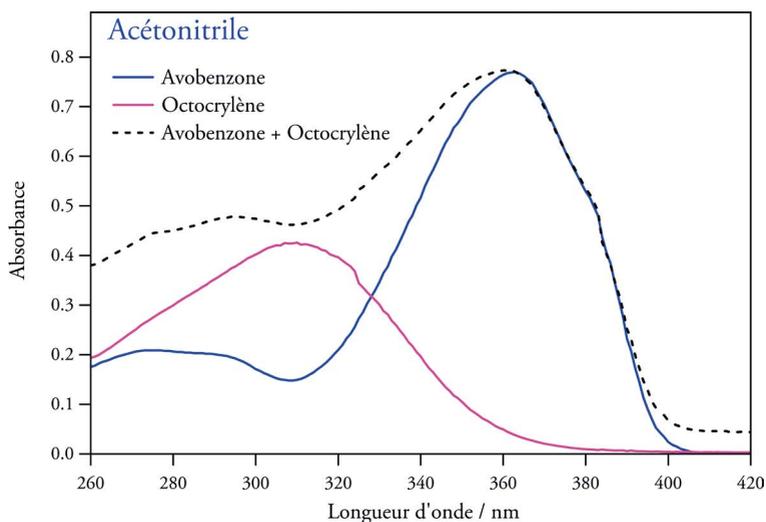


Figure 17 - Spectre de l'octocrylène, l'avobenzène et du mélange dans l'acétonitrile.

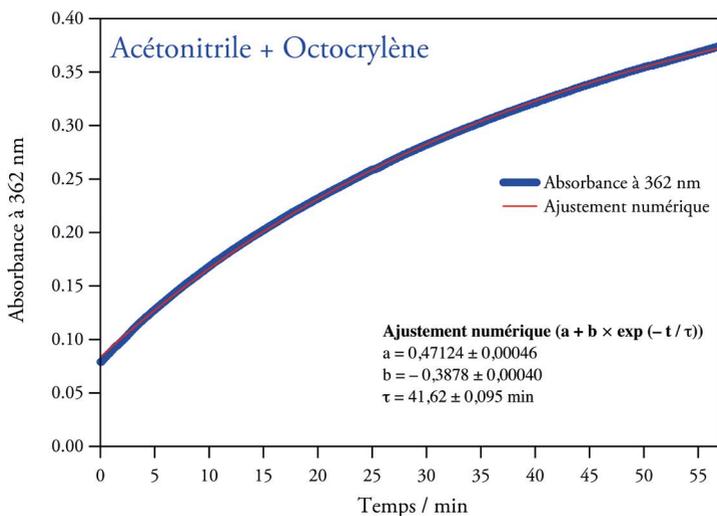
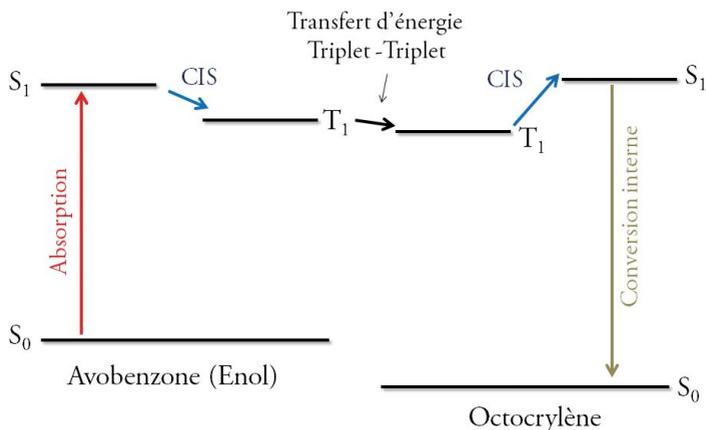


Figure 18 - Évolution de l'absorbance à 362 nm dans le noir après irradiation cas de la solution B<sub>1</sub> après irradiation dans l'acétonitrile.

2,59-2,62 eV et celui de l'octocrylène à 2,64 eV [13]. Ainsi, ce dernier peut donc être utilisé comme stabilisant en évitant la formation de la forme céto par inhibition de l'état  $T_1$  de l'énol (cf. figure 19).



**Figure 19** - Schéma du transfert d'énergie triplet-triplet dans le cas de l'avobenzène et de l'octocrylène.

L'augmentation du pourcentage de récupération de 21 à 61 % par adjonction de l'octocrylène peut donc s'expliquer par ce processus.

## CONCLUSION

Dans cet article, nous avons donc montré qu'une étude de la photo-stabilité de l'avobenzène peut être réalisée au moyen d'une lampe UV et d'un spectrophotomètre UV-Visible. En effet, la forme énol peut être convertie en forme céto par irradiation dans l'UV. Dans le cas des solvants que sont le cyclohexane et l'éthanol, le suivi de la réaction énol → céto permet de déterminer le rendement quantique  $\Phi$  de cette réaction. Dans le cas de l'acétonitrile SP (qualité spectroscopique), les constantes cinétiques peuvent quant à elles être évaluées. Finalement dans tous les cas les pourcentages de perte et récupération peuvent être déterminés. Ces critères de photostabilité sont aisément obtenus dans l'acétonitrile et ainsi comparés dans ce solvant en absence et présence d'un stabilisant, l'octocrylène.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Cécile Dumas-Verdes et Rachel Méallet-Renault pour leur aide à la rédaction de cet article et Lou Barreau pour sa relecture attentive.

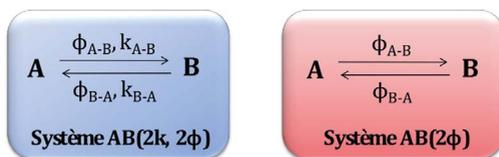
## BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] <http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre>
- [2] «Actualités», *Pour la Science*, n° 403, mars 2011.
- [3] A. Sarasin et M. Barbu, «Soleil et cancer : UVA, les risques démasqués», CNRS Presse : <http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n24a1.html>
- [4] ISO 21348:2007(E) *Space environnement (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances*, 2007.  
Disponible à l'adresse : [http://www.spacewx.com/Docs/ISO\\_21348-2007.pdf](http://www.spacewx.com/Docs/ISO_21348-2007.pdf)
- [5] <http://www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/ozonelayer.html>
- [6] J. Piard, «Des systèmes dispersés dans nos assiettes : une étude au microscope optique», *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 948, p. 1089-1102, novembre 2012.
- [7] <http://www.planetoscope.com>
- [8] H. Adamski, P. Amblard, F. Aubin et J.-C. Beani, *Photodermatologie : photobiologie cutanée, photoprotection, et photothérapie*, Arnette Blackwell, 2<sup>e</sup> édition, 2008.
- [9] D.G. Beasley and T.A. Meyer, "Characterization of the UVA protection provided by avobenzone, zinc oxide, and titanium dioxide in broad-spectrum sunscreen products", *American Journal Clinical Dermatology*, vol. 11, n° 6, p. 413-421, décembre 2010.
- [10] J.-J. Vallejo, M. Mesa and C. Gallardo, "Evaluation of the avobenzone photostability in solvents used in cosmetic formulations", *Vitea, revista de la facultad de química farmacéutica*, vol. 18, p. 63-71, 2011.
- [11] C. Paris, V. Lhaulet-Vallet, O. Jimenez, C. Trullas and M.A. Miranda, "A blocked diketo form of avobenzone: photostability, photosensitizing properties and triplet quenching by a triazine-derived UVB-filter", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 85, p. 178-184, 2009.
- [12] E. Martinand-Lurin, R. Grüber et J. Delaire, «Autour du 2-naphtol», *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 105, n° 932, p. 343-357, mars 2011.
- [13] T. Rudolph, J. Pan, R. Scheurich, F. Pfluecker, R. Graf and H. Epstein, "Superior two step approach to completely photoprotect avobenzone with a designed organic redox pair", *SOFW-Journal*, vol. 135, n° 9, p. 1-6, 2009.

## Annexe

### Détermination du rendement quantique par la méthode de la tangente à l'origine

La transformation entre les deux formes A et B d'une espèce est caractérisée par quatre grandeurs, les rendements quantiques,  $\phi_{A \rightarrow B}$  et  $\phi_{B \rightarrow A}$ , et les constantes cinétiques des réactions thermiques,  $k_{A \rightarrow B}$  et  $k_{B \rightarrow A}$ . Dans la plupart des cas, la forme B est exclusivement générée par voie photochimique, et le retour à la forme initiale A peut se faire par voie photochimique et/ou thermique (cf. figure 20).



**Figure 20** - Système bimoléculaire où le passage d'une forme à l'autre peut se faire par voie photochimique et thermique (système AB(2k, 2φ)) ou exclusivement par voie photochimique (système AB(2φ)).

Pour l'avobenzène, dans le cas du solvant acétonitrile, il s'agit d'un système AB(2k, 2φ). L'équation à résoudre est alors la suivante :

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\frac{dC_B(t)}{dt} = \phi_{B \rightarrow A} I_B^{abs} + k_B C_B(t) - k_A C_A(t).$$

Un traitement simple de cette équation n'est pas envisageable.

Dans les solvants cyclohexane et éthanol, l'avobenzène constitue un système AB(2φ). De plus, si l'on se place à une longueur d'onde où seule la forme A absorbe, on obtient l'équation suivante :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right) = -\phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs}(\lambda_{irr}, t) = -\phi_{A \rightarrow B} I_0(1 - 10^{-A}).$$

Avec  $I_0$ , l'intensité du faisceau incident en mol de photon  $\cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$  et  $A$  l'absorbance de la solution. Cette équation est notamment vérifiée à  $t = 0$  et l'équation devient :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t=0} = -\phi_{A \rightarrow B} I_A^{abs}(\lambda_{irr}, t) = -\phi_{A \rightarrow B} I_0(1 - 10^{-A_0})$$

et

$$\phi_{A \rightarrow B} = \frac{1}{I_0(1 - 10^{-A_0})} \left(\frac{-dC_A}{dt}\right)_{t=0}.$$

Avec  $\left(\frac{-dC_A}{dt}\right)_{t=0}$  la pente de la tangente à l'origine.

La conversion de  $I_0$  des Watts en mol de photon  $\cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant l'équation suivante :

$$I_0 [\text{mol de photon} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{I_0 [\text{W} = \text{J} \cdot \text{s}^{-1}] \times \lambda [\text{m}]}{h [\text{J} \cdot \text{s}] \times c [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \times N_a [\text{mol}^{-1}] \times V [\text{L}]}.$$

Dans le cas de l'avobenzone,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $I_0 = 220 \text{ mW}$  et  $V = 3 \text{ mL}$  ce qui donne  $I_0 = 2,24 \times 10^{-4} \text{ mol de photon} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Jonathan PIARD***Professeur agrégé (PrAg)*

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)

**Laurence COIFFARD***Professeur des universités*

Laboratoire de pharmacie industrielle et de cosmétologie (LPiC)

Faculté de pharmacie

Nantes (Loire-Atlantique)

**Céline COUTEAU***Maître de conférences - HDR*

Laboratoire de pharmacie industrielle et de cosmétologie (LPiC)

Faculté de pharmacie

Nantes (Loire-Atlantique)