

97. Etudes spectroscopiques infrarouge et *Raman* de spiropyranes et mérocyanines benzothiazoliniques

par Michel Guiliano, Eliane Davin-Pretelli, Gilbert Mille, Jacques Chouteau et Robert Guglielmetti¹⁾

Centre de Spectrographie Infrarouge et L.A. 126 de Chimie Moléculaire et Pétroéochimie, Université d'Aix-Marseille III, rue H. Poincaré, Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4 (France).

(17.XII.76)

Infrared and Raman spectroscopic studies of benzothiazolinic spiropyranes and merocyanines

Résumé

Les spectres IR. de cinq spiropyranes benzothiazoliniques (état solide et dissous) et les spectres *Raman* de trois d'entre eux (état solide) ont été enregistrés de 4000 à 400 cm⁻¹ et ont permis une interprétation des vibrations moléculaires de ces composés. Une analyse plus sommaire, faite dans le but de caractériser la structure spiropyranique a été étendue au moyen de la spectroscopie IR. à une série de vingt et un composés. L'étude IR. a également porté sur deux mérocyanines. Nous avons analysé et essayé d'interpréter les principales perturbations spectrales observées lors du passage d'un composé spiropyranique (forme fermée) à la forme ouverte.

1. Introduction. - Ce travail apporte la contribution supplémentaire de la spectrométrie IR. et *Raman* aux diverses études structurales déjà réalisées, concernant les spiropyranes benzothiazoliniques et surtout les mérocyanines ou photomérocyanines correspondantes: UV./VIS. [1] [2], ¹H- et ¹³C-RMN. [1] [3], moments dipolaires expérimentaux [1] [4] et calculés [5].

Ce mémoire a également pour but de tester la spectrométrie IR. en tant que méthode d'analyse de ces composés. Si la spectrométrie IR. s'avère intéressante dans ce domaine, elle pourra permettre contrairement aux autres méthodes d'analyse spectrales (UV./VIS., RMN., SM.), des études à l'état solide résolvant ainsi les problèmes posés par la non solubilité des mérocyanines ou des photomérocyanines ou bien par l'instabilité de ces dernières en solution. Par ailleurs, ces mérocyanines susceptibles d'intervenir dans un procédé photographique non argentique pourront être stabilisées par adsorption sur un semi-conducteur. La spectrométrie

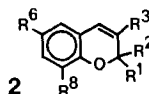
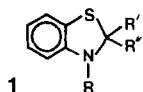
¹⁾ Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cedex (France).

IR., grâce à la technique ATR. (réflexion totale atténuée), sera alors la seule méthode permettant leur étude directement sur support semi-conducteur.

2. Analyse des spectres de vibration de spiropyranes benzothiazoliniques. -

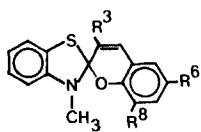
2.1. *Rappels des travaux antérieurs.* Très peu d'études portant sur les modes normaux de vibration en série spiropyranique ont été faites jusqu'à ce jour [6-9]. Le travail le plus approfondi semble être celui d'*Arnold & Paal* [6] dans lequel les auteurs attribuent et comparent certaines bandes de vibration des spectres IR. de composés homologues: indolinespiro-pyrannes et indolinespiro-[1,4]oxazines d'une part, benzothiazolinespiro-pyrannes et benzoxazinespiro-pyrannes d'autre part.

Les difficultés rencontrées lors d'un premier essai d'interprétation des modes de vibration des spiropyranes benzothiazoliniques [10] nous ont conduit à aborder cette étude par l'analyse préliminaire des spectres IR. et *Raman* de benzothiazolines **1** et de *2H*-chromènes **2** ce qui a fait l'objet d'un mémoire précédent [11].



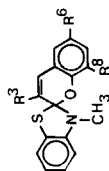
En effet, s'il n'existe pas de couplages importants entre la partie benzothiazolinique et la partie pyrannique, on devrait retrouver dans les spectres de vibration des spiropyranes, d'une part les bandes dues au cycle benzothiazolinique, d'autre part celles dues au noyau pyrannique, toutes plus ou moins perturbées.

2.2. *Résultats et discussion.* Nous avons établi dans le *Tableau 1* diverses suites de fréquences caractéristiques des spectres de vibration des 5 spiropyranes benzothiazoliniques **3** à **7**, (*Fig. 1-4*) et, partant des attributions faites précédemment [11], nous avons essayé, quand cela était possible, de les relier soit à la partie benzothiazolinique soit à la partie pyrannique de la molécule.



- | | |
|---|--|
| { | 3 $R^3 = \text{CH}_3, R^6 = R^8 = \text{H}$ |
| | 4 $R^3 = \text{CH}_3, R^6 = \text{H}; R^8 = \text{OCH}_3$ |
| | 5 $R^3 = \text{CH}_3, R^6 = \text{NO}_2; R^8 = \text{H}$ |
| | 6 $R^3 = \text{CH}_3, R^6 = \text{NO}_2; R^8 = \text{OCH}_3$ |
| | 7 $R^3 = \text{OCH}_3, R^6 = \text{NO}_2; R^8 = \text{OCH}_3$ |

Entre 3100 et 3000 cm^{-1} on observe les bandes dues aux vibrations de valence des liaisons C-H aromatiques et éthyléniques. Dans la région de 1700 cm^{-1} à 1550 cm^{-1} , nous retrouvons de manière très nette les trois vibrations de squelette de plus haute fréquence des *2H*-chromènes ($1653 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $1614 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ et $1580 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que le mouvement BT_1 (1588 cm^{-1}) du noyau benzothiazolinique [11] (*cf. Tableau 1* et *Fig. 2.1* et 3). Entre 1500 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} la différenciation entre les vibrations des noyaux benzopyrannique et benzothiazolinique est très difficile à faire, les bandes correspondantes étant souvent superposées (*cf. Tableau 1*). Dans la région de 1300-1200 cm^{-1} sont attendues les vibrations C-O et le mouvement de noyau BT_7 [11]. Par analogie avec les *2H*-chromènes

Tableau 1. Spectres IR et spectres Raman de spiropyranes benzothiazoliniques: bandes d'absorption et attributions^{a)} b) c)

R ³ = CH ₃ R ⁶ = H R ⁸ = H		R ³ = CH ₃ R ⁶ = H R ⁸ = OCH ₃		R ³ = CH ₃ R ⁶ = NO ₂ R ⁸ = H		R ³ = CH ₃ R ⁶ = NO ₂ R ⁸ = OCH ₃		R ³ = OCH ₃ R ⁶ = NO ₂ R ⁸ = OCH ₃		Attributions ^{d)}	
IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.	IR.	R.
$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ
~3100e		~3090e		~3100e		3099	33	3101	28		
~3088e		~3080e		~3088e		~3080e		~3084e			
~3077e	52	3070	47	3074	34	3069	47	3069	42		
~3059e		~3062e		3061	21	3055	37	~3056e			
~3040e		~3043e		3040	20	3038	28	~3034e			
3032	43	3039	40	~3027e		~3023e					
3021e		~3026e		~3006e		3006	48	3008	63		
3000	20	3005	43	1656	50	1655ff	f	1650	276 F		
1652	27 F	1652	30	1615	113	1620	63	1615	111 f		
1610	57 F	~1607e		1588	228	1588	236	1587	248		
1588	181 m	1588	203	1580	209	1580	209	~1580e			
~1578e	e	1581		1528	770	1530	566 ff	1530	1117 f		
1487	284 m	1478	543	1474	785	1476	1270 m	1478	1189 m		
1476	575	~1474e		1449	183	1452	495 f	~1460e			
1459	110	~1463e		1422	118	1424	240	1425	238 m		
1448	142	1448	57 ^{e)}	1380	100	~1377e	e	1368	516		
1423	87	1377	79	1344	1250	1361	-308 ^{e)} F	~1354e			
1378	82 f	1354	207			1339	1390 FF	1337	1290 FF		
1352	164 m										

 $\bar{\nu}$ (CH)C₁($\bar{\nu}$ C=C)C₂BT₁C₃ $\bar{\nu}_a$ NO₂BT₂ et C₄BT₃ et C₅ δ_s CH₃(NCH₃)BT₄ et C₆ $\bar{\nu}_s$ NO₂

1314	110	<i>e</i>	1302	170	1300	191	1302	115	<i>e</i> ^c	1309	678	<i>e</i>	} <i>BT</i> ₅ et <i>C</i> ₇
1301	173				1288	132	1288	440	<i>m</i>	~1300 ^e			
~1287 <i>e</i>	105	<i>f</i>	~1286 <i>e</i>	378	1263	560	1276			1292	553	<i>FF</i>	} <i>BT</i> ₆ et <i>C</i> ₈
1276			1276				~1252 <i>e</i>						
~1246 <i>e</i>		<i>m</i>	~1259	234	1241	540	1259			1246	829	<i>m</i>	} <i>C</i> ₉ (δ CH?) <i>C</i> ₁₀ ($\bar{\nu}$ CO) <i>BT</i> ₇ et $\bar{\nu}$ (COCH ₃)
1232	370		~1236 <i>e</i>		1226	235	~1220 <i>e</i>						
1227	390		1228	554			1188	132		1230	515	<i>e</i>	} <i>C</i> ₁₁
~1182 <i>e</i>			1191	83	1168	98	1167	62	<i>m</i>	1196	281	<i>ff</i>	
1167	79		1170	124	~1160 <i>e</i>		1160	61		1173	289		} <i>BT</i> ₈ et <i>C</i> ₁₃
1160	42	<i>m</i>	~1161 <i>e</i>		1126	353	1133	546		1158	108	<i>ff</i>	
1126	314	<i>f</i>	1127	282	1120	191 ^c	1123	370	<i>m</i>	1134	691	<i>e</i>	} <i>BT</i> ₉ <i>BT</i> ₁₀
1116	310		1117	267	1069	108	1068	171		~1128 <i>e</i>		<i>f</i>	
1067	115		1063	106	1049	132	1050	168		1051	156	<i>f</i>	} <i>BT</i> ₁₁ et <i>C</i> ₁₆
1050	145	<i>f</i>	1050	147	1026	132	1026	132	<i>m</i>	1026	389		
1026	147	<i>F</i>	1026	124	863	328	864	350		855	452	<i>m</i>	} γ CH?
858	197		861	119	839	286	850	262	<i>m</i>	~840 <i>e</i>			
842	150	<i>f</i>	837	113	820	570	831	238	<i>m</i>	818	151	<i>e</i>	} <i>C</i> ₂₀
832	84		810	70	786	208	772	123	<i>m</i>	774	131	<i>F</i>	
788	58	<i>f</i>	782	61									γ CH
750	510				738	590	738	730	<i>f</i>	736	829	<i>f</i>	γ CH
738	528	<i>f</i>	737	575	715	93	714	85		712	151		<i>BT</i> ₁₃
715	95		715	98									

a) Les nombres d'onde ($\bar{\nu}$) ont généralement été relevés dans les spectres des composés dissous et sont, dans ce cas, suivies du coefficient d'extinction molaire apparent (ϵ).

b) Les nombres d'onde pointés à l'état liquide sont écrits en italiques.

c) I = intensité; FF = très fort; F = fort; m = moyen; f = faible; ff = très faible; e = épaulement.

d) Les suites notées *BT*_{*i*} (*i* = 1 à 13) et *C*_{*j*} (*j* = 1 à 20) sont à rapprocher respectivement de mouvements mettant en jeu le noyau benzothiazolinique et benzopyrannique.

e) ϵ calculé après correction d'ailes.

[11] nous relient au mouvement mettant en jeu la liaison C-O du cycle, la suite composée de bandes intenses à $1248 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$. La suite vers $1220\text{-}1240 \text{ cm}^{-1}$, parfois dédoublée, a été rattachée simultanément aux mouvements C-OCH₃ et BT₇ attendus tous deux dans cet intervalle de fréquence [11].

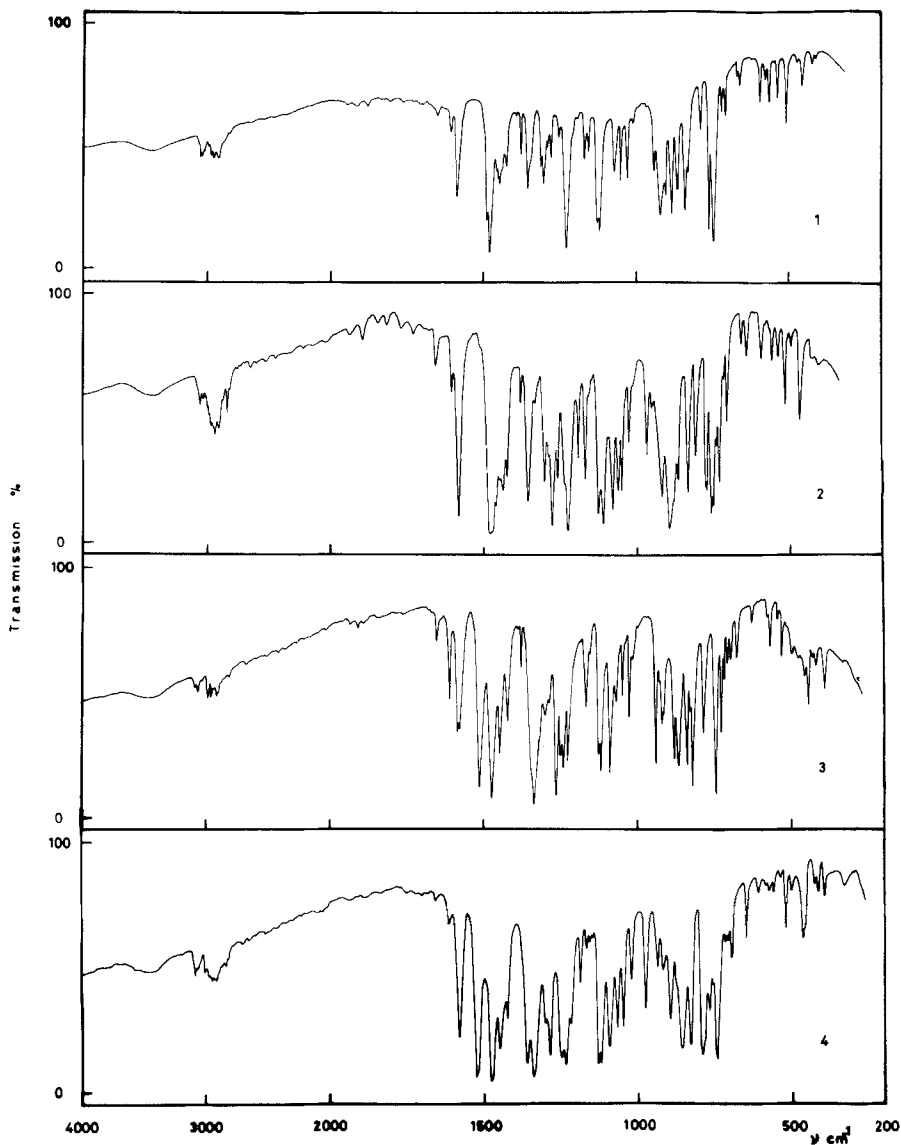


Fig. 1. Spectres IR. de 4000 à 200 cm^{-1} de spiropyranes benzothiazoliniques (état solide).

1. Spiro{(méthyl-3-2*H*-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (3).
2. Spiro{(méthyl-3-méthoxy-8-2*H*-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (4).
3. Spiro{(méthyl-3-nitro-6-2*H*-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (5).
4. Spiro{(méthyl-3-nitro-6-méthoxy-8-2*H*-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (6).

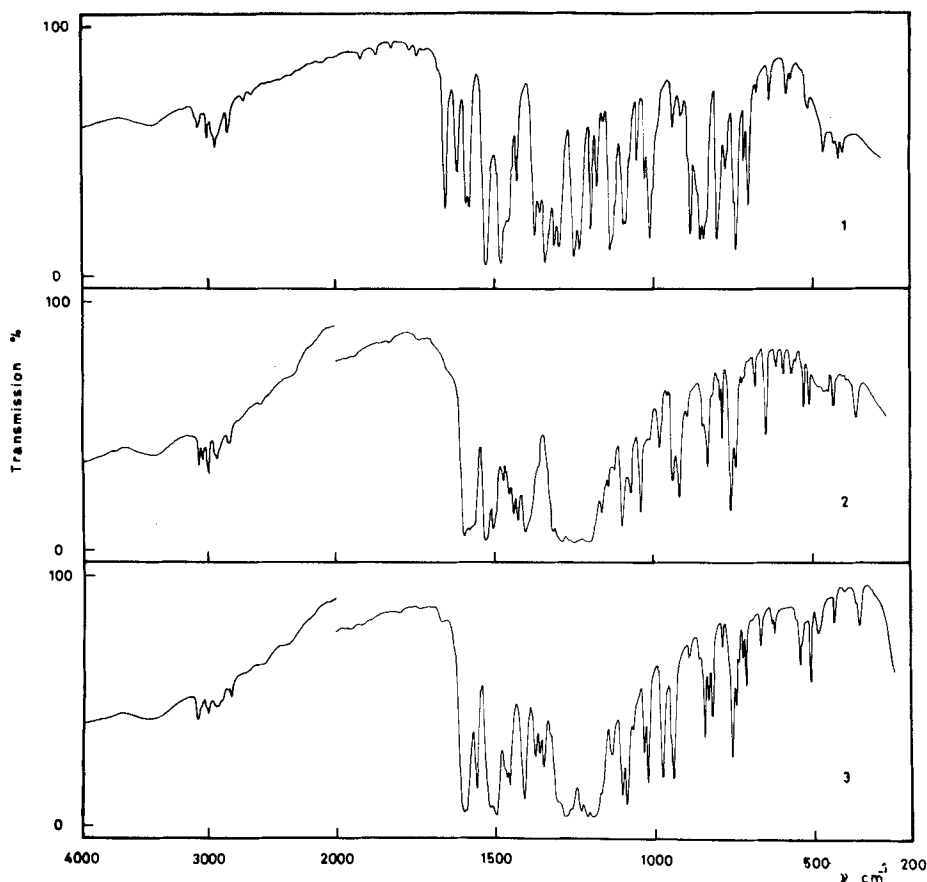


Fig. 2. Spectres IR. de 4000 à 200 cm^{-1} (état solide) de la spiro{(méthoxy-3-nitro-6-méthoxy-8-2H-chromène)-2,2'-(méthyl-3-benzothiazoline)} (7) (spectre 1), de sa photomercyanine correspondante 7' (spectre 2), et de la mercyanine permanente 8' (non substituée en position 3) (spectre 3).

Au-dessous de 1200 cm^{-1} il est beaucoup plus difficile d'établir de façon rigoureuse des suites de fréquences et de les relier à un type de mouvement. Nous n'avons dégagé, dans cette région, que les suites les plus nettes, mettant en jeu soit des mouvements de noyau, soit des oscillations γ (CH) (cf. Tableau 1). On retrouve, notamment, à $737 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ une forte bande caractérisant, pour l'ensemble de nos composés, les quatre atomes d'hydrogène adjacents du noyau benzothiazolinique. Dans le cas du composé 3 on observe un deuxième sommet intense à 750 cm^{-1} attribuable probablement aux quatre atomes d'hydrogène de la partie benzopyrannique. Parmi les attributions relatives aux substituants nous n'avons retenu que celles concernant le groupement nitro ($\bar{\nu}_a \text{NO}_2 = 1530 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_s \text{NO}_2 = 1340 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$) et NCH_3 ($\delta_s \text{CH}_3 = 1423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons, au cours de l'analyse des spectres de vibration de dérivés spiro-pyranniques, repris l'étude des deux composés 4 et 5 précédemment examinés

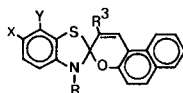
Tableau 2. Nombres d'ondes caractéristiques des spectres IR. de spiropyranes benzothiazoliniques^{a)} (état solide)

X	Y	R	R ³	R ⁶	R ⁸	
H	H	CH ₃	CH ₃	Br	H	1645f, 1615f, 1580m, ~1570e, 1470F, 1260m, 1229F, ~1220e, 1123m, 1112m, 850F. (γ CH), 782m, 733F. (γ CH).
H	H	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	1650f, 1595m, 1581m, 1569m, 1513F (ν _a NO ₂), 1470F, 1340F (ν _s NO ₂), 1248F, 1232F, 1120m, ~1115e, 808F. (γ CH), 780m, 745F. (γ CH).
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	H	1650f, 1608m, 1572m, 1510F (ν _a NO ₂), 1465F, 1332F (ν _s NO ₂), 1260F, 1249F, 1125m, 1119m, 860F. (γ CH), 782m, 740F. (γ CH).
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	OCH ₃	1655f, 1605f, 1577m, ~1565e, 1470F.
H	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OC ₂ H ₅	1652f, 1620f, 1585m, 1525F (ν _a NO ₂), 1472F, 1340F (ν _s NO ₂), 1233F, ~1220e, 1125F, ~1122e, 855m. (γ CH), 795F, 750F. (γ CH).
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	1605f, 1578m, 1515F (ν _a NO ₂), 1470F, 1330F (ν _s NO ₂), 1253F, 1220m, 1210m, 1125F, ~1120e, 860m. (γ CH), 790F, 740F. (γ CH).
Cl	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	1650f, 1613f, 1576m, 1522F (ν _a NO ₂), 1475F, 1331F (ν _s NO ₂), 1248F, 1232F, ~1217e, 1122F, 868m. (γ CH), 795F.
Br	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	~1650f, 1612f, 1575m, 1522F (ν _a NO ₂), 1476F, 1330F (ν _s NO ₂), 1248F, 1231F, ~1215e, 1122F, 868F. (γ CH), 793F.
CO ₂ H	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	1670F (ν C=O), 1592m, ~1571e, 1522F (ν _a NO ₂), 1476m, 1340F (ν _s NO ₂), 1268F, ~1240e, 1235F, 1128m, ~1115e, 873m. (γ CH), 790m.
CN	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	2210F (ν CN), 1605F, 1586F, ~1578e, 1521F (ν _a NO ₂), 1471F, 1335F (ν _s NO ₂), ~1245e, 1231F, ~1220e, 1123F, ~1120e, 865m. (γ CH), 786m.
NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	~1585e, 1578F, 1520F (ν _a NO ₂), 1473F, 1315F (ν _s NO ₂), ~1240e, 1230F, 1129F, 1121m, 870m. (γ CH), 799m.
OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	~1645f, ~1605e, 1573m, 1569m, 1518F (ν _a NO ₂), 1480F, 1330F (ν _s NO ₂), 1255F, 1238F, 1210m, 1120F, 860m. (γ CH), 783m.
SCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	~1608f, 1573m, 1513F (ν _a NO ₂), 1472F, 1330F (ν _s NO ₂), 1251F, 1238F, 1122F, 862m. (γ CH), 796F.
OCH ₃	NO ₂	CH ₃	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	~1640e, 1605m, 1576m, 1519F et 1514F (ν _a NO ₂), 1472m, 1330F (ν _s NO ₂), 1263m, 1239F, 1123m, 850m. (γ CH), 792m.
H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	NO ₂	OCH ₃	1584m, 1573m, 1519F (ν _a NO ₂), 1473F, 1339F (ν _s NO ₂), ~1245e, 1233F, ~1215e, 1129F, 1120m, 862m. (γ CH), 799m, 742F. (γ CH).
H	H	CH ₃	iC ₃ H ₇	NO ₂	OCH ₃	1610f, 1577m, 1511F (ν _a NO ₂), 1471F, 1332F (ν _s NO ₂), 1253F, 1237F, ~1215e, 1130F, ~1120e, 868m. (γ CH), 790F, 738F. (γ CH).
H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	1621f, 1602f, 1579m, 1573m, 1562m, 1520F (ν _a NO ₂), 1470F, 1328F (ν _s NO ₂), 1250m, 1229F, 1121F, 791m, 744F. (γ CH), 695m. (γ CH).
H	H	CH ₃	pClC ₆ H ₄	NO ₂	OCH ₃	1625f, 1608f, 1585m, 1577m, 1522F (ν _a NO ₂), 1475F, 1333F (ν _s NO ₂), ~1245e, 1231F, 1122F, 790m, 740F. (γ CH).
H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	1622f, 1601f, ~1578e, 1572m, 1562m, 1520F (ν _a NO ₂), 1467F, 1330F (ν _s NO ₂), 1251m, 1207m, 1120F, 790m, 742F. (γ CH), 695m. (γ CH).

Tableau 2 (Suite)

X	Y	R	R ⁵	R ⁶	R ⁸	
H	H	CH ₃	CH ₃			1640f, 1612f, 1580m, ~ 1575e, 1470F, 1228F, 1208m, 1120F, ~ 1115e, 737F (γ CH).
H	H	C ₂ H ₅	CH ₃			1650f, 1615f, 1582m, ~ 1578e, 1473F.

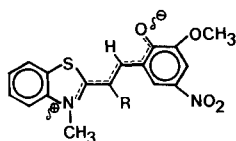
^{a)} F = fort; m = moyen; f = faible; e = épaulement.



par *Arnold & Paal* [6]. Nous pouvons dire que nous sommes en accord avec ces auteurs au niveau des cinq vibrations de noyau dont les fréquences sont comprises entre 1700 et 1470 cm⁻¹. Au dessous de 1470 cm⁻¹ les bandes relevées par *Arnold & Paal* sont peu nombreuses et leurs attributions sont en désaccord avec celles que nous proposons. Notamment dans la région particulièrement intéressante des vibrations C-O (1300-1200 cm⁻¹), *Arnold & Paal* ne font état que d'une seule bande en établissant une correspondance entre les bandes à 1226 cm⁻¹ du spectre du composé **4** et à 1266 cm⁻¹ de celui du composé **5**. Ceci nous semble assez empirique car pour notre part nous pointons dans le spectre de **4** trois bandes à 1276 cm⁻¹ (ε = 378), 1259 cm⁻¹ (ε = 234) et 1228 cm⁻¹ (ε = 554) et dans le spectre de **5**, également trois bandes à 1263 cm⁻¹ (ε = 560), 1241 cm⁻¹ (ε = 540) et 1226 cm⁻¹ (ε = 335). En outre bien que notre étude soit basée à la fois sur les spectres IR. (état solide et dissous) et les spectres *Raman* de benzothiazolines, de 2*H*-chromènes [11] et de spiropyranes benzothiazoliniques, alors que celle d'*Arnold & Paal* ne repose que sur une analyse des spectres IR. de spiropyranes à l'état solide, nous ne pouvons pas être aussi précis quant à l'attribution de mouvements notés ν(O-C-N) et ν(O-C-S) par ces auteurs [6].

Nous avons jugé utile d'étendre cette étude à une série beaucoup plus importante de dérivés. Le *Tableau 2* rend compte de cette analyse sommaire faite uniquement dans le but de caractériser les spectres IR. des différents composés spiropyraniques. Nous n'avons en effet reporté dans ce tableau que les bandes de vibrations de noyau les plus caractéristiques, ainsi que quelques bandes dues à des oscillations γ (CH) et à des mouvements mettant en jeu les divers substituants.

3. Analyse des spectres de vibration de mérocyanines et photomérocyannines benzothiazoliniques. - La spectrométrie IR. a déjà été utilisée pour étudier la rupture de la liaison C-O et les conséquences structurales qu'elle entraîne lors du processus photochromique propre aux molécules de spiropyranes. Des études IR. concernant l'ouverture de spiropyranes indoliniques ont été faites par *Schiele & Arnold* [12] et par *Dzhaparidze et al.* [13] [14]. Notre étude est basée sur une analyse comparative des spectres IR. de spiropyranes benzothiazoliniques (**3-7**)



- 8' R = H
- 7' R = OCH₃
- 6' R = CH₃

et des composés correspondants sous forme ouverte: la mérocyanine permanente **8'**, la photomérocyanine stable **7'** à l'état solide et les photomérocyanines obtenues au cours de l'irradiation photochimique UV. (**6'** et **7'**) effectuée sur les spiropyranes **6** et **7**.

Si l'on compare les spectres IR. d'un spiropyranne et de sa forme ouverte (cf. Fig. 2, tracés 1 et 2) on constate dans un premier temps qu'ils sont très différents. Un examen plus approfondi nous montre que deux régions spectrales sont particulièrement intéressantes pour l'étude de l'ouverture photochimique de la molécule spiropyranique.

3.1. Région 1700-1500 cm^{-1} (cf. Tableau 3 et Fig. 3). Lors de l'irradiation effectuée sur des spiropyranes indoliniques *Dzhaparidze et al.* [13] [14] notent que les formes fermées se caractérisent par trois bandes IR. dans la région de 1700 à 1550 cm^{-1} contre une seule vers 1600 cm^{-1} pour les formes colorées. *Schiele & Arnold* [12], toujours en série indolinique, mentionnent, pour cette région, la disparition de la vibration C=C à 1665 cm^{-1} et le glissement de 1525 cm^{-1} à 1518 cm^{-1} de la bande correspondant à la fréquence $\nu_a(\text{NO}_2)$.

Le spectre du spiropyranne **7** montre quatre absorptions à 1652, 1613, 1587 et 1577 cm^{-1} , tandis que celui de sa forme ouverte correspondante **7'** présente un massif large où l'on distingue, dans un premier examen, trois sommets à 1695, 1577 et 1572 cm^{-1} . Cependant, dans le spectre de la mérocyanine permanente

Tableau 3. Comparaison des spectres IR. (état solide) de spiropyranes (FF) et mérocyanines (FO)^{a)}. Tentative d'attribution des vibrations des F.O.

Forme fermée	Formes ouvertes		Attributions ^{b)}
7	7'	8'	
1652m			C ₁ ($\nu\text{C}=\text{C}$)
	1595FF	1595FF	C _{1'} ($\nu\text{C}=\text{C}$)
1613m			C ₂
1587m	1577F	1587F	BT ₁
	~1572e	~1575e	C _{2'}
1577m			C ₃
	~1564e	~1558F	C _{3'}
1523FF	1527FF	1515FF	$\nu_a(\text{NO}_2)$
1470FF	1502F	1498F	BT ₂ + C ₄
	1405F	1405F	$\nu(\text{C}=\text{N}?)$
1335FF			$\nu_s(\text{NO}_2)$
1310F	1317F	~1320e	BT ₅ + C ₇
1295F	~1300e		BT ₆
	1290F	1301F	$\nu_s(\text{NO}_2)$
	1270FF	1277FF	$\nu(\text{CO})$
	1252FF	~1260F	
1246FF			$\nu(\text{CO, cycle})$
(1230)F			νCOCH_3
		1230F	BT ₇
(1230)F	1218F	1210F	
	1204F	1190F	
1195F			C ₁₁
			C ₁₁

^{a)} m = moyen; F = fort; FF = très fort; e = épaulement; l = bandes larges. ^{b)} C_i' mouvement de la FO. correspondant à la vibration C_i du spiropyranne.

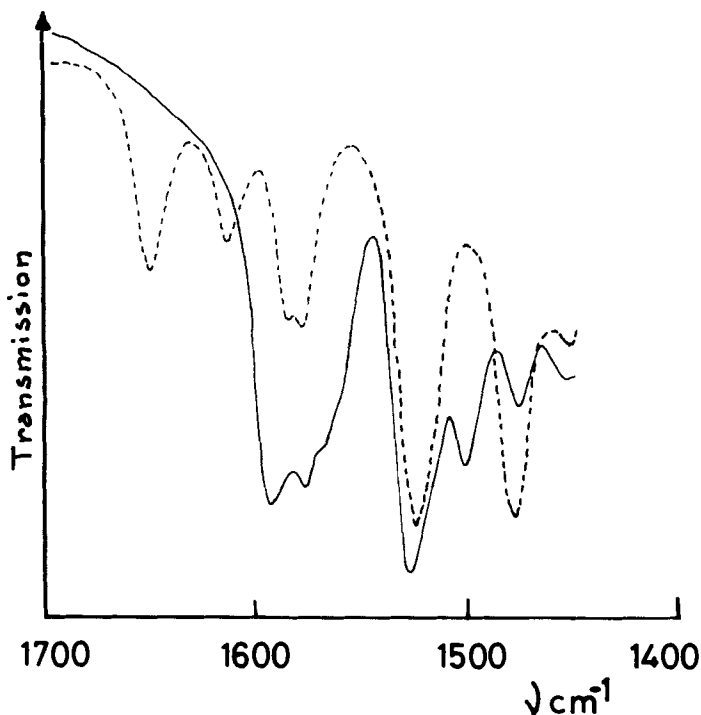


Fig. 3. Comparaison des spectres IR. de forme fermée et ouverte entre 1700 et 1450 cm^{-1} (état solide).
 - - - Spiro{(méthoxy-3-nitro-6-méthoxy-8-2H-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (7).
 ——— Photomérocyanine correspondante (7').

8' quatre absorptions sont observées dans cette région. De plus, la comparaison des spectres de spiropyranes thiazolidiniques sous formes fermée et ouverte [15] [16] nous a montré qu'il se produit un glissement de fréquences lors de l'ouverture de la molécule sans disparition de bandes. Nous devons donc conclure que le massif intense vers 1600 cm^{-1} du spectre de 7' qui d'ailleurs, lors d'enregistrements dans des conditions de résolution optimales, présente un épaulement vers 1564 cm^{-1} , englobe quatre absorptions correspondant aux quatre vibrations fondamentales de noyau de plus haute fréquence.

Nous n'avons pas observé un glissement significatif en ce qui concerne le sommet dû à la vibration $\nu_a \text{NO}_2$.

Nous sommes donc en accord avec Schiele & Arnold [12] en ce qui concerne la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ en précisant toutefois qu'il ne s'agit pas d'une disparition mais d'un simple glissement de bande ($1650 \rightarrow 1595 \text{ cm}^{-1}$) correspondant vraisemblablement à une délocalisation de charge.

Nous pensons également que Dzharidze *et al.* [12] [14] ont observé le même phénomène que nous, mais qu'en raison sans doute d'une mauvaise résolution des bandes, ils n'ont distingué que trois maximums pour les formes fermées. En effet nous avons réalisé le spectre du composé 9 et observé une bande à 1608 cm^{-1}

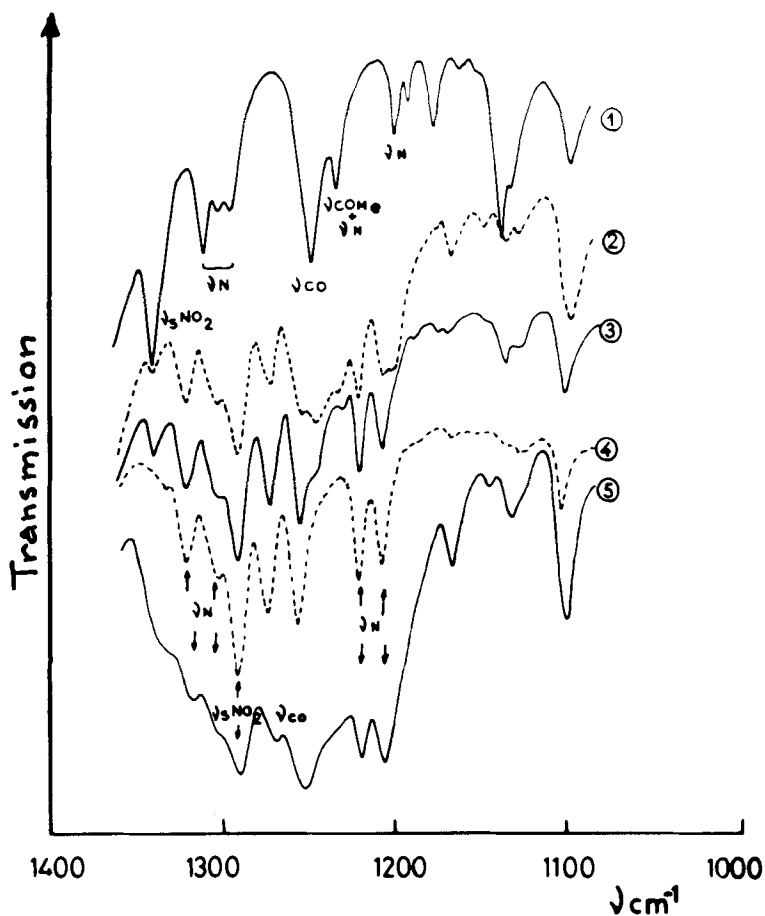
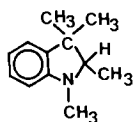


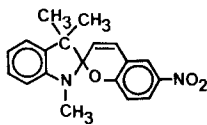
Fig. 4. Evolution du spectre IR. dans la région de 1350 à 1100 cm^{-1} , lors du passage du spiropyranne à la photomérocyanine. Cas de la spiro{(méthoxy-3-nitro-6-méthoxy-8-2H-chromène)-2,2'-(méthyl-3'-benzothiazoline)} (7).

① Spiropyranne 7 (solution CS_2); ②, ③ et ④ effets d'irradiation; ⑤ photomérocyanine 7' (état solide).

qui doit être reliée à une vibration du noyau indolinique. En outre, le spectre du spiropyranne **10** montre bien les quatre absorptions à 1655, 1610, 1608 (sous forme d'épaulement) et 1575 cm^{-1} que nous étions en droit d'attendre car devant correspondre aux trois vibrations du noyau benzopyrannique et à celle du noyau indolinique mise en évidence dans le spectre de **9**.



9



10

Pour les mêmes raisons *Dzshparidze et all.* [13] [14] ont observé une bande unique vers 1600 cm^{-1} au lieu du massif englobant quatre absorptions dans le cas des formes ouvertes.

3.2. *Région 1350-1200 cm⁻¹.* *Schiele & Arnold* [12] par effet d'irradiation, mettent en évidence l'apparition de nouvelles bandes à 1310 et 1256 cm^{-1} à rapprocher toutes deux de mouvements mettant en jeu le groupement nitro, ainsi que la disparition d'un sommet à 1273 cm^{-1} au profit d'un autre à 1287 cm^{-1} dû à des vibrations de liaisons C-O à densité électronique différente.

Les effets d'irradiation UV. et l'examen des spectres IR. des mérocyanines (*cf. Fig. 2*) nous conduisent à faire tout d'abord la remarque suivante: le passage de la forme fermée à la forme ouverte provoque dans les spectres IR. des composés une exaltation et un élargissement important des absorptions dans la région de 1300 à 1200 cm^{-1} .

Participant à la formation de ce massif complexe et intense entre 1300 et 1200 cm^{-1} observé dans les spectres des mérocyanines **8'** et **7'**, nous pouvons remarquer en premier lieu le glissement de la bande intense correspondant à $\nu_s(\text{NO}_2)$ de 1340 cm^{-1} dans le spectre du spiropyranne jusque vers 1300 - 1290 cm^{-1} dans le cas des formes colorées.

Le spectre IR. de la photomérocyanine **7'** montre encore dans cette région une absorption large et intense à 1252 cm^{-1} ainsi qu'un fort épaulement vers 1270 cm^{-1} (*cf. Fig. 4*, tracé 5). Dans les spectres obtenus lors des effets d'irradiation on observe l'apparition de deux sommets intenses à 1273 et 1255 cm^{-1} , au détriment des bandes à 1246 et 1230 cm^{-1} du spectre des spiropyranes (*cf. Fig. 4*, tracés 1 à 4). La bande à 1246 cm^{-1} , dans les spectres des spiropyranes, ayant été reliée à un mouvement C-O intracyclique (*cf. Tableau 1*) il est logique de penser que l'une de ces deux absorptions à 1273 ou 1255 cm^{-1} corresponde à la vibration $\nu(\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-})$ dans la forme ouverte. On observe également dans le spectre de la mérocyanine permanente **8'** deux sommets à 1277 et 1260 cm^{-1} dont les intensités sont inversées par rapport au composé **7'**.

Pour compléter la description de ce massif intense entre 1300 et 1200 cm^{-1} il convient de noter également la présence de bandes fortes vers 1200 cm^{-1} (1218 et 1204 cm^{-1} pour **7'**, 1230 , 1210 et 1190 cm^{-1} pour **8'**).

Ces diverses observations expérimentales sont à rapprocher de celles de *Schiele & Arnold* [12] bien que les interprétations soient différentes.

3.3. *Discussion.* Nous avons tenté d'établir dans le *Tableau 3* quelques attributions relatives aux vibrations des mérocyanines. Toutefois, notre but n'est pas ici de vouloir interpréter de façon rigoureuse toutes les perturbations observées en passant des spectres des spiropyranes à ceux des mérocyanines, mais d'essayer de dégager certains renseignements structuraux concernant les formes ouvertes.

On sait que la mérocyanine peut être représentée sous trois formes canoniques: quinonique, dipolaire ou délocalisée.

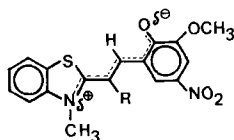
Les moments dipolaires obtenus pour les mérocyanines benzothiazoliniques permettent d'envisager pour ces molécules (en solution dans le benzène ou dans benzène/chloroforme 85:15) une distribution électronique intermédiaire entre une représentation dipolaire et une représentation quinonique [1] [4] [5]. Les données UV./VIS. sont en accord avec ces résultats [1] [2]. Par contre, l'étude en ^1H - et

^{13}C -RMN. par transformée de *Fourier* (solution dans DMSO-d_6) met en évidence la polarité des formes ouvertes des spiropyranes benzothiazoliniques avec une localisation prononcée de la charge positive au niveau de la partie azahétérocyclique et de la charge négative sur la partie «phénolate».

L'analyse des spectres IR. dans la région de 1700 à 1550 cm^{-1} nous a montré qu'il se produit, lors de l'ouverture de la molécule, une délocalisation de la double liaison éthylénique.

Dans la région 1300 - 1200 cm^{-1} nous avons vu qu'il y avait pour les formes ouvertes la formation d'un massif intense provenant à la fois du glissement vers les basses fréquences de la bande correspondant à $\nu_s(\text{NO}_2)$ et du glissement vers les hautes fréquences, accompagné de l'élargissement et de l'intensification du sommet correspondant à $\nu(\text{CO})$. On sait que l'intensité et la largeur des bandes IR. varient dans le même sens que la polarité de la liaison mise en jeu et que le glissement vers les hautes fréquences de la vibration de $\nu(\text{CO})$ est compatible avec une localisation de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

Ces diverses données spectrales sont donc en accord avec une délocalisation électronique et avec une certaine polarité de la liaison $\text{C}-\text{O}$ des formes ouvertes. Compte tenu également de l'absence dans les spectres de vibration des mérocyanines de bandes imputables à des motifs structuraux du type $>\text{C}=\text{O}$ et $>\text{C}=\text{N}<$ [15] [16], il semble raisonnable d'envisager pour ces composés une structure du type délocalisée.



Ce résultat confirme ceux obtenus par dipolométrie [4] [5] et spectrométrie UV./VIS. [1] [2]. La structure dipolaire mise en évidence par RMN. peut s'expliquer par la polarisabilité électronique induite par le solvant DMSO-d_6 .

Nous avons vu que nos observations expérimentales, dans les régions de 1700 à 1550 cm^{-1} et de 1300 à 1200 cm^{-1} , relatives à l'ouverture photochimique des spiropyranes ne diffèrent pas trop de celles rencontrées dans les travaux antérieurs [12-14]. Toutefois nous avons déjà mentionné lors de l'analyse des spectres de vibration des $2H$ -chromènes [11] que nous ne pouvions attacher la même importance qu'*Arnold et al.* [6-9] [12] à une bande située vers 950 cm^{-1} qui était considérée par ces auteurs comme caractéristique d'une structure spiropyranique. Les effets d'irradiation ne provoquant pas de perturbation sensible des spectres entre 980 et 910 cm^{-1} et l'examen des spectres de composés sous forme fermée et sous forme ouverte ne montrant pas une disparition de bande dans ce domaine de fréquence, cette région ne revêt donc pas pour nous une importance particulière pour l'étude des propriétés photochromiques des spiropyranes benzothiazoliniques.

Conclusion. - Parallèlement à d'autres études [1-5] ce travail permet d'envisager une structure du type délocalisée pour les mérocyanines benzothiazoliniques à l'état solide. Cette étude a montré que la spectrométrie IR. s'avérait être un bon

moyen pour caractériser les formes fermées et les formes ouvertes des spiropyranes benzothiazoliniques. Elle pourra être étendue de façon systématique et beaucoup plus générale et constituer ainsi une méthode d'analyse de ces composés directement à l'état solide.

Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été enregistrés sur des appareils *Perkin-Elmer*, modèles 125 ou 225. Les échantillons, tous solides, ont été examinés sous forme de pastilles constituées d'environ 1,35 mg de produit inclus dans 100 ou 200 mg de KBr. Pour certains produits du *Tableau 2*, l'étude a été faite dans l'hexachlorobutadiène. Les spiropyranes **3** à **7** ont été également analysés en solution dans CS₂, CCl₄ et C₂Cl₄ dans des conditions standard [11].

Les effets d'irradiation et de température sur une solution spiropyranique dans CS₂ ont été réalisés à l'aide d'une lampe UV. *Philips* SP. 500 et d'un cryostat *VIT 2 RII.C.*

L'épaisseur des cellules utilisées variait entre 200 μ et 2 mm.

Les spectres *Raman* à l'état solide ont été effectués sur des appareils *Cary 83* et *Coderg PH1*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Samat*, Thèse Sciences, Brest, 1976.
- [2] *A. Samat, J. Metzger, F. Mentié, F. Garnier, J.E. Dubois & R. Guglielmetti*, *J. phys. Chemistry*, **76**, 3554 (1972).
- [3] *A. Samat, G. Martin & R. Guglielmetti*, *Org. Magn. Res.* **8**, 62 (1976).
- [4] *A. Le Beuze, A. Botrel, A. Samat & R. Guglielmetti*, *J. Chim. phys.* (sous presse).
- [5] *A. Le Beuze, A. Botrel, A. Samat & R. Guglielmetti*, *J. Mol. Structure* (sous presse).
- [6] *G. Arnold & G. Paal*, *Tetrahedron* **27**, 1699 (1971).
- [7] *G. Arnold & C. Schiele*, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1228 (1967).
- [8] *G. Arnold & G. Paal*, *Tetrahedron* **25**, 5995 (1969).
- [9] *G. Arnold*, *Z. Naturforsch.* **21b**, 291 (1966).
- [10] *J. C. Panizzi*, Thèse 3^{me} cycle. Université d'Aix-Marseille, 1967.
- [11] *E. Davin-Pretelli, M. Guiliano, G. Mille, J. Chouteau & R. Guglielmetti*, *Helv.* **60**, 215 (1977).
- [12] *C. Schiele & G. Arnold*, *Tetrahedron Letters* **13**, 1191 (1967).
- [13] *K.G. Dzharidze, I. Ya Pavlenisvili, M.T. Gugava & D.P. Maisuradze*, *Z. Fiz. Chim.* **44**, 582 (1970).
- [14] *K.G. Dzharidze, I. Ya Pavlenisvili, M.T. Gugava & D.P. Maisuradze*, *Soobshch. Akad. Nauk. S.S.R.* **56**, 577 (1969).
- [15] *M. Guiliano, M. Maguet, G. Mille & R. Guglielmetti*, *Cr. Acad. Sci.* **282 B**, 13 (1976).
- [16] *E. Davin-Pretelli*, Thèse 3^e cycle, Université d'Aix-Marseille 1975.