

ÉTUDE DU PROCESSUS PHOTOCHEMIQUE IMPLIQUÉ DANS LA RÉACTION D'OUVERTURE DU CYCLE BENZOPYRANNIQUE DES SPIROPYRANES PHOTOCROMIQUES

PIERRE APPRIOU et ROBERT GUGLIELMETTI

Laboratoire de Photochimie Hétérocyclique et Thiochimie, Université de Bretagne Occidentale, UER Sciences, 6 avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cédex (France)

FRANCIS GARNIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique associé au C.N.R.S. LA 34, Université de Paris VII, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)

(Reçu le 13 juin 1977)

Résumé

L'étude des spectres d'absorption et d'émission de spiropyranes appartenant à différentes séries hétérocycliques nous amène à émettre de sérieux doutes sur la validité générale de l'hypothèse de transfert d'énergie intramoléculaire précédemment émise entre la partie hétérocyclique et la partie chromène et à envisager plutôt le concept de spiroconjugaison.

Les états excités singulet et triplet responsables de l'ouverture photochimique des spiropyranes sont de type $\pi\pi^*$ avec un certain caractère de transfert de charge intramoléculaire. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces deux états excités dans le processus photochimique d'ouverture dépend essentiellement de la nature de l'hétérocycle constituant le spiropyranne. Ainsi dans le cas de la série indolinique, la réaction se fait essentiellement à partir de l'état triplet, alors que dans le cas de la série benzodithiolique, elle a lieu presque totalement à partir de l'état singulet.

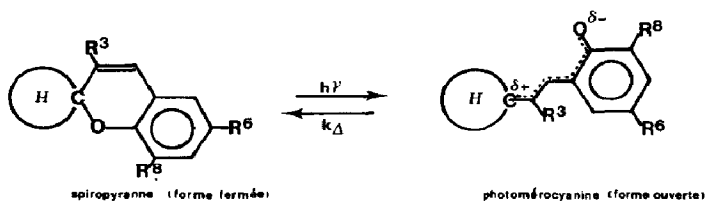
Summary

The analysis of absorption and emission spectra of different heterocyclic spiropyrans leads us to question the previously accepted general assumption of intramolecular energy transfer from the heterocyclic part to the chromene part, and to consider the concept of spiroconjugation.

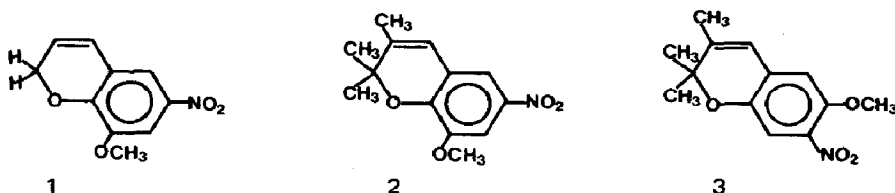
The singlet and triplet excited states responsible for the photochemical opening of spiropyrans are of the $\pi\pi^*$ type with an intramolecular charge-transfer character. The participation of singlet or triplet states depends essentially on the nature of the heterocyclic moiety. In the indolinic series the photochemical reaction proceeds through the triplet state, whereas in the benzodithiolic series it occurs almost completely in the singlet state.

1. Introduction

Le mécanisme d'ouverture des spiropyranes photochromiques, ouverture dont le schéma général est rappelé ci-dessous, a déjà fait l'objet de quelques travaux dans la littérature, leurs conclusions apparaissant cependant parfois contradictoires.



On peut ainsi rappeler les travaux de Balny [1] ou de Becker [2], ces auteurs ayant proposé un mécanisme de transfert d'énergie intramoléculaire de la partie hétérocyclique H vers la partie benzopyrannique, ou encore ceux de Wilkinson [3] indiquant que dans certaines conditions (en matrice rigide) le triplet responsable de l'ouverture pourrait être un triplet de niveau énergétique supérieur à celui du triplet T_1 . Afin de mieux comprendre le processus photochimique d'ouverture du cycle benzopyrannique, nous avons entrepris, sur une large gamme de spiropyranes, l'analyse des états excités singulet et triplet qui interviennent dans l'absorption, l'émission et la formation des photomérocyanines ou formes ouvertes (FO). Cette étude s'appuie sur de précédents travaux [4 - 6] qui nous ont amené à proposer une disposition des niveaux singulet et triplet de type $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ de plus basse énergie pour une série de chromènes 2H diversement substitués, rappelés ci-dessous:



Ces chromènes constituent des modèles intéressants pour la partie benzopyrannique des spiropyranes photochromiques.

2. Étude spectroscopique des spiropyranes

2.1. Spectrométrie d'absorption

Les spiropyranes sont constitués d'une partie hétérocyclique et d'une partie benzopyrannique, reliées entre elles par l'intermédiaire d'un atome de carbone hybridé sp^3 . Ces deux portions sont ainsi situées dans des plans quasiment perpendiculaires. Des études portant sur la longueur d'onde actinique d'un très large ensemble de spiropyranes photochromiques montrent que la longueur d'onde du rayonnement responsable de l'ouverture est

située pour tous ces composés autour de 350 nm. Nous chercherons donc dans ce qui suit à localiser l'origine de cette transition électronique.

Il apparaît intéressant de comparer le spectre expérimental d'absorption UV de la molécule entière avec le spectre calculé par addition des spectres des deux portions constituant la molécule de spiropyrane. Cette comparaison a d'ailleurs déjà été tentée sur des composés appartenant aux séries indolinique [2], benzothiazolinique [7] ou benzopyrannique [8]. Cependant, en raison de difficultés de synthèse, aucun de ces travaux n'a pu porter sur les modèles exacts, hétérocyclique d'une part et benzopyrannique d'autre part, constituant une molécule de spiropyrane photochromique. Grâce à de récentes synthèses effectuées dans notre laboratoire [9, 10] nous avons pu avoir accès à des modèles plus judicieux de ces parties constituant le spiropyrane et avons ainsi analysé les propriétés spectroscopiques de plusieurs séries (Fig. 1).

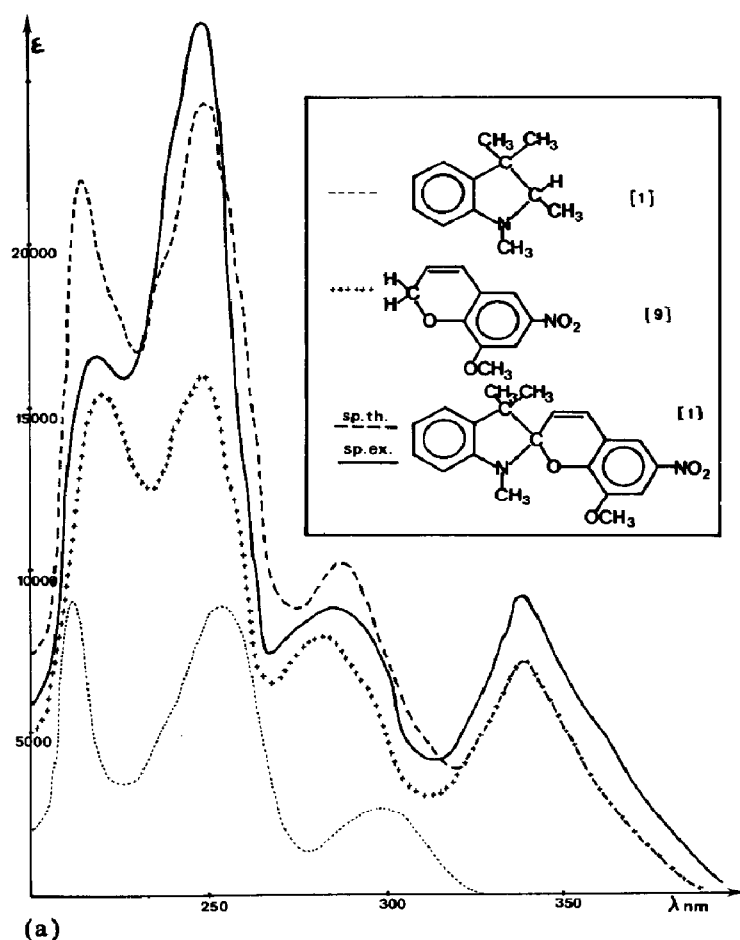


Fig. 1. Comparaison du spectre d'absorption expérimental (sp. ex.) et du spectre théorique (sp. th.) des spiropyranes indiqués. Le spectre théorique est obtenu en additionnant à chaque longueur d'onde les coefficients d'extinction molaire des deux parties constitutives du spiropyrane. (A suivre.)

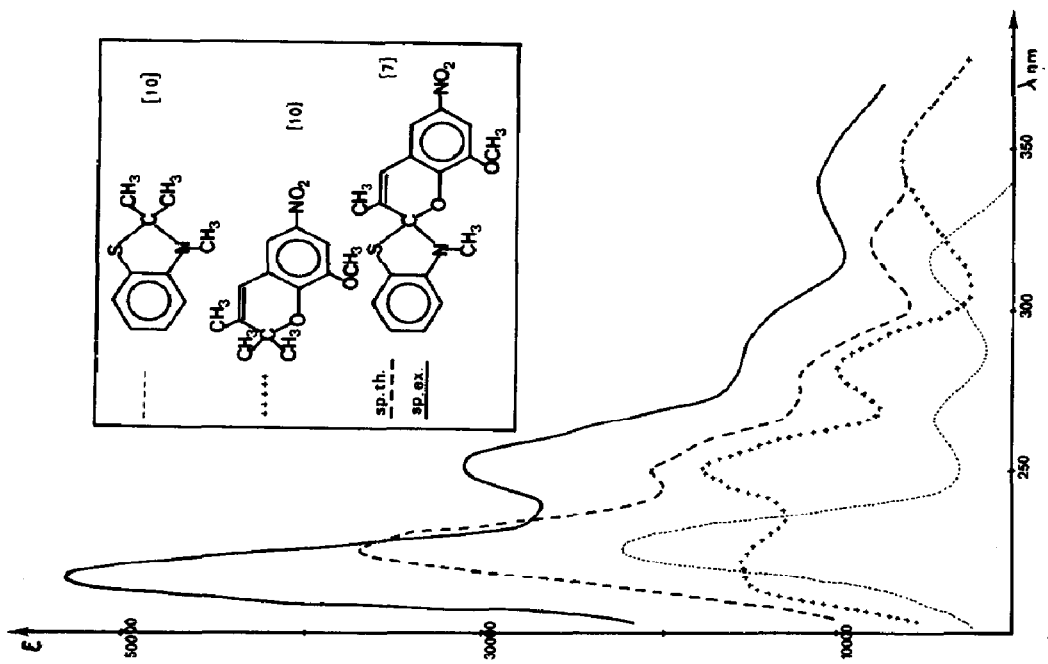
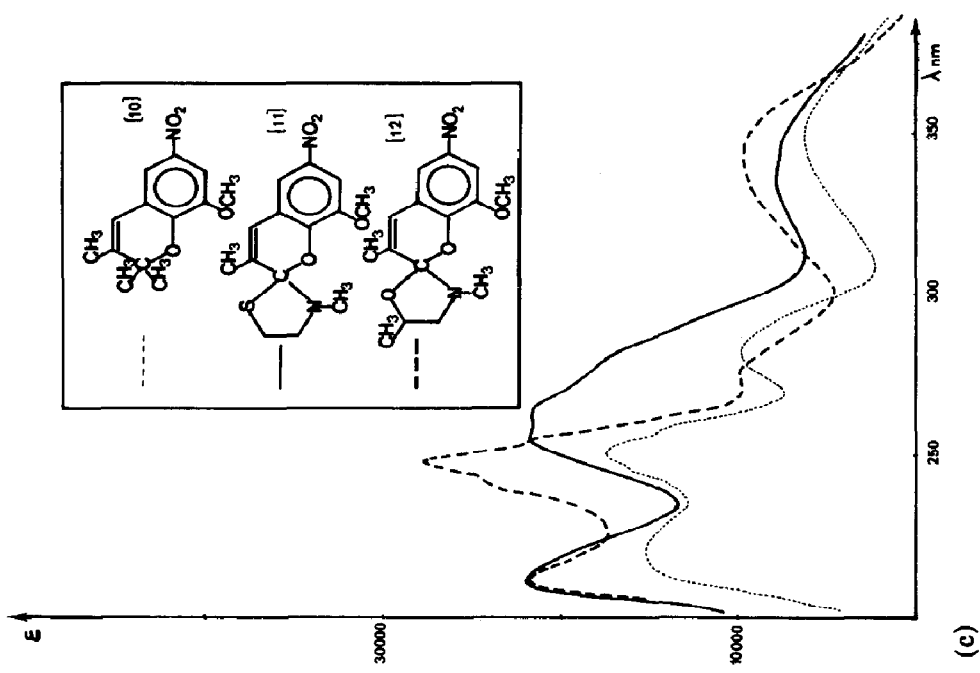
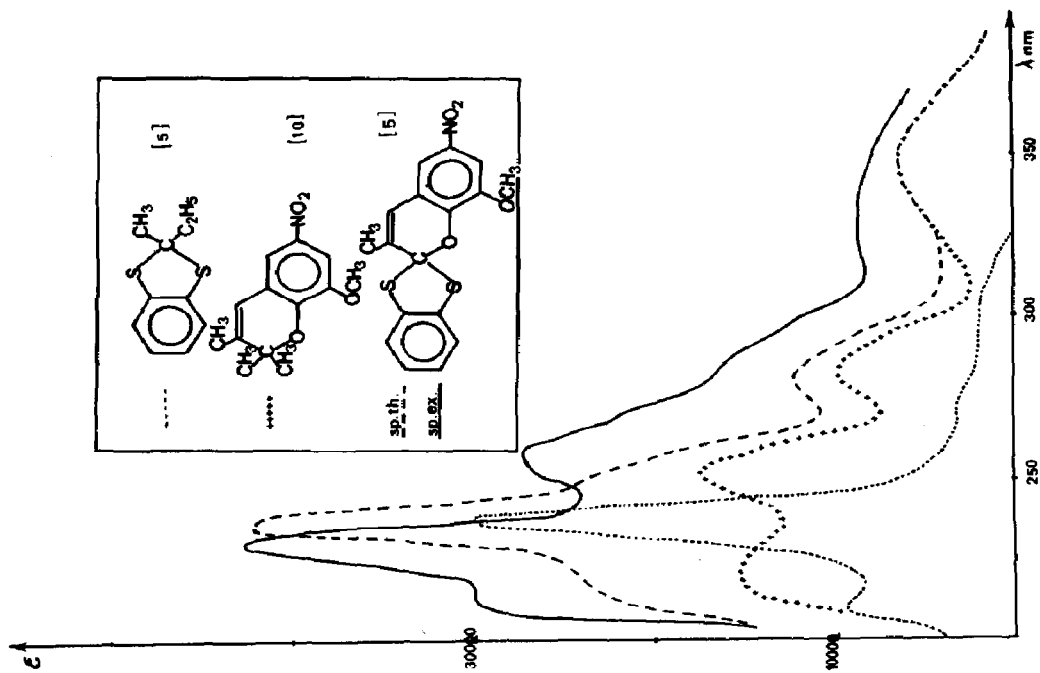
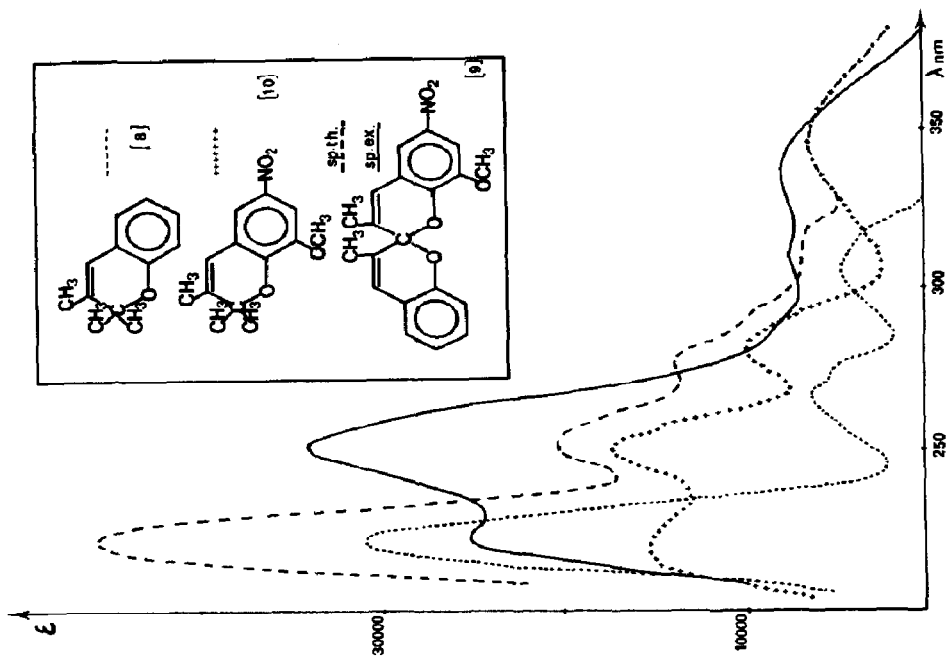


Fig. 1. (suite)





(e)



(d)

Fig. 1. (suite)

En série indolinique, le spectre d'absorption du spiropyranne d'une part et celui correspondant à la somme des spectres de la tétraméthyl-1,1,2,3 indoline et du méthoxy-8 nitro-6 chromène-2H d'autre part ont des allures très comparables. Par contre, dans les autres séries étudiées, on observe des distorsions, principalement d'amplitude. Il faut donc admettre qu'il existe une interaction entre les deux parties d'une molécule spiropyranne, interaction compatible avec le phénomène de spiroconjugaison défini par Simmons et Fukunaga [13], ce genre de phénomène ayant été observé dans de nombreux cas de dérivés spiranniques.

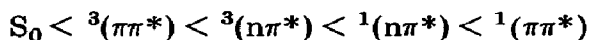
Cependant, il faut constater que la bande à plus grande longueur d'onde varie relativement peu, tant par sa position que par son intensité. On peut donc raisonnablement admettre que la transition correspondante reste localisée essentiellement sur la partie benzopyranne de la molécule de spiropyranne. On peut lui attribuer, comme dans le cas des chromènes-2H 1 - 3 [5, 6] une nature $\pi\pi^*$ avec un caractère de transfert de charge intramoléculaire, comme c'est le cas dans les molécules de type D-Ar-A (D étant un substituant donneur, A un accepteur et Ar un noyau aromatique) [14].

2.2. Spectrométrie d'émission

Les résultats enregistrés sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2, en fonction de la substitution dans les positions 6 et 8.

2.2.1. Substitution NO_2 -6 OCH_3 -8

Quelle que soit la série hétérocyclique envisagée, on observe uniquement pour ces composés une émission de phosphorescence. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour les chromènes 1 et 2 [4 - 6] qui ne présentaient eux aussi qu'une émission de phosphorescence. La concordance observée par ailleurs entre les spectres d'excitation et d'émission des spiropyranes et des chromènes modèles nous permet d'attribuer aux spiropyranes la même disposition des états excités que celle proposée pour les chromènes correspondants 1 et 2:



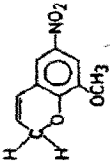
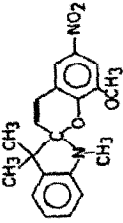
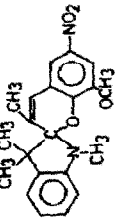
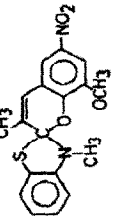
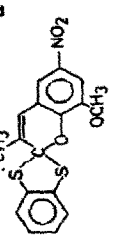
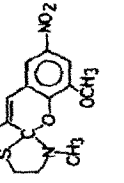
2.2.2. Substitution NO_2 -8 OCH_3 -6

Comme dans le cas du chromène 3 [5, 6] on note la présence à côté de la phosphorescence d'une émission de fluorescence. La concordance entre les spectres d'excitation et d'émission permet dans ce cas d'attribuer aux spiropyranes ayant la substitution indiquée, la même disposition des niveaux singulet et triplet de plus basse énergie de type $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ que celle proposée pour le chromène 3*:

*A l'heure actuelle, le chromène OCH_3 -6 NO_2 -8 n'a pu être obtenu synthétiquement [10].

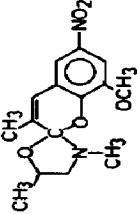
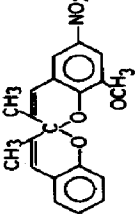
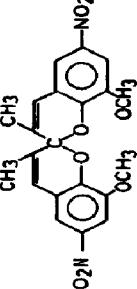
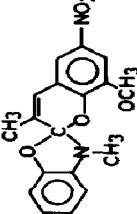
TABLEAU 1

Caractéristiques spectroscopiques de la phosphorescence de spiropyranes de diverses séries hétérocycliques (substitution NO₂-6 OCH₃-8)

Composés	λ excitation (nm)	λ émission (nm)	Durée de vie (ms) ± 30 ms	Intensité relative	Δν̄ = ν̄ ₁ - ν̄ ₂ (cm ⁻¹)
	263 300 365	517 548 580 ET ₁ ^b = 55	190	<i>i</i> ₀	1094
	265 300 365	498 530 560 ET ₁ = 57,2	220	3 <i>i</i> ₀	1212
	300 370	502 535 565 ET ₁ = 56,8	280	2 <i>i</i> ₀	1228
	274 305 365	495 525 558 ET ₁ = 57,5	100	<i>i</i> ₀ ^g	1155
	304 364	495 526 557 ET ₁ = 57,5	100	<i>i</i> ₀ /10	1191
	276 300 365	495 526 558 ET ₁ = 57,5	80	1,5 <i>i</i> ₀	1191

(à suivre)

TABLEAU 1 (suite)

Composés	λ excitation (nm)	λ émission (nm)	Durée de vie (ms) ± 30 ms	Intensité relative	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$ (cm^{-1})
	265 295 360	494 524 547 $ET_1 = 57,7$	180	1,5 i_0	1259
	296 363	487 519 543 $ET_1 = 58,5$	180	1,5 i_0	1266
	298 362	487 519 542 $ET_1 = 58,5$	180	1,5 i_0	1266
	298 357	485 515 538 $ET_1 = 58,8$	120	3 $i_0/4$	1201

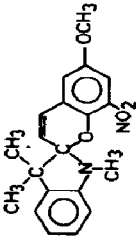
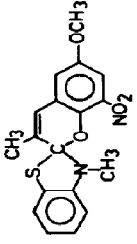
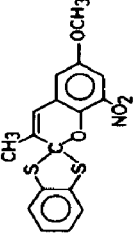
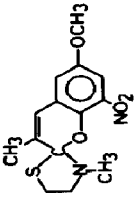
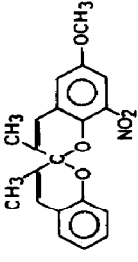
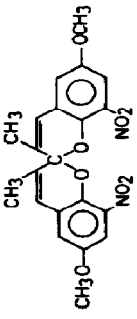
Solvant, EPA (77 K); concentration, 10^{-4} M.

^aTrès peu soluble dans l'EPA.

^b ET_1 = énergie du triplet photoémisif déterminé à partir de la bande 0-0 du spectre d'émission (kcal mol^{-1}).

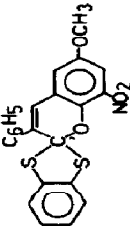
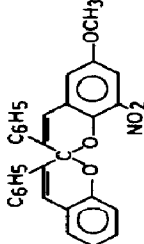
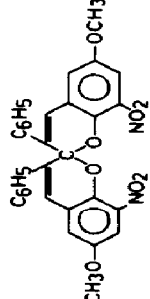
TABLEAU 2

Caractéristiques d'émission des spiropyranes substitués NO₂-8 OCH₃-6

Composés	λ excitation (nm)	λ émission (nm)	I _F ^a	I _F /I _P ^b	τ _P (ms)
	295 383	488	555 0,09	0,2	110 ± 30
	293 380	487	547 0,018	0,5	100 ± 30
	308 385	468	540 0,04	0,6	100 ± 30
	320 395	488	548 0,05	1,8	100 ± 30
	307 380	465	537 0,13	0,08	100 ± 30
	310 382	470	540 0,28	0,08	120 ± 20

(à suivre)

TABLEAU 2 (suite)

Composés	λ excitation (nm)	λ émission (nm)	I_p^a	I_F/I_p^b	τ_p (ms)
	390	465	552	4	50 ± 30
	330	384	470 550 596 648	1,1	50 ± 30
	330	384	467 552 602 652	1	50 ± 30

Solvant, EPA (77 K); concentration, 10^{-4} M.

^a I_p intensité relative de la phosphorescence par rapport au chromène 1, le spectrofluorophosphorimètre étant utilisé avec le chopper.

^b I_F/I_p rapport des aires des courbes d'émission de fluorescence et de phosphorescence, le spectrofluorophosphorimètre étant utilisé sans chopper.

$$S_0 < {}^3(\pi\pi^*) < {}^3(n\pi^*) < {}^1(\pi\pi^*) < {}^1(n\pi^*)$$

L'inversion des niveaux ${}^1(\pi\pi^*)$ et ${}^1(n\pi^*)$ par rapport au cas précédent rend compte de l'existence d'une émission de fluorescence à partir du niveau ${}^1(\pi\pi^*)$.

En conséquence, on peut admettre que dans les spiropyranes la transition électronique responsable de l'ouverture photochimique est essentiellement de nature $\pi\pi^*$ avec un caractère de transfert de charge intramoléculaire vers le groupement nitro. Elle est principalement localisée sur la partie benzopyrannique de la molécule. Ces résultats infirment ainsi les hypothèses précédemment avancées par plusieurs auteurs [1, 2, 15] sur l'existence d'un transfert d'énergie intramoléculaire de la partie hétérocyclique vers la partie benzopyrannique, responsable de l'ouverture photochimique des spiropyranes.

Nous nous intéresserons dans ce qui suit à la contribution respective des états excités singulet et triplet dans le mécanisme photochimique d'ouverture.

3. Compétition état singulet-état triplet dans la réaction photochimique

3.1. Notion de colorabilité

La détermination des rendements quantiques ϕ_{col} nécessiterait que soient connus les coefficients moléculaires d'absorption ϵ_{FO} des formes ouvertes. Dans l'impossibilité d'isoler ces photomérocyanines labiles, nous avons cependant caractérisé les spiropyranes par leur aptitude à se colorer plus ou moins intensément lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement UV. A cet effet, la notion de colorabilité, définie par l'expression $\phi_{\text{col}}\epsilon_{\text{FO}}$, peut être introduite [16].

Une approche quantitative de la réaction d'ouverture consiste à mesurer directement cette expression qui est liée à l'absorbance initiale A_0 de la solution immédiatement après l'éclair de photolyse:

$$A_0 = \left(\frac{dD_{\text{FO}}}{dt} \right)_{t=0}$$

Si n_{FO} représente le nombre réel de molécules d'espèce colorée (photomérocyanine), le rendement quantique à la longueur d'onde d'irradiation est donné par

$$\phi_{\text{col}} = \frac{n_{\text{FO}}}{I_{\text{abs}}}$$

avec $I_{\text{abs}} = I_0 - I$, $I = I_0 \times 10^{-\epsilon_{\text{FF}}lC_{\text{FF}}}$, I_0 étant l'intensité de la lumière excitatrice incidente, I l'intensité à la sortie de la cuve de mesure, C_{FF} concentration en forme fermée (spiropyranne) et l longueur de la cuve. La loi de Beer-Lambert étant vérifiée, on a d'autre part

$$A_0 = \epsilon_{\text{FO}}lC_{\text{FO}}$$

avec $C_{\text{FO}} = n_{\text{FO}}/Nv$, N le nombre d'Avogadro, v le volume de la cuve de mesure et C_{FO} la concentration molaire en forme ouverte,

$$A_0 = \epsilon_{FO} l \frac{n_{FO}}{N\nu}$$

En reportant la valeur de n_{FO} qui en découle dans l'expression du rendement quantique, on obtient

$$A_0 = \phi_{co1} \epsilon_{FO} \frac{I_0 l}{N\nu} (1 - 10^{-\epsilon_{FF} l C_{FF}})$$

Si l'on opère à faibles concentrations, l'expression $\epsilon_{FF} l C_{FF}$ est alors suffisamment petite pour permettre le développement en série:

$$A_0 = \phi_{co1} \epsilon_{FO} K C_{FF} \quad (1)$$

où $K = 2,3 I_0 l^2 \epsilon_{FF} / N\nu$ est une constante pour un spiropyranne déterminé. On remarque donc que, pour une concentration donnée en spiropyranne, l'absorbance initiale de la solution est directement proportionnelle au rendement quantique de la réaction.

3.2. Compétition entre les états singulet et triplet

3.2.1. Détermination de l'énergie du triplet réactif

Les spectres d'absorption ou d'excitation peuvent nous donner accès au niveau d'énergie de l'état excité singulet responsable de la réaction. Nous avons également déterminé le niveau d'énergie de l'état triplet participant à l'ouverture photochimique.

Reeves et Wilkinson [3] ont montré que dans une matrice rigide la réaction d'ouverture de la spiro [nitro-6 benzo-[2H]-(1) pyranne-2,2' triméthyl-1,3',3' indoline] se faisait essentiellement par l'intermédiaire d'un état triplet photoréactif, différent du triplet photoémisif responsable de l'émission de phosphorescence.

Afin de vérifier si ce même phénomène était observé en solution à température ordinaire, nous avons cherché à déterminer le seuil énergétique de la photosensibilisation des spiropyranes à l'aide d'une série de réactifs appropriés d'énergie triplet connue. Nous avons suivi pour cela la variation de l'absorbance initiale d'une solution toluénique dégazée de différents spiropyranes en présence de ces composés.

Les sensibilisateurs et annihilateurs utilisés sont rassemblés dans le Tableau 3.

Les résultats détaillés pour un composé sont donnés à titre d'exemple dans le Tableau 4 et les valeurs obtenues pour l'ensemble des substrats étudiés quant à la position du niveau triplet photoréactif responsable de la réaction sont reportées dans le Tableau 5. Nous y avons également mentionné la valeur de l'état triplet photoémisif responsable de l'émission de phosphorescence d'après la position de la bande 0-0 du spectre correspondant.

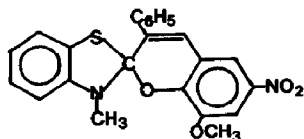
Ces résultats montrent que les triplets photoréactif et photoémisif représentent bien un même état énergétique. Les différences observées, parfois relativement importantes, peuvent s'expliquer par l'intervention d'un

TABLEAU 3

Photosensibilisateurs (ou annihilateurs) utilisés

Composés	Energie du triplet (kcal mol ⁻¹) [17]
1 Anthracène	42,0
2 Pyrène	48,2
3 Benzile	53,4
4 Butanedione-2,3	56,3
5 Acétonaphtone-1	56,4
6 Chrysène	56,6
7 Acétonaphtone-2	59,4
8 Naphtalène	60,9

TABLEAU 4

Exemple de variation de l'absorbance initiale A_0 d'une solution toluénique d'un spiropyranne benzothiazolinique en présence de photosensibilisateurs ou d'annihilateurs:

Photosensibilisateurs ou annihilateurs	E_T (kcal mol ⁻¹) [17]	A_0	E_T spiropyranne (kcal mol ⁻¹)
Spiropyranne seul		0,38	
1 Anthracène	42	0,20	
2 Pyrène	48,2	0,30	
3 Benzile	53,4	0,35	54 < E_T < 56
4 Acétonaphtone-1	56,4	0,43	
5 Acétonaphtone-2	59,4	0,52	

certain nombre de facteurs tels que la différence de milieu, la différence de température, la difficulté d'apprécier très exactement la bande 0-0 d'émission de phosphorescence en particulier dans le cas où l'intensité de celle-ci est très faible.

3.2.2. Compétition entre les états singulet et triplet

A température ambiante, le schéma réactionnel suivant peut être envisagé pour la réaction photochromique:

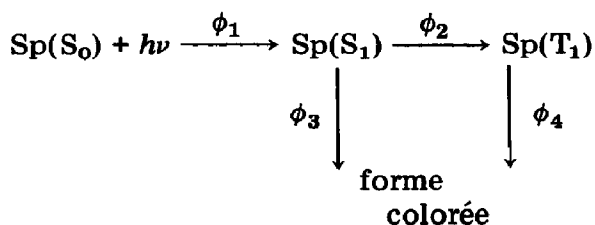
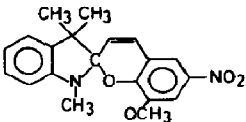
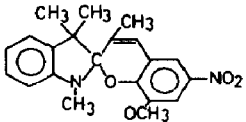
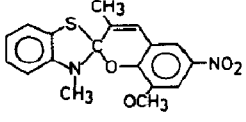
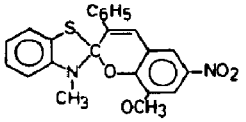
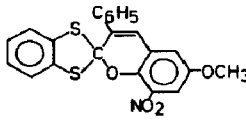
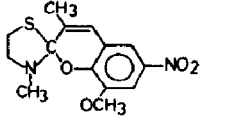
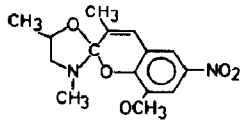


TABLEAU 5

Énergie des états triplet photoréactif (PR) et photoémisif (PE) pour les composés étudiés.

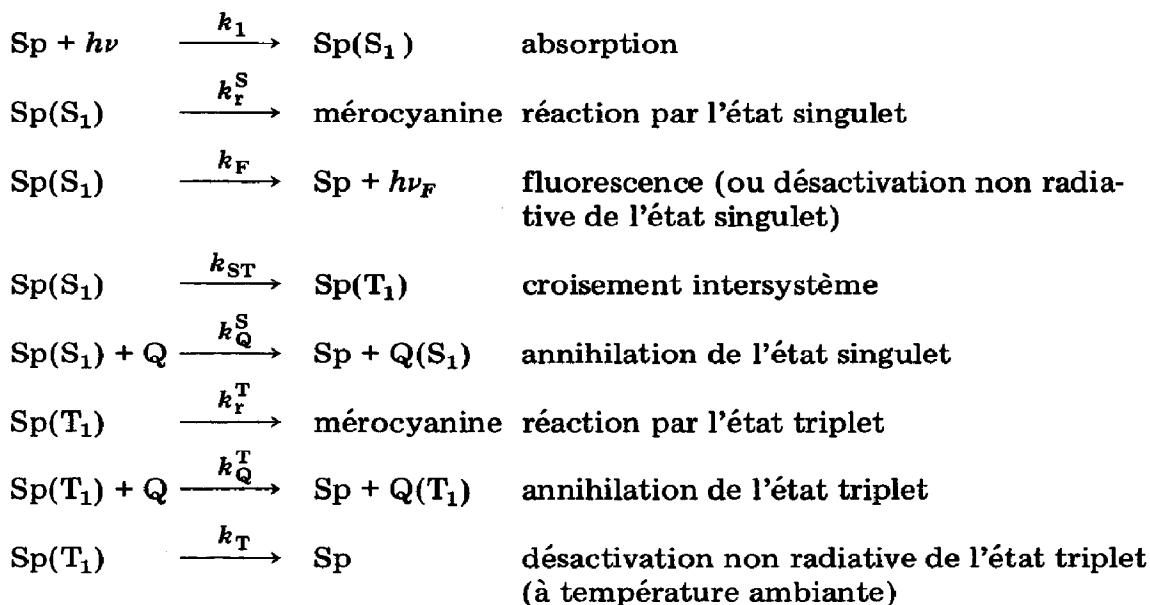
Composés	Energie du triplet PR (kcal mol ⁻¹)	Energie du triplet PE (kcal mol ⁻¹)
	55 - 57	57
	55 - 57	57
	55 - 57	57,5
	54 - 56	52
	55 - 57	52
	55 - 57	57,5
	56 - 59	57,5

Le rendement quantique de la réaction en produit photocolore est alors égal à

$$\phi_{col} = \phi_1\phi_3 + \phi_1\phi_2\phi_4$$

Cette expression se décompose en deux termes: $\phi_1\phi_3$, représentant le passage par l'état excité singulet; $\phi_1\phi_2\phi_4$, représentant le passage par l'état excité triplet.

Afin de déterminer les contributions respectives de chacun de ces deux états excités, nous avons utilisé un annihilateur dont l'intervention est précisée sur le schéma réactionnel suivant [18, 19] :



Le rendement quantique total ϕ_r pour la réaction photochimique spiropyrane \rightarrow mérocyanine en présence d'un annihilateur* est égal à la somme des rendements quantiques pour la réaction par l'intermédiaire de l'état singulet ϕ_r^S et par l'intermédiaire de l'état triplet ϕ_r^T :

$$\phi_r = \phi_r^S + \phi_r^T \quad (2)$$

En appliquant l'hypothèse de l'état stationnaire sur les différents états excités, on obtient pour expression de ϕ_r^S et de ϕ_r^T

$$\phi_r^S = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_F + k_{ST} + k_Q^S [Q]} \quad (3)$$

$$\phi_r^T = \frac{k_{ST}}{k_r^S + k_F + k_{ST} + k_Q^S [Q]} \frac{k_r^T}{k_r^T + k_T + k_Q^T [Q]} \quad (4)$$

d'où

$$\phi_r = \frac{1}{k_r^S + k_F + k_{ST} + k_Q^S [Q]} \frac{k_r^S (k_r^T + k_T + k_Q^T [Q]) + k_{ST} k_r^T}{k_r^T + k_T + k_Q^T [Q]} \quad (5)$$

Si l'on pose $[Q] = 0$, on obtient le rendement quantique ϕ_r^0 de la réaction en l'absence d'annihilateur :

$$\phi_r^0 = \frac{1}{k_r^S + k_F + k_{ST}} \frac{k_r^S (k_r^T + k_T) + k_{ST} k_r^T}{k_r^T + k_T} \quad (6)$$

*L'annihilateur utilisé est l'anthracène.

La variation de $1/\phi$ en fonction de la concentration en annihilateur est donnée par

$$\frac{1}{\phi_r} = \frac{(k_r^S + k_F + k_{ST} + k_Q^S[Q])(k_r^T + k_T + k_Q^T[Q])}{k_r^S k_r^T + k_r^S k_T + k_{ST} k_r^T + k_r^S k_Q^T[Q]} \quad (7)$$

L'équation (7) se simplifie aux fortes valeurs de la concentration en annihilateur. En effet, dans ce cas on peut considérer que l'annihilation de l'état triplet est prépondérante:

$$k_Q^T [Q] \gg k_r^T + k_T$$

$$k_r^S k_Q^T [Q] \gg k_r^S k_r^T + k_r^S k_T + k_{ST} k_r^T$$

On a alors

$$\frac{1}{\phi_r} = \frac{k_r^S + k_F + k_{ST}}{k_r^S} + \frac{k_Q^S[Q]}{k_r^S} \quad (8)$$

Aux fortes valeurs de la concentration en annihilateur, la fonction $1/\phi_r$ en fonction de $[Q]$ est donc assimilable à une droite et l'extrapolation de cette portion linéaire à $[Q] = 0$ nous permet de déterminer le rendement partiel par l'état singulet:

$$\frac{1}{\phi_r^S} = \frac{k_r^S + k_F + k_{ST}}{k_r^S} \quad (9)$$

En l'absence d'annihilateur, l'ordonnée à l'origine de la courbe donne le rendement total ϕ_r^0 par les états singulet et triplet:

$$\frac{1}{\phi_r^0} = \frac{1}{\phi_r^S + \phi_r^T} = \frac{(k_r^S + k_F + k_{ST})(k_r^T + k_T)}{k_r^S k_r^T + k_r^S k_T + k_{ST} k_r^T} \quad (10)$$

Dans l'impossibilité de déterminer les rendements quantiques absolus, nous avons étudié les fonctions $1/A_0 = f[Q]$ qui comme nous l'avons montré sont directement proportionnelles aux fonctions $1/\phi = f[Q]$. Pour une concentration déterminée en spiropyranne, les fonctions $1/A_0 = f[Q]$ conduisent aux valeurs (Fig. 2):

$$\left(\frac{1}{A_0}\right)_1 \text{ ordonnée à l'origine de la courbe}$$

$$\left(\frac{1}{A_0}\right)_2 \text{ ordonnée à l'origine extrapolée à partir de la droite obtenue pour les valeurs élevées de } [Q]$$

Les équations (1), (9) et (10) conduisent à

$$\frac{1}{\phi_r^S} = \frac{\epsilon_{FO} K C_{FF}}{[A_0]_2}$$

$$\frac{1}{\phi_r^0} = \frac{\epsilon_{FO} K C_{FF}}{[A_0]_1} = \frac{1}{\phi_r^S + \phi_r^T}$$

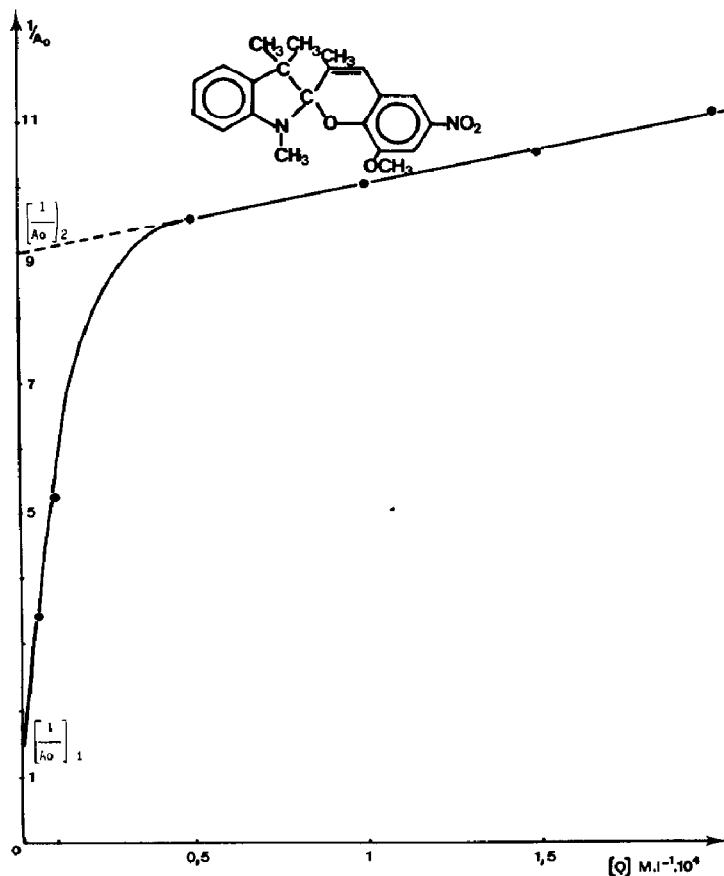


Fig. 2. Courbe Stern-Volmer obtenue pour le composé I. $[Q]$ = concentration en anthracène.

d'où

$$\frac{[1/A_0]_1}{[1/A_0]_2} = \frac{\phi_r^S}{\phi_r^S + \phi_r^T}$$

Ce terme représente le pourcentage de rendement par l'intermédiaire de l'état singulet, complémentaire à celui de l'état triplet

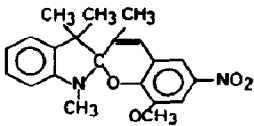
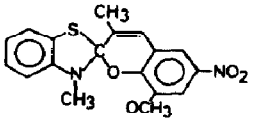
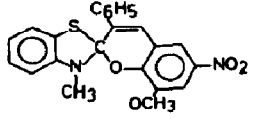
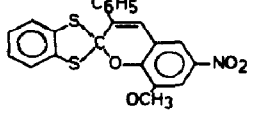
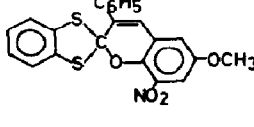
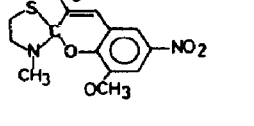
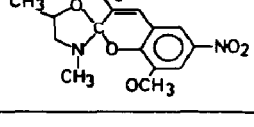
$$\phi_r^T / \phi_r^S + \phi_r^T$$

Nous donnons dans le Tableau 6 les valeurs du rendement relatif de passage par l'état triplet, déterminé à partir des diagrammes de Stern-Volmer pour sept spiropyranes appartenant à différentes séries hétérocycliques.

Nous avons également reporté dans ce tableau l'intensité relative de phosphorescence des différents composés étudiés en prenant comme référence le spiropyranne indolinique (I). Deux exemples des courbes $1/A_0 = f[Q]$ sont donnés dans les Figs. 2 et 3. On observe qu'en série benzothiazolinique (composés II et III) le passage par le triplet est relativement important, alors que l'intensité relative de phosphorescence est faible. Ceci nous

TABLEAU 6

Rendement relatif de passage par l'état triplet

Composés	R	Intensité relative de phosphorescence
(I) 	0,83	1
(II) 	0,40	0,10
(III) 	0,385	0,05
(IV) 	0,07	0,14
(V) 	0,04	0,03
(VI) 	0,25	0,75
(VII) 	0,22	0,75

$$R = \phi_r^T / (\phi_r^T + \phi_r^S) \text{ (en posant } \phi_r^T + \phi_r^S = 1).$$

amène à supposer que dans cette série, tout au moins dans le cas des deux composés étudiés, la désactivation non radiative à partir de cet état triplet est importante.

En série benzodithiolique, par contre, la réaction d'ouverture du cycle benzopyrannique se fait presque exclusivement par l'état singulet, ce qui explique que dans le cas d'une substitution NO₂-8 OCH₃-6 (substitution

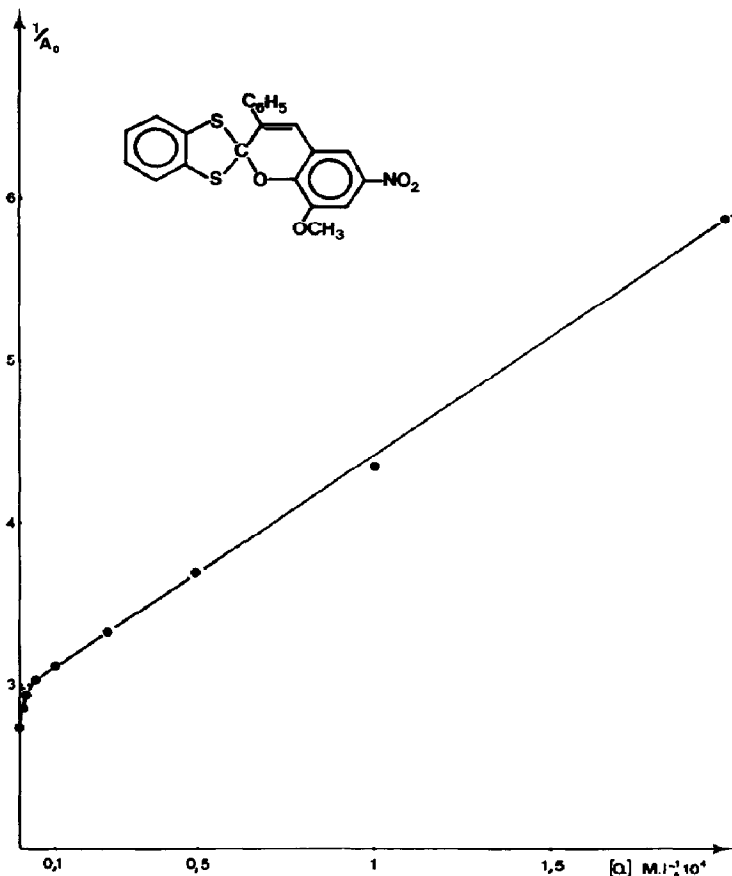


Fig. 3. Courbe Stern-Volmer obtenue pour le composé IV. $[Q]$ = concentration en anthracène.

pour laquelle on a relevé une émission de fluorescence indiquant un état singlet relativement peuplé) l'on ait une colorabilité meilleure que dans le cas de la substitution NO_2 -6 OCH_3 -8.

L'intérêt de la détermination du rendement partiel de passage par l'état triplet ou par l'état singlet apparaît dans l'étude de la photodégradabilité de ces composés. En effet, un phénomène de fatigue peut être noté pour les spiropyranes après un certain nombre de cycles coloration \rightleftharpoons décoloration, et actuellement nous cherchons à vérifier si ce phénomène ne serait pas dû à l'intervention préférentielle de l'état triplet dans le processus de coloration [20]. La plus longue durée de vie de cet état à température ordinaire autorise en effet des réactions parasites qui tendent alors à dégrader le composé spiropyranique.

4. Conditions opératoires

Les solvants utilisés sont des produits Merck classés pour spectroscopie. Les spectres d'absorption ont été enregistrés soit sur un spectrophotomètre

Leres-Spila, soit sur un appareil Beckmann Acta V. Les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence et de phosphorescence ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Hitachi (Modèle MPF-3L). Nous avons opéré à 77 K avec des solutions des différents spiropyranes dans l'EPA à une concentration de 10^{-4} M. Pour les mesures de fluorescence à basse température, l'appareil est utilisé démuné du chopper.

En ce qui concerne les mesures de colorabilité, l'appareillage utilisé a été décrit dans une publication récente [21]. L'énergie globale de l'éclair est de 800 J. Par ailleurs, nous avons travaillé avec des solutions toluéniques dégazées et anhydres (20 ppm d'eau).

5. Conclusion

La transition électronique responsable de l'ouverture photochimique des spiropyranes est essentiellement de type $\pi\pi^*$ avec un fort caractère de transfert de charge intramoléculaire. Elle est fortement localisée sur la partie benzopyrannique de la molécule; cependant nous avons pu montrer qu'une interaction certaine existait entre les deux portions du spiropyranne, interaction compatible avec le phénomène de spiroconjugaison [13]. Par contre le mécanisme de transfert d'énergie intramoléculaire avancé par plusieurs auteurs [1, 2, 15] nous semble quelque peu critiquable hormis peut-être en série indolinique.

Par ailleurs, la colorabilité des spiropyranes permet de définir et de comparer leur aptitude à se colorer plus ou moins intensément sous l'influence d'un rayonnement dans des conditions expérimentales déterminées. Elle est en outre directement proportionnelle au rendement quantique de la réaction d'ouverture pour une concentration donnée en spiropyranne et peut donc être utilisée comme moyen pour déterminer les rendements relatifs de passage par les états singulet et triplet: elle sert alors de paramètre dans la relation de Stern-Volmer.

Ceci nous a permis de montrer que, si dans le cas des spiropyranes indoliniques la réaction se fait préférentiellement par l'état triplet, par contre dans le cas des composés benzodithioliques la réaction a lieu essentiellement à partir de l'état singulet.

Remerciement

Les auteurs remercient la D.G.R.S.T. (France) pour l'aide financière apportée à ce travail, à travers les contrats 73/7/1271 et 75/7/131.

Références

- 1 C. Balny et P. Douzou, C.R. Acad. Sci., 262C (1966) 1235.
- 2 N. W. Tyler et R. S. Becker, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 1289, 1295.

- 3 D. A. Reeves et F. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 9 (1973) 1381.
- 4 P. Appriou, J. Brelivet, C. Trebaul et R. Guglielmetti, *J. Photochem.*, 6, (1976) 47.
- 5 P. Appriou, Thèse Sciences, Brest, 1977.
- 6 P. Appriou, A. Botrel, A. Le Beuze et R. Guglielmetti, *J. Photochem.*, 8 (1978) 73.
- 7 R. Guglielmetti, Thèse Sciences, Marseille, 1967.
- 8 J. C. Besnard, Thèse docteur-ingénieur, Strasbourg, 1966.
- 9 P. Appriou, C. Trebaul, J. Brelivet, F. Garnier et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 2039.
- 10 E. Davin-Pretelli, M. Guiliano, G. Mille, J. Chouteau, C. Gelebart et R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 215.
- 11 M. Maguet, Y. Poirier et R. Guglielmetti, *C.R. Acad. Sci.*, 281C (1975) 215.
- 12 M. Maguet, Y. Poirier et R. Guglielmetti, *C.R. Acad. Sci.*, 281C (1975) 599.
- 13 H. E. Simmons et T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5208.
- 14 P. Suppan, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 17.
- 15 C. Balny, R. Guglielmetti, M. Mosse et J. Metzger, *Photochem. Photobiol.*, 16 (1972) 69.
- 16 A. Samat, J. Kister, R. Guglielmetti, F. Garnier et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 2627.
- 17 *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973.
- 18 J. C. Dalton et N. J. Turro, *Mol. Photochem.*, 2 (1970) 133.
- 19 H. Bach et J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2608.
- 20 R. Gautron, F. Garnier et R. Guglielmetti, travaux en cours.
- 21 J. A. Miller, P. Levoir, J. C. Fontaine, F. Garnier et J. E. Dubois, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 29.