

ÉTUDE DES ÉTATS EXCITÉS DE CHROMÈNES-2H REPRÉSENTANT LA PARTIE BENZOPYRANNIQUE DE SPIROPYRANNES PHOTO-CHROMIQUES

P. APPRIOU et R. GUGLIELMETTI

Laboratoire de photochimie hétérocyclique et thiochimie, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest, Cédex (France)

A. BOTREL et A. LE BEUZE

Laboratoire de chimie théorique, Université de Rennes, U.E.R S.P.M, 148, avenue du Général Leclerc B. P. 25 A, 35031 Rennes, Cédex (France)

(Reçu le 13 juin 1977)

Résumé

Nous avons étudié les caractéristiques d'absorption et d'émission (fluorescence, phosphorescence) à température ambiante et à basse température de trois molécules de chromènes-2H représentant le plus exactement possible les parties benzopyranniques de spiropyranes dotés de bonnes qualités photochromiques. Des résultats partiels de calculs théoriques sont également utilisés afin de proposer un classement des niveaux énergétiques singulet et triplet les plus bas de type $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$, la disposition relative de ces niveaux ayant probablement une influence prépondérante sur la réaction de photocoloration des spiropyranes.

Summary

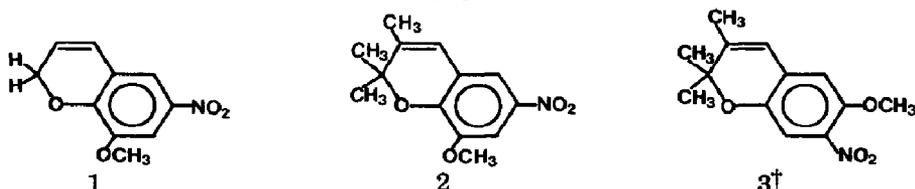
The absorption and emission (fluorescence, phosphorescence) characteristics of three 2H-chromenes, with structures similar to those of good photochromic spiropyranes have been studied at room temperature and at low temperature. Theoretical results have also been used to propose a relative order of the lowest $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ singlet and triplet energy levels. The order of the energy levels plays an important role in the photocoloration of spiropyranes.

1. Introduction

Dans une récente publication [1], nous avons étudié les états excités du méthoxy-8 nitro-6 chromène-2H (1) par spectrométrie d'absorption et

d'émission. L'analyse des résultats obtenus par ces méthodes expérimentales nous a amené à admettre que les états singulet et triplet de plus basse énergie étaient de nature $\pi\pi^*$.

Cette étude a été étendue ici à deux nouvelles molécules de chromènes-2H récemment synthétisées [2] et dont les formules sont indiquées ci-dessous :



Ces trois composés représentent le plus exactement la partie benzopyrannique de spiropyranes ayant, selon les séries hétérocycliques, d'excellentes propriétés photochromiques. Or, cette portion de la molécule a un rôle primordial dans la réaction d'ouverture du spiropyranne [3] si bien que l'étude approfondie de ces trois substrats nous est apparue intéressante pour la bonne compréhension du processus photochimique de coloration. Par ailleurs, afin de conforter cette analyse purement expérimentale, des calculs théoriques réalisés par la méthode CNDO/S avec interaction de configuration sont actuellement en cours. Seuls les premiers résultats, en particulier ceux qui concernent la position du niveau singulet $n\pi^*$ seront évoqués ici, l'ensemble du travail théorique devant faire l'objet d'une prochaine publication [4].

2. Etude des caractéristiques d'absorption

Nous donnons dans le Tableau 1 et les Figs. 1 - 3 les spectres d'absorption UV des composés 1 - 3 dans l'EPA (éthanol-isopentane-alcool 5:5:2) à température ambiante et à -166°C . Par ailleurs, comme dans le cas du méthoxy-8 nitro-6 chromène-2H [1], la bande à plus grande longueur d'onde de 2 et 3 subit un déplacement bathochrome par élévation de la polarité du solvant. Ceci, associé à la valeur élevée du coefficient d'extinction molaire nous permet d'attribuer à la transition correspondante une nature $\pi\pi^*$. Par ailleurs celle-ci doit posséder un important caractère de transfert de charge intramoléculaire comme cela a été décrit dans le cas de molécules du type D-Ar-A où D est un substituant donneur, A un substituant accepteur et Ar un noyau aromatique [5 - 9].

Lorsque l'on passe dans l'EPA de la température ambiante à -166°C , on observe un déplacement bathochrome important de la bande à plus grande longueur d'onde des chromènes 1, 2 et 3. On arrive ainsi à un maximum d'absorption qui est identique ou presque au maximum du spectre d'excitation de phosphorescence (Tableaux 2 et 3) Ceci indique clairement qu'il s'agit bien de la même bande dans les deux spectres et que celle du spectre d'excitation de phosphorescence n'est pas une bande $n\pi^*$ qui serait

† Le composé $\text{NO}_2\text{-8 OCH}_3\text{-6}$ n'a pu être synthétisé à ce jour.

TABLEAU 1

Spectrométrie UV des chromènes 1, 2 et 3 dans l'EPA à température ambiante et à $-166\text{ }^{\circ}\text{C}$ (concentration, $5 \times 10^{-5}\text{ M}$)

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Composé					
	1		2		3	
	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
20	216	4,18	220	4,18	223	4,18
	(244)	4,18	(247)	4,21	(248)	3,89
	248	4,20	251	4,24	258	3,85
	(255)	4,11	(258)	4,15	271	3,83
	282	3,90	282	3,99	278	3,83
	338	3,86	349	3,80	302	3,74
-166	244	4,35	244	4,42		
	251	4,39	252	4,46		
	260	4,21	261	4,29		
	(282)	3,90	(278)	4,00	276	3,97
	288	4,00	285	4,09	287	3,97
	299	3,93	295	4,02	310	3,92
	364	4,04	364	4,04	398	4,00

Les nombres entre parenthèses indiquent les épaulements.

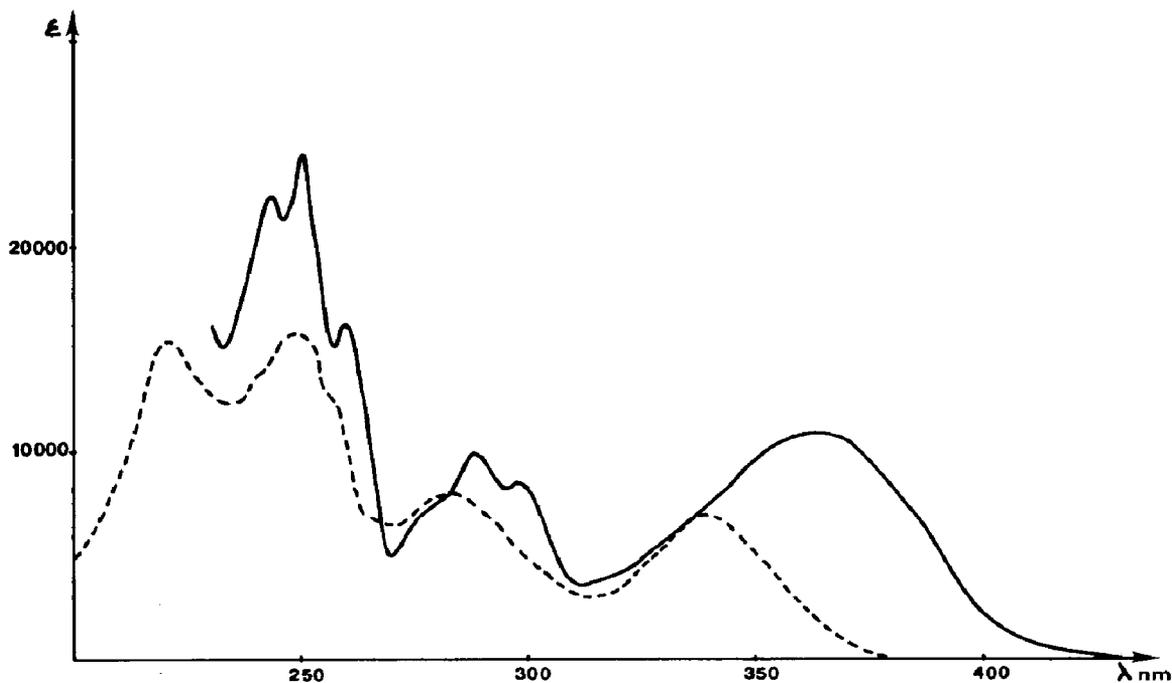


Fig. 1. Evolution du spectre d'absorption du chromène 1 en fonction de la température (solvant, EPA; concentration, $5 \times 10^{-5}\text{ M}$): - - - - - $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, — — — — — $-166\text{ }^{\circ}\text{C}$.

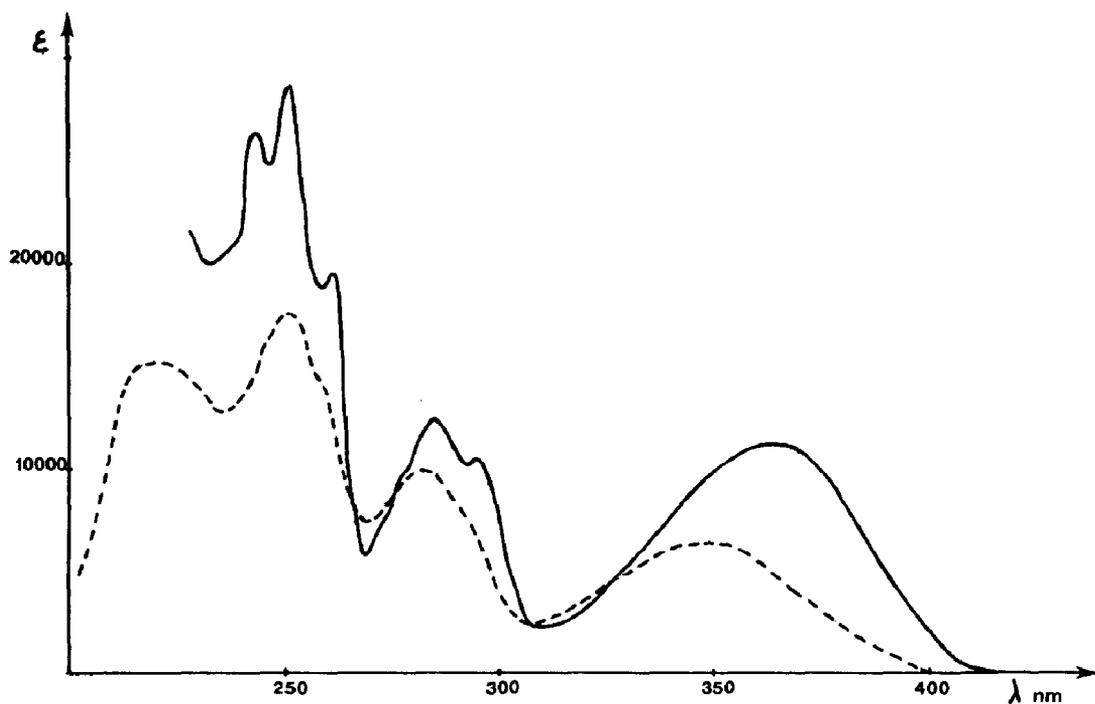


Fig. 2. Evolution du spectre d'absorption du chromène 2 en fonction de la température (solvant, EPA; concentration, 5×10^{-5} M): $+20^\circ\text{C}$, — -166°C .

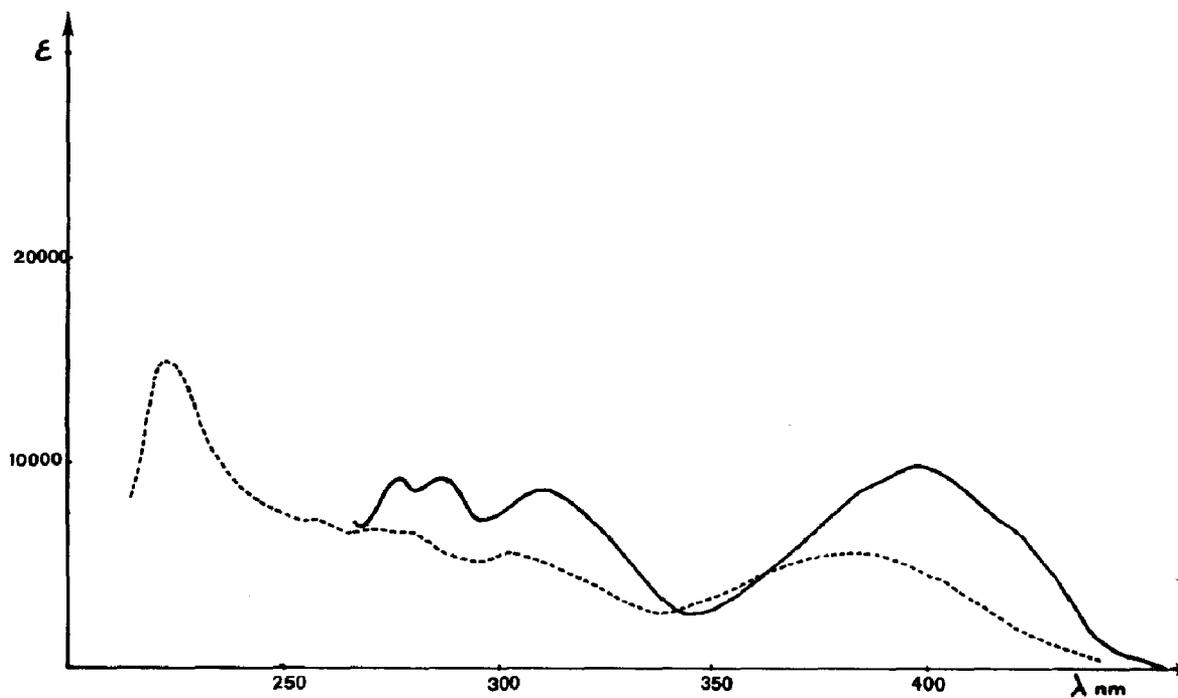


Fig. 3. Evolution du spectre d'absorption du chromène 3 en fonction de la température (solvant, EPA; concentration, 5×10^{-5} M): $+20^\circ\text{C}$, — -166°C .

TABLEAU 2

Caractéristiques d'excitation et d'émission de phosphorescence des composés 1 et 2 dans divers solvants (concentration : 10^{-4} M)

Solvant	Me-cyclohexane	EPA	Ethanol	Me-THF
1 λ excitation (nm)	283 307 360	263 300 365	265 302 368	282 324 377
λ émission (nm)	502 535 568 677	517 548 580 647	517 548 584 647	523 556 587 646
Energie (cm^{-1})	19920 18692	19342 18248	19342 18248	19120 17986
(eV)	17606 16207	17241 15456	17123 15456	17036 15480
	2,47	2,40	2,40	2,37
$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	1228	1094	1094	1134
τ phosphorescence (ms)	100 \pm 30	190 \pm 30	190 \pm 30	220 \pm 30
2 λ excitation (nm)	301 368	300 378	299 377	382
λ émission (nm)	498 526 551	511 542 571	513 541 570	515 545 573
Energie (cm^{-1})	20080 19011 18149	19569 18450 17513	19493 18484 17544	19417 18349 17452
(eV)	2,49	2,42	2,42	2,41
$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$ (cm^{-1})	1069	1119	1009	1068
τ phosphorescence (ms)	160 \pm 30	300 \pm 20	300 \pm 20	300 \pm 20

TABLEAU 3

Caractéristiques de l'émission du chromène 3 à 77°K (solvant EPA, concentration 10^{-4} M)

	λ excitation (nm)		λ emission (nm)			τ_P (ms)	I_P^*
Spectre avec chopper	340	404	565	600	642	100 \pm 30	0,05
Spectre sans chopper	340	404	467 565	484 600	642	(fluorescence) (phosphorescence)	

* I_P^* = intensité de phosphorescence par rapport à celle du chromène 2 prise comme référence (= 1).

dissimulée sous la bande $\pi\pi^*$ dans le spectre d'absorption, comme cela avait été avancé par certains auteurs [10]. Par abaissement de la température, on note également que les bandes centrées à 250 et 288 nm dans les composés 1 et 2 se structurent.

Cependant, les calculs théoriques, contrairement aux résultats expérimentaux, mettent en évidence la nature $n\pi^*$ du singulet de plus basse énergie pour les trois molécules de chromènes-2H 1, 2 et 3. La valeur énergétique de ce singulet obtenue par calcul CNDO/S est toujours de l'ordre de 3,10 eV.

3. Etude des caractéristiques d'émission

Nous avons précédemment montré [1] que dans le cas du composé 1, et ceci est également valable pour 2 et 3, il peut y avoir formation d'excimères en solution lorsque la concentration en chromène, dans un solvant donné, devient relativement importante. C'est pourquoi dans cette étude expérimentale, nous nous sommes placés à 10^{-4} M, concentration à laquelle seul le monomère existe.

Les caractéristiques d'excitation et d'émission de phosphorescence pour les composés 1 et 2 sont rassemblées dans le Tableau 2.

En fonction d'un certain nombre de considérations déjà explicitées dans le cas du méthoxy-8 nitro-6 chromène-2H [1], il semble bien établi que le triplet de plus basse énergie soit ici de type $\pi\pi^*$. Ceci est d'ailleurs observé dans bon nombre de dérivés aromatiques nitrés [11].

Nous avons déterminé le rendement quantique de phosphorescence Φ_P du chromène 2 en prenant comme référence le phénanthrène. Le résultat est $\Phi_P^{(2)} = 0,15$.

Dans le cas du chromène 3, on observe des caractéristiques d'émission très différentes des précédentes. Il apparaît en effet, à basse température une émission de fluorescence, la phosphorescence quoique fortement diminuée n'étant pas toutefois complètement éteinte. Les caractéristiques de l'émission de ce composé sont données dans le Tableau 3.

4. Classement des niveaux énergétiques

4.1. Cas des composés 1 et 2 (substitution NO_2 -6 OCH_3 -8)

Dans l'EPA, à basse température (Tableaux 1 et 2), le niveau $^1(\pi\pi^*)$ se situe à environ 3,40 eV. En ce qui concerne le niveau $^1(n\pi^*)$ que les calculs CNDO/S [4] ont placé à 3,10 eV, en accord avec Cowley [12, 13], on peut admettre que sa position n'est pas très dépendante du solvant, ni de la température, la variation entraînée par ces deux facteurs ne devant pas excéder 0,10 eV. On peut en conséquence situer vers 3,20 eV le niveau $^1(n\pi^*)$ dans les chromènes 1 et 2 dans l'EPA à 77 K.

D'autre part, une grande variété de spectres expérimentaux et de calculs théoriques suggèrent que la séparation énergétique $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ est petite (moins de 0,5 eV) [14]. Ceci nous amène donc à situer le niveau $^3(n\pi^*)$ aux environs de 2,70 eV. On peut constater que cette valeur est assez comparable à celle déterminée pour le nitrobenzène soit à partir d'expériences de transfert d'énergie [15] soit par des calculs PPP [16]. On arrive donc à la disposition relative des niveaux énergétiques mentionnés sur la Fig. 4.

Dans le cas de ces composés, on observe seulement une émission de phosphorescence. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante. Il y a dans un premier temps peuplement des états $^1(\pi\pi^*)$ et $^1(n\pi^*)$ (le premier des deux absorbant la plus grande partie de l'énergie d'excitation compte tenu de la force oscillatrice nettement plus importante de la transition correspondante) [4] puis conversion interne $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^1(n\pi^*)$, croisement intersystème $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$ en accord avec les règles d'El Sayed [16] et enfin émission de phosphorescence à partir de cet état $^3(\pi\pi^*)$. Une telle disposition des niveaux énergétiques a été observée dans le cas du nitro-1 naphthalène par exemple [17].

4.2. Cas du composé 3 (substitution NO_2 -7 OCH_3 -6)

On peut constater que dans le Tableau 1, l'énergie du niveau $^1(\pi\pi^*)$ du chromène 3 est plus faible que celle du même niveau dans les composés 1 et 2. Ainsi par exemple, dans l'EPA à -166°C , on a trouvé une valeur de 3,10 eV pour 3 au lieu de 3,40 eV pour 1 et 2. Or, les calculs théoriques [4] nous ont montré que par contre l'énergie du niveau $^1(n\pi^*)$ restait à peu près constante par rapport à la valeur trouvée pour les chromènes 1 et 2.

Ceci a donc pour conséquence d'inverser la position relative des niveaux $^1(\pi\pi^*)$ et $^1(n\pi^*)$, ce dernier compte tenu des remarques précédentes [12, 13] étant quasiment fixe.

On obtient alors la disposition relative des niveaux énergétiques mentionnée sur la Fig. 5.

Dans le cas de ce composé 3, on observe à la fois émission de fluorescence et de phosphorescence. Cette dualité peut s'expliquer de la façon suivante.

Il y a peuplement de l'état $^1(\pi\pi^*)$ et les transitions $^1(\pi\pi^*) \rightarrow \text{S}_0$ (fluorescence) et $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ sont toutes les deux possibles. Cependant, la différence d'énergie entre les niveaux $^1(\pi\pi^*)$ et $^3(n\pi^*)$ est assez importante et le

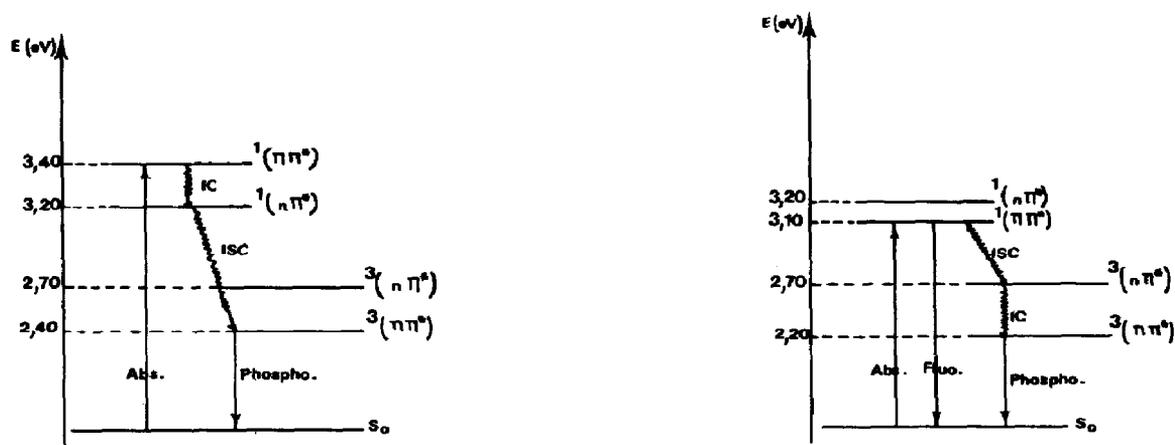


Fig. 4. Disposition relative des niveaux énergétiques les plus bas dans les chromènes 1 et 2.
 Fig. 5. Disposition relative des niveaux énergétiques les plus bas dans le chromène 3.

croisement intersystème est rendu difficile, d'où une émission de phosphorescence assez faible.

Cowley [12, 13] a fixé à 0,2 eV la différence d'énergie maximale pouvant exister entre ces états pour que ce croisement intersystème soit vraiment efficace. Cette disposition a été observée dans le cas du nitro-6 chrysène par exemple [17].

5. Partie expérimentale

Les solvants utilisés sont des produits Merck classés pour spectroscopie.

5.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption à température ambiante ont été enregistrés soit sur un spectrophotomètre Leres-Spila soit sur un appareil Beckman Acta V.

Les spectres d'absorption à basse température ont été obtenus sur un appareil Cary-14 au laboratoire de Physique Moléculaire de l'Ecole Polytechnique de Paris. Ce dispositif est décrit par ailleurs [18].

5.2. Spectres d'émission

Les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer, Hitachi (Modèle MPF-3L).

Pour la fluorescence à basse température [composé (3)] l'appareil est démuné du chopper, la phosphorescence est caractérisée à 77 K. Les durées de vie τ_P sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope Tektronix 5103 N muni d'une base de temps.

Pour la détermination du rendement quantique de phosphorescence nous avons utilisé la méthode classique consistant à comparer l'émission de

notre composé à un standard [19], le composé de référence choisi ici est le phénanthrène $\Phi_p = 0,13$ [20]. Nous avons par ailleurs assimilé le rapport des coefficients d'extinction molaire à 77 K à celui déterminé à température ambiante. Les spectres d'émission de phosphorescence ne sont pas corrigés.

6. Conclusion

Nous avons étudié en tenant compte à la fois des faits observables et des résultats partiels d'un calcul CNDO/S les positions relatives des niveaux singulet et triplet de type $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ de plus basse énergie pour les trois molécules de chromènes-2H qui représentent les parties benzopyranniques des spiropyranes ayant de bonnes qualités photochromiques selon les séries.

Dans la mesure où la transition responsable de l'ouverture de ces composés reste localisée sur la partie benzopyrannique, ce qui semble vérifié [3], il est vraisemblable que cette disposition relative influe de manière primordiale sur le rendement quantique de la réaction photochimique qui peut *a priori* se faire à partir du singulet ou du triplet ainsi que sur la colorabilité [3] des spiropyranes.

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 P. Appriou, J. Brelivet, C. Trebaul et R. Guglielmetti, *J. Photochem.*, 6 (1976) 47.
- 2 E. Davin-Pretelli, M. Guiliano, G. Mille, J. Chouteau, C. Gelebart et R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta.*, 60 (1977) 215.
- 3 P. Appriou, F. Garnier et R. Guglielmetti, *J. Photochem.*, (à paraître).
- 4 A. Botrel, A. Le Beuze, P. Appriou et R. Guglielmetti (à paraître).
- 5 E. Lippert, *Z. Phys. Chem.*, 2 (1954) 328.
- 6 E. Lippert et F. Moll, *Z. Electrochem.*, 58 (1954) 718.
- 7 E. Lippert, *Z. Electrochem.*, 61 (1957) 962.
- 8 A. E. Lutskii, *Opt. Spectrosc.*, 34 (1973) 624.
- 9 P. Suppan, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 17.
- 10 C. Balny, M. Mosse, C. Audic et A. Hinnen, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1078.
- 11 D. Döpp, *Triplet States II*, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
- 12 D. J. Cowley, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1975) 287.
- 13 D. J. Cowley, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1975) 1576.
- 14 V. G. Plotnikov, *Opt. Spectrosc.*, 19 (1965) 217.
- 15 J. L. Charlton, C. C. Liao et P. De Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2463.
- 16 M. A. El Sayed, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 8.
- 17 O. S. Khalil, H. G. Bach et S. P. Mc. Glynn, *J. Mol. Spectrosc.*, 35 (1970) 455.
- 18 A. Eranian, *Thèse de Spécialité*, Paris, 1973.
- 19 C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 20 *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973.