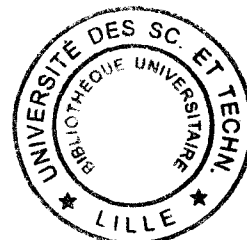


**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**

**THESE DE DOCTORAT**

**Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire**

présentée par  
**Stéphanie DELBAERE**



en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université

**ETUDE RMN  
DE LA STRUCTURE ET DE LA DECOLORATION DES  
PHOTOMEROCYANINES  
DE DEUX SYSTEMES PHOTOCHROMIQUES :  
LES SPIRONAPHTOXAZINES ET LES [3H]-CHROMENES**

Date de la soutenance : le 12 Décembre 1997

devant le Jury composé de :

**Mr G. VERMEERSCH**, Professeur, Université de Lille II

*Président*

**Mr J.P. CATTEAU**, Professeur, Université de Lille I

**Mr M. GUELTON**, Professeur, Université de Lille I

**Mr J.M. WIERUSZESKI**, Ingénieur de Recherche CNRS, Institut Pasteur de Lille

**Mr D. DE KEUKELEIRE**, Professeur, Université de Gand, Belgique

*Rapporteur*

**Mr R. GUGLIELMETTI**, Professeur, Université de la Méditerranée

*Rapporteur*

*Il est inutile de s'irriter face aux circonstances,  
elles sont sourdes à nos colères.*

Euripide

## REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au Laboratoire de Physique ("Radicaux libres et Oxygène singulet" URA CNRS 351) de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Gaston VERMEERSCH, auquel je tiens à exprimer ma sincère gratitude.

Vous m'avez accueillie au sein de votre Laboratoire en Juillet 1993, cela m'a permis de découvrir la Résonance Magnétique Nucléaire. Un an plus tard, vous m'avez encouragée à y revenir dans le cadre du DEA de Chimie Organique et Macromoléculaire, et à poursuivre au cours de la thèse, les recherches engagées.

Je voudrais vous exprimer ici une entière reconnaissance ainsi que le plus profond respect pour la confiance que vous m'avez toujours témoignée, et à laquelle j'espère n'avoir jamais failli.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Denis De KEUKELEIRE, Professeur à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Gand, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Monsieur Robert GUGLIELMETTI, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille-Luminy de l'Université de la Méditerranée, nous a fait bénéficier sans réserve, d'une part de ses compétences dans le domaine du photochromisme et, d'autre part des résultats de son équipe.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de rapporter ce mémoire et pour son accueil chaleureux lors de notre déplacement à Marseille.

Monsieur Jean-Michel WIERUSZESKI, Ingénieur de Recherche CNRS au Laboratoire de RMN de l'Institut Pasteur de Lille, vous avez mis à ma disposition vos compétences et votre temps pour la réalisation d'expériences RMN sur le spectromètre 600 MHz. Je vous en remercie très sincèrement ainsi que pour la pertinence de vos réflexions. Je vous suis également reconnaissante d'avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Monsieur Jean-Pierre CATTEAU, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Monsieur Michel GUELTON, Professeur à la Faculté des Sciences de Université de Lille I, vous avez accepté de me faire l'honneur de siéger dans ce Jury, soyez-en vivement remerciés.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à Madame Nadine Febvay, Professeur Emérite de l'Université de Lille II, sans qui la RMN à Lille II ne serait pas ce qu'elle est.

Je voudrais aussi exprimer mon amitié à :

Christophe Bochu et Nathalie Azaroual, Maîtres de Conférences au Laboratoire de Physique.

Christophe, ton arrivée au Laboratoire a coïncidé avec mon entrée en DEA, c'est toi qui a proposé après accord avec le Professeur Gaston Vermeersch, de me confier un sujet de recherche sur le photochromisme. Sois en remercié, de même que pour la patience, l'esprit critique, les conseils et le soutien que tu n'as jamais manqué de me manifester.

Nathalie, tu as toujours accepté avec beaucoup de gentillesse de répondre à mes questions et de m'aider dans la mise au point des paramètres d'expérience ou d'exploitation en RMN. Je t'en remercie sincèrement.

Mylène Campredon, Maître de Conférences à l'Université de la Méditerranée, je te suis très reconnaissante d'avoir accepté de nous fournir tous les chromènes synthétisés sous ta direction et sans lesquels une grande partie de cette thèse n'aurait pu être réalisée. J'espère que cette collaboration fructueuse pourra continuer.

Gérard Pèpe, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de la Méditerranée, je vous remercie d'avoir mis à notre disposition le logiciel de modélisation moléculaire GenMol.

Philippe Chavatte, Maître de Conférences à l'Université de Lille II, un grand merci pour les représentations tridimensionnelles incluses dans le chapitre II.

Brigitte et Michel Boniface, Catherine Demarquilly, Dominique Cochelard, Philippe Gelez, Mohammed Lemdani, Pierre Ravaux, Jean Roussel et Nadine D'Hount du Laboratoire de Biomathématiques, votre sympathie a contribué à rendre rapide mon intégration dans le Laboratoire. Vos témoignages d'amitié, vos sourires et vos plaisanteries ont effacé les moments de doutes. Je vous en remercie sincèrement.

Enfin, je voudrais dédier cette thèse à mes parents.

Vous m'avez enseigné le courage et l'entêtement dans le travail.

Que cette thèse soit le couronnement des efforts et du soutien que vous n'avez jamais cessé de me prodiguer. Sans vous, je ne serais pas ce que je suis.



# **SOMMAIRE**

## **Introduction générale**

<b>1. DÉFINITION ET DÉCOUVERTE DU PHOTOCHROMISME</b>	<b>2</b>
<b>2. LE PROCESSUS PHOTOCHROMIQUE</b>	<b>4</b>
<b>2.1. La photocoloration</b>	<b>5</b>
<b>2.2. La photodécoloration</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Longueur d'onde d'absorption de la photomérocyanine (<math>\lambda_{\max}</math>)</b>	<b>6</b>
<b>2.4. La photodégradation</b>	<b>6</b>
<b>3. OBJECTIFS</b>	<b>7</b>
<b>4. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>9</b>

## **Chapitre I : Etude des spirooxazines**

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>12</b>
<b>2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL</b>	<b>16</b>
<b>3. STRUCTURE RMN DES FORMES FERMÉES DES SPIROOXAZINES</b>	<b>18</b>
<b>4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉCOLORATION</b>	<b>20</b>
<b>4.1. Introduction</b>	<b>20</b>
<b>4.2. Démarche suivie</b>	<b>20</b>
<b>4.3. Résultats</b>	<b>23</b>

<b>5. ETUDES RMN DES PHOTOMÉROCYANINES</b>	<b>28</b>
<b>5.1. Etude de la spirooxazine SO<sub>1</sub></b>	<b>28</b>
5.1.1. RMN <sup>1</sup> H	28
5.1.2. RMN <sup>13</sup> C	35
<b>5.2. Détermination de la structure géométrique de la photomérocyanine</b>	<b>36</b>
5.2.1. Saturation de C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	38
5.2.2. Saturation de N-CH <sub>3</sub>	38
5.2.3. Saturation de H <sub>10</sub> .	38
5.2.4. Saturation de H <sub>2</sub> .	39
5.2.5. Discussion	39
<b>5.3. Etude de la spirooxazine SO<sub>2</sub></b>	<b>41</b>
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>43</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>45</b>

## **Chapitre II : Etude du 3-3-diphényl-chromène et du 4-4'-difluoro-3-3-diphényl-chromène**

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>49</b>
<b>2. ETUDE DU 3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CH<sub>1</sub>)</b>	<b>50</b>
<b>2.1. Etude RMN de la forme fermée</b>	<b>50</b>
<b>2.2. Cinétique de décoloration de CH<sub>1</sub></b>	<b>52</b>
<b>2.3. Détermination des structures RMN des photomérocyanines issues de CH<sub>1</sub></b>	<b>56</b>
2.3.1. RMN <sup>1</sup> H	56
2.3.2. RMN <sup>13</sup> C	61
<b>3. ETUDE DU (4-4-DIFLUORO)-3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CF<sub>1</sub>)</b>	<b>64</b>
<b>3.1. Etude de la forme fermée</b>	<b>64</b>

<b>3.2. Cinétique de décoloration</b>	<b>66</b>
3.2.1. Méthodologie	66
3.2.2. Résultats	67
<b>3.3. Etude RMN des formes ouvertes</b>	<b>76</b>
3.3.1. Etude RMN <sup>1</sup> H	76
3.3.2. Etude RMN <sup>19</sup> F	80
3.3.3. Etude RMN <sup>13</sup> C	81
3.3.4. Etude RMN des interactions dipolaires	85
<b>4. ETUDE DU PHÉNOMÈNE D'EMPILEMENT</b>	<b>88</b>
<b>4.1. Mise en évidence du phénomène</b>	<b>88</b>
<b>4.2. Etude sur FF</b>	<b>89</b>
4.2.1. Effet de concentration sur les déplacements chimiques	89
4.2.2. Influence du temps de mélange	94
4.2.3. Mesure de diffusion	96
<b>4.3. Etude sur FO<sub>1</sub></b>	<b>98</b>
<b>4.4. Conclusion : structure des empilements des formes fermées et ouvertes</b>	<b>99</b>
4.4.1. Forme fermée	100
4.4.2. Forme ouverte FO <sub>1</sub>	101
<b>5. DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE FO<sub>3</sub></b>	<b>103</b>
<b>5.1. Influence de l'eau deutériée et de l'eau légère dans CD<sub>3</sub>CN</b>	<b>103</b>
<b>5.2. Influence de la photosensibilisation par la camphorquinone</b>	<b>106</b>
5.2.1. Description du Cosy-DQF avec gradient	108
5.2.2. Résultats	109
5.2.3. Structure de FO <sub>3</sub>	112
<b>5.3. Etude dans CD<sub>3</sub>OD</b>	<b>113</b>
<b>5.4. Etude dans le CDCl<sub>3</sub></b>	<b>115</b>
<b>6. CONCLUSION</b>	<b>117</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>119</b>

## **Chapitre III : Etude de chromènes mono et difluorés**

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>122</b>
<b>2. ETUDE DU (2-FLUORO)-3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CF<sub>2</sub>)</b>	<b>122</b>
<b>2.1. Etude RMN de la forme fermée</b>	<b>123</b>
<b>2.2. Cinétique de décoloration de CF<sub>2</sub></b>	<b>125</b>
<b>3. ETUDE DU (4-FLUORO)-3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CF<sub>3</sub>)</b>	<b>131</b>
<b>4. ETUDE DU (3-FLUORO)-3-3-FLUORÈNE (CF<sub>4</sub>)</b>	<b>136</b>
<b>5. ETUDE DU (3-TRIFLUORO-MÉTHYL)-3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CF<sub>5</sub>)</b>	<b>139</b>
<b>6. ETUDE DU (3,3-DIFLUORO)-3-3-DIPHÉNYL-CHROMÈNE (CF<sub>6</sub>)</b>	<b>143</b>
<b>7. ETUDE DU 3-3-DIPHÉNYL-7-FLUORO-CHROMÈNE (CF<sub>7</sub>)</b>	<b>147</b>
<b>8. CONCLUSION</b>	<b>151</b>
<b>9. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>154</b>

## **Chapitre IV : Traitement cinétique**

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>156</b>
<b>2. TRAITEMENT DES CINÉTIQUES</b>	<b>158</b>
<b>2.1. Traitement des cinétiques très lentes</b>	<b>158</b>
<b>2.2. Traitement des cinétiques rapides</b>	<b>159</b>
2.2.1. Traitement appliqué à CF <sub>1</sub> et CF <sub>2</sub>	162
2.2.2. Validité des paramètres cinétiques.	164
2.2.3. Influence de la concentration.	165

<b>3. CONCLUSION</b>	<b>166</b>
<b>4. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>168</b>
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>169</b>
 <b>Partie expérimentale</b>	
<b>1. MATÉRIELS</b>	<b>175</b>
1.1. Composés et solvants	175
1.2. Caractéristiques UV dans CH <sub>3</sub> CN des formes fermées.	175
<b>2. APPAREILLAGE</b>	<b>176</b>
2.1. Régulation de température	177
2.2. Irradiation laser <i>in situ</i>	177
2.3. Irradiation extérieure au spectromètre	177
<b>3. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE DES DIFFÉRENTS CHROMÈNES ÉTUDIÉS DANS LE CHAPITRE III</b>	<b>178</b>
3.1. (4-fluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF <sub>3</sub> )	178
3.2. Etude du (3-fluoro)-3-3-fluorène (CF <sub>4</sub> )	179
3.3. Etude du (3-trifluoro-méthyl)-3-3-diphényl-chromène (CF <sub>5</sub> )	180
3.4. Etude du (3,3-difluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF <sub>6</sub> )	181
3.5. Etude du 3-3-diphényl-7-fluoro-chromène (CF <sub>7</sub> )	182
<b>4. SÉQUENCES RMN UTILISÉES</b>	<b>183</b>

<b>4.1. Acquisition d'un spectre <math>^1\text{H}</math> après un ou plusieurs tirs laser (LP)</b>	<b>183</b>
<b>4.2. Cinétique de décoloration en <math>^1\text{H}</math> après irradiation laser</b>	<b>184</b>
<b>4.3. Cinétique de décoloration <math>^1\text{H}</math> et <math>^{19}\text{F}</math> après irradiation avec la lampe</b>	<b>185</b>
<b>4.4. Corrélation <math>^1\text{H}</math>-<math>^1\text{H}</math> : expérience Cosy-DQF</b>	<b>186</b>
<b>4.5. J-résolu</b>	<b>188</b>
<b>4.6. RMN <math>^{13}\text{C}</math> : DEPT <math>135^\circ</math></b>	<b>189</b>
<b>4.7. Corrélation <math>^1\text{H}</math>-<math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>190</b>
<b>4.8. Etude des effets NOE</b>	<b>192</b>
<b>4.9. Mesures de diffusion</b>	<b>193</b>
<b>5. COSY-DQF AVEC GRADIENT DE CHAMP</b>	<b>195</b>
<b>6. LOGICIELS INFORMATIQUES</b>	<b>197</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>200</b>

## Abréviations utilisées

**SO<sub>1</sub>** : 1,3,3-triméthylspironaphthoxazine

**PM<sub>1</sub>** : Photomérocyanine issue de l'irradiation de **SO<sub>1</sub>**

**SO<sub>2</sub>** : 5-chloro-1,3,3-triméthylspironaphthoxazine

**PM<sub>2</sub>** : Photomérocyanine issue de l'irradiation de **SO<sub>2</sub>**

**CTC** : Cis Transoïde Cis

**CTT** : Cis Transoïde Trans

**TTC** : Trans Transoïde Cis

**TTT** : Trans Transoïde Trans

**FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>1'</sub>** : formes majoritaires transoïdes issues de l'irradiation des chromènes

**FO<sub>2</sub>** et **FO<sub>2'</sub>** : formes minoritaires transoïdes issues de l'irradiation des chromènes

**FO<sub>3</sub>** : forme très rapide issue de l'irradiation des chromènes

**TC** : Transoïde Cis

**TT** : Transoïde Trans

s : singulet

D : doublet avec une grande constante de couplage

d : doublet avec une faible constante de couplage

*Les combinaisons sont faites selon l'exemple suivant :*

Dd : doublet de doublet avec une grande et une faible constantes de couplage

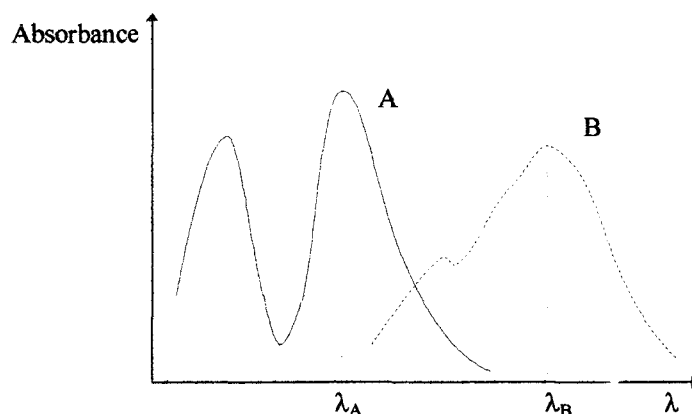
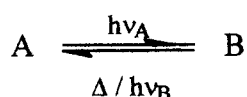
N.S. : Non Significatif

# INTRODUCTION GENERALE



## 1. Définition et découverte du photochromisme

Un composé photochromique peut être défini comme un composé coloré ou non **A** qui, lorsqu'il est soumis à une irradiation UV-visible, va aboutir à une structure **B** ayant un spectre d'absorption différent (Schéma 1). Ce phénomène peut être réversible et le composé peut ainsi retrouver son spectre d'absorption et sa structure de départ<sup>1,2</sup>.

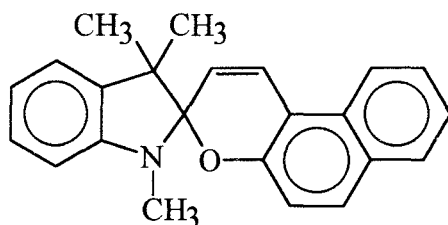


**Schéma 1** : Spectres d'absorption des formes A et B

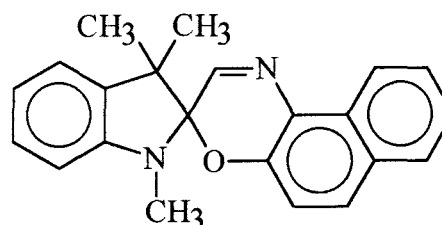
Le photochromisme a été pour la première fois mis en évidence en 1867 par Fritsche<sup>3</sup> qui avait observé que le tetracène (jaune), exposé à l'air et à la lumière produisait un composé incolore qui reconduisait au tetracène sous l'effet de la chaleur. En 1876, Ter Meer décrivait le même phénomène avec un sel potassique de dinitroéthane<sup>4</sup>. Le photochromisme avait été découvert, mais on appelait alors ce phénomène "Phototropie"<sup>5</sup>.

Le terme photochromisme a été suggéré par Hirshberg<sup>6</sup> en 1950 après la mise en évidence des propriétés photochromiques d'un certain nombre de composés (indolino spirobenzo- et naphthopyranes, ainsi que des spiropyranes ayant plusieurs hétérocycles, synthétisés vers 1940 et dont, seulement le thermochromisme et le solvatochromisme avaient été étudiés).

Dès lors synthèses et études se multiplient<sup>7</sup>. En effet, les spiropyranes présentent l'avantage de se colorer facilement et avec un bon rendement, qualités recherchées pour de nombreuses applications industrielles. Néanmoins, en parallèle à leur forte colorabilité, les spiropyranes possèdent l'inconvénient de se dégrader rapidement, c'est-à-dire qu'ils ne résistent pas longtemps à des expositions lumineuses répétées.



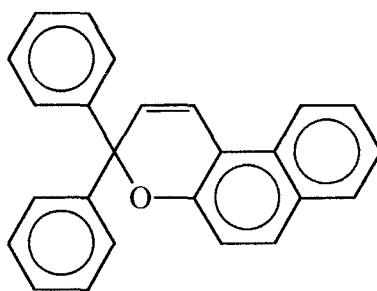
**Spiropyrane**



**Spirooxazine**

Au début des années 80, N.Y.C. Chu<sup>8</sup> montre que la série des spirooxazines, décrite pour la première fois en 1961 par Fox<sup>9</sup>, présente l'avantage d'une grande stabilité dans le temps après de multiples cycles de coloration-décoloration. Cette famille, dont la seule différence avec les spiropyranes consiste au remplacement du pont éthéno par un pont imino, devient le sujet de nombreuses études, et la littérature est très abondante sur les résultats de ces études dont nous reparlerons dans l'introduction du chapitre I.

Depuis peu, un troisième type de composés suscite l'attention. Il s'agit des diphénylnaphtopyranes, ou [3H]-naphtopyranes (que l'on désignera par la suite sous le terme [3H]-chromène ou chromène).



**[3H]-chromène**

Leur photochromisme a été mis en évidence par Becker<sup>10</sup>. Très peu de travaux<sup>11</sup> ont été publiés sur cette famille jusqu'à 1996. Pourtant, les structures obtenues sous irradiation

absorbent à des longueurs d'onde "complémentaires" de celles issues des spirooxazines. Plus concrètement, le mélange de composés de ces deux familles permettrait d'obtenir après irradiation des teintes neutres, couleurs recherchées pour les applications industrielles, en particulier dans le domaine des matériaux à transmission optique variable<sup>12</sup> : lentilles ophtalmiques, verres de lunettes (organiques), verres solaires, pare-brise automobiles, vitrage de bâtiments, etc....

D'autres applications existent :

- Photographie non argentique
- Stockage et affichage d'informations optiques (informatique)<sup>13</sup>
- Traceurs biologiques<sup>14,15</sup>
- Reprographie de documents
- Optique non linéaire
- Polymères greffés semi-conducteurs<sup>16,17</sup>
- Gadgets, jouets, bijoux, encre d'imprimerie, tissus, etc....

## **2. Le processus photochromique**

Les systèmes photochromiques peuvent être classés en différents groupes :

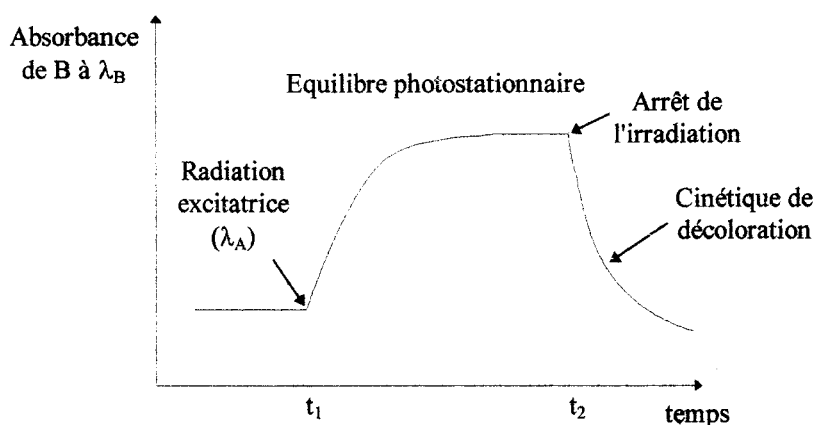
- Les systèmes photoréversibles : la décoloration est photochimique
- Les systèmes thermoréversibles : la décoloration est thermique
- Les systèmes photo et thermoréversibles
- Les systèmes inverses : la longueur d'onde d'absorption maximale de l'espèce formée est plus faible que celle de l'espèce initiale
- Les systèmes multiphotochromiques : plus de deux formes subissent des interconversions de nature photochimique ou thermique.

Différents processus chimiques peuvent intervenir suivant la classe de composés photochromiques<sup>2</sup>. En effet, l'interconversion entre deux systèmes peut être due à :

- Une isomérisation cis-trans
- Une photooxydation
- Une réaction péricyclique
- Une rupture de liaison

Le photochromisme fait intervenir plusieurs réactions : la photocoloration et la décoloration qui sont à la base du phénomène, et une troisième réaction qui regroupe un ensemble de réactions secondaires conduisant à une modification de la structure avec perte des propriétés photochromiques. C'est ce dernier type de réaction (dégradation) qui limite le plus souvent les applications industrielles.

Dans le cas des spironaphthoxazines et des [3H]-chromènes, la réaction photochromique passe par une rupture de liaison chimique, conduisant à des espèces qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures. L'analyse du phénomène en suivant l'absorbance en fonction du temps, au maximum d'absorption de la forme colorée, peut être représentée sur le schéma 2.

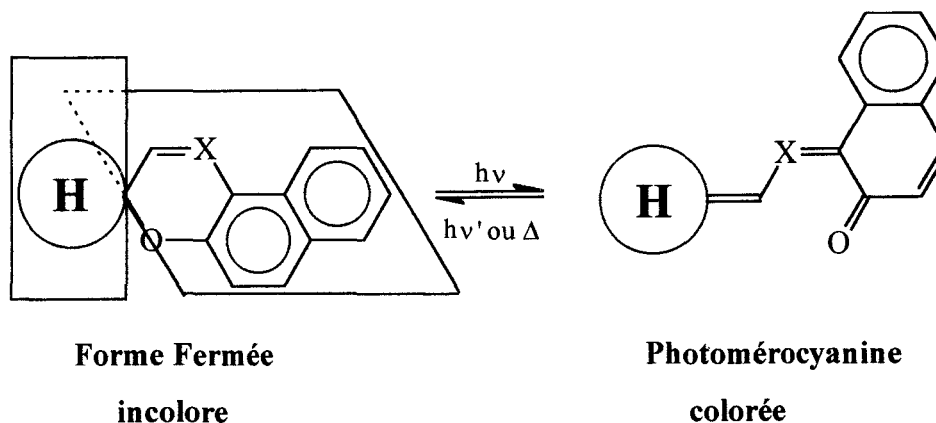


**Schéma 2 :** Représentation du processus photochromique

### 2.1. La photocoloration

La photocoloration est caractérisée par la colorabilité, qui traduit la capacité d'un composé à se colorer sous l'action de la lumière.

Dans les formes fermées, les parties indoline et naphthoxazine (dans le cas des spirooxazines) ou les parties phényle et naphthopyrane (dans le cas des chromènes) n'interagissent que très faiblement vu la quasi-orthogonalité des systèmes d'électrons. L'absorption d'un photon dans l'UV (200-380 nm) conduit à la formation d'états excités singulet et/ou triplet puis à une rupture hétéro- ou homolytique de la liaison C-O pour conduire à des formes ouvertes colorées, les **Photomérocyanines**, qui absorbent dans le visible. Ces molécules ont une structure électronique qui peut être représentée par une contribution de type quinonique ou polyénique non chargée (solvatochromie positive observée dans le cas des spirooxazines<sup>18</sup> et des chromènes<sup>19</sup>, c'est-à-dire déplacement du  $\lambda_{max}$  vers le rouge).



Spirooxazine : X = N

Chromène : X = CH

## 2.2. La photodécoloration

Cette seconde réaction s'effectue principalement par voie thermique. Elle peut cependant se faire photochimiquement, la ou les formes ouvertes peuvent redonner la forme fermée quand elles sont irradiées à leur longueur d'onde d'absorption maximale.

La réaction de décoloration correspond à la refermeture de la liaison C-O (1,6-électrocyclisation). Elle est caractérisée pour une molécule donnée par la constante cinétique de décoloration thermique  $k_{\Delta}$ . La détermination de cette constante permet de comparer les vitesses de décoloration des différentes photomérocyanines en fonction de leur structure.

## 2.3. Longueur d'onde d'absorption de la photomérocyanine ( $\lambda_{\max}$ )

L'une des principales préoccupations dans la mise au point de composés photochromiques est de pouvoir obtenir une couleur adaptée aux applications envisagées. Il est possible d'aboutir à la couleur recherchée en intervenant sur la structure des formes fermées, (plus ou moins substituées). Ainsi, on peut atteindre des longueurs d'ondes pour les photomérocyanines comprises entre 450 et 700 nm. Le mélange de différentes molécules photochromiques permet aussi d'obtenir les couleurs désirées et en particulier des teintes neutres<sup>12</sup>.

## 2.4. La photodégradation

Tous les composés photochromiques organiques se dégradent plus ou moins rapidement. Cette réaction secondaire entraîne la formation de sous produits qui peuvent modifier le spectre d'absorption ainsi que la constante cinétique de décoloration. Elle peut également

conduire à une perte totale des propriétés photochromiques. Il va de soi que cela représente de gros inconvénients pour les applications industrielles, en particulier pour les matériaux à transmission optique variable.

Il faut que le processus photochromique puisse endurer un grand nombre de cycles coloration-décoloration. Une molécule photochromique doit par conséquent pouvoir engendrer une forte colorabilité et une décoloration rapide, et surtout résister le mieux possible à la dégradation. Malheureusement, une forte colorabilité entraîne le plus souvent une forte dégradation.

### **3. Objectifs**

La spectroscopie RMN n'est pas l'outil le plus couramment utilisé pour étudier les structures des photomérocyanines, essentiellement à cause du temps de vie faible de ces structures. Quelques études sur les spirooxazines ont été publiées, mais elles n'ont donné qu'une attribution partielle des protons d'un des isomères de la photomérocyanine issue de l'irradiation de la 1,3,3-triméthyl-spiro-naphthoxazine. Concernant les chromènes, la littérature ne fait mention d'aucune étude RMN des formes colorées.

Notre Laboratoire est équipé d'un spectromètre de RMN fonctionnant à 300 MHz. Nous l'avons couplé à un laser qui permet d'irradier un échantillon directement à l'intérieur d'une sonde RMN spécialement modifiée. Ceci nous a permis d'entreprendre l'étude RMN de la structure des différents isomères de la photomérocyanine provenant de l'irradiation de molécules photochromiques appartenant aux deux familles : les spirooxazines et les chromènes.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons étudié deux molécules de la famille des spirooxazines (1,3,3-triméthyl-spiro-naphthoxazine et le dérivé chloré en position 5). Dans un premier temps, nous avons suivi, par RMN, les cinétiques de décoloration à différentes températures afin d'en déduire, en particulier, leurs temps de demi-vie. Ensuite, diverses expériences RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été mises au point et utilisées afin de déterminer les structures géométriques et spatiales des isomères des photomérocyanines formées.

Notre méthodologie de travail ayant été mise au point, nous avons entrepris de la même façon l'étude de molécules appartenant à une famille de composés photochromiques moins étudiés à ce jour : les chromènes, avec le 3,3-diphényl-naphthopyrane et son homologue fluoré,

le 4,4'-difluoro-3,3-diphényl-naphthopyrane. L'originalité de l'étude de ce dernier composé réside dans le fait qu'il possède deux atomes de fluor, facilement observables en RMN. Tous les résultats obtenus sont reportés dans le deuxième chapitre.

Ayant mis en évidence l'intérêt de l'atome de  $^{19}\text{F}$  comme sonde moléculaire pour le suivi cinétique de la décoloration et l'étude structurale des différents isomères des photomérocyanines, nous l'avons utilisé dans le troisième chapitre, pour étudier plusieurs chromènes fluorées et vérifier, avec cette technique, l'homogénéité du comportement photochromique de cette famille.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré aux traitements des cinétiques complexes de décoloration des photomérocyanines issues de l'irradiation des chromènes par la méthode Monte-Carlo et à la discussion de ce mécanisme réactionnel.

## 4. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> "Photochromism", Ed. G.H. Brown, J. Wiley and Sons Inc., New-York, 1971.
- <sup>2</sup> "Photochromism : Molecules and Systems", Ed. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, chap.8, 10, 23 et 24.
- <sup>3</sup> M. Fritsche. *Comp. Rend.*, 1867, **69**, 1035.
- <sup>4</sup> E. Ter Meer. *Ann. Chem.*, 1876, **181**, 1.
- <sup>5</sup> W. Marckwald. *Z. Phys. Chem.*, 1899, **30**, 140.
- <sup>6</sup> E. Fischer, Y. Hirschberg. *J. Chem. Soc.*, 1952, 5422.
- <sup>7</sup> a. M. Hirano, A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira. *Chem. Lett.*, 1991, 1873-1876.  
b. E. Pottier, M. Sergent, R. Phan Tan Luu, R. Guglielmetti. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1992, **101 (8)**, 719-739.  
c. P. Tardieu, R. Dubest, J. Aubard, A. Kellman, F. Tfibel, A. Samat, R. Guglielmetti. *Helv. Chim. Acta*, 1992, **75**, 1185-1195.  
d. J.L. Pozzo, A. Samat, R. Guglielmetti, D. De Keukeleire. *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 2*, 1993, 1327-1332.  
e. C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, R. Dubest, F. Garnier. *Helv. Chim. Acta*, 1995, **78**, 1887-1893.  
f. P. Laréginie, V. Lokshin, A. Samat, R. Guglielmetti, G. Pèpe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1995, 107-111.
- <sup>8</sup> N.Y.C Chu. *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 300-305.
- <sup>9</sup> R.E. Fox. *Final Report on Contract AF41, A.D.440226*. 1961.



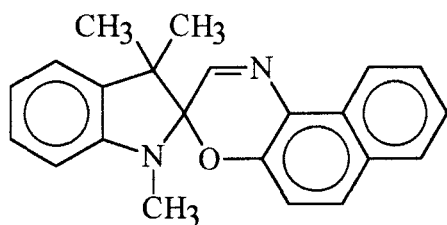
- 
- <sup>10</sup> R.S. Becker and J. Michl. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5931-5933.
- <sup>11</sup> A. Padwa, A. Au, G.A. Lee, W. Owens. *J. Org. Chem.*, 1975, **40** (8), 1142-1149.
- <sup>12</sup> J. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. Van Gemert. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68** (7), 1395-1398.
- <sup>13</sup> J. Fang Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **92** (1-2), 91-97.
- <sup>14</sup> M. Inouye, K. Kim, T. Kitao. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 778.
- <sup>15</sup> I. Willner, S. Rubin. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 367-385.
- <sup>16</sup> H. Sakai, A. Ueno, J. Anzai, T. Osa. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1986, **59**, 1953.
- <sup>17</sup> H. Dürr, A. Thome, C. Kranz, H. Kilburg, S. Bossmann, B. Braun, K.P. Janzen, E. Blasius. *J. Phys. Org. Chem.*, 1992, **5**, 689-698.
- <sup>18</sup> a. A. Kellman, F. Tfibel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1989, **49**, 63-73.  
b. E. Pottier, R. Dubest, R. Guglielmetti, P. Tardieu, A. Kellmann, F. Tfibel, P. Levoir, J. Aubard. *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 303-315.  
c. A. Kellman, F. Tfibel, E. Pottier, A. Samat, R. Guglielmetti, M. Rajzmann. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1993, **76**, 77.
- <sup>19</sup> J. L. Pozzo. *Thèse de Doctorat*, Université de la Méditerranée, Faculté des Sciences de Marseille-Luminy, 1994.

# CHAPITRE I

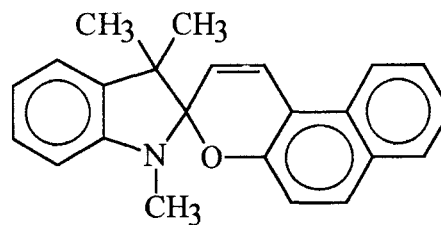
## **ETUDE DES SPIROOXAZINES**

## 1. Introduction

Les spironaphthoxazines (SO) ont subi un regain d'intérêt depuis que Chu a mis en évidence leur meilleure tenue aux UV<sup>1</sup> par rapport à leurs homologues pyranes.



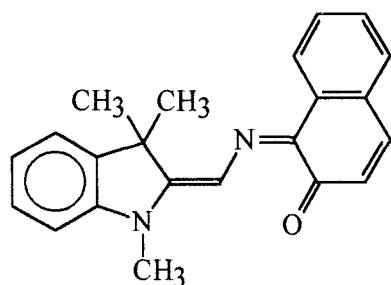
Spironaphthoxazines (SO)



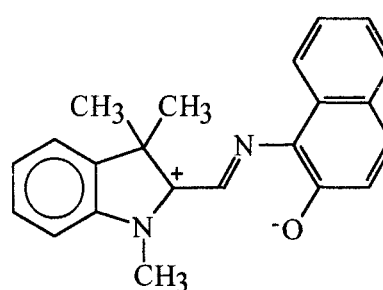
Spironaphthopyranes (SP)

La photocoloration provient de la rupture hétéro ou homolytique de la liaison entre le carbone spirannique et l'oxygène des états excités (singulet ou triplet, selon la structure) formés par absorption d'un photon par la forme fermée. Une conjugaison électronique s'établit entre les deux moitiés de la molécule devenant plane et conduit à la **Photomérocyanine PM** (stéréoisomères de configuration transoïde), qui absorbe dans le visible. Suivant la température, le solvant et la nature des substituants, la structure de **PM** est à envisager sous le double aspect, électronique et géométrique.

La distribution électronique est souvent représentée par une répartition délocalisée des électrons  $\pi$  avec un excès de charge négative sur l'oxygène phénolique et un excès de charge positive sur le groupe porté par le carbone spiro ou sur l'hétéroatome. Elle peut également être de type quinoïdal (Schéma 1).



Distribution électronique  
de type quinoïdal



Distribution électronique  
de type zwitterionique

**Schéma 1** : Structures limites de résonance des photomérocyanines

La contribution de l'une ou l'autre des formes mésomères peut être importante. Dans ce cas, le type de distribution électronique (zwitterionique ou quinoïdale) de l'état fondamental de la forme ouverte peut être déterminé à partir de la solvatochromie observée. Les spironaphthoxazines (que l'on appellera spirooxazines par la suite) ont une solvatochromie positive (vers le rouge), d'où une représentation de la structure électronique selon le type quinoïdal.

Pour les applications industrielles, la connaissance des différents processus photochimiques nécessite la détermination de la structure et les caractéristiques physiques de toutes les espèces mises en jeu, à savoir, forme fermée, formes ouvertes, intermédiaire(s), éventuels produits de dégradation ( $\lambda_{\max}$ , colorabilité, vitesse de décoloration, résistance à la dégradation...). Pour cela, de nombreuses études ont été réalisées.

La majorité d'entre elles ont utilisé la spectroscopie à excitation laser pulsé avec détection :

- soit des spectres d'absorption, d'émission ou de résonance Raman avec une résolution de l'ordre de la microseconde<sup>2</sup> et de la nanoseconde<sup>3,4,5,6</sup>,
- soit des spectres d'absorption, de résonance Raman ou CARS (Coherent Anti-Stokes Scattering light) résolus à la picoseconde<sup>7,8,9</sup> et à la femtoseconde<sup>10</sup>.

Les résultats obtenus suggèrent que la réaction photochromique (rupture de la liaison C-O) se fait majoritairement par un processus hétérolytique qui transformerait la forme fermée en forme ouverte en moins de dix picosecondes et passerait par un intermédiaire, qui se réarrangerait sous une forme zwitterionique désignée par X (Schéma 2).

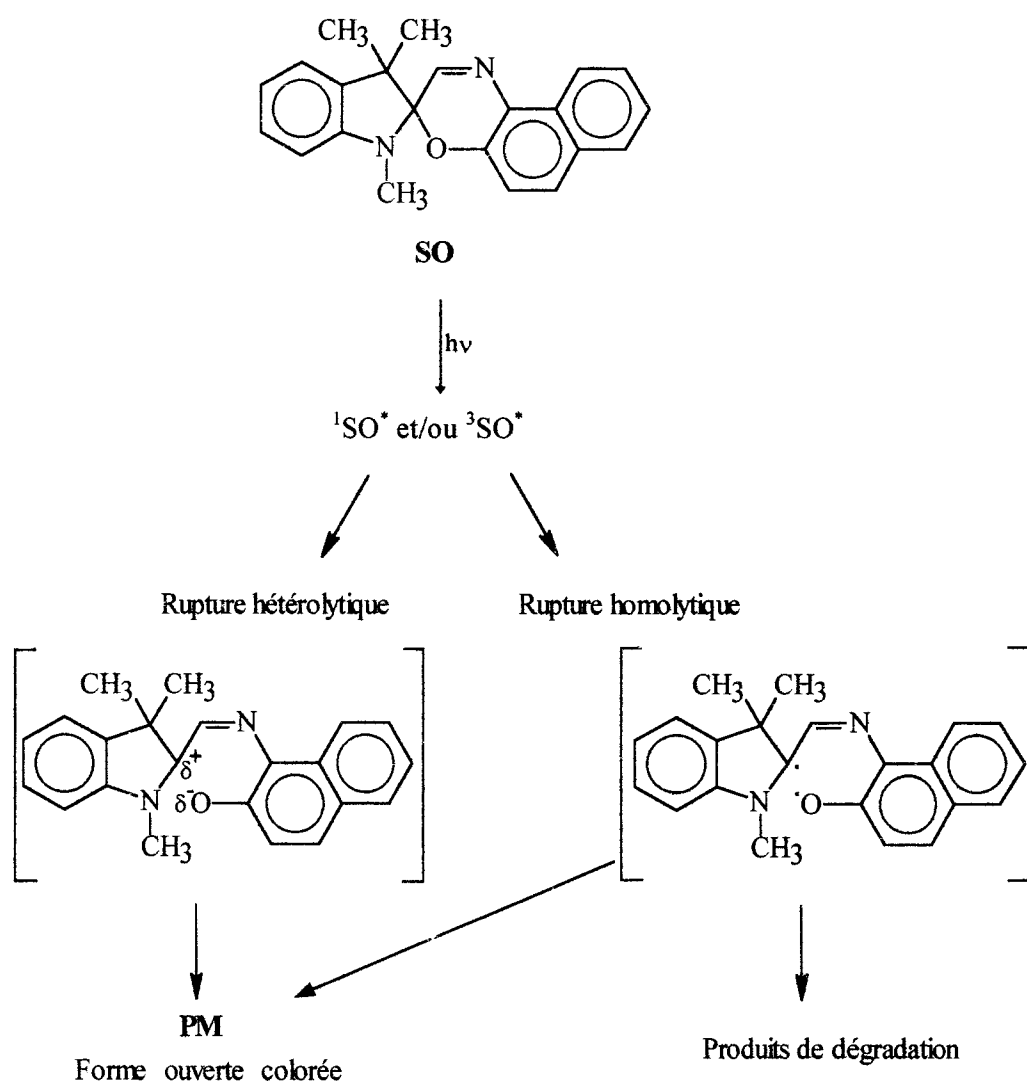
Cependant, la littérature fait mention de nombreuses contradictions concernant la structure de X. Scaiano<sup>5a</sup> a montré qu'il ne s'agissait ni d'un état excité ni d'un biradical, car il n'y a pas de réaction avec O<sub>2</sub>. Ce n'est pas non plus l'un des isomères transoïdes de la photomérocyanine puisque sa longueur d'onde d'absorption maximale est très différente, et sa structure est donc moins conjuguée. Enfin, il ne s'agirait pas d'une forme zwitterionique, car sa durée de vie est longue (4  $\mu$ s à T<sub>amb</sub>) et sa formation facile. De plus, cet intermédiaire n'est pas détecté dans un solvant polaire protique<sup>5b</sup>. Ce qui tendrait à prouver qu'aucun zwitterion n'est formé. Selon Scaiano, il s'agirait d'un complexe de transfert de charge.

Des études d'Aramaki et Atkinson réfutent la présence de X et soutiennent que la photomérocyanine est directement issue de l'état excité de la forme fermée<sup>7</sup>.

Tout récemment, une étude de Malatesta<sup>11</sup> montre un piégeage d'une forme zwitterionique par le cyanure de triméthylsilane dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 40 °C, et suggère que le processus photochromique

se passe de la manière suivante : absorption d'un photon par la forme fermée, passage par une espèce transitoire de très courte durée de vie puis par une espèce zwitterionique et, enfin formation de photomérocyanines quinoïdales (**PM**).

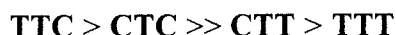
Par RPE, une première étude sur un cristal de spiropyrane<sup>12</sup> a proposé l'existence d'un biradical après une rupture homolytique de la liaison C-O. Cette hypothèse a été confirmée par une saturation en nitroxyde de solutions benzéniques de spirooxazines ou de spiropyranes qui a conduit à un double piégeage des biradicaux. Cependant, il semblerait que ces espèces ne participent pas au processus photochromique, mais plutôt aux processus de dégradation<sup>13</sup>.



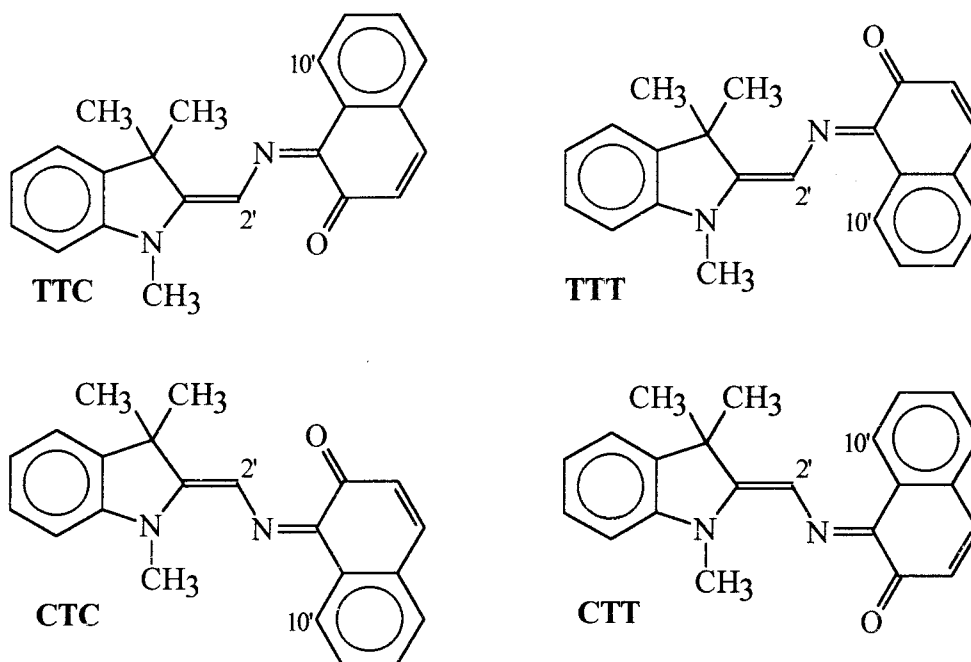
**Schéma 2:** Processus de coloration des SO

Les photomérocyanines peuvent exister sous la forme de huit stéréoisomères<sup>14,15,16</sup> : quatre dits cisoïdes et quatre dits transoïdes (par rapport à la liaison C<sub>2</sub>-N).

Les quatre isomères cisoïdes sont improbables compte tenu de leur encombrement stérique. Pour les quatre transoïdes, (Schéma 3), des calculs semi-empiriques<sup>17,18</sup> (PPP Orbital Molecular Calculations) tendent à prouver que l'ordre de stabilité serait le suivant :



avec les stéréoisomères **TTC** et **CTC** nettement plus stables que **CTT** et **TTT** pour lesquels il existe une contrainte stérique importante entre les protons H<sub>2'</sub> et H<sub>10'</sub>.



**Schéma 3** : Structures transoïdes de la photomérocyanine

Des études structurales en utilisant la cristallographie aux rayons X ont donné la structure tridimensionnelle des formes fermées des spirooxazines<sup>19</sup>. Pour les formes ouvertes, la bibliographie fait mention d'études sur une photomérocyanine permanente<sup>20</sup>, qui mettent en évidence une conformation **TTC** et une distribution électronique quinoïdale.

La spectroscopie RMN a également été utilisée. Malatesta a donné une attribution complète en <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des formes fermées<sup>21</sup>. En ce qui concerne les photomérocyanines, quelques études à basse température ont permis d'obtenir le déplacement chimique de certains protons de la forme

majoritaire<sup>17,22,23</sup> (les groupes méthyles de la partie indole, le proton éthylénique H<sub>2</sub> et deux des protons naphthaléniques H<sub>5</sub> et H<sub>10</sub>).

Ce peu d'informations obtenues nous a conduit à reprendre les études RMN en utilisant un montage particulier, afin d'attribuer tous les signaux RMN des photomérocyanines et d'en déterminer la configuration spatiale. Nous avons travaillé avec deux molécules de la famille des spirooxazines (Schéma 4) : le composé de base (1,3,3-triméthyl-spiro[naphthoxazine : SO<sub>1</sub>]) et une molécule substituée en position 5 par un atome de chlore (SO<sub>2</sub>).

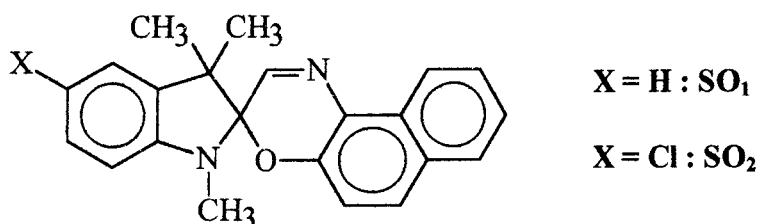


Schéma 4 : Spirooxazines étudiées

## 2. Montage expérimental

Pour cette étude, nous avons utilisé un montage couplant un spectromètre RMN à un laser. Le dispositif expérimental est constitué d'un spectromètre RMN (Bruker AC300P) fonctionnant à 300 MHz, géré par un ordinateur Aspect 3000. Cet ordinateur pilote également la source de lumière, un laser pulsé YAG (Quantel, YG 581-10,  $\lambda = 266, 355$  ou  $532$  nm) (Schéma 5).

Le faisceau laser ( $\lambda = 355$  nm) est dirigé par un miroir dichroïque à l'intérieur de la sonde RMN (DUAL <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C de 5 mm, spécialement modifiée). Un prisme en suprasil fixé à l'intérieur de la sonde permet de dévier le faisceau lumineux horizontalement et d'irradier l'échantillon au niveau des bobines de détection (Schéma 6).

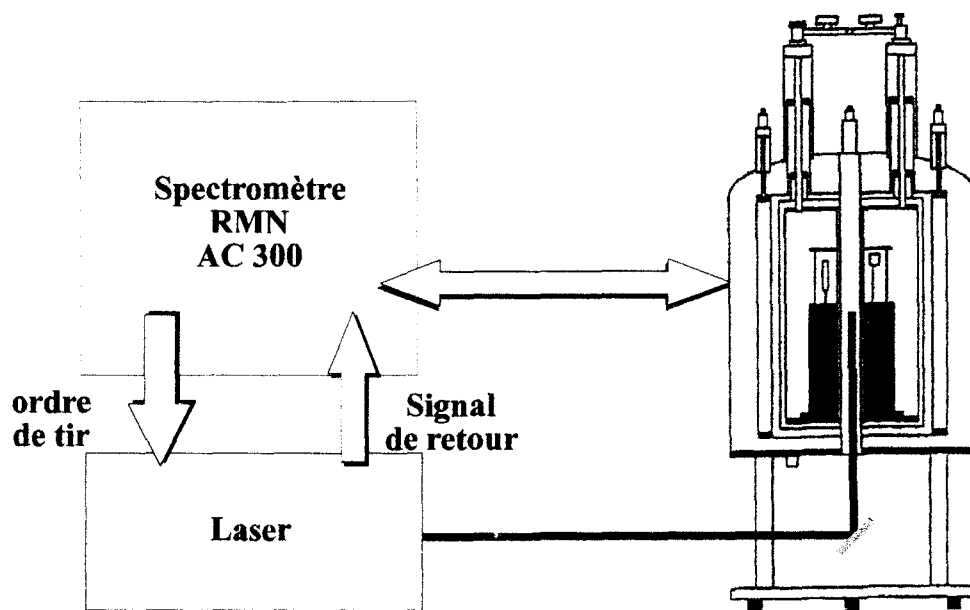


Schéma 5 : Montage expérimental

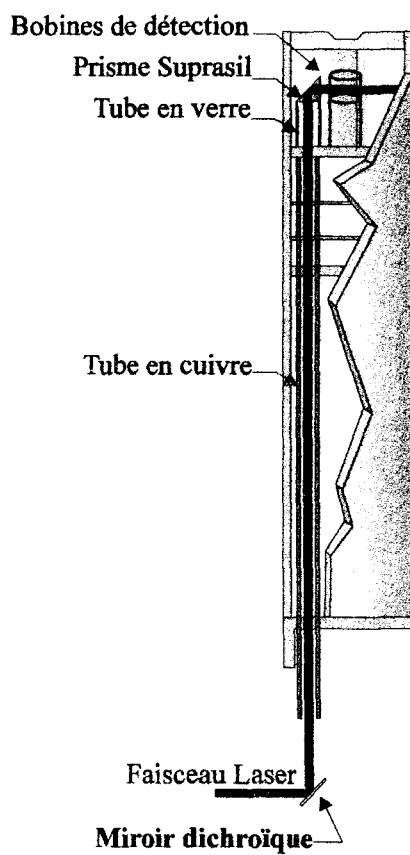
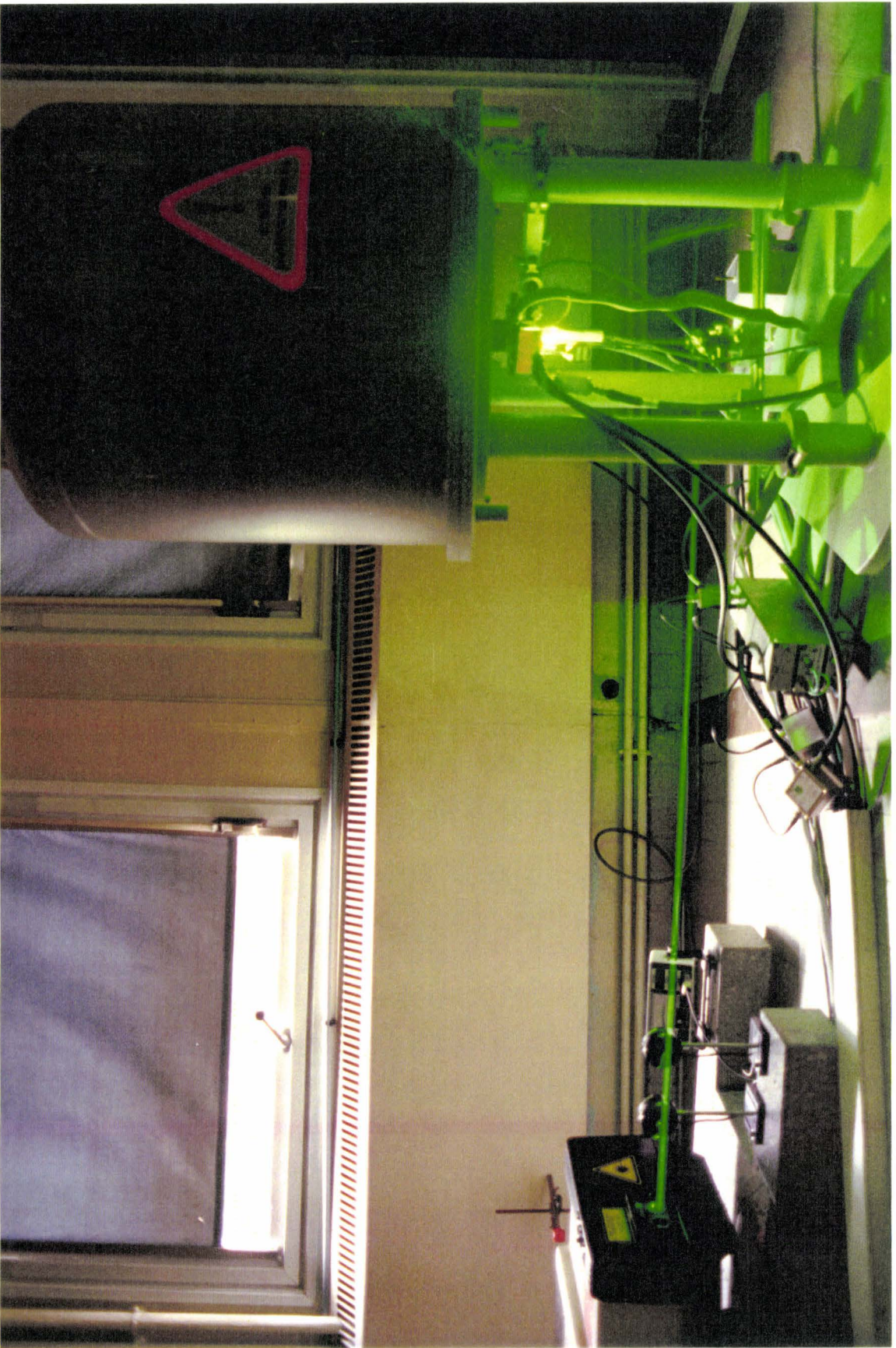


Schéma 6 : Sonde DUAL  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  modifiée





### 3. Structure RMN des formes fermées des spirooxazines

Avant de passer à l'étude des formes ouvertes, il convient de connaître parfaitement les structures de  $SO_1$  et  $SO_2$  en protons et carbones dans l'acétonitrile deutérié, solvant utilisé lors des manipulations sous irradiation (voir paragraphe 4.2, page 20). Pour cela, les expériences RMN classiques ont été réalisées en une (spectres  $^1H$  et  $^{13}C$ ) et deux dimensions (Corrélation  $^1H$ - $^1H$ ,  $^1H$ - $^{13}C$ , J-Résolu, Noesy).

Le spectre  $^1H$  de  $SO_1$  est représenté sur la figure 1. L'ensemble des résultats pour les deux spirooxazines est reporté dans les tables 1 et 2.

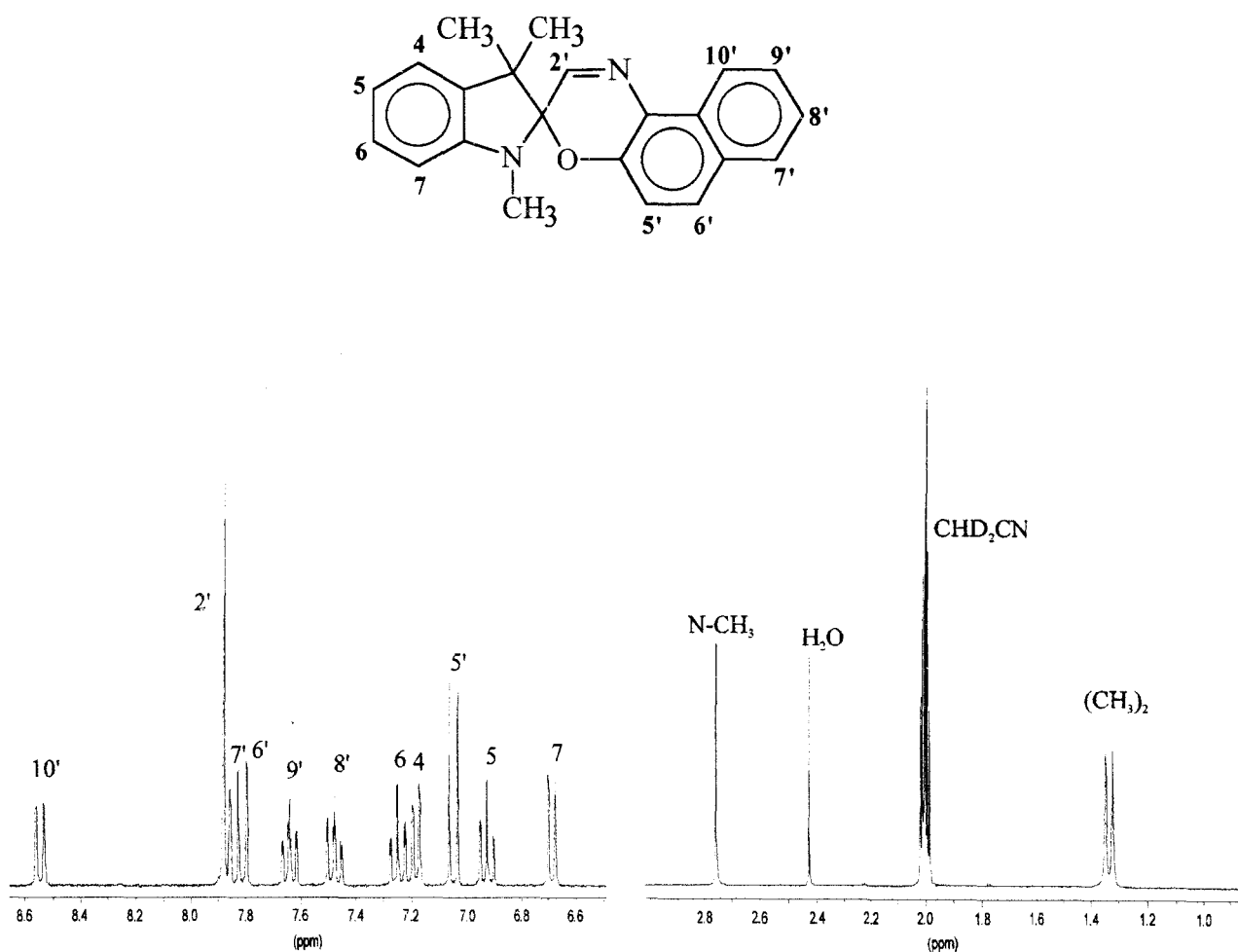


Figure 1 : Spectre  $^1H$  de  $SO_1$  dans  $CD_3CN$

$\delta$ / ppm	$^{13}\text{C}$		$^{13}\text{C}$	
	$^1\text{H}$		$^1\text{H}$	
	$\text{SO}_1$		$\text{SO}_2$	
C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33 (s)	19.1	1.32 (s)	19.5
	1.34 (s)	24.0	1.36 (s)	24.2
N-CH <sub>3</sub>	2.77 (s)	28.9	2.77 (s)	28.9
4	7.18 (Dd)	121.1	7.18 (D)	122.2
5	6.93 (DDd)	119.4	-	-
6	7.25 (DDd)	127.5	7.24 (Dd)	127.7
7	6.69 (Dd)	106.9	6.67 (D)	108.6
2'	7.87 (s)	150.9	7.86 (s)	151.0
5'	7.05 (D)	116.2	7.07 (D)	116.7
6'	7.81 (D)	129.7	7.83 (D)	130.5
7'	7.87 (Dd)	127.4	7.87 (Dd)	128.0
8'	7.48 (DDd)	123.8	7.47 (DDd)	124.5
9'	7.65 (DDd)	126.8	7.64 (DDd)	127.4
10'	8.56 (Dd)	120.7	8.58 (Dd)	121.3

**Table 1 :** Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en ppm de  $\text{SO}_1$  et  $\text{SO}_2$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

$^3J_{\text{H-H}} / \text{Hz}$			$^4J_{\text{H-H}} / \text{Hz}$		
	$\text{SO}_1$	$\text{SO}_2$		$\text{SO}_1$	$\text{SO}_2$
H <sub>4</sub> ,H <sub>5</sub>	7.4	-	H <sub>4</sub> ,H <sub>6</sub>	1.1	2.1
H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	7.4	-	H <sub>5</sub> ,H <sub>7</sub>	0.9	-
H <sub>6</sub> ,H <sub>7</sub>	7.7	8.3	H <sub>7</sub> ,H <sub>9'</sub>	1.3	1.2
H <sub>5'</sub> ,H <sub>6'</sub>	9.0	8.8	H <sub>8'</sub> ,H <sub>10'</sub>	1.1	1.2
H <sub>7</sub> ,H <sub>8'</sub>	8.1	8.1			
H <sub>8'</sub> ,H <sub>9'</sub>	7.0	6.9			
H <sub>9'</sub> ,H <sub>10'</sub>	8.3	8.2			

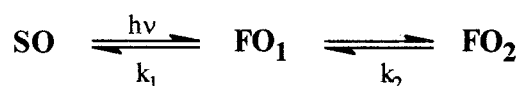
**Table 2:** Constantes de couplage  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  en Hz de  $\text{SO}_1$  et  $\text{SO}_2$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

## 4. Etude de la cinétique de décoloration

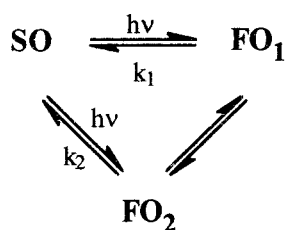
### 4.1. Introduction

L'étude de la cinétique de décoloration des SO fait l'objet de nombreux travaux. La détermination de la constante cinétique de décoloration,  $k_{\Delta}$  est primordiale, par exemple pour les applications optiques. En effet, il est important que les verres photochromiques se décolorent rapidement une fois l'exposition solaire stoppée.

La bibliographie rapporte les résultats d'études effectuées dans différents solvants et à différentes températures essentiellement par photolyse éclair. La constante cinétique de décoloration est dépendante de la température et de la polarité du milieu<sup>24,25,26</sup>. Les solvants utilisés apportent une contribution importante quant à l'évolution des spectres d'absorption des formes ouvertes et notamment l'observation d'une seule (solvants polaires) ou deux cinétiques de décoloration thermique (solvants apolaires). La photomérocyanine pourrait alors exister sous la forme de deux stéréoisomères FO<sub>1</sub> et FO<sub>2</sub>. Deux mécanismes ont été proposés<sup>24</sup>. Dans le mécanisme séquentiel, le stéréoisomère FO<sub>1</sub> est précurseur de FO<sub>2</sub> (forme la plus stable),



à la différence du mécanisme compétitif :



Dans les deux cas, les cinétiques de décoloration thermique sont du premier ordre et de rapidité ( $k_1$  et  $k_2$ ) différentes. Jusqu'à présent, aucune confirmation de l'un ou l'autre des mécanismes n'a été donnée.

### 4.2. Démarche suivie

Pour pouvoir étudier la structure des formes ouvertes (la durée de demi-vie de PM à température ambiante est de quelques secondes), et compte tenu du temps d'acquisition d'un spectre RMN (de l'ordre de la minute pour une expérience 1D, de l'heure pour une expérience 2D), il est nécessaire d'augmenter la durée de vie de ces molécules. Par conséquent, nous avons cherché

à déterminer la valeur de  $k_{\Delta}$  la plus faible possible en étudiant les cinétiques de décoloration à basse température.

De plus, les études RMN requièrent une quantité suffisante de produit en solution. Pour obtenir un spectre correct de la photomérocyanine, il en faut donc une concentration suffisante, d'où une conversion assez forte pour minimiser les signaux du produit de départ. Il semble logique que plus la quantité de lumière envoyée est importante, plus la conversion est élevée. Néanmoins, lorsque le temps d'irradiation devient trop important, des phénomènes de dégradation apparaissent. La détermination des conditions optimales d'expérience a constitué notre première démarche.

Nos études ont été réalisées dans un solvant polaire aprotique (acétonitrile- $d_3$ ). Ce solvant a été choisi, car il répondait le mieux à nos exigences (pas de réaction du substrat avec le solvant, signal résiduel du solvant en dehors des massifs des produits étudiés et point de congélation assez bas).

D'autres solvants généralement utilisés en RMN ont été testés, mais ils ont entraîné des effets en inadéquation avec nos *desiderata*. Le chloroforme  $CDCl_3$  a entraîné des problèmes de dégradation, de même que le méthanol  $CD_3OD$ . Quant au benzène  $C_6D_6$ , le signal résiduel placé à 7.24 ppm masquait une partie des signaux des protons aromatiques, de plus son point de congélation (277K) rend impossible les expériences à basse température.

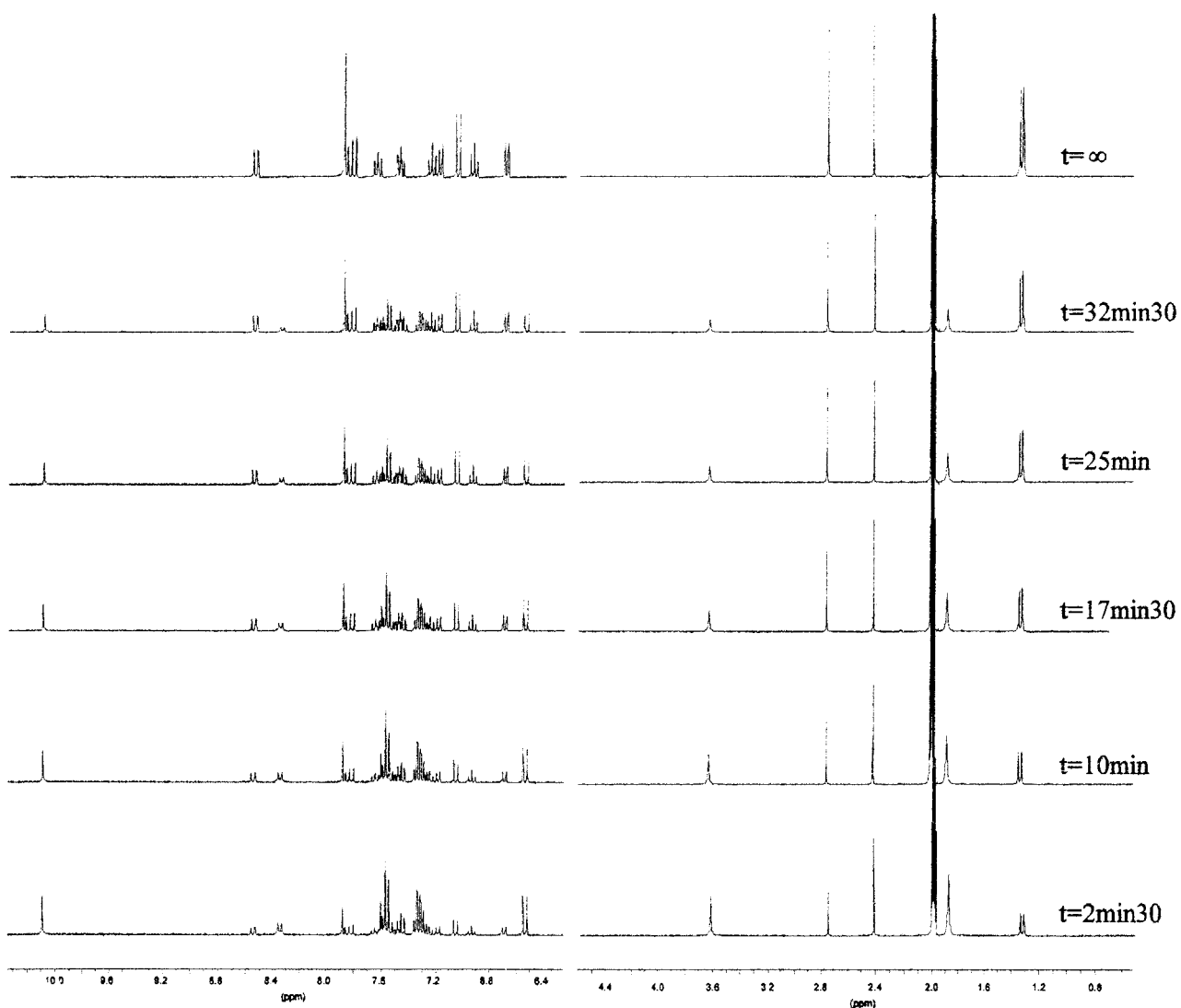
Une séquence de RMN (Trigger) a été établie pour permettre d'envoyer un nombre d'éclairs laser préalablement défini en mode pseudo continu (pour former la photomérocyanine) puis de procéder à l'acquisition des spectres. (Toutes les séquences RMN mises au point figurent dans la partie expérimentale).

Dans un premier temps, nous avons observé l'évolution des spectres  $^1H$  des spirooxazines en solution après un certain nombre de tirs laser (de 1 à 15000 tirs) et à différentes températures (de 293K à 228K). 228K est la température minimale à laquelle les expériences peuvent être réalisées, (Point de congélation de l'acétonitrile- $d_3$  pur = 228K, la présence du soluté dans le solvant diminue cette valeur). Une conversion maximale  $SO \rightarrow PM$  (# 90 %) et une dégradation minimale sont obtenues après l'envoi de 10000 tirs laser à cette température.

Les spirooxazines ( $10^{-2}$  M) ont été irradiées à 355 nm et, dans ces conditions, la solution, incolore au départ, vire au bleu. Les spectres  $^1H$  ont été enregistrés à intervalles de temps réguliers (toutes les deux minutes trente). Sur la figure 2 (page suivante), sont représentés quelques-uns des spectres  $^1H$  enregistrés après l'irradiation de  $SO_1$ . Sur le premier spectre après irradiation, on observe la diminution de l'intensité des signaux appartenant à la forme fermée et l'apparition de

nouveaux massifs. L'intensité des ces nouveaux signaux va décroître au cours du temps au profit de ceux de la forme fermée. Ils appartiennent donc bien à une ou plusieurs formes ouvertes (**PM**), et leur disparition met en évidence le phénomène de décoloration.

Le spectre à  $t = \infty$  correspond à celui de **FF** seule (décoloration complète).



**Figure 2** : Spectres <sup>1</sup>H enregistrés à intervalles de temps réguliers de **PM**<sub>1</sub> après irradiation à 355 nm à 228K



### 4.3. Résultats

Cette expérience a été réalisée à plusieurs basses températures ( $T = 258, 251, 243, 236$  et  $228\text{K}$ ). Ce qui a permis de déterminer la valeur des constantes cinétiques de décoloration ainsi que celle de différentes fonctions thermodynamiques. Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

Sur chacun des spectres  $^1\text{H}$ , trois signaux de la forme ouverte (**PM**) et trois signaux de la forme fermée (**SO**) ont été intégrés deux à deux (un apparu et un de la forme fermée). Les signaux intégrés sont des signaux situés en dehors des massifs, c'est-à-dire :

- N-CH<sub>3</sub> de **PM**<sub>1</sub> et N-CH<sub>3</sub> de **SO**<sub>1</sub> (3.63 et 2.77 ppm)
- un proton aromatique de **PM**<sub>1</sub> et H<sub>7</sub> de **SO**<sub>1</sub> (6.53 et 6.69 ppm)
- un autre proton aromatique de **PM**<sub>1</sub> et H<sub>10'</sub> de **SO**<sub>1</sub> (8.36 et 8.56 ppm)

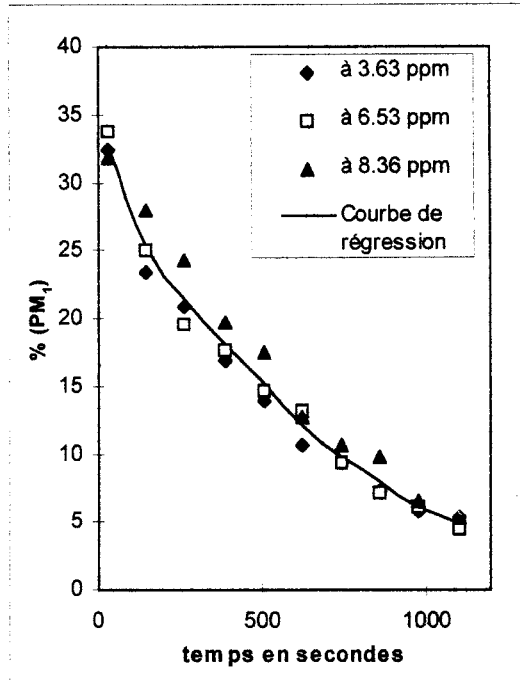
Les méthyles portés par le même carbone ne sont pas intégrés car le signal est situé dans le pied de celui de l'acétonitrile. Chaque intégration est rapportée à 100 %. L'intégration de **PM**<sub>2</sub> (photomérocyanine issue de **SO**<sub>2</sub>) a été réalisée sur les mêmes signaux.

Ainsi, pour chaque température, les courbes % (**PM**) = f (temps) ont pu être tracées. Un exemple de décoloration des photomérocyanines **PM**<sub>1</sub> et **PM**<sub>2</sub> (provenant respectivement de l'irradiation de **SO**<sub>1</sub> et **SO**<sub>2</sub>) à la température de 243 K est représenté sur les graphiques 1 et 2. L'allure des courbes semble mono-exponentielle et le passage aux logarithmes (graphiques 3 et 4) permet d'obtenir des droites d'équation :

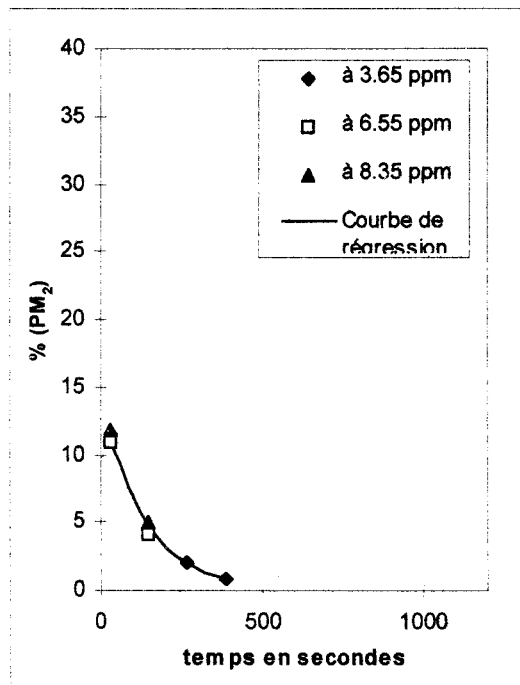
$$\text{Ln} (\% \text{ PM}) = - k_{\Delta} t + A.$$

Les pentes de ces droites nous donnent les valeurs des constantes cinétiques de décoloration pour chaque température. A partir de ces valeurs, le temps de demi-vie est déduit selon la formule :

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{Ln} (2)}{k_{\Delta}}$$

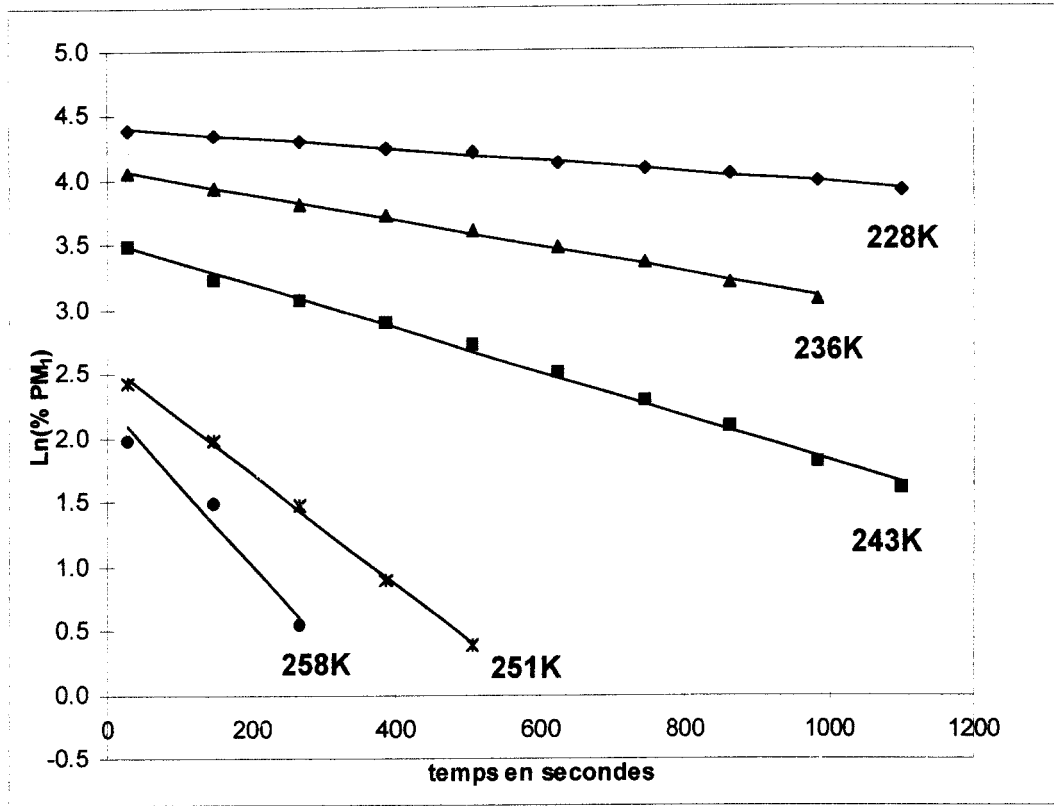


**Graphique 1 : Décroissance des signaux de  $PM_1$  à 243K.**

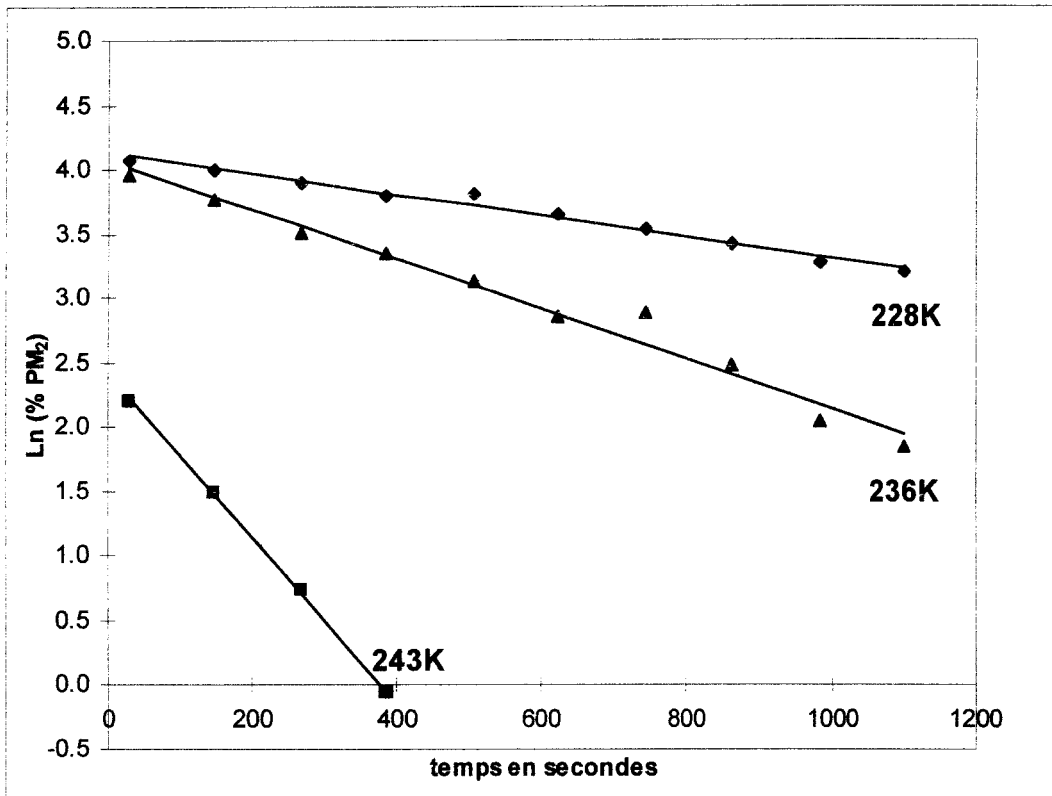


**Graphique 2 : Décroissance des signaux de  $PM_2$  à 243K**





Graphique 3 : Décroissance logarithmique de  $PM_1$  à différentes températures



Graphique 4 : Décroissance logarithmique des signaux de  $PM_2$  à différentes températures

L'ensemble des valeurs de  $k_{\Delta}$  obtenues permet de calculer l'énergie d'activation grâce à l'équation d'Arrhénius :

$$\text{Log } k_{\Delta} = -\frac{E_a}{2.3 RT} + \text{Log } B$$

De même, l'enthalpie d'activation peut être déterminée :  $\Delta H^{\#} = E_a - RT$ .

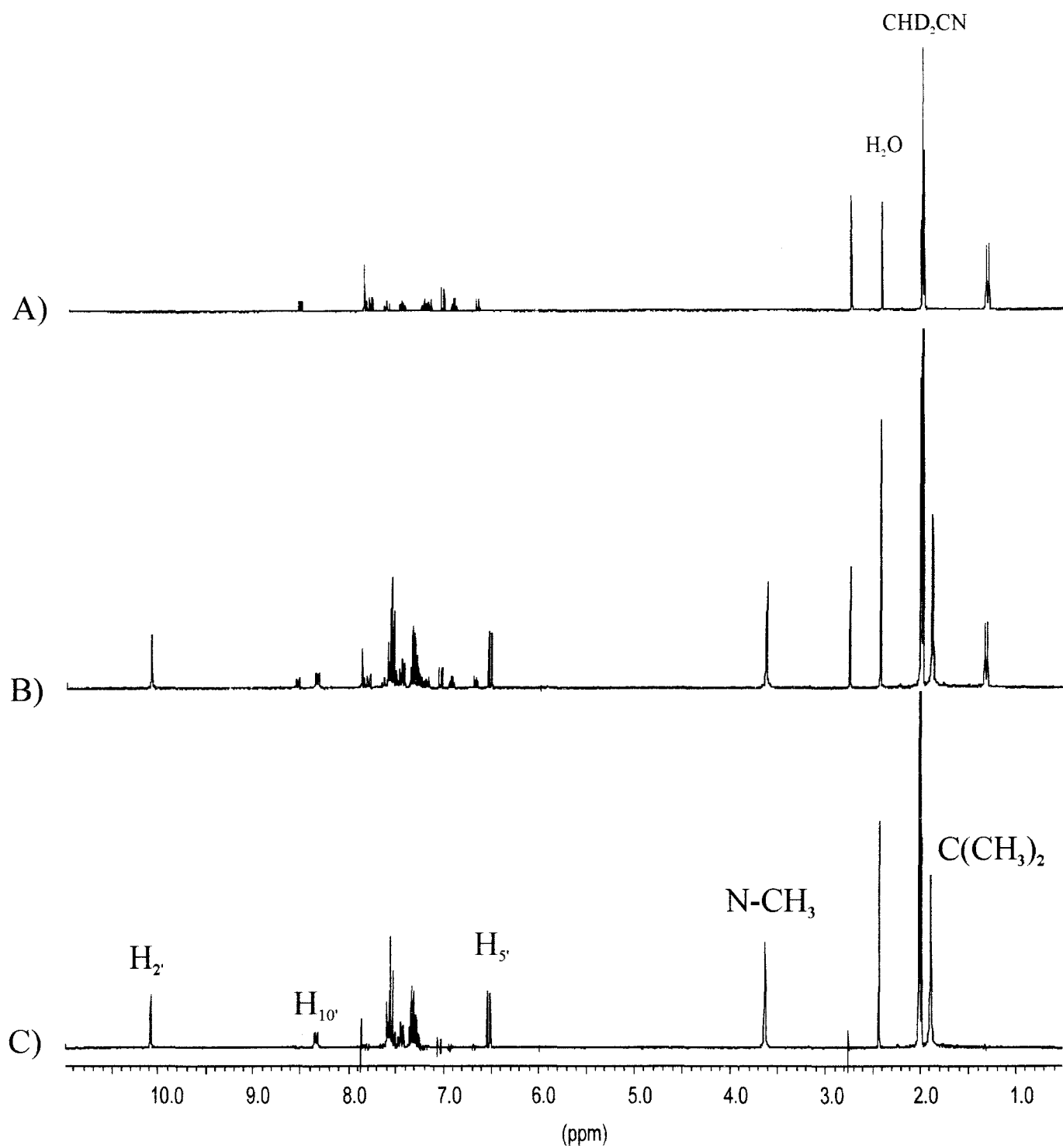
Toutes les valeurs obtenues ( $k_{\Delta}$ ,  $\Delta H^{\#}$ ,  $\tau_{1/2}$ ) sont regroupées dans la table 3.

Nos études ayant été réalisées dans un solvant polaire aprotique (Acétonitrile- $d_3$ ), on ne doit donc s'attendre qu'à une seule cinétique de décoloration (cf. introduction page 20). C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas des deux spirooxazines étudiées. De plus, la comparaison des courbes de  $PM_1$  et  $PM_2$  ainsi que les valeurs de  $k_{\Delta}$  pour les différentes températures mettent en évidence une plus grande stabilité de la photomérocyanine non substituée ( $PM_1$ ). Cette observation rejoint les résultats publiés<sup>24</sup> concernant l'influence de la substitution sur la cinétique de décoloration : un groupement électroattracteur en position 5 (-Cl dans  $PM_2$ ) provoque une accélération de la décoloration thermique. Ceci explique également la faible conversion de  $SO_2$  en  $PM_2$  (trois fois moins que celle de  $SO_1$  en  $PM_1$ ).

Concernant les valeurs des fonctions thermodynamiques, Chu a reporté une valeur pour l'énergie d'activation,  $E_a$ , de  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la photomérocyanine non substituée en solution dans l'éthanol<sup>1</sup> (valeur obtenue par absorption UV). La valeur déduite de nos expériences dans l'acétonitrile se trouve dans le même ordre de grandeur, ( $53$  et  $68 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivement pour  $PM_1$  et  $PM_2$ ), ce qui tend à prouver la validité de notre approche expérimentale.

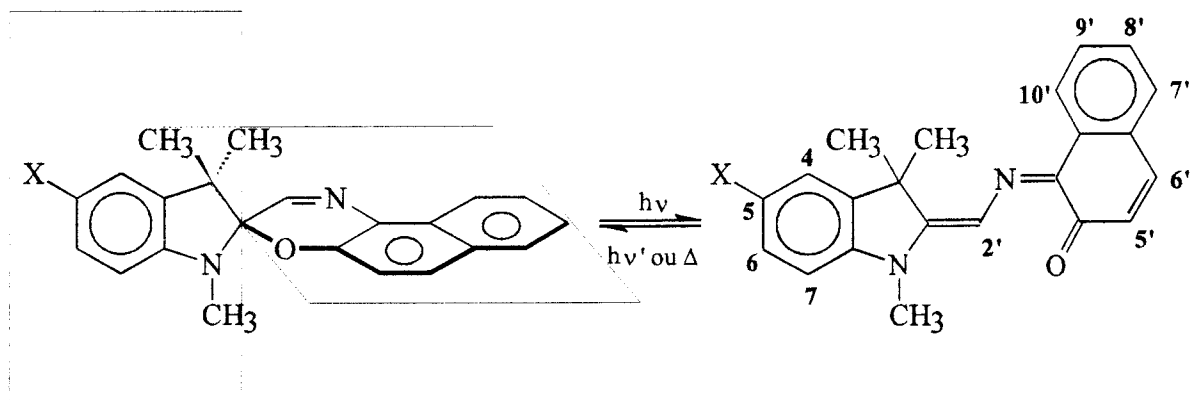
T / K	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$		$\Delta H^{\#} / \text{kJ mol}^{-1}$		$\tau_{1/2} / \text{min}$	
	$PM_1$	$PM_2$	$PM_1$	$PM_2$	$PM_1$	$PM_2$
228	$4.46 \cdot 10^{-4}$	$8.13 \cdot 10^{-4}$	51.01	63.44	27	14
236	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	50.94	63.38	11	6
243	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$6.91 \cdot 10^{-3}$	50.88	63.32	7	2
251	$4.36 \cdot 10^{-3}$	-	50.81	-	6	-
258	$1.47 \cdot 10^{-2}$	-	50.75	-	1	-

**Table 3** : Constantes cinétiques et fonctions thermodynamiques de  $PM_1$  et  $PM_2$



**Figure 3 :** Spectres  $^1\text{H}$  de la spirooxazine  $\text{SO}_1$  avant (A), sous irradiation (B) et différence de ces deux spectres (C).

## 5. Etudes RMN des Photomérocyanines



### 5.1. Etude de la spirooxazine SO<sub>1</sub>

#### 5.1.1. RMN <sup>1</sup>H

##### 5.1.1.1. Spectre 1D

Le spectre <sup>1</sup>H de la photomérocyanine est représenté sur la figure 3. La conversion n'étant pas de 100%, il reste des signaux appartenant à la forme fermée. Certains des nouveaux signaux sont facilement identifiables. Dans la zone des aliphatiques, les singulets à 1.89 et 3.6 ppm sont attribués aux protons de C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et N-CH<sub>3</sub> respectivement. On remarque que les deux méthyles portés par le même carbone sont équivalents dans la forme ouverte alors qu'ils ne l'étaient pas dans la forme fermée. Ceci n'a rien d'étonnant puisque les parties indoline et naphthoxazine dans la forme fermée sont situées dans des plans perpendiculaires alors que la forme ouverte est quasiment plane.

Dans la partie aromatique, on trouve les deux doublets à 6.53 (H<sub>5'</sub>) et 8.36 (H<sub>10'</sub>) ppm, ainsi que le singlet du proton oléfinique à 10.09 ppm (H<sub>2'</sub>), en accord avec l'attribution déjà publiée dans la littérature<sup>22,23</sup>. Il faut donc attribuer les signaux situés dans le massif situé entre 7.3 et 7.6 ppm. La superposition des signaux de huit protons aromatiques de la forme ouverte et de quatre de la forme fermée rend l'attribution particulièrement délicate. Afin d'identifier les différents multiplets de ce massif, il s'est révélé indispensable de passer à des techniques RMN à deux dimensions.

### 5.1.1.2. Spectres 2D

La réalisation de spectres en deux dimensions nécessite une *concentration suffisante et quasi stationnaire* de photomérocyanine. Pour qu'elle soit suffisante, il faut une conversion maximale, soit un nombre d'éclairs laser assez important avant de procéder à l'acquisition des FID.

La conversion  $SO_1 \rightarrow PM_1$  n'étant pas de 100% et la concentration initiale en spirooxazine étant relativement faible, pour obtenir une carte exploitable, il est donc nécessaire de faire un grand nombre d'accumulations. Le temps d'expérience atteint environ 4 ou 5 heures pour un Cosy ou un J-Résolu, et près de 10 heures pour une corrélation  $^1H-^{13}C$ .

Or, nous avons vu lors de l'étude cinétique que le temps de demi-vie maximum pouvant être atteint n'était que de 30 minutes. Pour résoudre ce problème, les séquences RMN ont été modifiées de façon à intégrer des tirs laser au cours de l'expérience. Ainsi, avant chaque FID, le laser envoie le nombre de tirs laser souhaité pour maintenir la concentration de PM à un niveau quasi stationnaire.

L'établissement des paramètres utilisés dans une expérience en deux dimensions ne pose pas de problème particulier dans le cas d'expériences "classiques". Dans le cas des composés photochromiques sous irradiation, il apparaît des contraintes liées à la décoloration et à la dégradation. C'est pourquoi, il a fallu déterminer les valeurs adéquates pour trois paramètres en particulier. Ces paramètres sont les suivants :

- ⇒ NS, qui correspond au nombre d'accumulations pour une FID (c'est avant l'acquisition des FID que sont envoyés les tirs laser). Il doit être assez grand pour un bon rapport signal / bruit dans la dimension *F2*, mais pas trop pour éviter que le temps entre l'envoi des séries de tirs laser soit trop important, ce qui favoriserait la décoloration.
- ⇒ NE, qui correspond au nombre de FID, doit être élevé pour obtenir une bonne résolution dans la dimension *F1*. Ce nombre est égal au nombre de séries de tirs laser qui vont être envoyées. Il va de soi que plus NE sera grand, plus la quantité de lumière envoyée sera élevée, ce qui risque d'engendrer de la dégradation.
- ⇒ Le nombre total de tirs laser à envoyer avant (pour convertir) et pendant (pour maintenir la concentration stationnaire) doit être judicieusement choisi pour éviter, une nouvelle fois, une trop importante formation de produits de dégradation.

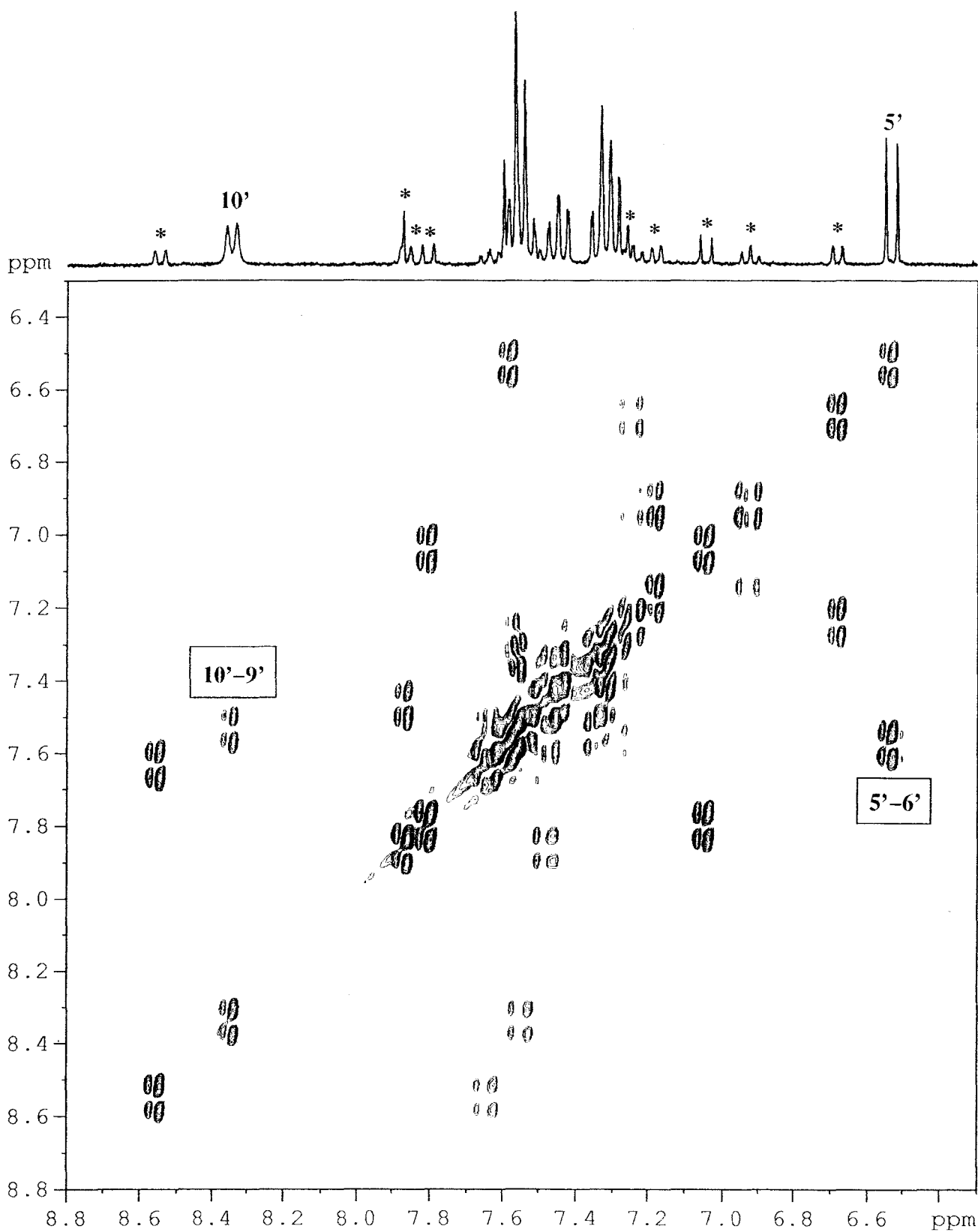


Figure 4 : Carte Cosy-DQF de  $SO_1$  sous irradiation. (\* : signaux de FF)

### 5.1.1.2.1. Corrélation $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

Les expériences pour pouvoir mettre en évidence les corrélations scalaires sont le plus souvent des Cosy 45 ou 90°.

La première expérience réalisée a été un Cosy 90°. Cela nous a permis de corréler :

- les protons  $\text{H}_{10}$  et  $\text{H}_9$  (8.36-7.54 ppm)
- les protons  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_6$  (6.53-7.58 ppm).

Malheureusement, comme cela a été vu sur le spectre  $^1\text{H}$ , le reste des protons aromatiques se situent dans un intervalle de 0.4 ppm. Les taches de corrélation qui résultent des couplages de ces protons se trouvent très près des pics de la diagonale, d'où la difficulté d'obtenir des informations précises.

L'expérience du Cosy 45° n'apporte pas plus d'informations. C'est pourquoi nous avons utilisé la séquence du Cosy Double Quantum Filter, qui présente l'avantage de diminuer l'intensité des pics de la diagonale. (Figure 4)

On y retrouve les corrélations déjà identifiées grâce au Cosy 90°. A partir de  $\text{H}_9$ , il est possible de distinguer  $\text{H}_8$  et  $\text{H}_7$ , mais leurs déplacements chimiques exacts sont difficiles à établir avec précision, étant donné qu'ils sont tous deux situés dans des massifs assez denses. Aucune information n'est, à ce stade, disponible sur la famille des protons indoliniques.

Afin de caractériser sans ambiguïté les protons  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_7$  et ceux de la partie indolinique, nous avons réalisé un J-Résolu, en complément de l'expérience Cosy-DQF.

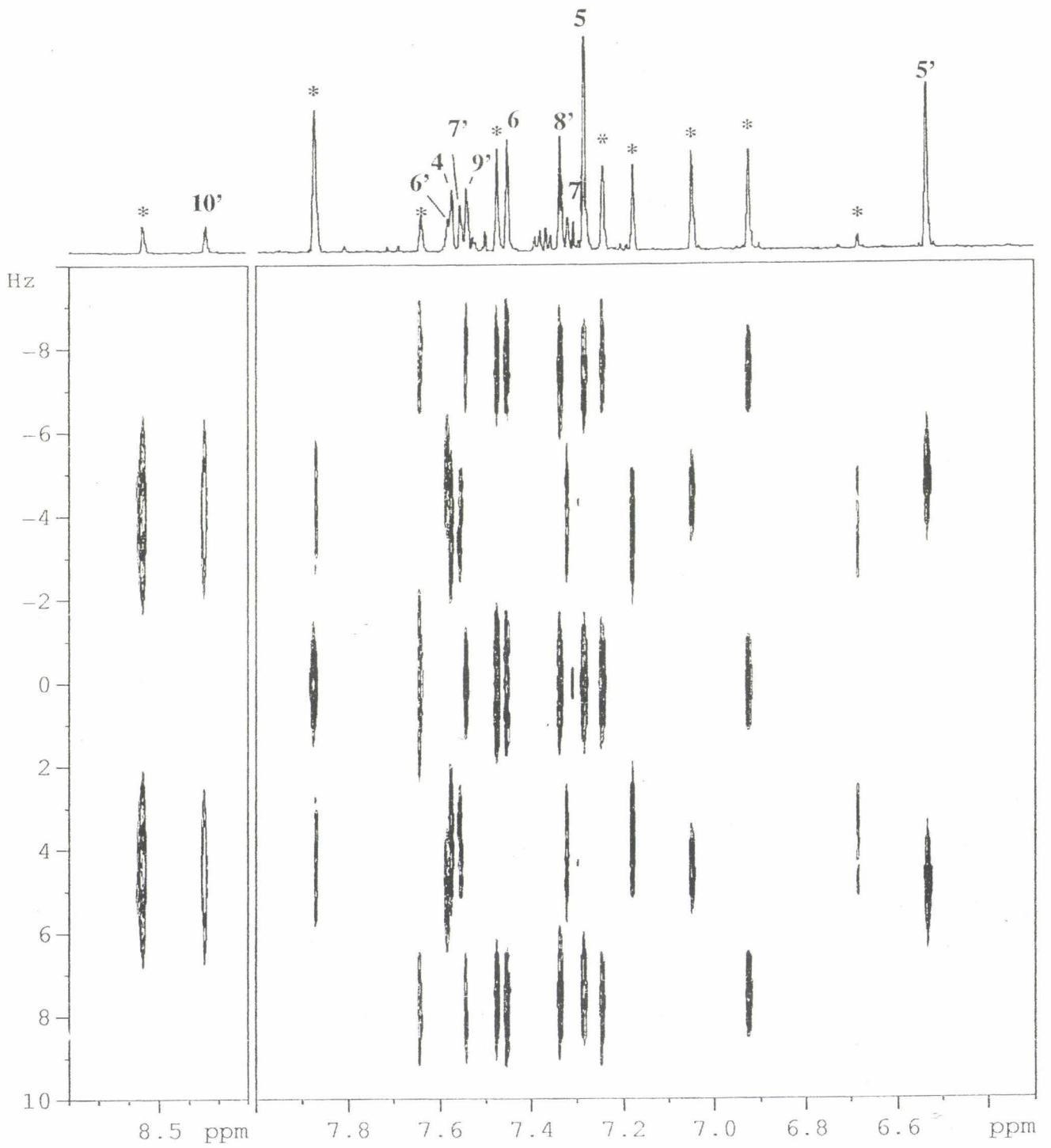


Figure 5 : Carte J-Résolu de  $SO_1$  sous irradiation. (\* : Signaux de FF)



### 5.1.1.2.2. J-Résolu

Une carte J-Résolu donne deux types d'information. Dans la dimension F2, on obtient le déplacement chimique exact de chaque proton. La dimension F1 permet, quant à elle, de déterminer la multiplicité des différents signaux et d'en mesurer les constantes de couplage. (Figure 5)

La corrélation  $H_5$  -  $H_6$  est confirmée par la mesure de la constante de couplage ( $^3J = 9.6$  Hz). Concernant l'autre partie du naphthyle, le proton  $H_{10'}$  est un Dd, avec des constantes  $^3J_{10'-9'} = 8.6$  Hz et  $^4J_{10'-8'} = 1.3$  Hz. Le proton  $H_{9'}$  est quant à lui un DDd, dont l'une des constantes confirme le couplage en ortho avec  $H_{10'}$  et les deux autres, un deuxième couplage en ortho ( $^3J_{9'-8'} = 6.9$  Hz) et un troisième en méta ( $^4J_{9'-7'} = 2.4$  Hz). Le Cosy-DQF a permis de situer le proton  $H_8$  entre 7.3 et 7.4 ppm. Sur la carte J-résolu, on distingue dans cette zone trois signaux appartenant à trois protons de la photomérocyanine : un Dd à 7.32 ppm et deux DDd à 7.28 et 7.34 ppm. La mesure des constantes de couplage et la comparaison avec les valeurs préalablement citées permet d'attribuer le signal à 7.34 ppm au proton  $H_8$ .

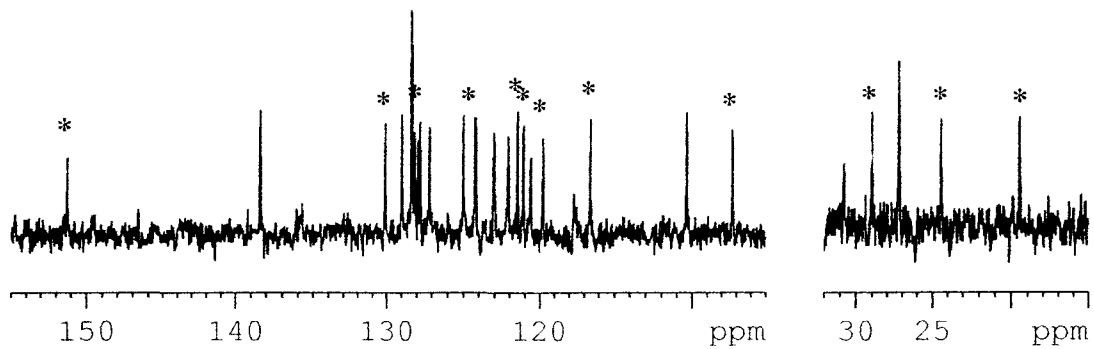
Le proton  $H_7$  se trouve entre 7.5 et 7.6 ppm. Quatre protons de  $PM_1$  sont visibles dans cette partie à 7.54 (DDd), 7.55 (Dd), 7.57 (Dd) et 7.58 (D) ppm. Ce dernier signal a déjà été attribué au proton  $H_6$  par les corrélations scalaires. Le proton  $H_7$  est un Dd, la mesure des constantes de couplage des signaux à 7.55 et 7.57 ppm, permet d'attribuer le signal à 7.55 au proton  $H_7$ .

Il reste alors à identifier la famille des protons indoliniques. Sur la carte, il reste deux Dd à 7.32 et 7.57 ppm ( $H_4$ -  $H_7$ ) et deux DDd à 7.28 et 7.45 ppm ( $H_5$ - $H_6$ ). En reportant ces valeurs de déplacement chimiques sur la carte du Cosy-DQF, il est possible de coupler ensemble :

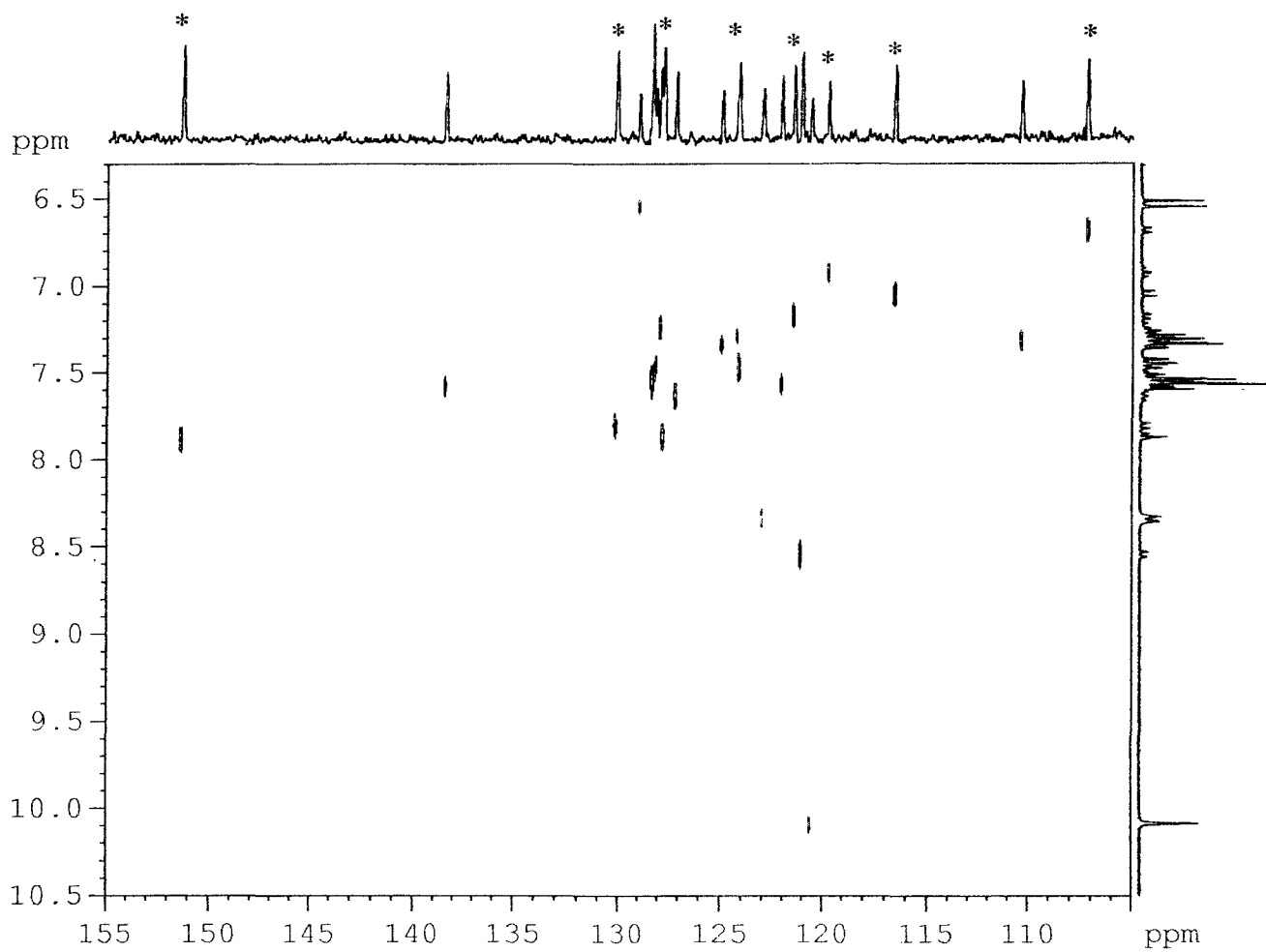
- les protons à 7.57 et 7.28 ppm
- les protons à 7.45 et 7.32 ppm
- les protons à 7.28 et 7.45 ppm

A ce stade, il est impossible de différencier  $H_4$  de  $H_7$ . Nous avons alors émis l'hypothèse que  $H_7$  serait plus blindé que  $H_4$ , puisqu'il est situé à proximité d'un atome d'azote. Les déplacements chimiques de  $H_5$  et  $H_6$  sont alors déduits.

Ainsi, l'attribution des protons de  $PM_1$  est complète. L'étude des effets NOE, effectuée au paragraphe 5.2 (page 36), permettra de vérifier les hypothèses et de confirmer les attributions.



**Figure 6 :** DEPT 135° de  $SO_1$  sous irradiation. (\* : Signaux de FF)



**Figure 7 :** Corrélation  $^1H$ - $^{13}C$  de  $SO_1$  sous irradiation. (\* : Signaux de FF)

## 5.1.2. RMN $^{13}\text{C}$

### 5.1.2.1. Spectre 1D : DEPT 135

L'étude des carbones en une dimension passe le plus souvent par la réalisation d'un Powgate qui donne les déplacements chimiques de tous les carbones (I, II, III et IV). Cette expérience a été réalisée. Elle a nécessité un grand nombre d'accumulations et un délai de relaxation élevé (pour mettre en évidence les carbones quaternaires). Malgré cela, le bruit de fond important a rendu difficile la distinction des signaux des carbones quaternaires. Nous avons donc choisi de nous intéresser uniquement aux carbones porteurs de protons, d'où la réalisation d'une DEPT 135° qui présente l'avantage d'une meilleure sensibilité.

On obtient ainsi 13 signaux, dont 2 dans la zone aliphatique, correspondant aux trois méthyles, N-CH<sub>3</sub> et C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 11 aromatiques (Figure 6). Comme dans le cas du spectre proton, les deux méthyles portés par le carbone en position 2 sont équivalents dans la forme ouverte. Pour attribuer les signaux des carbones aromatiques, une corrélation  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  a été réalisée.

### 5.1.2.2. Spectre 2D : Corrélation $^1\text{H}-^{13}\text{C}$

Les déplacements chimiques de tous les protons étant connus, il suffit de corréler chacun d'eux sur la carte pour ainsi obtenir les déplacements chimiques des carbones (Figure 7).

L'ensemble des déplacements chimiques des protons et carbones ainsi que les valeurs des constantes de couplage  $^1\text{H}-^1\text{H}$  sont regroupés dans la table 4.

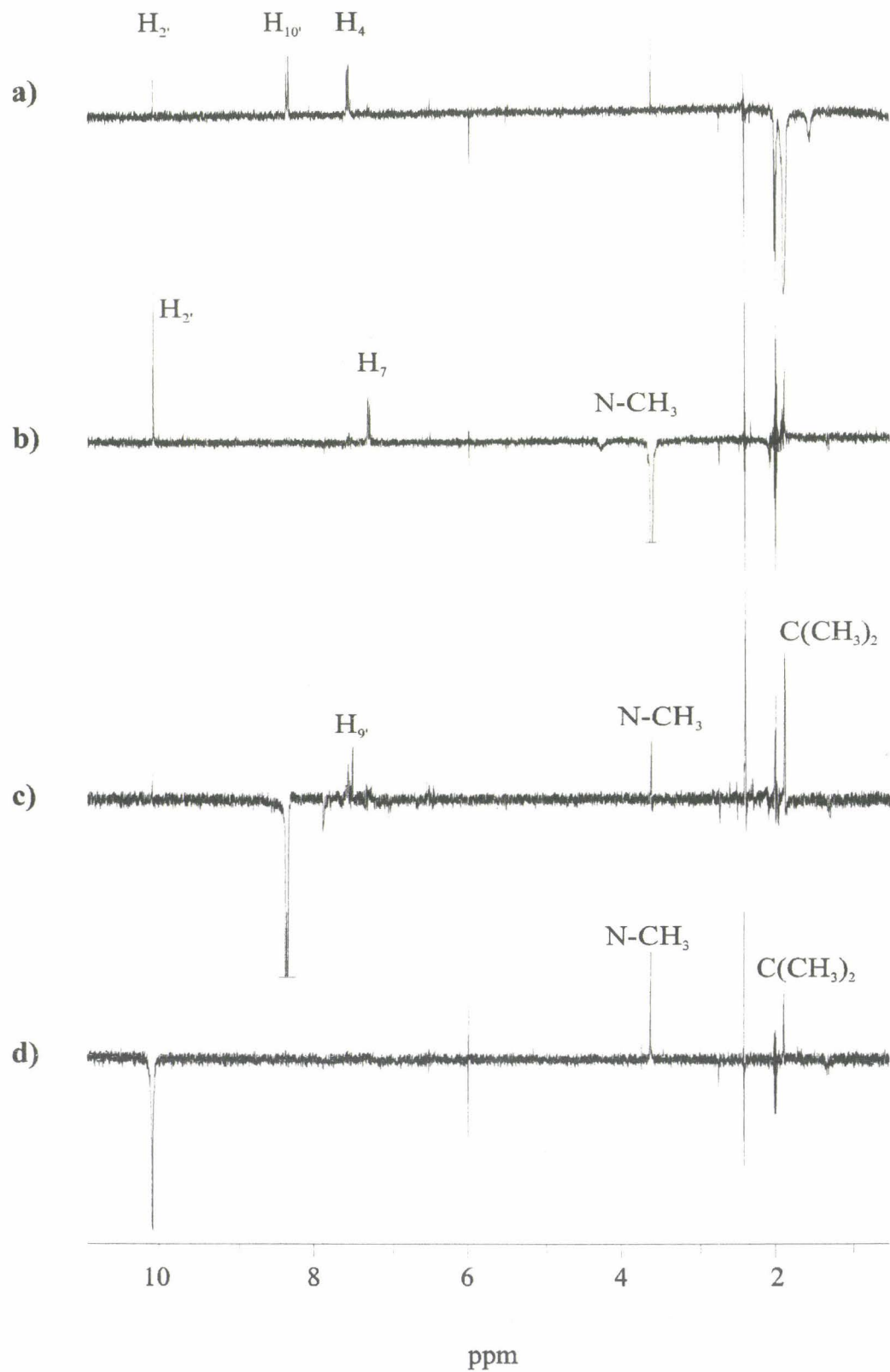
	$\delta$ / ppm		J / Hz	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^3\text{J}$	
C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.89 (s)	26.8	H <sub>4</sub> ,H <sub>5</sub>	7.8
N-CH <sub>3</sub>	3.63 (s)	30.3	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	7.1
4	7.57 (Dd)	121.7	H <sub>6</sub> ,H <sub>7</sub>	8.1
5	7.28 (DDd)	123.8	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	9.6
6	7.45 (DDd)	127.7	H <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub>	7.6
7	7.32 (Dd)	109.9	H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	6.9
2'	10.09 (s)	120.2	H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.6
5'	6.53 (D)	128.5		
6'	7.58 (D)	138.0	$^4\text{J}$	
7'	7.55 (Dd)	127.9	H <sub>4</sub> ,H <sub>6</sub>	1.5
8'	7.34 (DDd)	124.6	H <sub>5</sub> ,H <sub>7</sub>	1.1
9'	7.54 (DDd)	127.9	H <sub>7</sub> ,H <sub>9</sub>	2.4
10'	8.36 (Dd)	122.6	H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.3

**Table 4 :** Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et constantes de couplage de  $\text{PM}_1$

## 5.2. Détermination de la structure géométrique de la photomérocyanine

Nous avons obtenu les déplacements chimiques de tous les protons et les carbones (sauf les quaternaires) de la photomérocyanine  $\text{PM}_1$ . Il reste à connaître la structure spatiale de la forme ouverte. La littérature<sup>17,18</sup> ne fait mention que de l'existence en solution de deux isomères transoïdes (TTC et CTC, avec toutefois la TTC nettement majoritaire) de la photomérocyanine, alors qu'en théorie, deux de plus sont possibles (TTT et CTT). Lors des études cinétiques, nous n'avons observé qu'une seule et même décroissance des signaux. Ce qui laisse supposer que, dans nos conditions de travail, un isomère unique est formé.

Pour connaître sa structure géométrique, l'étude des effets NOE (Nuclear Overhauser Effect) a été entreprise (en 1D). Cette étude permet de mettre en évidence les corrélations dipolaires, c'est-à-dire les interactions dues à la proximité de deux noyaux dans l'espace. Nous avons ici observé les effets NOE entre les protons. Pour cela, on sature (ou on "irradie") un signal, qui devient nul, et on



**Figure 8 :** Différences de spectres NOE obtenues lors de la saturation de  
**(a)**  $C(CH_3)_2$ , **(b)**  $N-CH_3$ , **(c)**  $H_{10'}$  et **(d)**  $H_2$ .

observe le reste du spectre  $^1\text{H}$ . Les signaux des protons qui ne sont pas situés à proximité spatiale du noyau saturé gardent la même intensité tandis que ceux donnant lieu à une interaction dipôle - dipôle ont une absorption exaltée. Si l'on soustrait le spectre de départ, c'est-à-dire celui sans aucune saturation, du spectre obtenu lors de la saturation, on obtient ce que l'on appelle une "différence de spectres NOE". Sur ce spectre, le signal du proton saturé est négatif, les signaux des protons "lointains" sont nuls et il ne reste plus en absorption que les signaux des protons "voisins".

L'effet NOE est calculé selon l'expression suivante :

$$\text{Effet NOE} = \frac{I_s - I_o}{I_o} \cdot 100$$

avec :  $I_s$  = valeur de l'intégration du signal du proton voisin (dans l'espace) sur le spectre avec saturation

$I_o$  = valeur de l'intégration du signal du même proton sur le spectre avant saturation

La mesure des intégrations est faite en prenant comme référence le signal d'un proton situé en dehors des massifs et ne présentant pas de contact dipolaire.

Pour obtenir un spectre correct, le signal qui va être irradié doit être suffisamment séparé des autres signaux afin de perturber le moins possible les autres systèmes de spins. C'est pourquoi, nous avons choisi de saturer les signaux à 1.89 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.63 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 8.36 ( $\text{H}_{10'}$ ) et 10.09 ( $\text{H}_2'$ ) ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

### 5.2.1. Saturation de $\text{C}(\text{CH}_3)_2$

La saturation du signal à 1.89 ppm entraîne un effet NOE positif très net sur les signaux à 7.57 (13 %) et 8.36 ppm (12 %), attribués respectivement aux protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_{10'}$ . Un effet plus faible est également observé sur le proton  $\text{H}_2'$  (5 %). (Figure 8a)

### 5.2.2. Saturation de $\text{N}-\text{CH}_3$

Lorsque les protons du groupe méthyle porté par l'azote sont irradiés, il se produit une forte exaltation des signaux de  $\text{H}_7$  (11 %) et  $\text{H}_2'$  (10 %). (Figure 8b)

### 5.2.3. Saturation de $\text{H}_{10'}$ .

La saturation du doublet à 8.36 ppm montre une proximité spatiale avec les méthyles à 1.89 (7 %) et 3.63 ppm (4 %). (Figure 8c)

#### 5.2.4. Saturation de H<sub>2</sub>

L'irradiation du singulet H<sub>2</sub> produit des effets NOE faible (2 %) sur C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et plus ou moins fort (8 %) sur N-CH<sub>3</sub>. (Figure 8d)

#### 5.2.5. Discussion

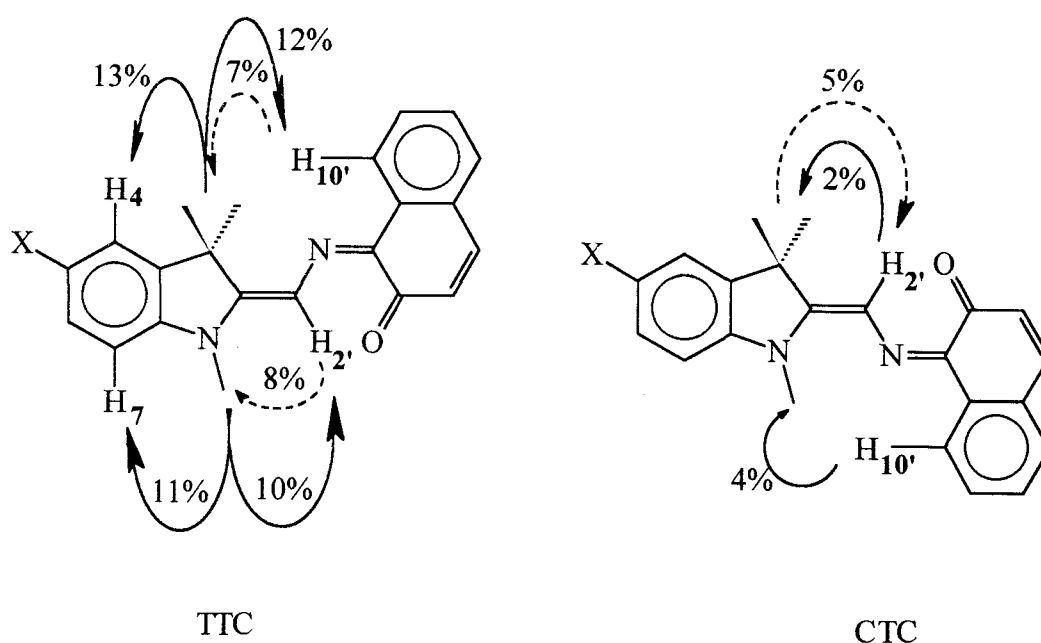
La mesure des effets NOE a permis dans un premier temps de vérifier l'attribution des protons effectuée dans la partie précédente.

Pour la partie naphthoxazine, le déplacement chimique du proton H<sub>10'</sub> est vérifié grâce à l'interaction avec les deux méthyles équivalents à 1.89 ppm. Ce dernier groupement possède également une interaction avec le proton indolinique à 7.57 ppm, désigné comme étant H<sub>4</sub>.

De même, l'effet dipolaire mesuré entre les signaux situés à 3.6 et 7.32 ppm (respectivement N-CH<sub>3</sub> et H<sub>7</sub>,) confirme le déplacement chimique de H<sub>7</sub>.

Concernant maintenant la structure géométrique de la photomérocyanine, il est net au vu des pourcentages que la forme majoritaire est **TTC**.

Cependant, il existe d'autres effets avec une intensité plus faible. Ils correspondent à des interactions au sein d'une photomérocyanine de structure **CTC**. Cette forme est minoritaire et possède des déplacements chimiques identiques à ceux de la forme **TTC**. Ceci n'est guère étonnant puisque l'environnement chimique des protons dans les structures reste sensiblement le même.



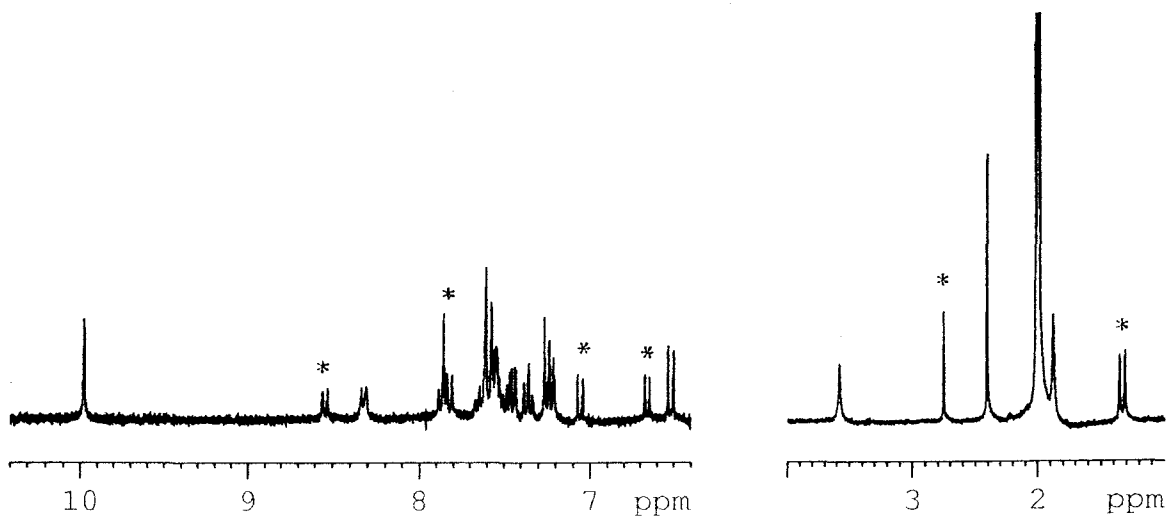


Figure 9 : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{SO}_2$  sous irradiation. (\* : signaux de FF)

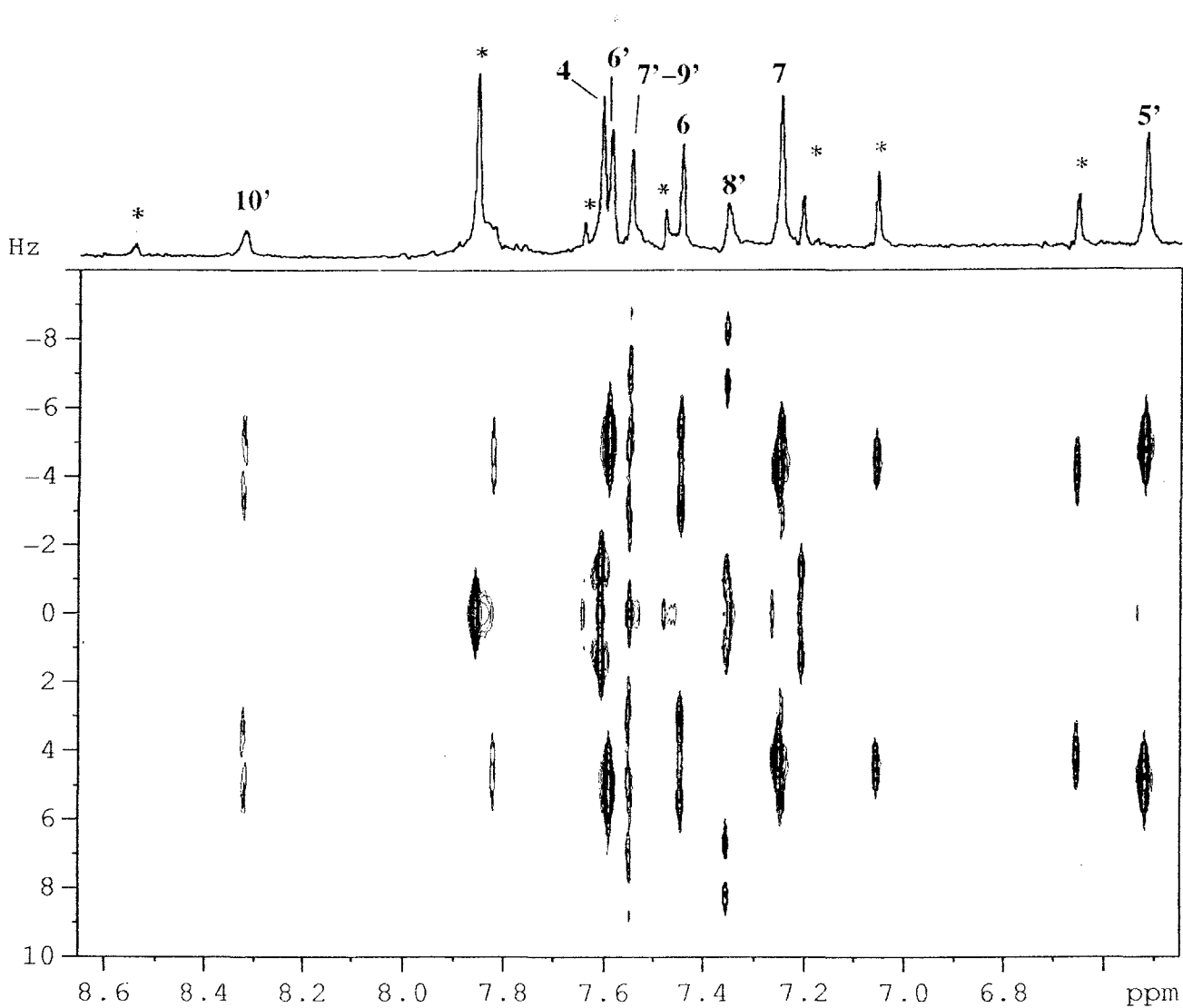


Figure 10 : J-Résolu de  $\text{SO}_2$  sous irradiation. (\* : signaux de FF)



### 5.3. Etude de la spirooxazine SO<sub>2</sub>

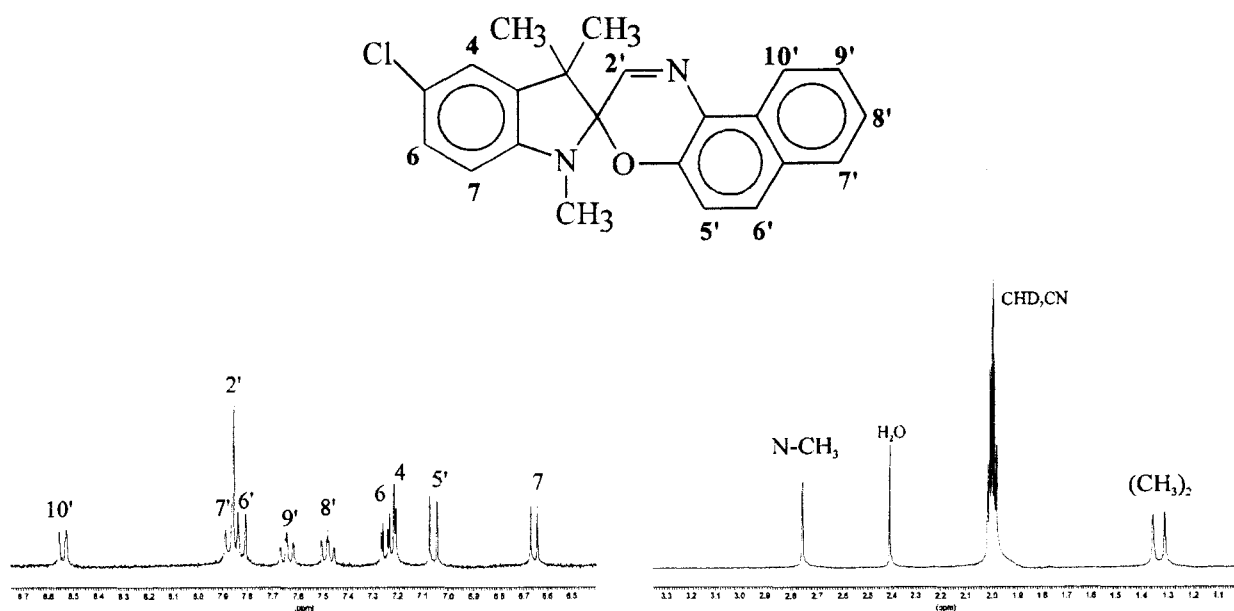
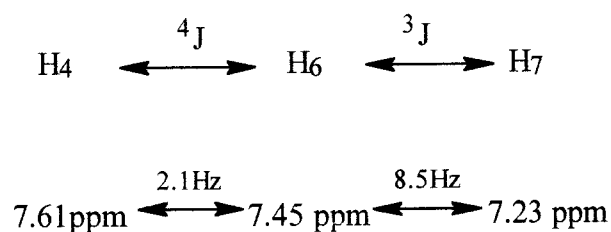


Figure 11 : Spectre <sup>1</sup>H de SO<sub>2</sub> dans CD<sub>3</sub>CN

L'étude de cette molécule possédant un chlore en position 5 a été entreprise dans le but d'apporter une confirmation de la structure de la photomérocyanine PM<sub>1</sub>. En effet, la partie naphthoxazine ne doit pas être trop perturbée par la présence du chlore, et nous devrions retrouver des résultats similaires. La partie indoline sera simplifiée permettant une meilleure mesure des constantes de couplage, les déplacements chimiques des protons ne doivent en principe pas être très différents par rapport à la PM<sub>1</sub>, puisque l'influence sur le déplacement chimique d'un atome de chlore est très faible en ortho et nulle en méta.

Après identification des signaux de la forme fermée (tables 1 et 2, page 19), le même protocole d'expériences sous irradiation que pour SO<sub>1</sub> a été observé, c'est-à-dire un spectre <sup>1</sup>H (Figure 9) et un Cosy-DQF qui n'apportent pas plus de renseignements que dans le cas de SO<sub>1</sub>. Par contre, la carte de J-Résolu (Figure 10) est plus facile à exploiter. Il n'y a guère de changement notable sur la partie naphthoxazine, mais au niveau des protons indoliniques, il n'est pas besoin de faire des hypothèses pour l'attribution. On distingue à 7.61 ppm un doublet avec une constante de couplage de 2.1 Hz. C'est typique d'un couplage <sup>4</sup>J (méta). A 7.23 ppm, un autre doublet avec une constante de 8.5 Hz, soit un <sup>3</sup>J (ortho). Reste alors le signal à 7.45 ppm (Dd), où l'on retrouve les valeurs des deux constantes précédemment mesurées. Le système de couplage est donc le suivant :



L'étude RMN  $^{13}\text{C}$  a également été effectuée, mais elle n'apporte pas plus d'informations que celle de  $\text{PM}_1$ .

L'ensemble des déplacements chimiques des protons et carbones ainsi que les valeurs des constantes de couplage sont reportés dans la table 5.

	$\delta / \text{ppm}$		$J / \text{Hz}$	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^3\text{J}$	
C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.86 (s)	27.3	H <sub>6</sub> ,H <sub>7</sub>	8.5
N-CH <sub>3</sub>	3.59 (s)	27.0	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	10.0
4	7.61 (Dd)	122.9	H <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub>	8.0
6	7.45 (Dd)	128.1	H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	6.9
7	7.23 (D)	111.5	H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.6
2'	10.19 (s)	120.3		
5'	6.52 (D)	129.1		
6'	7.59 (D)	139.1	$^3\text{J}$	
7'	7.55 (Dd)	128.6	H <sub>4</sub> ,H <sub>6</sub>	2.1
8'	7.36 (DDd)	125.7	H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.1
9'	7.55 (DDd)	128.6		
10'	8.32 (Dd)	123.5		

**Table 5 :** Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et constantes de couplage de  $\text{PM}_2$



seulement sur la structure des molécules ouvertes, mais permet également une approche cinétique de la décoloration. La spectroscopie d'absorption UV-visible, très utilisée pour ces études, apporte, quant à elle, des informations, sur les chromophores ou la conjugaison de la molécule et sur les cinétiques de décoloration rapides. Les deux méthodes se complètent donc très bien, l'UV, de part sa grande sensibilité et sa résolution temporelle, et la RMN, de part la mise en évidence structurale.

Ce chapitre a également permis de mettre au point une méthodologie de travail. Toutes les séquences RMN modifiées (incorporation de tirs laser) ont été testées en faisant varier différents paramètres, ce qui a permis d'aboutir aux conditions optimales.

La connaissance de ces données va nous servir pour l'étude d'une autre famille de composés photochromiques, les [3H]-chromènes. Ce type de molécules, peu étudié jusqu'à maintenant, pourra peut-être permettre d'apporter plus d'informations sur le processus photochromique, en particulier sur les espèces de courte durée de vie. C'est ce qui va constituer l'objet du chapitre suivant.

Enfin, tous les résultats exposés dans ce chapitre ont fait l'objet de l'article qui suit, publié dans "the Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2", 1997, 1499-1501.

# NMR studies of the structure of the photoinduced forms of photochromic spironaphthoxazines



Stéphanie Delbaere,<sup>a</sup> Christophe Bochu,<sup>a</sup> Nathalie Azaroual,<sup>a</sup> Guy Buntinx<sup>b</sup> and Gaston Vermeersch<sup>a</sup>

<sup>a</sup> URA CNRS 351, Groupe Radicaux Libres et Oxygène Singulet et Laboratoire d'Application RMN, Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, BP 83, F-59006 Lille cedex, France

<sup>b</sup> UPR CNRS 2631, LASIR USTL, F-59655 Villeneuve-d'Ascq cedex, France

Irradiation at 355 nm with a pulsed laser of the colourless 1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]-naphth[2,1-*b*][1,4]oxazine] results in formation of photomerocyanines (coloured forms of photochromic compounds); this and its chloro derivative were studied by NMR spectroscopy. This has allowed us to confirm the structure of the stereoisomers. The colourless and coloured forms exist in thermal equilibrium. Integration of certain photomerocyanine signals allowed us to calculate the thermal kinetics of bleaching *k*, the half-life  $\tau$  and the activation enthalpy  $\Delta H^\ddagger$  at different low temperatures and from these temperature dependence studies of the thermal decay rate, the thermal energy barrier for the decay of the coloured metastable state to the colourless form was determined.

## Introduction

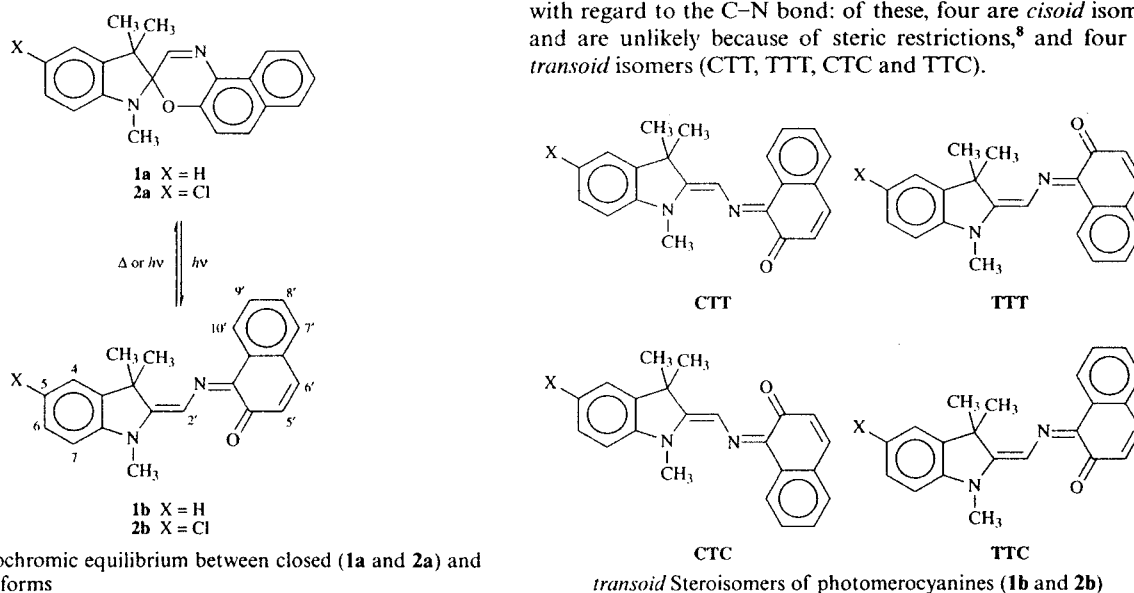
Organic photochromic materials have recently been the subject of intensive investigations because of the wide variety of their potential applications which include ophthalmic and sunglasses lenses, optical recording and solar energy storage.<sup>1</sup> Spiro-naphthoxazines are a class of photochromic compounds closely related to spiropyrans in which the carbon atom in the methine bridge is replaced by a nitrogen atom. These have progressively replaced spiropyrans due mainly to their ability to impart intense photocolouration in appropriate application media, their good photofatigue resistance and the relative ease with which materials can be synthesised. Spiro-naphthoxazines give colourless or weakly coloured solutions, which become intensely blue when exposed to UV light. When the light source is removed, the solution once again becomes colourless. Absorption of UV light by spiro-naphthoxazines causes cleavage of the relatively weak spiro carbon-oxygen bond by forming a coloured photomerocyanine structure (Scheme 1). The photomerocyanine reverts to the spiro-naphthoxazine form through

a thermally or a photochemically induced ring-closure reaction.

Knowledge of the structure of the photoinduced form is required for us to be able to establish the mechanism of the photochemical transformation of spiro-naphthoxazine. The structure and kinetic parameters of photomerocyanines were determined by spectroscopic methods such as UV absorption,<sup>2</sup> flash photolysis<sup>3</sup> and EPR.<sup>4</sup> Some <sup>1</sup>H NMR studies have already been published<sup>5-7</sup> but only the assignment of the methyl groups, two aromatic protons (H-5' and H-10') and the olefinic proton H-2' have been described.

In this paper, the results are presented of a complete <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C (except quaternary carbons) NMR study of two spiro-naphthoxazine compounds **1** and **2** obtained by working at low temperature and using a technical setup allowing for laser irradiation directly into the NMR probe. These conditions made it possible to convert spiro-naphthoxazines into photomerocyanines in good yields and their half-lives were sufficiently long to obtain one- and two-dimensional <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra.

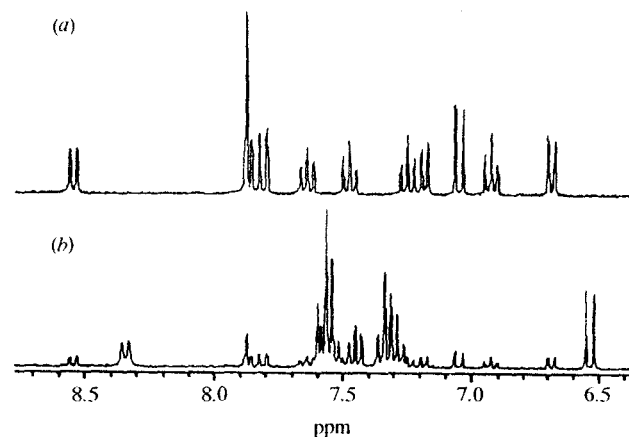
We were also able to confirm the geometric isomeric form of photomerocyanine.<sup>7</sup> Indeed, it can exist as eight stereoisomers with regard to the C-N bond: of these, four are *cisoid* isomers and are unlikely because of steric restrictions,<sup>8</sup> and four are *transoid* isomers (CTT, TTT, CTC and TTC).



Scheme 1 Photochromic equilibrium between closed (**1a** and **2a**) and open (**1b** and **2b**) forms

**Table 1** Thermodynamic functions of photomerocyanines in CD<sub>3</sub>CN

T/K	$k/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$		$\Delta H^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$		$\tau_{1/2}/\text{min}$	
	1b	2b	1b	2b	1b	2b
228	$4.46 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	60.92	52.04	27	11
236	$1.02 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	60.85	51.98	11	5
243	$3.31 \times 10^{-3}$	$6.18 \times 10^{-3}$	60.79	51.91	3	2
251	$1.02 \times 10^{-2}$	—	60.72	—	1	—

**Fig. 1** <sup>1</sup>H NMR spectra of **1** before (a) and during irradiation (b)

Using the same technical device, we studied the thermal bleaching of photomerocyanine and determined various thermodynamic and kinetic parameters.

### Results and discussion

Photomerocyanines have a lifetime of *ca.* 1 ms at room temperature although the acquisition time for NMR experiments is *ca.* 1 s. We therefore carried out kinetic studies at different temperatures to determine the longest lifetime.

<sup>1</sup>H NMR spectra of photomerocyanines were recorded after irradiating the sample with 10 000 laser pulses, at regular intervals (*t*) and at different temperatures (*T*). The conversion between closed and open forms is not 100%. In the spectra, therefore, we were able to observe weak signals corresponding to closed form **a** and intense signals (which disappear after a certain time) corresponding to the open form **b**. The integration of some signals (N-CH<sub>3</sub>, H-5' and H-10' of closed **a** and open **b** forms) in each spectrum made it possible to plot curves:  $\ln(\% \mathbf{b}) = f(t)$ . This thermal decay follows first-order kinetics and the slopes of the straight lines give the value of the kinetic constant of bleaching *k*, eqn. (1). The half-life  $\tau_{1/2}$  can also be calculated for each temperature.

$$\ln(\% \mathbf{b}) = -kt + A \quad (1)$$

From *k* and according to the Arrhenius equation, the activation energy for the transition,  $E_a$ , is calculated to be 62.8 and 53.9 kJ mol<sup>-1</sup> (5250 and 4506 cm<sup>-1</sup>) for **1b** and **2b**, respectively, eqn. (2).

$$\log k = -\frac{E_a}{2.3 RT} + \log B \quad (2)$$

The activation enthalpy  $\Delta H^\ddagger$  was also determined, eqn. (3).

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3)$$

All these results are reported in Table 1. They agree with Chu's results,<sup>2</sup> which supports the validity of our experimental procedure.

As the half-life of photomerocyanines was longest at 228 K in CD<sub>3</sub>CN, the NMR experiments were run at this low temperature. The aromatic <sup>1</sup>H NMR spectra of **1** before and during irradiation are presented in Fig. 1.

Studies on the chemical shifts of protons in the closed forms have already been published.<sup>9</sup> For **1b**, we observed the

**Table 2** <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts of photomerocyanines in CD<sub>3</sub>CN

Position	$\delta_{\text{H}}$ (multiplicity)		$\delta_{\text{C}}$	
	1b	2b	1b	2b
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.89 (s)	1.86 (s)	26.8	27.3
N-CH <sub>3</sub>	3.63 (s)	3.59 (s)	30.3	27.0
4	7.57 (dd)	7.61 (d)	121.7	122.9
5	7.28(ddd)	—	123.8	—
6	7.45(ddd)	7.45 (dd)	127.7	128.1
7	7.32 (dd)	7.23 (d)	109.9	111.5
2'	10.09 (s)	10.19 (s)	120.2	120.3
5'	6.53 (d)	6.52 (d)	128.5	129.1
6'	7.58 (d)	7.59 (d)	138.0	139.1
7'	7.55 (dd)	7.55 (dd)	127.9	128.6
8'	7.34 (ddd)	7.36 (ddd)	124.6	125.7
9'	7.54 (ddd)	7.55 (ddd)	127.9	128.6
10'	8.36 (dd)	8.32 (dd)	122.6	123.5

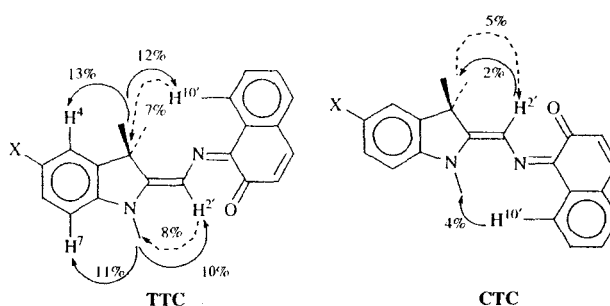
protons already assigned,<sup>5-7</sup> C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub>, H-2', H-5' and H-10'. Difficulties arose for the assignment of overlapping signals between  $\delta$  7.2 and 7.6, which contain four protons of spironaphthoxazine and eight of photomerocyanine.

During light irradiation we carried out a COSY-DQF experiment (in the aromatic part of the NMR spectrum) instead of COSY 45, as the latter made it impossible to distinguish between the cross peaks near the diagonal of the 2D map. It was then possible to correlate H-5' with H-6' and H-10' with H-9' respectively. The range of the chemical shifts of H-7' and H-8' was also obtained from this experiment, but no information about the indoline unit could be gained. To get accurate values for the chemical shifts and to measure the coupling constants, a *J*-resolved experiment was used. We attributed H-7 as being downfield from H-4 due to the effect of the nitrogen atom.<sup>5</sup> Correlations give H-6 and H-5. Results are reported in Tables 2 and 3 for the two photomerocyanines **1b** and **2b**.

For the study of carbon resonances we ran a DEPT 135 spectrum and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlation. From these experiments and the proton assignments, we obtained the chemical shifts for every proton-bearing carbon atom (Table 2).

Photomerocyanines can exist in the form of four *transoid* stereoisomers (CTT, TTT, CTC and TTC). Nakamura *et al.*<sup>7</sup> reported that the main geometric form is TTC. That conclusion was reached after <sup>1</sup>H NOE measurements and using *ab initio* calculations.

We carried out <sup>1</sup>H NOE studies at 228 K by irradiating the protons of N-CH<sub>3</sub>, which produced positive NOEs on the H-7 aromatic proton and on the H-2' olefinic proton [Fig. 2(a)], and by irradiating H-2' which produced positive NOE on N-CH<sub>3</sub> [Fig. 2(b)]. The intensities of the NOE effects are reported in Scheme 2. These observations enabled us to confirm that the

**Scheme 2** NOE effects in TTC and CTC forms of **1b** and **2b**

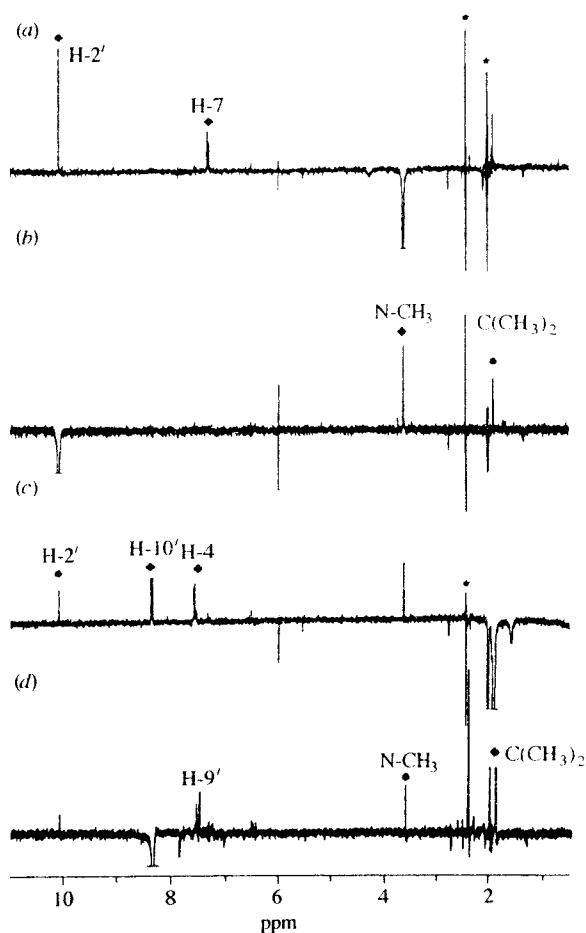
main geometric structure of the coloured open form is TTC. We also obtained an NOE for the C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> group when irradiating H-2'.

To check this last observation, we irradiated the C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> group [Fig. 2(c)] which produced positive NOEs on H-4, H-10' and H-2', and from the irradiation of the aromatic proton

**Table 3** Coupling constants ( $J_{H,H}$ /Hz) of photomerocyanines in  $CD_3CN$ 

	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{5,6'}$	$J_{7,8'}$	$J_{7,9'}$	$J_{8,9'}$	$J_{8,10'}$	$J_{9,10'}$
<b>1b</b>	7.8	1.5	7.1	1.1	8.1	9.6	7.6	2.4	6.9	1.3	8.6
<b>2b</b>	—	2.1	—	—	8.5	10.0	8.0	<i>a</i>	6.9	1.1	9.5

<sup>a</sup> The value has not been measured accurately due to overlap.



**Fig. 2**  $^1H$  NMR NOE difference spectra of the coloured open form **1b** obtained by irradiating (a) N-CH<sub>3</sub>, (b) H-2', (c) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and (d) H-10'. ★: Artefacts due to the solvent and water; ◆: effects on TTC form; ●: effects on CTC form.

H-10' [Fig. 2(d)], we obtained an enhancement of C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and of N-CH<sub>3</sub>.

All these results indicate the possible presence of a second geometric stereoisomer, CTC, as has previously been suggested.<sup>7,10-13</sup> This CTC isomer is the only possible structure that can account for the NOE measured. CTT and TTT stereoisomers can be ruled out because saturation of H-2' does not produce any NOE on H-10'. However, as the extents of enhancement for equivalent spatial separations are lower, the amount of CTC is smaller than that of TTC.

### Experimental

The photochromic molecules studied are Aldrich products (**1a**: 1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]-naphth-[2,1-*b*][1,4]oxazine] and **2a**: the 5-chloro derivative). They were used without further purification to prepare 10<sup>-2</sup> M [<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]acetonitrile solutions.

The experimental setup for irradiating the NMR sample during data acquisition consists of a Bruker AC 300P NMR spectrometer with an Aspect 3000 computer driving a Nd/YAG pulsed laser (Quantel, YG 581-10). The third harmonic (355 nm, 100 mJ/pulse, 9–10 ns pulse width) was guided by a

dichroic mirror to the bottom of a tube which passed through a specially modified 5 mm  $^1H$ - $^{13}C$  Dual NMR probe. At the upper end of this tube, a Suprasil prism fixed inside the probe head deflected the light horizontally through the receiver coils into the sample. An energy of ca. 50 mJ per flash was absorbed by the sample as determined actinometrically with Aberchrom 540.<sup>14</sup>

The spectrometer was equipped with a Eurotherm B-VT 2000 variable temperature unit. The calibration curve was established using the standard NMR procedure with a solution of 4% CH<sub>3</sub>OH in CD<sub>3</sub>OD. Temperature precision was within ±1 °C; the accuracy in temperature control was of the order of ±0.2 °C.

1D and 2D NMR acquisitions during light irradiation, at low temperature (228 K) were performed as follows.

First, a pseudo-continuous laser beam with a fixed number of laser shots (repetition rate: 10 Hz) made it possible to convert spironaphthoxazine into the coloured open form (ca. 90%). Secondly, the use of an automated microprogram modified to incorporate laser flashes in an NMR pulse sequence helped to maintain the photomerocyanine concentration at a sufficiently high level during data acquisition.

### Acknowledgements

The authors thank Professor R. Guglielmetti and Dr M. Campredon for helpful discussions. The 300 MHz NMR facilities and the laser Nd/Yag used in this study were funded by the Région Nord-Pas de Calais, France, the Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MENESR) and the Fonds Européens de Développement Régional (FEDER).

### References

- R. C. Bertelson, in *Photochromism*, ed. G. H. Brown, Wiley, New York, 1971; N. Y. C. Chu, in *Photochromism: Molecules and Systems*, ed. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, ch. 8-10-24.
- N. Y. C. Chu, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 300.
- C. Bohne, M. G. Fan, Z. J. Li, Y. C. Liang, J. Luszyk and J. C. Scaiano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **66**, 79.
- M. Campredon, A. Samat, R. Guglielmetti and A. Alberti, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 261; V. Malatesta, R. Millini and L. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6258.
- N. L. Zaichenko, A. V. Lyubimov, V. S. Marevtsev and M. I. Cherkashin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1989, **5**, 1040.
- T. Kakishita, K. Matsumura, M. Hosoda, K. Matsumoto and T. Kiyotsukuri, *Nippon Kagaku Kaishi.*, 1992, **10**, 1131.
- S. Nakamura, K. Uchida, A. Murakami and N. Irie, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5543.
- R. M. Christie, C. K. Agyako and K. Mitchell, *Dyes and Pigments*, 1995, **29**, 241.
- V. Malatesta, P. Allegrini and C. Neri, *Magn. Reson. Chem.*, 1992, **30**, 905.
- S. Schneider, *Z. Phys. Chem.*, 1987, **154**, 91.
- M. Aoto, S. Nakamura, S. Maeda, Y. Tomotake, T. Matsuzaki and T. Murayama, *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mater.*, 1989, **12**, 219.
- V. Malatesta, G. Ranghino, U. Romano and P. Allegrini, *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, **42**, 879.
- E. Pottier, *Thesis*, University of Marseille, 1990.
- A. M. Braun, M. T. Maurette and E. Oliveros, in *Technologie Photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, Lavoisier, Paris, 1986, p. 76.

Paper 7/00612H

Received 27th January 1997

Accepted 25th March 1997

## 7. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> N.Y.C Chu. *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 300-305.
- <sup>2</sup> a. C. Lenoble and R. Becker. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 62.  
b. C. Lenoble and R. Becker. *J. Photochem.*, 1986, **34**, 83-88.  
c. L.S. Atabekyan, A.K. Chibisov, R. Guglielmetti, A. Samat. *High Energy Chemistry*, 1996, **30** (2), 120-124.
- <sup>3</sup> A. Kellman, F. Tfibel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1989, **49**, 63-73.
- <sup>4</sup> J. L. Albert, J.P. Bertigny, J. Aubard, R. Dubest, J.E. Dubois. *J. Chim. Phys.*, 1985, **82**, 521-525.
- <sup>5</sup> a. C. Bohne, M.G. Fan, Z.J. Li, J. Luszyk, J.C. Scaiano. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 571-572.  
b. C. Bohne, M.G. Fan, Z.J. Li, Y.C. Liang, J. Luszyk and J.C. Scaiano. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1992, **66**, 79-90.
- <sup>6</sup> M. Fan, Y. Ming, Y. Liang, X. Zhang, S. Jin, S. Yao and N. Lin. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 1994, 1387-1391.
- <sup>7</sup> a. S. Aramaki, G.H. Atkinson. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **170** (2-3), 181-186.  
b. S. Aramaki, G.H. Atkinson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 438-444.
- <sup>8</sup> a. S. Schneider, A; Mindl, G. Elfinger. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1222-1224.  
b. S. Schneider, F. Baumann, U. Klüter, M. Melzig. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1225-1228.
- <sup>9</sup> S. Monti, V. Malatesta, P. Bortolus, D. Magde. *Photochem. Photobiol.*, 1996, **64**(1), 87-97.



- 
- <sup>10</sup> N. Tamai and H. Masuhara. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191** (1-2), 189-194.
- <sup>11</sup> V. Malatesta, C. Neri, M.L. Wis, L. Montanari, R. Millini. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3451-3455.
- <sup>12</sup> J.M. Mac Bride and G.T. Evans. *Chem. Phys. Lett.*, 1975, **36**, 41-45.
- <sup>13</sup> a. M. Campredon, A. Samat, R. Guglielmetti, A. Alberti. *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 261-264.  
b. M. Campredon, A. Samat, R. Guglielmetti, A. Alberti. *J. Chim. Phys.*, 1994, **91**, 1830-1836.
- <sup>14</sup> S. Schneider. *Zeitschrift Phys. Chem. Neue Folge*, 1987, **154**, 91-119.
- <sup>15</sup> M. Aoto, S. Nakamura, S. Maeda, Y. Tomotake, T. Matsuzaki, T. Murayama. *MRS int'I. Mtg. on Adv. Mats.*, 1989, **12**, 219-224.
- <sup>16</sup> V. Malatesta, G. Ranghino, U. Romano, P. Allegrini. *Int. J. Quantum chem.*, 1992, **42**, 879-887.
- <sup>17</sup> S. Nakamura, K. Uchida, A. Murakami, M. Irie. *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 5543-5545.
- <sup>18</sup> R.M. Christie, C.K. Agyako, K. Mitchell. *Dyes and Pigments*, 1995, **29** (3), 241-250.
- <sup>19</sup> a. W. Clegg, N.C. Norman, T. Flood, L. Sallans, W.S. Kwak, P.L. Kwiatkowski, J.G. Lasch. *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1991, **47**, 817-824.  
b. R. Millini, G. Del Piero, P. Allegrini, L. Crisci, V. Malatesta. *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1991, **47**, 2567-2569.
- <sup>20</sup> a. P. Laréginie, *Thèse de Doctorat*, Université de la Méditerranée, Faculté des Sciences de Marseille-Luminy, 1995.  
b. P. Laréginie, V. Lokshin, A. Samat, R. Guglielmetti and G. Pèpe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1995, 107-111.

- 
- <sup>21</sup> V. Malatesta, P. Allegrini, C. Neri, L. Lanzini. *Magn. Reson. Chem.*, 1992, **30**, 905-908.
- <sup>22</sup> N.L. Zaichenko, A.V. Lyubimov, V. S. Marevtsev and M.I. Cherkashin. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1989, **5**, 1040-1046.
- <sup>23</sup> T. Kakishita, K. Matsumura, H. Hosoda, K. Matsumoto, T. Kiyotaukuri. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1992, **10**, 1131-1137.
- <sup>24</sup> E. Pottier, R. Dubest, R. Guglielmetti, P. Tardieu, A. Kellmann, F. Tfibel, P. Levoir, J. Aubard. *Helv. Chim. Acta.*, 1990, **73**, 303-315.
- <sup>25</sup> D. Khün, H. Balli, U.E. Steiner. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **61**, 99-112.
- <sup>26</sup> a. G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato, G. Ottavi, P. Allegrini, V. Malatesta. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1994, **90 (2)**, 333-338.
- b. G. Favaro, V. Malatesta, U. Mazzucato, G. Ottavi, A. Romani. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **87**, 235-241.
- c. G. Favaro, V. Malatesta, U. Mazzucato, C. Millini, G. Ottavi. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1995, **107(6)**, 659-672.

# CHAPITRE III

ETUDE DU

**3-3-DIPHENYL-[3H]-CHROMIENE**

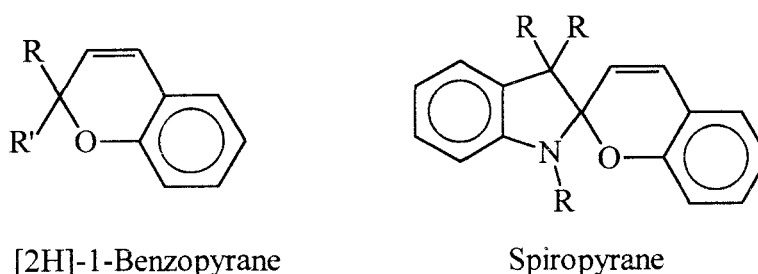
ET DU

**(4-4'-DIFLUORO)-3-3-DIPHENYL-**

**[3H]-CHROMIENE**

## 1. Introduction

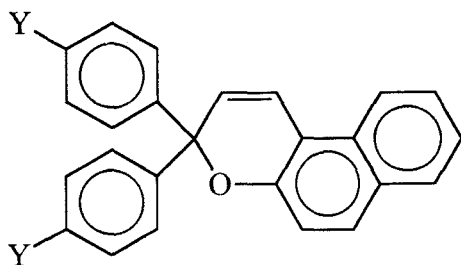
Les chromènes ([2H]-1-benzopyranes) constituent une autre classe importante de composés photochromiques. Pendant de nombreuses années, ils n'ont pas été considérés comme intéressants pour les applications industrielles. Becker et coll. avaient établi que les chromènes naturels ou synthétiques montraient un comportement photochromique uniquement à basse température<sup>1</sup>. C'est pourquoi, les études ont été plutôt dirigées vers leurs analogues spiro (spiropyranes)<sup>2</sup>.



Sous irradiation dans l'UV, les [2H]-1-benzopyranes subissent une rupture de liaison entre le carbone  $sp^3$  et l'oxygène pour conduire à des photomérocyanines quinoïdales de couleur jaune ou orange<sup>3</sup>. Cette teinte est très intéressante pour les applications industrielles, notamment pour les matériaux à transmission optique variable qui constituent l'application commerciale la plus développée<sup>4</sup>. En effet, une teinte relativement neutre, c'est-à-dire des tons de bruns ou de gris, pour la forme activée est nécessaire. Les formes ouvertes issues des spirooxazines absorbent entre 560 et 650 nm, pour neutraliser cette couleur il faut additionner des composés dont les  $\lambda_{\max}$  se situent entre 400 et 480 nm. Les chromènes conduisent à des photomérocyanines absorbant dans cette zone<sup>5</sup>.

Les études sur les chromènes se sont développées avec la synthèse de composés diversement substitués de façon à obtenir un comportement photochromique à température ambiante. Une amélioration des propriétés photochromiques a été obtenue avec les [3H]-1-naphthopyranes. En plus, le remplacement des groupes alkyles portés par le carbone  $sp^3$ , par un spiroadamantane<sup>6</sup>, un cyclopropyle<sup>7</sup>, deux phényles<sup>8</sup>, plus ou moins substitués<sup>9</sup> conduit à un comportement photochromique à température ambiante<sup>10</sup>, et à une résistance à la fatigue du même ordre que celle des spirooxazines<sup>11,12</sup>.

Comme dans le cas des spirooxazines, nous avons entrepris d'étudier les formes ouvertes en utilisant la RMN. Nos études ont été axées sur le [3H]-1-naphthopyrane, portant deux groupes phényles non substitués ( $CH_1$ ), puis sur son homologue 4-4'-difluoré ( $CF_1$ ).



Y = H : 3-3-diphényl-chromène  $\text{CH}_1$

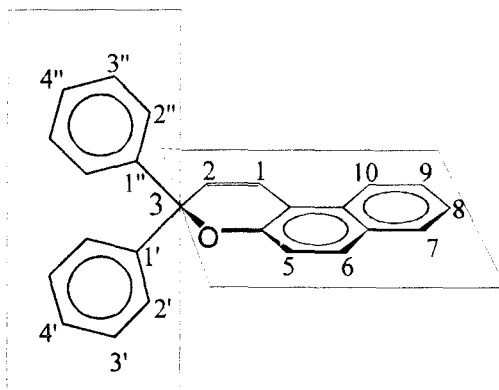
Y = F : 4-4'-difluoro-3-3-diphényl-chromène  $\text{CF}_1$

L'avantage de cette substitution permet d'obtenir une "sonde" fluor pouvant être aisément étudiée en RMN. L'attribution de  $\text{CF}_1$  a été publiée dans le chloroforme deutérié<sup>13</sup>. Aucune étude RMN des formes ouvertes n'a été publiée à ce jour.

Une collaboration a été mise en place avec le Laboratoire du Professeur R. Guglielmetti de la Faculté des Sciences de Marseille-Luminy (Laboratoire de Chimie et Matériaux Organiques, Modélisation), et plus particulièrement avec l'équipe du Docteur M. Campredon. Cette équipe assure la synthèse des chromènes qui vont être utilisés ici et étudient, en outre, leurs cinétiques de décoloration en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible. Ainsi, nous avons pu comparer celles-ci avec les valeurs déduites des études de la cinétique de décoloration effectuées par spectroscopie RMN.

## 2. Etude du 3-3-diphényl-chromène ( $\text{CH}_1$ )

### 2.1. Etude RMN de la forme fermée



La structure RMN de  $\text{CH}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  n'étant pas connue dans ce solvant, nous l'avons déterminée en réalisant les expériences classiques en une (spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et deux dimensions (Corrélation  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , J-résolu, Noesy). Le spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CH}_1$  est représenté sur la figure 1. Les déplacements chimiques des protons et carbones ainsi que les constantes de couplage sont

regroupés dans la table 1. On constate que les deux phényles sont équivalents (2'=2'', 3'=3'', 4'=4''), ceci s'explique par le fait qu'ils se trouvent dans un plan perpendiculaire à celui du naphthopyrane.

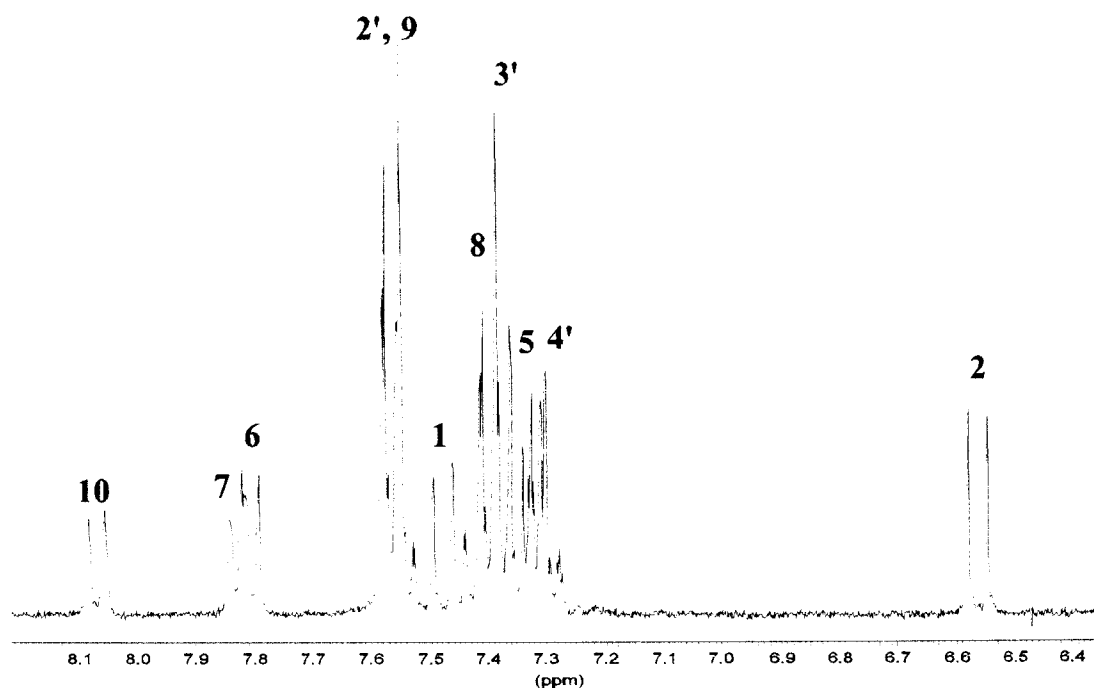


Figure 1 : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CH}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

	$\delta$ / ppm		J / Hz	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^3\text{J}$	
1	7.47 (D)	119.6	$\text{H}_1, \text{H}_2$	10.2
2	6.56 (D)	128.3	$\text{H}_5, \text{H}_6$	9.3
5	7.31 (D)	118.0	$\text{H}_2', \text{H}_3'$	8.9
6	7.81 (D)	129.8	$\text{H}_3', \text{H}_4'$	7.4
7	7.83 (Dd)	128.3	$\text{H}_7, \text{H}_8$	8.7
8	7.42 (DDd)	123.8	$\text{H}_8, \text{H}_9$	6.5
9	7.56 (DDd)	126.8	$\text{H}_9, \text{H}_{10}$	8.8
10	8.08 (Dd)	121.2	$^4\text{J}$	
2'	7.58 (Dd)	126.4	$\text{H}_2', \text{H}_4'$	2.2
3'	7.40 (DD)	128.0	$\text{H}_7, \text{H}_9$	2.9
4'	7.31 (Dd)	127.4	$\text{H}_8, \text{H}_{10}$	2.2

Table 1 : Déplacements chimiques et constantes de couplage de  $\text{CH}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$



## 2.2. Cinétique de décoloration de CH<sub>1</sub>

Le CH<sub>1</sub> a été irradié à 355 nm avec 2000 tirs laser à différentes températures (228, 243 et 258 K). Ce nombre de tirs laser est inférieur à celui envoyé dans le cas des spirooxazines (10 000), une forte conversion (> 90 %) étant atteinte au bout de 2000 éclairs. La solution incolore est devenue rouge-orangé. Les spectres <sup>1</sup>H sont enregistrés toutes les trois minutes. Sur la figure 2, sont représentés quelques uns des spectres obtenus à 228 K après l'arrêt de l'irradiation.

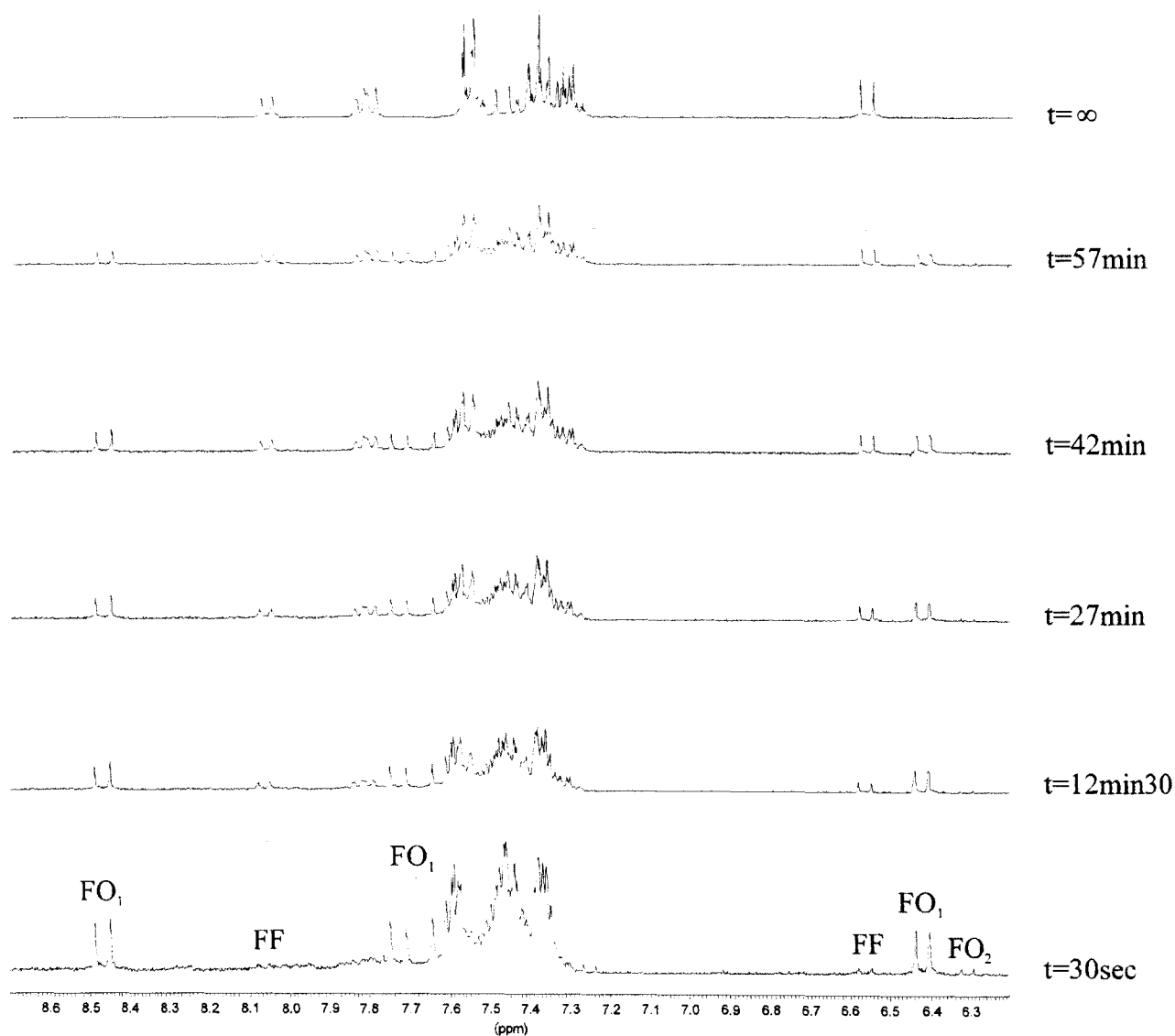


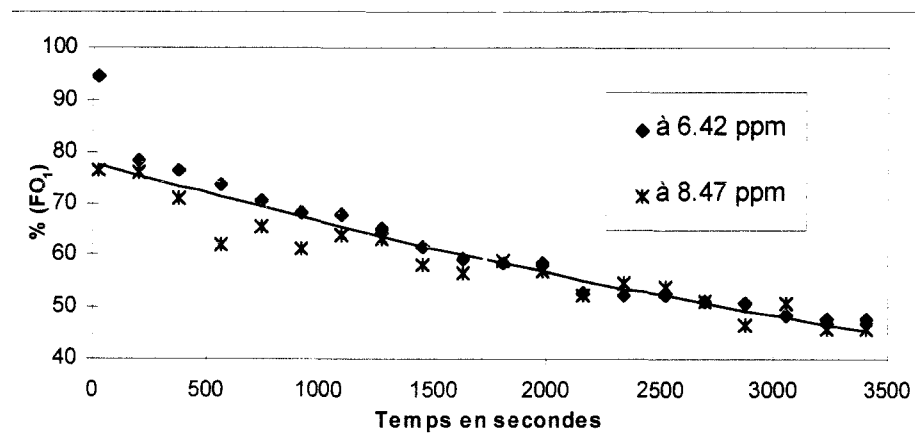
Figure 2 : Spectres <sup>1</sup>H enregistrés après irradiation de CH<sub>1</sub> à 228K

Sur le premier spectre enregistré après irradiation, la forme fermée **FF** a quasiment disparu et de nouveaux signaux sont apparus, ils sont de deux types :

- certains ont une intensité très élevée (ex. à 6.42 ppm)
- d'autres une intensité beaucoup plus faible (ex. à 6.31 ppm).

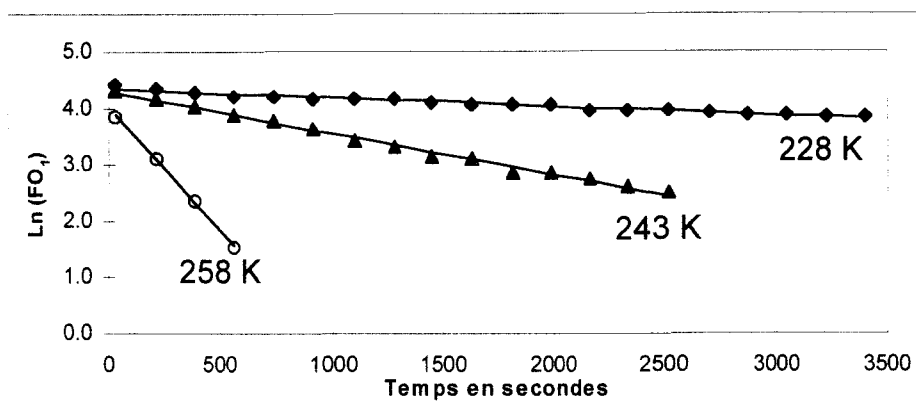
Ils disparaissent tous au cours du temps avec des vitesses différentes, pour redonner intégralement **FF**, forme fermée de départ (spectre à  $t = \infty$ ). Ils correspondent donc à deux formes ouvertes. On désignera par la suite la forme majoritaire par **FO<sub>1</sub>** et la forme minoritaire par **FO<sub>2</sub>**.

La proportion de cette dernière forme étant très faible (**FO<sub>1</sub> / FO<sub>2</sub> # 10**), l'intégration de ses signaux manque de précision. C'est pourquoi, l'intégration n'est effectuée que sur les signaux de **FO<sub>1</sub>**, et en particulier sur deux bien séparés des autres, les doublets à 6.42 et 8.47 ppm. Nous avons procédé de la même façon que dans le cas des spirooxazines (page 23), c'est-à-dire que chaque doublet est intégré en même temps qu'un signal de **FF** (respectivement à 6.56 et 8.08 ppm) et la somme est rapportée à 100 %. La décroissance de **FO<sub>1</sub>** à 228 K est représentée sur le graphique 1. Les valeurs du logarithme des pourcentages moyens pour chaque température étudiée sont reportées en fonction du temps sur le graphique 2.



**Graphique 1 : Décroissance des signaux de **FO<sub>1</sub>** à 228K**





**Graphique 2** : Décroissance logarithmique des signaux de  $FO_1$  à différentes températures

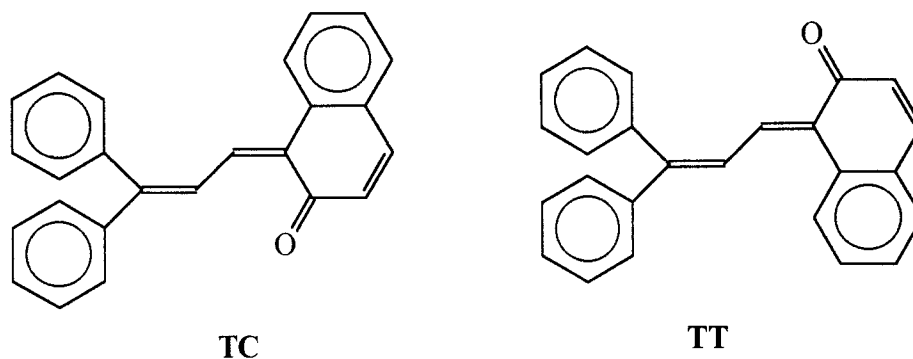
La mesure de la pente de chaque droite permet d'obtenir la valeur du paramètre cinétique de décoloration, ainsi que celle des différentes fonctions thermodynamiques. Ces valeurs sont reportées dans la table 2.

T / K	$k_{\Delta} / s^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{min}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\#} / \text{kJ mol}^{-1}$
228	$1.59 \cdot 10^{-4}$	72	59	56.73
243	$7.45 \cdot 10^{-4}$	16		56.61
258	$43.4 \cdot 10^{-4}$	3		56.48

**Table 2** : Constantes cinétiques et fonctions thermodynamiques de  $FO_1$ .

Cette expérience nous a permis de distinguer deux formes isomères pour la photomérocyanine. Or, le  $CH_1$  ne peut conduire sous irradiation qu'à quatre formes, deux cisoïdes et deux transoïdes puisque le carbone 3 porte des substituants équivalents. Les études effectuées sur les spirooxazines et les spiropyranes rapportent que les isomères cisoïdes sont improbables vu les contraintes stériques qu'ils engendrent (cf. page 15).

On peut donc raisonnablement penser que les deux formes détectées sur les spectres  $^1H$  correspondent aux deux isomères transoïdes : **TC** et **TT** (Schéma 1).



**Schéma 1** : Isomères transoïdes de la photomérocyanine issue de l'irradiation de  $\text{CH}_1$

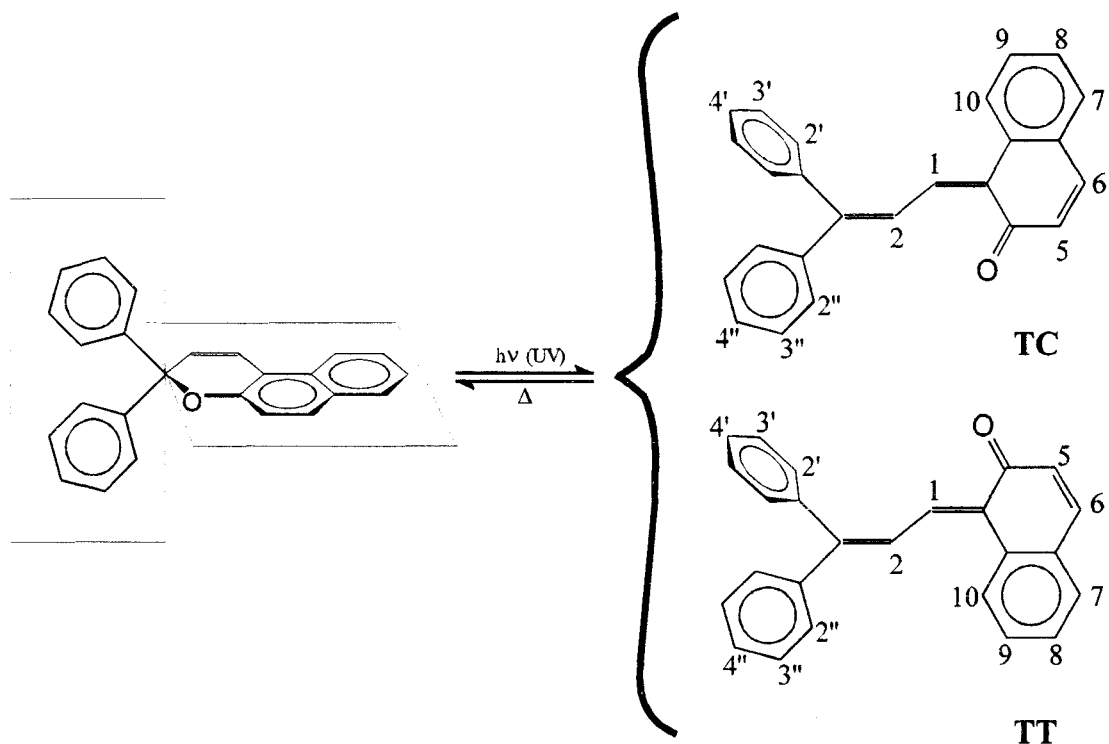
Les résultats obtenus avec les spirooxazines dans le chapitre précédent ont permis de confirmer que l'isomère majoritaire de la photomérocyanine est celui résultant de l'ouverture directe de la forme fermée. La forme minoritaire, quant à elle, proviendrait d'un réarrangement différent lors de l'ouverture (isomérisation cis-trans autour de la liaison N-C<sub>1a</sub> ou autre). Ainsi, on peut supposer que les chromènes vont se comporter de la même façon : l'isomère **TC** sera majoritaire et le **TT** sera minoritaire. La vérification par RMN de la structure de ces deux formes va constituer l'objet du paragraphe suivant.

Les résultats obtenus par l'équipe de Marseille<sup>14</sup> par spectroscopie UV mettent également en évidence la présence de deux espèces redonnant **FF**. Ces études ont été réalisées à des températures de 281 et 293 K dans l'acétonitrile ( $10^{-4}$  M). Les valeurs de  $k_{\Delta}$  obtenues figurent dans la table 3. Ces valeurs ne sont pas directement comparables avec les nôtres, vu la différence de température. Néanmoins, elles mettent en évidence une forme qui se décolore suivant une vitesse rapide et une autre beaucoup plus stable dans le temps.

T / K	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$		$\tau_{1/2}$	
	forme rapide	forme lente	forme rapide	forme lente
281	$2.86 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	24 s	26 mn
293	$11.23 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	6 s	21 mn

**Table 3** : Constantes cinétiques des formes ouvertes de  $\text{CH}_1$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  obtenues par UV

### 2.3. Détermination des structures RMN des photomérocyanines issues de CH<sub>1</sub>



#### 2.3.1. RMN <sup>1</sup>H

##### 2.3.1.1. Spectre 1D

Le spectre <sup>1</sup>H de CH<sub>1</sub> enregistré sous irradiation est représenté sur la figure 3. Sur ce spectre, on retrouve les signaux de la forme fermée, avec une intensité très faible (conversion > 90 %).

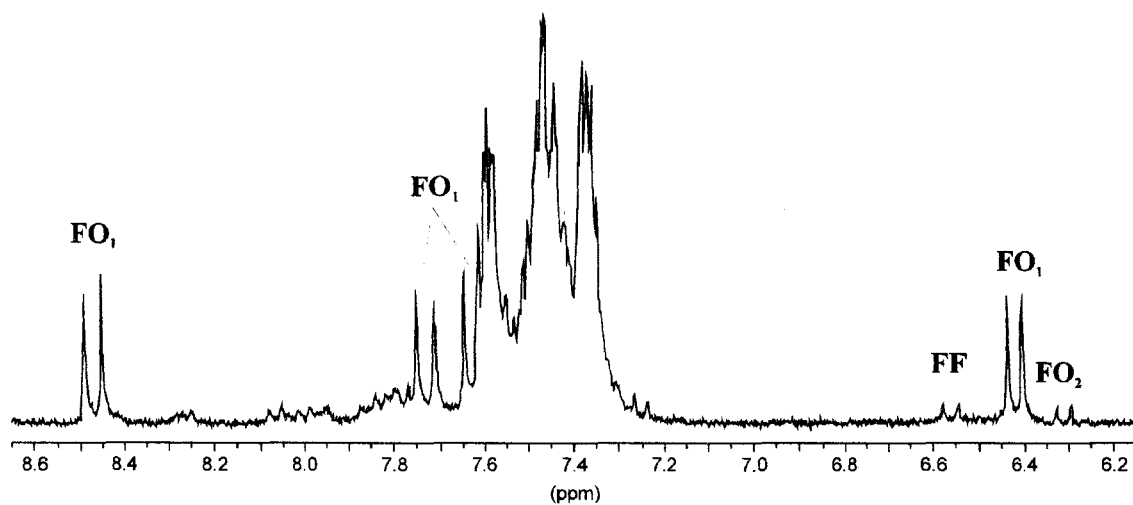


Figure 3 : Spectre <sup>1</sup>H de CH<sub>1</sub> sous irradiation à 228 K

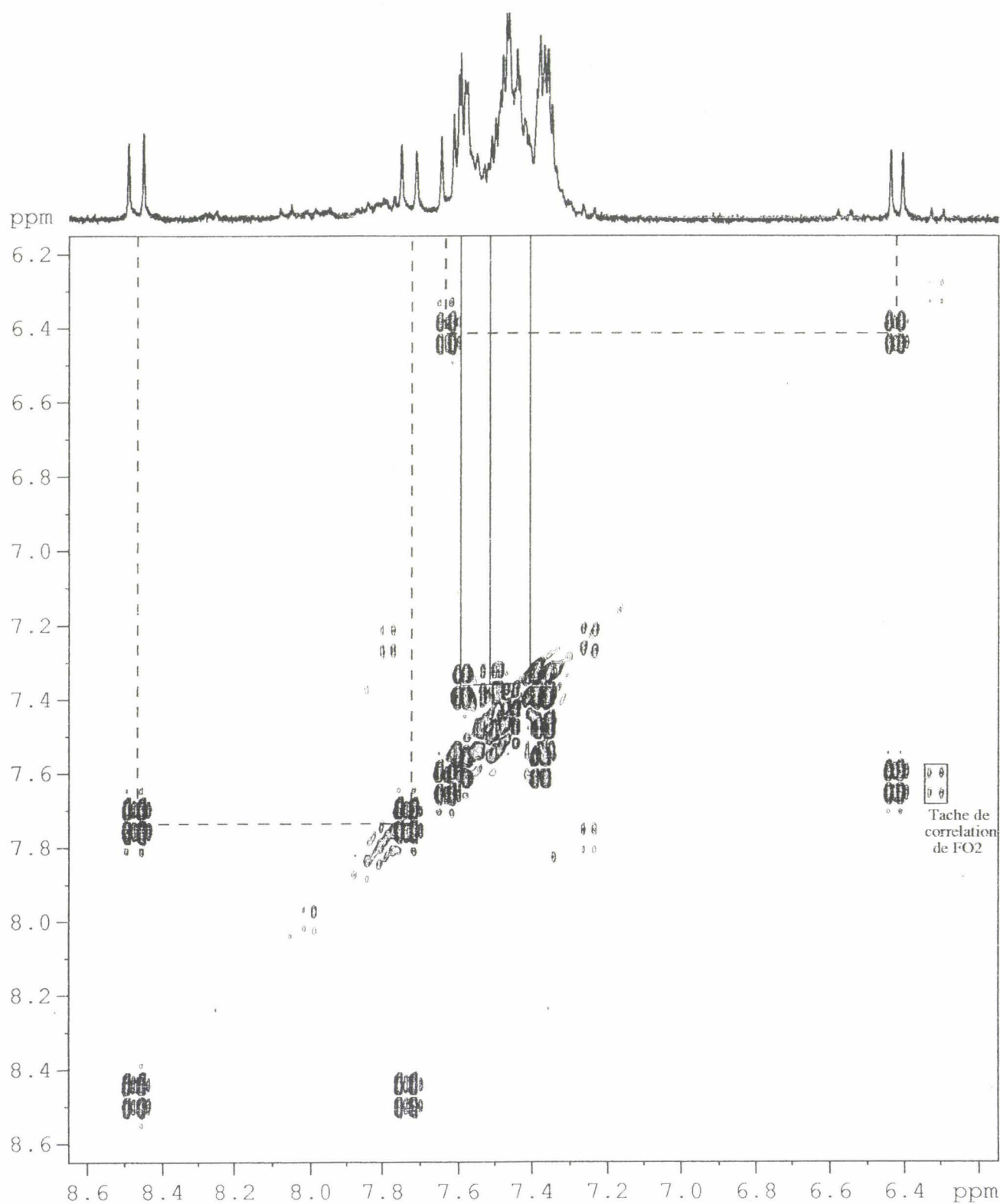


Figure 4 : Carte Cosy-DQF de  $\text{CH}_1$  sous irradiation

Parmi les signaux ayant la plus forte intensité ( $\text{FO}_1$ ), on distingue quatre doublets à 6.42, 7.63, 7.72 et 8.47 ppm, ainsi qu'un massif très dense entre 7.3 et 7.6 ppm.

Enfin, comme cela a été précédemment signalé lors de l'étude des cinétiques de décoloration, quelques signaux apparaissent avec une intensité aussi faible que celle de la forme fermée, parmi eux un doublet à 6.31 ppm ( $\text{FO}_2$ ).

La mesure des constantes de couplage des doublets de  $\text{FO}_1$  permet de corréler ces signaux deux à deux : les doublets à 6.42 et 7.63 ppm sont couplés ensemble selon un  $J$  de 9.3 Hz, cette valeur est typique d'un couplage de protons aromatiques en ortho (7 à 10 Hz), les doublets à 7.72 et 8.47 ppm sont couplés selon un  $^3J$  de 11.6 Hz, ce qui, vu le caractère partiel de double liaison et la règle de Karplus, correspond à une valeur normale pour un couplage trans ( $\Phi \#180^\circ$  pour l'angle dièdre entre les deux protons).

Il semble donc que les deux premiers doublets correspondent aux protons  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_6$ , et les deux autres aux protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_2$ . Il est difficile pour l'instant d'identifier précisément chacun de ces protons. Cependant, si l'on se réfère aux spirooxazines, le proton aromatique le plus blindé est celui situé en ortho de l'oxygène. L'environnement du proton  $\text{H}_5$  de  $\text{FO}_1$  étant très proche de celui du proton  $\text{H}_5$  dans  $\text{PM}_1$  (forme ouverte majoritaire issue de l'irradiation de la spirooxazine  $\text{SO}_1$ , page 28), il peut être attribué au doublet à 6.42 ppm. L'autre doublet correspond par conséquent à  $\text{H}_6$ . Suivant le même raisonnement, le doublet à 6.31 ppm de  $\text{FO}_2$  peut également être attribué au proton  $\text{H}_5$ . Pour pouvoir attribuer le reste de signaux, nous avons utilisé les techniques de RMN à deux dimensions.

### 2.3.1.2. Spectres 2D

#### 2.3.1.2.1. Corrélation $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

Un Cosy-DQF a été réalisé, la carte est représentée sur la figure 4. On retrouve les taches de corrélation entre les signaux à 6.42 et 7.63 ppm, ainsi qu'entre ceux à 8.47 et 7.72 ppm. Les autres taches se situent très près de la diagonale, d'où une certaine difficulté pour les distinguer. Néanmoins, on peut discerner les corrélations (7.37, 7.49 ppm) et (7.35, 7.59 ppm). Aucune autre information n'est disponible pour  $\text{FO}_1$ .

Concernant  $\text{FO}_2$ , une seule tache est visible entre les protons à 6.31 et 7.62 ppm (respectivement,  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_6$ ).

Pour compléter l'attribution, nous avons réalisé l'expérience J-résolu.

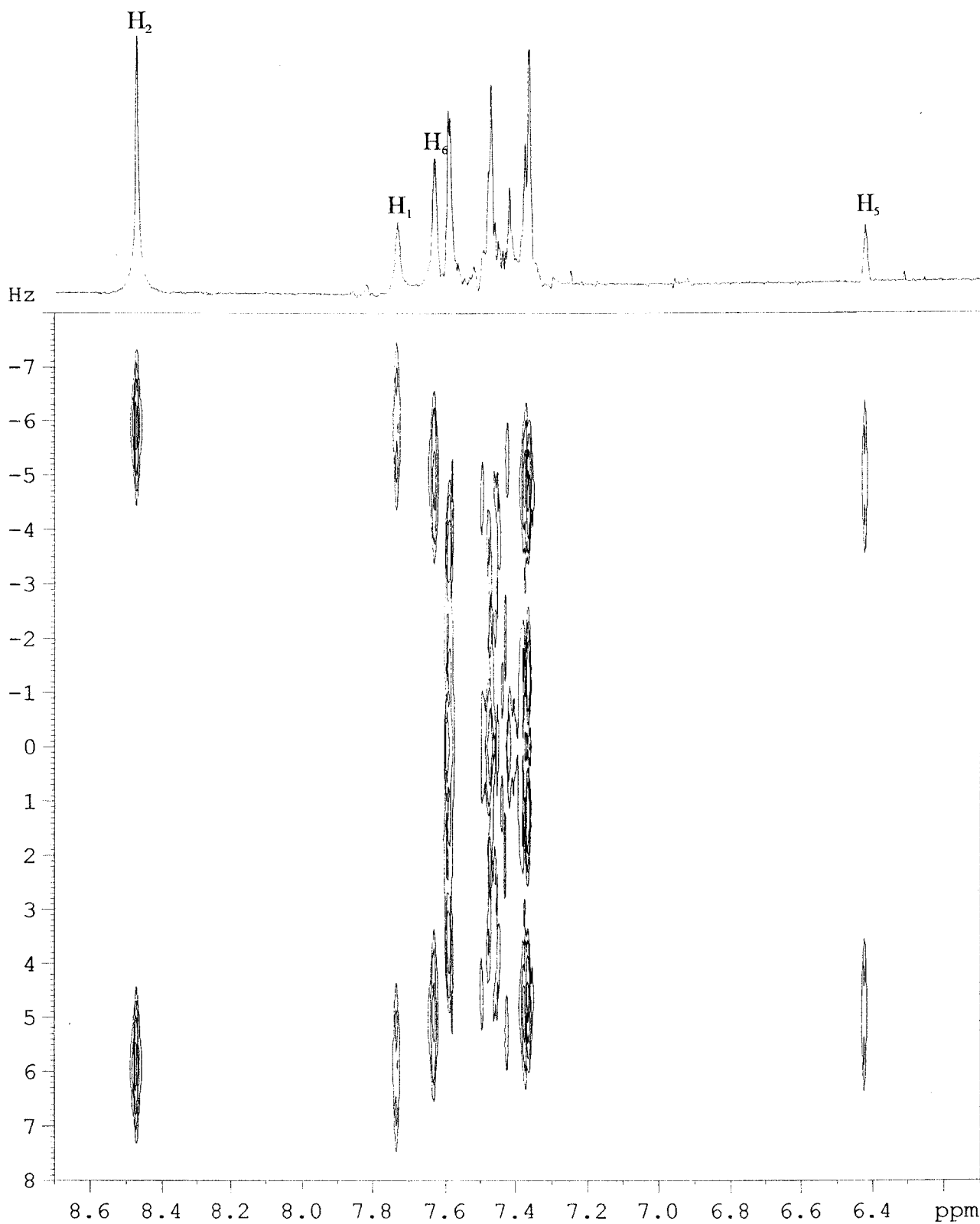
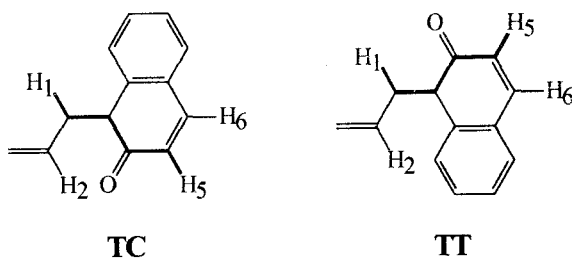


Figure 5 : Carte J-résolu de CH<sub>1</sub> sous irradiation

### 2.3.1.2.2. J-résolu

La carte est représentée sur la figure 5. Cette expérience permet de confirmer les déplacements chimiques de H<sub>5</sub> et H<sub>6</sub> ainsi que la valeur de la constante de couplage (9.3 Hz). Sur le spectre <sup>1</sup>H, à 6.42 ppm, on ne distinguait qu'un doublet, de même, le Cosy-DQF n'a montré qu'une seule tache de corrélation au niveau de H<sub>5</sub>. Or, sur le J-résolu, le signal à 6.42 ppm correspond à un Dd, avec une petite constante de 1.3 Hz. En fait, cela s'explique aisément : H<sub>5</sub> est couplé avec un autre proton selon un <sup>5</sup>J. C'est un couplage à très longue distance, mais la conformation de la molécule le permet (Système en W). De la même façon, parmi les deux autres doublets, à 7.72 et 8.47 ppm, on distingue que celui à 7.72 ppm est également un Dd, avec une faible constante de 1.4 Hz. Il est donc couplé avec H<sub>5</sub>. La seule façon d'expliquer ce couplage est d'attribuer ce signal à 7.72 ppm au proton H<sub>1</sub>.



Ce couplage est très important puisqu'il permet d'ores et déjà d'affirmer que FO<sub>1</sub> correspond à l'isomère TC de la photomercyanine, puisque c'est dans cette représentation que le système est le plus étendu, et donc qu'il y a le plus de chance d'observer le couplage longue distance.

Les autres signaux, entre 7.3 et 7.6 ppm, sont difficilement attribuables. Le fait qu'ils se situent très près les uns des autres entraîne un système de couplage du second ordre. Cependant, on peut relever quelques déplacements chimiques et quelques constantes de couplage. A partir de là, et en utilisant la carte du Cosy-DQF, il est possible de séparer une première famille de quatre protons à 7.59, 7.49, 7.37 et 7.32 ppm (famille 7-8-9-10).

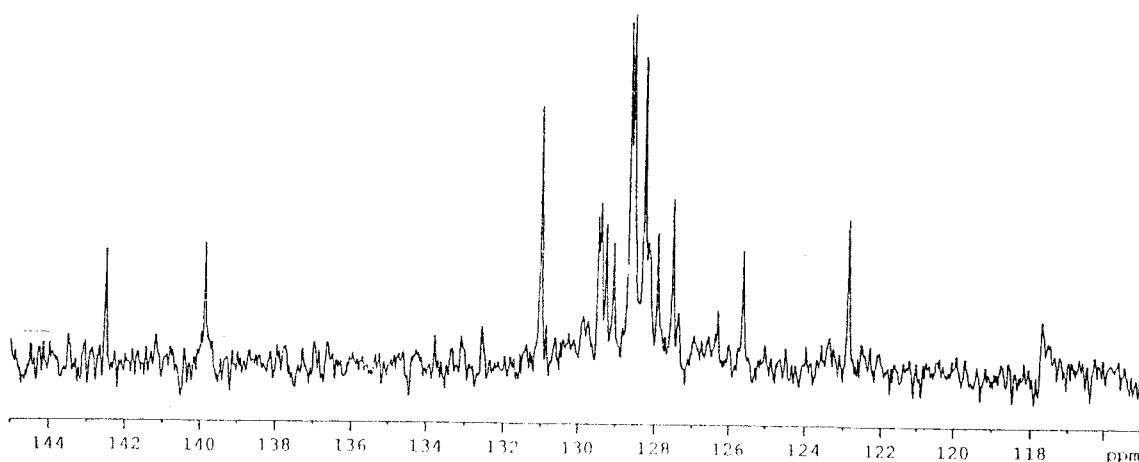
Sur la projection du J-résolu, on peut distinguer six autres signaux à 7.59, 7.57, 7.49, 7.48, 7.40 et 7.35 ppm. Cela signifie donc que les protons portés par les phényles ne sont plus équivalents (H<sub>2</sub> ≠ H<sub>2</sub>'', H<sub>3</sub> ≠ H<sub>3</sub>'', H<sub>4</sub> ≠ H<sub>4</sub>'') alors qu'ils l'étaient dans la forme fermée, et qu'à 7.59 et 7.49 ppm, il y a superposition de deux signaux. A ce stade, il est impossible de séparer ces deux familles, et d'attribuer chacune, de même pour les quatre protons précédemment cités.

Nous sommes passés à l'étude des carbones pour essayer de lever les ambiguïtés.

## 2.3.2. RMN $^{13}\text{C}$

### 2.3.2.1. Spectre 1D

L'expérience "Powgate" a été réalisée dans un premier temps afin de mettre en évidence tous les carbones. Néanmoins, les signaux des carbones quaternaires sont masqués par le bruit de fond. Nous avons donc procédé à la réalisation d'une DEPT 135 (Figure 6). Les signaux des carbones sont relativement bien séparés. On peut ainsi relever les déplacements chimiques des 14 carbones tertiaires de la molécule. Parmi eux, quatre (128.3, 128.6, 128.7 et 131.0 ppm) ont une intensité supérieure aux autres. On peut donc avancer qu'ils correspondent chacun à deux carbones équivalents, soit à  $\text{C}_{2'}$  (=  $\text{C}_{6'}$ ),  $\text{C}_{3'}$  (=  $\text{C}_{5'}$ ),  $\text{C}_{2''}$  (=  $\text{C}_{6''}$ ) et  $\text{C}_{3''}$  (=  $\text{C}_{5''}$ ), ce qui confirme que les deux noyaux phényles ne sont plus équivalents. Il reste alors à reporter ces valeurs sur une corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  et à relever les déplacements chimiques des protons.



**Figure 6 :** DEPT 135 de  $\text{CH}_1$  sous irradiation



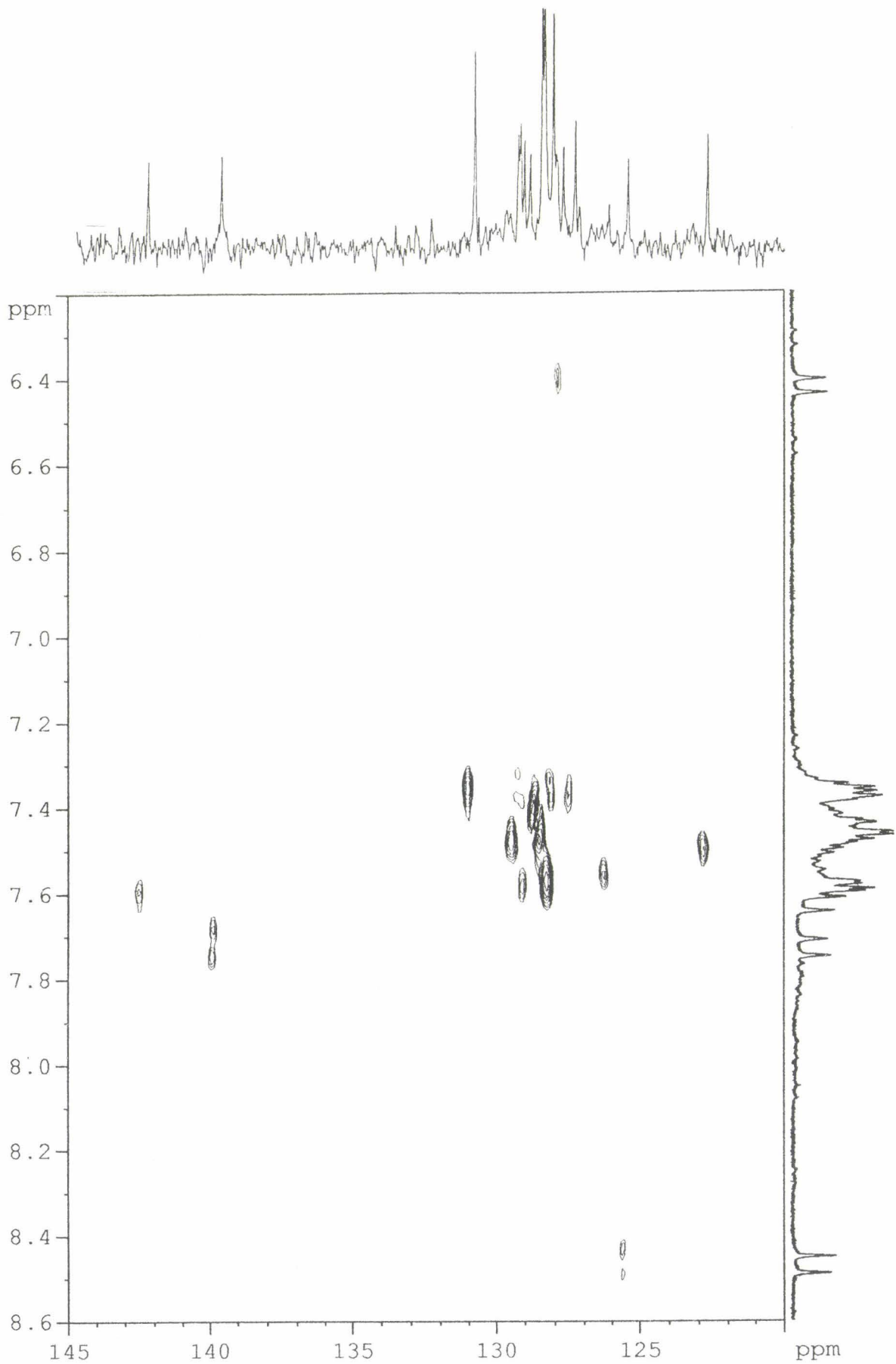


Figure 7 : Corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de  $\text{CH}_1$  sous irradiation

### 2.3.2.2. Spectre 2D

Sur la carte de corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , (figure 7), on peut déterminer quatre valeurs de  $\delta$  pour les protons en position 2', 3', 2'' et 3'' : 7.35, 7.40, 7.48 et 7.57 ppm. On peut aussi corréler les protons 1, 2, 5 et 6 avec les carbones qui les portent. Il reste alors six carbones à attribuer, ceux de la famille (7-8-9-10), et ceux en position 4' et 4''. Leurs déplacements chimiques et ceux de leurs protons respectifs sont reportés ci-dessous. On constate à nouveau qu'à 7.49 et 7.59 ppm, il y a superposition de signaux.

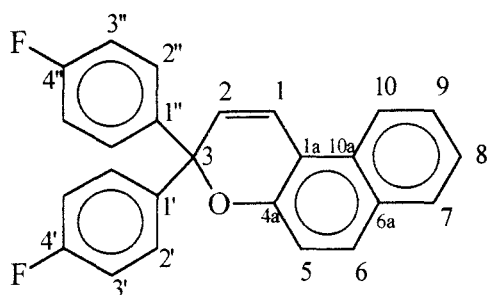
$\delta^{13}\text{C} / \text{ppm}$	$\delta^1\text{H} / \text{ppm}$
122.9	7.59
128.3	7.37
129.0	7.32
129.1	7.59
129.4	7.49
129.5	7.49

L'ensemble des expériences réalisées en une et deux dimensions ne permet pas d'obtenir une attribution complète en  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  pour la forme majoritaire  $\text{FO}_1$ .

C'est pourquoi, nous sommes passés à l'étude d'une molécule similaire mais dont chaque phényle est maintenant substitué en position 4 par un atome de fluor. Cette molécule a été choisie afin d'obtenir des simplifications au niveau des cycles phényles, ce qui devrait faciliter la lecture et donc l'attribution des spectres et cartes RMN.

De plus, la RMN  $^{19}\text{F}$  permet d'obtenir des spectres plus simples que ceux des protons (deux atomes de fluor contre 16 protons). Ces expériences, faciles à mettre en œuvre puisque la sensibilité du  $^{19}\text{F}$  (abondance isotopique = 100 %, sensibilité relative = 0.83) est proche de celle du  $^1\text{H}$ , vont permettre d'obtenir des renseignements supplémentaires sur l'environnement des atomes de fluor dans les photomérocyanines, et donc sur leur structure.

### 3. Etude du (4-4-difluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>1</sub>)



La disubstitution en position 4' et 4'' permet de conserver l'équivalence des noyaux phényles ainsi que celle des positions ortho (3'=5' et 3''=5'') et méta (2'=6' et 2''=6''). Ainsi, comme dans le cas de CH<sub>1</sub>, deux isomères transoïdes seulement sont possibles. Avant de passer à l'étude RMN des formes ouvertes, nous avons effectué les expériences sur la forme fermée en <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F dans CD<sub>3</sub>CN.

#### 3.1. Etude de la forme fermée

Les expériences en 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F) et en 2D (J-résolu, Corrélation <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F, Noesy) permettent d'attribuer tous les noyaux de CF<sub>1</sub>. Le spectre <sup>1</sup>H est représenté sur la figure 8, les spectres <sup>19</sup>F découplé et non découplé sur la figure 9. Sur le spectre découplé, un seul signal est observé à -114.98 ppm, alors que la molécule possède deux noyaux fluor. Ils sont donc équivalents, et les protons et carbones des deux phényles le sont également, comme nous l'avons vu pour CH<sub>1</sub> (1'=1'', 2'=2'', 3'=3'', 4'=4'').

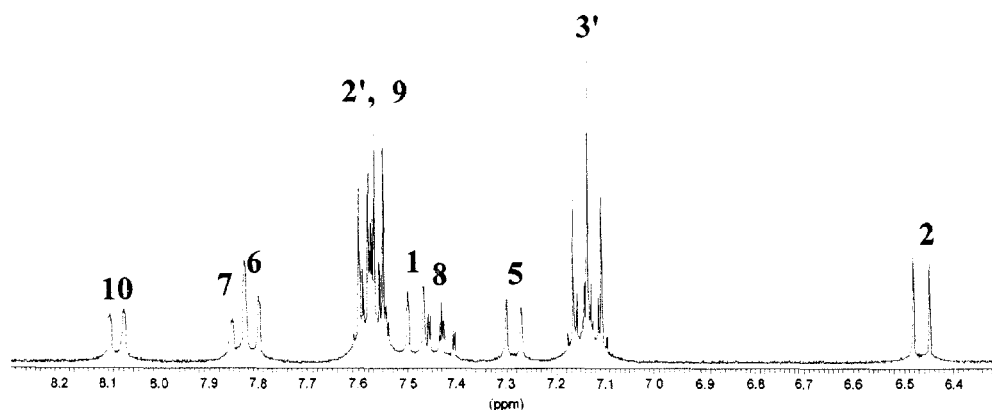


Figure 8 : Spectre <sup>1</sup>H de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN

L'ensemble des déplacements chimiques ainsi que les valeurs des constantes de couplages sont regroupés dans les tables 4 et 5.

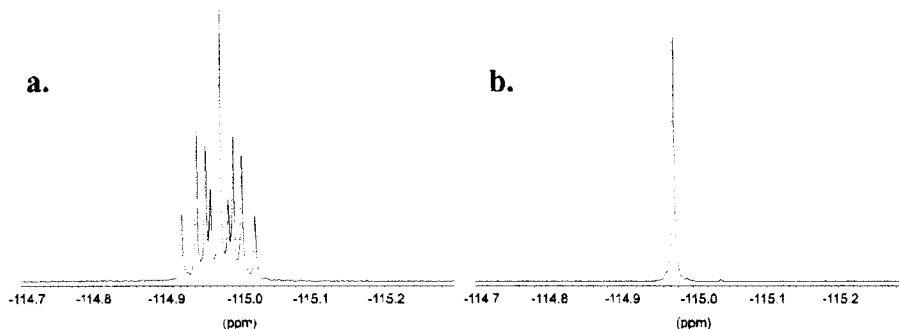


Figure 9 : Spectres  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , a. non découplé, b. découplé

	$\delta / \text{ppm}$			$\delta / \text{ppm}$
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$		$^{13}\text{C}$
1	7.48 (D)	120.1	1a	114.3
2	6.46 (D)	127.9	3	81.4
5	7.28 (D)	118.1	4a	150.0
6	7.81 (D)	130.3	6a	129.4
7	7.84 (Dd)	128.3	10a	129.5
8	7.43 (DDd)	124.1	1' = 1''	140.7
9	7.57 (DDd)	127.0	4' = 4''	162.0
10	8.09 (Dd)	121.3		
2' = 2''	7.54 (Dd)	128.5		$^{19}\text{F}$
3' = 3''	7.13 (DD)	114.9	4' = 4''	-114.98

Table 4 : Déplacements chimiques en ppm de  $\text{CF}_1$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

J / Hz			
<sup>1</sup> J		<sup>3</sup> J	
C <sub>4</sub> ,F	247.5	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	10.2
		H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	9.3
<sup>2</sup> J		H <sub>2</sub> ',H <sub>3</sub> '	9.4
C <sub>3</sub> ,F	21.7	H <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub>	8.3
		H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	6.8
<sup>4</sup> J		H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.9
H <sub>7</sub> ,H <sub>9</sub>	2.1	H <sub>3</sub> ',F	9.0
H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.6	C <sub>2</sub> ',F	8.4
H <sub>2</sub> ,F	5.6		

**Table 5 :** Constantes de couplage de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN

## 3.2. Cinétique de décoloration

### 3.2.1. Méthodologie

L'étude de la cinétique de décoloration a d'abord été effectuée par irradiation laser à l'intérieur de la sonde Dual, à 355 nm. L'évolution des spectres <sup>1</sup>H a été suivie.

L'avantage de CF<sub>1</sub> est que cette molécule possède des atomes de fluor, pouvant être étudiés en RMN. Néanmoins, la sonde Dual ne permettant de réaliser que des expériences proton et carbone, nous avons utilisé une sonde QNP (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P) pour pouvoir faire cette étude. Cependant, cette sonde ne peut pas permettre le passage de la lumière. L'échantillon est donc irradié à l'extérieur de la sonde avec une lampe Xe-Hg de 1000 watts équipée du filtre approprié. Un système de régulation de température nous permet d'irradier à la température désirée. L'échantillon est ensuite rapidement transféré dans la sonde du spectromètre, réglée à la même température. Les détails techniques et expérimentaux figurent dans la partie expérimentale.

### 3.2.2. Résultats

#### 3.2.2.1. Irradiation laser à 355 nm : Etude en $^1\text{H}$

Le  $\text{CF}_1$ , en solution dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , a été irradié avec 2000 éclairs laser à 228, 243 et 258 K. Les spectres  $^1\text{H}$  ont été enregistrés toutes les deux minutes (figure 10). Sur ces spectres, comme dans le cas de  $\text{CH}_1$ , deux formes apparaissent, une forme majoritaire  $\text{FO}_1$  et une minoritaire  $\text{FO}_2$ . Un des signaux de cette dernière forme se situe à 6.31 ppm, mais vu sa très faible intensité, il n'est pas intégrable. Il a cependant une durée de vie très longue.

Tous ces signaux vont disparaître au cours du temps pour redonner la forme fermée ( $t = \infty$ ).

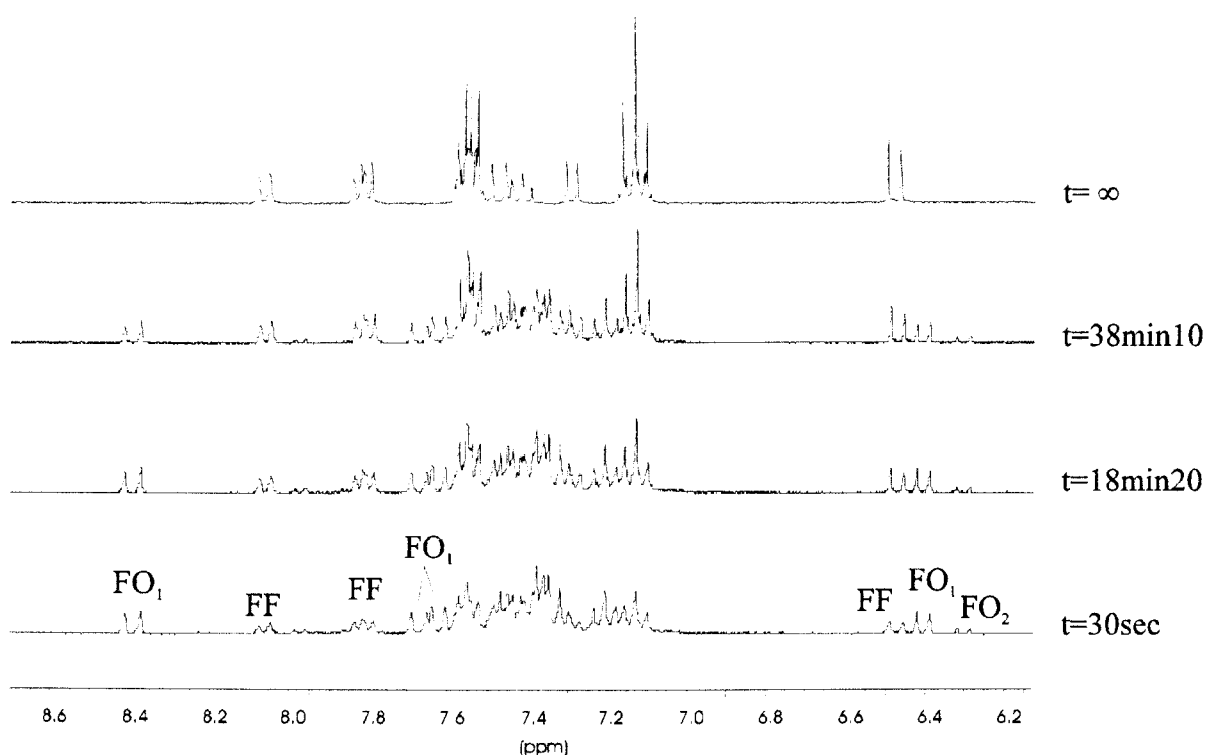
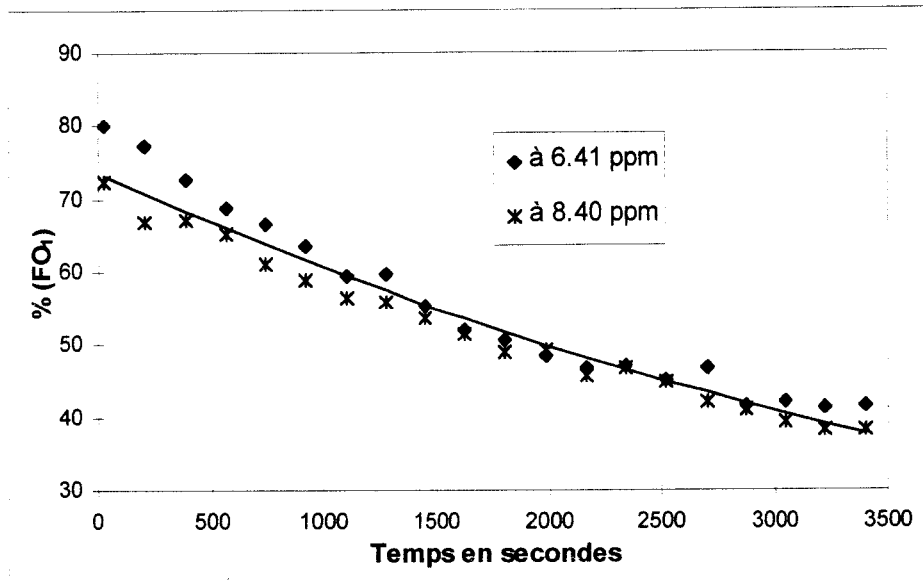
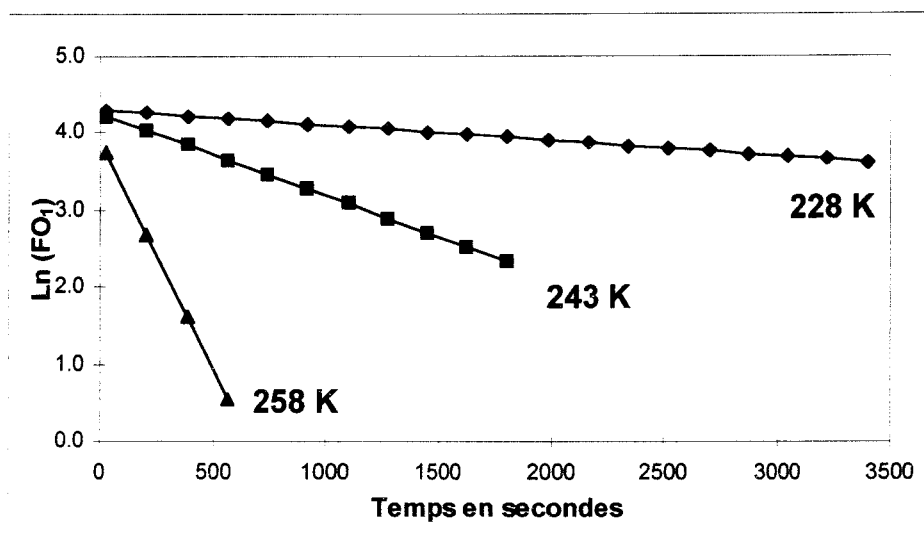


Figure 10 : Spectres  $^1\text{H}$  enregistrés après irradiation de  $\text{CF}_1$  à 355 nm ( $T = 228\text{K}$ )

En intégrant les signaux à 6.41 et 8.40 ppm ( $\text{FO}_1$ ) et à 6.46 et 8.09 ppm (FF), on trace les courbes % ( $\text{FO}_1$ ) =  $f(t)$ , un exemple de courbe de décoloration à 228 K est représenté sur le graphique 3, ainsi que les droites  $\text{Ln}(\% \text{FO}_1) = f(t)$ , pour les trois températures étudiées (Graphique 4). Les valeurs déduites des pentes ainsi que celles des fonctions thermodynamiques sont reportées dans la table 6.



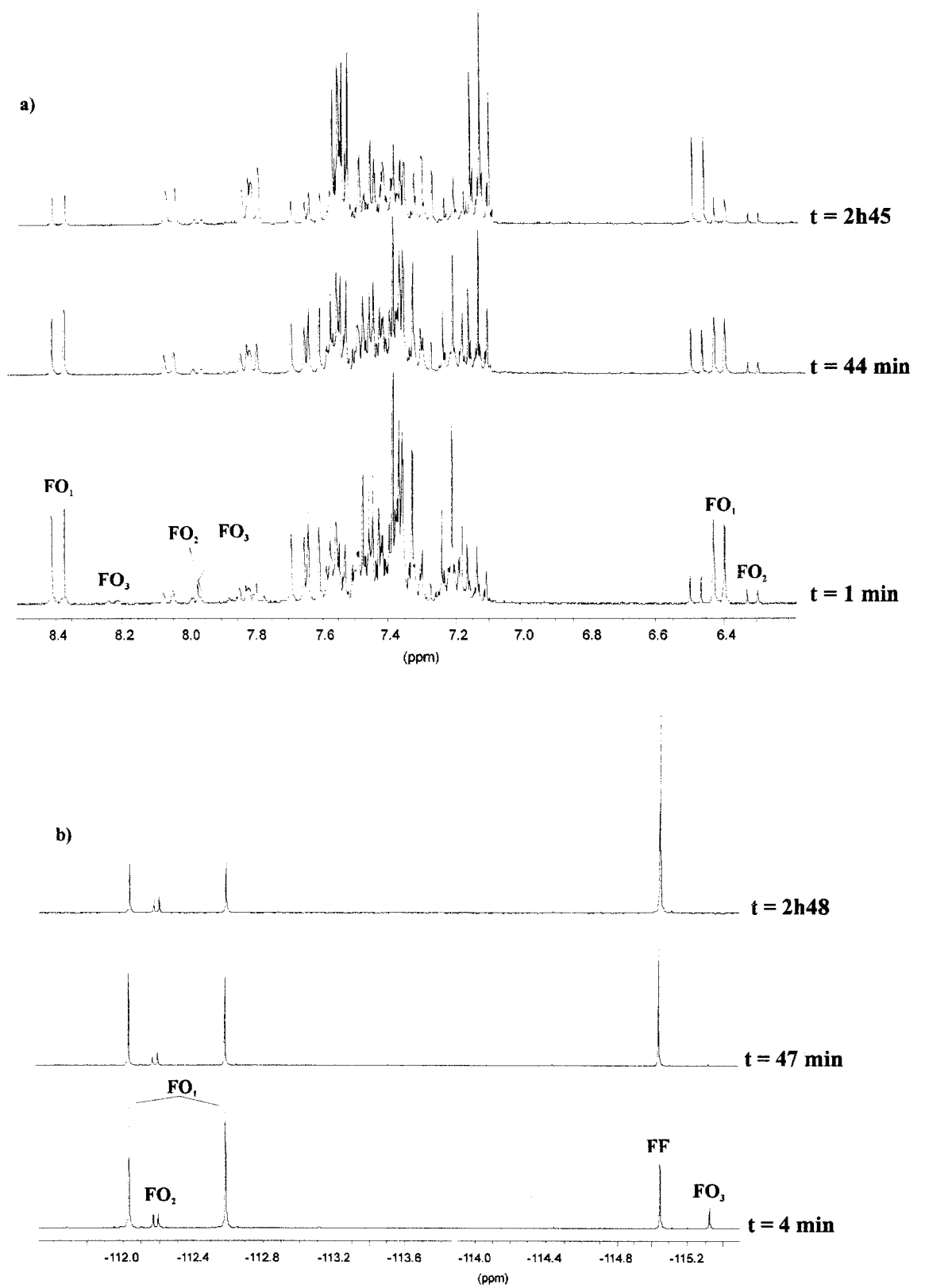
Graphique 3 : Décroissance des signaux de FO<sub>1</sub> à 228 K



Graphique 4 : Décroissance logarithmique des signaux de FO<sub>1</sub> à différentes températures

T / K	$k_{\Delta} / s^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{min}$	$E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^{\#} / \text{kJ.mol}^{-1}$
228	$2.0 \cdot 10^{-4}$	58	54	52.1
243	$10.6 \cdot 10^{-4}$	11		51.9
258	$60.1 \cdot 10^{-4}$	2		51.7

Table 6 : Constantes cinétiques et fonctions thermodynamiques de FO<sub>1</sub>



**Figure 11** : Spectres de la décoloration des formes ouvertes de  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  à 228 K

(a.  $^1\text{H}$ , b.  $^{19}\text{F}$ )



### 3.2.2.2. Irradiation avec la lampe Xe-Hg : Etude en $^1\text{H}$ et $^{19}\text{F}$

L'échantillon de  $\text{CF}_1$  est irradié quinze minutes à 228 K avec la lampe dont on a sélectionné une bande d'émission entre 259 et 388 nm (Filtre 011FG09,  $\lambda_{\text{max}} = 330$  nm, Schott). Il est ensuite rapidement transféré dans la sonde QNP, également à la température de 228 K, et on enregistre les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  (découplé) à intervalles de temps réguliers.

Sur les spectres  $^1\text{H}$  (figure 11a), on distingue des signaux que l'on discernait à peine ou pas du tout sur ceux enregistrés après irradiation à 355 nm. Ils sont de trois types :

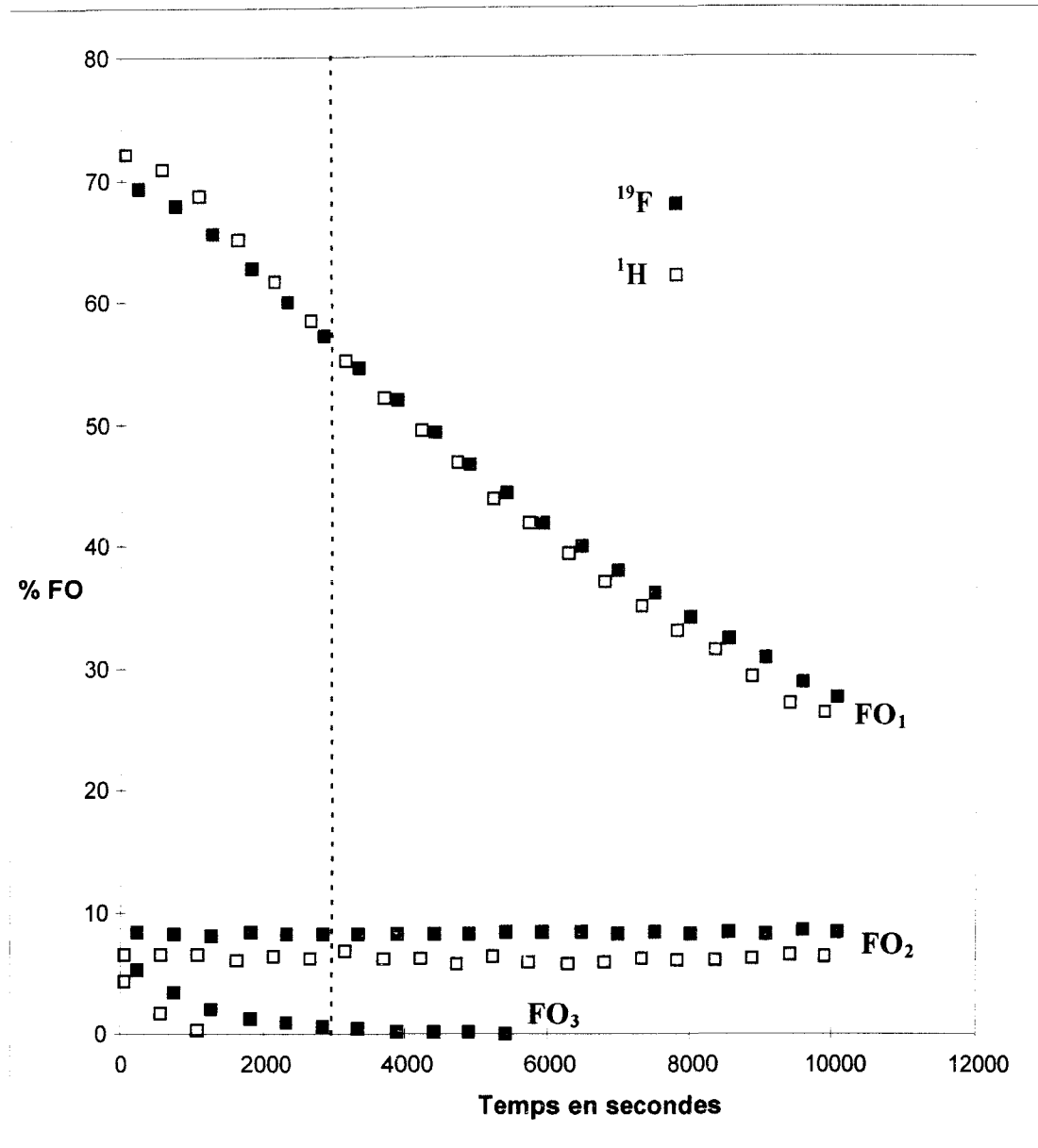
- Certains ont une intensité très forte correspondant à  $\text{FO}_1$  (ex. à 6.41 (D) et 8.40 (D) ppm).
- D'autres montrent une très grande stabilité au cours du temps, ils appartiennent à  $\text{FO}_2$  (ex. à 6.31 (D) et 7.97 (D) ppm)
- Enfin, d'autres disparaissent très rapidement (ex. à 7.97 (s) et 8.23 (D) ppm).

Une troisième forme "ouverte",  $\text{FO}_3$ , existe donc, avec une décroissance beaucoup plus rapide que celles des deux autres formes. Cette forme n'apparaissait pas sur les spectres  $^1\text{H}$  lorsque l'irradiation était faite à 355 nm. Sa structure nous est totalement inconnue, mais le signal à 7.97 ppm est un singulet. Nous supposons qu'il s'agit d'un -OH phénolique. Ceci sera discuté plus loin (paragraphe 5, page 103).

L'étude en RMN du  $^{19}\text{F}$  découplé  $^1\text{H}$  (Figure 11b) permet d'obtenir des spectres beaucoup plus simples. On note l'apparition de cinq signaux : deux intenses, deux sensiblement plus faibles et un qui disparaît rapidement. Si l'on mesure les intégrales de ces signaux ainsi que ceux bien séparés sur les spectres  $^1\text{H}$ , on peut alors tracer les courbes de décroissance. Grâce à cela, il est possible de corréler les trois formes en proton et fluor (Graphique 5).

- $\text{FO}_1$  :  $^{19}\text{F}$  : -112.06 et -112.59 ppm  $\leftrightarrow$   $^1\text{H}$  : 6.41 et 8.40 ppm
- $\text{FO}_2$  :  $^{19}\text{F}$  : -112.16 et -112.19 ppm  $\leftrightarrow$   $^1\text{H}$  : 6.31 et 7.97 ppm
- $\text{FO}_3$  :  $^{19}\text{F}$  : -115.33 ppm  $\leftrightarrow$   $^1\text{H}$  : 7.97 et 8.23 ppm

Tous ces signaux apparus ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) vont disparaître au cours du temps pour redonner  $\text{FF}$ .



**Graphique 5 :** Evolution des 3 formes ouvertes au cours du temps à 228K

Sur ce graphique, on remarque que la courbe de décroissance de FO<sub>1</sub> n'est pas une monoexponentielle. La première partie, qui correspond à l'intervalle de temps où FO<sub>3</sub> disparaît, semble être la résultante entre une augmentation et une diminution de concentration. En revanche, la deuxième partie décroît monoexponentiellement (FO<sub>3</sub> a complètement disparu). Il semble donc que la disparition de FO<sub>3</sub> entraîne une augmentation de la concentration en FO<sub>1</sub>. Une étude plus approfondie du mécanisme cinétique fera l'objet du quatrième chapitre.

Le passage aux logarithmes sur la deuxième partie de la courbe de  $\text{FO}_1$ , à partir des données en  $^{19}\text{F}$  (plus précises que celle en  $^1\text{H}$ ) permet d'obtenir sa valeur de paramètre cinétique de décoloration, ainsi que celle de son temps de demi-vie (Table 7).

	$\text{FO}_1$	$\text{FO}_2$	$\text{FO}_3$
$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$[-11.1 \cdot 10^{-6} ; 3.24 \cdot 10^{-6}]$	$9.34 \cdot 10^{-4}$
$\tau_{1/2}$	1 h 55	Non Significatif	13 min

**Table 7** : Paramètres cinétiques déduites après irradiation avec la lampe

La valeur obtenue de  $\tau_{1/2}$  pour  $\text{FO}_1$  est environ le double de celle obtenue lors de l'irradiation à 355 nm. Mais les concentrations initiales ne sont pas les mêmes (conversion différente), ceci peut expliquer la différence au niveau de  $k_{\Delta}$ .

Concernant  $\text{FO}_2$ , sa variation au cours du temps étant extrêmement faible, la valeur déduite pour  $k_{\Delta}$  est négative (donc aberrante). L'intervalle de confiance a été déterminé (avec la loi mathématique normale, voir détails dans le chapitre 4, page 158). Si la valeur zéro est contenue dans l'intervalle déterminé, on en déduit que la valeur de  $k_{\Delta}$  n'est pas significative.

Toutes les cinétiques sont suivies pendant environ 4 heures et, pour obtenir une valeur significative pour  $\text{FO}_2$ , il faut un temps d'expérience plus long. L'expérience a été renouvelée sur un temps de 24 heures, ce qui permet d'obtenir une valeur pour le paramètre cinétique de décoloration de la forme lente,  $k_{\Delta} = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $t_{1/2} = 33 \text{ h}$ ). Cette valeur montre la très grande stabilité de  $\text{FO}_2$  dans le temps. Dans ces conditions, la valeur obtenue pour  $\text{FO}_1$  est la même que celle déduite de l'expérience sur 4 heures.

Enfin, pour pouvoir comparer nos études à celles effectuées par spectroscopie UV-visible à Marseille, l'expérience a été renouvelée à des températures plus élevées, mais uniquement en RMN  $^{19}\text{F}$ . Les températures choisies (275 et 295 K) entraînent une décoloration beaucoup trop rapide de  $\text{FO}_1$  pour pouvoir mesurer les intégrales de ses signaux au cours du temps. De même, les signaux en  $^1\text{H}$  de  $\text{FO}_2$  sont très faibles, c'est pourquoi nous nous sommes cantonnés aux spectres  $^{19}\text{F}$  sur lesquels uniquement les signaux de  $\text{FO}_2$  et  $\text{FF}$  ont été intégrés. Les valeurs de  $k_{\Delta}$  obtenues pour ces

deux températures, ainsi que celles déduites des expériences par UV pour la forme lente sont reportées dans la table 8.

RMN $^{19}\text{F}$ ( $\text{CD}_3\text{CN} - 10^{-2} \text{ M}$ )			UV ( $\text{CH}_3\text{CN} - 10^{-4} \text{ M}$ )		
T / K	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$ ( $\text{FO}_2$ )	$\tau_{1/2}$	T / K	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$ ( <b>forme lente</b> )	$\tau_{1/2}$
275	$2.96 \cdot 10^{-5}$	6 h 30	281	$4.17 \cdot 10^{-4}$	28 mn
I	$[1.97 \cdot 10^{-5} ; 3.95 \cdot 10^{-5}]$				
295	$3.96 \cdot 10^{-5}$	4 h 50 min	293	$5.47 \cdot 10^{-4}$	21 mn
I	$[2.79 \cdot 10^{-5} ; 5.13 \cdot 10^{-5}]$				

**Table 8 :** Comparaison des  $k_{\Delta}$  obtenus par RMN et par UV (I : intervalle de confiance)

Il existe une différence importante si l'on compare les valeurs. Les températures ne sont certes pas exactement les mêmes, mais cela n'explique pas le facteur d'environ 10. Une possible explication peut être la différence de concentration ( $10^{-2} \text{ M}$  en RMN et  $10^{-4} \text{ M}$  en UV), de même que la différence entre les solvants, en RMN, le solvant est deutérié, alors qu'en UV, le solvant est protoné. De plus, les conditions expérimentales d'irradiation sont légèrement différentes.

L'influence de la concentration a été étudiée en RMN  $^{19}\text{F}$  uniquement à 228K, car les concentrations photostationnaires sont plus élevées et l'intégration des signaux plus précise.

Ainsi, il est possible de comparer les valeurs de  $k_{\Delta}$  pour les trois formes ouvertes (Table 9).

La cinétique de décoloration a donc été effectuée à des concentrations de  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{ M}$ , puis comparée aux résultats obtenus à la concentration de  $10^{-2} \text{ M}$ . Les intervalles de confiance ont été déterminés pour  $k_{\Delta}$  de chaque forme à chaque concentration.

Les valeurs de  $\text{FO}_1$  sont dans le même ordre de grandeur. Les valeurs déduites pour des concentrations initiales en  $\text{FF}$  de  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{ M}$  se trouvent comprises chacune dans l'intervalle de confiance de l'autre. Par contre, dans le cas où  $[\text{FF}]_0$  est de  $10^{-2} \text{ M}$ , la valeur de  $k_{\Delta}$  est en dehors des intervalles précédents.

Pour **FO<sub>2</sub>**, la mesure des intégrales à  $10^{-4}$  M n'est pas possible étant donnée la très faible intensité des signaux. La valeur de  $k_{\Delta}$  obtenue à  $10^{-2}$  M est comprise dans l'intervalle de confiance de  $k_{\Delta}$  à  $10^{-3}$  M. En revanche,  $k_{\Delta}$  à  $10^{-3}$  M n'appartient pas à celui de  $k_{\Delta}$  à  $10^{-2}$  M. L'intervalle déterminé pour la concentration de  $10^{-3}$  M est très large, mais il est à noter que les points sont très dispersés. L'intégration a été difficile puisque la concentration de cette forme est très faible.

Enfin, pour **FO<sub>3</sub>**, on retrouve les mêmes effets que dans le cas de **FO<sub>1</sub>**.

En résumé, il n'existe pas de grande différence pour les concentrations initiales en **FF** de  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M. Par contre, l'expérience à  $10^{-2}$  M donne des valeurs de  $k_{\Delta}$  significativement différentes.

T = 228 K	$10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	
<b>FO<sub>1</sub></b>	$k_{\Delta}$	$10.2 \cdot 10^{-5}$	$8.79 \cdot 10^{-5}$	$8.78 \cdot 10^{-5}$
	I	$[10.0 \cdot 10^{-5}; 10.5 \cdot 10^{-5}]$	$[7.80 \cdot 10^{-5}; 9.78 \cdot 10^{-5}]$	$[6.59 \cdot 10^{-5}; 11.0 \cdot 10^{-5}]$
	$\tau_{1/2}$	1 h 55 min	2 h 10 min	2 h 10 min
<b>FO<sub>2</sub></b>	$k_{\Delta}$	$5.85 \cdot 10^{-6}$	$23.3 \cdot 10^{-6}$	non mesurable
	I	$[4.64 \cdot 10^{-6}; 7.71 \cdot 10^{-6}]$	$[3.08 \cdot 10^{-6}; 43.4 \cdot 10^{-6}]$	
	$\tau_{1/2}$	33 h	8 h 20 min	-
<b>FO<sub>3</sub></b>	$k_{\Delta}$	$9.34 \cdot 10^{-4}$	$8.14 \cdot 10^{-4}$	$8.93 \cdot 10^{-4}$
	I	$[8.39 \cdot 10^{-4}; 10.3 \cdot 10^{-4}]$	$[6.96 \cdot 10^{-4}; 9.32 \cdot 10^{-4}]$	$[3.15 \cdot 10^{-4}; 14.7 \cdot 10^{-4}]$
	$\tau_{1/2}$	13 min	15 min	13 min

**Table 9** : Valeurs de  $k_{\Delta}$  des trois **FO** en fonction de  $[FF]_0$  (I : intervalle de confiance)

Ainsi, il est possible de dire que la variation de la concentration initiale en **FF** influe sur les cinétiques de décoloration des trois formes ouvertes. L'influence, uniquement de ce paramètre n'apporte pas des changements très importants, mais on peut supposer que, la variation de concentration combinée avec des conditions expérimentales différentes ( $CD_3CN$  /  $CH_3CN$ , conditions d'irradiation différentes), expliquerait la différence obtenue dans les valeurs de  $k_{\Delta}$ .

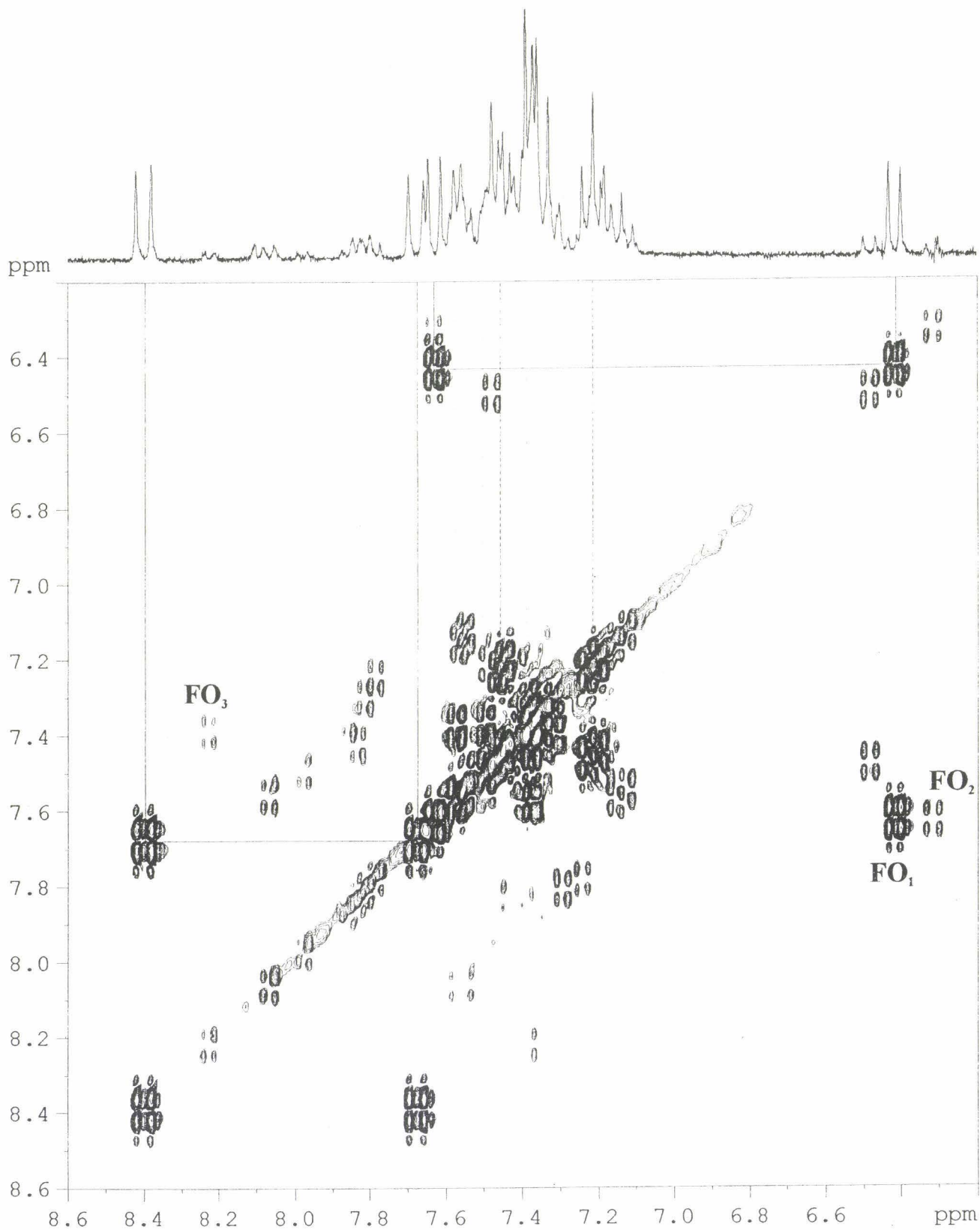


Figure 12 : Cosy-DQF de  $CF_1$  dans  $CD_3CN$  sous irradiation à 228K

### 3.3. Etude RMN des formes ouvertes

#### 3.3.1. Etude RMN $^1\text{H}$

##### 3.3.1.1. Spectre $^1\text{H}$

Sur le spectre  $^1\text{H}$  (Figure 13), parmi les signaux de forte intensité, correspondant à  $\text{FO}_1$ , il est possible de distinguer quatre doublets couplés deux à deux : à 6.41 et 7.63 ppm ( $J = 10.1$  Hz) et à 7.66 et 8.4 ppm ( $J = 12$  Hz). Les valeurs de constantes de couplage permettent de les attribuer respectivement à  $\text{H}_5\text{-H}_6$  et à  $\text{H}_1\text{-H}_2$  et par comparaison aux photomérocyanines de  $\text{CH}_1$ ,  $\text{H}_5$  est à 6.41 ppm et  $\text{H}_2$  à 8.4 ppm. Le reste du spectre, c'est-à-dire le massif contenu entre 7.3 et 7.6 ppm n'est pas interprétable. Il faut passer à des techniques RMN en deux dimensions.

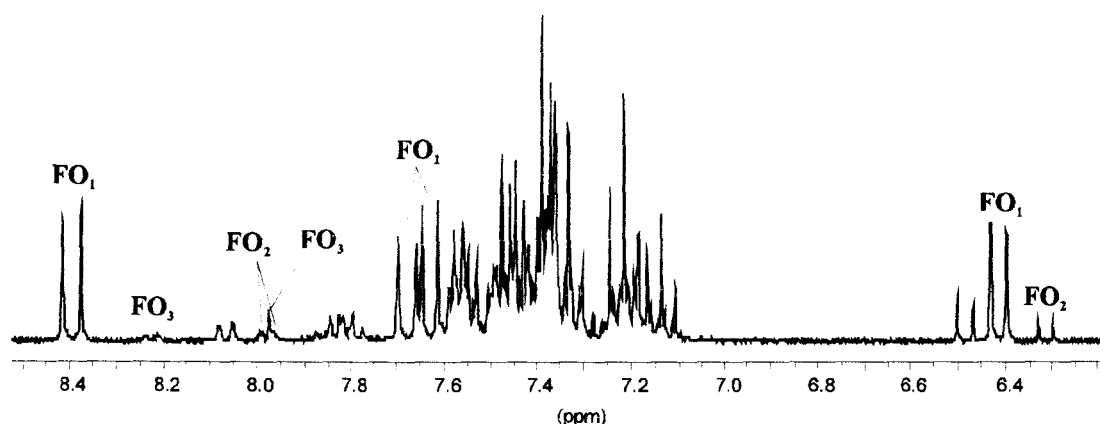


Figure 13 : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  sous irradiation à 228K

##### 3.3.1.2. Corrélation $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$

Sur la carte du Cosy-DQF (Figure 12), on retrouve les taches de corrélation entre les protons de  $\text{FO}_1$  à 6.41 et 7.63 ppm, et entre ceux à 7.66 et 8.4 ppm. En plus, on peut corréler le signal à 7.2 avec celui à 7.44 ppm, de même que celui à 7.59 avec deux signaux, à 7.49 et 7.37 ppm. Le signal à 7.2 ppm semble présenter la même multiplicité que celle du proton en ortho du fluor dans la forme fermée (DD).

Concernant  $\text{FO}_2$ , le signal à 6.31 ppm est corrélé avec celui à 7.64 ppm et celui à 7.97 ppm avec un signal à 7.49 ppm.

Enfin, pour  $\text{FO}_3$ , il existe une corrélation entre les signaux à 7.38 et 8.23 ppm.

Comme dans le cas des  $\text{FO}$  de  $\text{CH}_1$ , l'expérience J-résolu a été réalisée.

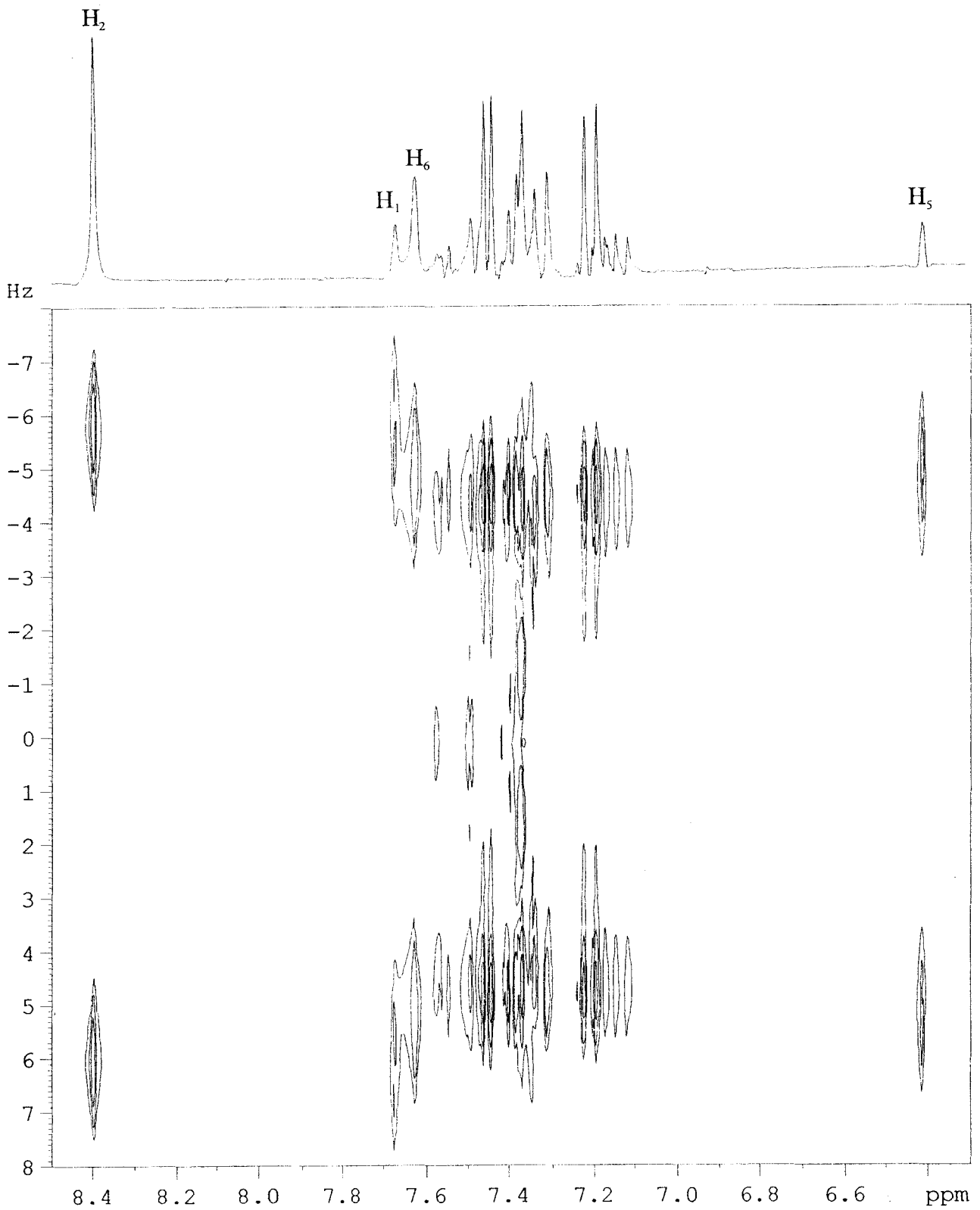


Figure 14 : J-résolu de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN sous irradiation à 228K





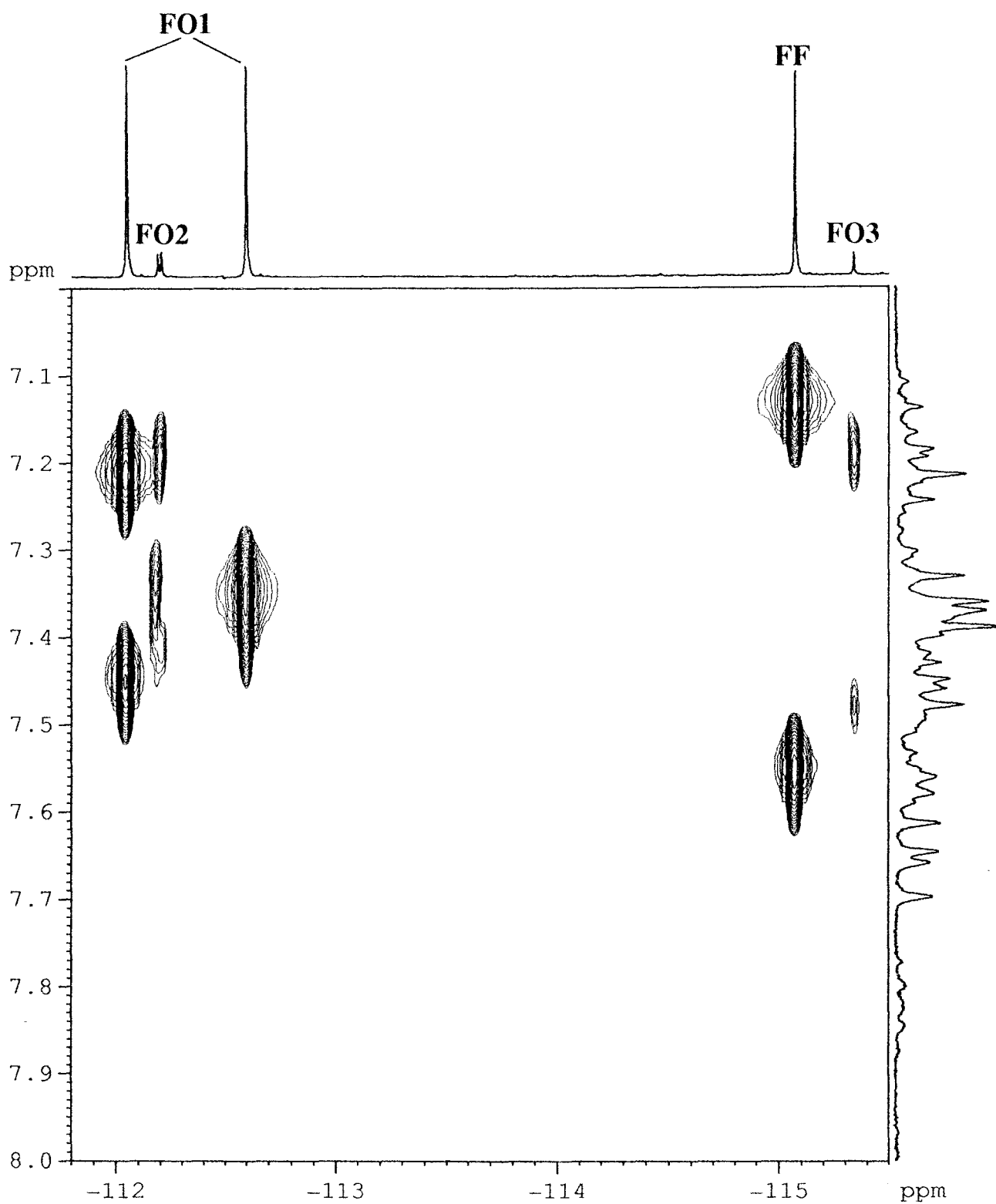


Figure 15 : Corrélation  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_1$  irradié à 228 K.

Le reste de la carte est difficilement exploitable, à cause de la proximité des systèmes de taches. On peut cependant relever sur la projection des déplacements chimiques et discerner leur multiplicité : 7.32 (D), 7.37 (DDd), 7.38 (m), 7.49 (D), 7.59 (D) ppm. Or, il reste six protons à attribuer (2"-3" et 7-8-9-10), il y a donc des superpositions.

Pour séparer ces deux derniers groupes de protons, nous sommes passés à l'étude RMN des noyaux fluors.

### 3.3.2. Etude RMN $^{19}\text{F}$

Le spectre en 1D (découplé) a permis de déterminer les déplacements chimiques des deux fluors pour chaque forme. Nous avons réalisé une expérience 2D de corrélation  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ . Ainsi, on peut relever les taches de corrélation entre chaque fluor et les protons auxquels ils sont couplés. (Figure 15)

Concernant les deux noyaux fluor de  $\text{FO}_1$ , celui à -112.03 ppm est couplé avec les protons  $\text{H}_2'$  et  $\text{H}_3'$  à 7.20 et 7.44 ppm et celui à -112.59 ppm, avec des protons à 7.32 et 7.38 ppm.

Si l'on reporte ces deux derniers déplacements sur le J-résolu, on peut mesurer les constantes de couplage et attribuer sans ambiguïté  $\text{H}_2'$  à 7.38 ppm ( $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$  et  $^4J_{\text{H-F}} = 5.8$  Hz) et  $\text{H}_3'$  à 7.32 ppm ( $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$  et  $^3J_{\text{H-F}} = 8.8$  Hz) Ils donnent lieu chacun à deux taches de corrélation.

En ce qui concerne  $\text{FO}_2$ , le fluor à -112.16 ppm est couplé avec des protons à 7.19 et 7.47 ppm et celui à -112.19 ppm avec des protons à 7.32 et 7.35 ppm. La similitude de ces valeurs avec celles obtenues pour  $\text{FO}_1$  permet d'attribuer 7.19 et 7.32 ppm aux protons en ortho ( $\text{H}_3'$  et  $\text{H}_3''$ ) et 7.47 et 7.35 ppm aux protons en méta ( $\text{H}_2'$  et  $\text{H}_2''$ ).

Enfin, le signal unique des fluors de  $\text{FO}_3$  à -115.33 ppm (déplacement chimique proche de celui de  $\text{FF}$ ) est couplé avec  $\text{H}_3'=\text{H}_3''$  à 7.18 ppm et avec  $\text{H}_2'=\text{H}_2''$  à 7.45 ppm. On obtient donc un signal unique pour les deux atomes de fluor, et il y a équivalence des noyaux phényles (comme dans  $\text{FF}$ ). Cela signifie d'une part, que la structure de  $\text{FO}_3$  doit être assez proche de celle de  $\text{FF}$ , et d'autre part, que le carbone 3 est toujours hybridé  $\text{sp}^3$ , alors que dans  $\text{FO}_1$  et  $\text{FO}_2$ , il est  $\text{sp}^2$ .

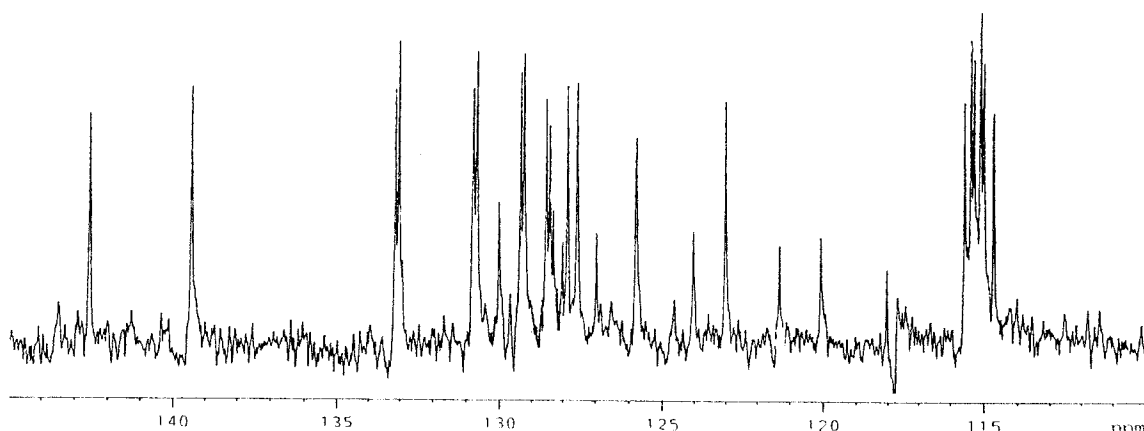
Il ne reste plus que la famille (7-8-9-10) à attribuer. Avec les données déterminées jusqu'à maintenant, cela n'est pas possible. Nous sommes passés à l'étude RMN des carbones.

### 3.3.3. Etude RMN $^{13}\text{C}$

Si nous avons entrepris l'étude des carbones de  $\text{CF}_1$  sous irradiation, c'est, d'une part pour compléter les études RMN, et d'autre part, pour apporter des indications nous permettant de différencier les signaux (7-8-9-10). En effet, nous connaissons les déplacements chimiques de tous les autres protons de  $\text{FO}_1$ . Il sera alors possible de les corrélérer avec les carbones porteurs. Il ne restera alors que quatre déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  pour les positions 7, 8, 9 et 10, à corrélérer avec les protons correspondants. Les quatre déplacements chimiques de ces protons pourront être reportés sur le Cosy-DQF et sur le J-résolu. La mise en évidence de corrélations et la multiplicité des signaux pourra nous donner l'attribution exacte de cette dernière famille. Il est à noter que cette étude en carbone ne va concerner que l'isomère majoritaire de la photomérocyanine ( $\text{FO}_1$ ). Les carbones des autres formes ( $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_3$ ) ne peuvent être mis en évidence étant donné la faible sensibilité en  $^{13}\text{C}$  et la faible proportion de ces formes.

#### 3.3.3.1. Etude en 1D : DEPT 135

Sur le spectre DEPT 135 (Figure 16), on observe vers 115 ppm, la superposition de trois doublets, dont l'un correspond aux carbones 3' et 3" de la forme fermée ( $^2J_{\text{C-F}} = 21.7 \text{ Hz}$ ). Les deux autres doublets (115.2 et 115.4 ppm) ont une constante de 21.8 Hz, ce qui correspond bien à un couplage  $^2J_{\text{C-F}}$ . Ce sont donc les carbones 3' et 3" de  $\text{FO}_1$ . Les deux autres doublets à 130.8 et 133.1, dont les constantes sont de 8.4 Hz peuvent être attribués aux carbones en méta du fluor, c'est-à-dire à  $\text{C}_2'$  et  $\text{C}_2''$ . Il reste alors huit signaux : 123.0, 125.8, 127.6, 127.9, 129.3, 129.4, 139.9 et 142.6 ppm. Pour les attribuer, une corrélation  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  a été effectuée.



**Figure 16 :** DEPT 135 de  $\text{CF}_1$  sous irradiation à 228 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

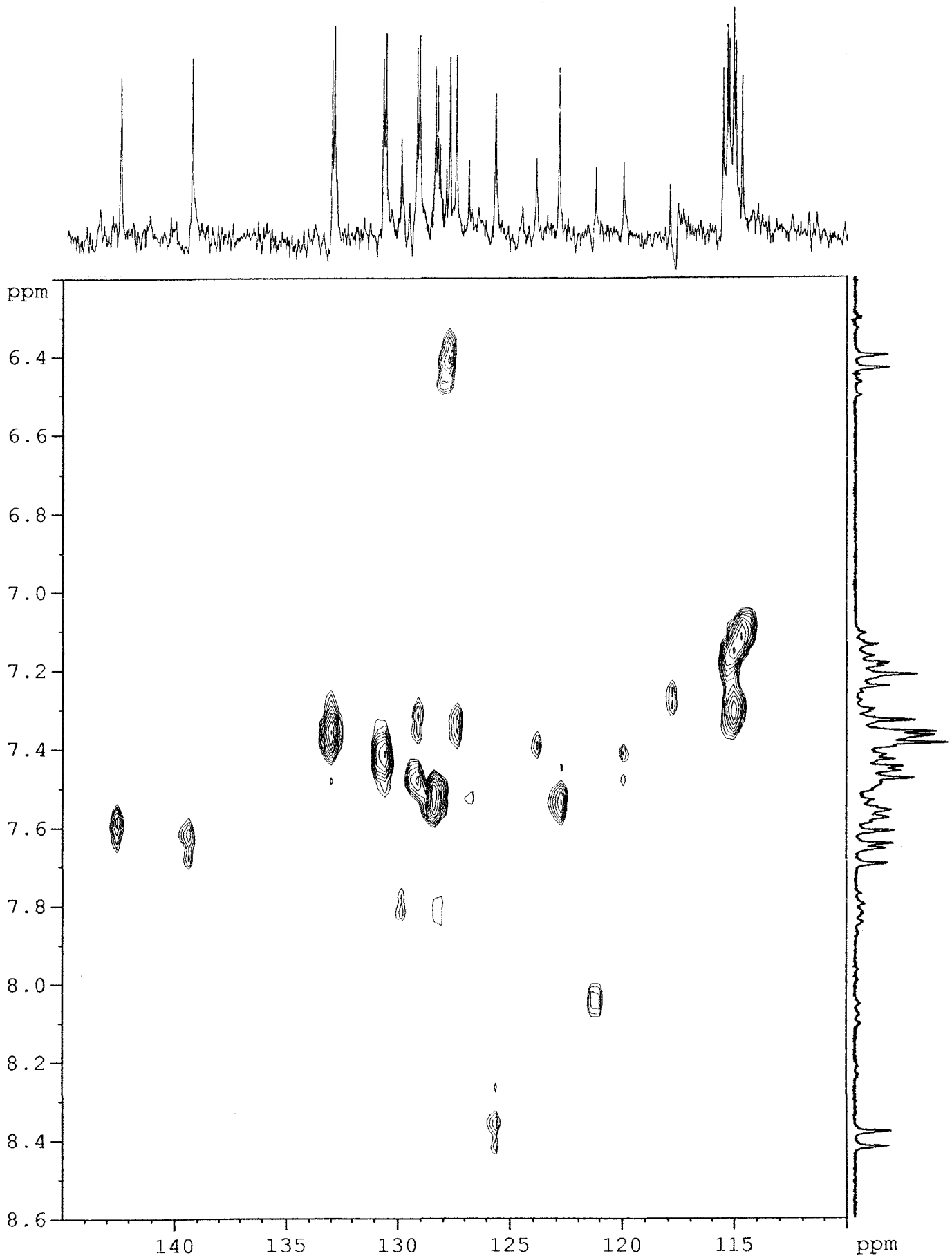


Figure 17 : Corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  de  $\text{CF}_1$  sous irradiation à 228K

### 3.3.3.2. Etude en 2D : Corrélation $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

Sur la carte (Figure 17), en reportant les déplacements chimiques relevés sur le spectre DEPT, il est possible de corréler les carbones en ortho et méta du fluor avec les protons qu'ils portent :

$$\delta_{\text{C}} = 115.4 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.20 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C}} = 115.2 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.32 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{C}} = 130.8 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.44 \text{ ppm}$$

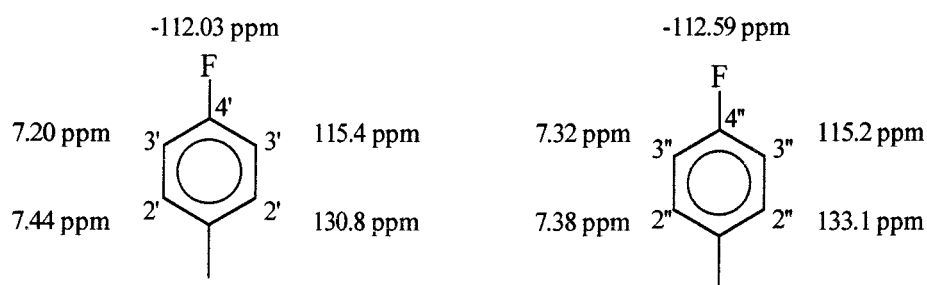
$$\delta_{\text{C}} = 133.1 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.38 \text{ ppm}$$

Or, nous savons, d'après la corrélation  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ , à quel fluor sont couplés ces protons :

$$\delta_{\text{F}} = -112.03 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.20 \text{ ppm} \text{ et } \delta_{\text{H}} = 7.44 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{F}} = -112.59 \text{ ppm} \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.32 \text{ ppm} \text{ et } \delta_{\text{H}} = 7.38 \text{ ppm}$$

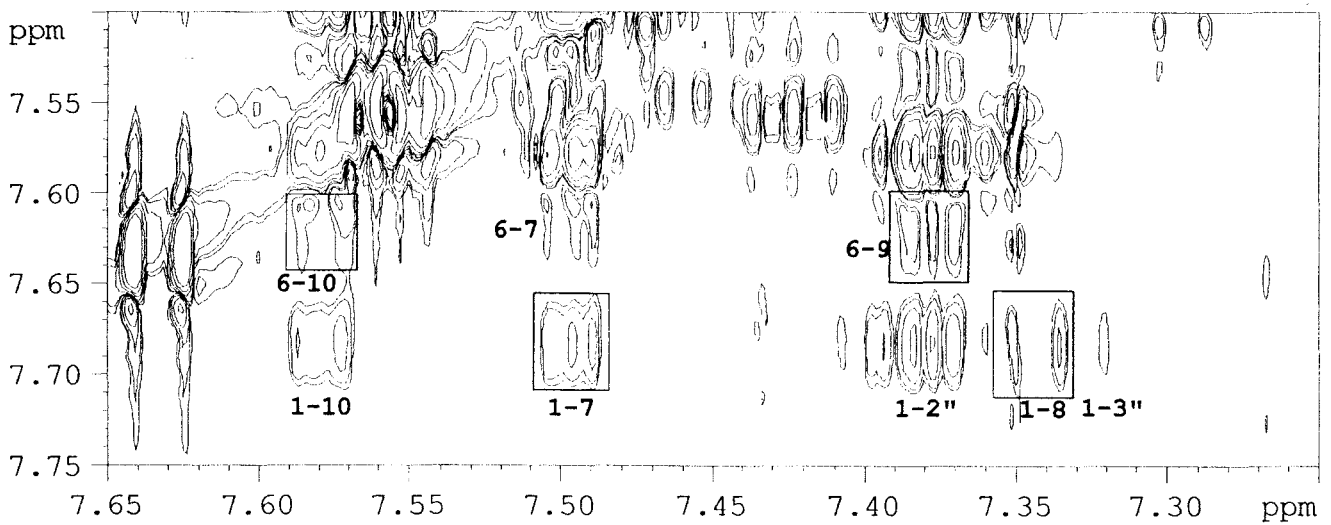
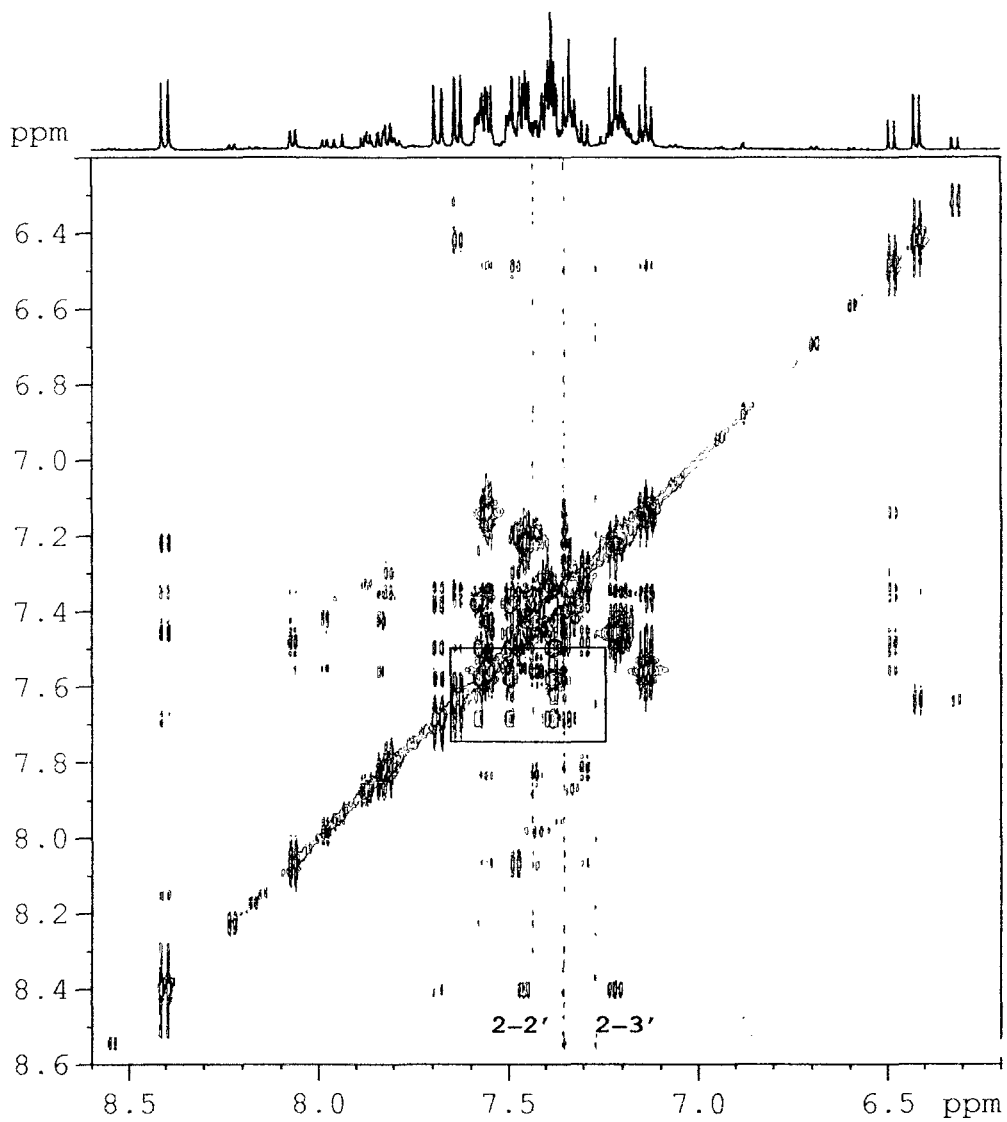
On obtient ainsi une attribution complète de chaque noyau phényle (Schéma 3)



**Schéma 3** : Déplacements chimiques  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  des phényles de  $\text{FO}_1$

L'étude des protons a permis de déterminer les déplacements chimiques de  $\text{H}_1$  (7.66 ppm),  $\text{H}_2$  (8.40 ppm),  $\text{H}_5$  (6.41 ppm) et  $\text{H}_6$  (7.63 ppm). Le report de ces valeurs sur la corrélation permet d'obtenir les  $\delta$  des carbones,  $\text{C}_1$  (139.9 ppm),  $\text{C}_2$  (125.8 ppm),  $\text{C}_5$  (127.9 ppm) et  $\text{C}_6$  (142.6 ppm).

Il ne reste alors que quatre signaux à 123.0, 127.6, 129.3 et 129.4, respectivement corrélés aux protons à 7.59, 7.38, 7.37 et 7.49 ppm. Le J-résolu représente le signal à 7.37 ppm comme un DDd, et ceux à 7.59 et 7.49 ppm comme des Dd. Ces deux derniers signaux correspondent donc aux protons  $\text{H}_{10}$  et  $\text{H}_7$  et ceux à 7.37 et 7.38 ppm à  $\text{H}_9$  et  $\text{H}_8$ . Nous ne pouvons pas savoir qui est qui exactement, c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des interactions dipolaires.



**Figure 18 :** Carte Roesy de  $CF_1$  après irradiation 228K (600 MHz)

### 3.3.4. Etude RMN des interactions dipolaires

Cette étude est basée sur la réalisation d'un Roesy. Cette expérience en deux dimensions qui met en évidence les corrélations dipolaires, a été réalisée sur un spectromètre à 600 MHz (Institut Pasteur de Lille), car le spectromètre à 300 MHz du Laboratoire ne permettait pas d'effectuer cette manipulation. Cette expérience a été préférée à celle du Noesy car elle est plus adaptée aux petites molécules.

Sur la carte (Figure 18), on observe des taches de corrélation des protons  $H_2$  et  $H_3$  avec le proton à 8.40 ppm. De même, le proton  $H_1$  à 7.66 ppm présente des corrélations dipolaires avec les protons à 7.59, 7.38 et 7.32 ppm. Si l'on regarde les deux structures transoïdes possibles pour la photomérocyanine, **TC** et **TT**, (Schéma 4) il est clair que le seul isomère pouvant expliquer ces corrélations est le **TC**. En effet, il y a des interactions dipolaires de  $H_2$  avec  $H_2'$  et  $H_3'$  (8.40 ppm  $\leftrightarrow$  7.20 et 7.44 ppm), et de  $H_1$  avec  $H_{10}$ ,  $H_2''$  et  $H_3''$  (7.66 ppm  $\leftrightarrow$  7.59, 7.38 et 7.32 ppm).

On note aussi une corrélation entre le proton à 7.63 ppm et celui à 7.49 ppm ( $H_6$ - $H_7$ ). Cela permet d'une part d'obtenir les déplacements chimiques exacts de  $H_7$  et  $H_{10}$ , et ainsi d'en déduire ceux de  $H_8$  et  $H_9$  (respectivement 7.38 et 7.37 ppm).

D'autre part, cette expérience confirme la structure géométrique Trans-Cis (**TC**) de **FO**<sub>1</sub>, isomère majoritaire de la photomérocyanine. En effet, il n'y a que dans cette structure que l'on peut observer un contact entre les protons  $H_1$  et  $H_{10}$ .

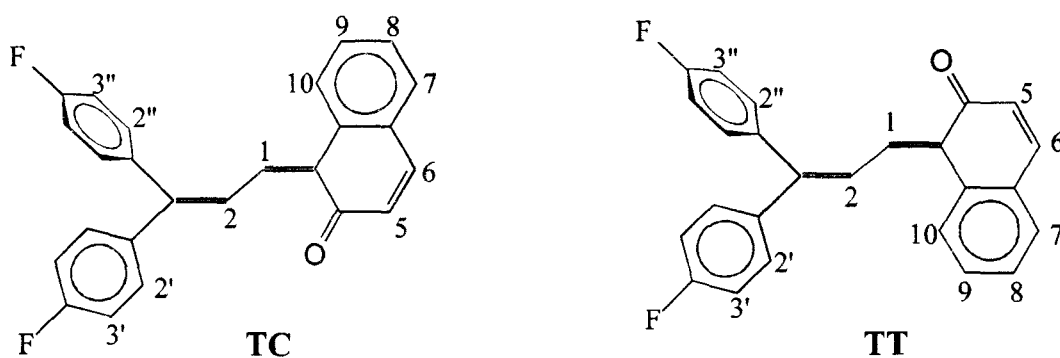


Schéma 4 : Isomères transoïdes de la photomérocyanine

Cependant, d'autres taches de corrélation apparaissent sur le Roesy :

- Contact entre le proton  $H_1$  et les protons  $H_7$  et  $H_8$
- Contact entre le proton  $H_6$  et les protons  $H_9$  et  $H_{10}$

Il est absolument impossible que de telles interactions se produisent au sein de la forme **TC**, (de même qu'au sein de la forme **TT**). Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse



selon laquelle ces interactions ne sont pas intra mais intermoléculaires. Il existerait alors un empilement des molécules qui entraînerait les corrélations anormales observées. Cet empilement est assez particulier puisqu'il doit respecter une certaine symétrie, sinon les déplacements chimiques seront différents (environnement différent pour chaque proton). Avant de déterminer la façon dont s'empilent les molécules, des expériences ont été réalisées pour s'assurer qu'il s'agissait bien d'un phénomène d'empilement. Cela constituera l'objet du paragraphe suivant.

A ce stade, nous avons obtenu une attribution RMN complète de l'isomère TC. L'utilisation de ces données permet de retrouver les déplacements chimiques des signaux non attribués de la forme ouverte de CH<sub>1</sub>. En effet, l'environnement chimique des protons et des carbones 7, 8, 9 et 10 ne changent pas qu'il y ait ou non des atomes de fluor. On peut donc aisément les retrouver.

On obtient les déplacements chimiques suivants en proton : 7.49, 7.37, 7.32, 7.59 ppm et en carbone : 129.5, 128.3, 129.0 et 122.9 ppm, respectivement pour les positions 7, 8, 9 et 10.

Pour les noyaux phényles, nous connaissons les quatre valeurs de  $\delta$  (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) pour les positions 2'-3'-2"-3". Il suffit de soustraire aux déplacements en carbone la valeur d'incrémentat<sup>15</sup> due à un atome de fluor et de comparer les valeurs obtenues avec celles relevées sur la DEPT.

Ainsi, pour la photomérocyanine majoritaire issue de l'irradiation de CH<sub>1</sub>, on obtient :

	$\delta$ calculé	$\delta$ mesuré	<sup>1</sup> H correspondant
C <sub>2</sub> '	133.1 - 1.4 = 131.7	131.0 ppm	$\delta$ H <sub>2</sub> " = 7.35 ppm
C <sub>2</sub> "	130.8 - 1.4 = 129.4	128.7 ppm	$\delta$ H <sub>2</sub> ' = 7.40 ppm
C <sub>3</sub> '	115.2 + 12.9 = 128.1	128.3 ppm	$\delta$ H <sub>3</sub> " = 7.57 ppm
C <sub>3</sub> "	115.4 + 12.9 = 128.3	128.6 ppm	$\delta$ H <sub>3</sub> ' = 7.48 ppm

Il ne reste alors que les positions 4' et 4" à attribuer, c'est-à-dire les signaux à 7.49 et 7.59 ppm en proton et à 129.4 et 129.1 ppm en carbone. En reportant ces valeurs sur le Cosy-DQF, on peut corréler le signal à 7.59 ppm avec les protons H<sub>2</sub>' et H<sub>3</sub>', il s'agit donc de H<sub>4</sub>". Il ne reste plus que le signal à 7.49 ppm, qui par déduction correspond au proton H<sub>4</sub>'. Sur la carte, on retrouve les taches de corrélation avec H<sub>2</sub>" et H<sub>3</sub>".

L'ensemble des déplacements chimiques des protons, carbones et fluors (dans le cas de CF<sub>1</sub>) des formes TC des deux chromènes étudiés est reporté dans la table 10 et les constantes de couplage dans la table 11.

	$\delta^1\text{H} / \text{ppm}$		$\delta^{13}\text{C} / \text{ppm}$	
	TC <sub>(CH1)</sub>	TC <sub>(CF1)</sub>	TC <sub>(CH1)</sub>	TC <sub>(CF1)</sub>
1	7.72 (D)	7.66 (D)	139.9	139.9
2	8.47 (D)	8.40 (D)	125.6	125.8
5	6.42 (D)	6.41 (D)	128.0	127.9
6	7.63 (D)	7.63 (D)	142.5	142.6
7	7.49 (Dd)	7.49 (Dd)	129.5	129.4
8	7.37 (DDd)	7.38 (DDd)	128.3	127.6
9	7.32 (DDd)	7.37 (DDd)	129.0	129.3
10	7.59 (Dd)	7.59 (Dd)	122.9	123.0
2'	7.35 (Dd)	7.44 (Dd)	131.0	130.8
2''	7.40 (Dd)	7.38 (Dd)	128.7	133.1
3'	7.57 (DD)	7.20 (DD)	128.3	115.4
3''	7.48 (DD)	7.32 (DD)	128.6	115.2
4'	7.59 (Dd)	-112.06 ( <sup>19</sup> F)	129.1	
4''	7.49 (Dd)	-112.59 ( <sup>19</sup> F)	129.4	

Table 10 :  $\delta^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  des formes TC de  $\text{CH}_1$  et  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

	$^2\text{J} / \text{Hz}$		$^3\text{J} / \text{Hz}$		$^4\text{J} / \text{Hz}$	
		CF <sub>1</sub>	CH <sub>1</sub>	CF <sub>1</sub>	CH <sub>1</sub>	CF <sub>1</sub>
C <sub>3</sub> ,F	21.8	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	11.6	11.7	H <sub>7</sub> ,H <sub>9</sub>	2.2 2.3
C <sub>3</sub> '',F	21.8	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	9.3	9.8	H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.2 1.3
		H <sub>2</sub> ',H <sub>3</sub> '	9.1	9.6	H <sub>2</sub> ',F	- 5.9
		H <sub>2</sub> '',H <sub>3</sub> ''	9.1	9.6	H <sub>2</sub> '',F	- 5.8
		H <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub>	7.8	7.9		
		H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	6.9	6.9	$^5\text{J} / \text{Hz}$	
		H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.7	8.9	H <sub>1</sub> ,H <sub>5</sub>	1.6 1.6
		H <sub>3</sub> ',F	-	8.8		
		H <sub>3</sub> '',F	-	8.7		
		C <sub>2</sub> ',F = C <sub>2</sub> '',F	-	8.4		

Table 11 : Constantes de couplage des formes TC de  $\text{CH}_1$  et  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

## 4. Etude du phénomène d'empilement

L'étude des interactions dipolaires a montré des contacts qui semblent impossibles au sein d'une même molécule. Nous pensons qu'il s'agit de contacts intermoléculaires. Il existerait alors un phénomène d'empilement. Ce phénomène a été déjà suggéré par Flannery lors d'études sur le 6'-nitro-spirobenzopyrane<sup>16</sup>.

Pour vérifier qu'il y a bien formation d'agrégat, différentes expériences ont été réalisées. Elles sont basées sur la variation de quatre paramètres :

- La concentration
- La température
- Le solvant
- Le temps de mélange (paramètre RMN pour l'expérience Roesy)

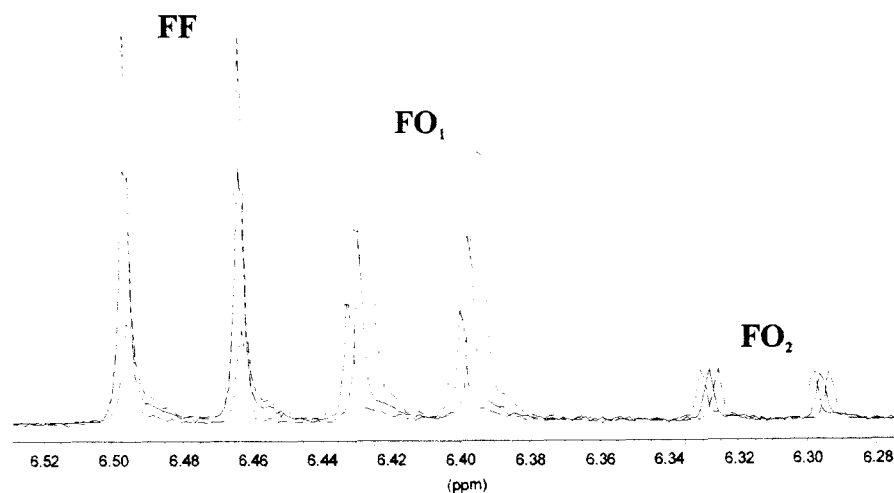
En effet, l'empilement des molécules sera d'autant plus important que la concentration sera élevée. La température jouera également un rôle déterminant, puisque, à température très basse (proche du point de congélation de la solution), la mobilité des molécules est beaucoup plus restreinte qu'à température ambiante. Le solvant peut intervenir, des molécules de benzène doivent fortement empêcher ce phénomène (l'empilement privilégié étant alors celui de la molécule de  $\text{CF}_1$  avec le solvant), par contre des molécules d'acétonitrile ou de méthanol risquent de faciliter l'empilement. Enfin, un temps de mélange (paramètre intervenant dans l'expérience Roesy) élevé va favoriser l'observation des contacts longue distance.

### 4.1. Mise en évidence du phénomène

Sur la figure 19, est représentée une partie (6.2 - 6.6 ppm) de trois spectres (enregistrés à des temps différents après irradiation, donc à des concentrations différentes) de la décoloration en proton à 228K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  de  $\text{CF}_1$ . Il existe un décalage entre les signaux. Ce décalage est de 0.38 Hz pour le doublet à 6.48 ppm de la **FF**, et plus important pour les doublets de **FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>2</sub>** (respectivement 1.9 et 1.5 Hz). On remarque que lorsque la concentration en **FF** augmente, le décalage se produit vers la gauche, alors que pour les deux **FO**, ce décalage se fait vers la droite.

L'expérience a été refaite en augmentant le temps pour stabiliser la température (1 heure au lieu de 20 min), on observe toujours un décalage. Il ne s'agit donc pas d'un problème de stabilisation de température. Au cours du temps, les signaux ont tendance à dévier de leurs

déplacements chimiques initiaux. L'intensité et le sens de la déviation sont différentes pour FF et FO.



**Figure 19** : Décalage des signaux sur les spectres  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_1$  après irradiation à 228K

## 4.2. Etude sur FF

Dans un premier temps, nous avons entrepris d'étudier le phénomène d'empilement sur la forme fermée. Trois types d'expériences ont été effectuées :

- La mesure de la variation des déplacements chimiques en fonction de la concentration dans un solvant donné
- La mesure de l'intensité des contacts dipolaires en fonction du temps de mélange
- La mesure de diffusion

### 4.2.1. Effet de concentration sur les déplacements chimiques

Jusqu'ici, nous avons travaillé avec des solutions à  $10^{-2}$  M. D'autres concentrations ont été étudiées :  $10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M, aux températures de 228 et 293 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Les déplacements chimiques de chaque signal ont été relevés sur chaque spectre  $^1\text{H}$ .

Les valeurs de  $\delta$  pour la concentration la plus faible ( $10^{-4}$  M) sont prises comme référence, car on suppose qu'à cette concentration l'empilement est quasiment inexistant. On calcule l'écart d'un signal ( $\Delta\delta$ ) par rapport à cette concentration.

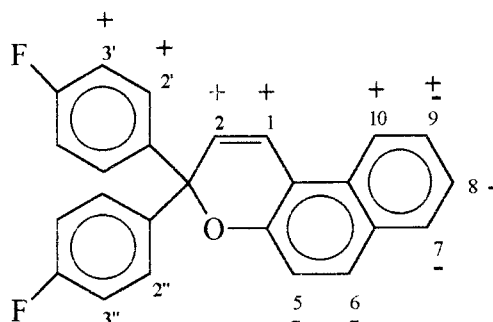
$$\Delta\delta = \delta_{\text{H}} - \delta_{\text{ref}}$$

avec  $\delta_{\text{H}}$  = déplacement chimique d'un proton H à la concentration C

$\delta_{\text{ref}}$  = déplacement chimique du même proton H à la concentration de  $10^{-4}$  M.

Les écarts obtenus pour chaque proton à 228 et 293 K sont reportés sur le graphique 6 en fonction de la concentration.

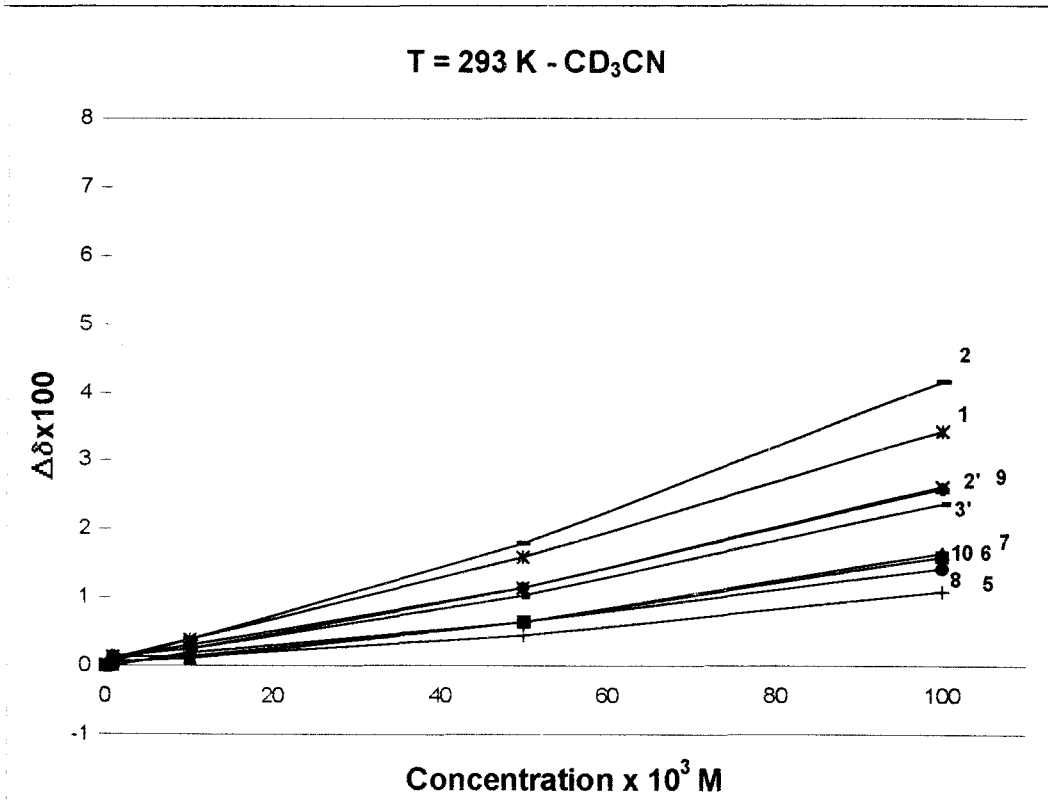
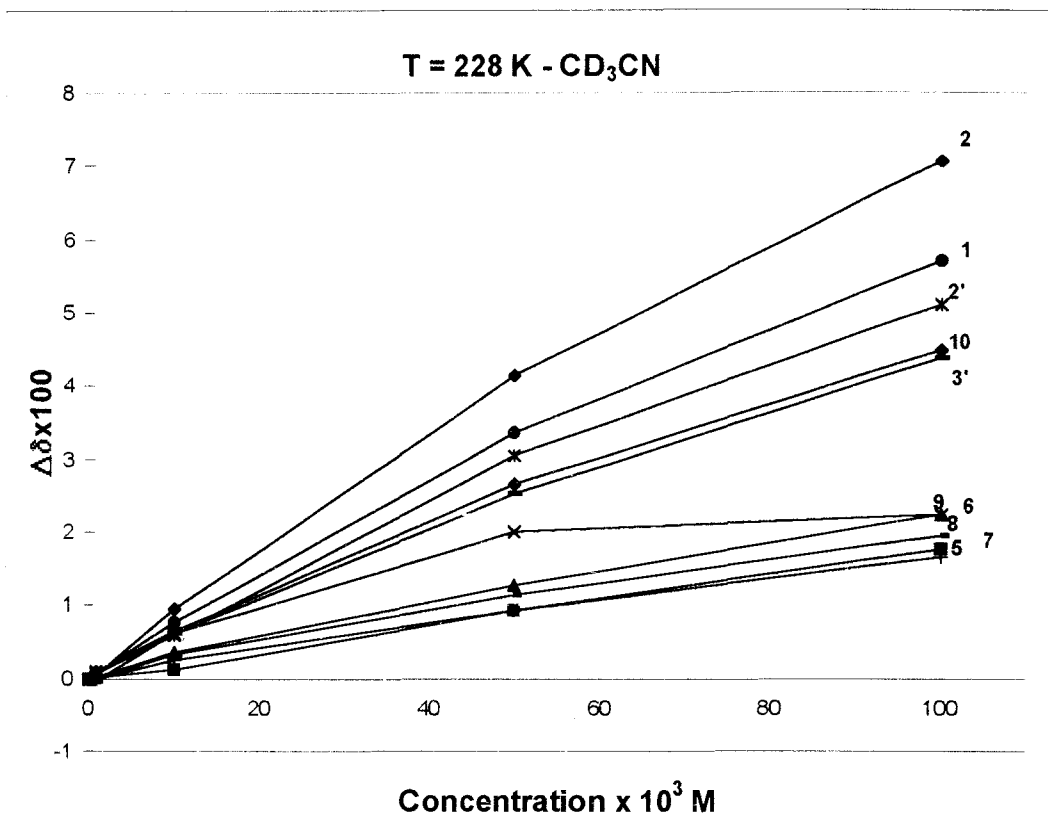
Les écarts de déplacements chimiques sont moins forts lorsque l'on se trouve à température ambiante, mais ils suivent le même type de variation. Il est possible de séparer les protons en deux groupes, un groupe où les protons subissent une forte variation (+), cela concerne les protons 3', 2', 1, 2 et 10, et un groupe où la variation est plus faible (-), protons 5, 6, 7 et 8. Le proton H<sub>9</sub> se situe en ces deux groupes (variation ±).



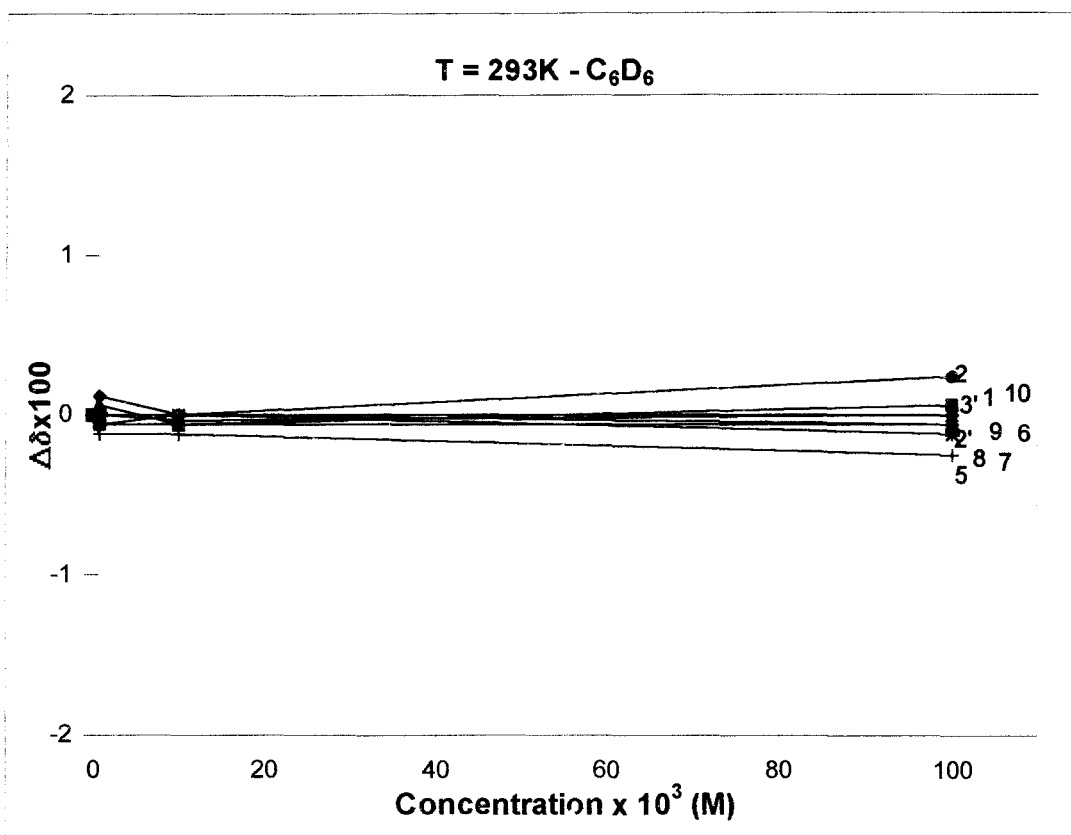
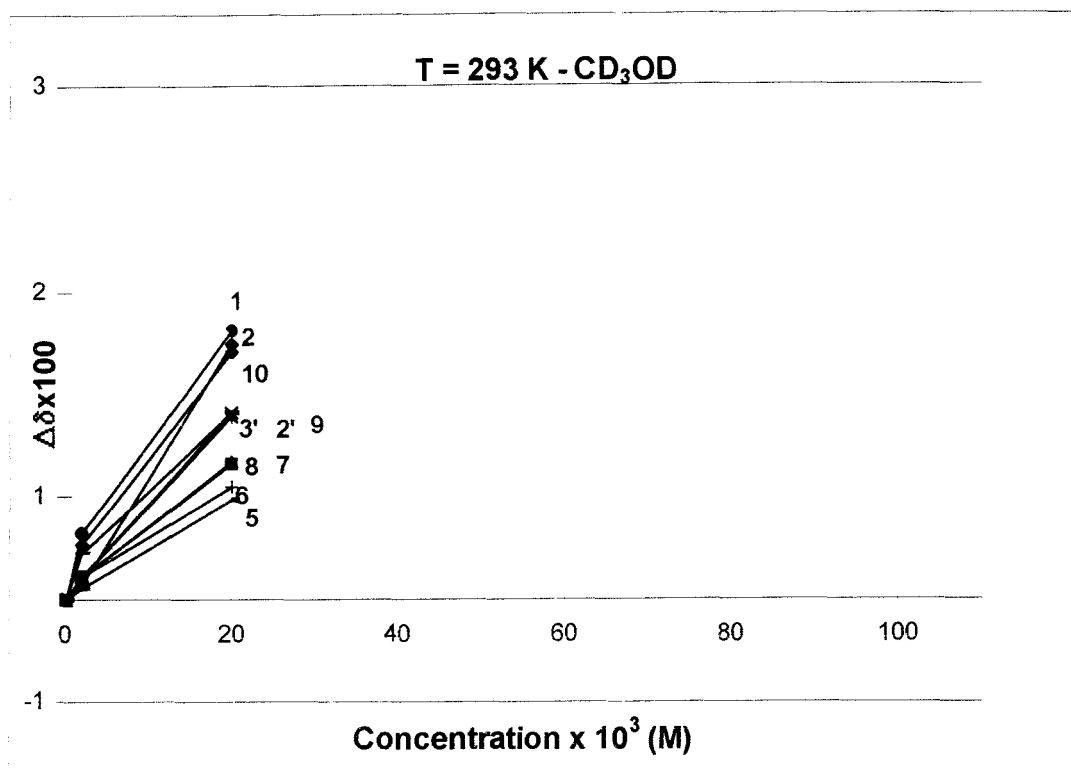
La même expérience a été réalisée dans deux autres solvants, le méthanol-*d*<sub>4</sub> et le benzène-*d*<sub>6</sub> à température ambiante. Les variations de  $\delta$  mesurées suivant le même principe que dans le cas de l'acétonitrile, sont représentées sur le graphique 7. Les déplacements chimiques dans le méthanol suivent les mêmes variations que dans l'acétonitrile, tandis que dans le benzène, ils restent quasiment constants.

La concentration joue un rôle déterminant sur le phénomène d'empilement. Sur les graphiques tracés à partir des données obtenues dans CD<sub>3</sub>CN et CD<sub>3</sub>OD, il est clair que l'augmentation du nombre de molécules en solution (donc de la concentration), entraîne des variations de plus en plus importantes des déplacements chimiques. De même, lorsque la température diminue, le phénomène est accentué. Par contre, dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, on n'observe pratiquement pas de variation de déplacements chimiques lorsque la concentration augmente. Il n'y a donc pas d'empilement des molécules, ceci n'est guère étonnant vu la structure du solvant. Les noyaux benzéniques s'intercalent probablement entre les molécules empêchant tout contact intermoléculaire.

Puisque c'est dans l'acétonitrile à 10<sup>-2</sup> M que ce phénomène est le plus important, la réalisation d'une expérience RMN 2D (Roesy) a été entreprise en faisant varier le paramètre  $\tau$ , temps de mélange.



**Graphique 6 :** Evolution des  $\delta$  des protons de  $CF_1$  en fonction de la concentration dans  $CD_3CN$



**Graphique 7 :** Evolution des  $\delta$  des protons de  $\text{CF}_1$  en fonction de la concentration dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  et  $\text{C}_6\text{D}_6$

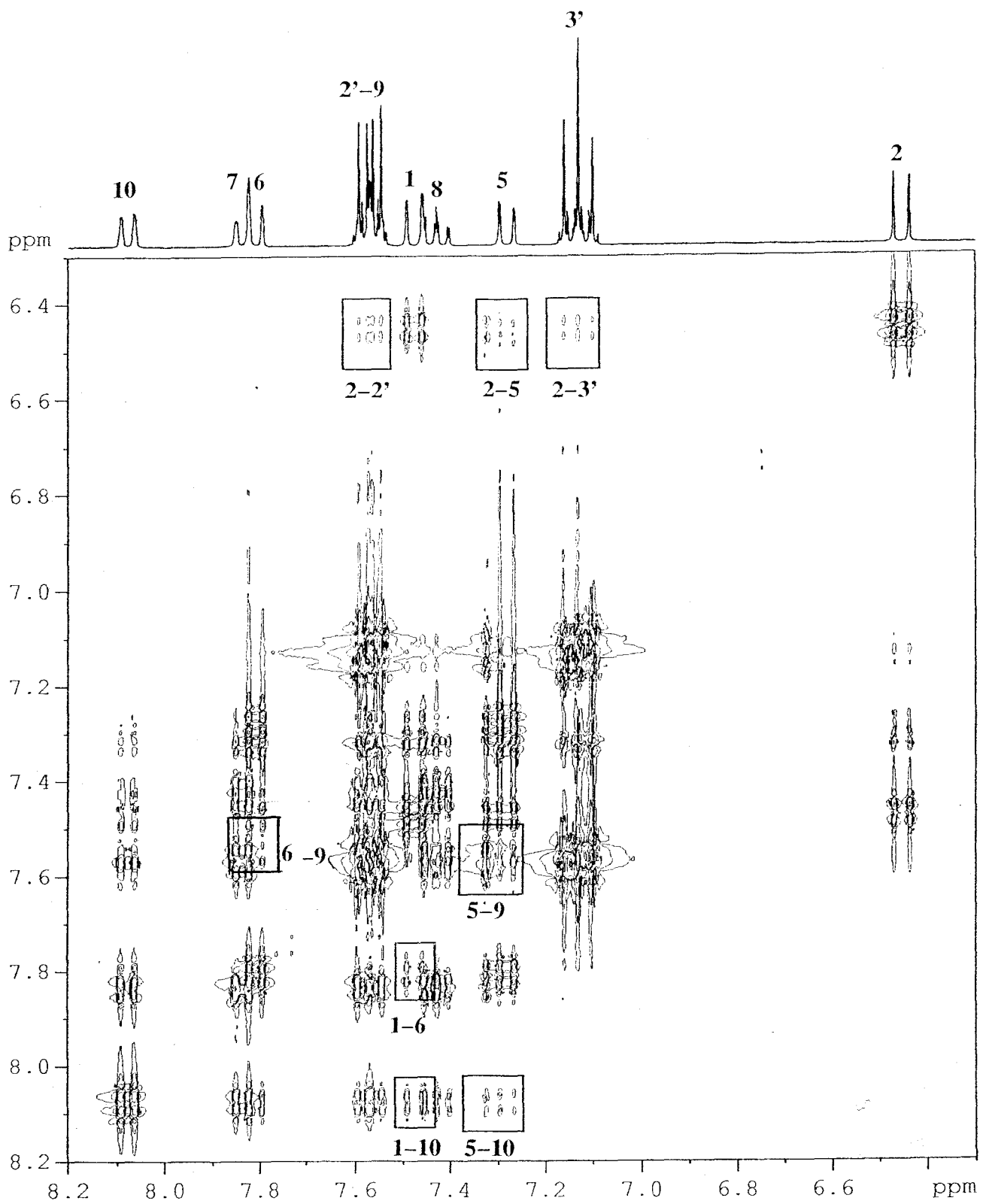


Figure 20 : Roesy de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN avec τ = 1s



#### 4.2.2. Influence du temps de mélange

Nous avons effectué l'expérience de Roesy pour  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  à  $10^{-2}$  M à 228 K en faisant varier le temps de mélange  $\tau$ , donc le temps de contact. Les temps étudiés sont 250, 500, 750 et 1000 ms. Sur la figure 20, est représentée la carte obtenue avec un temps de mélange de 1 seconde. On remarque des contacts dipolaires entre les protons  $\text{H}_2\text{-H}_2'$ ,  $\text{H}_2\text{-H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{-H}_3'$ ,  $\text{H}_6\text{-H}_9$ ,  $\text{H}_5\text{-H}_9$ ,  $\text{H}_5\text{-H}_{10}$ ,  $\text{H}_1\text{-H}_6$  et  $\text{H}_1\text{-H}_{10}$ .

Sur chaque carte, quelques taches ont été intégrées par rapport à une tache sur la diagonale. Ces taches correspondent aux contacts entre les protons  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_{10}$ . Ceci permet de tracer les courbes  $I = f(\tau)$ , où

$$I = 100 \cdot \frac{\text{Intégrale de la tache Roesy}}{\text{Intégrale sur la diagonale}}$$

Les courbes obtenues sont des droites dont les pentes sont proportionnelles à l'inverse de la distance à la puissance 6 entre les deux protons étudiés (graphique 8).

$$\text{Pente}(\text{H}_x, \text{H}_y) \propto \frac{1}{r_{x-y}^6}$$

Le rapport des pentes peut alors s'écrire en fonction de la distance entre les protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_{10}$ , qui présentent un contact intramoléculaire :

$$\frac{\text{Pente}(\text{H}_1, \text{H}_{10})}{\text{Pente}(\text{H}_x, \text{H}_y)} = \left( \frac{r_{\text{H}_x\text{-H}_y}}{r_{\text{H}_1\text{-H}_{10}}} \right)^6$$

$$\text{soit } r_{\text{H}_x\text{-H}_y} = r_{\text{H}_1\text{-H}_{10}} \cdot \left( \frac{\text{Pente}(\text{H}_1, \text{H}_{10})}{\text{Pente}(\text{H}_x, \text{H}_y)} \right)^{1/6}$$

Ainsi, on exprime les distances  $\text{H}_2\text{-H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{-H}_2'$  et  $\text{H}_5\text{-H}_{10}$  selon :

$$r_{\text{H}_2\text{-H}_5} = 1.678 \cdot r_{\text{H}_1\text{-H}_{10}} \quad (1)$$

$$r_{\text{H}_2\text{-H}_2'} = 1.269 \cdot r_{\text{H}_1\text{-H}_{10}} \quad (2)$$

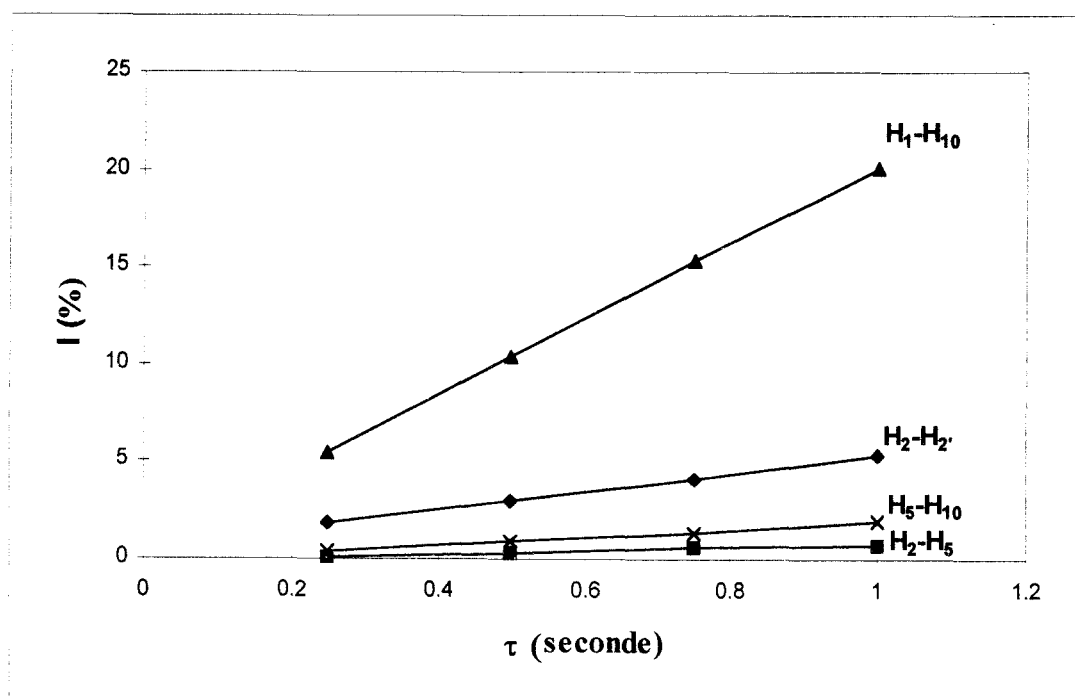
$$r_{\text{H}_5\text{-H}_{10}} = 1.462 \cdot r_{\text{H}_1\text{-H}_{10}} \quad (3)$$

Les quatre distances intramoléculaires,  $\text{H}_2\text{-H}_5$ ,  $\text{H}_2\text{-H}_2'$  et  $\text{H}_5\text{-H}_{10}$  sont déterminées en utilisant un programme de modélisation moléculaire (GenMol). A partir de la valeur obtenue pour la distance  $\text{H}_1\text{-H}_{10}$ , on calcule la valeur des trois autres distances (application des formules 1, 2 et 3).

	Distances théoriques intramoléculaires	Distances déduites des expériences Roesy
$r_{H1-H10}$	2.01 Å	-
$r_{H2-H2'}$	2.26 à 4.84 Å	2.55 Å
$r_{H2-H5}$	5.89 Å	3.37 Å
$r_{H5-H10}$	5.94 Å	2.94 Å

La valeur déduite pour la distance entre  $H_2$  et  $H_{2'}$  est en parfait accord avec la valeur mesurée par GenMol, le contact est donc intramoléculaire.

Par contre, les valeurs déduites pour les distances  $H_2-H_5$  et  $H_5-H_{10}$  sont environ deux fois plus faibles que celles mesurées intramoléculairement, cela correspond donc à des contacts intermoléculaires, et prouvent une nouvelle fois qu'il y a empilement des molécules de  $CF_1$ .



**Graphique 8 :** Variation de l'intensité du contact en fonction du temps de mélange

### 4.2.3. Mesure de diffusion

#### 4.2.3.1. Théorie des expériences RMN à gradient de champ

La diffusion d'une molécule dans un milieu isotrope est déterminée à partir de l'intensité d'un signal, enregistrée au cours de l'expérience RMN à gradient de champ. Cette intensité, normalisée par rapport au signal obtenu en l'absence de gradient est donnée par l'équation suivante<sup>17</sup> :

$$R = \exp \left( -\gamma^2 G^2 D \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right)$$

avec  $G$  et  $\delta$ , puissance et durée des pulses gradients

$\Delta$ , le temps entre l'application de ces pulses gradients

$\gamma$ , le rapport gyromagnétique du noyau observé ( $^1\text{H}$ )

Une régression non-linéaire sur les moindres carrés des données exponentielles, en utilisant  $x$  comme variable indépendante, permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion :

$$x = -\gamma^2 G^2 \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right)$$

Un ajustement à trois paramètres sous la forme :

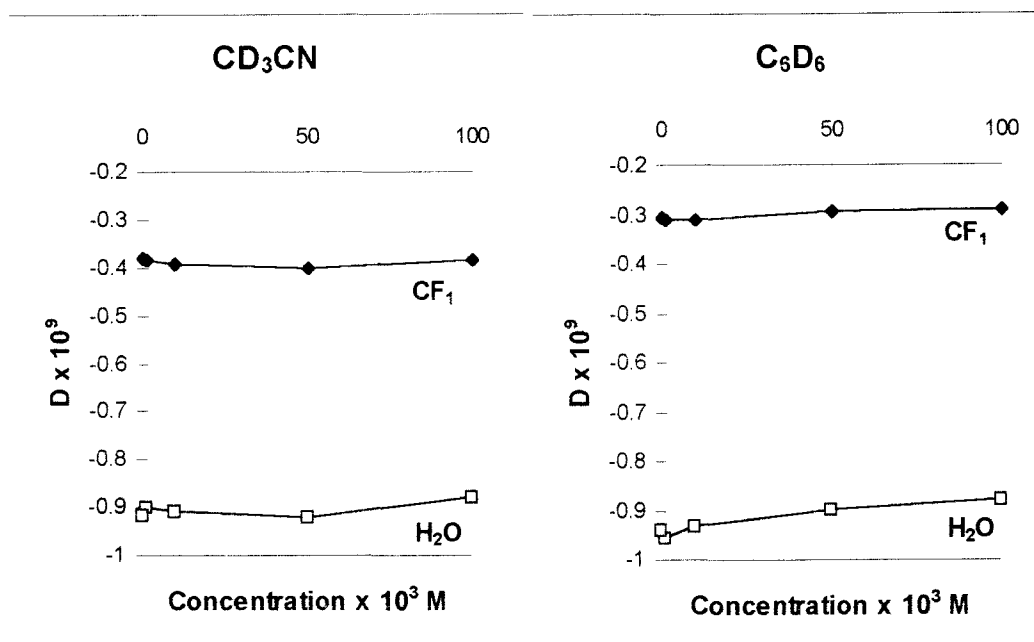
$$R = R_\infty + R_0 \exp(-Dx)$$

est utilisé pour accorder les données, où  $R_0$  et  $R_\infty$  correspondent aux intensités de résonance normalisées aux temps zéro et infini, respectivement.

Les détails techniques et la séquence de pulse utilisée figurent dans la partie expérimentale.

#### 4.2.3.2. Résultats

Les coefficients de diffusion sont mesurés pour des solutions de  $\text{CF}_1$  ( $10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  M) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ , puis dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ , en faisant varier la durée d'application du pulse gradient  $\delta$  de 0.1 à 8.48 ms (10 durées). On intègre sur chaque spectre  $^1\text{H}$  les signaux de  $\text{CF}_1$  ainsi que le signal de l'eau. La somme des intégrales rapportée à 100%. Les courbes obtenues sont reportées sur le graphique 9, les coefficients de diffusion déduits dans la table 12.



**Graphique 9 :** Courbes de diffusion de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN et C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

[CF <sub>1</sub> ] (M)	CD <sub>3</sub> CN		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	
	CF <sub>1</sub>	eau	CF <sub>1</sub>	eau
10 <sup>-1</sup>	-0.38 10 <sup>-9</sup>	-0.88 10 <sup>-9</sup>	-0.29 10 <sup>-9</sup>	-0.88 10 <sup>-9</sup>
5.10 <sup>-2</sup>	-0.40 10 <sup>-9</sup>	-0.92 10 <sup>-9</sup>	-0.29 10 <sup>-9</sup>	-0.90 10 <sup>-9</sup>
10 <sup>-2</sup>	-0.39 10 <sup>-9</sup>	-0.91 10 <sup>-9</sup>	-0.31 10 <sup>-9</sup>	-0.93 10 <sup>-9</sup>
10 <sup>-3</sup>	-0.38 10 <sup>-9</sup>	-0.90 10 <sup>-9</sup>	-0.31 10 <sup>-9</sup>	-0.95 10 <sup>-9</sup>
10 <sup>-4</sup>	-0.38 10 <sup>-9</sup>	-0.92 10 <sup>-9</sup>	-0.30 10 <sup>-9</sup>	-0.94 10 <sup>-9</sup>

**Table 12 :** Coefficients de diffusion pour CF<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>O dans CD<sub>3</sub>CN et C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Les valeurs obtenues ne diffèrent pas beaucoup que l'on travaille dans CD<sub>3</sub>CN ou C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Cette faible variation n'est pas assez significative pour prouver la formation d'agrégat. Cependant, les deux expériences précédentes ont clairement montré une variation de déplacements chimiques avec la concentration, de même que des contacts dipolaires intermoléculaires. Ceci permet donc d'affirmer qu'il y a empilement des molécules de CF<sub>1</sub>.

Après avoir étudié le même phénomène sur FO<sub>1</sub>, une proposition d'empilement sera effectuée.

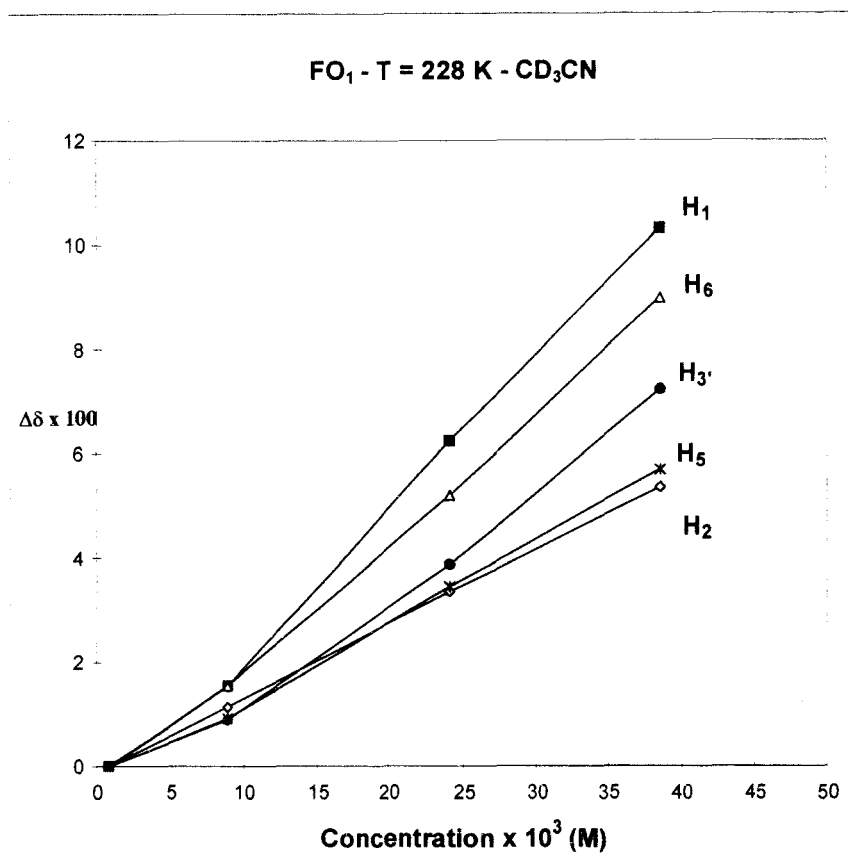
### 4.3. Etude sur FO<sub>1</sub>

Nous venons de mettre en évidence par deux méthodes le phénomène d'empilement sur FF. Le même protocole a été envisagé pour les formes ouvertes, à savoir :

- La mesure de la variation des déplacements chimiques en fonction de la concentration dans un solvant donné
- La mesure de l'intensité des contacts dipolaires en fonction du temps de mélange
- La mesure de diffusion

L'expérience Roesy avec différents temps de mélange sur CF<sub>1</sub> irradié et la mesure de la diffusion ont été réalisées mais le phénomène de décoloration entraîne une variation de concentration de FO<sub>1</sub> trop importante, ce qui donne des résultats inexploitable. Seule la mesure des déplacements chimiques a abouti à des résultats significatifs.

Des solutions de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN à différentes concentrations ont été irradiées, et les déplacements chimiques de quelques protons de FO<sub>1</sub> ont été relevés. Ces déplacements correspondent à des signaux situés en dehors des massifs, donc facilement repérables, (H<sub>5</sub> à 6.41 ppm, H<sub>3</sub> à 7.20 ppm, H<sub>6</sub> à 7.63 ppm, H<sub>1</sub> à 7.66 ppm et H<sub>2</sub> à 8.40 ppm). Le graphique 10 est établi selon le même principe que pour FF. Les valeurs des concentrations de FO<sub>1</sub> correspondent aux pourcentages de conversion par rapport à [FF]<sub>0</sub>.



**Graphique 10 :** Evolution des  $\delta$  des protons de FO<sub>1</sub> en fonction de la concentration

Les écarts entre la plus faible concentration et la plus forte sont plus élevés (# 11) que dans le cas de FF (maximum 7). Les contacts "anormaux" notés sur la carte Roesy concernait les protons H<sub>1</sub> (avec H<sub>7</sub> et H<sub>8</sub>) et H<sub>6</sub> (avec H<sub>9</sub> et H<sub>10</sub>). Sur le graphique ci-dessus, ce sont ces deux protons qui subissent la plus grande variation de déplacements chimiques. L'empilement doit donc être envisagé d'une façon symétrique (pour conserver le même environnement autour de chaque proton), et de manière à rapprocher dans l'espace le proton H<sub>1</sub> des protons H<sub>7</sub> et H<sub>8</sub> et le proton H<sub>6</sub> des protons H<sub>9</sub> et H<sub>10</sub>.

#### 4.4. Conclusion : structure des empilements des formes fermées et ouvertes

Les représentations tridimensionnelles qui vont suivre sont réalisées de façon à respecter la symétrie au niveau de chaque atome. Ainsi, le même noyau dans les deux molécules possède rigoureusement le même environnement, donc le même déplacement chimique.

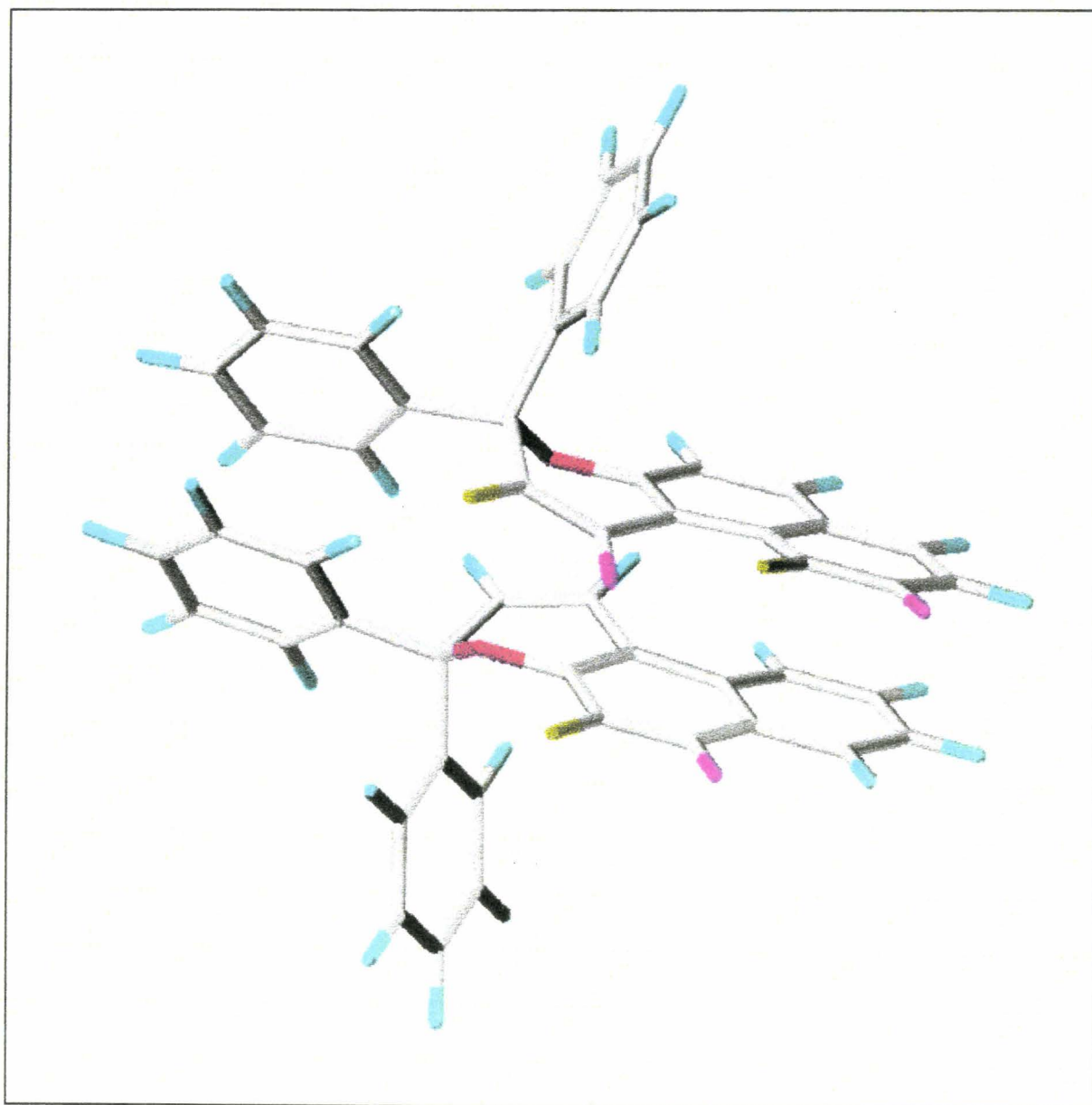
De plus, ces empilements ont été choisis parmi d'autres parce qu'ils respectaient les contacts dipolaires observés précédemment.

Aucun affinement et aucun calcul par modélisation moléculaire n'ont été effectués afin de valider ces représentations. Ce ne sont, à ce stade, que des propositions.

#### 4.4.1. Forme fermée

Les molécules de  $CF_1$  sont positionnées de façon à superposer les noyaux naphthopyranes, avec, en particulier, l'oxygène à la verticale du carbone 2 de la seconde molécule, et les carbones 8 des deux entités.

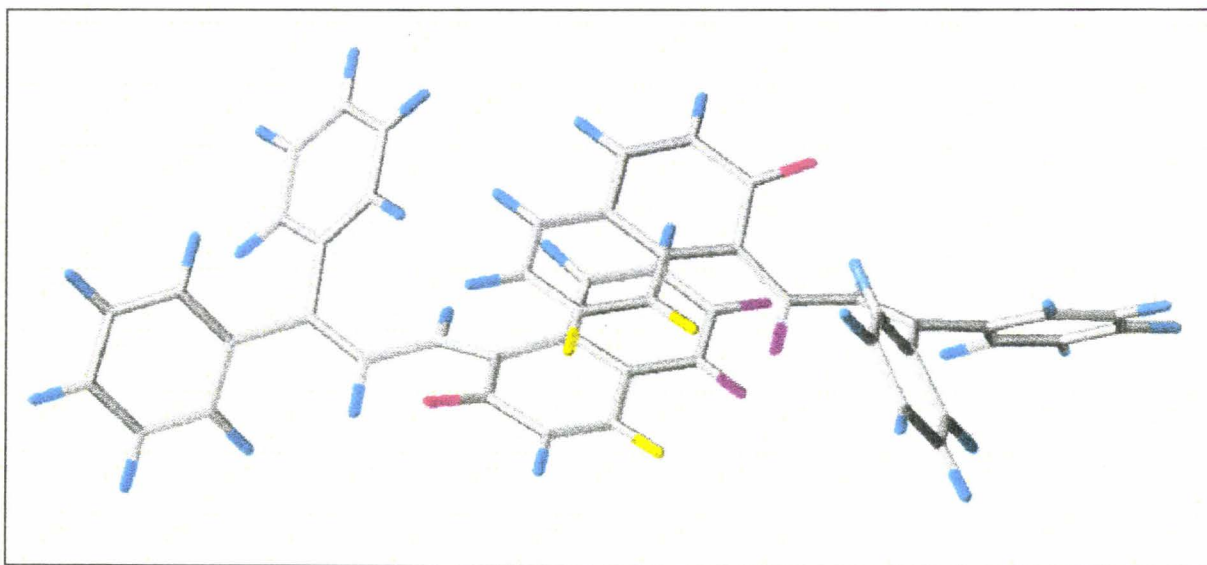
En jaune, sont représentés les contacts dipolaires qui correspondent au proton  $H_5$  avec les protons  $H_2$  et  $H_{10}$ ; en violet, ceux qui correspondent au proton  $H_6$  avec les protons  $H_1$  et  $H_9$ .



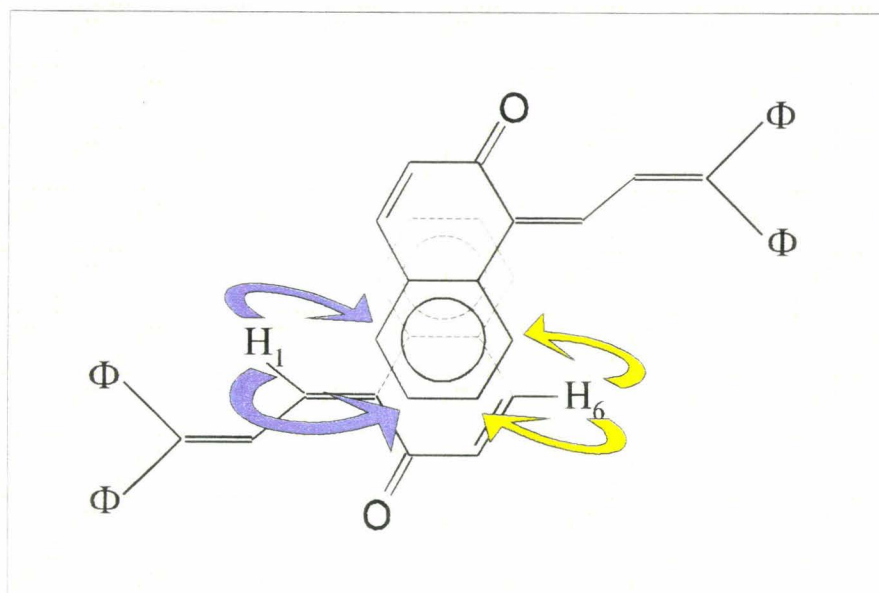
#### 4.4.2. Forme ouverte FO<sub>1</sub>

Les molécules sont empilées en tête-bêche. Cet agrégat est complètement différent du précédent.

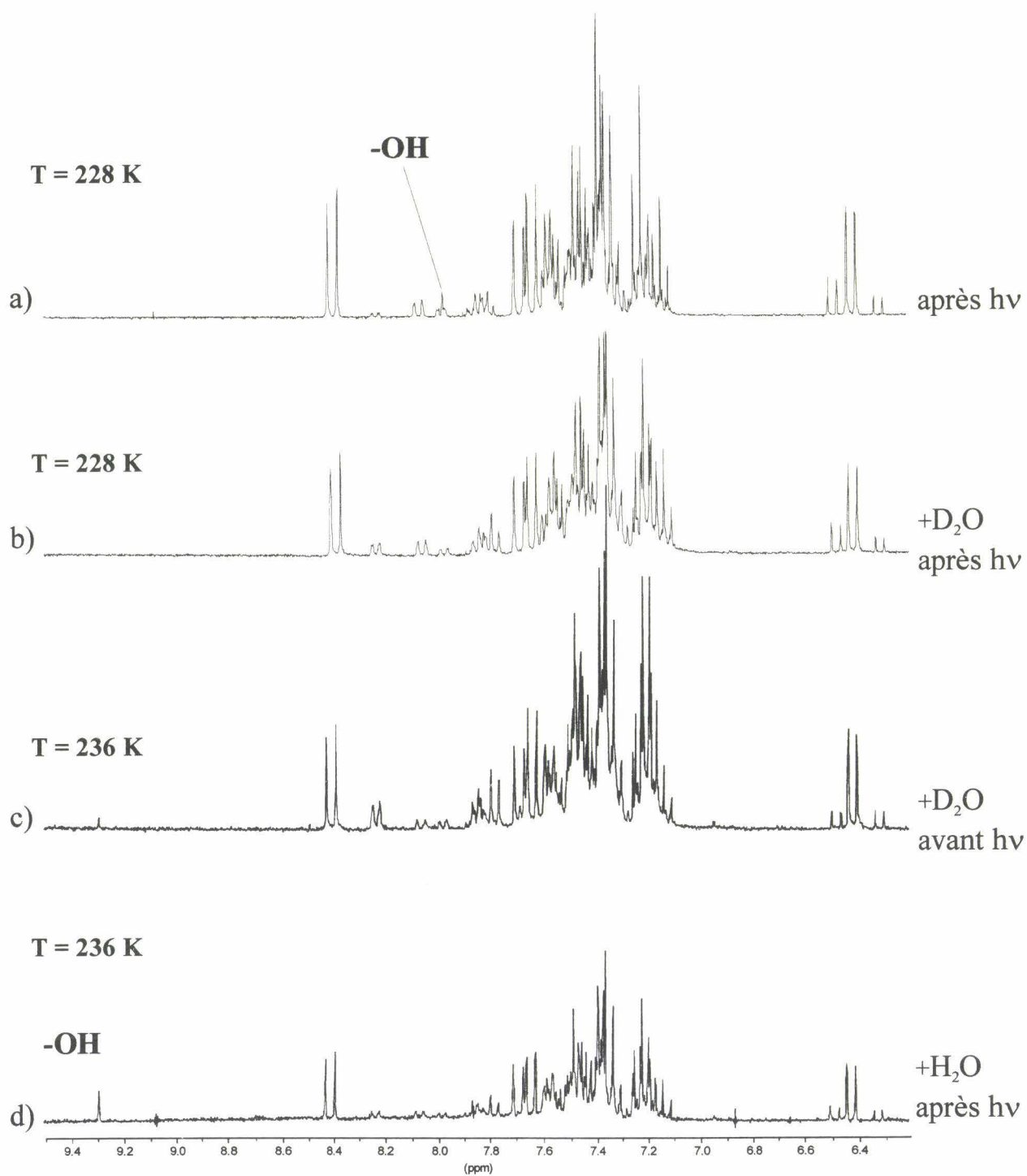
En jaune, sont représentés les contacts dipolaires qui correspondent au proton H<sub>6</sub> avec les protons H<sub>9</sub> et H<sub>10</sub>; en violet, ceux qui correspondent au proton H<sub>1</sub> avec les protons H<sub>7</sub> et H<sub>8</sub>.



Le même empilement est également représenté sous format bidimensionnel, ci-dessous.







**Figure 21:** Spectres  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_1$  juste après irradiation

(a) Sans ajout, (b) +  $\text{D}_2\text{O}$  ajouté après, (c) +  $\text{D}_2\text{O}$  ajouté avant, (d) +  $\text{H}_2\text{O}$  ajouté avant irradiation

## 5. Détermination de la structure de FO<sub>3</sub>

Lors des études cinétiques, la présence d'une troisième forme FO<sub>3</sub> a été mise en évidence. La structure de cette forme nous est inconnue mais, sur le spectre RMN <sup>1</sup>H, un singulet est visible. Quelque soit la structure, tous les protons aromatiques sont couplés. Le singulet ne peut être alors que le signal d'une fonction -OH. Pour s'en assurer, l'influence de l'ajout de D<sub>2</sub>O a été étudiée, de même que l'influence d'H<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>OH. La photosensibilisation de la réaction photochromique par la camphorquinone a également été effectuée dans CD<sub>3</sub>CN. Enfin, des études ont été entreprises dans des solvants deutériés autres que l'acétonitrile, tels que CD<sub>3</sub>OD et CDCl<sub>3</sub>.

### 5.1. Influence de l'eau deutériée et de l'eau légère dans CD<sub>3</sub>CN

Une goutte de D<sub>2</sub>O est ajoutée après irradiation de la solution de CF<sub>1</sub> à 228 K, la cinétique de décoloration des trois formes est suivie en fluor (Table 13). On observe que le singulet de FO<sub>3</sub> ( $\delta = 7.97$  ppm) n'est plus présent sur le spectre <sup>1</sup>H (Figure 21b).

La même expérience est réalisée avec une goutte de D<sub>2</sub>O ajoutée cette fois avant irradiation. La température est de 236 K, car à 228 K, le point de congélation est dépassé. Il reste un résidu du singulet sur le spectre <sup>1</sup>H à 9.3 ppm (Figure 21c).

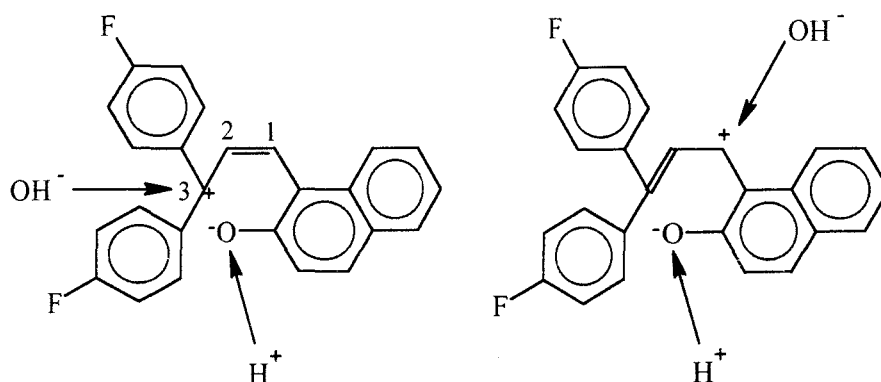
Enfin, on effectue l'expérience avec une goutte de H<sub>2</sub>O avant l'irradiation, toujours à 236 K (Figure 20d). On obtient le singulet à 9.3 ppm. Le déplacement chimique du singulet est différent dans ces deux derniers spectres, ceci à cause du changement de température. De même, la valeur de  $k_{\Delta}$  pour FO<sub>1</sub> varie, mais la température a été augmentée de 8 K. Les valeurs pour FO<sub>2</sub> sont toujours non significatives (N.S.).

	CF <sub>1</sub> sans ajout	+D <sub>2</sub> O après hv	+D <sub>2</sub> O avant hv	+H <sub>2</sub> O avant hv
	T = 228 K	T = 228 K	T = 236 K	
FO <sub>1</sub> $k_{\Delta}$	$0.97 \cdot 10^{-4}$	$0.84 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-4}$	$2.79 \cdot 10^{-4}$
$t_{1/2}$	2 h	2 h 16	56 min	41 min
FO <sub>2</sub> $k_{\Delta}$	$[-0.11 \cdot 10^{-6}; 3.24 \cdot 10^{-6}]$	$[-2.29 \cdot 10^{-6}; 1.12 \cdot 10^{-6}]$	$[-1.58 \cdot 10^{-6}; 2.54 \cdot 10^{-6}]$	$[-0.97 \cdot 10^{-6}; 4.55 \cdot 10^{-6}]$
$t_{1/2}$	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
FO <sub>3</sub> $k_{\Delta}$	$9.34 \cdot 10^{-4}$	$0.24 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$10.1 \cdot 10^{-4}$
$t_{1/2}$	13 min	8 h	1 h 46 min	10 min

**Table 13:**  $k_{\Delta}$  et  $\tau_{1/2}$  des formes ouvertes de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN. Influence de l'eau

Le seul échange possible est celui d'un OH,  $\text{FO}_3$  possède donc cette fonction.

Il a toujours été fait état que la réaction photochromique se faisait majoritairement par une coupure hétérolytique, conduisant par conséquent à un zwitterion. On peut alors supposer que la forme  $\text{FO}_3$  correspond au piégeage de ce zwitterion par une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$ . Deux voies de piégeage sont possibles<sup>11</sup> (Schéma 5). L'anion est toujours piégé de la même façon, par contre le cation peut se trouver en position 3 ou migrer en position 1.



**Schéma 5** : Piégeage possible du zwitterion par  $\text{H}_2\text{O}$

Si la charge cationique migre en position 1, le carbone en position 3 posséderait une hybridation  $\text{sp}^2$ , d'où une non-équivalence des noyaux phényles. Or, nous avons vu lors des études RMN  $^{19}\text{F}$ , que les deux atomes de fluor, donc les deux noyaux phényles étaient équivalents dans  $\text{FO}_3$ , ce qui prouve bien que la double liaison se trouve entre les carbones 1 et 2. La deuxième voie de piégeage représentée sur le schéma peut être rejetée.

Le processus de piégeage entraîne la formation de deux fonctions -OH, alors qu'une seule est visible sur les spectres RMN. Mais, il se peut que le signal de cette deuxième fonction hydroxyle soit caché par un autre signal. Pour lever cette incertitude, nous avons refait l'expérience à 228 K en ajoutant cette fois une goutte de méthanol avant d'irradier l'échantillon. Le piégeage par  $\text{CH}_3\text{O}^-$  devrait donner un signal plus intense, dans la région des méthoxy (# 4 ppm).

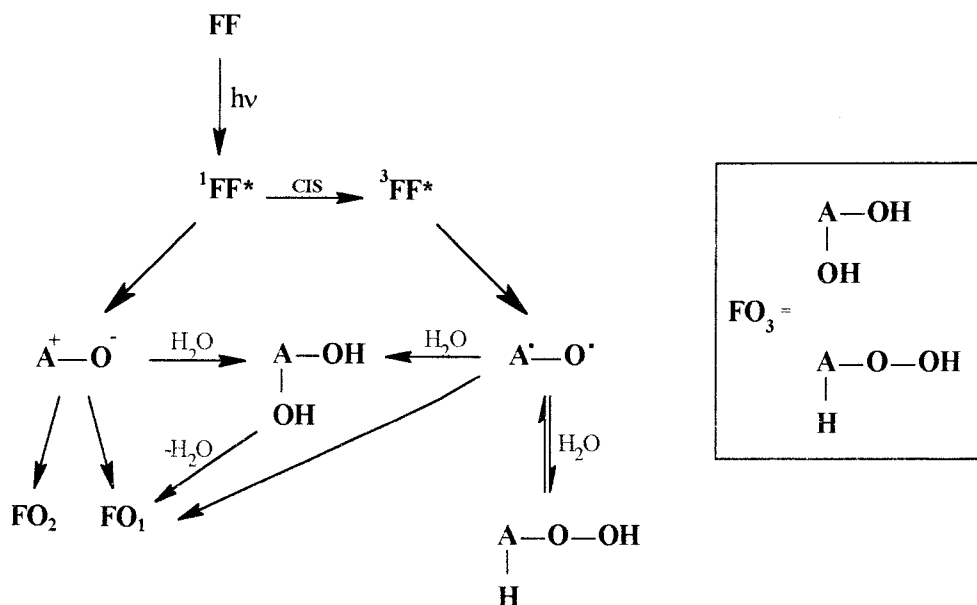
On retrouve toujours le singulet mais aucune trace d'un quelconque piégeage par  $-\text{OCH}_3$ . De plus, cet ajout ne modifie pas les cinétiques de décoloration des trois formes (Table 14) si on les compare à l'irradiation dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  seul, à l'exception de  $\text{FO}_3$  dont la durée de vie est augmentée d'environ 50 %. Cette forme est donc piégée.

Pour expliquer le fait que l'on ne détecte qu'une seule partie de piégeage, nous supposons que le signal correspondant à l'autre partie est caché par le pic de l'eau, lorsque l'on travaille dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  seul, et par le pic du méthanol lorsque celui-ci est ajouté au milieu.

T = 228 K		<sup>19</sup> F
<b>FO<sub>1</sub></b>	k <sub>Δ</sub>	8.89 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>
	t <sub>1/2</sub>	2 h 10 min
<b>FO<sub>2</sub></b>	k <sub>Δ</sub>	[-0.26 10 <sup>-6</sup> ; 1.85 10 <sup>-6</sup> ]
	t <sub>1/2</sub>	N.S.
<b>FO<sub>3</sub></b>	k <sub>Δ</sub>	6.00 10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>
	t <sub>1/2</sub>	20 min

**Table 14 :** k<sub>Δ</sub> et τ<sub>1/2</sub> des formes ouvertes de CF<sub>1</sub> dans CD<sub>3</sub>CN + CH<sub>3</sub>OH

Une autre possibilité pourrait être d'envisager la voie homolytique, et la formation de biradicaux qui, en présence d'eau, conduirait soit à un hydroperoxyde, soit à un diol comme dans le cas de la voie hétérolytique. Le processus mettant en jeu les deux voies (hétéro et homolytique) est représenté sur le schéma 6.

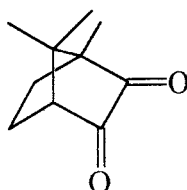


**Schéma 6 :** Proposition de processus faisant intervenir la voie homolytique

Néanmoins, la formation d'un hydroperoxyde peut être rejetée car on n'observe pas le signal du proton porté par le carbone 3 sur le spectre RMN qui devrait se situer entre 4.5 et 5.5 ppm.

Afin de favoriser la formation d'états triplet, la photosensibilisation a été envisagée. Nous avons choisi de travailler avec la camphorquinone ( $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ ,  $E_T = 215 \text{ kJ/mol}$ ) qui a déjà été

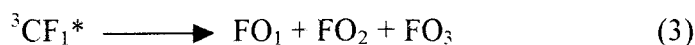
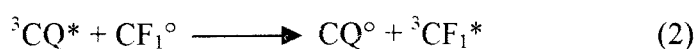
utilisée par Malatesta<sup>18</sup> pour photosensibiliser les spirooxazines. Ce composé ne contenant que des protons aliphatiques, ne sera pas gênant dans les spectres RMN.



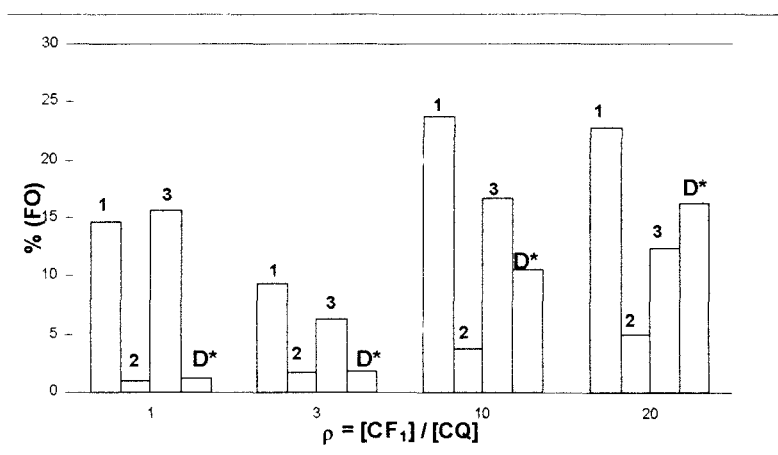
## 5.2. Influence de la photosensibilisation par la camphorquinone

Des solutions de  $CF_1$  dans  $CD_3CN$  contenant des quantités connues de camphorquinone ont été préparées de façon à obtenir un rapport  $\rho = [CF_1]/[CQ] = 1, 3, 10, 20$  puis elles ont été irradiées pendant cinq minutes avec un filtre laissant passer uniquement les longueurs d'onde au dessus de 400 nm (en absence de CQ, il n'y a pas photocoloration de  $CF_1$ )

Le schéma réactionnel peut alors être écrit ainsi :



Sur le graphique 11, sont reportés les pourcentages de conversion (calculés en  $^{19}F$ ) de **FF** en **FO** (après 5 minutes d'irradiation). Il y a bien eu photosensibilisation.



**Graphique 11 :** Influence de  $\rho$  sur la conversion (D\* : produits de dégradation)

C'est avec  $\rho = 1$  que l'on obtient le moins de dégradation, les études qui vont suivre seront par conséquent réalisées dans ces conditions.

L'irradiation d'une solution de  $\text{CF}_1 + \text{CQ}$  pendant quinze minutes entraîne une variation très nette des proportions des diverses formes ouvertes.

	$\text{CF}_1$	$\text{CF}_1 + \text{CQ}$
$\text{FO}_1$	70 %	20 %
$\text{FO}_2$	8 %	1.3 %
$\text{FO}_3$	5 %	28 %

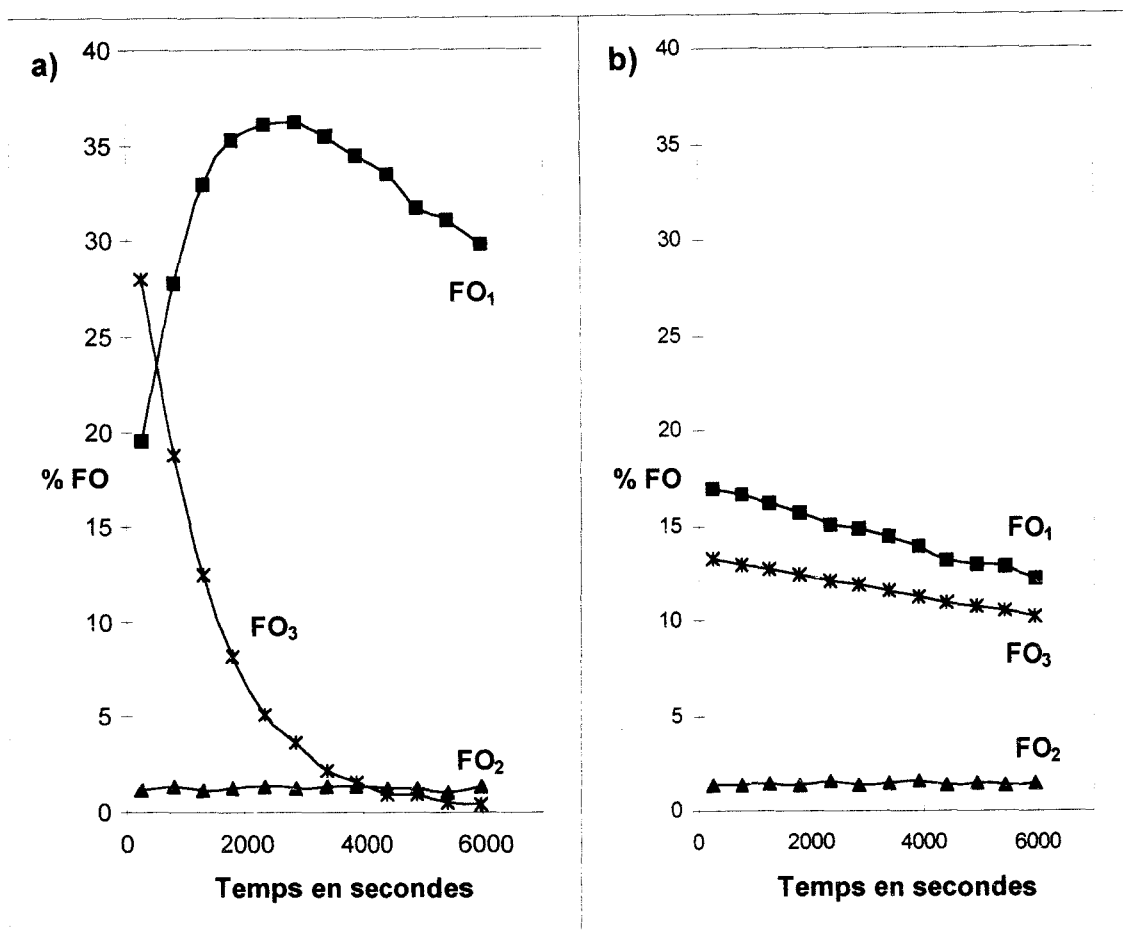
A la vue de ces pourcentages, il est clair que l'équation 4 est favorisée. La bande d'irradiation entraîne l'excitation de CQ qui transfère son énergie à FF, qui passe à l'état excité triplet. Les photomérocyanines ( $\text{FO}_1$  et  $\text{FO}_2$ ) résultant de l'ouverture du cycle absorbent également dans cette bande qui contient leurs  $\lambda_{\text{max}}$  de refermeture. Il y a donc un équilibre qui s'établit entre coloration et décoloration, et on observe des concentrations plus faibles par rapport à l'expérience non photosensibilisée.

Par contre,  $\text{FO}_3$  s'accumule, ce qui implique qu'elle n'absorbe pas au dessus de 400 nm, et donc prouve qu'il ne s'agit pas d'un isomère de la photomérocyanine.

L'évolution de la cinétique de décoloration en  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_1$  irradié dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  à 228 K en présence de camphorquinone avec et sans goutte de  $\text{D}_2\text{O}$  a été suivie, les résultats sont reportés dans la table 15 et sur le graphique 12.

T = 228K		sans $\text{D}_2\text{O}$	avec $\text{D}_2\text{O}$
$\text{FO}_1$	$k_{\Delta}$	$7.10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$6.61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	$\tau_{1/2}$	2 h 40	2 h 55 min
$\text{FO}_2$	$k_{\Delta}$	$[-2.61 \cdot 10^{-5} ; 3.59 \cdot 10^{-5}]$	$7.15 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
	$\tau_{1/2}$	N.S.	> 24 h
$\text{FO}_3$	$k_{\Delta}$	$6.81 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$0.42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
	$\tau_{1/2}$	17 min	4 h 30 min

**Table 15 :**  $k_{\Delta}$  et  $\tau_{1/2}$  des formes ouvertes de  $\text{CF}_1$  après irradiation



**Graphique 12** : Evolution des formes ouvertes après irradiation de  $CF_1 + CQ$  dans  $CD_3CN$  à 228K. a) sans  $D_2O$ , b) avec  $D_2O$

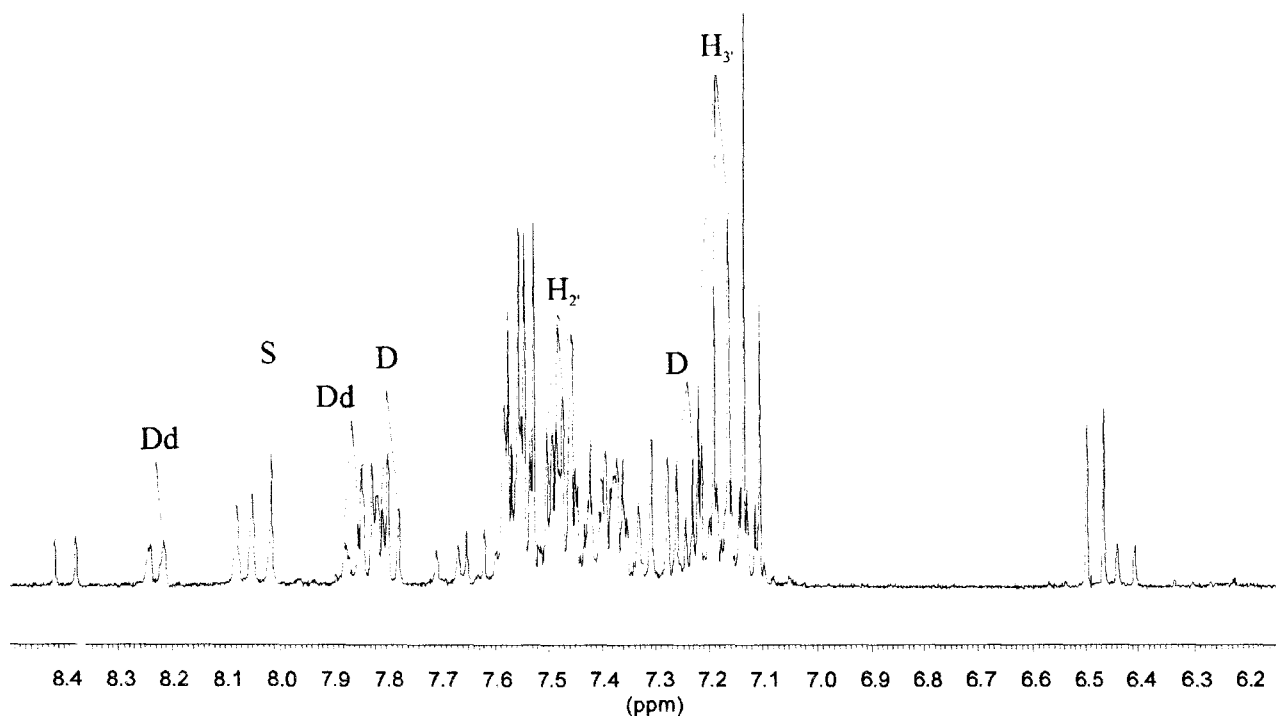
Une concentration assez importante et stable de  $FO_3$  étant obtenue après irradiation de  $CF_1$ , en présence de CQ et de  $D_2O$ , nous a conduit à réaliser un Cosy-DQF.

### 5.2.1. Description du Cosy-DQF avec gradient

Cette expérience a été effectuée en utilisant la RMN à gradient de champ. L'avantage est l'élimination des cycles de phase, ce qui permet de réduire de façon appréciable le nombre d'accumulation d'où un gain de temps considérable, et la possibilité de faire abstraction du laser. Pour cela, on utilise une sonde BBI avec gradient (sonde qui n'est disponible au Laboratoire que depuis le 1<sup>er</sup> Octobre 1997). Cette sonde n'est pas équipée pour être traversée par le faisceau laser. On irradie l'échantillon à l'extérieur, puis on le transfère dans la sonde. Le Cosy-DQF est réalisé en 6 minutes.

### 5.2.2. Résultats

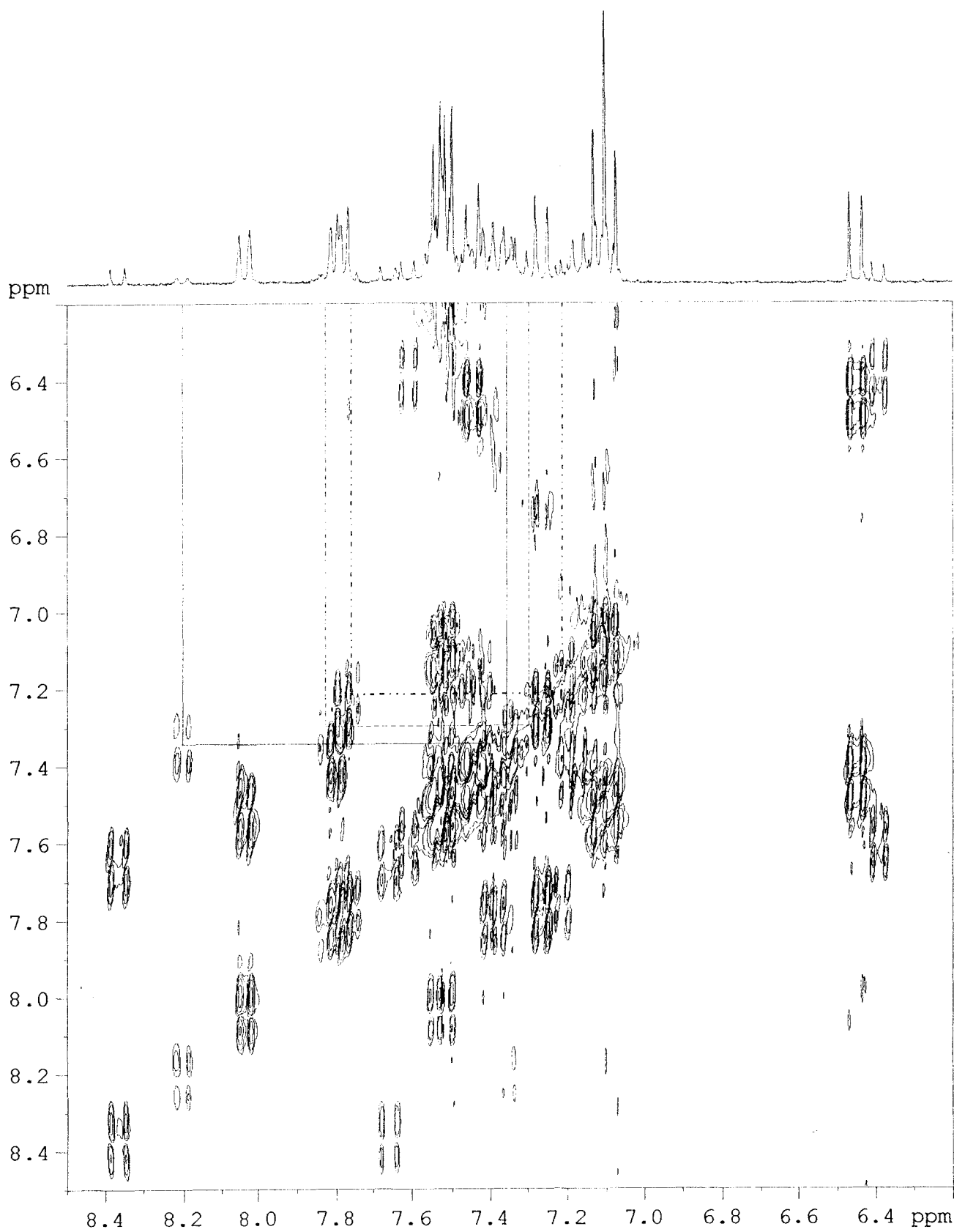
Le spectre  $^1\text{H}$  (sans  $\text{D}_2\text{O}$ ) est représenté sur la figure 22. Sur ce spectre, on a reporté la multiplicité des signaux qui ont été attribués à  $\text{FO}_3$ . Ces signaux disparaissent très vite au cours du temps. Les protons  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_3$  ont été attribués grâce à la corrélation  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  effectuée au paragraphe 3.3.2, page 80.



**Figure 22** : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_1 + \text{CQ}$  après irradiation à 228 K

La carte Cosy-DQF de  $\text{CF}_1 + \text{CQ}$ , enregistrée après irradiation et ajout de  $\text{D}_2\text{O}$  à 228 K est représentée sur la figure 23.





**Figure 23** : Cosy-DQF de  $CF_1 + CQ$  dans  $CD_3CN$  après irradiation à 228K

A partir de ces expériences, il est possible de distinguer et de corréler certains signaux de **FO<sub>3</sub>**.

Spectre 1D : <sup>1</sup> H			Spectre 2D : Cosy-DQF
δ / ppm	multiplicité	J / Hz	Tache de corrélation
8.23	Dd	8.26 1.54	à 7.34 ppm
8.01	s		
7.86	Dd	7.49 1.2	à 7.31 ppm
7.79	D	9.03	à 7.20 ppm
7.48	Dd	8.43 5.20	à 7.19 ppm
7.25	D	9.02	à 7.42 ppm
7.19	DD	8.44 8.83	à 7.45 ppm

Le déplacement chimique des deux atomes de fluor dans **FO<sub>3</sub>** est -115.23 ppm, dans **FF**, il est de -115.05 ppm. Ils sont équivalents dans ces deux formes, et la proximité de leurs δ nous amènent à penser que les structures sont très proches l'une de l'autre. En effet, si l'on compare **FF** avec **FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>2</sub>**, dont les conformations sont sensiblement différentes, l'écart atteint presque 3 ppm.

Puisque les fluors ont quasiment les mêmes déplacements chimiques dans **FF** et **FO<sub>3</sub>**, on peut essayer de comparer les déplacements en proton. La variation la plus importante devant être au niveau des protons H<sub>2</sub> et H<sub>5</sub>, puisqu'ils sont à proximité de la liaison qui va être rompue.

Quatre doublets ont été distingués pour **FO<sub>3</sub>**.

A 7.20 et 7.79 ppm, deux doublets avec une constante de 9.03 Hz. Dans **FF**, les protons H<sub>5</sub> et H<sub>6</sub> sont situés respectivement à 7.28 et 7.81 ppm (J = 9.3 Hz).

A 7.42 et 7.25 ppm, deux doublets avec une constante de 9.02 Hz. Dans la forme fermée, les protons H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> sont à 7.48 et 6.46 ppm (J = 10.2 Hz).

A 8.23 et 7.86 ppm, deux doublets de doublet qui peuvent être attribués aux protons H<sub>10</sub> et H<sub>7</sub>, respectivement, par comparaison à H<sub>10</sub> de **FF** (8.09 ppm) et à H<sub>7</sub> (7.84 ppm).

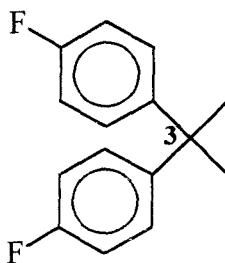
Tous ces déplacements chimiques sont très proches de ceux de **FF**, à l'exception du signal à 7.25 ppm, que l'on suppose être H<sub>2</sub>.

Nous venons de proposer une attribution des protons H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub> et H<sub>6</sub>, basée sur la comparaison avec les déplacements chimiques de ces protons dans la forme fermée. Aucune certitude sur la validité de cette attribution n'existe. En fait, l'information indubitable obtenue concerne les constantes de couplage de ces quatre doublets. Chacun est couplé selon des constantes d'environ 9 Hz. L'une des constantes concerne le couplage de protons aromatiques en ortho, et l'autre, celui d'un couplage éthylénique. Or, un couplage éthylénique de 9 Hz ne peut correspondre qu'à une configuration **cis**. Ceci prouve alors que **FO<sub>3</sub>** est un isomère cisoïde.

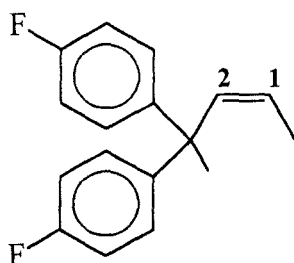
A partir de là, on peut faire le bilan des informations recueillies sur **FO<sub>3</sub>**, et proposer une structure.

### 5.2.3. Structure de **FO<sub>3</sub>**

Nous avons vu que les deux atomes de fluor, donc les deux noyaux phényles sont équivalents. Cela permet de dire que le carbone 3 est hybridé sp<sup>3</sup>.

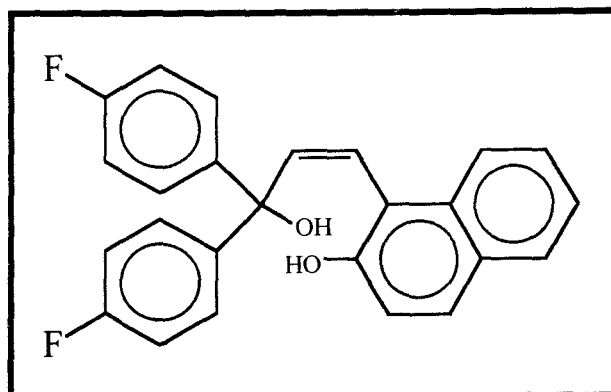


**FO<sub>3</sub>** possède une configuration cisoïde, c'est-à-dire que les protons H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> sont couplés en **cis**.



Enfin, une fonction OH a été mise en évidence sur les spectres <sup>1</sup>H (singulet vers 8 ppm), nous supposons qu'une autre fonction OH existe sur le carbone 3, mais est masquée par le pic de l'eau.

On peut donc proposer la structure suivante pour  $\text{FO}_3$ , qui serait plus ou moins stabilisée par liaisons hydrogènes.



### 5.3. Etude dans $\text{CD}_3\text{OD}$

L'étude de la cinétique de décoloration a été réalisée dans le méthanol- $d_4$  à 228 K en  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  (Figure 24) pour suivre le comportement des trois formes ouvertes, détectées dans l'acétonitrile. On retrouve et on intègre les trois formes ouvertes,  $\text{FO}_1$  (-111.18 et -111.56 ppm) et  $\text{FO}_2$  (-111.34 et -111.45 ppm) donnant deux signaux chacune en fluor, et  $\text{FO}_3$  à -115.3 ppm.

En proton, il est également possible d'intégrer les trois différentes formes et de reporter les valeurs des intégrales ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) afin de corrélérer les protons et fluors d'une même forme, sur le graphique 13. Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir des intégrales des spectres  $^{19}\text{F}$  et reportés dans la table 16.

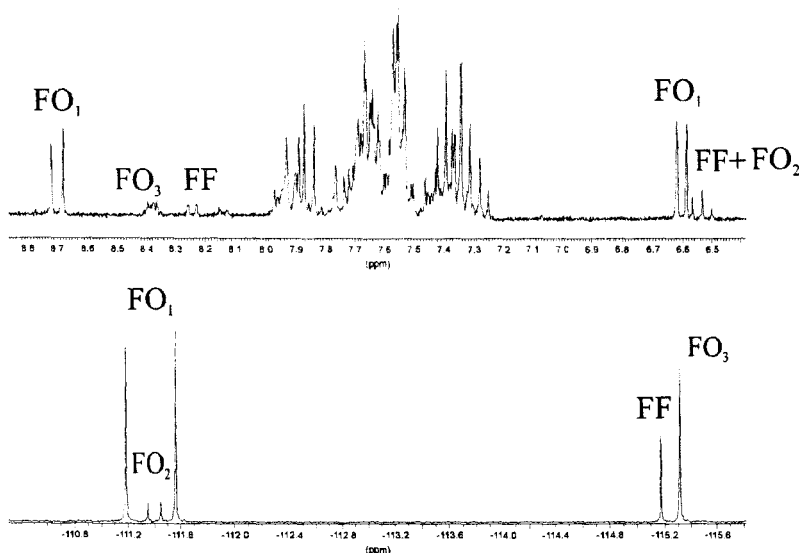
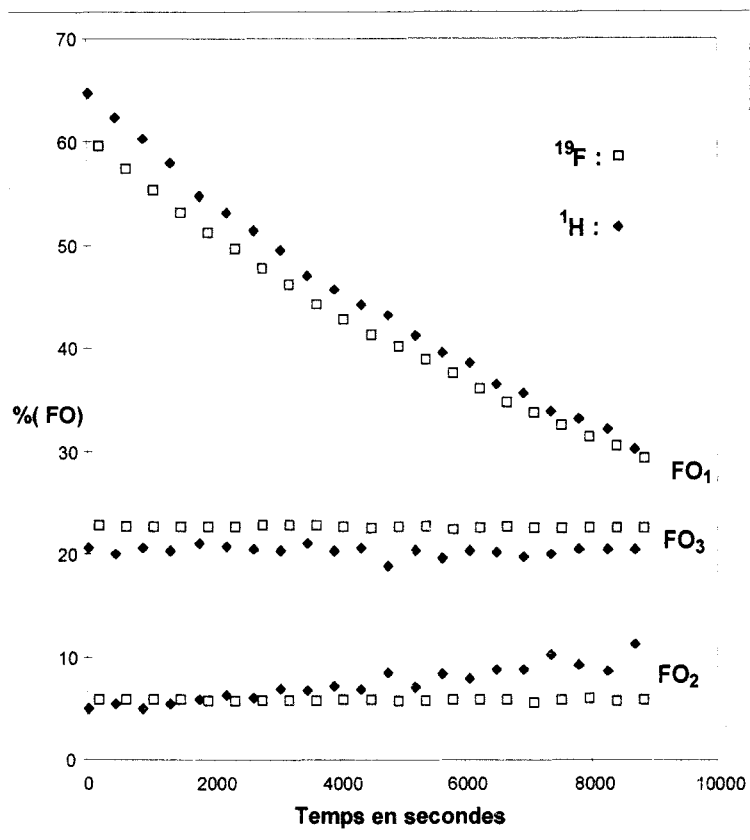


Figure 24: Spectres  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_1$  après irradiation dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à 228K



**Graphique 13 :** Décroissance des formes ouvertes de  $CF_1$  dans  $CD_3OD$  à 228K

T = 228 K		$^{19}F$
<b>FO<sub>1</sub></b>	$k_{\Delta}$	$8.16 \cdot 10^{-5} s^{-1}$
	$t_{1/2}$	2 h 20 min
<b>FO<sub>2</sub></b>	$k_{\Delta}$	$[-2.36 \cdot 10^{-6} ; 3.35 \cdot 10^{-6}]$
	$t_{1/2}$	N.S.
<b>FO<sub>3</sub></b>	$k_{\Delta}$	$[-1.43 \cdot 10^{-1} ; 1.43 \cdot 10^{-1}]$
	$t_{1/2}$	N.S.

**Table 16 :**  $k_{\Delta}$  et  $\tau_{1/2}$  des FO de  $CF_1$  dans  $CD_3OD$

La valeur pour la constante cinétique de décoloration de  $FO_1$  est assez proche de celle déterminée dans l'acétonitrile.

Par contre, la  $FO_3$  possède maintenant une durée de vie exceptionnellement longue. Contrairement aux expériences réalisées dans l'acétonitrile, on n'observe plus la présence du

singulet vers 8 ppm. Si l'on reprend l'hypothèse selon laquelle il s'agit d'une fonction OH, sa disparition, dans le méthanol, s'explique par un échange avec un deutérium.

#### 5.4. Etude dans le $\text{CDCl}_3$

L'étude de la cinétique de décoloration de  $\text{CF}_1$  en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , ( $10^{-2}$  M) à 228 K après irradiation, a été suivie avec enregistrement des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  (Figure 25). Ce solvant ne contient que des traces infimes d'eau (0.0055 %).

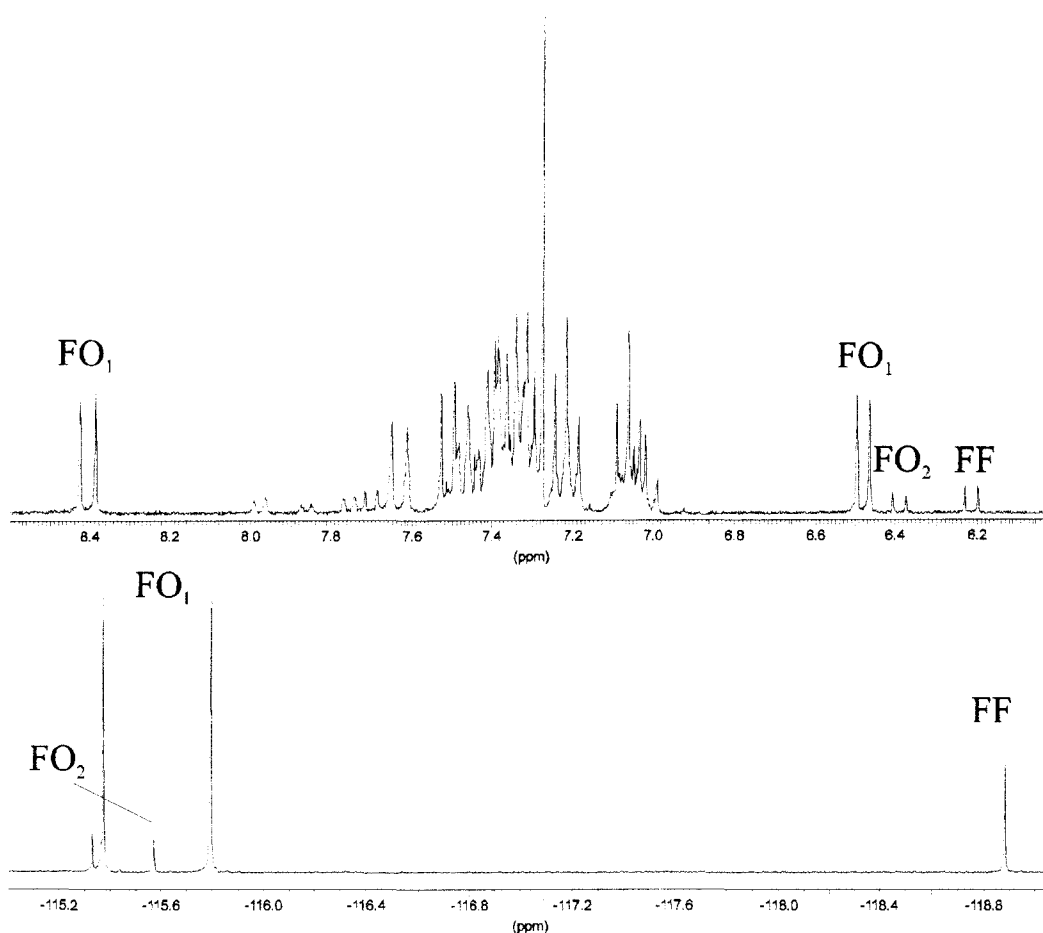
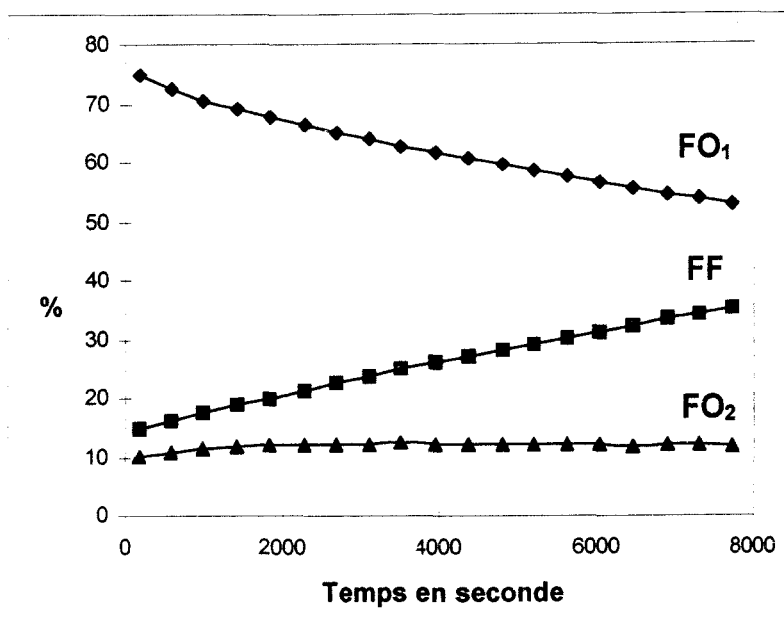


Figure 25 : Spectres  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_1$  après irradiation dans  $\text{CDCl}_3$  à 228K

Seules deux formes ouvertes apparaissent, elles correspondent à :

- $\text{FO}_1$  à 6.48 et 8.40 ppm en  $^1\text{H}$  et -115.38 et -115.79 ppm en  $^{19}\text{F}$
- $\text{FO}_2$  à 6.39 ppm en  $^1\text{H}$  et -115.32 et -115.58 ppm en  $^{19}\text{F}$

Les décroissances de ces deux formes sont reportées sur le graphique 14, les constantes cinétiques déduites dans la table 17.



**Graphique 14:** Evolution des différentes formes après irradiation dans  $\text{CDCl}_3$

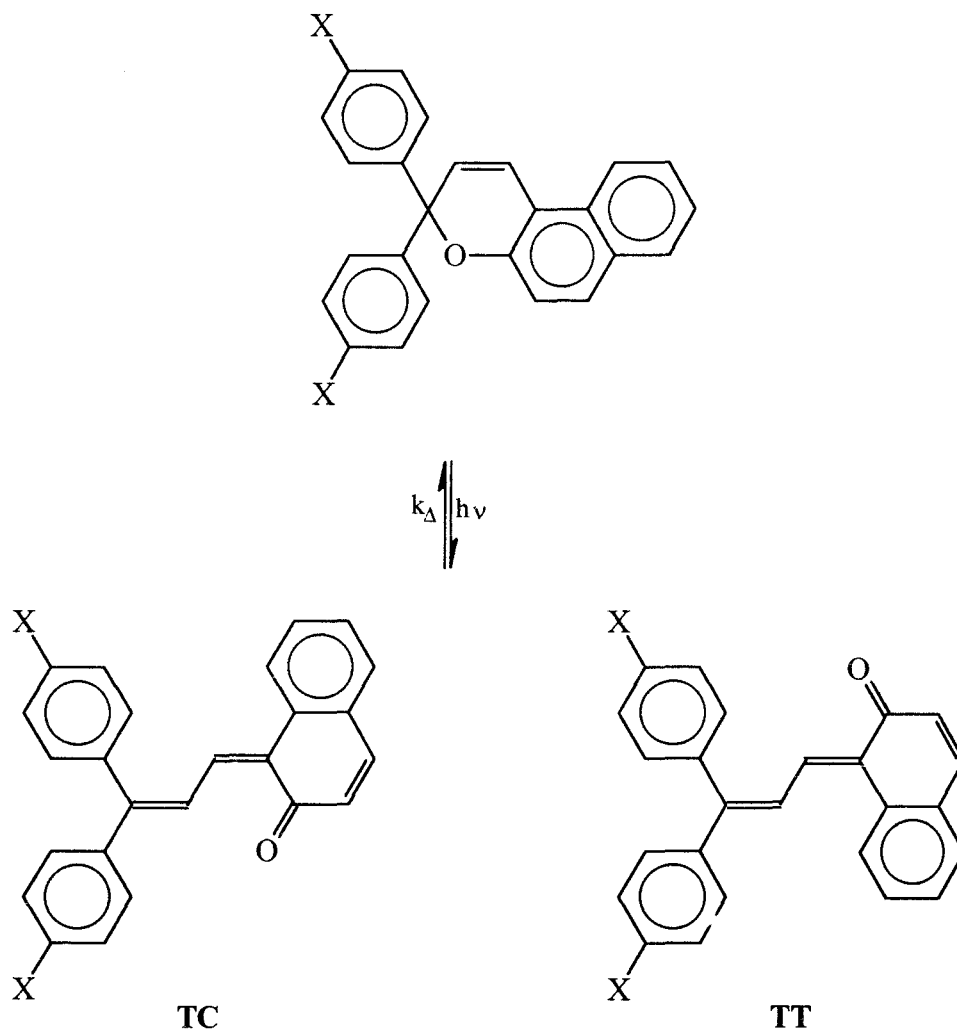
T = 228 K		$^{19}\text{F}$
<b>FO<sub>1</sub></b>	$k_{\Delta}$	$4.50 \cdot 10^{-5}$
	$t_{1/2}$	4 h 30 min
<b>FO<sub>2</sub></b>	$k_{\Delta}$	$[-1.36 \cdot 10^{-5} ; 8.93 \cdot 10^{-6}]$
	$t_{1/2}$	N.S.

**Table 17 :**  $k_{\Delta}$  et  $\tau_{1/2}$  des formes ouvertes de  $\text{CF}_1$  dans  $\text{CDCl}_3$

La décoloration de  $\text{FO}_1$  est beaucoup plus lente que dans les deux solvants précédemment étudiés.

De plus,  $\text{FO}_3$  n'est pas détectée, soit elle ne se forme pas, soit elle disparaît trop rapidement pour que l'on puisse l'observer. En supposant qu'elle se forme, nous avons essayé de la stabiliser. L'ajout de  $\text{D}_2\text{O}$  n'est pas possible étant donné sa non miscibilité avec le chloroforme. C'est pourquoi, l'expérience a été renouvelée en ajoutant une goutte de méthanol. On n'observe aucun changement, c'est-à-dire aucun piégeage d'une forme intermédiaire. Donc, dans un milieu polaire aprotique tel que le chloroforme,  $\text{FO}_3$  ne se forme pas.

## 6. Conclusion



Les deux molécules étudiées dans ce chapitre,  $\text{CH}_1$  et  $\text{CF}_1$ , ne peuvent conduire qu'à deux isomères géométriques transoïdes (TC et TT) de la photomercyanine après irradiation. Ces deux structures ont été mises en évidence et les noyaux  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et  $^{19}\text{F}$  (dans le cas de  $\text{CF}_1$ ) identifiés par RMN.

Le suivi de l'évolution de leurs concentrations dans le temps a permis de dégager, principalement dans le cas de  $\text{CF}_1$ , des valeurs pour les paramètres cinétiques de décoloration ( $k_{\Delta}$ ), ainsi que pour quelques fonctions thermodynamiques ( $E_a$  et  $\Delta H^\ddagger$ ). Cela a permis de montrer que l'isomère TC était largement prépondérant par rapport à l'isomère TT, mais que sa cinétique de décoloration était nettement plus rapide. De plus, le phénomène d'empilement sur l'isomère TC a été étudié et une proposition a été émise quant à la géométrie de cette superposition.



L'existence d'une troisième forme a également été mise en évidence dans l'acétonitrile et le méthanol. Cette forme correspond au piégeage d'un intermédiaire par l'eau (ou le méthanol, s'il est présent) et sa durée de vie peut être considérablement augmentée, si une goutte de D<sub>2</sub>O est ajoutée dans le milieu juste après irradiation.

La formation de cette structure est inhibée par un milieu polaire aprotique tel que le chloroforme (polarité = 0.40) alors qu'elle se produit dans l'acétonitrile, également polaire aprotique (polarité = 0.65), mais qui contient plus d'eau. La quantité d'eau dans CDCl<sub>3</sub> est d'environ 0.0055 %, alors que dans CD<sub>3</sub>CN (solvant très hygroscopique), le pourcentage minimal d'eau est 0.009 % mais peut atteindre 0.1 %.

De plus, FO<sub>3</sub> est favorisée lors de la photosensibilisation de la réaction photochromique par la camphorquinone dans CD<sub>3</sub>CN.

Deux voies sont possibles pour sa formation, hétéro ou homolytique, conduisant alors à un zwitterion ou à un biradical. Vu l'effet de la photosensibilisation, il semblerait que la voie homolytique soit à l'origine du phénomène. Cependant, sans photosensibilisateur, on constate tout de même la présence de FO<sub>3</sub>. Ce qui voudrait dire que, soit :

- sa formation est photosensibilisée par les photomérocyanine elles-mêmes
- le rendement quantique de passage intersystème de l'état singulet vers l'état triplet est suffisant pour engendrer une voie radicalaire

Dans les deux cas, la formation de FO<sub>3</sub> proviendrait de la rupture homolytique.

Concernant sa structure, elle est de type cisoïde et possède deux fonctions -OH, dont une a été mise en évidence, l'autre étant soupçonnée masquée par le pic d'H<sub>2</sub>O.

L'ensemble des résultats reportés dans ce chapitre, résultats concernant principalement la molécule CF<sub>1</sub>, a été obtenu grâce à la présence des atomes de fluor, qui constituent une excellente sonde moléculaire pour les études structurales et cinétiques. Nous avons donc entrepris d'utiliser cette sonde pour l'étude d'autres molécules appartenant à la famille des chromènes. Cela va constituer l'objet du chapitre suivant. Ces molécules sont mono ou difluorées, et dans certains cas, la symétrie au niveau du carbone 3 n'est plus respectée, entraînant un nombre d'isomères pour la photomérocyanine plus élevé.

## 7. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> a. J. Kolc, R.S. Becker. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1970, **12**, 383.  
b. C. Lenoble, R.S. Becker. *J. Photochem.*, 1986, **12**, 187.
- <sup>2</sup> R. Guglielmetti. dans "Photochromism : Molecules and System", Eds. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990, Chap. 8, 314-466.
- <sup>3</sup> R.S. Becker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5931-5933.
- <sup>4</sup> J.C. Crano, W.S. Kwak, C.N. Welch. dans "Applied Photochromic Polymer Systems", Eds. G. Mc Ardle, Blackie, Londres, 1992.
- <sup>5</sup> J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. V. Gemert. *Pure and Appl. Chem.*, 1996, **68(7)**, 1395-1398.
- <sup>6</sup> a. T. Tanaka, S. Imura, Y. Kida. EP 0401958, 1990.  
b. H.G. Heller. WO 91/00861, 1991.
- <sup>7</sup> a. B.V. Gemert, M. Bergomi. USP 5066818, 1991.  
b. H.G. Heller. WO 92/01959, 1992.
- <sup>8</sup> B.V. Gemert, M. Bergomi, D. Knowles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 67-73.
- <sup>9</sup> a. B.V. Gemert, A. Kumar, D. Knowles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **297**, 131-138.  
b. A. Kumar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **297**, 139-145.  
c. J. J. Luthern. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **297**, 155-160.
- <sup>10</sup> a. D. Knowles, B.V. Gemert. USP 5465673, 1995  
b. M. Rickwood, K. Smith, C.D. Gabbutt, J.D. Hepworth. WO 94/22.840, 1994.
- <sup>11</sup> A. Pawda, A. Au, G.A. Lee, W. Owens. *J. Org. Chem.*, 1975, **40 (8)**, 1142-1149.



- 
- <sup>12</sup> a. J. L. Pozzo, A. Samat, R. Guglielmetti, R. Dubest, J. Aubard. *Helv. Chim. Acta*, 1997, **80**, 725-738.
- b. G. Harié, A. Samat, R. Guglielmetti, I.V. Parys, W. Saeyens, D. De Keukeleire, K. Lorenz, A. Mannschreck. *Helv. Chim. Acta*, 1997, **80**, 1122-1132.
- c. G. Harié, A. Samat, R. Guglielmetti, De Keukeleire, W. Saeyens, I.V. Parys, *Tetrahedron Letters*, 1997, **38(17)**, 3075-3078.
- <sup>13</sup> C. Barberis, M. Campredon, V. Lokshin and G. Giusti. *Magn. Res. Chem.*, 1995, **33**, 977.
- <sup>14</sup> B. Luccioni-Houzé. *Thèse de Doctorat*, Université de la Méditerranée, Faculté des Sciences de Marseille-Luminy, Janvier 1998.
- <sup>15</sup> F.W. Wehrli, T. Wirthlin. "Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra", Eds. Heyden, 1976, Chap. 2, 47.
- <sup>16</sup> J.B. Flannery. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 660.
- <sup>17</sup> E.O. Stejskal, J.E. Tanner. *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288-292.
- <sup>18</sup> G. Favaro, V. Malatesta, C. Miliani, A. Romani. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1996, **97**, 45-52.

# CHAPITRE III

ETUDE DE CHROMENES

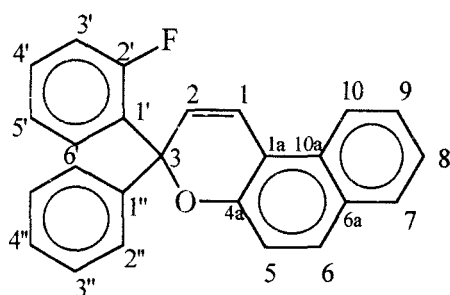
MONO ET DIFLUORES

## 1. Introduction

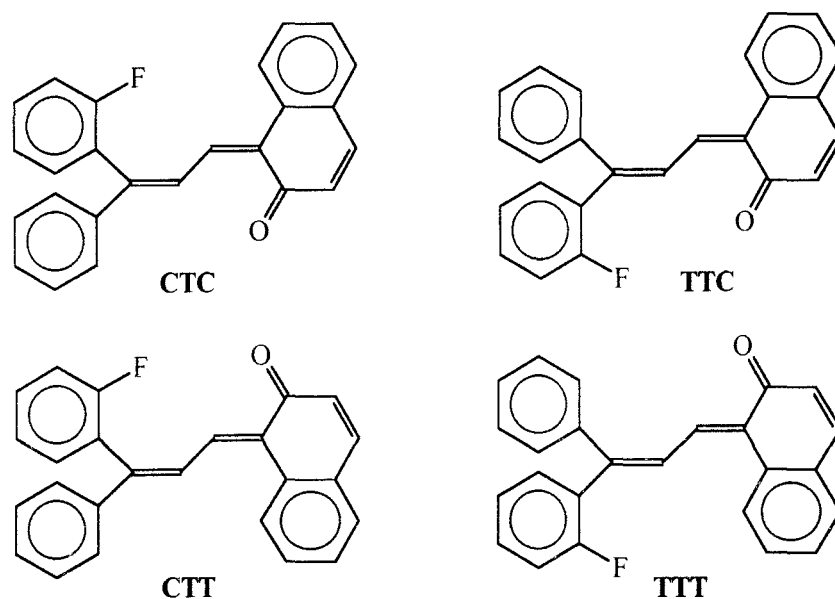
L'existence de la sonde moléculaire fluor a permis une mise en évidence très nette des deux isomères géométriques, TC et TT pour les photomérocyanines issues de l'irradiation de  $CF_1$ . Cela nous a conduit à étudier d'autres chromènes possédant un ou plusieurs atomes de fluor. Le premier étudié est mono-fluoré en position 2 d'un des phényles. Le nombre d'isomères transoïdes pour la photomérocyanine doit théoriquement être de quatre (perte de la symétrie des noyaux phényles par rapport à  $CF_1$ ). L'évolution des signaux en fluor après irradiation à différentes températures a été suivie afin de dénombrer et de caractériser les formes présentes (structure, paramètres cinétiques et thermodynamiques).

D'autres chromènes fluorés ont ensuite été étudiés. Ces molécules conduisent à la formation de deux ou quatre isomères, selon la ou les positions fluorées (symétrie respectée ou non). Dans chaque cas, l'enregistrement des spectres  $^1H$  et  $^{19}F$  a été effectué ainsi que la détermination des constantes cinétiques de décoloration (à partir des spectres fluor).

## 2. Etude du (2-fluoro)-3-3-diphényl-chromène ( $CF_2$ )



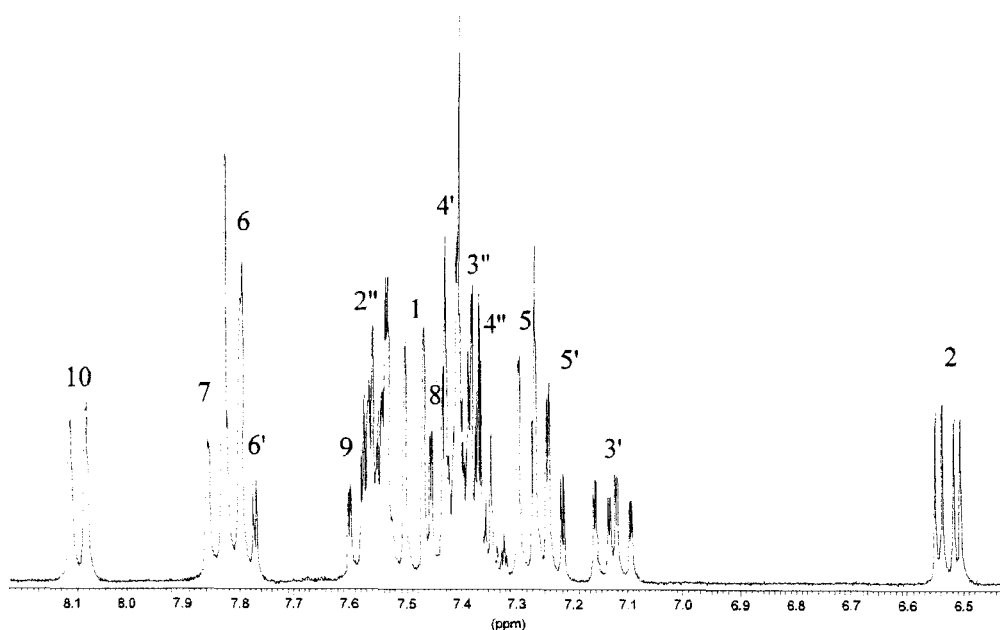
Les noyaux phényles du (2-fluoro)-3-3-diphényl-chromène ne sont plus équivalents, il y a perte de la symétrie. Cela implique que le nombre d'isomères possibles pour la photomérocyanine sera égal à huit, quatre cisoïdes et quatre transoïdes, ces derniers étant plus stables d'un point de vue stérique. (Schéma 1)



**Schéma 1** : Isomères transoïdes de la photomérocyanine issue de l'irradiation de  $CF_2$

### 2.1. Etude RMN de la forme fermée

Le spectre  $^1H$  de  $CF_2$  est représenté sur la figure 1. Pour l'attribution des signaux  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{19}F$ , les expériences RMN classiques en une et deux dimensions ont été réalisées. Les déplacements chimiques ainsi que les constantes de couplage sont reportés dans les tables 1 et 2.



**Figure 1** : Spectre  $^1H$  de  $CF_2$  dans  $CD_3CN$

	$\delta^1\text{H} / \text{ppm}$	$\delta^{13}\text{C} / \text{ppm}$		$\delta^{13}\text{C} / \text{ppm}$
1	7.48 (D)	119.8	1a	113.9
2	6.52 (Dd)	126.2	3	80.5
5	7.28 (D)	117.8	4a	149.8
6	7.81 (D)	129.8	6a	129.3
7	7.85 (Dd)	128.2	10a	129.4
8	7.42 (DDd)	123.9	1'	130.9
9	7.57 (DDd)	126.9	2'	159.1
10	8.09 (Dd)	121.2	1''	143.3
3'	7.13 (DDd)	116.2		
4'	7.43 (DDd)	130.1		
5'	7.24 (DDd)	123.8		$\delta^{19}\text{F} / \text{ppm}$
6'	7.78 (Ddd)	127.9	2'	-110.65
2''	7.55 (Dd)	126.4		
3''	7.40 (DD)	128.1		
4''	7.36 (Dd)	127.8		

**Table 1** : Déplacements chimiques de  $\text{CF}_2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

$^1\text{J} / \text{Hz}$	$^3\text{J} / \text{Hz}$	$^4\text{J} / \text{Hz}$
$\text{C}_2, \text{F}$ 247.0	$\text{H}_1, \text{H}_2$ 10.0	$\text{H}_3, \text{H}_5$ 1.1
	$\text{H}_5, \text{H}_6$ 9.1	$\text{H}_4, \text{H}_6$ 1.8
$^2\text{J} / \text{Hz}$	$\text{H}_7, \text{H}_8$ 8.5	$\text{H}_2'', \text{H}_4''$ 1.4
$\text{C}_1, \text{F}$ 10.7	$\text{H}_8, \text{H}_9$ 7.1	$\text{H}_7, \text{H}_9$ 1.4
$\text{C}_3, \text{F}$ 22.3	$\text{H}_9, \text{H}_{10}$ 8.6	$\text{H}_8, \text{H}_{10}$ 0.7
	$\text{H}_3', \text{H}_4'$ 8.1	$\text{C}_2, \text{F}$ 3.3
	$\text{H}_4', \text{H}_5'$ 7.7	$\text{C}_5, \text{F}$ 3.3
	$\text{H}_5', \text{H}_6'$ 7.9	
	$\text{H}_2'', \text{H}_3''$ 8.7	$^5\text{J} / \text{Hz}$
	$\text{H}_3'', \text{H}_4''$ 7.2	$\text{H}_1, \text{H}_5$ 1.6
	$\text{H}_3', \text{F}$ 8.2	$\text{H}_2, \text{F}$ 3.8
	$\text{C}_4', \text{F}$ 8.3	$\text{C}_2'', \text{F}$ 1.1
	$\text{C}_6', \text{F}$ 3.3	$\text{C}_1, \text{F}$ 1.1

**Table 2** : Constantes de couplage en Hz de  $\text{CF}_2$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

## 2.2. Cinétique de décoloration de $\text{CF}_2$

Une solution à  $10^{-2}$  M dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  a été irradiée pendant 15 minutes puis transférée dans la sonde QNP du spectromètre à 300 MHz, l'évolution est suivie en  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  aux températures de 228, 236 et 243 K.

L'irradiation à 228K de  $\text{CF}_2$  conduit à la formation de plusieurs produits. Sur le spectre  $^1\text{H}$ , (Figure 2), on peut distinguer cinq types de signaux correspondant à cinq formes ouvertes :

- Deux majoritaires : une forme  $\text{FO}_1$  qui augmente puis décroît assez rapidement (signaux à 6.40 et 8.24 ppm) et une autre,  $\text{FO}_1'$  qui augmente également mais disparaît un peu moins vite que la précédente (signaux à 6.41 et 8.66 ppm). La concentration de  $\text{FO}_1$  est légèrement supérieure à  $\text{FO}_1'$ .
- Deux minoritaires :  $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_2'$  qui sont très stables et dont les signaux se situent respectivement à 6.29 et 6.30 ppm, avec une concentration en  $\text{FO}_2 \gg \text{FO}_2'$ .
- $\text{FO}_3$  qui disparaît le plus rapidement, (signaux à 7.9 (s) et à 8.29 (Dd) ppm).

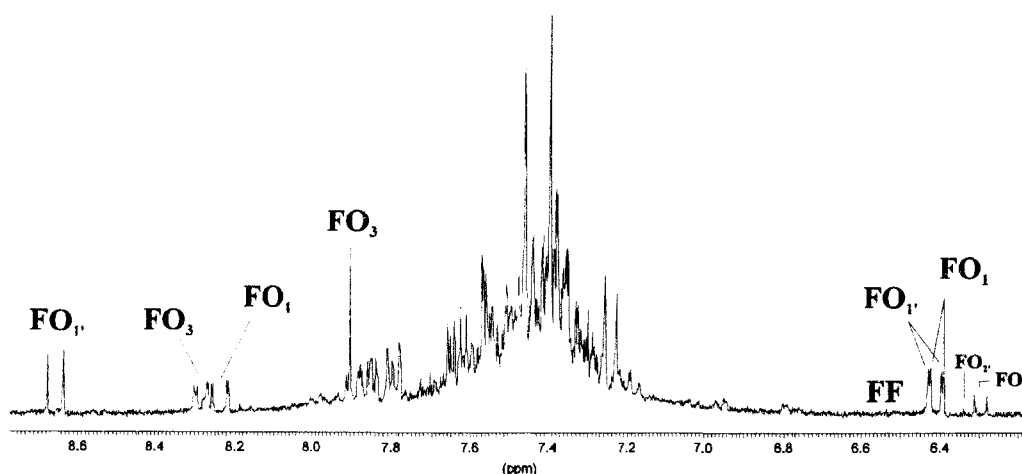


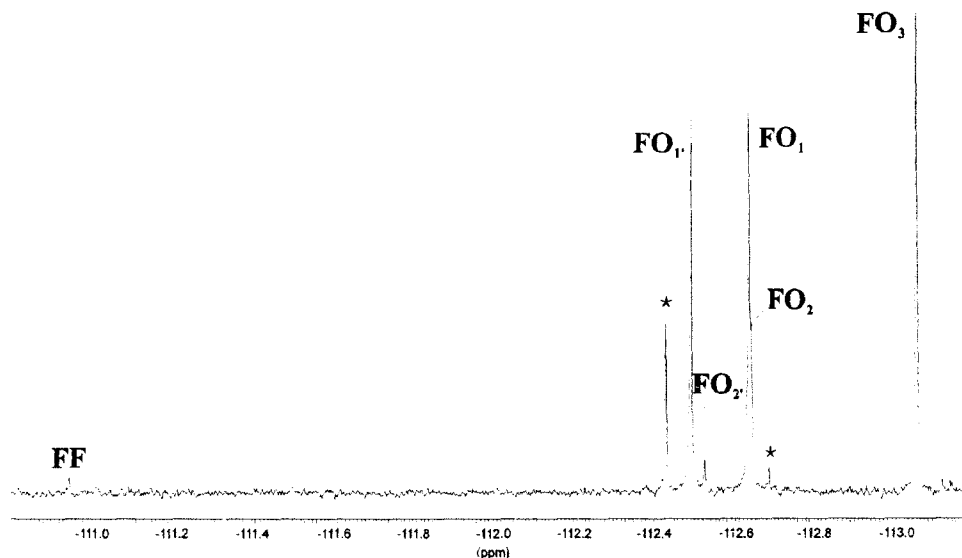
Figure 2 : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_2$  après irradiation

Sur le spectre  $^{19}\text{F}$ , (Figure 3), on trouve également cinq signaux (dont deux quasiment au même déplacement chimique) qui vont disparaître au cours du temps à :

- -112.47 ppm
- -112.52 ppm
- -112.64 ppm
- -112.65 ppm
- -113.05 ppm

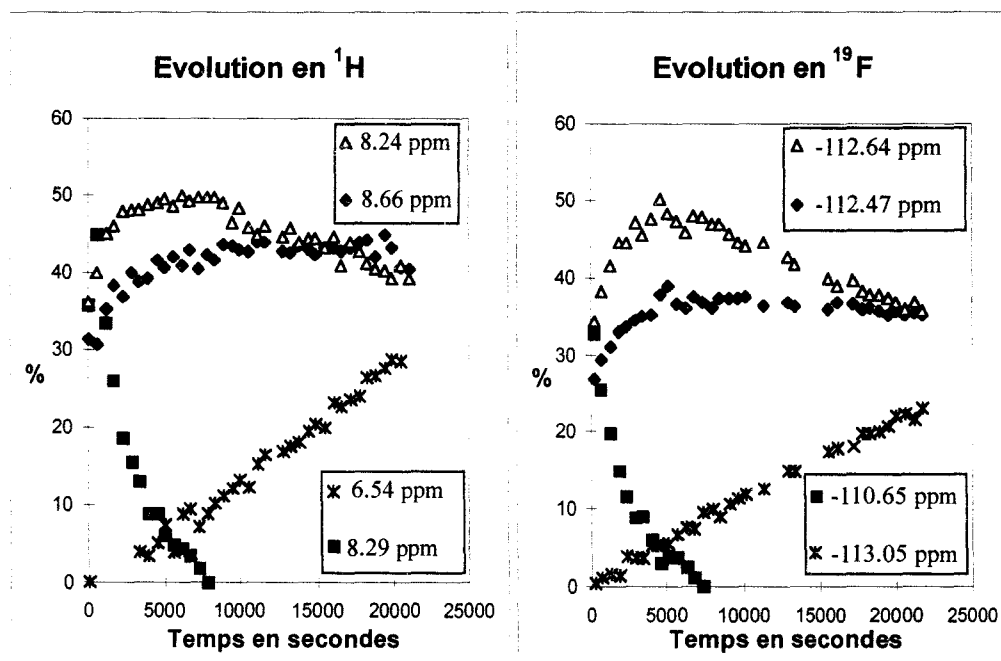


En plus, il existe deux signaux (à -112.43 et -112.68 ppm) dont la concentration ne varie pas au cours du temps et que l'on retrouve sur le spectre après avoir laissé l'échantillon 24 heures à  $T_{amb}$ . Ils correspondent à des produits de dégradation.



**Figure 3 :** Spectre  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_2$  après irradiation (\* : produits de dégradation)

Le suivi de l'évolution des signaux permet de regrouper les protons et le fluor d'une même forme (Graphique 1). L'évolution des formes lentes n'est pas représentée car la variation est très faible.



**Graphique 1 :** Evolution des différentes formes après irradiation de  $\text{CF}_2$  à 228 K

Ainsi, on obtient deux formes majoritaires :

- $\text{FO}_1$  à 6.40 et 8.24 ppm ( $^1\text{H}$ ) et à -112.64 ppm ( $^{19}\text{F}$ )
- $\text{FO}_{1'}$  à 6.41 et 8.66 ppm ( $^1\text{H}$ ) et à -112.47 ppm ( $^{19}\text{F}$ )

et une forme qui disparaît très rapidement :

- $\text{FO}_3$  à 7.9 et 8.29 ppm( $^1\text{H}$ ) et à -113.05 ppm ( $^{19}\text{F}$ ).

Les deux formes minoritaires sont identifiées et séparées par comparaison de l'intensité des signaux :

- $\text{FO}_2$  à 6.29 ppm( $^1\text{H}$ ) et à -112.65 ppm ( $^{19}\text{F}$ )
- $\text{FO}_{2'}$  à 6.30 ppm ( $^1\text{H}$ ) et à -112.52 ppm ( $^{19}\text{F}$ )

L'utilisation des données en fluor permet d'obtenir les valeurs du paramètre cinétique aux trois températures étudiées (Table 3), de même que la valeur des fonctions thermodynamiques (Table 4). Les valeurs obtenues pour les formes lentes ne sont pas significatives

- $\text{FO}_2$  :  $k_{\Delta} \in [-12.9 \cdot 10^{-6} ; 7.80 \cdot 10^{-6}] \text{ s}^{-1}$
- $\text{FO}_{2'}$  :  $k_{\Delta} \in [-2.01 \cdot 10^{-5} ; 6.67 \cdot 10^{-5}] \text{ s}^{-1}$ .

	T = 228K		T = 236K		T = 243K	
	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
$\text{FO}_1$	$1.94 \cdot 10^{-5}$	9 h	$6.09 \cdot 10^{-5}$	3 h	$12.3 \cdot 10^{-5}$	1 h 30
$\text{FO}_{1'}$	$3.18 \cdot 10^{-6}$	60 h	$9.24 \cdot 10^{-6}$	20 h	$27.7 \cdot 10^{-6}$	6 h
$\text{FO}_3$	$4.44 \cdot 10^{-4}$	26 min	$9.71 \cdot 10^{-4}$	12 min	-	-

**Table 3** : Valeurs de  $k_{\Delta}$  et  $\tau_{1/2}$  pour  $\text{FO}_1$ ,  $\text{FO}_{1'}$  et  $\text{FO}_3$ , dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

	$E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^{\#} / \text{kJ.mol}^{-1}$		
		T = 228K	T = 236K	T = 243K
$\text{FO}_1$	56.83	54.93	54.87	54.81
$\text{FO}_{1'}$	66.26	64.36	64.30	64.24
$\text{FO}_3$	43.72	41.83	41.76	41.70

**Table 4** : Fonctions thermodynamiques pour  $\text{FO}_1$ ,  $\text{FO}_{1'}$  et  $\text{FO}_3$ , dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Comme cela a été signalé précédemment,  $\text{CF}_2$  peut conduire à la formation de quatre isomères transoïdes. Par comparaison aux résultats obtenus avec  $\text{CF}_1$  et les spirooxazines, on peut avancer que les deux isomères **TTC** et **CTC** correspondent aux deux formes majoritaires,  $\text{FO}_1$  et  $\text{FO}_1'$ .

De la même façon, les isomères **CTT** et **TTT** seraient les formes lentes,  $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_2'$ . Ceci est en accord avec les déplacements chimiques :

Les protons  $\text{H}_5$  de **TC** et **TT** issues de l'irradiation de  $\text{CF}_1$ , sont respectivement situés à 6.41 (J = 9.8 Hz) et 6.31 ppm (J = 9.7 Hz). Dans le cas de  $\text{CF}_2$ , on retrouve :

- deux signaux d'intensité forte à 6.40 (J = 9.99 Hz) et 6.41 ppm (J = 9.79 Hz et J = 0.38 Hz)
- et deux beaucoup moins intenses à 6.29 et 6.31 ppm (J = 9.8 Hz).

A priori, l'environnement du proton  $\text{H}_5$  n'a pas lieu d'être modifié, quelque soit la position de l'atome de fluor sur le cycle.

Si l'on compare maintenant le proton le plus déblindé, c'est-à-dire  $\text{H}_2$ , dans la forme **TC** de  $\text{CF}_1$ , il est à 8.40 ppm (J = 11.7 Hz). Sur les spectres  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_2$  après irradiation, on retrouve deux signaux à 8.66 (J = 11.9 Hz) et 8.24 ppm (J = 11.52 Hz et J = 1.15 Hz) qui vont augmenter puis diminuer en intensité.

Cette similitude de déplacements chimiques permet de dire qu'il s'agit des protons  $\text{H}_2$  des deux formes majoritaires. L'écart doit venir de l'environnement différent des phényles (le fluor est en position 2 et non plus 4).

En plus, on remarque que le signal le plus blindé (à 8.24 ppm) est un Dd, alors que l'autre, à 8.66 ppm, est un D. Il existe donc un couplage supplémentaire pour le proton  $\text{H}_2$  dans l'une des configurations.

Dans **FF**, il existait un couplage  $\text{H}_2\text{-F}$  selon un  $^5\text{J}$  égal à 3.7 Hz. Le même couplage intervient dans  $\text{FO}_1$ , qui se décolore selon une cinétique plus rapide que celle de  $\text{FO}_1'$ . Il est difficile pour l'instant de déterminer quelle structure géométrique possède ces deux formes. Cependant, l'existence d'un couplage  $\text{H}_2\text{-F}$  peut être favorisé dans la configuration **CTC** (système étendu). Cet isomère serait le moins stable des deux formes majoritaires, c'est-à-dire  $\text{FO}_1 = \text{CTC}$  et  $\text{FO}_1' = \text{TTC}$ . Des expériences ont été tentées pour mettre en évidence un effet NOE entre le fluor et le proton  $\text{H}_2$ . Malheureusement, elles n'ont pas abouti à des résultats significatifs.

Le fluor de l'isomère CTC ( $\text{FO}_1$ ) a quasiment le même environnement que le fluor de l'isomère TTT. Les déplacements chimiques doivent donc être proches. Ainsi, TTT est attribué à  $\text{FO}_2$ . De la même façon, on déduit que  $\text{FO}_2$  correspond à CTT.

Concernant  $\text{FO}_3$ , l'étalement du spectre  $^1\text{H}$  (Figure 4) permet de distinguer un certain nombre de ses signaux (\*) qui vont disparaître très rapidement.

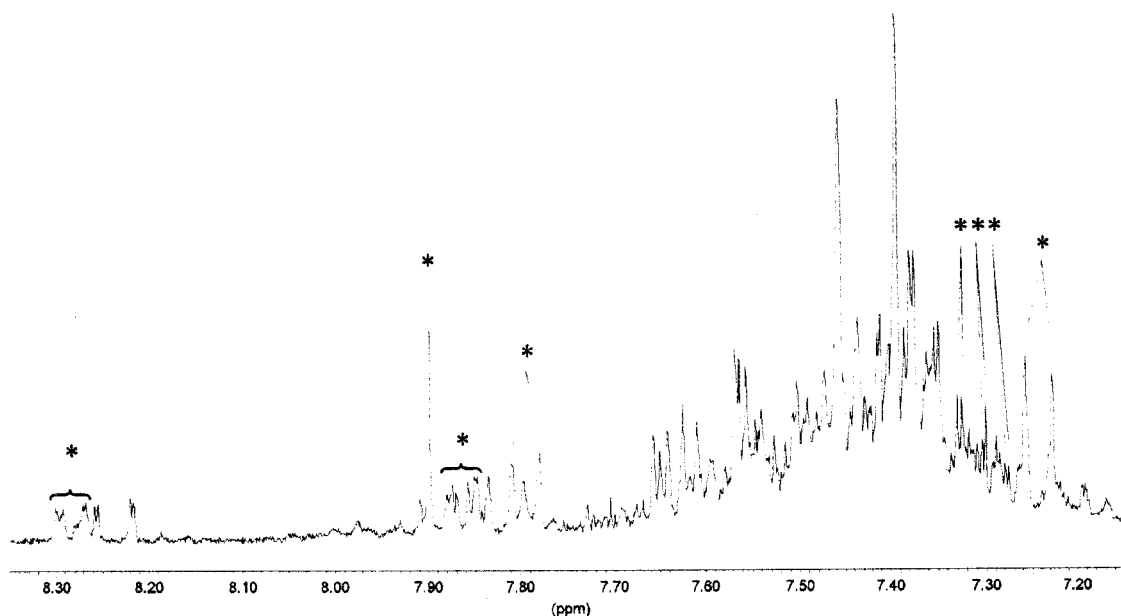


Figure 4 : Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_2$  après irradiation

$\delta$ / ppm	Multiplicité	J / Hz
7.25	D	8.88
7.28, 7.30, 7.33	DDd	8.83, 7.8 et 1.2
7.80	D	9.2
7.85 - 7.88	m	
7.9	s	
8.28	Dd	8.6

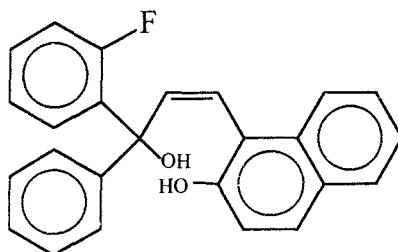
L'ajout de  $\text{D}_2\text{O}$  entraîne la disparition du singulet à 7.9 ppm. Il s'agit donc d'une fonction OH. Le DDd à 7.30 ppm est identifié au proton en ortho du fluor ( $\text{H}_3$ ) après la réalisation d'une corrélation  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ , qui permet également de retrouver le proton  $\text{H}_4$  à 7.5 ppm. Les déplacements chimiques des autres signaux rappellent fortement ceux observés dans le cas de  $\text{FO}_3$  provenant de

**CF<sub>1</sub>**. La mesure des constantes de couplage est cependant beaucoup plus délicate, étant donné le plus grand nombre de formes (superposition de signaux).

La structure de **FO<sub>3</sub>** doit être la même que celle proposée dans le chapitre précédent, avec des noyaux phényles non équivalents, mais portés par un carbone sp<sup>3</sup>. Si ce carbone était hybridé sp<sup>2</sup>, nous aurions obtenu deux signaux en RMN <sup>19</sup>F, alors qu'un seul est visible.

La deuxième fonction OH n'est pas visible, ce qui nous laisse supposer, une nouvelle fois que son signal est masqué par le pic de H<sub>2</sub>O.

Sa structure serait donc la suivante :

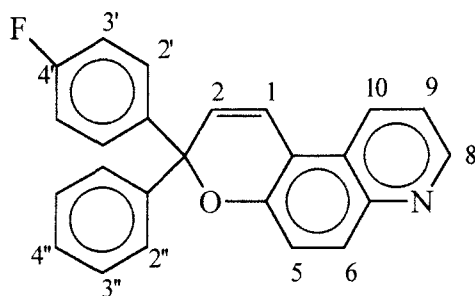


L'ensemble des informations obtenues est regroupé dans la table 5. A chaque forme ouverte, correspond la structure géométrique déduite, ainsi que le pourcentage relevé sur le premier spectre <sup>19</sup>F après irradiation, et enfin la comparaison des vitesses de décoloration, uniquement pour les formes majoritaires. **FO<sub>1</sub>** se décolore plus rapidement, il est donc moins stable "--" que **FO<sub>1'</sub>** "++".

	Isomérisation	% initial	Stabilité
<b>FO<sub>1</sub></b>	<b>CTC</b>	32 %	--
<b>FO<sub>1'</sub></b>	<b>TTC</b>	25 %	++
<b>FO<sub>2</sub></b>	<b>TTT</b>	4%	
<b>FO<sub>2'</sub></b>	<b>CTT</b>	1 %	
<b>FO<sub>3</sub></b>		31 %	

**Table 5** : Bilan sur les formes ouvertes de **CF<sub>2</sub>**

### 3. Etude du (4-fluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>3</sub>)



La véritable nomenclature de CF<sub>3</sub> est en fait :

8-(4'-fluorophényl)-8-phényl-[8H]-pyrane[3,2-f]quinoléine. Nous avons gardé une appellation et une numérotation similaires à celles des autres chromènes par souci d'homogénéité.

CF<sub>3</sub> possède des noyaux phényles correspondant respectivement à ceux de CH<sub>1</sub> et de CF<sub>1</sub>. En plus, elle possède un atome d'azote en position 7, d'où quelques simplifications sur le spectre <sup>1</sup>H (Figure 5). Les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage de CF<sub>3</sub> (FF) sont reportées dans la partie expérimentale. Il en sera de même pour toutes les molécules qui vont être traitées ensuite.

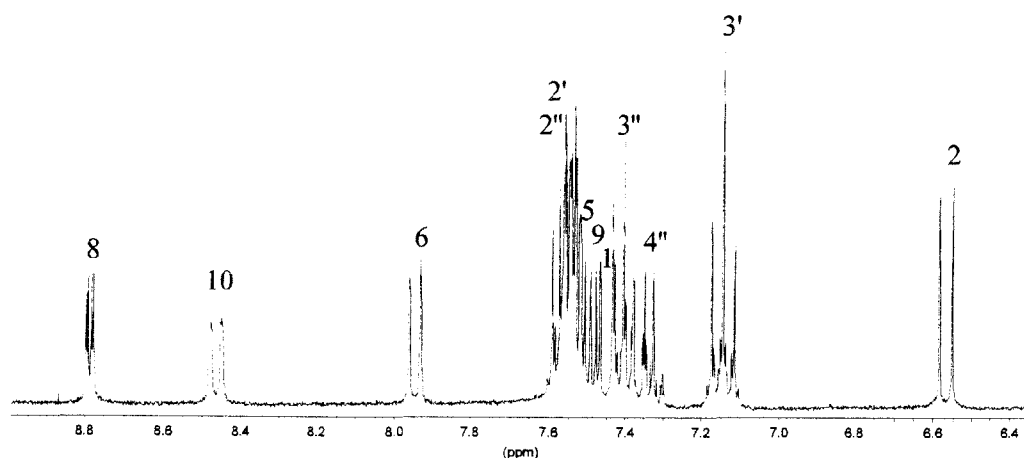
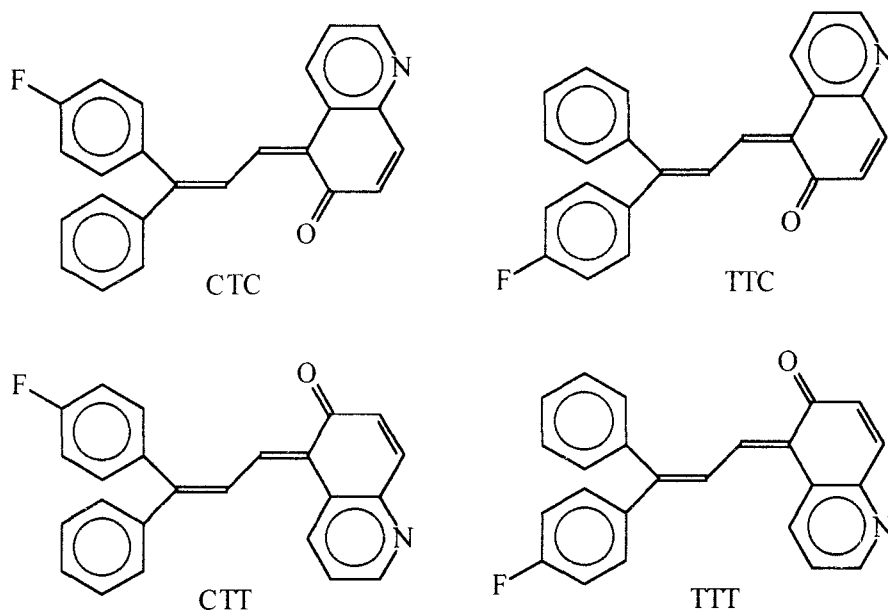


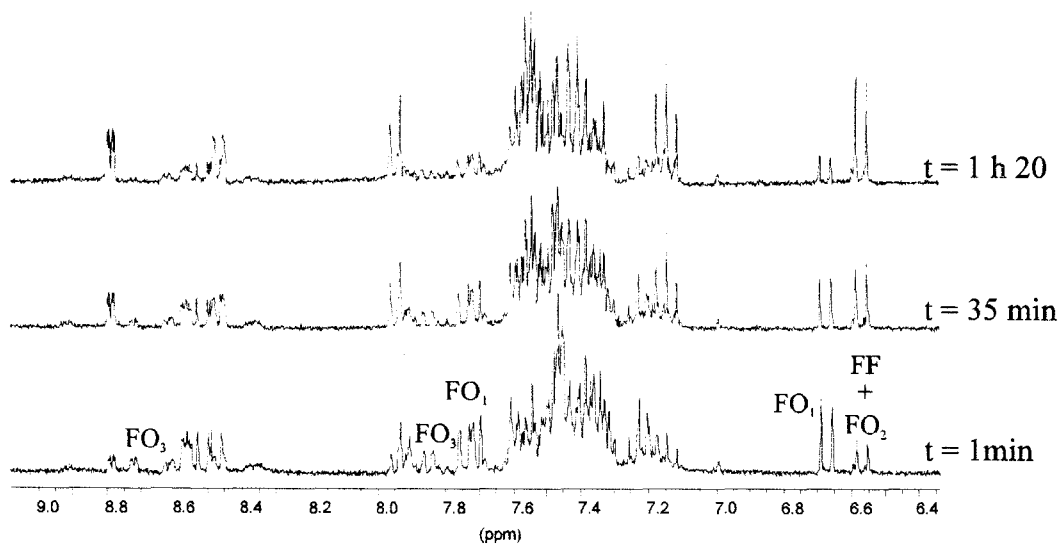
Figure 5 : Spectre <sup>1</sup>H de CF<sub>3</sub> dans CD<sub>3</sub>CN

Sous irradiation, CF<sub>3</sub> peut conduire à la formation de quatre isomères transoïdes (Schéma 2).



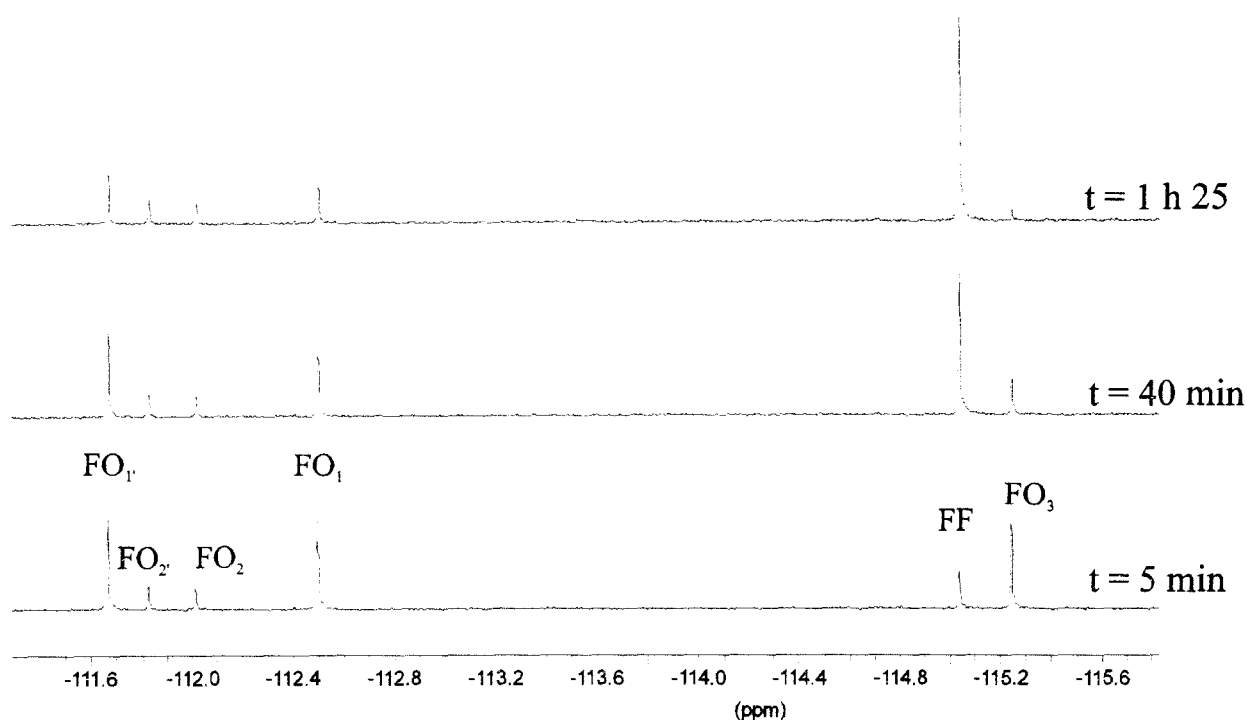
**Schéma 2** : Isomères transoïdes de la photomérocyanine de  $CF_3$

Après irradiation, les spectres  $^1H$  ne sont pas intégrés étant donné le nombre de formes présentes (superposition de signaux). Cependant, on peut distinguer les signaux d'une ou plusieurs formes majoritaires à 6.67 (D), 7.23 (DDd), 7.7 (D) et 7.75 ppm (D). De même, à 6.57 ppm, le signal d'une forme minoritaire et, à 7.9 (s) et 8.72 (dd) ppm, ceux d'une forme disparaissant très rapidement. (Figure 6)



**Figure 6** : Spectres  $^1H$  de  $CF_3$  après irradiation

Par contre, l'irradiation de  $\text{CF}_3$  conduit à l'apparition de cinq signaux bien séparés en RMN du  $^{19}\text{F}$  (Figure 7) :  $\delta = -111.66, -111.83, -112.02, -112.49$  et  $-115.24$  ppm. Les spectres sont très similaires à ceux obtenus lors de l'irradiation de  $\text{CF}_1$ .



**Figure 7 :** Spectres  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_3$  après irradiation

L'intégration par rapport au signal de **FF** à  $-115.04$  permet de tracer les courbes de décoloration (Graphique 2).

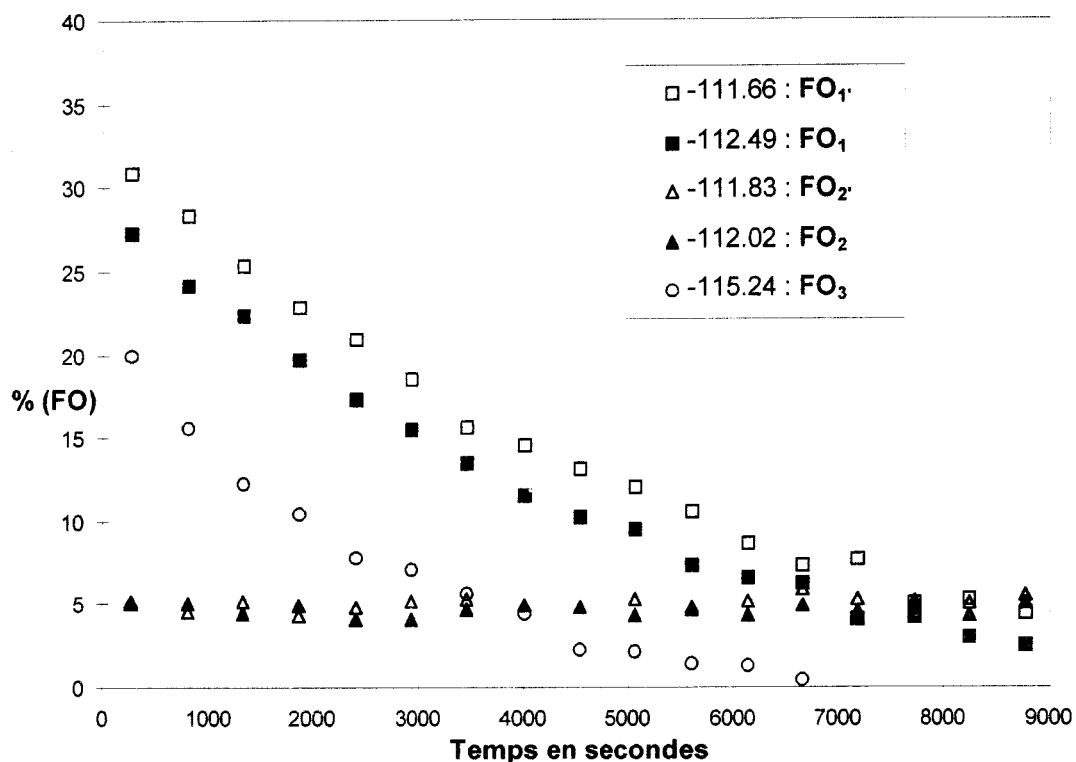
Parmi ces cinq formes ouvertes, deux sont majoritaires et possèdent des cinétiques de décoloration du même ordre de grandeur (signaux à  $-111.66$  et  $-112.49$  ppm, respectivement **FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>1</sub>**) avec une concentration en **FO<sub>1</sub>** légèrement supérieure.

Il en est de même pour deux formes minoritaires (signaux à  $-111.83$  et  $-112.02$  ppm, respectivement **FO<sub>2</sub>** et **FO<sub>2</sub>**).

Enfin, une forme rapide **FO<sub>3</sub>** existe à  $-115.24$  ppm.

Les valeurs des paramètres cinétiques de décoloration sont reportées dans la table 6. Les valeurs déterminées pour les formes minoritaires ne sont pas significatives. Seuls sont reportés les intervalles de confiance.





**Graphique 2 :** Décroissance des formes ouvertes issues de  $\text{CF}_3$

228K	$\delta^{19}\text{F}$ / ppm	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
$\text{FO}_1$	-112.49	$2.75 \cdot 10^{-4}$	42 min
$\text{FO}_{1'}$	-111.66	$2.29 \cdot 10^{-4}$	50 min
$\text{FO}_2$	-112.02	$[-1.551 \cdot 10^{-5} ; 1.400 \cdot 10^{-5}]$	N.S.
$\text{FO}_{2'}$	-111.83	$[-1.373 \cdot 10^{-6} ; 2.433 \cdot 10^{-5}]$	N.S.
$\text{FO}_3$	-115.24	$5.20 \cdot 10^{-4}$	22 min

**Table 6:** Constantes cinétiques de décoloration des cinq formes ouvertes issues de  $\text{CF}_3$

En suivant le même raisonnement que pour  $\text{CF}_2$ , les deux isomères CTC et TTC sont majoritaires, et les deux isomères CTT et TTT sont minoritaires.

L'isomère majoritaire de  $\text{CF}_1$  (TC) possède deux atomes de fluor qui ont pu être différenciés et attribués. Le fluor situé sur le phényle proche de  $\text{H}_2$  a un  $\delta$  de -112.03 ppm, celui sur l'autre phényle est à -112.59 ppm. Ici, par comparaison, on peut déduire que le déplacement à -111.66

ppm correspond au fluor de l'isomère **TTC** (= **FO<sub>1'</sub>**) et celui à -112.49 ppm à l'isomère **CTC** (= **FO<sub>1</sub>**).

De la même façon, dans la forme **TT** issue de **CF<sub>1</sub>**, le fluor sur le phényle proche de H<sub>2'</sub> est à -112.16 ppm, et l'autre à -112.19 ppm. Ainsi, le signal à -111.83 ppm peut être attribué au fluor de l'isomère **TTT** (= **FO<sub>2'</sub>**) et celui à -112.02 ppm au fluor de l'isomère **CTT** (= **FO<sub>2</sub>**).

Concernant les paramètres cinétiques, on assiste à une moins grande stabilité des isomères majoritaires si l'on compare les valeurs obtenues avec celle de **FO<sub>1</sub>** de **CF<sub>1</sub>** (facteur 2 environ). Par contre, **FO<sub>3</sub>** conserve une cinétique de décoloration du même ordre de grandeur.

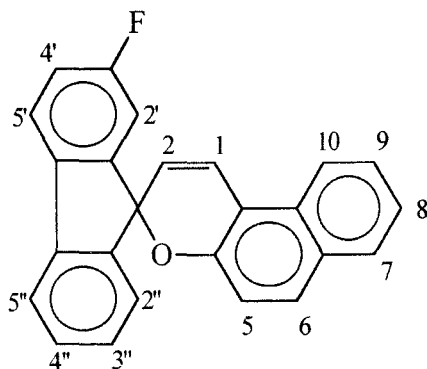
Nous avons vu jusqu'à présent que sa décroissance entraînait une augmentation plus ou moins nette de concentration de ou des formes majoritaires, dont la décoloration ne devenait sensible qu'à partir du temps *t* où cette forme avait complètement disparu. Dans le cas présent, les trois formes, **FO<sub>1</sub>**, **FO<sub>1'</sub>** et **FO<sub>3</sub>**, suivent des décolorations qui apparaissent comme monoexponentielles.

En fait, il semblerait que ces formes **FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>1'</sub>** se décolorent au fur et à mesure qu'elles sont formées par **FO<sub>3</sub>**.

	Isomérisation	% initial	Stabilité
<b>FO<sub>1</sub></b>	<b>CTC</b>	28 %	--
<b>FO<sub>1'</sub></b>	<b>TTC</b>	32 %	++
<b>FO<sub>2</sub></b>	<b>CTT</b>	5 %	
<b>FO<sub>2'</sub></b>	<b>TTT</b>	5 %	
<b>FO<sub>3</sub></b>		20 %	

**Table 7** : Bilan des formes ouvertes de **CF<sub>3</sub>**

#### 4. Etude du (3-fluoro)-3-3-fluorène (CF<sub>4</sub>)



CF<sub>4</sub> possède une structure qui, comme CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>, va conduire à la formation de quatre isomères transoïdes. Le spectre <sup>1</sup>H est représenté sur la figure 8.

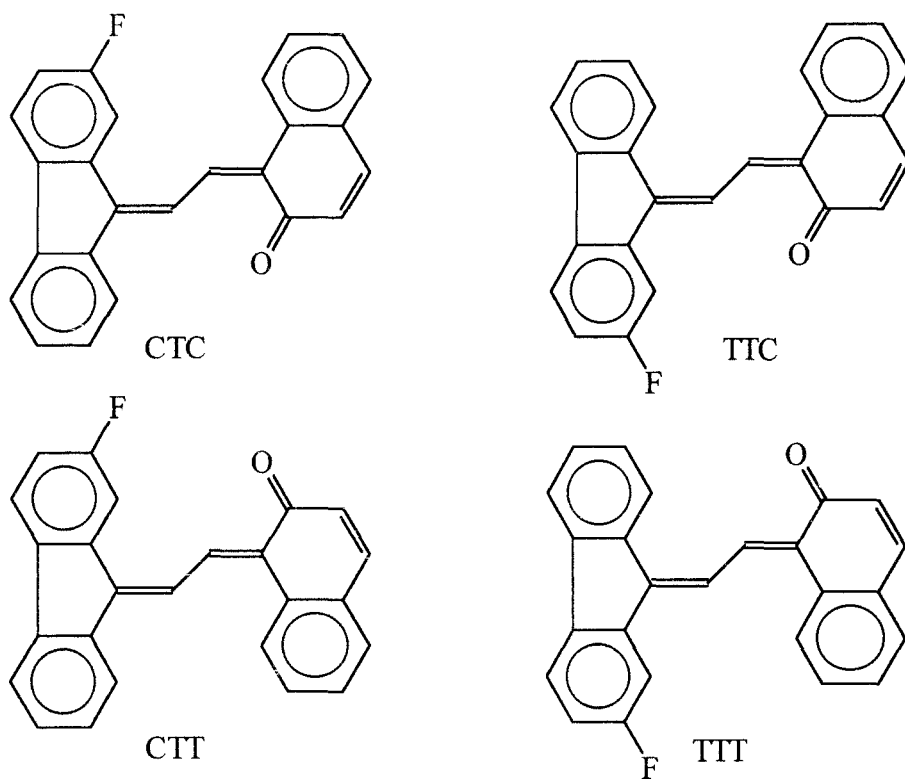
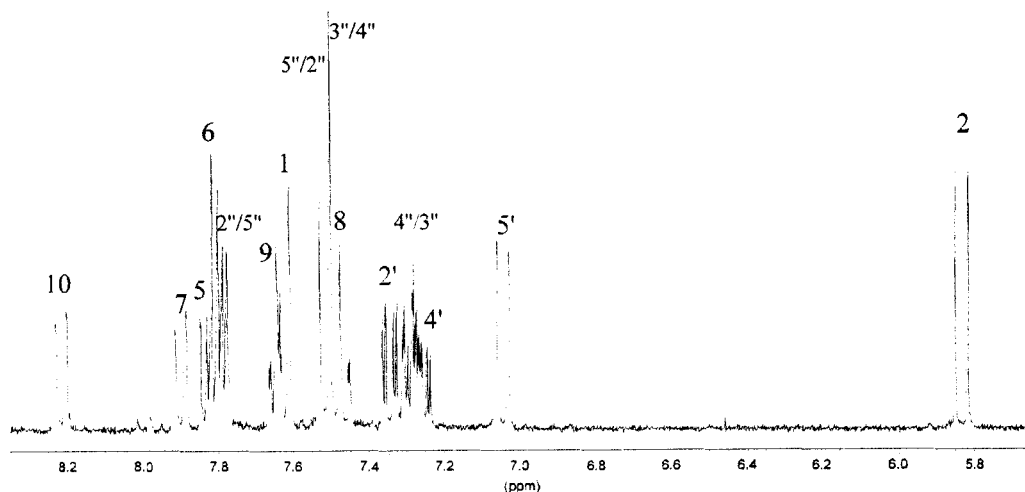
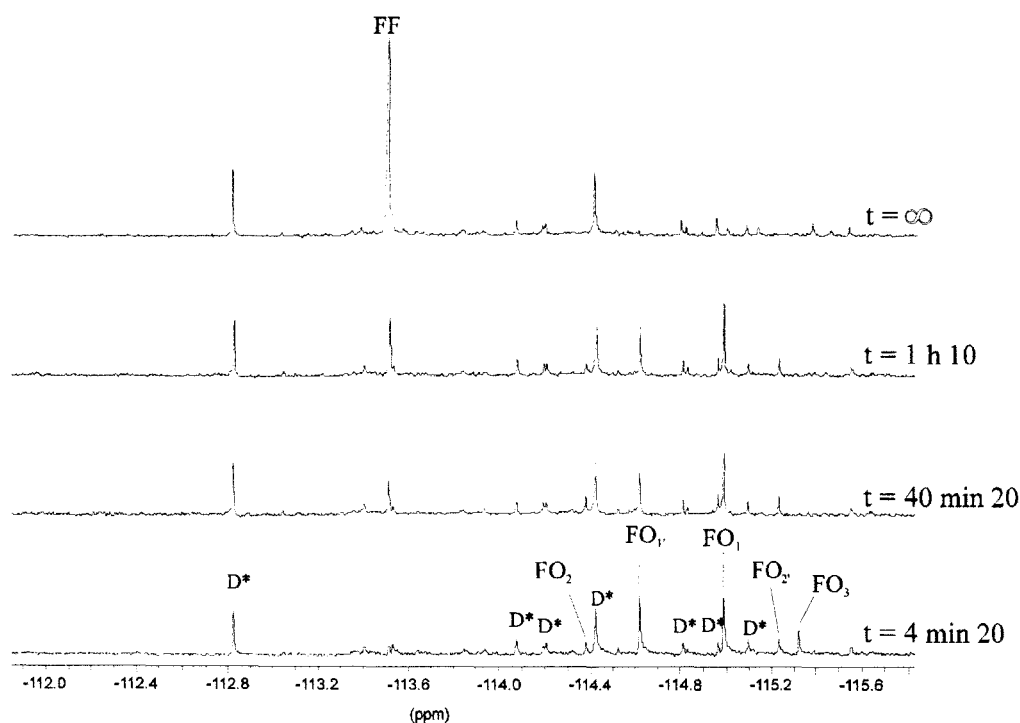


Schéma 3 : Isomères transoïdes de la photomérocyanine de CF<sub>4</sub>



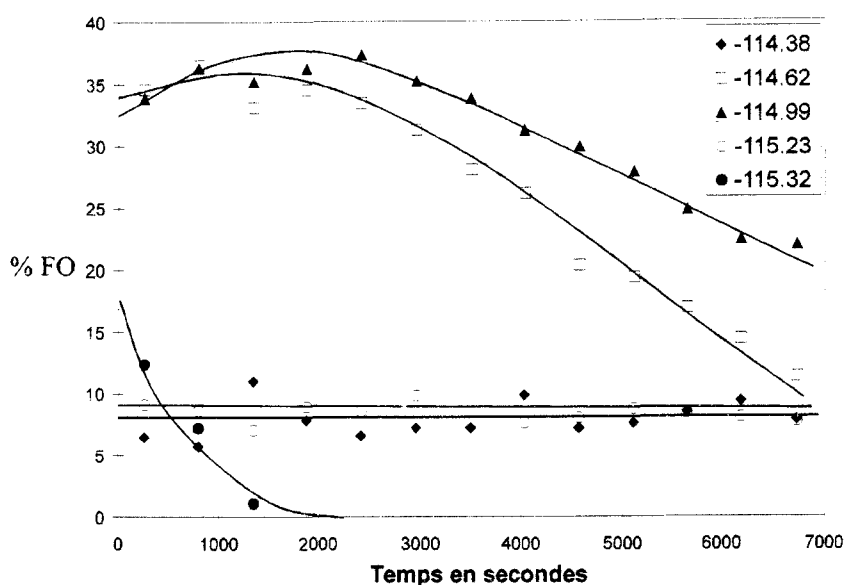
**Figure 8 :** Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_4$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Après irradiation, les spectres  $^1\text{H}$  ne sont pas intégrés car, comme précédemment, les massifs sont très fournis, le spectre  $^{19}\text{F}$  montre un grand nombre de pics, dont cinq qui disparaissent totalement au cours du temps, le reste des pics correspond à la forme fermée et à divers produits de dégradation (Figure 9). On met une nouvelle fois en évidence l'intérêt de la sonde fluor en RMN, qui permet d'évaluer rapidement la dégradation.



**Figure 9 :** Spectres  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_4$  après irradiation dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . ( $\text{D}^*$  : produits de dégradation)

On retrouve deux signaux majoritaires à -114.62 et -114.99 ppm ( $\text{FO}_1$  et  $\text{FO}_{1'}$ ), qui présentent le même comportement de décoloration, deux signaux minoritaires à -114.38 et -115.23 ppm ( $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_{2'}$ ), très stables, et enfin, un dernier signal à -115.32 ppm qui décroît très vite (Graphique 3).



**Graphique 3** : Décroissance des formes ouvertes issues de  $\text{CF}_4$

Les temps de demi-vie déterminés sont reportés dans la table 8. On assiste à une stabilité moindre comparée aux valeurs déduites jusqu'à présent pour les isomères majoritaires de la photomérocyanine. La  $\text{FO}_3$ , quant à elle, est nettement moins stable. On peut supposer que c'est à partir de cette forme que provient la dégradation puisque sa durée de vie est très courte et les nombreux produits de dégradation.

$T = 228\text{K}$	$\delta^{19}\text{F} / \text{ppm}$	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
$\text{FO}_1$	-114.62	$2.47 \cdot 10^{-4}$	47 min
$\text{FO}_{1'}$	-114.99	$1.30 \cdot 10^{-4}$	1 h 30 min
$\text{FO}_2$	-114.38	$[-2.425 \cdot 10^{-5} ; 8.315 \cdot 10^{-5}]$	N.S.
$\text{FO}_{2'}$	-115.23	$[-3.737 \cdot 10^{-5} ; 1.481 \cdot 10^{-5}]$	N.S.
$\text{FO}_3$	-115.32	$2.23 \cdot 10^{-3}$	5 min

**Table 8** : Constantes cinétiques des formes ouvertes de  $\text{CF}_3$  à 228 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Les formes ouvertes  $\text{FO}_1$  et  $\text{FO}_{1'}$  doivent correspondre aux isomères CTC et TTC, et les formes  $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_{2'}$  aux isomères CTT et TTT de la photomérocyanine.

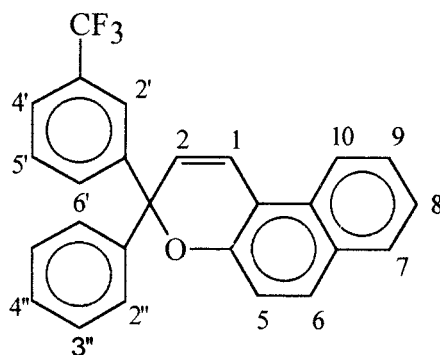
La dégradation de cette molécule étant trop importante, même avec un temps d'irradiation plus court, les études sur  $\text{CF}_4$  n'ont pas été poursuivies.

Cependant, étant donné la faible durée de vie de  $\text{FO}_3$  et l'importance de la dégradation, l'hypothèse selon laquelle cette forme pourrait provenir du piégeage d'un biradical peut à nouveau être formulée. En effet, il a toujours été fait état que les produits de dégradation sont issus de la voie radicalaire<sup>1-4</sup>.

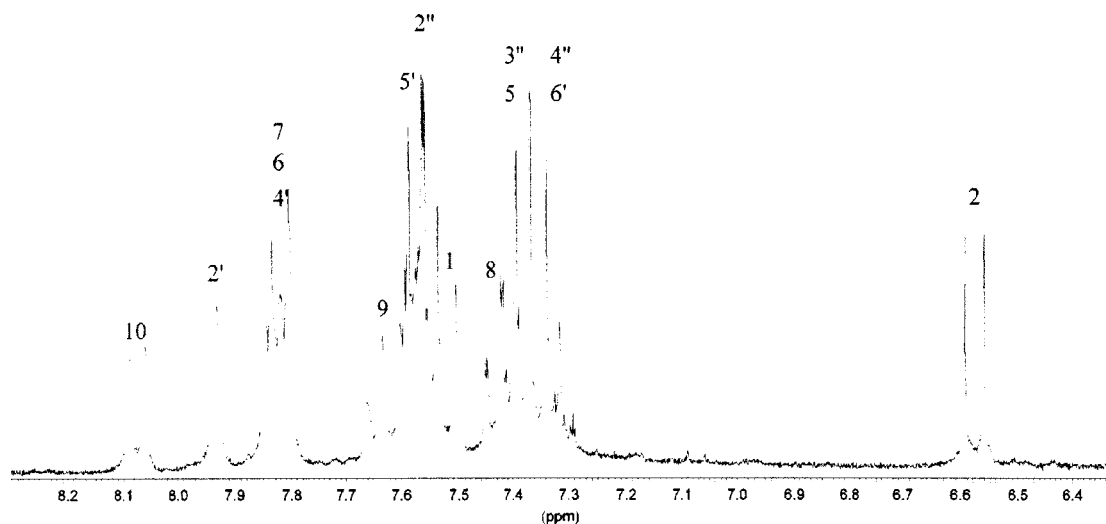
	Isomérie	% initial	Stabilité
$\text{FO}_1$	?TC	35 %	--
$\text{FO}_{1'}$	?TC	34 %	++
$\text{FO}_2$	?TT	6 %	
$\text{FO}_{2'}$	?TT	8 %	
$\text{FO}_3$		12 %	

Table 9 : Bilan des formes ouvertes de  $\text{CF}_4$

## 5. Etude du (3-trifluoro-méthyl)-3-3-diphényl-chromène ( $\text{CF}_5$ )

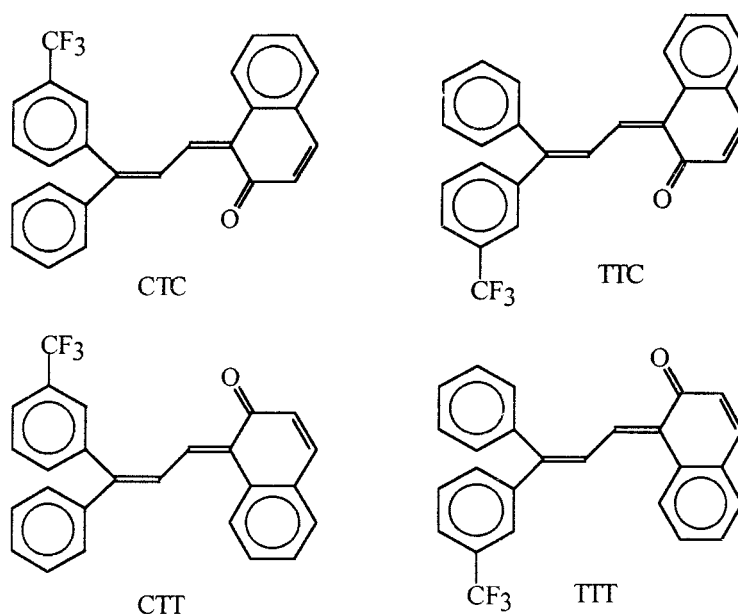


Le spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_5$  est représenté sur la figure 10. Les trois fluors sont équivalents.



**Figure 10 :** Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_5$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Comme dans les cas précédents, quatre isomères transoïdes sont possibles pour la photomérocyanine (Schéma 4).



**Schéma 4 :** Isomères transoïdes de la photomérocyanine issue de  $\text{CF}_5$ .

L'irradiation conduit à la formation de plusieurs formes ouvertes et à des produits de dégradation. Sur le spectre  $^1\text{H}$  (Figure 11) enregistré après irradiation, on distingue cinq types de signaux en plus de FF :

- Une forme majoritaire (ex. à 6.41 et 8.4 ppm)
- Une deuxième forme majoritaire (ex. à 6.40 et 8.52 ppm)
- Deux formes minoritaires très lentes (à 6.30 et 6.31 ppm)
- Une forme rapide FO<sub>3</sub> (ex. à 7.25 (D), 8.02 (s) et 8.24 (Dd) ppm)

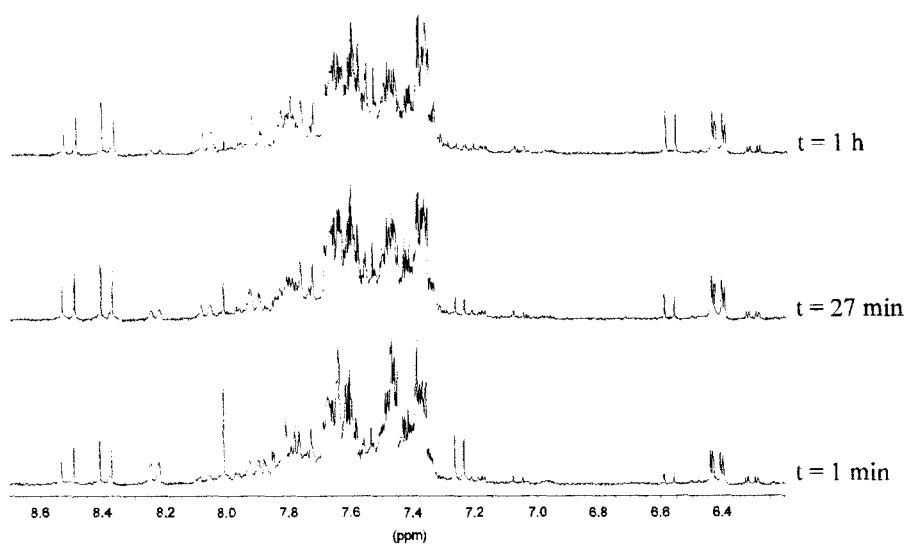


Figure 11 : Spectres <sup>1</sup>H de CF<sub>5</sub> dans CD<sub>3</sub>CN après irradiation

En RMN <sup>19</sup>F, cinq formes ouvertes sont observées (Figure 12). Deux formes majoritaires (FO<sub>1</sub> et FO<sub>1'</sub> à -61.87 et -62.00 ppm), deux formes minoritaires (FO<sub>2</sub> et FO<sub>2'</sub> à -61.89 et -61.96 ppm), et une forme avec une décroissance rapide (FO<sub>3</sub> à -61.95 ppm).

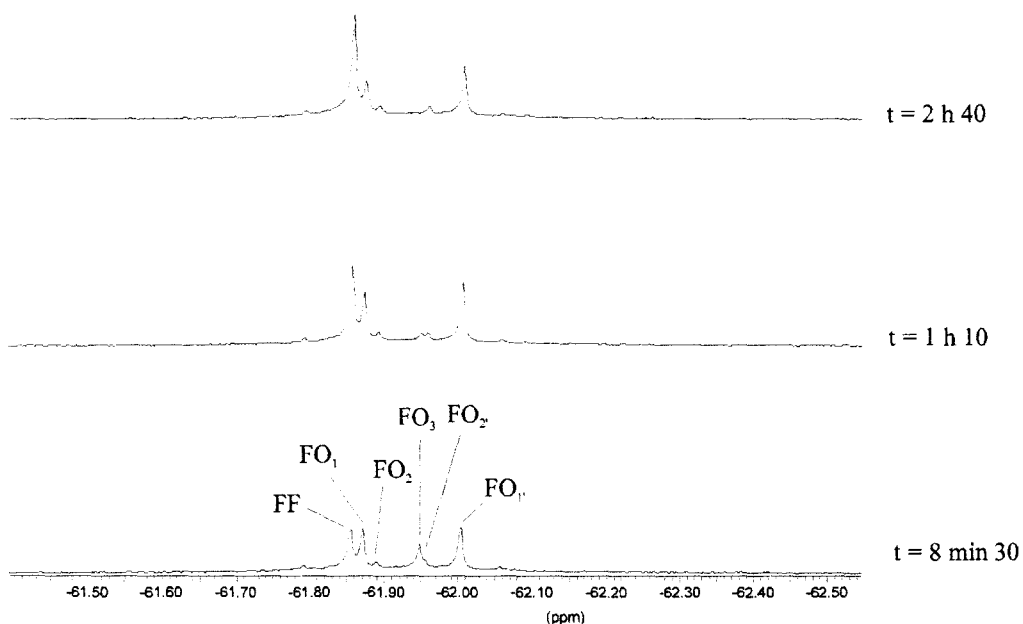
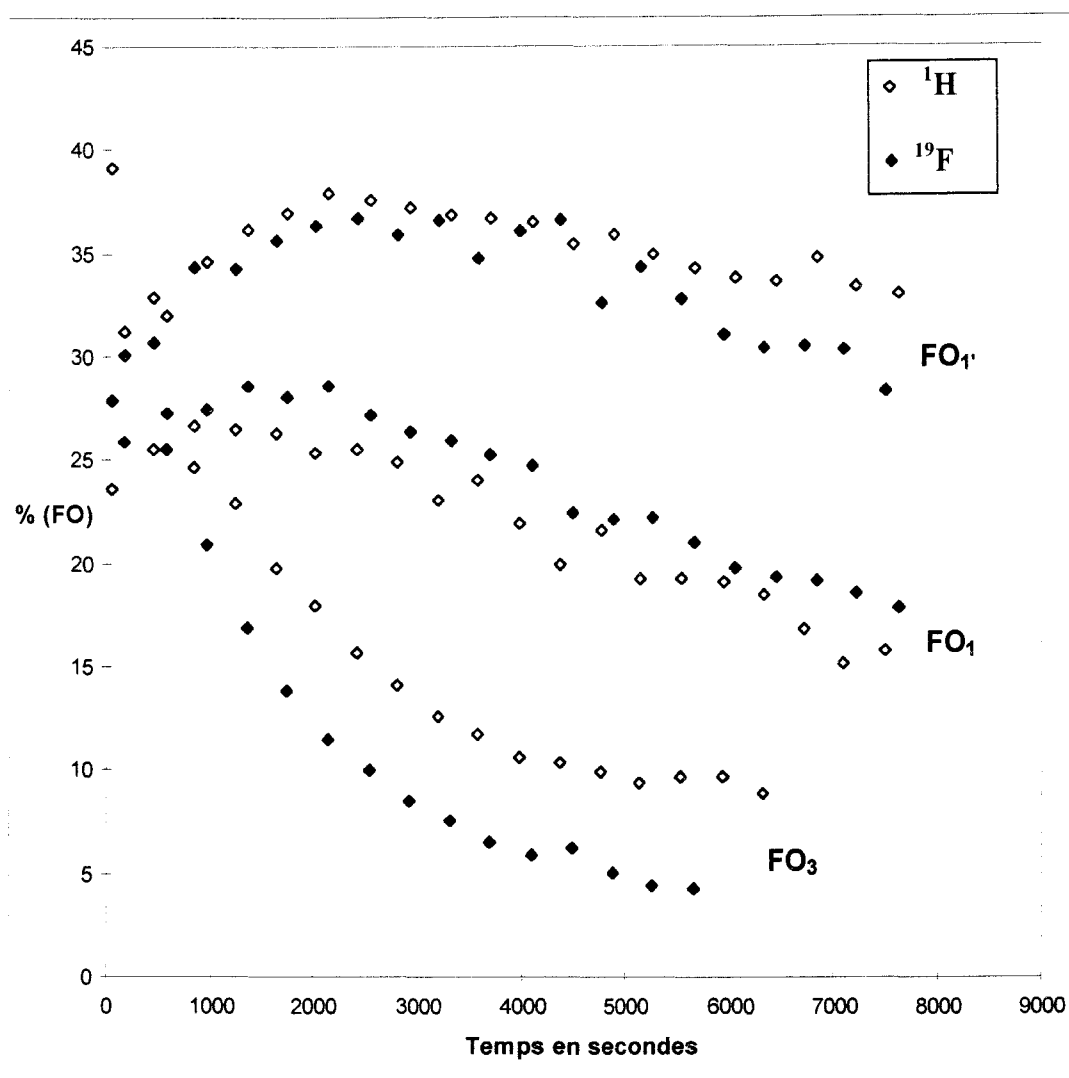


Figure 12 : Spectres <sup>19</sup>F de CF<sub>5</sub> dans CD<sub>3</sub>CN après irradiation



L'intégration en  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  permet de faire correspondre certains protons aux fluors du même isomère (Graphique 4 et Table 10), les formes lentes ne sont pas représentées.



**Graphique 4 :** Décroissance des formes ouvertes de  $\text{CF}_5$  en  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  à 228K

T = 228K	$\delta^{19}\text{F}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm	$k_{\Delta}$ / $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
<b>FO<sub>1</sub></b>	-61.87	6.40, 8.52	$8.60 \cdot 10^{-5}$	2 h 15
<b>FO<sub>1</sub>'</b>	-62.00	6.41, 8.4	$2.33 \cdot 10^{-5}$	8 h
<b>FO<sub>2</sub></b>	-61.89	6.31	$[-8.8 \cdot 10^{-7}; 43 \cdot 10^{-7}]$	N.S.
<b>FO<sub>2</sub>'</b>	-61.95	6.30	$[-4.8 \cdot 10^{-7}; 34 \cdot 10^{-7}]$	N.S.
<b>FO<sub>3</sub></b>	-61.95	7.25, 8.2, 8.24	$3.71 \cdot 10^{-4}$	30 min

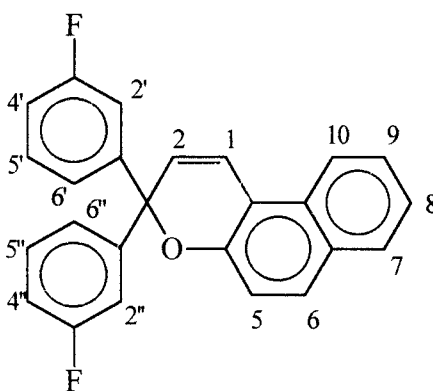
**Table 10:** Constantes cinétiques de décoloration des 5 formes ouvertes observées

Cinq formes ouvertes sont détectées, correspondant aux quatre isomères transoïdes de la photomérocyanine et à la forme piégée par H<sub>2</sub>O. Les cinétiques de décoloration sont plus lentes par rapport à celles observées jusqu'ici, en particulier pour FO<sub>1</sub> et FO<sub>3</sub>. Cette stabilité pourrait être due à l'encombrement de groupe trifluorométhyl dans l'une des configurations qui empêcherait alors la molécule de se refermer. Néanmoins, il est difficile de dire quels isomères CTC et TTC correspondent à FO<sub>1</sub> et FO<sub>1'</sub>.

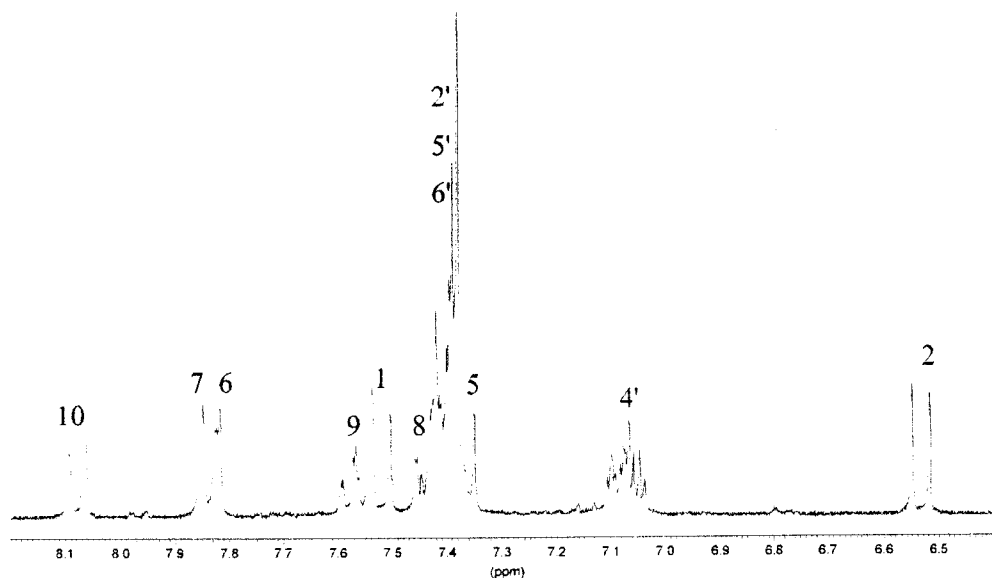
	Isomérisation	% initial	Stabilité
FO <sub>1</sub>	?TC	26 %	--
FO <sub>1'</sub>	?TC	31 %	++
FO <sub>2</sub>	?TT	2 %	
FO <sub>2'</sub>	?TT	2 %	
FO <sub>3</sub>		30 %	

Table 11 : Bilan des formes ouvertes de CF<sub>5</sub>

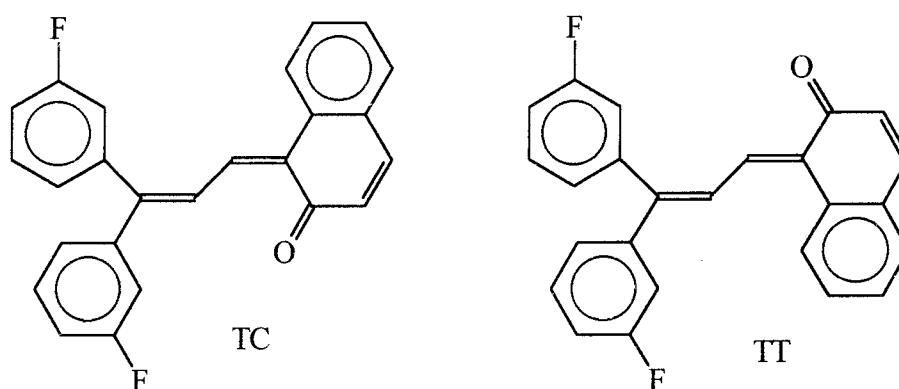
## 6. Etude du (3,3-difluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>6</sub>)



CF<sub>6</sub> est très similaire à CF<sub>1</sub>, puisque cette molécule est disubstituée en méta sur les deux phényles les rendant parfaitement équivalents. Cependant, cette substitution en méta fait perdre la symétrie du système de couplage par rapport à une substitution en para, les positions sur chaque noyau ne sont plus donc équivalents, (figure 13), mais les isomères transoïdes pour la photomérocyanine sont au nombre de deux (Schéma 5).



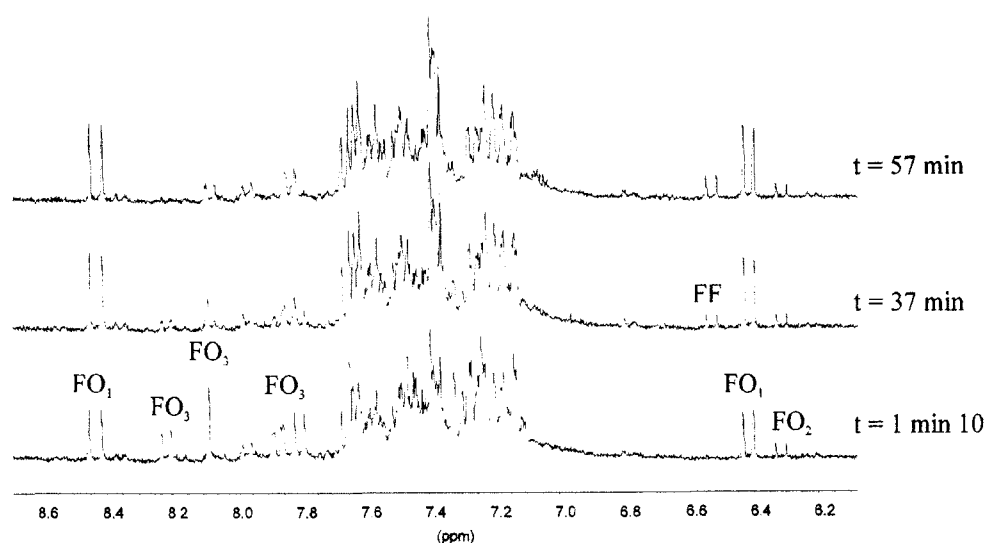
**Figure 13 :** Spectre  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_6$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$



**Schéma 5 :** Isomères de la photomérocyanine issue de  $\text{CF}_6$

L'irradiation de  $\text{CF}_6$  conduit à différentes formes. Sur la figure 14, sont représentés les spectres enregistrés après irradiation. En proton, trois formes ouvertes sont visibles en plus de la forme fermée :

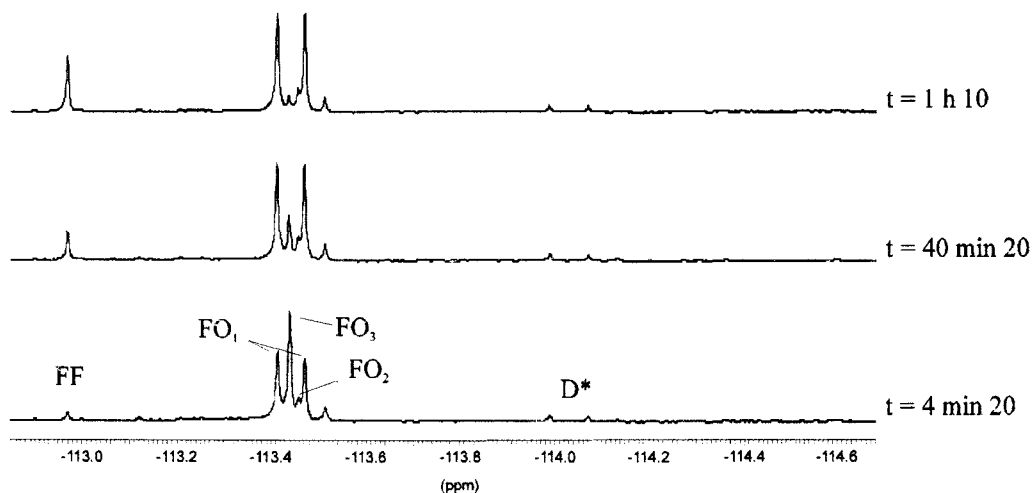
- Une forme majoritaire  $\text{FO}_1$  (6.42, 7.63, 7.66 et 8.42 ppm)
- Une forme minoritaire très stable  $\text{FO}_2$  (6.33 ppm)
- Une forme rapide  $\text{FO}_3$  (7.8(D), 7.86 (Dd), 8.07 (s) et 8.2 (Dd) ppm) avec un singulet donc une fonction OH



**Figure 14 :** Spectres  $^1\text{H}$  après irradiation de  $\text{CF}_6$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

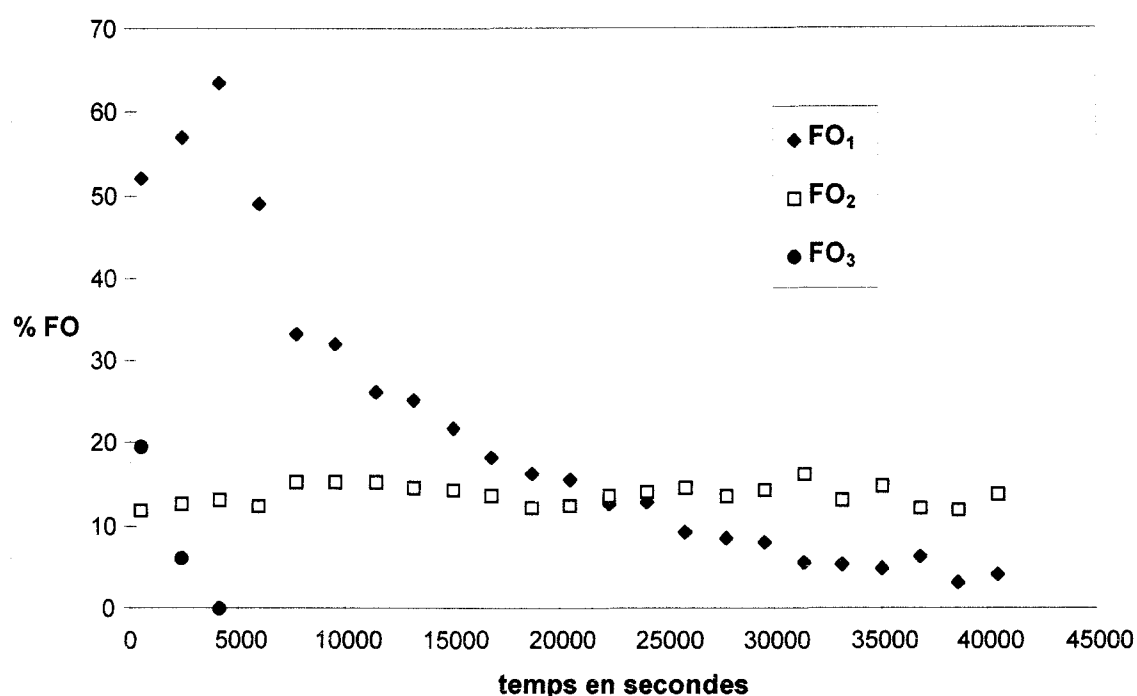
En fluor (Figure 15), en plus du signal de **FF** à  $-112.97$  ppm, sont visibles :

- La forme majoritaire **FO<sub>1</sub>** ( $-113.42$  et  $-113.47$  ppm)
- La forme minoritaire **FO<sub>2</sub>** ( $-113.46$  et  $-113.52$  ppm)
- La forme rapide **FO<sub>3</sub>** ( $-113.45$  ppm)



**Figure 15 :** Spectres  $^{19}\text{F}$  après irradiation de  $\text{CF}_6$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Le suivi de la décoloration sur les spectres  $^{19}\text{F}$  permet de tracer les courbes de décroissance (Graphique 5), pour les trois formes ouvertes.



**Graphique 5 :** Décroissance des formes ouvertes issues de  $\text{CF}_6$  à 228 K

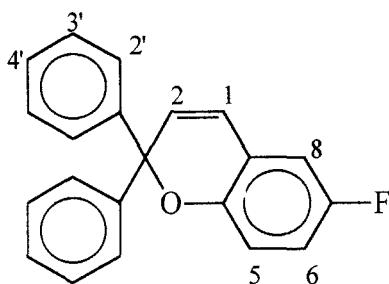
Le passage aux logarithmes permet d'obtenir les valeurs des constantes cinétiques de décoloration (Table 12).

T = 228K	$\delta^{19}\text{F}$ / ppm	$k_{\Delta}$ / $\text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
$\text{FO}_1$	-113.42 et -113.47	$3.1 \cdot 10^{-5}$	6 h 15
$\text{FO}_2$	-113.46 et -113.52	$6.97 \cdot 10^{-6}$	28 h
$\text{FO}_3$	-113.45	$3.6 \cdot 10^{-4}$	32 min

**Table 12 :** Constantes cinétiques des FO de  $\text{CF}_6$  à 228 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Par comparaison avec les résultats obtenus lors des études de  $\text{CF}_1$ , on attribue  $\text{FO}_1$  à l'isomère TC et  $\text{FO}_2$  à l'isomère TT.

## 7. Etude du 3-3-diphényl-7-fluoro-chromène (CF<sub>7</sub>)



CF<sub>7</sub> est une molécule proche de CH<sub>1</sub> mais qui possède non pas un naphthopyrane, mais un benzopyrane fluoro substitué. En nomenclature, il s'agit maintenant d'un [2H]-chromène.

Le spectre <sup>1</sup>H est représenté sur la figure 16. Il nous a paru intéressant d'étudier son comportement photochromique, puisque la sonde fluor se trouve maintenant du côté pyrane de la molécule. Etant donné la symétrie des noyaux phényles, seuls deux isomères transoïdes sont possibles pour la structure de la photomérocyanine. (Schéma 6)

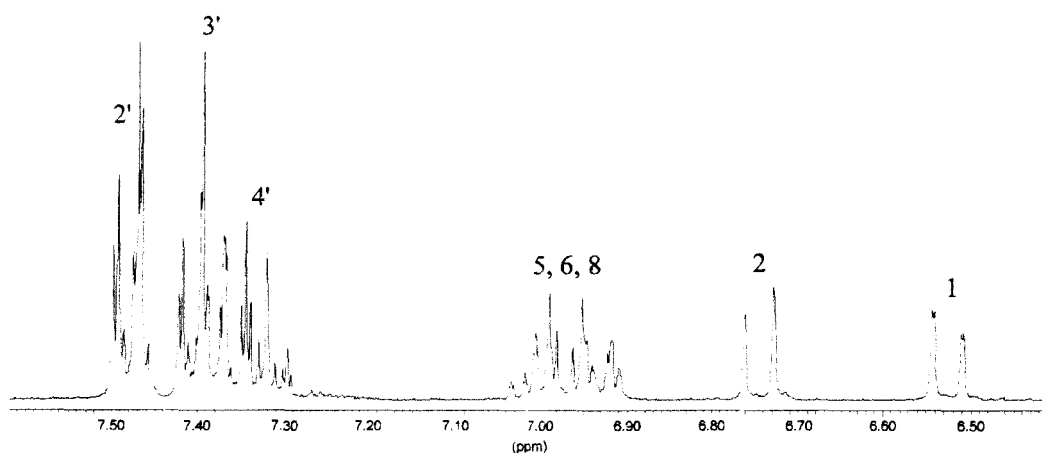


Figure 16 : Spectre <sup>1</sup>H de CF<sub>7</sub> dans CD<sub>3</sub>CN

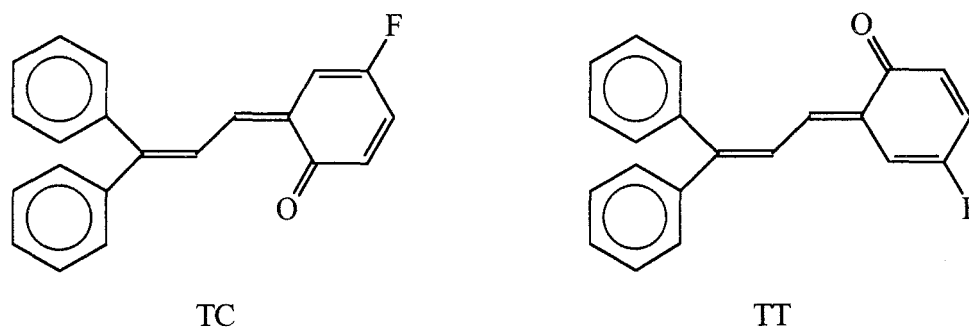
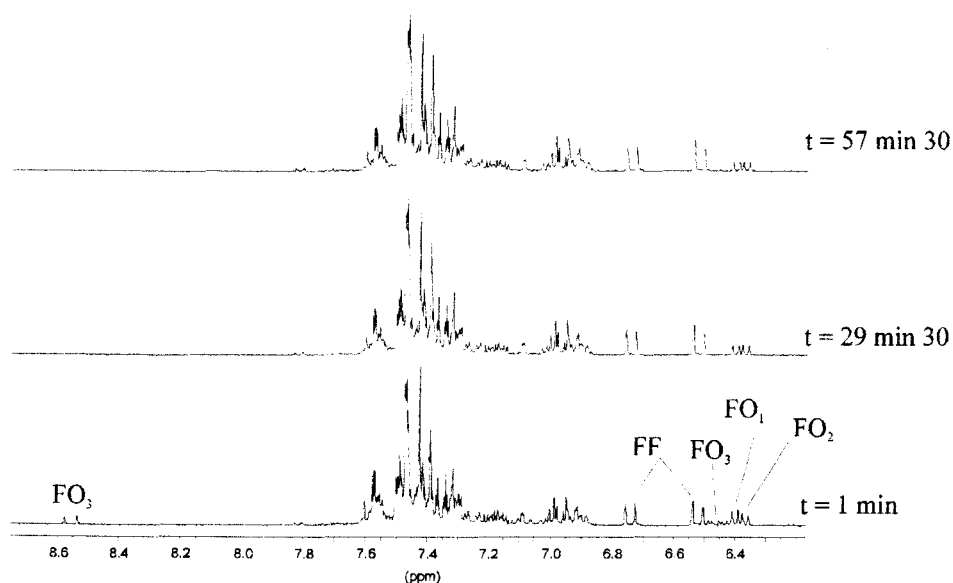


Schéma 6 : Isomères transoïdes de la photomérocyanine issue de CF<sub>7</sub>.

Sur le spectre  $^1\text{H}$ , après irradiation, (figure 17), trois types de signaux apparaissent :

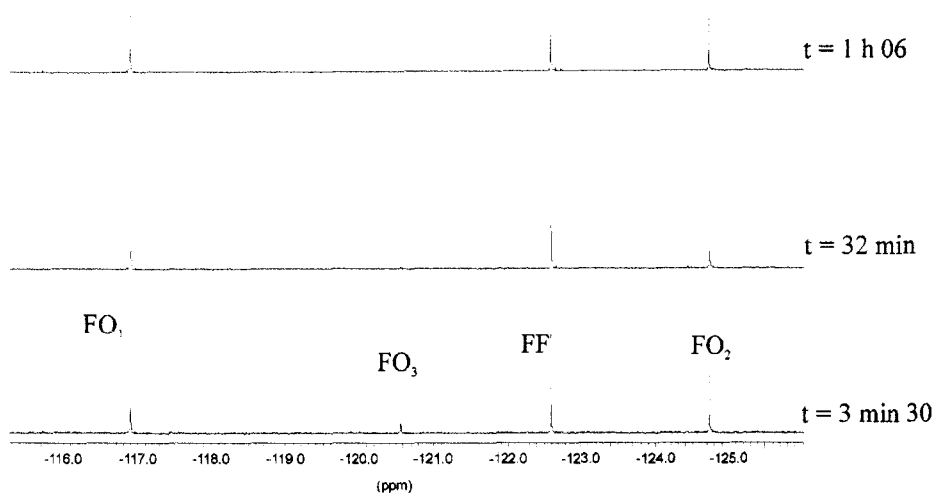
- Deux formes lentes dont une majoritaire  $\text{FO}_1$  ( $\delta = 6.4$  ppm) et une minoritaire  $\text{FO}_2$  ( $\delta = 6.38$  ppm). On assiste déjà à une différence significative par rapport aux chromènes étudiés jusqu'à présent, la forme majoritaire se décolore beaucoup plus lentement.
- Une forme rapide  $\text{FO}_3$  avec des signaux à 8.56, 7.13, 7.08 et 6.47 ppm. Les déplacements chimiques de cette forme sont différents de ceux vus pour les formes rapides des autres chromènes. Le singulet, s'il existe n'est pas visible (massifs très denses).



**Figure 17** : Spectres  $^1\text{H}$  de  $\text{CF}_7$  après irradiation à 228 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

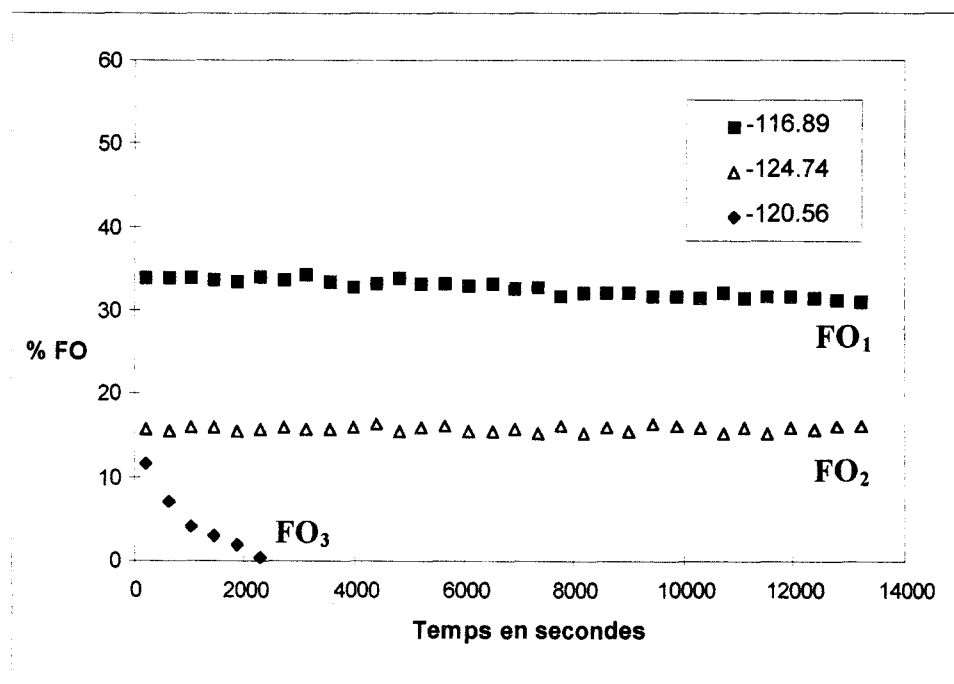
Sur le spectre  $^{19}\text{F}$ , (figure 18), on retrouve trois signaux :

- -116.89 ppm : forme majoritaire lente ( $\text{FO}_1$ )
- -124.74 ppm : forme minoritaire lente ( $\text{FO}_2$ )
- -120.56 ppm : forme rapide ( $\text{FO}_3$ )



**Figure 18 :** Spectres  $^{19}\text{F}$  de  $\text{CF}_7$  après irradiation à 228 K dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Leur décroissance est représentée sur le graphique 6. On note la grande stabilité de  $\text{FO}_1$ , pratiquement comparable à celle de  $\text{FO}_2$ . Les constantes cinétiques de décoloration sont regroupées dans la table 13.



**Graphique 6 :** Décroissance des formes ouvertes issues de  $\text{CF}_7$



T = 228K	$\delta^{19}\text{F} / \text{ppm}$	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
<b>FO<sub>1</sub></b>	-116.89	$6.99 \cdot 10^{-6}$	28 h
<b>FO<sub>2</sub></b>	-124.74	$[-1.40 \cdot 10^{-6} ; 2.05 \cdot 10^{-6}]$	N.S.
<b>FO<sub>3</sub></b>	-120.56	$1.36 \cdot 10^{-3}$	9 min

**Table 13** : Constantes cinétiques des formes ouvertes de **CF<sub>7</sub>** à 228 K dans **CD<sub>3</sub>CN**

Etant donné que seuls deux isomères transoïdes sont possibles pour la photomérocyanine, la forme majoritaire **FO<sub>1</sub>** est attribuée à l'isomère **TC** et **FO<sub>2</sub>** à **TT**.

Concernant la forme rapide **FO<sub>3</sub>**, il est possible de déterminer la multiplicité et les constantes de couplage de certains signaux.

$\delta / \text{ppm}$	multiplicité	J / Hz
8.56	D	12.03
7.13	d	3.45
7.08	Dd	12.03 et 1.15
6.47	Dd	9.98 et 3.45

Les protons à 8.56 et 7.08 ppm sont couplés avec une constante de 12.03 Hz, qui est en accord avec un couplage éthylénique cis, ils correspondent donc à **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>**. En plus, le signal à 7.08 ppm possède une constante plus faible de 1.15 Hz, qui peut être un couplage avec le fluor selon un  $^3\text{J}$ , comme dans **FF** (les structures sont donc voisines) Cela permet d'attribuer ce dernier signal au proton **H<sub>1</sub>**, et **H<sub>2</sub>** est déduit à 8.56 ppm.

Concernant maintenant le signal à 6.47 ppm, il s'agit d'un Dd avec une première constante de 9.98 Hz. Sachant, d'après l'étude de **CH<sub>1</sub>** qu'il ne peut pas s'agir d'un des protons des phényles, ce signal correspond à l'un des protons du cycle benzo (5 ou 8). La possibilité selon laquelle ce serait le proton **H<sub>6</sub>** peut être rejetée car le signal serait un DDD.

Une deuxième constante est également visible, 3.45 Hz, qui peut correspondre :

- soit à un couplage en méta  $^1\text{H}-^1\text{H}$  entre **H<sub>8</sub>** et **H<sub>6</sub>**.
- soit à un couplage en méta  $^1\text{H}-^{19}\text{F}$  entre **H<sub>5</sub>** et **F**.

Le signal à 7.13 ppm a aussi une constante de 3.45 Hz. Sa multiplicité est un doublet, mais il semble plus logique de penser qu'il s'agit d'une partie de massif, dont le complément est masqué par

d'autres signaux. L'existence de ce couplage prouve qu'il s'agit d'un couplage proton-proton, c'est-à-dire entre H<sub>8</sub> à 6.47 ppm et H<sub>6</sub> à 7.13 ppm.

Ces informations ne nous permettent pas de confirmer la structure de FO<sub>3</sub>, cependant elle est instable, plus encore que les autres FO<sub>3</sub> mises en évidence jusqu'à présent. Par contre, les deux isomères transoïdes sont très stables, surtout FO<sub>1</sub> qui atteint une stabilité pratiquement du même ordre que celle de FO<sub>2</sub>, peut être due à la position du fluor ou à la présence du cycle benzo. Ils auraient alors un effet stabilisant pour les photomérocyanines transoïdes (fonction C=O en para du fluor), mais déstabilisant pour la forme résultant du piégeage (fonction OH en para du fluor).

## 8. Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre mis en évidence tous les isomères transoïdes pour les photomérocyanines de chaque chromène étudié. Ces chromènes symétriques ou non conduisent à deux ou quatre isomères, respectivement. Grâce à la sonde moléculaire <sup>19</sup>F, la détermination du nombre de formes est nette et précise, et le suivi de la cinétique de décoloration est très aisé.

Concernant les chromènes dissymétriques, deux formes majoritaires de cinétique "rapide" et deux minoritaires de cinétiques "lentes" ont été dans tous les cas mis en évidence. Cependant, des doutes subsistent concernant l'identification structurale de ces formes. Dans la table 14, nous avons reporté les informations recueillies pour les formes majoritaires.

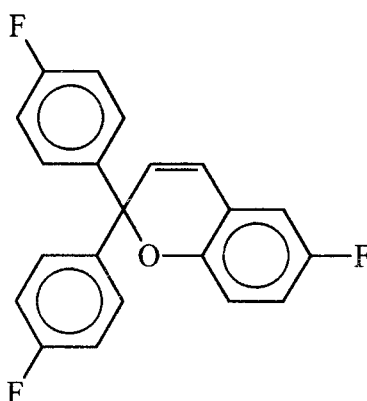
	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>		CF <sub>4</sub>	CF <sub>5</sub>
CTC	% initial = 32 % Stabilité : --	% initial = 28 % Stabilité : --	?TC	% initial = 35 % Stabilité : --	% initial = 31 % Stabilité : --
TTC	% initial = 25 % Stabilité : ++	% initial = 32 % Stabilité : ++	?TC	% initial = 34 % Stabilité : ++	% initial = 26 % Stabilité : ++

**Table 14** : Bilan des informations recueillies sur les formes majoritaires des chromènes dissymétriques (CF<sub>2</sub> : 2-fluoro-chromène, CF<sub>3</sub> : 4-fluoro-chromène, CF<sub>4</sub> : 3-fluoro-fluorène, CF<sub>5</sub> : 3-trifluorométhyl-chromène).

Dans le cas des chromènes  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ , la forme CTC se décolore plus rapidement que la TTC. La présence du phényle fluoré près du proton  $\text{H}_2$  entraînerait alors une stabilisation plus forte de la molécule.

Dans le cas des deux autres chromènes  $\text{CF}_4$  et  $\text{CF}_5$ , ce raisonnement n'est pas vérifié, empêchant ainsi de généraliser quant à la stabilité des isomères.

L'étude de deux molécules symétriques a montré le comportement photochromique de  $\text{CF}_6$  très comparable à celui de  $\text{CF}_1$ . Par contre, le chromène  $\text{CF}_7$  conduit à des photomérocyanines extrêmement stables. Cette molécule possède un groupe benzopyrane et non plus naphthopyrane. Or, nous avons vu dans l'introduction du chapitre II, qu'un meilleur comportement photochromique avait été obtenu lors du remplacement du benzo par un naphthopyrane. Néanmoins, cette molécule possède une structure intéressante pour les études RMN puisqu'elle contient moins de protons et donc donne un spectre  $^1\text{H}$  moins fourni. Pour identifier sans ambiguïté les différentes formes, nous envisageons l'étude d'une molécule similaire : le (4-4'-difluoro)-3-diphényl-7-fluoro-benzopyrane ( $\text{CF}_8$ ) :

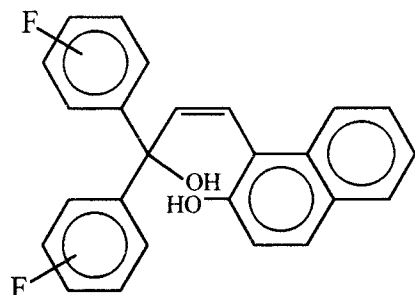


Enfin, l'existence de  $\text{FO}_3$  a été prouvée dans tous les cas étudiés, avec une stabilité plus ou moins faible ( $5 \text{ min} < \tau_{1/2} < 32 \text{ min}$ ). Diverses informations sur sa structure ou concernant son mécanisme (zwitterionique ou radicalaire) ont été obtenues.

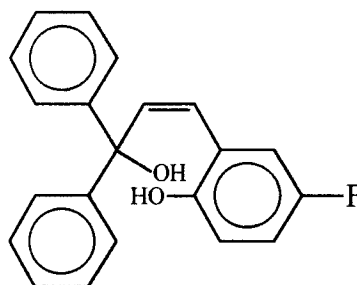
En effet, lors de l'étude de  $\text{CF}_7$ , la mise en évidence d'un couplage entre le proton  $\text{H}_1$  et l'atome de fluor, qui est également présent dans  $\text{FF}$ , permet à nouveau de rapprocher les deux structures.

Pour le mécanisme de sa formation, l'étude de  $CF_4$  a montré une dégradation importante et une durée de vie pour  $FO_3$  plus courte que dans le cas des autres chromènes. Cette forme interviendrait dans le mécanisme de dégradation par voie radicalaire.

Finalement, nous nous arrêterons sur la structure proposée, c'est-à-dire :



dans le cas de  $CF_i$  ( $i = 2,3,4,5,6$ )



dans le cas de  $CF_7$

L'étude la molécule  $CF_8$  citée précédemment devrait nous permettre une confirmation de cette structure.

Nous allons maintenant revenir sur les cinétiques de décoloration pour essayer d'en déduire le mécanisme intervenant. Cela constitue le sujet du chapitre suivant.

## 9. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> R. Dubest, P. Levoir, J.J. Meyer, J. Aubard, G. Baillet, G. Giusti and R. Guglielmetti. *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64** (7), 1803.
- <sup>2</sup> G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 1993, **70**, 157.
- <sup>3</sup> G. Baillet, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, C. Aubert. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 1994, **83**, 147.
- <sup>4</sup> G. Baillet, V. Lokshine, R. Guglielmetti, G. Giusti. *C. R. Acad. Sci. Paris. II*, 1994, 41-46.

# CHAPITRE IV

**TRAITEMENT DES DONNEES**

**CINETIQUES**

## 1. Introduction

Lors de l'étude des spirooxazines, une seule cinétique de décoloration a été mise en évidence. Dans le cas des chromènes, le phénomène de décoloration est beaucoup plus complexe, puisque plusieurs espèces sont mises en jeu.

En effet, l'irradiation de  $CF_1$ ,  $CF_6$  et  $CF_7$  (molécules symétriques), entraîne la formation de deux isomères pour la photomérocyanine de concentration et de cinétique de décoloration très différentes :

- Un isomère majoritaire ( $FO_1$ ) qui possède une vitesse de refermeture rapide
- Un second isomère minoritaire ( $FO_2$ ) qui se décolore avec une cinétique très lente.

De plus, il existe une espèce supplémentaire de très courte durée de vie ( $FO_3$ ).

Le cas de  $CH_1$  ne sera pas traité ici, puisque seul l'isomère  $FO_1$  est clairement mis en évidence.

Dans le cas des chromènes non symétriques ( $CF_2$ ,  $CF_3$ ,  $CF_4$  et  $CF_5$ ), le nombre d'isomères pour la photomérocyanine est doublé :

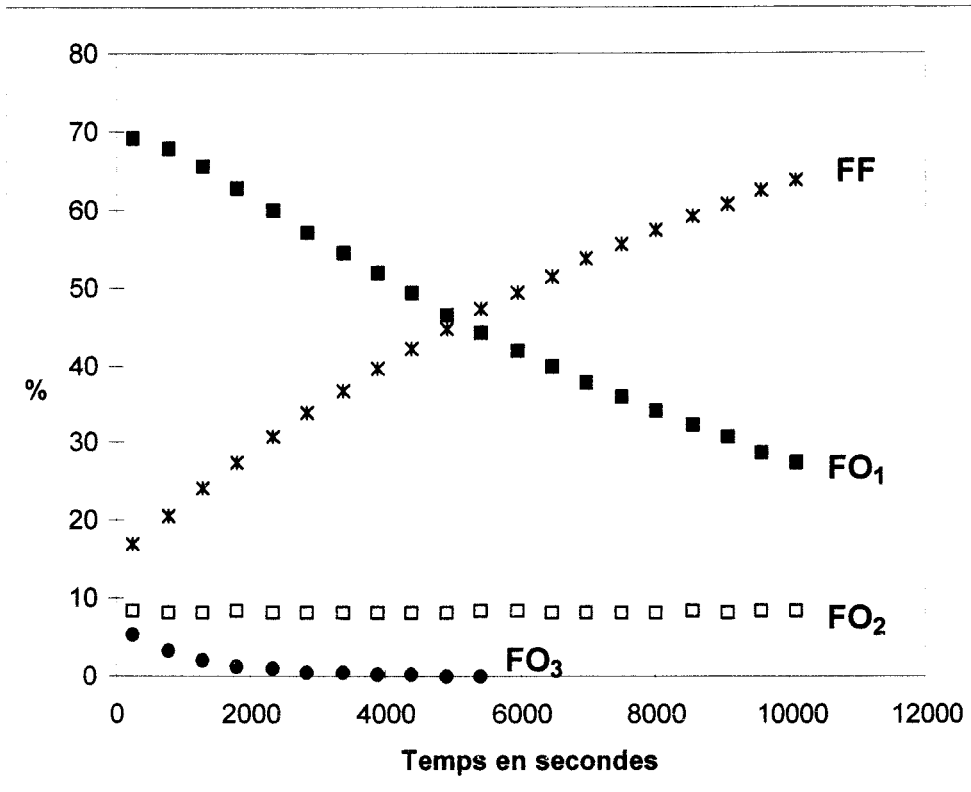
- Deux isomères majoritaires ( $FO_1$  et  $FO_1'$ ) qui présentent des cinétiques de décoloration plus ou moins rapides.
- Deux isomères mineurs ( $FO_2$  et  $FO_2'$ ) qui présentent des cinétiques de décoloration très lentes.

Une cinquième forme existe également ( $FO_3$ ). Sa décoloration est généralement très rapide.

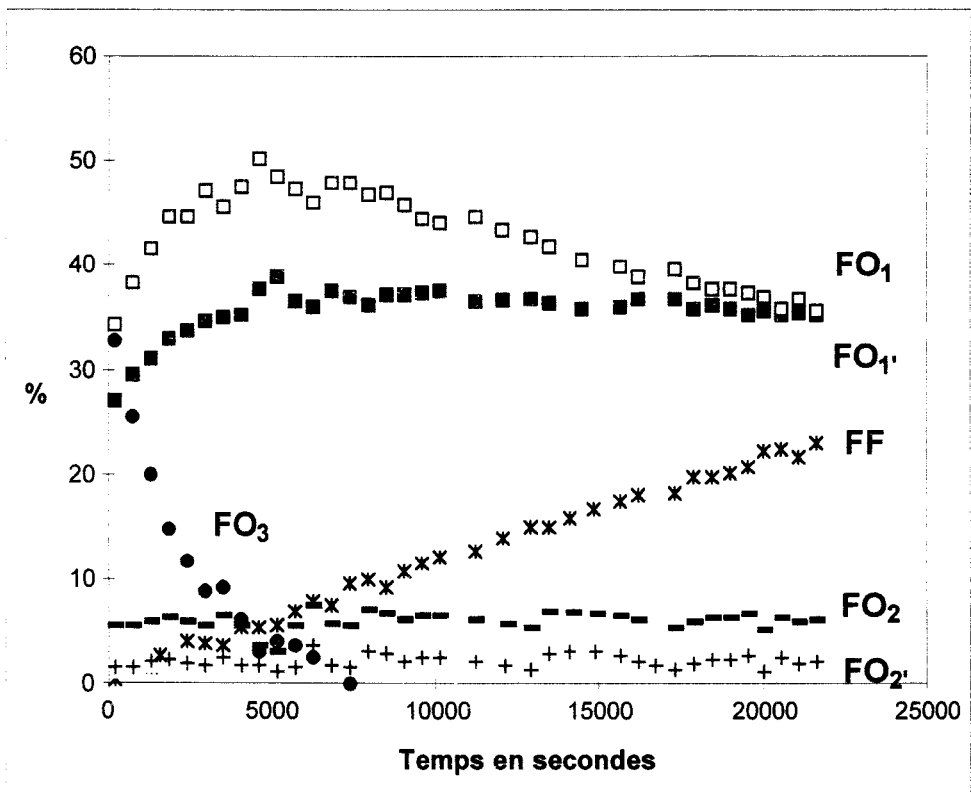
Le type de courbes décrivant l'évolution des ces différentes formes au cours du temps est représenté sur

- le graphique 1 dans le cas d'un chromène symétrique ( $CF_1$ )
- le graphique 2 dans le cas d'un chromène dissymétrique ( $CF_2$ ).

Pour l'analyse des cinétiques, nous n'avons utilisé que les données extraites des spectres fluor. En effet, l'intégration des spectres  $^1H$  est délicate vu la proximité des signaux et un rapport signal/bruit plus faible. Il en résulte des valeurs d'intégrales imprécises, en particulier pour les formes lentes. Par contre en RMN du  $^{19}F$ , les signaux sont bien séparés les uns des autres et le rapport signal/bruit nettement meilleur.



Graphique 1 : Cinétique de décoloration d'un chromène symétrique (CF<sub>1</sub>)



Graphique 2 : Cinétique de décoloration d'un chromène dissymétrique (CF<sub>2</sub>)



## 2. Traitement des cinétiques

### 2.1. Traitement des cinétiques très lentes

L'intégration des formes minoritaires ( $\text{FO}_2$  et  $\text{FO}_2'$ ) montre une variation extrêmement faible. En première approximation, nous avons suggéré que si leur décoloration peut être estimée elle se présentera sous la forme d'une monoexponentielle. La validité de l'estimation a été effectuée en utilisant une loi mathématique : la loi normale.

Sachant que la décroissance de  $\text{FO}_2$  est monoexponentielle, on a l'équation :

$$\text{Ln} (\% \text{FO}_2) = -k_{\Delta} \cdot \text{temps} + b \quad \text{de la forme : } y = a x + b$$

On calcule la variance de  $y$  ( $\sigma^2_y$ ) et de  $x$  ( $\sigma^2_x$ ).

La variance de la pente  $a$  ( $\sigma^2_a$ ) se déduit selon :

$$\sigma^2_a = \frac{\frac{\sigma^2_y}{\sigma^2_x} - a^2}{n-2}$$

où  $n-2$  représente le degré de liberté (nombre de points - nombre de variables)

L'intervalle de confiance à un niveau de probabilité  $P$  est calculé selon :

$$a \pm t \cdot \sigma$$

où  $t$  est donné par la table de Student en fonction de  $P$  et du nombre de degrés de liberté associé à l'estimation de l'écart-type  $\sigma$ .  $P$  est fixé à 95 %.

Lorsque la valeur "zéro" est comprise dans l'intervalle, la valeur déterminée pour la pente, et donc pour  $k_{\Delta}$  n'est pas significative (N.S.).

Dans la plupart des expériences, la forme  $\text{FO}_2$  et la forme  $\text{FO}_2'$  (dans le cas des chromènes dissymétriques) ont une décroissance négligeable ( $k_{\Delta}$  non significatifs). Cependant, une des expériences de cinétique a été réalisée sur un temps de 24 heures (CF<sub>1</sub>, page 72), la valeur déduite pour le temps de demi-vie est de 33 heures, ce qui prouve que la décoloration de cette forme est extrêmement lente.

Ainsi, nous pourrions faire abstraction de l'influence de ou des formes lentes dans l'étude du mécanisme de la décoloration (simplification des systèmes cinétiques).

## 2.2. Traitement des cinétiques rapides

Dans le cas des chromènes symétriques dont le traitement va être expliqué, le nombre d'espèces est réduit à trois : la forme fermée **FF**, la photomérocyanine **FO<sub>1</sub>** et la forme très rapide **FO<sub>3</sub>**.

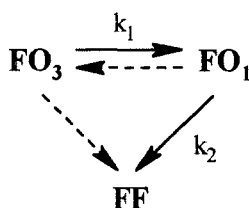
Pour les chromènes dissymétriques, il faudra ajouter le second isomère de la photomérocyanine **FO<sub>1</sub>'**, nous le ferons par extension des méthodes de traitement utilisées pour les chromènes symétriques.

Si l'on se réfère aux différents graphiques, on remarque que la concentration de **FO<sub>1</sub>** semble augmenter au fur et à mesure que celle de **FO<sub>3</sub>** diminue. En fait, elle se forme et se décolore pratiquement en même temps. Sa décroissance réelle intervient lorsque **FO<sub>3</sub>** a complètement disparu. L'hypothèse selon laquelle cette augmentation de concentration serait due à un effet thermochromique (qui peut exister dans le cas des benzopyranes<sup>1</sup>) peut être rejetée puisque les expériences sont réalisées à basse température.

Le système le plus simple pouvant être proposé met en jeu des réactions successives :



Cependant, rien ne nous permet d'affirmer qu'il s'agit bien de ce système, et il convient d'en proposer un autre, plus complexe, qui ferait intervenir des réactions supplémentaires :



Ces deux schémas s'appliquent aux chromènes symétriques. Dans le cas des dissymétriques, il ne faut pas négliger un éventuel équilibre entre les deux formes majoritaires **FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>1</sub>'**.

La décroissance de  $\text{FO}_3$  est donc :

- soit une monoexponentielle dans le cas de réactions successives  
(du type  $[\text{FO}_3] = [\text{FO}_3]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$ )
- soit la combinaison de deux exponentielles dans l'autre cas.

Pour pouvoir différencier ces deux modèles, il est nécessaire que l'expérience permette de traiter un nombre de points suffisants, ce qui, vu la durée de vie faible de  $\text{FO}_3$ , n'est pas envisageable. Le traitement de la décroissance de  $\text{FO}_1$  est également délicat, en particulier lors de l'étude des chromènes dissymétriques.

Nous avons choisi pour examiner nos données le traitement suivant, basé sur la méthode de Monte-Carlo<sup>2</sup> en utilisant le logiciel Matlab qui permet un traitement rapide et la possibilité d'optimiser les valeurs des paramètres cinétiques.

La méthode Monte-Carlo est le nom générique des procédés utilisant le hasard pour la résolution numérique de problèmes déterministes, tels que le calcul d'intégrales, la détermination d'extréma, la recherche de solutions de systèmes d'équations, d'équations différentielles, d'équations aux dérivées partielles, d'équations intégrales, etc...

Cette méthode implique que chaque réaction est monomoléculaire. Ainsi chaque espèce possède, durant une seconde, une probabilité de se transformer en une autre ne dépendant pas de la concentration des molécules en présence.

La première étape consiste à créer une matrice de transformation regroupant ces diverses probabilités :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ a & 1-a-b & b \\ c & d & 1-c-d \end{pmatrix}$$

La première ligne correspond aux probabilités concernant  $\text{FF}$ . Le thermochromisme à cette température étant exclu, la probabilité des transformations  $\text{FF} \rightarrow \text{FO}$  est nulle.

La seconde ligne se rapporte à  $\text{FO}_3$ . Sa probabilité :

- de se transformer en  $\text{FF}$  est  $a$  (avec  $0 \leq a \leq 1$ ),
- de se transformer en  $\text{FO}_1$  est  $b$ ,
- de rester inchangée en 1 seconde est donc égale à :  $1-a-b$ .

La dernière ligne concerne l'évolution de  $\text{FO}_1$ .

Les concentrations initiales se présentent sous la forme d'un vecteur :

$$V_0 = \begin{pmatrix} [\text{FF}]_0 \\ [\text{FO}_3]_0 \\ [\text{FO}_1]_0 \end{pmatrix}$$

Les concentrations de chaque molécule à chaque instant sont également représentées par un vecteur de la forme :

$$V_t = \begin{pmatrix} [\text{FF}]_t \\ [\text{FO}_3]_t \\ [\text{FO}_1]_t \end{pmatrix}$$

et peuvent être calculées avec la relation suivante :

$$V_t = V_0 \cdot M^t = V_0 \cdot \text{expt}_m(t \cdot \log_m M)$$

où  $\text{expt}_m$  et  $\log_m$  représentent l'exponentielle et le logarithme matriciels.

Les différents vecteurs  $V_t$  sont calculés pour chaque temps expérimental et comparés aux valeurs des intégrales mesurées. Les différents paramètres cinétiques (probabilités de transformation) sont ajustés selon la méthode des moindres carrés, en imposant que la somme de chaque ligne soit égale à 1.

Chaque expérience est traitée quatre fois :

- sans aucune contrainte : toutes les réactions sont possibles. (1)
- en forçant le paramètre a comme nul :  $\text{FO}_3$  ne donne pas  $\text{FF}$ . (2)
- en forçant le paramètre d comme nul :  $\text{FO}_1$  ne donne pas  $\text{FO}_3$ . (3)
- en forçant a et d comme nuls. (4)

(Ces quatre contraintes correspondent donc à quatre modèles différents).

Dans le cas des chromènes dissymétriques, chacun de ces traitements est effectué deux fois :

- en autorisant l'équilibre  $\text{FO}_1 \longleftrightarrow \text{FO}_1'$ .
- en interdisant cet équilibre. (5)

### 2.2.1. Traitement appliqué à $\text{CF}_1$ et $\text{CF}_2$

Nous avons d'abord appliqué le traitement à une molécule symétrique :  $\text{CF}_1$ . Dans la table 1, sont reportées les valeurs de probabilités, donc de  $k_\Delta$  déterminées en fonction des contraintes imposées.

$\text{CF}_1$	(1)	(2)	(3)	(4)
$\text{FO}_3 \rightarrow \text{FF}$	$-0.38 \cdot 10^{-4}$	xxx	$-0.40 \cdot 10^{-4}$	xxx
$\text{FO}_3 \rightarrow \text{FO}_1$	$8.74 \cdot 10^{-4}$	$8.54 \cdot 10^{-4}$	$9.55 \cdot 10^{-4}$	$9.32 \cdot 10^{-4}$
$\text{FO}_1 \rightarrow \text{FF}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$
$\text{FO}_1 \rightarrow \text{FO}_3$	$-0.032 \cdot 10^{-4}$	$-0.032 \cdot 10^{-4}$	xxx	xxx

Table 1 : Résultats obtenus pour  $\text{CF}_1$ . (xxx : réaction supposée inexistante)

Lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée (1), (toutes les réactions sont supposées possibles), on obtient des valeurs de probabilité (de transformation d'une espèce en une autre) négatives pour les réactions  $\text{FO}_3 \rightarrow \text{FF}$  et  $\text{FO}_1 \rightarrow \text{FO}_3$ .

Lorsque les contraintes (2) et (3) sont appliquées, on aboutit à la même conclusion. On peut par conséquent éliminer ces deux réactions.

Ainsi, pour les chromènes symétriques, on se trouve en présence d'un système de réactions successives du type (4) :



Dans le cas de  $CF_2$ , chromène dissymétrique, il faut faire intervenir la seconde forme majoritaire  $FO_{1'}$  (Table 2)

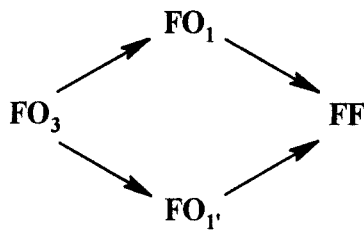
$CF_2$	(1)	(2)	(3)	(4)
$FO_3 \rightarrow FF$	$-0.024 \cdot 10^{-4}$	xxx	$-0.033 \cdot 10^{-4}$	xxx
$FO_3 \rightarrow FO_1$	$5.12 \cdot 10^{-4}$	$5.11 \cdot 10^{-4}$	$5.18 \cdot 10^{-4}$	$5.17 \cdot 10^{-4}$
$FO_3 \rightarrow FO_{1'}$	$3.41 \cdot 10^{-4}$	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$	$3.44 \cdot 10^{-4}$
$FO_1 \rightarrow FF$	$0.59 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$	$0.59 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$
$FO_{1'} \rightarrow FF$	$0.10 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$
$FO_1 \rightarrow FO_3$	$-0.035 \cdot 10^{-4}$	$-0.037 \cdot 10^{-4}$	xxx	xxx
$FO_{1'} \rightarrow FO_3$	$0.0027 \cdot 10^{-4}$	$0.0039 \cdot 10^{-4}$	xxx	xxx
$FO_1 \rightarrow FO_{1'}$	$0.0016 \cdot 10^{-4}$	$0.0046 \cdot 10^{-4}$	$-0.012 \cdot 10^{-4}$	$-0.0090 \cdot 10^{-4}$
$FO_{1'} \rightarrow FO_1$	$-0.019 \cdot 10^{-4}$	$-0.021 \cdot 10^{-4}$	$-0.019 \cdot 10^{-4}$	$-0.021 \cdot 10^{-4}$

$CF_2$	(1) + (5)	(2) + (5)	(3) + (5)	(4) + (5)
$FO_3 \rightarrow FF$	$-0.035 \cdot 10^{-4}$	xxx	$-0.099 \cdot 10^{-4}$	xxx
$FO_3 \rightarrow FO_1$	$5.17 \cdot 10^{-4}$	$5.15 \cdot 10^{-4}$	$5.26 \cdot 10^{-4}$	$5.21 \cdot 10^{-4}$
$FO_3 \rightarrow FO_{1'}$	$3.38 \cdot 10^{-4}$	$3.38 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-4}$	$3.40 \cdot 10^{-4}$
$FO_1 \rightarrow FF$	$0.59 \cdot 10^{-4}$	$0.58 \cdot 10^{-4}$	$0.61 \cdot 10^{-4}$	$0.60 \cdot 10^{-4}$
$FO_{1'} \rightarrow FF$	$0.10 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \cdot 10^{-4}$	$0.094 \cdot 10^{-4}$	$0.093 \cdot 10^{-4}$
$FO_1 \rightarrow FO_3$	$-0.0057 \cdot 10^{-4}$	$0.00023 \cdot 10^{-4}$	xxx	xxx
$FO_{1'} \rightarrow FO_3$	$-0.017 \cdot 10^{-4}$	$-0.021 \cdot 10^{-4}$	xxx	xxx
$FO_1 \rightarrow FO_{1'}$	xxx	xxx	xxx	xxx
$FO_{1'} \rightarrow FO_1$	xxx	xxx	xxx	xxx

Table 2 : Résultats obtenus pour  $CF_2$ . (xxx : réaction supposée inexistante)

On obtient des valeurs de probabilités nulles ou négligeables pour les réactions  $FO_1 \rightarrow FO_3$ ,  $FO_{1'} \rightarrow FO_3$  et  $FO_1 \leftrightarrow FO_{1'}$ .

Ce qui permet de les éliminer du système qui se résume, pour les chromènes dissymétriques à un système de réactions successives du type :



**2.2.2. Validité des paramètres cinétiques.**

**2.2.2.1. Relation probabilités - constantes de vitesse.**

Les réactions successives font partie des systèmes les plus simples à étudier de façon cinétique, en particulier lorsque, en début de réaction, une seule forme est présente.



Dans ce cas, les concentrations de A et B suivent les relations suivantes :

$$[A] = [A]_0 \exp (-k_1 t)$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp (-k_1 t) - \exp (-k_2 t)]$$

Nous avons utilisé notre outil de traitement, sans aucune contrainte, sur un ensemble de points générés par ces équations avec  $k_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mole.s}^{-1}$  et  $k_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole.s}^{-1}$ .

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

A → B	4.998 10 <sup>-4</sup>
A → C	0.66 10 <sup>-7</sup>
B → C	2 10 <sup>-4</sup>
B → A	- 2.6 10 <sup>-9</sup>

Donc, dans ce cas, les valeurs obtenues correspondent bien aux constantes de vitesses imposées, les valeurs des constantes A → C et B → A étant négligeables.

### 2.2.3. Influence de la concentration.

Pour valider les paramètres cinétiques obtenus par notre modèle :



nous avons fait varier les concentrations initiales des différents produits, en modifiant les temps d'irradiation. En effet, cette variation ne doit modifier que les concentrations instantanées et nous devrions obtenir les mêmes valeurs de probabilité.

#### 2.2.3.1. Etude sur CF<sub>1</sub>

Nous avons d'abord traité les cinétiques de décoloration de CF<sub>1</sub> avec quatre temps d'irradiation différents à la température de 228 K. Les variations de concentration pour FO<sub>1</sub> et FO<sub>3</sub> ne sont pas très grandes (pourcentages initiaux extrapolés au temps t = 0), c'est pourquoi l'expérience photosensibilisée par la camphorquinone a également été analysée. Elle permet d'obtenir des pourcentages des deux formes complètement différents des précédents (Table 3).

	+ CQ (15 min)	2 min	5 min	10 min	15 min
[FO <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	13.95 %	46.24 %	58.84 %	64.42 %	70.08 %
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>1</sub> → FF)	0.9656 10 <sup>-4</sup>	1.232 10 <sup>-4</sup>	1.204 10 <sup>-4</sup>	1.4 10 <sup>-4</sup>	1.31 10 <sup>-4</sup>
[FO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	34.34 %	3.021 %	7.088 %	6.561 %	9.942 %
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>3</sub> → FO <sub>1</sub> )	7.923 10 <sup>-4</sup>	10.34 10 <sup>-4</sup>	9.321 10 <sup>-4</sup>	11.33 10 <sup>-4</sup>	10.8 10 <sup>-4</sup>

**Table 3 :** Variation de k<sub>Δ</sub> pour FO<sub>1</sub> et FO<sub>3</sub> issues de CF<sub>1</sub> en fonction de leur concentration

Les valeurs obtenues se situent dans le même ordre de grandeur pour chaque forme. Cependant, dans les deux cas, la variation de concentration entraîne une variation de la cinétique de décoloration. Ceci n'est pas très net sur les expériences avec variation du temps d'irradiation. Par contre, la présence de CQ permet, pour le même temps, d'obtenir un changement important des concentrations et des valeurs de k<sub>Δ</sub>.

La concentration influence par conséquent les cinétiques, le mécanisme de décoloration ne serait donc pas monomoléculaire.



### 2.2.3.2. Etude sur CF<sub>2</sub>

La variation de concentration pour les formes issues de CF<sub>2</sub> a été suivie après deux temps d'irradiation (Table 4), qui permettent d'obtenir des concentrations bien différentes (99.5 % de conversion après 15 minutes et 66 % après 7 min 30).

	7 min 30	15 min
[FO <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	23.38 %	34.37 %
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>1</sub> → FF)	0.2838 10 <sup>-4</sup>	0.604 10 <sup>-4</sup>
[FO <sub>1'</sub> ] <sub>0</sub>	24.63 %	26.94 %
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>1'</sub> → FF)	0.0378 10 <sup>-4</sup>	0.093 10 <sup>-4</sup>
[FO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	11.71 %	32.77 %
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>3</sub> → FO <sub>1</sub> )	2.858 10 <sup>-4</sup>	5.205 10 <sup>-4</sup>
k <sub>Δ</sub> (FO <sub>3</sub> → FO <sub>1'</sub> )	1.369 10 <sup>-4</sup>	3.398 10 <sup>-4</sup>

**Table 4** : Variation de k<sub>Δ</sub> pour FO<sub>1</sub>, FO<sub>1'</sub> et FO<sub>3</sub> issues de CF<sub>2</sub> en fonction de leur concentration

La différence obtenue pour les k<sub>Δ</sub> de chaque réaction est beaucoup plus nette que dans le cas précédent. Cela permet d'affirmer que le mécanisme de décoloration n'est absolument pas monomoléculaire. Les réactions ne sont donc pas du premier ordre.

### 3. Conclusion

L'utilisation de la méthode Monte-Carlo a permis de mettre en évidence un mécanisme de décoloration suivant des réactions successives pour les chromènes, qu'ils soient symétriques ou non. Ces réactions ne sont pas monomoléculaires puisque la variation des concentrations des isomères majoritaires de la photomérocyanine, ainsi que de la forme piégée entraîne une variation de la valeur du paramètre cinétique k<sub>Δ</sub>.

Ainsi, il est important de noter que les valeurs déduites dans les chapitres 2 et 3 pour les paramètres cinétiques des formes majoritaires et rapides issues de l'irradiation de CF<sub>1</sub> et CF<sub>2</sub> sont à prendre avec précaution. En effet, elles ont été déterminées en supposant que les courbes étaient

des monoexponentielles. Cependant, elles se situent dans le même ordre de grandeur que celles déduites ci-dessus.

La mise en évidence dans ce chapitre d'un mécanisme de décoloration qui n'est pas monomoléculaire rejoint tout ce qui a été vu dans le chapitre II en particulier. En effet, lors des études cinétiques où la concentration initiale en  $CF_1$  variait ( $10^{-2}$  M /  $10^{-3}$  M), nous avons obtenu des valeurs de  $k_A$  différentes. La comparaison de ces valeurs avec celles déduites par l'équipe de Marseille par spectroscopie UV-visible (solutions à  $10^{-4}$  M) a montré la même variation.

Enfin, un phénomène d'empilement des molécules a été prouvé. Cela confirme à nouveau que les réactions de décoloration ne peuvent pas être du premier ordre.

#### 4. Bibliographie

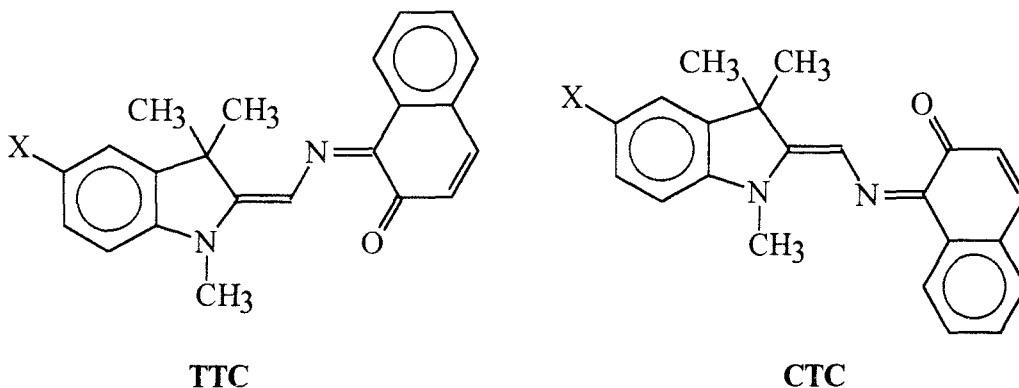
---

<sup>1</sup> "Photochromism", Ed. G.H. Brown, J. Wiley and Sons Inc., New-York, 1971.

<sup>2</sup> M.P. Allen, D.J. Tildesley. "*Computer Simulation of Liquids*", Clarendon Press, Oxford, 1987.

CONCLUSION  
ET  
PERSPECTIVES

Les études qui ont été effectuées ont concerné dans un premier temps deux molécules appartenant à la famille des spirooxazines. L'existence de deux isomères transoïdes pour la photomérocyanine a été prouvée. L'un est fortement majoritaire, **TTC**, par rapport à l'autre **CTC**.



La structure a été déterminée en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en utilisant un spectromètre couplé à un laser, permettant d'irradier un échantillon directement à l'intérieur de la sonde, avant et pendant les séquences RMN. Ainsi, en se plaçant à basse température, on obtient une concentration suffisante et quasi stationnaire de photomérocyanine.

L'enregistrement des spectres  $^1\text{H}$  au cours du temps, après irradiation a également permis de suivre l'évolution de l'intensité des signaux et d'en dégager les valeurs du paramètre cinétique de décoloration à différentes températures. L'utilisation de ces données nous a conduit à déterminer la valeur de l'énergie d'activation,  $E_a$ . Celle-ci se situe dans le même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature.

Cette concordance de résultats a permis de vérifier l'efficacité de notre montage expérimental et la validité de notre méthodologie. En effet, pour les études RMN structurales, les séquences classiques ont dû être modifiées, de façon à y incorporer des tirs laser. Toutes les séquences ont été testées en faisant varier les paramètres expérimentaux pour obtenir les conditions optimales. Celles-ci ayant été mises au point, elles ont pu servir de base à l'investigation d'une autre famille de composés photochromiques nettement moins étudiés, les [3H]-chromènes.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à deux molécules symétriques, du type diphenyl-naphthopyrane dont l'une possède des atomes de fluor en position 4 et 4' sur les cycles phényles portés par le carbone 3. Ensuite, d'autres chromènes fluorés ont été étudiés. Parmi eux, certains sont dissymétriques, ce qui entraîne un nombre plus important d'isomères possibles pour la photomérocyanine.

La particularité de ces molécules réside dans le fait qu'elles sont fluorées. Le Fluor 19 nous a servi de sonde moléculaire en RMN, pour aborder de façon originale certains aspects du photochromisme.

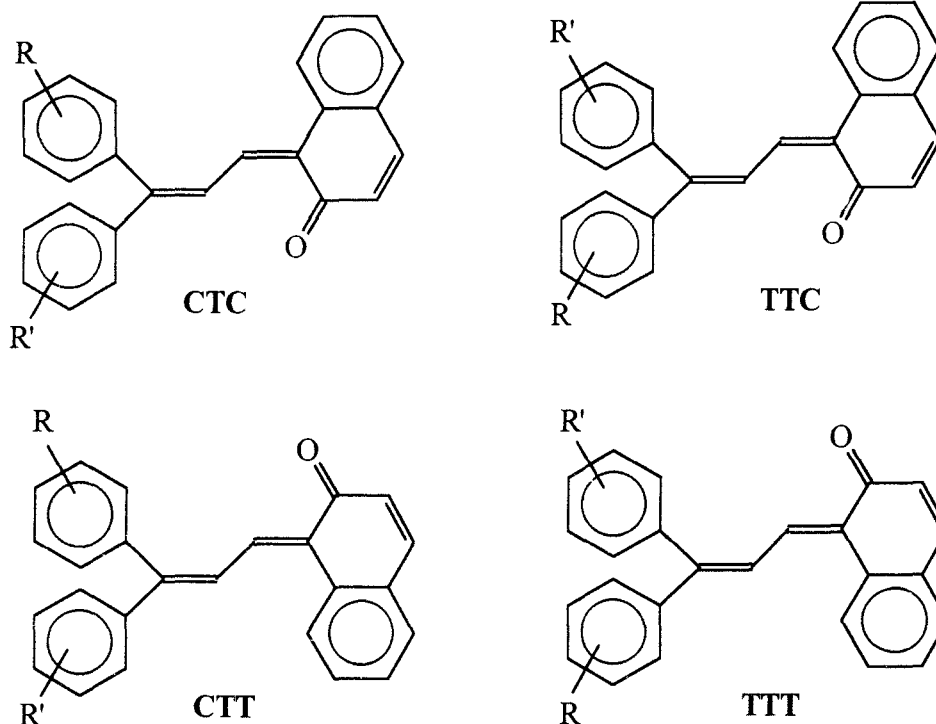
Ce noyau a permis dans un premier temps de distinguer nettement le nombre d'isomères de la photomérocyanine présents après irradiation. L'intégration des signaux sur les spectres  $^{19}\text{F}$ , enregistrés au cours du temps après irradiation a permis de déterminer les valeurs du paramètre cinétique pour chaque isomère.

Ainsi, tous les isomères transoïdes ont pu être mis en évidence, à savoir deux pour les chromènes symétriques (un majoritaire et un minoritaire) et quatre pour les dissymétriques (deux majoritaires et deux minoritaires). Les majoritaires se décolorent toujours selon des cinétiques nettement plus rapides que celles des minoritaires. Ces dernières peuvent atteindre des temps de demi-vie de plusieurs dizaines d'heures.

Si l'on compare les vitesses de décoloration des isomères majoritaires (donc les plus rapides), il existe une différence importante (facteur 2 à 4) par rapport à celles des spirooxazines. Dans ces conditions, l'utilisation simultanée de ces deux types de composés photochromiques pour les applications industrielles demande des améliorations au niveau de leurs substitutions pour obtenir des comportements équivalents aussi bien en coloration qu'en décoloration.

Les études RMN classiques  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  ont permis de caractériser les formes ouvertes les plus concentrées, en particulier dans le cas des molécules symétriques : 4-4-difluoro-chromène ( $\text{CF}_1$ ) et son homologue non fluoré ( $\text{CH}_1$ ). L'isomère majoritaire possède une structure **TC**, et le minoritaire, **TT**.

Dans le cas des chromènes dissymétriques, on obtient deux isomères majoritaires, **CTC** et **TTC**, et deux minoritaires, **CTT** et **TTT**. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec les spirooxazines, on retrouve la prédominance des structures géométriques du type (**T ou C**)**TC**.



Lors des études RMN structurales sur  $CF_1$ , en particulier lors de l'étude des interactions dipolaires (Roesy), nous avons détecté des contacts qui ne pouvaient exister au sein d'une même molécule. La formation d'agrégat a alors été soupçonnée. Nous avons mis en évidence ce phénomène, tout d'abord sur la forme fermée, puis sur la forme ouverte majoritaire. Sachant alors qu'un empilement existe dans ces deux formes, et qu'il est plus important pour l'isomère majoritaire de la photomérocyanine, une proposition d'empilement a été reportée dans chacun des cas.

Tous ces résultats concernent les isomères transoïdes de la photomérocyanine. Cependant, une forme supplémentaire ( $FO_3$ ) de courte durée de vie a été mise en évidence après l'irradiation de chaque molécule. Cette forme correspond au piégeage d'un intermédiaire zwitterionique ou radicalaire par l'eau ou le méthanol. Une fonction phénol a été identifiée sur le spectre RMN, alors que l'autre côté du piégeage (vraisemblablement une seconde fonction OH ou une fonction  $OCH_3$ ) n'est pas visible.

Une structure de type cisoïde a été proposée pour  $FO_3$ . Ces structures sont généralement très instables d'un point de vue stérique. Mais la proximité des deux fonctions OH peut conduire à des liaisons hydrogènes, qui auraient alors un effet stabilisateur suffisant pour atteindre les durées de

vie déterminées. L'ajout de D<sub>2</sub>O dans le milieu entraîne un échange isotopique, qui conduit à une stabilité pratiquement 15 fois supérieure. De plus, la formation de cet isomère est inhibée dans le chloroforme, même en présence d'une goutte de méthanol.

D'autre part, le mécanisme radicalaire semble privilégié car, lorsque la réaction photochromique est photosensibilisée par la camphorquinone, on augmente considérablement la proportion de cette forme. On peut donc penser que la voie homolytique est à l'origine de la formation de FO<sub>3</sub>.

Ceci nous conduit à envisager l'utilisation de la photo-CIDNP (polarisation nucléaire dynamique induite photochimiquement), qui permet d'étudier les phénomènes radicalaires. De premières études ont été réalisées sur un spectromètre à 80 MHz avec les spirooxazines. Les résultats obtenus ont montré l'intervention d'un mécanisme radicalaire sans pouvoir préciser son origine (forme fermée ou photomérocyanine). Les mêmes expériences ont été envisagées sur le spectromètre à 300 MHz, mais des aléas techniques nous ont obligés à les repousser et elles font maintenant partie de nos perspectives.

Parmi celles-ci, suite aux résultats obtenus pour le CF<sub>7</sub>, nous envisageons également de travailler sur une nouvelle molécule de la famille des [2H]-chromènes : le (4'-4"-difluoro)-7-fluorobenzopyrane. La présence de trois atomes de fluor devrait entraîner une simplification au niveau des spectres <sup>1</sup>H, qui permettrait de distinguer tous les signaux des formes apparaissant après irradiation.

Enfin, une autre perspective consiste à préciser le mécanisme de la décoloration. En effet, dans le dernier chapitre, nous avons approfondi l'étude des résultats cinétiques obtenus. Pour cela, nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo. Cela a permis de montrer que la valeur des paramètres cinétiques de décoloration des formes ouvertes dépend de leurs concentrations. Le mécanisme n'est donc pas monomoléculaire. Pour comprendre ce mécanisme impliquant des réactions d'ordre supérieur à 1, nous envisageons de développer une collaboration avec un Laboratoire de cinétique afin de résoudre cette question.



## ADDENDA

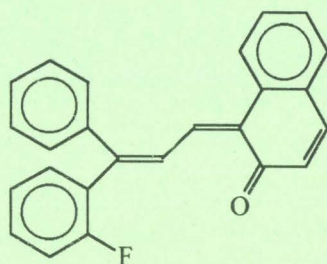
Pour déterminer la structure géométrique des formes majoritaires (**FO<sub>1</sub>** et **FO<sub>1'</sub>**) issues de l'irradiation du 2-fluoro-chromène (**CF<sub>2</sub>**), l'expérience Hoesy a été réalisée. Cette expérience en deux dimensions permet d'obtenir des corrélations dipolaires hétéronucléaires. La carte est représentée page suivante.

Dans la dimension  $F_2$ , figure le spectre  $^{19}\text{F}$  découplé et dans la dimension  $F_1$ , le spectre  $^1\text{H}$ .

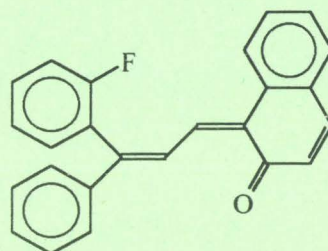
Le fluor de **FO<sub>1</sub>** à -112.64 ppm montre une corrélation dipolaire avec le proton à 8.24 ppm, identifié comme  $\text{H}_2$ . La structure de **FO<sub>1</sub>** est par conséquent **TTC**.

Par déduction, **FO<sub>1'</sub>** correspond à l'isomère **CTC**. Ceci est vérifié sur la carte, puisque le fluor de **FO<sub>1'</sub>** à -112.47 ppm, ne présente aucune connectivité avec le proton  $\text{H}_2$  à 8.66 ppm.

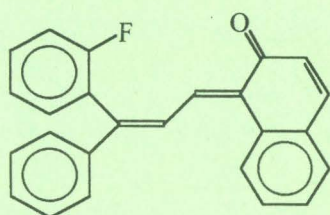
Concernant les formes minoritaires (**FO<sub>2</sub>** et **FO<sub>2'</sub>**), la comparaison du déplacement chimique de l'atome de fluor et de l'environnement chimique par rapport aux formes majoritaires nous conduit à attribuer **FO<sub>2</sub>** à l'isomère **CTT** et **FO<sub>2'</sub>** à l'isomère **TTT**.



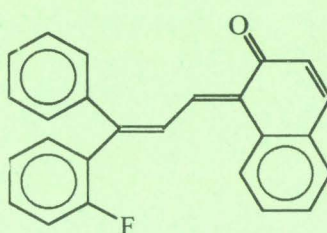
**FO<sub>1</sub> : TTC**



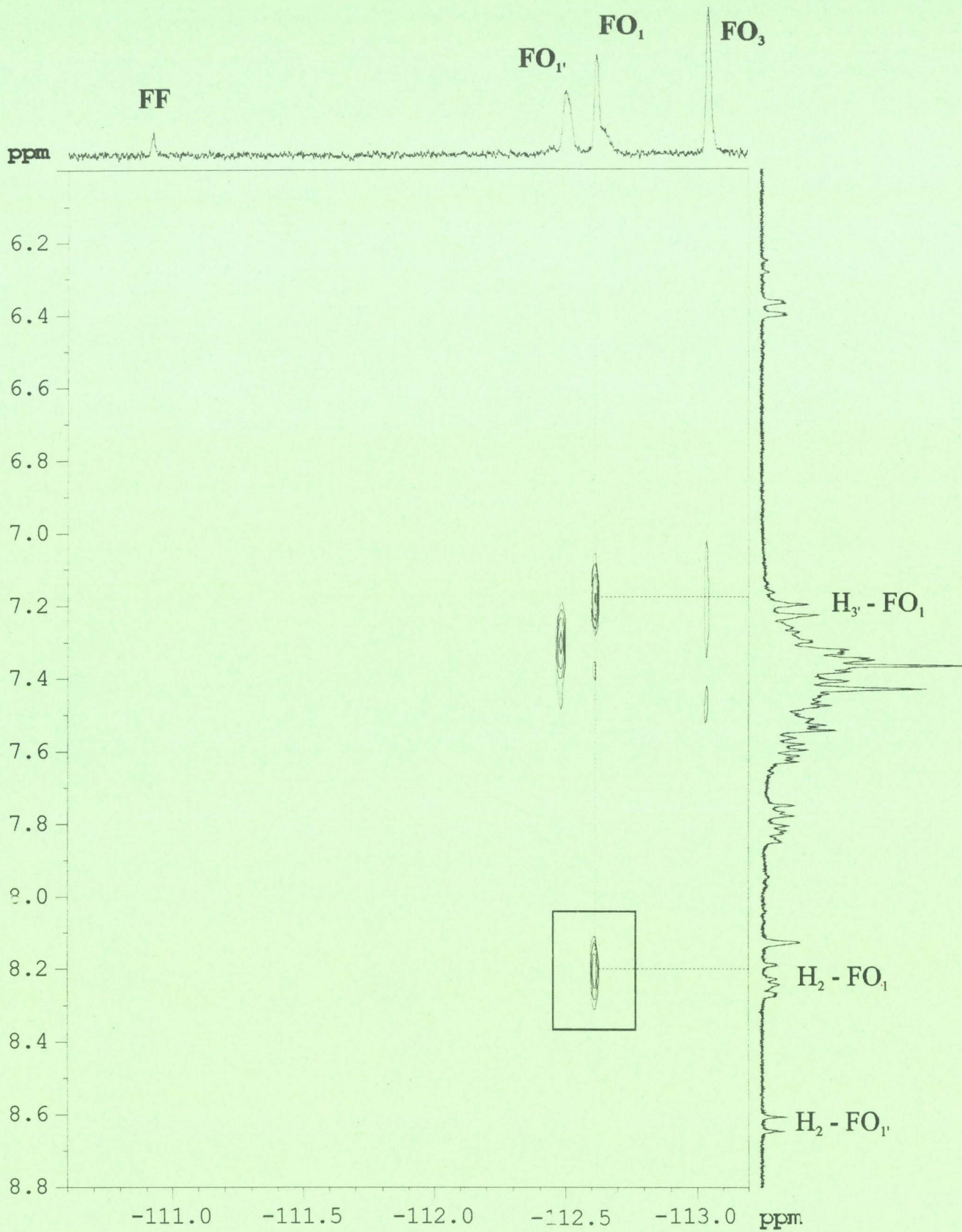
**FO<sub>1'</sub> : CTC**



**FO<sub>2</sub> : CTT**



**FO<sub>2'</sub> : TTT**



Carte Hoesy de  $CF_2$ , après irradiation à 228 K

PARTIE  
EXPERIMENTALE

## 1. Matériels

### 1.1. Composés et solvants

Les spirooxazines étudiées  $SO_1$  et  $SO_2$  sont respectivement la 1,3-dihydro-1,3,3-triméthylspiro[2*H*-indole-2,3'-[3*H*]naphth[2,1*b*][1,4]oxazine] et le dérivé 5-chloré.

Ce sont des produits commerciaux (Aldrich), de même que la camphorquinone. Ils ont été utilisés sans aucune autre purification.

Les chromènes ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Organique, Modélisation Moléculaire sous la direction du Docteur M. Campredon, à la Faculté des Sciences de Marseille-Luminy (Université de la Méditerranée)<sup>1</sup>.

Les solvants utilisés en RMN sont  $CD_3CN$ ,  $D_2O$ ,  $CDCl_3$  (99.8 % D, Eurisotop),  $CD_3OD$  (>99.8%, SDS),  $C_6D_6$  (99.7%, SDS).

Sauf indication, la concentration des solutions est  $10^{-2}$  M.

### 1.2. Caractéristiques UV dans $CH_3CN$ des formes fermées.

Les spectres UV ont été mesurés sur un spectrophotomètre UV-visible à barettes de diode (Hewlett Packard 8452A).

Le solvant est  $CH_3CN$  (Chromanorm). Les solutions sont préparées à des concentrations connues d'environ  $10^{-4}$  M.

Dans la table 1, sont reportées les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que celles des coefficients d'extinction molaire.

Composés	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$	Composés	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$
<b>SO<sub>1</sub></b>	238	11500	<b>SO<sub>2</sub></b>	237	13000
	318	14000		315	15200
	355	8000		358	9500
<b>CH<sub>1</sub></b>	243	29800	<b>CF<sub>1</sub></b>	242	32000
	316	4800		316	6200
	360	2700		357	3700
<b>CF<sub>2</sub></b>	316	14200	<b>CF<sub>3</sub></b>	318	3550
	344	9500		345	4500
	356	9100			
<b>CF<sub>4</sub></b>	314	8700	<b>CF<sub>5</sub></b>	316	13100
	350	8150		344	8600
	364	6450		356	8200
<b>CF<sub>6</sub></b>	316	16900	<b>CF<sub>7</sub></b>	260	4900
	344	10700		316	2700
	356	10150			

**Table 1** : Caractéristiques UV des composés étudiés (formes fermées)

## 2. Appareillage

La majorité des expériences R.M.N. ont été réalisées sur un spectromètre AC 300P Bruker fonctionnant à 300 MHz (Laboratoire d'Application RMN de l'Université de Lille II). Les sondes utilisées ont été soit une Dual (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) modifiée pour permettre l'irradiation lumineuse *in situ*, soit une QNP (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P).

Les expériences Roesy et les expériences de mesure des coefficients de diffusion ont été effectuées sur un spectromètre Avance DMX 600 Bruker (Laboratoire de RMN, Institut Pasteur de Lille).

L'arrivée d'un spectromètre Avance DPX 300 Bruker équipée d'une sonde BBI, à gradient Z de champ, le 1<sup>er</sup> Octobre 1997 a permis de réaliser les expériences décrites au paragraphe 5.2.1, page 108.

## 2.1. Régulation de température

Le spectromètre est équipé d'une unité de température variable, Eurotherm B-VT 2000. La courbe de calibration a été établie en utilisant un échantillon standard d'une solution de 4% de CH<sub>3</sub>OH dans CD<sub>3</sub>OD. La répétabilité de la température est de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , la précision est de  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

## 2.2. Irradiation laser *in situ*

Le schéma descriptif du montage figure dans la chapitre 1, paragraphe 2, page 17.

La troisième harmonique (355 nm) du laser (Quantel, YG 581-10) possède une puissance de sortie de 120 mJ/éclair et la durée de l'éclair est de 9 à 10 ns. L'échantillon ne reçoit que 50 mJ/éclair, ceci a été mesuré par actinométrie en utilisant l'Aberchrom 540<sup>2</sup>.

## 2.3. Irradiation extérieure au spectromètre

Pour cette technique, nous avons utilisé un banc d'irradiation, équipée d'une lampe (Oriel) Xe-Hg haute pression de puissance 1000 Watts. Les bandes d'irradiation désirées sont sélectionnées avec le filtre adéquat :

Filtre 011FG09-50S (Schott) :  $259 < \lambda < 388$  nm avec  $\lambda_{\text{max}} = 330$  nm (T = 79 %)

Filtre 001FG09-50S (Schott) :  $300 < \lambda < 400$  nm avec  $\lambda_{\text{max}} = 360$  nm (T = 57 %)

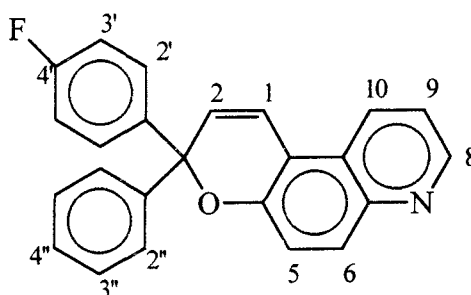
Filtre: 3-74 (Oriel) :  $\lambda > 400$  nm

Ce montage permet d'irradier l'échantillon placé dans un tube RMN à la température désirée.

### 3. Déplacements chimiques et constantes de couplage des différents chromènes étudiés dans le chapitre III

Toutes les valeurs reportées ont été déterminées par des expériences RMN 1D et 2D, dans CD<sub>3</sub>CN à T<sub>amb</sub>.

#### 3.1. (4-fluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>3</sub>)

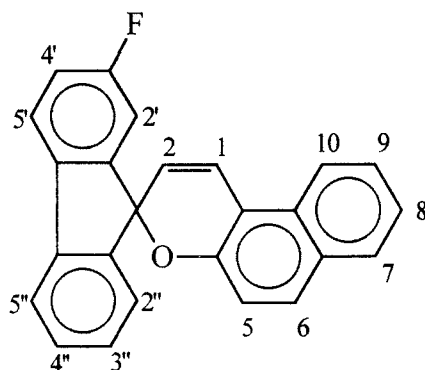


	$\delta$ <sup>1</sup> H / ppm		<sup>3</sup> J / Hz
1	7.44 (D)	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	10.1
2	6.54 (D)	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	9.3
5	7.51 (D)	H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	7.25
6	7.87 (D)	H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.6
8	8.80 (Dd)	H <sub>2</sub> ,H <sub>3'</sub>	7.18
9	7.49 (DD)	H <sub>2''</sub> ,H <sub>3''</sub>	7.3
10	8.46 (Dd)	H <sub>3''</sub> ,H <sub>4''</sub>	7.4
2'	7.14 (Dd)	H <sub>3'</sub> ,F	9.04
3'	7.58 (DD)		<sup>4</sup> J / Hz
2''	7.58 (Dd)	H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.6
3''	7.42 (DD)	H <sub>2</sub> ,F	5.3
4''	7.34 (Dd)	H <sub>2''</sub> ,H <sub>4''</sub>	1.4
$\delta$ <sup>19</sup> F / ppm	-115.04		

Table 2 : Déplacements chimiques et constantes de couplage de CF<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F)



### 3.2. Etude du (3-fluoro)-3-3-fluorène (CF<sub>4</sub>)

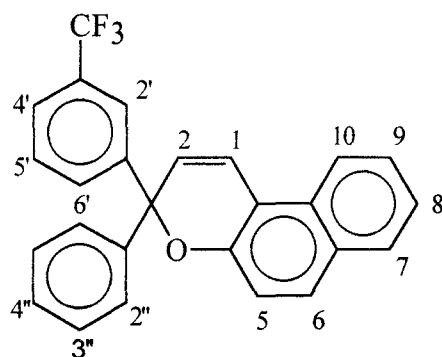


	$\delta$ <sup>1</sup> H / ppm		<sup>3</sup> J / Hz
1	7.63 (D)	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	10.1
2	6.30 (D)	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	8.9
5	7.05 (D)	H <sub>4'</sub> ,H <sub>5'</sub>	8.5
6	7.81 (D)	H <sub>2</sub> ,F	8.7
7	7.91 (Dd)	H <sub>4'</sub> ,F	9.9
8	7.48 (DDd)	H <sub>2''</sub> ,H <sub>3''</sub>	7.7 ou 7.5
9	7.65 (DDd)	H <sub>4''</sub> ,H <sub>5''</sub>	7.5 ou 7.7
10	8.22 (Dd)	H <sub>3''</sub> ,H <sub>4''</sub>	8.1 ou 8.3
2'	7.32 (Dd)	H <sub>2''</sub> ,H <sub>3''</sub>	8.3 ou 8.1
4'	7.26 (DDd)		<sup>4</sup> J / Hz
5'	7.82 (Dd)	H <sub>2</sub> ,H <sub>4'</sub>	2.5
2''	7.54 ou 7.79 (Dd)	H <sub>5</sub> ,F	5.2
3''	7.30 ou 7.51 (DDd)	H <sub>2''</sub> ,H <sub>4''</sub>	1.3 ou 1.5
4''	7.51 ou 7.30 (DDd)	H <sub>3''</sub> ,H <sub>5''</sub>	1.5 ou 1.3
5''	7.79 ou 7.54 (Dd)		
$\delta$ <sup>19</sup> F / ppm	-113.49		

**Table 3 :** Déplacements chimiques et constantes de couplage de CF<sub>4</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F)



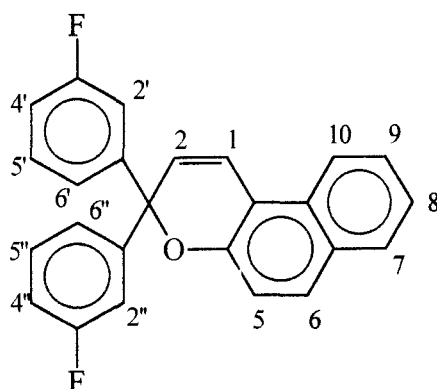
### 3.3. Etude du (3-trifluoro-méthyl)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>5</sub>)



	$\delta$ <sup>1</sup> H / ppm		J / Hz
1	7.52 (D)	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	10.1
2	6.58 (D)	H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	7.0
8	7.42 (DDd)	H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.6
9	7.64 (DDd)	H <sub>8</sub> ,H <sub>10</sub>	1.2
10	8.07 (Dd)		
2'	7.93 (d)		
5, 6', 3'', 4''	7.3 - 7.41		
5, 2''	7.54 - 7.60		
6, 7, 4'	7.79 - 7.88		
$\delta$ <sup>19</sup> F / ppm	-61.84		

**Table 4 :** Déplacements chimiques et constantes de couplage de CF<sub>5</sub> (<sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F)

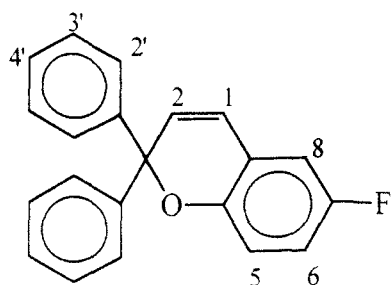
### 3.4. Etude du (3,3-difluoro)-3-3-diphényl-chromène (CF<sub>6</sub>)



	$\delta$ <sup>1</sup> H / ppm		J / Fz
1	7.52 (D)	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	10.2
2	6.54 (D)	H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub>	9.4
5	7.35 (D)	H <sub>7</sub> ,H <sub>8</sub>	8.2
6	7.82 (D)	H <sub>8</sub> ,H <sub>9</sub>	6.9
7	7.84 (Dd)	H <sub>9</sub> ,H <sub>10</sub>	8.8
8	7.42 (DDd)		
9	7.57 (DDd)		
10	8.08 (Dd)		
2', 5', 6'	7.41		
4'	7.07 (DDdd)		
$\delta$ <sup>19</sup> F / ppm	-112.97		

**Table 5** : Déplacements chimiques et constantes de couplage de CF<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F)

### 3.5. Etude du 3-3-diphényl-7-fluoro-chromène (CF<sub>7</sub>)



	$\delta^1\text{H} / \text{ppm}$		$^3\text{J} / \text{Hz}$
1	6.53 (Dd)	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>	9.8
2	6.75 (D)	H <sub>6</sub> ,F	8.5 ou 8.7
5	} 6.90 - 7.05	H <sub>7</sub> ,F	8.7 ou 8.5
6		H <sub>2</sub> ,H <sub>3</sub> '	8.6
7		H <sub>3</sub> ',H <sub>4</sub> '	7.27
2'	7.50 (Dd)		$^4\text{J} / \text{Hz}$
3'	7.40 (DDd)	H <sub>6</sub> ,H <sub>7</sub>	2.3
4'	7.33 (Dd)	H <sub>2</sub> ',H <sub>4</sub> '	1.3
		H <sub>5</sub> ,F	5.0
$\delta^{19}\text{F} / \text{ppm}$	-122.58	H <sub>3</sub> '',H <sub>5</sub> ''	1.5 ou 1.3
			$^5\text{J} / \text{Hz}$
		H <sub>1</sub> ,F	1.0

Table 6 : Déplacements chimiques et constantes de couplages de CF<sub>7</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F)

## 4. Séquences RMN utilisées

L'asservissement du laser par l'ordinateur ASPECT 3000 du spectromètre AC 300 permet d'intégrer et de déclencher un ou plusieurs tirs laser dans les séquences d'impulsions RMN. Ceci nous a conduit à modifier certains microprogrammes pour les adapter à nos expériences.

### 4.1. Acquisition d'un spectre $^1\text{H}$ après un ou plusieurs tirs laser (LP)

Programme : TRIGGER.AUC

;Acquisition avec trigger et plusieurs lp

1 ZE	
2 D1	; delay = RD
3 D4	; electronic delay
P8:C8	; laser pulse
TRIG	; laser response
L1 TO 3 TIMES UPR	; loop for laser pulse
4 D5	; delay before acquire
5 GO=2	; acquire
EXIT	

**Paramètres utilisés** : D1 = 2 s, P8 = 10  $\mu\text{s}$ , D5 = 10  $\mu\text{s}$ , PW = 5, NS = 16, D4 = 0.1 s.

## 4.2. Cinétique de décoloration en $^1\text{H}$ après irradiation laser

Programme DECOLO.AUC

```
1 ZE
2 D4                ; electronic delay
3 P8:C8            ; laser pulse
4 TRIG             ; laser response
5 L1 TO 2 TIMES UPR ; loop for laser pulse
6 D5                ; delay before acquire
7 ZE
8 GO=8             ; acquire
9 WR #1            ; store FID
10 IF #1           ; increment file number
11 D6              ; delay between spectra
12 IN=7            ; increment and loop to 7 for next experiment
13 EXIT
```

**Paramètres utilisés** :  $D4 = 0.2$  s,  $P8 = 10$   $\mu\text{s}$ ,  $D5 = 5$   $\mu\text{s}$ ,  $PW = 5$ ,  $DS = 0$ ,  $D6 = 1$  à  $60\text{s}$ ,  
 $RD = 1$  s,  $L1 = 2000$  à  $10000$ ,  $NS = 16$  ou  $32$ ,  $NE =$  nombre de spectres.

### 4.3. Cinétique de décoloration $^1\text{H}$ et $^{19}\text{F}$ après irradiation avec la lampe

Programme : DECOHF.AUC

1 RJ # 1	; recall job parameter of nucleus 1
2 PJ # 1	
3 II	; initialize job parameter
4 D4	; electronic delay
5 AU ACQU	; call program for acquire
6 WR # 2	; store FID
7 IF # 2	; increment file number
8 RJ # 3	; recall job parameter of nucleus 2
9 PJ # 3	
10 II	
11 D4	
12 AU ACQU	
13 WR # 4	; store FID
14 IF # 4	; increment file number
15 D6	; delay between $^1\text{H}$ and $^{19}\text{F}$ spectrum
16 IN=7	; increment and loop to 7 for next experiment
17 EXIT	

Programme : ACQU.AU

1 ZE
2 GO=2
3 EXIT

**Paramètres utilisés :** D4 = 0.2 s, D6 = 1 à 30 min, PW =  $90^\circ$  (selon le noyau), RD = 1s, DS = 0, NS = 16, 32 ou 64.

#### 4.4. Corrélation $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ : expérience Cosy-DQF

Programme modifié : COSYPHDQ.AUC

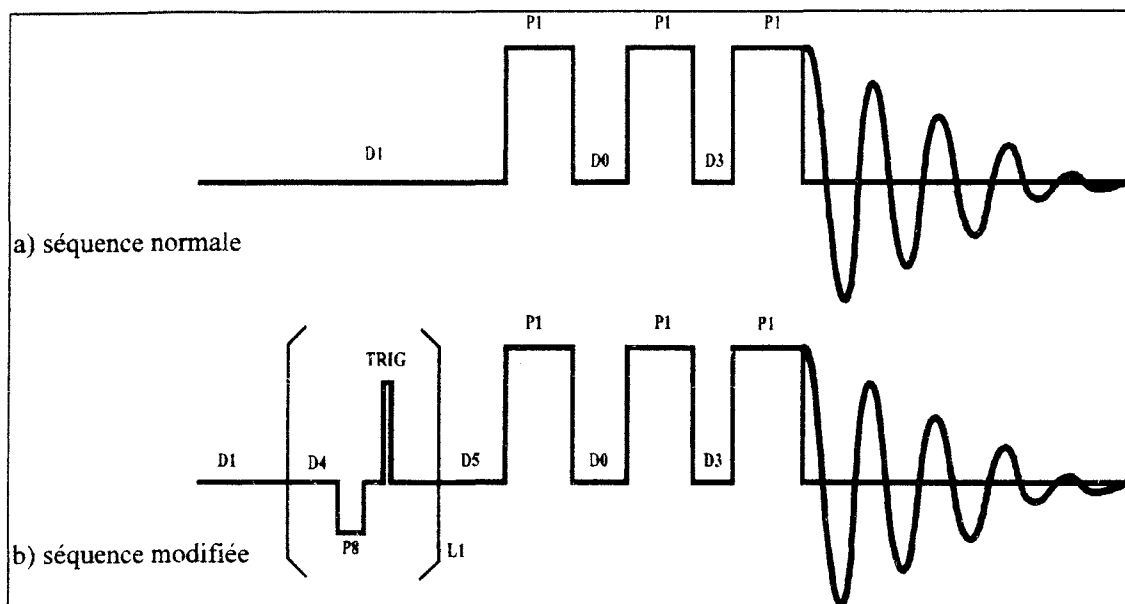


Figure 1 : Séquences Cosy-DQF normale<sup>3</sup> et modifiée

```

1 ZE
2 D1          ; relaxation
;SEQUENCE LASER
3 D4          ; delay between laser pulse
P8:C8        ; laser pulse
TRIG         ; laser response
4 L1 TO 3 TIMES UPR ; loop for laser pulse
5 D5          ; delay before acquire
;SEQUENCE NORMALE
6 P1 PH1     ; 90 preparation pulse
7 D0         ; evolution
8 P1 PH2     ; 90 mixing pulse, generate DQ
D3           ; fixed delay for phase switching
P1 PH3       ; DQF selection
9 GO=2 PH4   ; acquire data, loop to 2
    
```

10 WR #1	; store FID
11 IF #1	; increment file number
12 IP1	; increment phase program PH1 (TPPI)
13 IN=1	; increment D0 and loop to 1 for next experiment
EXIT	

PH1=A1 A1 A1 A1 A0 A0 A0 A0

PH2=A0 A0 A0 A0 A1 A1 A1 A1

PH3=A1 A2 A3 A0 A2 A3 A0 A1

PH4=R0 R3 R2 R1 R3 R2 R1 R0

; using time-proportional phase increments (TPPI)

; requires new 2-D transform and display routines (MC2=W)

; Transform requires REDF=N and REV=Y

; ND0=2, SW1=SW/2

; To perform phase correction : one a 1-D spectrum using PW=90 DEG,

**Paramètres utilisés** : 10000 tirs laser pour convertir. D1 = 1s, D4 = 0.2 s, P8 = 10  $\mu$ s,  
P1 = pulse 90°, D5 = 0.2 ms, L1 = 3, D0 = 3  $\mu$ s, D3 = 3  $\mu$ s, RD = PW = 0, NS = 16, DS = 2,  
NE = 128.



#### 4.5. J-résolu

Séquence normale : D1 - 90 - D0 - 180 - D0 - FID

Programme : JRES.AUC sous irradiation laser

```
1 ZE
2 D1 ; relaxation
;SEQUENCE LASER
3 D4 ; electronic delay
  P8:C8 ; laser pulse
  TRIG
4 L1 TO 3 TIMES UPR
5 D5 ; delay before acquire
;SEQUENCE NORMALE
6 P1 PH1 ; 90 deg pulse
7 D0 ; first half of evolution period
8 P2 PH2 ; 180 deg pulse
9 D0 ; second half of evolution, refocus shifts
; but J-modulation continues.
10 GO=2 PH3 ; acquire FID
11 WR #1 ; store FID (series file)
  IF #1 ; increment file number
12 IN=1 ; increment D0 by 'IN', loop for next exper.
  EXIT
```

PH1= A0 A0 A0 A0 A1 A1 A1 A1 A2 A2 A2 A2 A3 A3 A3 A3

PH2=A0 A2 A1 A3 A1 A3 A2 A0 A1 A3 A2 A0 A2 A0 A3 A1

PH3=RC R0 R2 R2 R1 R1 R3 R3

**Paramètres utilisés :** 5000 tirs laser pour convertir. D1 = 1s, D4 = 0.2 s, P8 = 10  $\mu$ s,  
D0 = 3  $\mu$ s, P1 et P2 = pulses 90 et 180°, L1 = 3, D5 = 0.2 ms, RD=PW = 0, NS = 32, DS = 2,  
NE = 64, ND0 = 2

#### 4.6. RMN <sup>13</sup>C : DEPT 135°

Séquence normale: <sup>1</sup>H: D1 - 90 - D2 - 180 - D2 - P0 - D2 - CPD

X: 90 180 FID

Programme : DEPT.AUC

```
1 ZE
2 D1 S1 DO ; 1H relaxation, set. dec power
; for pulsing
3 D4
P8:C8
TRIG
4 L1 TO 3 TIMES UPR
; SEQUENCE NORMALE
5 (P1 PH1 D2):D ; 90° 1H pulse, shifts and
; J (XH) evolve
6 (P2 PH2):D (P3 PH4 D2) ; 180° 1H pulse to refocus
; shifts, 90° X pulse for MQ
7 (P0 PH3):D (P4 PH5 D2 S2) ; variable pulse for 1H to complete
; polarisation transfert, 180° X pulse
; to refocus X shifts , set dec. power
8 GO=2 PH7 CPD ; acquire FID with dec.
9 D2 DO
EXIT ; exit with dec. off
```

PH1=0 ; decoupler phases

PH2=0 2 1 3

PH3=1 1 1 1 3 3 3 3

PH4=0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 ; transmitter phases

PH5=0 2 0 2 0 2 0 2 1 3 1 3 1 3 1 3

PH7=R0 R0 R2 R2 R2 R0 R0  
 R1 R1 R3 R3 R3 R1 R1  
 R2 R2 R0 R0 R0 R2 R2  
 R3 R3 R1 R1 R1 R3 R3

**Paramètres utilisés :** 10000 tirs laser pour convertir. D1 = 1, D2 = 3.6 ms , S1 = 0H, S2 = 23H, P1 et P2 = pulses 90 et, 180° (<sup>1</sup>H), P3 et P4 = pulses 90 et 180° (<sup>13</sup>C), P0 = 90 ou 135° (<sup>1</sup>H), RD = PW = 0.

#### 4.7. Corrélation <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C

Séquence normale : ; 1H: D0 - 90 - D0 - - D0 - D3 - 90 BB  
 ; X: D1 -180- 90 - D4 - FID

Programme<sup>3</sup> : XH CORR.AUC

1 ZE	
2 D1 DO S1	; 1H relaxation, set dec. For pulsing
3 P1:D PH1	; 90 deg 1H PULSE
4 D0	; evolution 1H shifts and couplings
5 P4 PH4	;180 deg X pulse to decouple X from 1H
6 D0	; further evolution
7 D3	; wait for optimum polarization of X-H ; 1H doublet
8 P1:D PH2 P3 PH3	; 90 deg 1H pulse completes polar. ; Transfer, 90 deg X pulse creates detectable x,y-magn.
9 D4 S2	; wait for anti-phase X-nucleus multiplets to rephase
10 GO=2 PH5 CPD	; acquire BB dec. X-nucleus FID, modulated by ; 1H shifts and J(HH).
11 D4 DO	; gate dec. off
12 WR #1	; store FID

```

13 IF #1           ; increment file number
;SEQUENCE LASER
14 D5
    P8:C8
    TRIG
15 L1 TO 14 TIMES UPR
16 IN=1           ; increment D0, loop for next exper.
17 EXIT

```

```

PH1=B0
PH2=B0 B2 B1 B3
PH3=A0 A0 A0 A0 A0 A0 A0 A0
    A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1 A1
    A2 A2 A2 A2 A2 A2 A2 A2
    A3 A3 A3 A3 A3 A3 A3 A3
PH4=A0 A0 A0 A0 A2 A2 A2 A2
PH5=R0 R2 R1 R3 R0 R2 R1 R3
    R1 R3 R2 R0 R1 R3 R2 R0
    R2 R0 R3 R1 R2 R0 R3 R1
    R3 R1 R0 R2 R3 R1 R0 R2

```

**Paramètres utilisés** : 500 tirs laser pour convertir. D1 = 0.8 s , S1 = 0H, S2 = 23H, D0 = 3 μs, P1 = pulse 90° (<sup>1</sup>H), P3 et P4 = pulses 90 et 180° (<sup>13</sup>C), D3 = 3.5 ms, D4 = 1.75 ms, RD = PW = 0, ND0 = 2, D5 = 0.2 s, P8 = 10 μ, L1 = 50, DS = 2, NS = 400, NE = 64.

#### 4.8. Etude des effets NOE

Programme : NOEDIFF.AUR

```
1 ZE
2 WR #1           ; define fid, prepare a set of zeroed files on disk
3 IF #1
4 LO TO 2 TIMES C ; C= number of FID to be stored
  FL #2           ; define freq. list
                  ; read in desired freq. list
5 RF #1.001       ; reset file extension to .001, begin cycle
6 RE #1           ; read current FID file
7 D3 O2 S3        ; set dec. Freq. O2 from current FL list
8 D1 DO           ; relax. time with dec. gated off
9 D4              ; SEQUENCE LASER
  P8:C8
  TRIG
  L1 TO 9 TIMES UPR
10 D2 HG          ; irrad. time (ca. T1) using power S3
11 GO=8 DO        ; acquire data with dec. off, loop to 9
12 WR #1          ; store current accumulated FID
13 IF #1          ; increment FID extension
14 LO TO 6 TIMES C ; loop to 6 for each freq. In FL list
15 IN=5           ; loop for another cycle
                  ; NE=number of cycles through list
16 EXIT
```

using one freq. List to define a series of irradiation points  
(on-resonance) and one control (off-resonance)

**Paramètres utilisés :** 5000 tirs laser pour convertir. D1 = 3.5 s, D4 = 0.2 s, D2 = 1 s,  
D3 = 0.1 s, L1 = 5, RD = 0, S3 = 40L, P8 = 10  $\mu$ s, DS = 2, NS = 16, NE = 12.

## 4.9. Mesures de diffusion

Programme (figure 2) : Diffusion measurement with the PFGLED sequence<sup>4</sup> (Avance version)

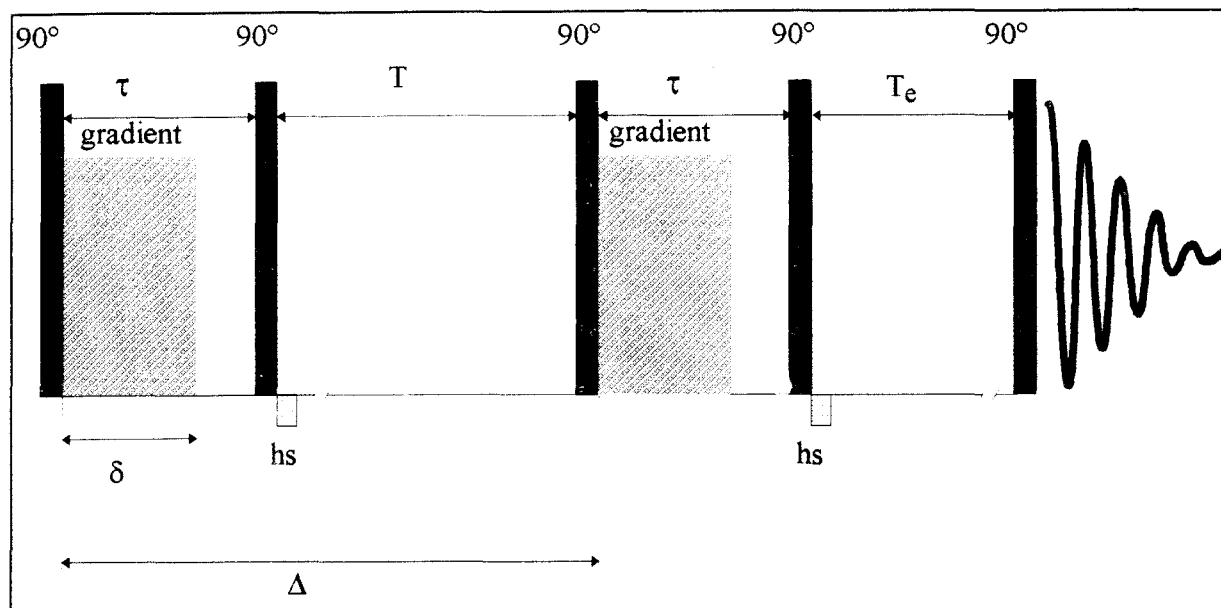


Figure 2 : Séquence PFGLED

Séquence utilisée sur le spectromètre DMX 600 de l'institut Pasteur de Lille, adaptée par J.M. Wieruszski (Laboratoire de RMN)

```
#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>

"d2=10m-d10-d16-d13-d13"
"d3=20m-d20-d13-d13"

1 ze
2 d12 BLKGRAD
d1 p1:fl
d12 UNBLKGRAD
p1 ph1
```

```

d13 gron1
d10 ;  $\delta$ 
d13 groff
d16 ; temps de récupération gradient
d2 ;  $\tau - \delta$ 
p1 ph2
d13 gron2
d20 ; hs
d13 groff
d3 ; T - hs
p1 ph3
d13 gron3
d10 ;  $\delta$ 
d13 groff
d16
d2 ;  $\tau - \delta$ 
p1 ph4
d13 gron4
d20 ; hs
d13 groff
d30 BLKGRAD
p1 ph5
d14
go=2 ph31
d11 wr #0
d12 BLKGRAD
exit

```

ph1=0

ph2=0 2

ph3=0

ph4=0 0 2 2

ph5=0 0 0 0 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3

ph31=0 2 2 0 1 3 3 1 2 0 0 2 3 1 1 3

**Paramètres utilisés** : d10 = 0.1, 1, 2, 3, 5, 7, 8 et 9 ms, d12 = 20 $\mu$ s, d1 = 5s, d13 = 5 $\mu$ s, d20 = 500 $\mu$ s, d16 = 60 $\mu$ s, d3 = 19.49ms, p1 = 90° (<sup>1</sup>H).

## 5. Cosy-DQF avec gradient de champ

Programme : Cosydqfmlft adapté sur le spectromètre DPX 300 (Laboratoire d'Application RMN, Université de Lille II)

Avance-version

```
#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>
"d0=3u"
"d13=3u"
"d20=p16+d16+d13"

1 ze
2 d1
3 p1 ph1
  d0
  p1 ph2
  d20 UNBLKGRAD
  p2 ph4
  d13
  GRADIENT (cnst21)
  d16
  p1 ph3
  d20
```



```

p2 ph4
d13
GRADIENT (cnst22)
d16
4u BLKGRAD
go=2 ph31
d1 wr #0 if #0 id0 ip1 zd
lo to 3 times td1
exit

```

```

ph1=0 2
ph2=0 2
ph3=0
ph4=0
ph31=0 2

```

**Paramètres utilisés** : p11 = 0 dB, p1 = 90°, p2 = 180°, p16 = 2 ms, d0 = 3 μs,  
d1 = 2.5 s, d13 = 3 μs, d16 = 60 μs, d20 = p16+d16+d13, ND0 = 2, NS = 2, DS = 16,  
TD1 = 64, MC2 : TPPI

```

; phase sensitive using TPPI
; use gradient program (GRDPROG) : 2sine
; use gradient ratio : cnst21 : cnst22
10 : 20 for double quantum filter

```

## 6. Logiciels informatiques

Tous les spectres RMN 1D ont été traités avec le logiciel WINNMR, version 960901 sur un ordinateur PC.

Toutes les cartes RMN 2D ont été exploitées avec le logiciels XWIN-NMR version 1.2, sur Silicon Graphics, Indy 4600.

Les calculs de distances interatomiques ont été effectués avec le logiciel de modélisation moléculaire GenMol.

Les représentations en 3D de l'empilement des molécules de  $CF_1$  ont été réalisées avec le logiciel Sybill.

Les traitements cinétiques ont été effectués, sur PC pentium, avec Matlab version 4.0 à l'aide des scripts ci-dessous :

```
% Ce symbole indique une remarque

% DEFINITION DE LA MATRICE %

clear all

hold off

load cf1.txt                % chargement des valeurs expérimentales
te=cf1(:,1);                % création du vecteur TEMPS
cf1=cf1(:,[2 3 4]);        % Valeurs des intégrales
                             % ordre des données : FF - FO3 - FO1
tc=[0;te];                 % décalage du vecteur temps pour t=0s
cf1=[zeros(1,size(cf1,2));cf1]; % décalage de la matrice d'une ligne pour t=0s
plot(tc,cf1,'o')           % tracé des valeurs expérimentales
ma=zeros(size(cf1,2),size(cf1,2)); % Création de la matrice de transformation
ma(1,2)= 0;                %FF->FO3
                             % FF ne subit aucune transformation

ma(1,3)= 0;                %FF->FO1
ma(2,1)= 0;                %FO3->FF
```

```

% Entrer des valeurs de l'ordre de celles attendues
ma(2,3)= 11e-4; %FO3->FO1
ma(3,1)= 1.3e-4; %FO1->FF
ma(3,2)= 0; %FO1->FO3
for i = 1 : size(ma), % Normalisation des diagonales
m=sum(ma(i,:));
ma(i,i)=1-m;
end
ma % sortie sur écran de la matrice
global cfl te tc cf sortie

```

```

% OPTIMISATION %

leastsq('kine',ma);
ma=ans;
% Tracé des valeurs expérimentales et théoriques
hold off
plot(te,cfl(2:size(cfl,1),:),'o')
hold on
plot(tc,cf)
drawnow
% sortie des paramètres cinétiques
disp(['FO3->FF ' num2str(ma(2,1)*1e4) ' e-4'])
disp(['FO3->FO1 ' num2str(ma(2,3)*1e4) ' e-4'])
disp(['FO1->FF ' num2str(ma(3,1)*1e4) ' e-4'])
disp(['FO1->FO3 ' num2str(ma(3,2)*1e4) ' e-4'])
disp(['RMS ' num2str(sortie)])
disp(['FO1_init ' num2str(cf(1,3))])
disp(['FF_init ' num2str(cf(1,1))])
disp(['FO3_init ' num2str(cf(1,2))])

```

```

% FONCTION A OPTIMISER %

function [sortie,contr,cf]=func(ma),
global cfl te tc cf sortie
cf=zeros(size(cfl));    % Création d'une matrice vide pour les valeurs théoriques
                        % Ajustement de le matrice pour contraintes
                        % mettre % pour empêcher une contrainte

ma(1,2)= 0;            %FF->FO3
ma(1,3)= 0;            %FF->FO1
%ma(2,1)= 0;          %FO3->FF
%ma(2,3)= 0;          %FO3->FO1
%ma(3,1)= 0;          %FO1->FF
%ma(3,2)= 0;          %FO1->FO3
for i = 1 : size(ma),  % Normalisation de la matrice
ma(i,i)=0;
m=sum(ma(i,:));
ma(i,i)=1-m;
end

% Estimation des valeurs initiales à partir des trois premiers points
% et de la matrice en cours
cf(1,:)=mean([real(cfl(2,:)/expm(tc(2)*logm(ma)));real(cfl(3,:)/expm(tc(3)*logm(ma)));
real(cfl(4,:)/expm(tc(4)*logm(ma)))]);
% Création de la matrice théorique
for i = 2 : size(cfl,1),
    cf(i,:)=real(cf(1,:)*expm(tc(i)*logm(ma)));
end

% Calcul et affichage de la somme des carrés des différences
sortie =cf([2 : size(cf,1)],:)-cfl([2 : size(cf,1)],:);
sortie=sum(sum(sortie.^2));
disp(sortie)

```



## 7. Bibliographie

---

<sup>1</sup> J.L. Pozzo. *Thèse de Doctorat*, Université de la Méditerranée, Faculté des Sciences de Marseille-Luminy, 1994.

<sup>2</sup> A.M. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros. *Technologie Photochimique*, ed. Presses Polytechniques Romandes, 1986, 76.

<sup>3</sup> A. Bax, G. Morris, *J.Magn.Res.*, 1981, **42**, 501.

<sup>4</sup> A.J. Dingley, J.P. Mackay, B.E. Chapman, M.B. Morris, P.W. Kuchel, B.D. Hambly, G.F. King. *J. Biomolecular NMR*, **6**, 1995, 321-328.

