

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

Présentée par

David VENEC

En vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lille 1

*COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DE THIENYL-
NAPHTOPYRANES SUIVI PAR RESONANCE
MAGNETIQUE NUCLEAIRE*

Directeur de thèse :

Professeur G. VERMEERSCH

Date de soutenance : le 4 juillet 2005

Devant le Jury composé de :

J. C. MICHEAU, Directeur de Recherche CNRS, Université de Toulouse III	<i>Rapporteur</i>
A. SAMAT, Professeur, Université d'Aix Marseille II	<i>Rapporteur</i>
C. ROLANDO, Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1	Président
G. BUNTINX, Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1	Examineur
G. VERMEERSCH, Professeur, Université de Lille 2	Examineur
S. DELBAERE, Maître de Conférences, Université de Lille 2	Examineur

Remerciements

Mes premiers remerciements sont destinés à Monsieur le Professeur Gaston Vermeersch, Directeur du Laboratoire de Physique (UMR CNRS 8009). Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et de m'avoir permis d'effectuer mon travail de thèse en deux ans pour me permettre de réaliser mon projet professionnel. Je le remercie également pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier M. Jean-Claude Micheau, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III et M. André Samat, Professeur à l'Université de la Méditerranée, pour avoir accepté de juger mon travail en la qualité de rapporteur. Je les remercie également pour les collaborations fructueuses entre nos laboratoires, qui ont permis le développement de ce travail.

Je remercie aussi M. Guy Buntinx, Directeur de Recherche CNRS et M. Christian Rolando, Directeur de Recherche CNRS de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, pour l'honneur qu'ils me font en siégeant dans ce jury.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Docteur Stéphanie Delbaere, Maître de Conférences à l'Université de Lille 2, spécialiste de l'étude des photochromes par RMN. Je te remercie de m'avoir encadré durant ces deux années et pour avoir accepté avec enthousiasme de juger mon travail. Même si nos relations ont parfois été difficiles, ta rigueur scientifique et la passion quotidienne que tu manifestes pour ton métier, m'ont toujours permis d'avancer et de pouvoir mener à bien ce travail. Aujourd'hui, je comprends les efforts à fournir et les qualités à développer pour prétendre être un bon chercheur.

Je tiens à remercier également le Docteur Michel Frigoli et le Professeur Corinne Moustrou de la Faculté des Sciences de Luminy à Marseille, pour la synthèse des composés thiophéniques, sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie toutes les personnes du Laboratoire de Physique, Nathalie Azaroual, Jérôme Berthet, Christophe Bochu, Vincent Ultré, Frédéric Bonhomme et Youssef Bakkour, pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie également toutes les personnes qui de près ou de loin, par leur sympathie et leur bonne humeur ont contribué à rendre mon séjour lillois plus facile. Les personnes des Laboratoires de Biomathématiques, de Chimie Thérapeutique, de l'Institut de Chimie Pharmaceutique Albert Lespagnol.

Enfin, je dédie cette thèse aux personnes qui comptent le plus pour moi, Katy, mes familles de Kersaint-Landunvez et d'Ouessant, mes amis les Tizefs. Jamais, vous n'avez douté de moi, me soutenant chaque jour, faisant de moi ce que je suis aujourd'hui, avec mes qualités et mes défauts.

Introduction générale	1
1. Généralités sur le photochromisme	2
1.1. Définition	2
1.2. Historique	2
1.3. Applications industrielles	3
1.4. Caractérisation du photochromisme	3
a) Structures des photoproduits	4
b) Longueur d'onde maximale des formes ouvertes, λ_{maxFO}	4
c) La photocoloration	4
d) La décoloration	5
e) La photodégradation	5
2. Les familles de photochromes	6
2.1. Les spiropyranes	6
2.2. Les spirooxazines	6
2.3. Les Chromènes	7
a) Nomenclature et historique	7
b) Photochromisme des chromènes	8
3. 3H-NAPHTOPYRANES SUBSTITUES PAR DES MOTIFS THIENYLES	10
4. Présentation du sujet	11
4.1. Apport de la spectroscopie RMN pour la compréhension du mécanisme photochromique des chromènes	11
4.2. Molécules étudiées	12
4.3. Stratégie utilisée	13
CHAPITRE 1 : Etudes RMN des formes fermées	14
1. Etudes RMN des chromènes symétriques	16
1.1. CHR : 3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	16
1.2. T ₁ N : 3,3-diphényl-8-(thien-2-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	16
1.3. T ₂ N : 3,3-diphényl-8-(2,2'-bithien-5-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	19
1.4. T ₀ NA : 8-éthynyl-3,3-diphényl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	19
1.5. T ₁ NA : 3,3-diphényl-8-(2-thiényléthynyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	20

1.6.	T ₂ NA : 8-(2,2'-bithien-5-ylethynyl)-3,3-diphenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	21
1.7.	MeT ₁ NA : 3,3-dimethyl-8-(2-thienylethynyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	21
1.8.	MeT ₂ NA : 8-(2,2'-bithien-5-ylethynyl)-3,3-dimethyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	22
2.	ETUDES RMN DES CHROMENES DISSYMETRIQUES	22
2.1.	T ₁ P : 3-phenyl-3-(thiophene-2-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	22
2.2.	T ₂ P : 3-(2,2'-bithiophene-5-yl)-3-phenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	26
2.3.	T ₃ P : 3-(2,2' : 5',2''-terthiophen-5-yl)-3-phenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane	26
2.4.	T ₃ POMe :3-(2,2' :5',2''-terthiophen-5-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane	27
3.	Déplacements chimiques ¹ H ET ¹³ C et constantes de couplage	28
3.1.	Déplacements chimiques des protons des formes fermées (T _{amb} , toluène-d ₈)	28
3.2.	Constantes de couplage ¹ H- ¹ H des formes fermées (T _{amb} , toluène-d ₈)	29
3.3.	Déplacements chimiques des carbones des formes fermées (T _{amb} , toluène-d ₈)	30
CHAPITRE 2 : ETUDE RMN DU PHOTOCHROMISME DES 3H-NAPHTO[2,1-B]PYRANES SUBSTITUES PAR DES GROUPEMENTS THIOPHENIQUES EN POSITION 8		32
1.	Introduction	33
2.	Identification des formes ouvertes	34
3.	ETUDE DE LA COLORATION SOUS IRRADIATION UV	42
4.	ETUDE DE LA DECOLORATION PAR LA LUMIERE VISIBLE	48
5.	ETUDE DE LA RELAXATION THERMIQUE DES PHOTOMEROCYANINES	54
5.1.	Etude RMN de la relaxation thermique dans le toluène-d ₈	54
5.2.	Traitement des données cinétiques	60
6.	Conclusion	64
CHAPITRE 3 : ETUDE DU PHOTOCHROMISME DES CHROMENES DISSYMETRIQUES SUBSTITUES EN POSITION 3 PAR DES GROUPEMENTS THIENYLES		66
1.	Introduction	67

2.	Identification des photomérocyanines	68
3.	Etude de la coloration sous irradiation UV	74
3.1.	Etude de la photocoloration sous UV à 204 et 218 K	74
3.2.	Irradiation UV prolongée de T ₃ P à 228 K	80
4.	Etude de la décoloration par la lumière visible	81
5.	Etude de la décoloration thermique des photomérocyanines	83
5.1.	Etude RMN de la relaxation thermique dans le toluène-d ₈	83
5.2.	Traitement des données cinétiques	89
6.	Conclusion	93
CHAPITRE 4 : ETUDE DU PHOTOCHROMISME D'UN DIMETHYL-[3H]-CHROMENE THIOPHENIQUE		95
1.	Introduction	96
2.	Identification des formes ouvertes après irradiation	97
2.1.	Après 10 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile-d ₃	97
2.2.	Après 30 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile-d ₃	100
3.	Etude de la coloration par la lumière UV	105
3.1.	Dans l'acétonitrile	105
	<i>a) Sans désoxygénation préalable de la solution</i>	<i>105</i>
	<i>b) Avec désoxygénation de la solution</i>	<i>107</i>
3.2.	Dans le toluène-d ₈	108
4.	Etude de la relaxation thermique	109
4.1.	Dans l'acétonitrile-d ₃	109
	<i>a) Après 10 minutes d'irradiation UV</i>	<i>110</i>
	<i>b) Après 30 minutes d'irradiation UV</i>	<i>111</i>
4.2.	Dans le toluène-d ₈	112
5.	Conclusion	112
CONCLUSION GENERALE		115
PARTIE EXPERIMENTALE		119

1. Molécules étudiées et solvants utilisés	120
2. Caractéristiques spectroscopiques uv-visible des formes fermées et ouvertes	121
3. Appareillages	122
3.1. Irradiation des échantillons	122
3.2. Enregistrement des spectres RMN	122
BIBLIOGRAPHIE	123

Introduction générale

1. Généralités sur le photochromisme

1.1. Définition

Le photochromisme^{1,2,3} est la transformation réversible induite par l'absorption d'une radiation électromagnétique, d'une espèce chimique **A** en une espèce **B** dont le spectre d'absorption est différent (**Figure 1**). La réversibilité de la réaction, unimoléculaire pour la plupart des molécules photochromiques ($B \rightarrow A$) peut être thermique (photochromisme de type T) et/ou photochimique (photochromisme de type P)^{2,4}.

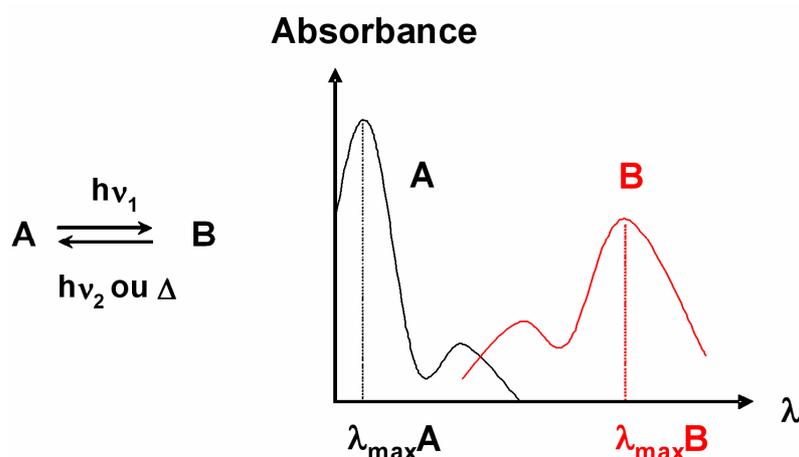


Figure 1 : Equilibre photochromique

Pour une grande majorité de composés photochromiques organiques en solution comme les spiropyranes, spirooxazines, benzo et naphthopyranes (chromènes), l'espèce de départ **A** n'est pas ou peu colorée (jaune pâle) en solution tandis que l'espèce **B** absorbe dans le visible (bleu ou rouge par exemple). Ce phénomène s'apparente à du photochromisme positif où $\lambda_{\max}(A) < \lambda_{\max}(B)$. Lorsque le photochrome **A** est exposé à une irradiation UV, il subit une rupture hétérolytique de liaison pour conduire à la formation de nouvelles espèces **B** colorées plus ou moins stables : les **photomérocyanines**.

1.2. Historique

Les premiers exemples du phénomène photochromique ont été reportés à la fin du XIX^{ème} siècle lorsque Fritzsche reporta la décoloration d'une solution de tétracène à l'air et à la lumière et sa recoloration dans le noir et à la chaleur⁵.

Le même phénomène a été observé par Ter Meer sur des sels potassiques de dinitroéthane à l'état solide. Ceux-ci, de couleur jaune à l'obscurité, devenaient rouge à la lumière⁶. Ce phénomène était alors appelé "Phototropie"⁷. Aujourd'hui le terme phototropie

s'applique aux interactions induites par la lumière dans les systèmes biologiques. L'intérêt pour le photochromisme continua de se développer après guerre avec l'essor de la synthèse et des études sur les mécanismes. En 1950, Hirshberg suggéra son nom au phénomène observé : le photochromisme⁸.

Depuis les années 60, le développement des techniques physiques (Infra-rouge, RMN, UV, laser, spectroscopie éclair et temps résolu) et de la synthèse organique a ouvert de nouvelles voies pour l'étude du photochromisme, en permettant de mieux comprendre la nature des espèces impliquées dans le processus photochromique. Ces avancées technologiques ont contribué au développement des qualités des photochromes pour les applications commerciales et industrielles. Les qualités demandées sont de trois types, les photochromes doivent développer une coloration intense rapidement et de manière réversible, avec un bon rendement et ceci en se dégradant le moins possible.

1.3. Applications industrielles

Les applications industrielles des photochromes dépendent directement du changement d'absorption occasionné par le changement de structure moléculaire et électronique entre les deux espèces **A** et **B** :

- Matériaux à transmission optique variable (lentille ophtalmique, filtre pour caméras)⁹
- Stockage et affichage d'informations optiques (informatique)¹⁰
- Traceurs biologiques^{11,12}

D'autres applications sont basées sur les changements de propriétés physiques ou chimiques induits lors de la réaction photochromique :

- Systèmes optoélectroniques dont les propriétés semi-conductrices sont modulées par les entités photochromiques
- Polymères greffés semi-conducteurs^{13,14}

1.4. Caractérisation du photochromisme

Chaque photochrome possède des propriétés qui lui sont propres car la réaction photochimique est intimement liée à la structure moléculaire et électronique du composé. Ces propriétés sont essentielles pour définir les applications industrielles et commerciales.

Le photochromisme fait intervenir deux réactions : la photocoloration et la décoloration. Une troisième réaction, la photodégradation, est en concurrence avec le photochromisme en conduisant à des réactions secondaires qui vont affecter la structure du

composé. Ces modifications structurales causent la perte des propriétés photochromiques. Cette réaction est un frein majeur aux applications industrielles.

a) Structures des photoproduits

Le comportement photochromique d'un composé est du aux espèces en équilibre lors de l'irradiation UV. Pour comprendre et améliorer les propriétés photochromiques, il est important de connaître la structure des photoproduits impliqués dans le processus photochromique. La spectroscopie RMN est un outil puissant pour l'identification de la structure d'un composé organique.

b) Longueur d'onde maximale des formes ouvertes, $\lambda_{\max FO}$

C'est la couleur développée par le photochrome sous irradiation UV. Pour des applications industrielles dans les matériaux à transmission optique variable, les couleurs recherchées sont des teintes neutres adaptées à l'œil humain (brun, gris). En agissant sur les structures des formes de départ, sur les différentes substitutions, il est possible de modifier la réponse photochromique, afin d'obtenir des photomérocyanines capables d'absorber dans une large gamme du visible⁹.

c) La photocoloration

La photocoloration, caractérisée par le terme « colorabilité », est l'aptitude d'un photochrome à développer une coloration sous irradiation UV. On distingue la colorabilité en photolyse éclair : A_0 , c'est l'absorbance mesurée juste après l'éclair à $\lambda_{\max FO}$. Elle est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire de la forme ouverte et au rendement quantique de la réaction photochimique de coloration¹⁵.

L'irradiation produite par cette technique est intense et de courte durée puisque l'échantillon photochromique est soumis à un éclair de 60 J pendant 50 μ s par exemple pour l'étude par spectroscopie d'absorption UV-visible. La photolyse éclair avantage l'observation de photoisomères de courte durée de vie de l'ordre de 10^{-3} s.

Une autre technique utilisée pour les études spectrocinétiques est l'irradiation continue où l'on mesure l'absorbance A_∞ obtenue à $\lambda_{\max FO}$ à l'équilibre photostationnaire¹⁶. L'irradiation continue de la solution photochromique est maintenue jusqu'à atteindre un équilibre thermique et photochimique (équilibre photostationnaire) entre les molécules qui se colorent sous l'action de la lumière UV et les molécules qui se décolorent sous l'action de la température. Une fois l'équilibre photostationnaire atteint, l'irradiation est stoppée, et l'on mesure le retour à la forme fermée incolore de départ¹⁷.

Les conditions expérimentales de l'irradiation continue sont proches de celles rencontrées dans la nature par le rayonnement solaire, conditions importantes pour des applications industrielles dans l'élaboration de matériaux à transmission optique variable (verres de lunettes). C'est une irradiation longue dont la puissance du flux lumineux, jusqu'à 1000 W.m^{-2} , est peu énergétique¹⁸. Elle permet l'observation de réactions plus lentes (10^{-1} à 10^{+6} s) que celles rencontrées pour des systèmes photochromiques observés par photolyse éclair. Cette technique accumule préférentiellement les photoisomères de durée de vie longue (> 10 s).

d) La décoloration

Cette réaction intervient dans la majorité des cas par voie thermique. La réaction thermique de décoloration est alors caractérisée par la constante cinétique de décoloration k_{Δ} (s^{-1}), qui traduit la stabilité thermique des photomérocyanines. La décoloration peut cependant se produire par voie photochimique, le retour à la forme fermée de départ incolore se fait alors en irradiant la ou les formes ouvertes à leur longueur d'onde d'absorption maximale λ_{maxFO} .

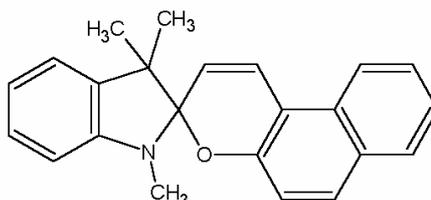
e) La photodégradation

Cette réaction secondaire, aussi appelée fatigue, peut intervenir lorsque le photochrome est exposé de manière prolongée aux radiations UV, il y a alors baisse de la coloration liée à la décomposition du photochrome. La photodégradation est traduite par le temps de résistance à la fatigue $t_{A0/2}$, c'est le temps d'irradiation nécessaire pour réduire l'absorbance initiale de moitié.

Les produits de dégradation sont essentiellement des produits d'oxydation¹⁹, dont la présence est révélée par une couleur jaune résiduelle. La perte des propriétés photochromiques par ce processus est un inconvénient majeur pour les applications industrielles, surtout dans le domaine des matériaux à transmission variable. Les améliorations successives apportées aux familles de photochromes ont permis de limiter cette réaction.

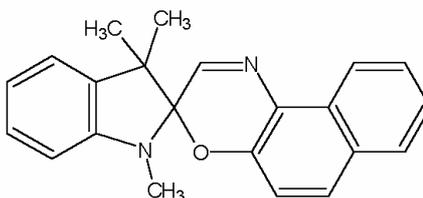
2. Les familles de photochromes

2.1. Les spiropyranes



La famille des spiropyranes²⁰ a fait l'objet de très nombreuses études et applications du fait de leur facilité à se colorer, avec des vitesses de décoloration thermique rapides et un contraste de couleur approprié à l'œil humain. Cependant, les spiropyranes ont montré leurs limites pour des applications où un grand nombre de cycles de coloration/décoloration était demandé (informatique) ou lorsque le composé subissait une exposition prolongée à la lumière du soleil (lunettes de soleil). En effet, ils présentent l'inconvénient d'être facilement photodégradables²¹. Une amélioration fut apportée avec la synthèse des spirooxazines.

2.2. Les spirooxazines



Le photochromisme des spirooxazines fut reporté la première fois par Fox en 1961²². Ces composés ne diffèrent des spiropyranes que par le remplacement du pont éthéno par un pont imino. Dans les années 70, Ono et Osada ainsi que Arnold et Vollmer rendent compte de l'ouverture de spiroindolinonaphtooxazines dérivées du 1-nitroso-2-naphtol^{23,24}. Cette famille connut un essor rapide dans les années 80 avec l'accélération des recherches et des brevets émis^{25,26}. Chu²⁷ montre que les propriétés photochromiques des spirooxazines sont très proches de celles des spiropyranes. Cependant, contrairement aux spiropyranes qui sont fortement dégradables, elles possèdent une meilleure résistance aux cycles coloration/décoloration. Cette résistance à la photodégradation est due à la stabilité chimique de la partie oxazine de la molécule que ce soit dans la forme fermée de départ ou dans la forme ouverte. Dès lors, les multiples applications, notamment dans les systèmes optiques à transmission variable, n'ont cessé de contribuer au succès des spirooxazines²².

2.3. Les Chromènes

a) Nomenclature et historique

Les benzo et naphtopyranes ont les structures générales suivantes (**Schéma 1**).

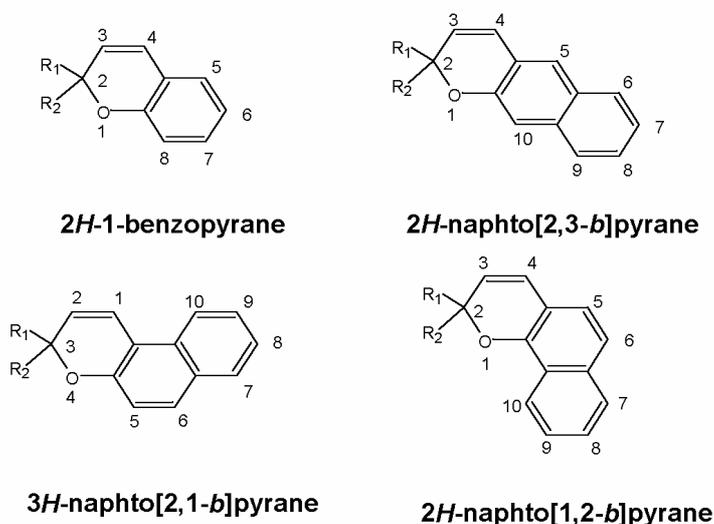


Schéma 1 : Structures générales des benzo et naphtopyranes

Bien que leur structure s'apparente à celle des spiropyranes, les chromènes forment une classe de composés photochromiques tout à fait différente. En effet les substituants R_1 et R_2 ne sont pas combinés pour former un groupe hétérocyclique spirannique. Le nom usuel de **chromène** pour désigner les 2H-1-benzopyranes est apparu en 1904, le terme de chromène s'est ensuite étendu aux naphtopyranes, encore appelés benzochromènes. Pourtant jusque dans les années 90, le photochromisme des benzo et naphtopyranes a été peu étudié en partie à cause du manque d'informations exposées dans la littérature.

Becker et Michl²⁸ mettent en évidence pour la première fois le photochromisme des chromènes en 1966, en étudiant 25 composés synthétiques et naturels. Cependant, ils décrivent un comportement photochromique uniquement à basse température dans une matrice rigide à 77 K^{29,30,31,32,33}. C'est pourquoi les recherches se dirigèrent vers les analogues spiropyranes et spirooxazines qui montraient un comportement photochromique à température ambiante.

Néanmoins, une description générale du comportement photochromique de ces composés a été établie suivant les différentes substitutions sur le cycle pyrane²⁸. En effet, la substitution par un benzène en position 5, 6 et 7, 8 augmente la stabilité des formes colorées alors que la substitution réalisée en position 6, 7 la diminue. L'enjeu des synthèses fut alors d'obtenir des chromènes ayant un comportement photochromique à température ambiante. Ainsi les recherches se sont orientées vers les 3H-naphto[2,1-*b*]pyranes, ou 3H-naphtopyranes. La substitution sur le carbone sp^3 par des groupements aromatiques ou

conjugués^{34,35,36,37} conduit à une stabilité accrue des photomérocyanines des chromènes à température ambiante³⁸ et à une résistance à la fatigue³⁹ du même ordre que celle des spirooxazines⁴⁰.

b) Photochromisme des chromènes

Par analogie avec les spiropyranes et les spirooxazines, sous irradiation UV, les *3H*-naphtopyranes subissent une rupture hétérolytique de la liaison C_{sp3}-O. Le passage par une espèce cisoïde, qui se réarrange par isomérisation cis-trans conduit à la formation de photomérocyanines de type quinoïdale de couleur jaune ou orange^{9,41,42}. Kolc et Becker ont montré la réduction à basse température de la forme ouverte cisoïde d'un benzopyrane par l'hydrure de lithium⁴³. Le phénol résultant a été identifié par spectroscopie RMN et Infra-Rouge.

Les techniques spectroscopiques résolues à la nano et à la femtoseconde⁴⁴ ont permis de décomposer le mécanisme d'ouverture des chromènes (**Schéma 2**). En effet, la rupture de la liaison C-O intervient en moins d'une picoseconde (de 300 à moins de 200 femtosecondes selon la structure du chromène) et conduit à la formation d'une espèce zwitterionique de courte durée de vie dont la structure découle directement de la forme fermée. Cette espèce transitoire a une durée de vie de 0.4 à 1.1 ps. Néanmoins dans le cas du *3H*-naphtopyrane, elle n'a pas été détectée. Ce zwitterion évolue par la suite vers une structure de type cisoïde-cis o-quinoidale. En raison de la gêne stérique occasionnée par le groupement carbonyle et les substituants portés par le carbone 2, cette molécule est non plane et évolue par rotation de la liaison C₍₃₎-C₍₄₎ vers une structure de type transoïde-cis. Le processus de formation des photomérocyanines se termine en 10 picosecondes.

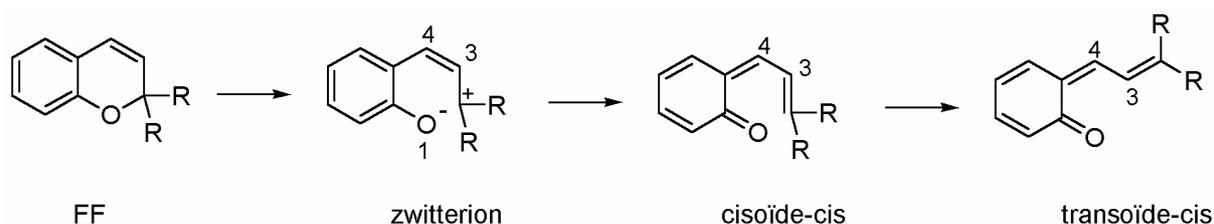


Schéma 2: Mécanisme de formation des photomérocyanines des chromènes

Les teintes obtenues pour ces composés sont complémentaires à celles obtenues avec les spirooxazines. Les formes colorées issues des chromènes absorbent dans la gamme 400-500 nm, alors que celles des spirooxazines absorbent entre 560 et 650 nm. Cette propriété des chromènes est importante pour des applications dans le domaine des matériaux à transmission optique variable où des matériaux capables d'absorber sur toute la gamme du visible sont demandés, afin d'obtenir une teinte neutre acceptable par l'œil humain.

Lorsque les deux substituants portés par le carbone spiro sur le cycle pyranique sont différents, il existe huit stéréoisomères pour la photomérocyanine, quatre cisoïdes et quatre transoïdes. D'un point de vue énergétique seuls les isomères transoïdes sont envisageables : **(TTC)** Trans-Transoïde-Cis, **(CTC)** Cis-Transoïde-Cis, **(TTT)** Trans-Transoïde-Trans, **(CTT)** Cis-Transoïde-Trans. Les études RMN menées par Delbaere *et al.* ont montré l'existence de ces 4 isomères pour la photomérocyanine du 3-(2-fluorophenyl)-3-phenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane (**Schéma 3**)⁴⁵. Dans le cas d'une substitution identique sur le carbone sp³, le nombre d'isomères est réduit à deux : **(TC)** Transoïde-Cis et **(TT)** Transoïde-Trans^{46,47}.

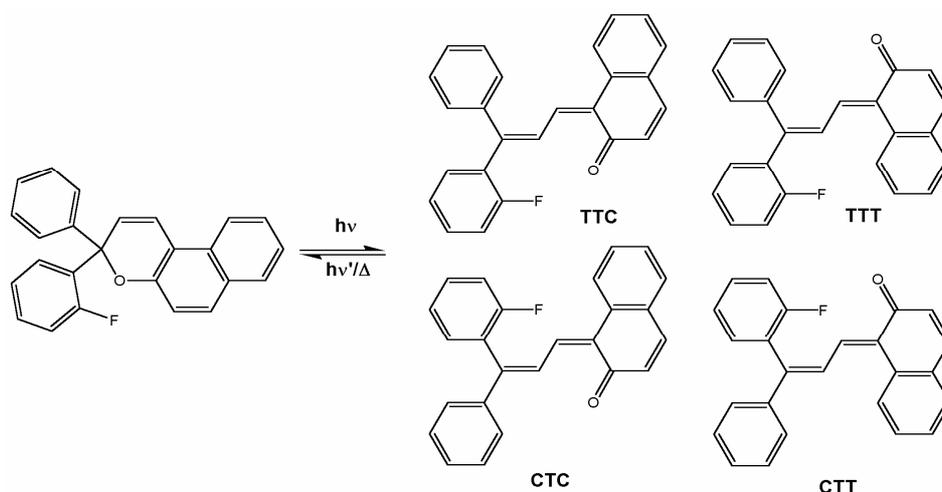


Schéma 3.

Les modifications structurales entre la forme fermée et les photomérocyanines permettent une première valorisation, basée sur le changement réversible de couleur, dans le domaine des matériaux à transmission optique variable. Ces modifications structurales sont accompagnées de changements de propriétés physiques, suivant l'état d'isomérisation, qui permettent une seconde valorisation dans le domaine de l'optoélectronique. En vue de telles applications, les efforts de recherche ont porté sur des photochromes liés à un matériau conducteur dont un exemple est illustré par la famille des [3*H*]-naphtopyranes liés à une chaîne thiophénique.

3. 3H-naphtopyranes substitués par des motifs thiényles

L'élaboration de matériaux dont les propriétés conductrices seraient modulées par un changement d'environnement physique ou chimique est un enjeu important pour des applications industrielles (informatique, matériaux optoélectroniques), motivant les recherches sur l'étude de photochromes reliés à une chaîne conductrice. En effet, l'introduction d'unités photochromiques dans une chaîne conjuguée polymérique pourrait permettre à terme d'obtenir une réponse binaire (interrupteur photosensible ou photoswitch) au passage du courant sous un stimulus physique : la lumière.

Yassar *et al.*⁴⁸ ont montré la validité du concept en étudiant la conductivité d'outils métal / photochrome / métal dans lesquels les photochromes sont des 3,3-diphénylnaphto[2,1-b]pyranes substitués ou non par des unités thiophéniques. Les mesures sont réalisées dans le noir puis sous irradiation UV. Les résultats montrent une forte augmentation de la conductivité électrique sous irradiation d'un chromène substitué en position 3 par un groupement thiényle et par un groupement dithiényle. Ces résultats montrent le rôle important du carbone spiro dans l'extension de la conjugaison électronique lorsque le photochrome est irradié.

Des polymères thiophéniques portant un groupe photochromique ont été obtenus par électropolymérisation d'une spironaphtooxazine fonctionnalisée par un motif terthiényle⁴⁹.

Garnier *et al.*^{50,51} ont montré que les oligomères possédant de quatre à six unités thiophène possèdent des propriétés électroniques comparables à celles des polymères correspondants^{52,53}. Dès lors, les synthèses de spiropyranes, spirooxazines et chromènes portant des motifs thiophène sont décrites^{54,55}. Ces composés peuvent être des précurseurs éventuels pour l'élaboration de matériaux aux propriétés photomodulables, mais ils ont aussi trouvé une valorisation dans les matériaux à transmission optique variable. En effet, une des études⁵⁴ montre par ailleurs, que l'introduction de motifs thiophéniques ne change pas de manière sensible les propriétés spectrocinétiques (λ_{\max} , k_{Δ} , A_0) du photochrome.

Dans le cadre d'applications industrielles comme conducteur ou semi-conducteur organique, il est essentiel d'appréhender les propriétés photochromiques de chromènes portant des motifs thiophènes afin d'obtenir des matériaux photoactivables. Or, ces propriétés sont intimement liées à la structure moléculaire du photochrome. Aussi pour comprendre le comportement photochromique, une série de 3H-naphtopyranes diversement substitués par des oligothiophènes, en nature, position et nombre d'unités thiophéniques a été synthétisée et étudiée^{56,57}.

4. Présentation du sujet

4.1. Apport de la spectroscopie RMN pour la compréhension du mécanisme photochromique des chromènes

L'élaboration de composés photochromiques aux propriétés spécifiquement recherchées passe par la connaissance du comportement photochromique de ces composés sous excitation lumineuse. Les techniques spectroscopiques telles que l'absorption UV-visible ou les techniques pulsées d'absorption transitoire permettent d'obtenir les valeurs des paramètres d'absorption ($\lambda_{\max FF}$, $\lambda_{\max FO}$, A_0 , A_∞ , Φ_{col}) et des paramètres cinétiques (k_Δ). Néanmoins, ces techniques présentent l'inconvénient de donner peu de renseignements sur la nature et le nombre d'espèces présentes après irradiation, en raison des recouvrements de bandes.

La spectroscopie RMN permet d'identifier les structures formées après irradiation UV. Les travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Lille, dirigé par le Professeur G. Vermeersch, ont montré la puissance de la spectroscopie RMN pour la détermination des mécanismes photochromiques. En effet, il est possible de détecter, de quantifier, d'identifier et de suivre le comportement de chaque espèce formée après irradiation.

Récemment, les études par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F ont permis l'identification d'un intermédiaire allenyl-naphtol (**A**) dans le processus photochromique de 3*H*-naphtopyranes fluorés^{58,59} et non fluorés⁶⁰ (**Schéma 4**).

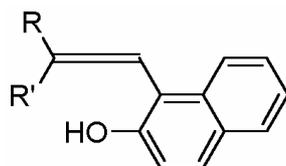


Schéma 4: Intermédiaire allenyl-naphtol

Pour chaque réaction (irradiation UV, irradiation visible et relaxation thermique), l'évolution des concentrations en fonction du temps peut être suivie par RMN pour chaque forme détectée. L'analyse des courbes obtenues permet d'établir le mécanisme global, d'interpréter la réactivité de chaque photoisomère, de déterminer les valeurs des paramètres d'activation pour chacun d'eux et les rapports de rendements quantiques pour les réactions photochimiques⁶¹.

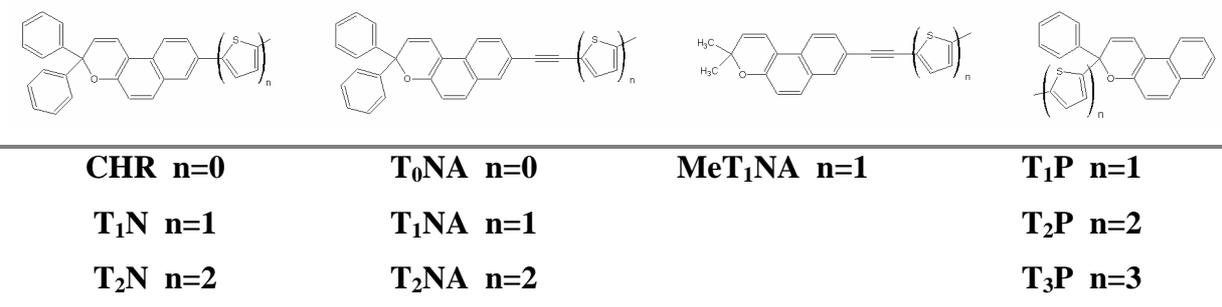
Ainsi, il a été montré par RMN que :

- la photocoloration sous lumière UV à basse température des chromènes symétriques conduit à la formation de trois photoisomères, **TC**, **TT** et **A**.
- La photodécoloration par la lumière visible, connue jusqu'alors pour redonner la forme fermée initiale, conduit à la photoénolisation de **TC** en **A** selon un réarrangement sigmatropique [1,5].
- Lors de la relaxation thermique, **TC** redonne directement la forme fermée et joue le rôle d'intermédiaire entre l'allène-naphtol et la forme fermée. La décoloration thermique de l'isomère **TT** est plus ou moins lente vers l'isomère **TC**.

Quelque soit le système étudié, spirooxazine^{62,63}, chromène^{45,46,58-61}, ou association de deux photochromes (bispirooxazine⁶⁴, binaphtopyrane^{65,66}, spirooxazine-naphtopyrane^{67,68}), toutes les structures détectées ont été identifiées et les mécanismes réactionnels ont pu être proposés grâce aux études cinétiques par spectroscopie RMN.

4.2. Molécules étudiées

Dans la continuité de ce travail et dans le cadre de la collaboration avec le Groupe de Chimie et Matériaux Organiques, Modélisation (**GCOM2**, Université de Méditerranée, Faculté des Sciences de Marseille-Luminy) dirigé par le Professeur Samat, nous nous sommes intéressés aux 3*H*-naphto[2,1-b]pyranes portant un motif thiénylyle (**T₁**), dithiénylyle (**T₂**) et terthiénylyle (**T₃**) en position 3 (partie pyranique : **T_nP**), ainsi qu'aux chromènes liés en position 8 à 1 et 2 thiophènes via ou non une liaison acétylénique (**T_nNA** et **T_nN**). Un autre composé où des méthyles remplacent les phényles a également été étudié (**MeT₁NA**).



Le premier chapitre présente les études RMN des formes fermées des chromènes ci-dessus. Les deuxième, troisième et quatrième chapitres sont consacrés à l'étude structurale et cinétique du comportement photochromique de ces molécules.

4.3. Stratégie utilisée

Les techniques spectrocinétiques couramment utilisées pour l'étude du photochromisme : spectroscopie UV-visible, d'absorption transitoire résolus à la femto/picoseconde sont des techniques que l'on peut qualifier de très sensibles et rapides par comparaison à la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire. En effet, les concentrations (10^{-3} - 10^{-2} M) et les échelles de temps (de l'ordre de la minute) utilisées en RMN sont incompatibles avec l'étude à température ambiante des phénomènes photochromiques intervenant chez les chromènes. Néanmoins, la RMN présente l'avantage considérable de donner « l'empreinte digitale » de chaque espèce présente en solution après irradiation. En travaillant à basse température, pour ralentir les phénomènes de relaxation thermique, il est possible d'utiliser la RMN pour l'étude du photochromisme.

Ainsi, pour chaque système étudié, la stratégie suivante a été appliquée :

- Caractérisation complète par RMN ^1H et ^{13}C de la forme fermée.
- Suivi des cinétiques de photocoloration, photodécoloration et relaxation thermique.
- Connaissant le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir une conversion importante en photoproduits et leur stabilité thermique, optimisation des expériences RMN en 1 et 2D pour caractériser ces photoproduits.
- Analyse des données cinétiques pour proposer des mécanismes pour chaque processus : photocoloration, photodécoloration et relaxation thermique.

Chapitre 1 : Etudes RMN des formes fermées

L'étude des formes fermées des chromènes symétriques substitués par 1 et 2 thiényles en position 8 directement (T_nN , $n = 1, 2$) ou par l'intermédiaire d'une liaison acétylénique (T_nNA , $n = 0, 1, 2$ et MeT_nNA , $n = 1, 2$) et des chromènes dissymétriques substitués par 1, 2 et 3 thiényles en position 3 (T_nP , $n = 1, 2, 3$) (**Schéma 1**) a été réalisée par RMN 1 D et 2 D (corrélation scalaire 1H - 1H , COSY ; corrélation dipolaire 1H - 1H , ROESY ; corrélation directe 1H - ^{13}C , HSQC ; corrélation longue distance 1H - ^{13}C , HMBC). Les déplacements chimiques des protons et carbones ont été comparés à ceux du chromène de référence non-substitué : le 3,3-diphényl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane (**CHR**). Dans ce chapitre une présentation rapide des spectres en 1D 1H sera faite pour chaque molécule étudiée sauf pour les chromènes « modèles » (symétrique : T_1N et dissymétrique : T_1P) pour lesquels l'ensemble des expériences en 1 et 2 D sera présenté. L'ensemble des attributions RMN 1H et ^{13}C (déplacements chimiques et constantes de couplage) est reporté aux pages 28-30.

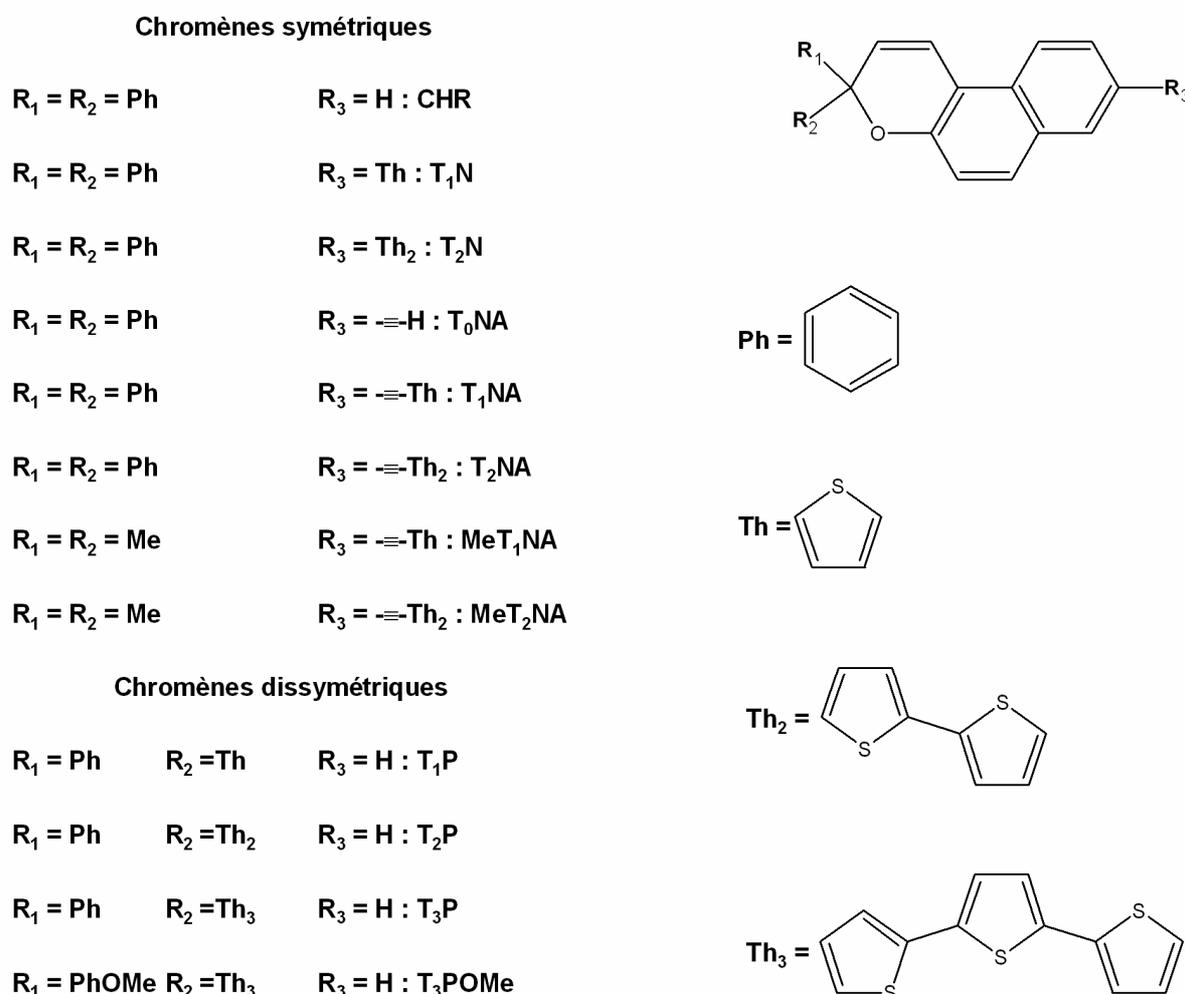


Schéma 1 : Structures des chromènes symétriques et dissymétriques

1. Etudes RMN des chromènes symétriques

1.1. CHR : 3,3-diphenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

La **figure 1** illustre le spectre ^1H de **CHR**. L'attribution des signaux a été réalisée par comparaison avec les résultats obtenus pour la même molécule dans l'acétonitrile deutérié⁴⁶ et pour son homologue fluoré dans le toluène⁶⁵.

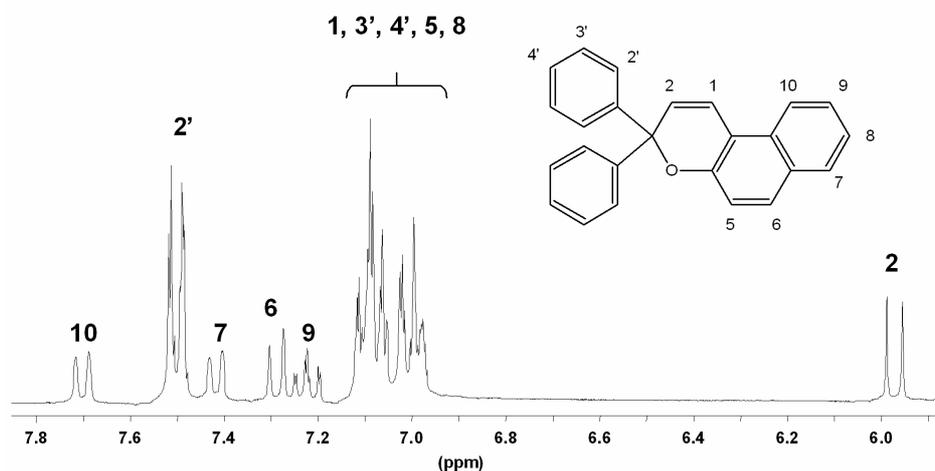


Figure 1 : Spectre RMN ^1H de CHR dans le toluène- d_8 à température ambiante

Les déplacements chimiques des protons et carbones de **CHR** ainsi que les constantes de couplages, obtenus par les différentes expériences ^1H et ^{13}C en 1 et 2D, sont rassemblés aux pages 28-30.

1.2. T_1N : 3,3-diphenyl-8-(thien-2-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre ^1H de T_1N (**Figure 2**), la mesure des constantes de couplage permet d'attribuer les signaux à 6.83 et 6.89 ppm aux protons $\text{H}_{3\text{t}}$ et $\text{H}_{4\text{t}}$. En effet, sur le doublet de doublet (DD) à 6.83 ppm, on mesure des constantes de 4.89 Hz et 3.39 Hz, caractéristiques de deux ^3J dans le cycle thiophénique et sur le doublet de doublet (Dd) à 6.89 ppm, on mesure des constantes de 4.89 Hz et 1.13 Hz, caractéristiques de ^3J et ^4J .

La famille des protons H_7 , H_9 et H_{10} est facilement identifiée entre 7.55 et 7.80 ppm, où l'on distingue un grand doublet (D), un doublet de doublet (Dd) et un petit doublet (d) avec des constantes de couplage de 9.04 Hz et 1.88 Hz, caractéristiques de couplages spin-spin en ortho et méta.

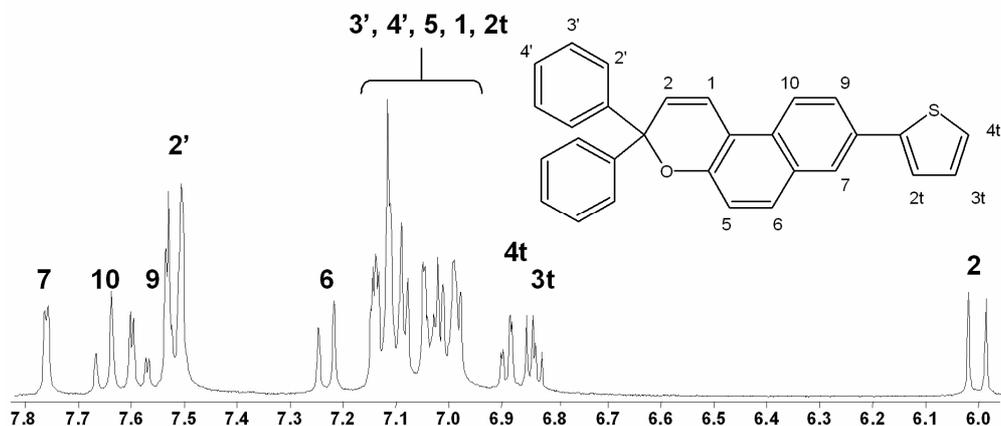


Figure 2 : Spectre ^1H de T_1N (T_{amb} , toluène- d_8)

Le spectre COSY (**Figure 3**) permet d'attribuer le signal situé à 7.13 ppm au proton H_{2t} couplé scalairement à H_{3t} . A partir du proton $\text{H}_{2'}$, on corrèle la famille $\text{H}_{2'}$, $\text{H}_{3'}$ et $\text{H}_{4'}$ à 7.51, 7.11 et 6.99 ppm respectivement. Enfin, on mesure une corrélation scalaire entre les deux doublets à 7.05 et 7.23 ppm (H_5 et H_6).

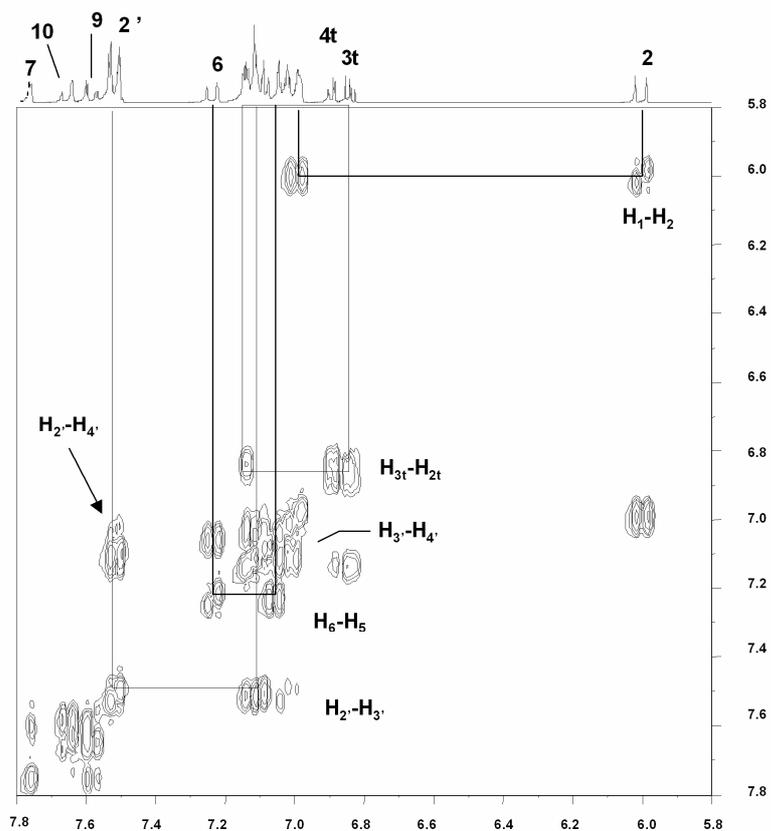


Figure 3 : COSY de T_1N (T_{amb} , toluène- d_8)

Sur la carte ROESY (**Figure 4**), on observe une interaction dipolaire entre H_7 à 7.75 ppm et le signal à 7.23 ppm, soit H_6 . De même, H_2 (5.99 ppm) et $H_{2'}$ (7.51 ppm), H_1 (6.99 ppm) et H_{10} (7.65 ppm) sont proches dans l'espace.

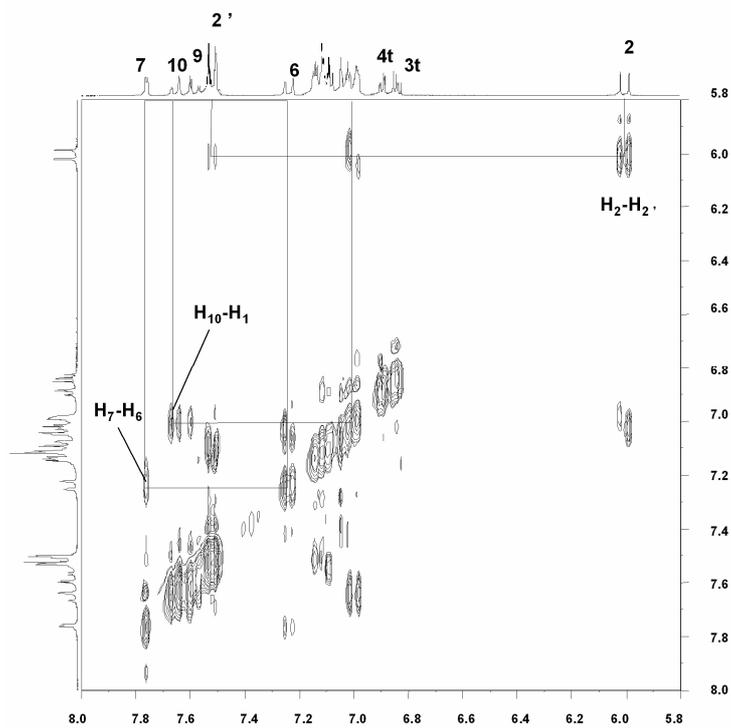
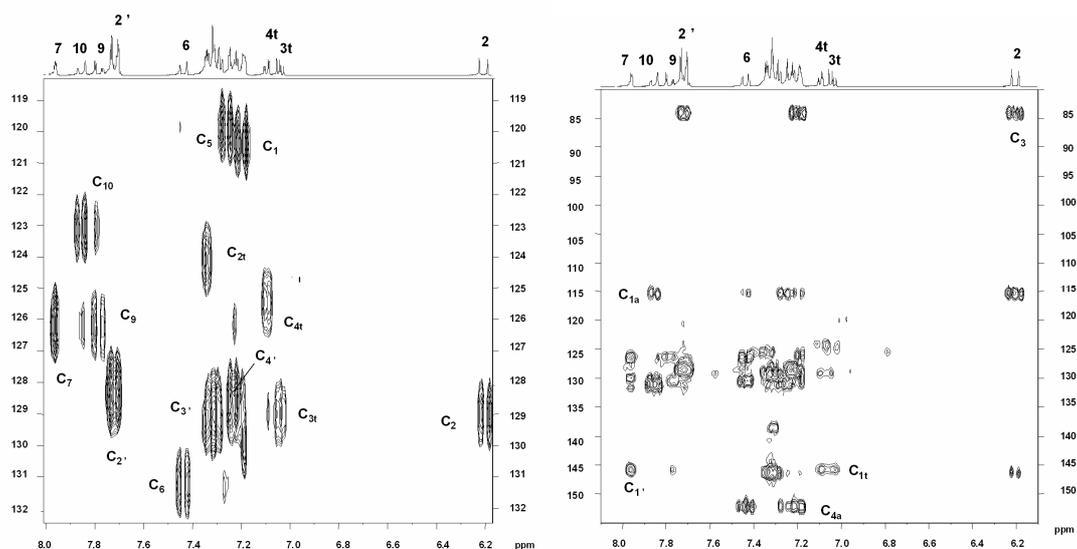


Figure 4 : ROESY de T_1N (T_{amb} , toluène- d_8)

L'attribution des carbones est obtenue grâce aux expériences HSQC et HMBC (**Figures 5 et 6**).



Figures 5 et 6 : HSQC et HMBC de T_1N (T_{amb} , toluène- d_8)

1.3. T₂N : 3,3-diphenyl-8-(2,2'-bithien-5-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur la **figure 7** est représenté le spectre ¹H de T₂N. Comme précédemment, les protons H_{7t}, H_{8t}, H₇, H₉ et H₁₀ sont facilement identifiés grâce à la multiplicité des signaux et à la mesure des constantes de couplage. L'attribution des autres protons ainsi que des carbones a été obtenue grâce aux cartes COSY et ROESY et aux expériences hétéronucléaires.

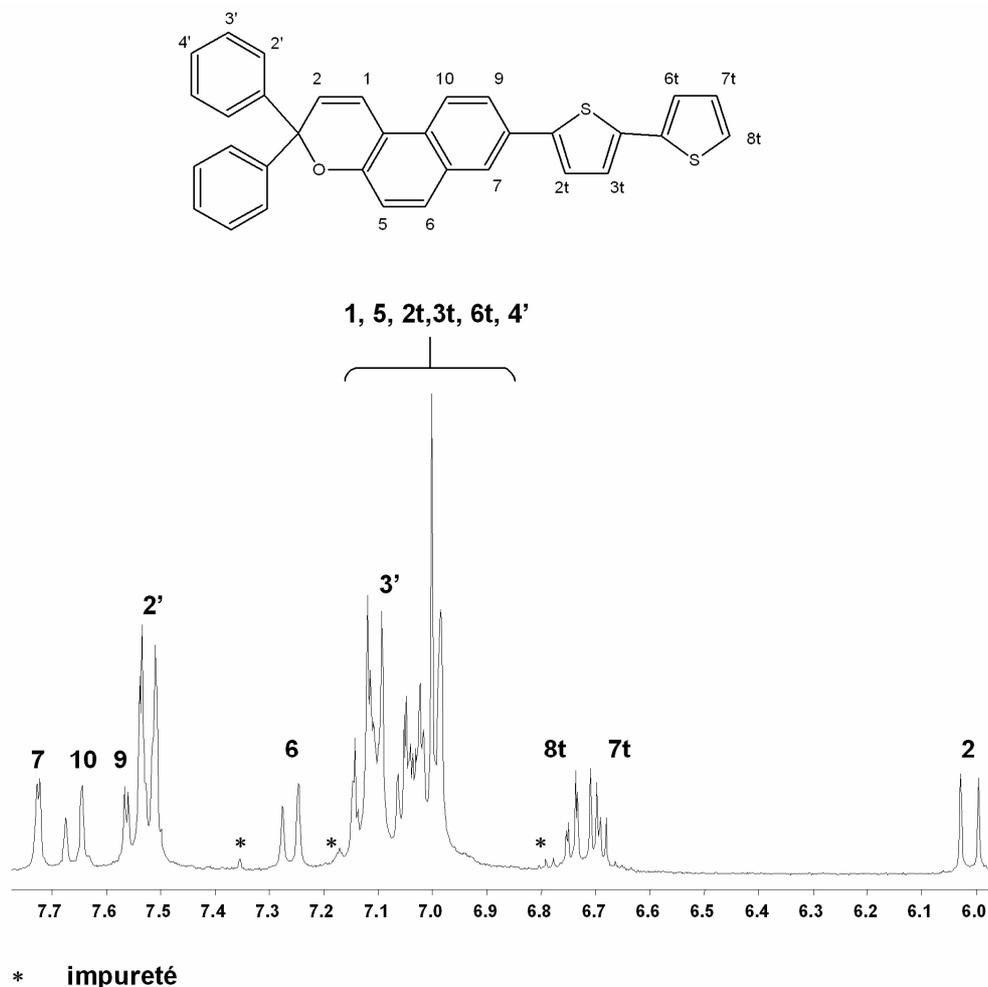


Figure 7 : Spectre RMN ¹H de T₂N (T_{amb}, toluène-d₈)

1.4. T₀NA : 8-ethynyl-3,3-diphenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre ¹H de T₀NA (**Figure 8**), on attribue les protons H₇ (7.66 ppm), H₉ (7.41 ppm), H_{2'} (7.47 ppm), H₁ (6.85 ppm) et H₂ (5.95 ppm) par comparaison avec le spectre du chromène de référence (**CHR**). Le signal singulet à 2.77 ppm correspond au proton acétylénique H₁₂.

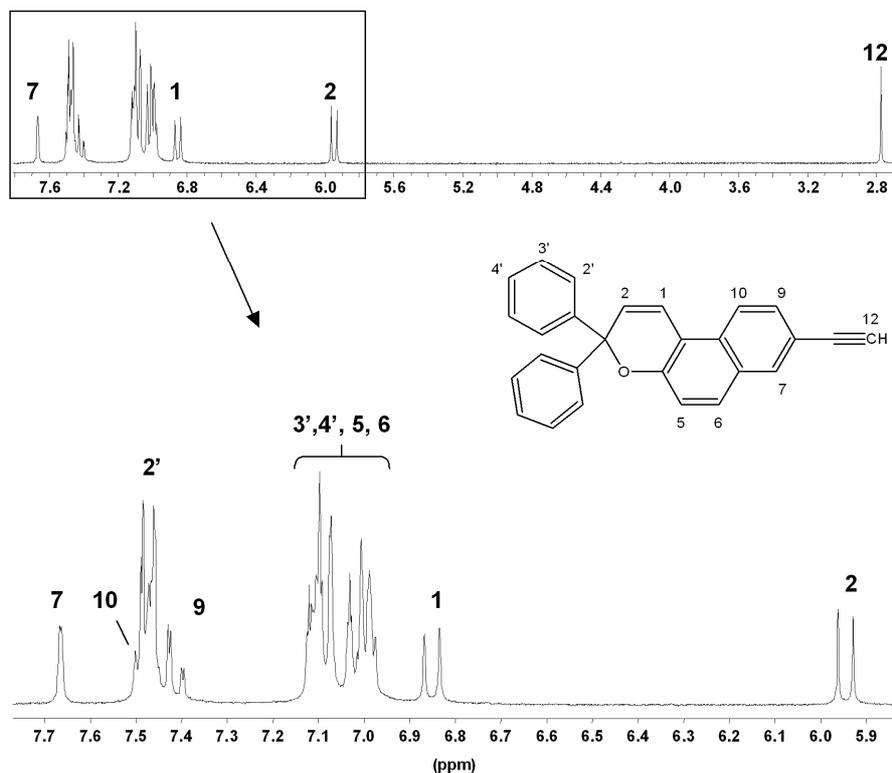


Figure 8 : Spectre RMN ^1H de T_0NA (T_{amb} , toluène- d_8)

1.5. T_1NA : 3,3-diphenyl-8-(2-thienylethynyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre RMN ^1H de T_1NA (Figure 9) enregistré à température ambiante dans le toluène- d_8 , par comparaison avec le spectre du chromène T_1N directement substitué, on identifie, en dehors des massifs, les protons H_2 (5.95 ppm), $\text{H}_{3\text{t}}$ (6.59 ppm), $\text{H}_{4\text{t}}$ (6.70 ppm), H_1 (6.86 ppm), $\text{H}_{2'}$ (7.47 ppm), H_{10} (7.52 ppm) et H_7 (7.65 ppm).

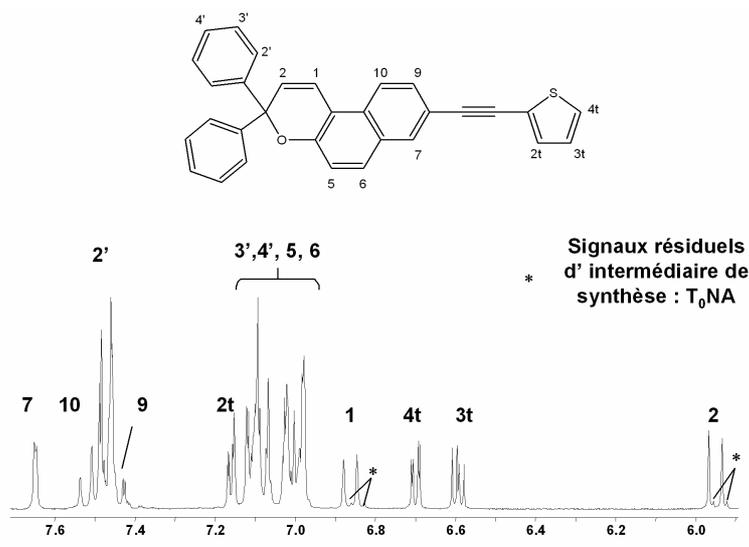


Figure 9 : Spectre RMN ^1H de T_1NA (T_{amb} , toluène- d_8)

1.6. T₂NA : 8-(2,2'-bithien-5-ylethynyl)-3,3-diphenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre ¹H de T₂NA enregistré à température ambiante dans le toluène-d₈ (Figure 10), on identifie en dehors des massifs, les protons H₂ (5.97 ppm), H_{7t} (6.60 ppm), H_{8t} (6.68 ppm), H₁ (6.88 ppm), H_{2'} (7.48 ppm), H₁₀ (7.55 ppm) et H₇ (7.67 ppm).

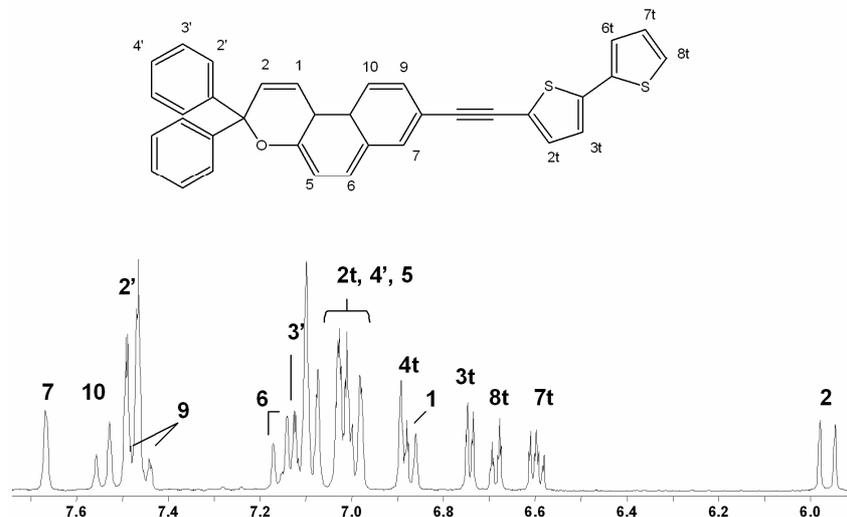


Figure 10 : Spectre RMN ¹H de T₂NA (T_{amb}, toluène-d₈)

1.7. MeT₁NA : 3,3-diméthyl-8-(2-thienylethynyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Le spectre ¹H de MeT₁NA a été enregistré dans l'acétonitrile deutérié à température ambiante. On identifie les protons H₂ (5.85 ppm), H_{2t} (7.35 ppm), H_{4t} (7.46 ppm), H₉ (7.56 ppm), H₆ (7.71 ppm), H₇ (7.97 ppm), H₁₀ (8.00 ppm) et les protons (6H) des méthyles à 1.46 ppm.

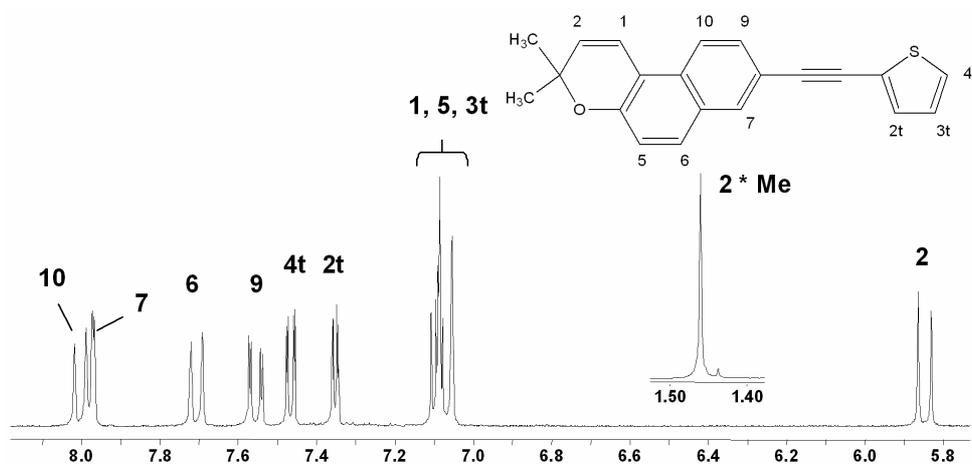


Figure 11 : Spectre RMN ¹H de MeT₁NA (T_{amb}, acétonitrile-d₃)

1.8. MeT₂NA : 8-(2,2'-bithien-5-ylethynyl)-3,3-dimethyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre de MeT₂NA, enregistré à température ambiante dans l'acétone-d₆, on identifie les protons H₂ (5.88 ppm), H_{2t} (7.32 ppm), H_{3t} (7.26 ppm), H_{6t} (7.36 ppm), H_{8t} (7.49 ppm), H₉ (7.57 ppm), H₆ (7.78 ppm), H₇ (8.03 ppm), H₁₀ (8.09 ppm) et les protons des méthyles (6H) à 1.47 ppm.

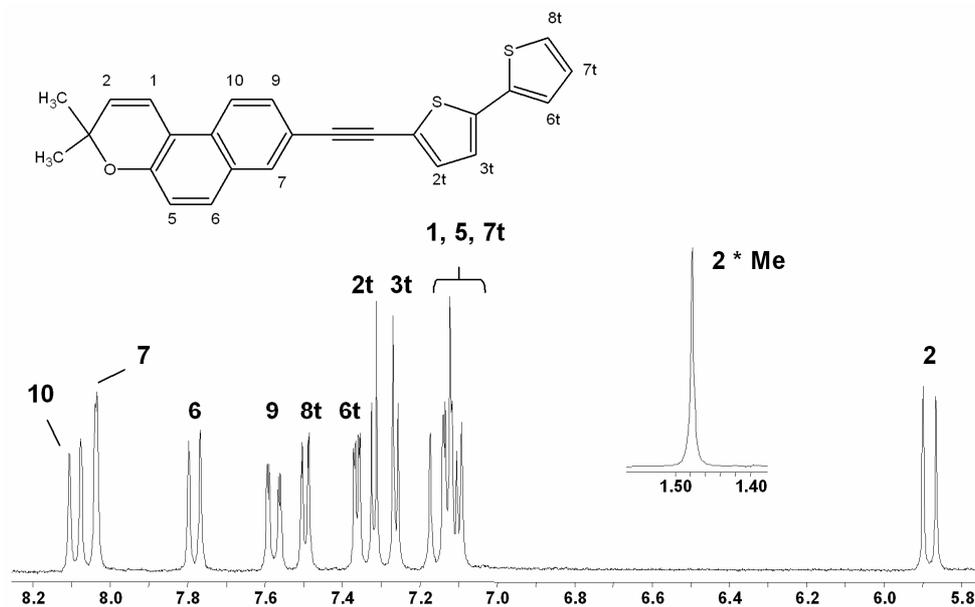


Figure 12 : Spectre ¹H de MeT₂NA (T_{amb}, acétone-d₆)

2. Etudes RMN des chromènes dissymétriques

2.1. T₁P : 3-phenyl-3-(thiophene-2-yl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur le spectre ¹H de T₁P (Figure 13), la mesure des constantes de couplage permet d'attribuer les signaux à 6.59 ppm (DD, 5.31 Hz et 3.79 Hz), 6.82 ppm (Dd, 5.31 Hz et 1.14 Hz) et 6.86 ppm (Dd, 3.79 Hz et 1.14 Hz) aux protons H_{3t}, H_{4t} et H_{2t} du cycle thiophénique.

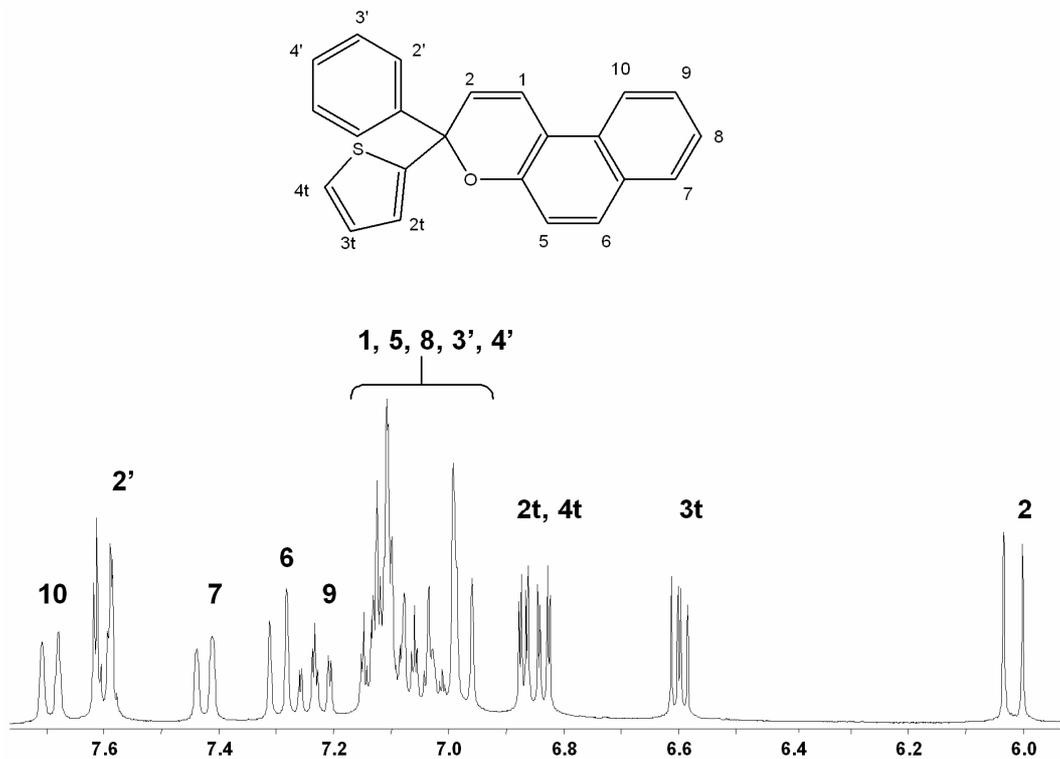


Figure 13 : Spectre RMN ^1H de T_1P (T_{amb} , toluène- d_8)

Dans la zone des protons les plus déblindés, on identifie :

- Un multiplet d'intégration 2H que l'on attribue à H_2 (7.58 ppm).
- Deux doublets larges (D) à 7.68 et 7.41 ppm ($^3J_{\text{ortho}} = 8.34 \text{ Hz}$ et 7.58 Hz) caractéristiques des protons H_{10} et H_7 .
- Un doublet de doublet dédoublé (DDd) à 7.22 ppm, caractéristique d'un proton couplé deux fois en ortho et une fois en méta (H_8 ou H_9).
- Un doublet à 7.28 ppm que l'on attribue à H_6 par comparaison avec le chromène de référence **CHR**.

Les autres signaux sont identifiés à partir des cartes COSY et ROESY (**Figures 14 et 15**)

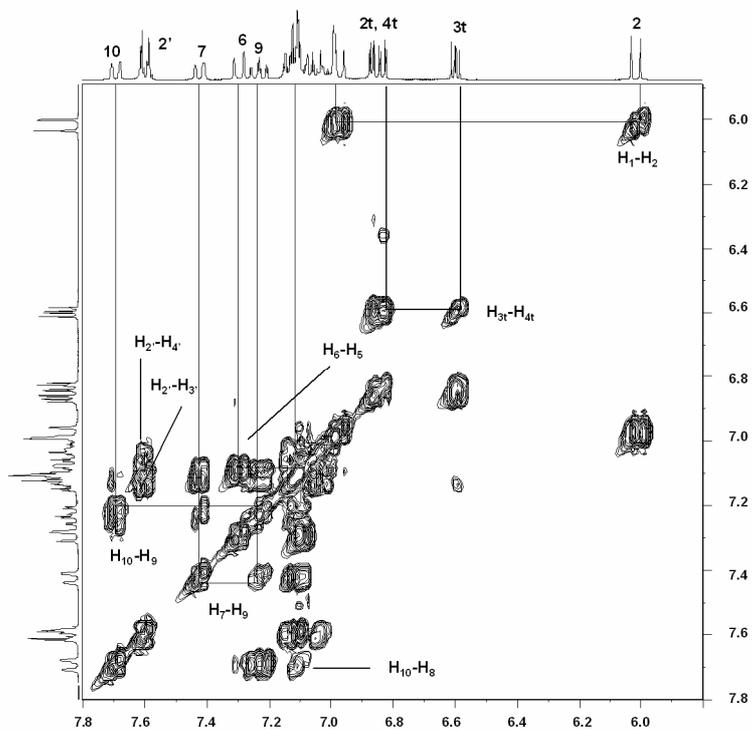


Figure 14 : COSY ^1H - ^1H de T_1P (T_{amb} , toluène- d_8)

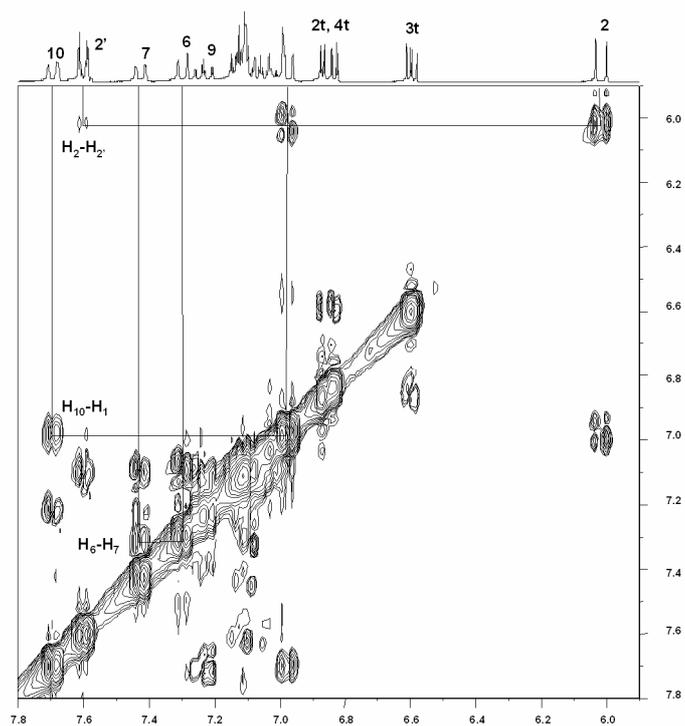


Figure 15 : ROESY de T_1P (T_{amb} , toluène- d_8)

Les expériences RMN (Figures 16 et 17) permettent d'attribuer les carbones de la molécule.

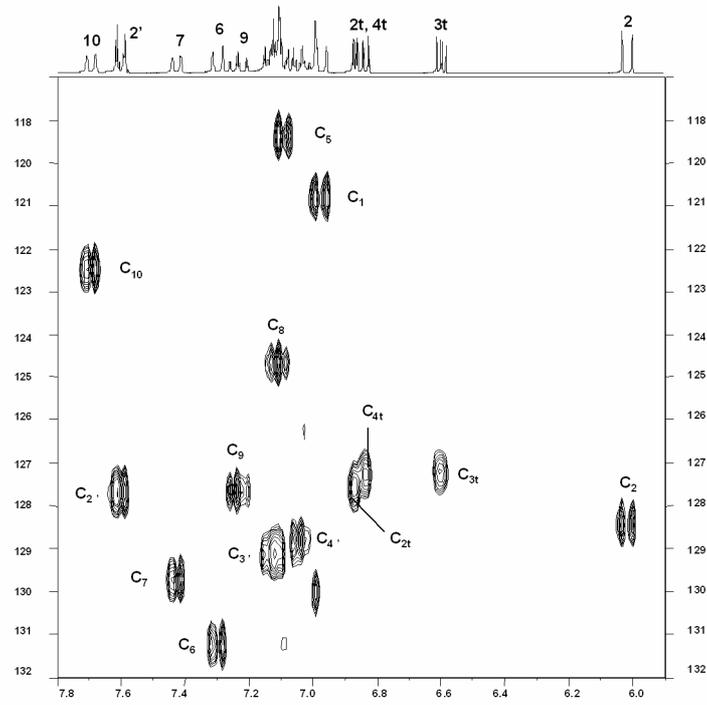


Figure 16 : HSQC de T₁P (T_{amb}, toluène-d₈)

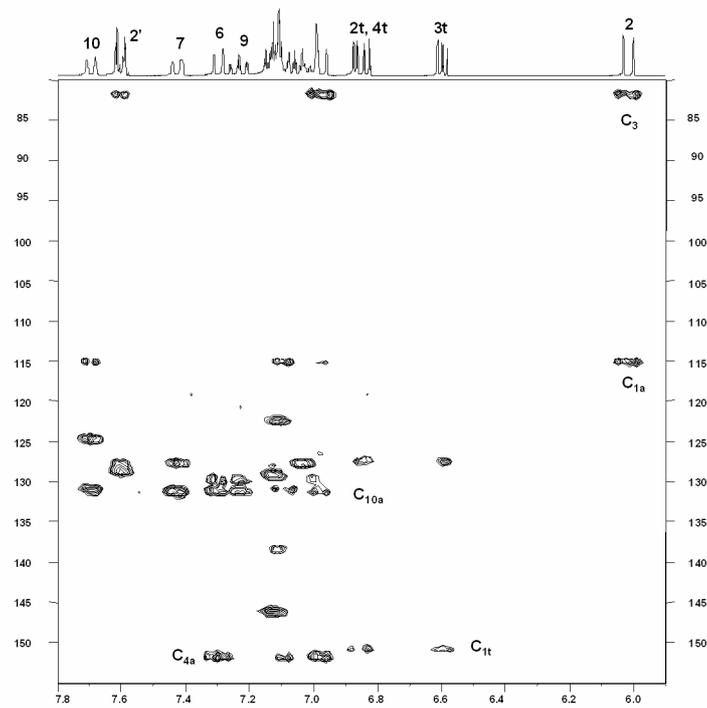


Figure 17 : HMBC de T₁P (T_{amb}, toluène-d₈)

2.2. T₂P : 3-(2,2'-bithiophene-5-yl)-3-phenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Le spectre RMN ¹H de T₂P, enregistré à température ambiante dans le toluène-d₈, est représenté sur la **figure 18**.

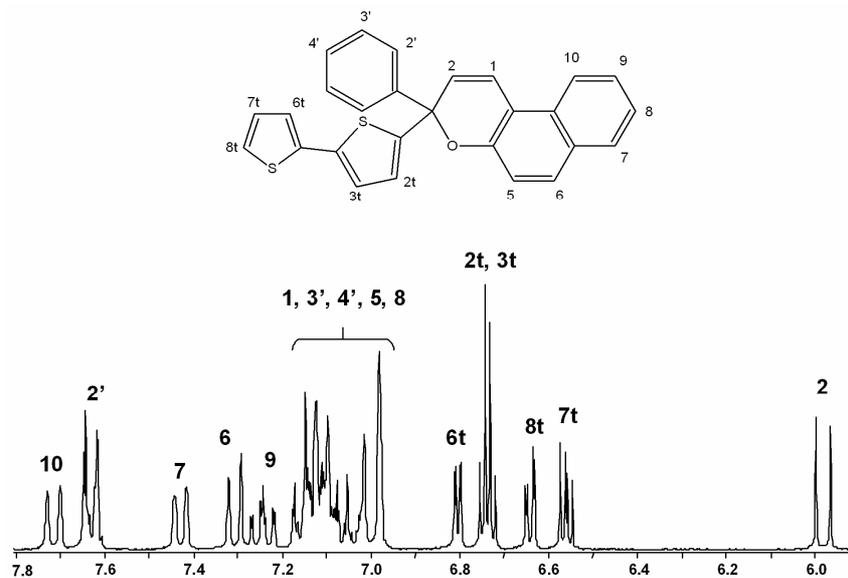


Figure 18 : Spectre RMN ¹H de T₂P (T_{amb}, toluène-d₈)

2.3. T₃P : 3-(2,2' : 5',2''-terthiophen-5-yl)-3-phenyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur la **figure 19** est représenté le spectre ¹H de T₃P.

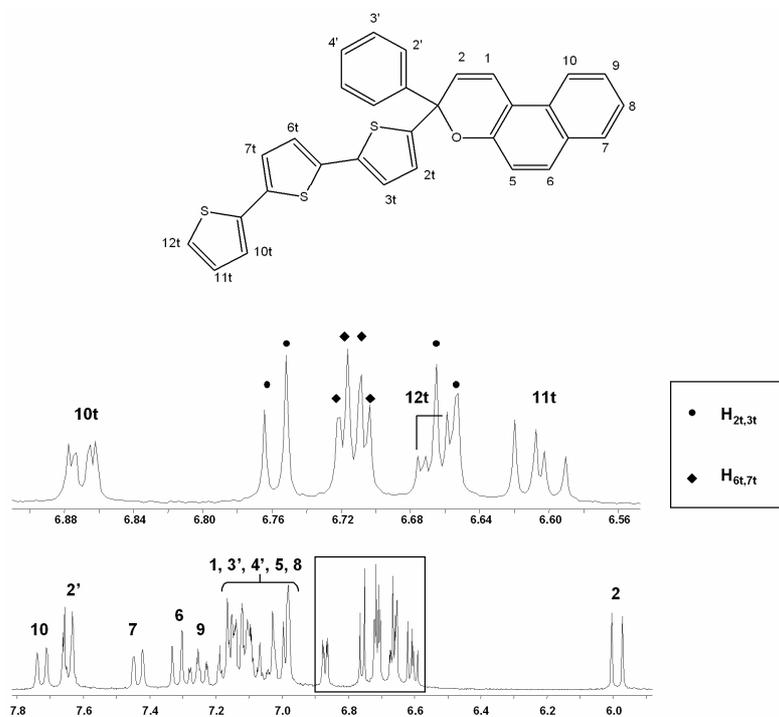


Figure 19 : Spectre RMN ¹H de T₃P (T_{amb}, toluène-d₈)

2.4. T₃POMe :3-(2,2':5',2''-terthiophen-5-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-3H-naphto[2,1-b]pyrane

Sur la **figure 20** est représenté le spectre ¹H de T₃POMe.

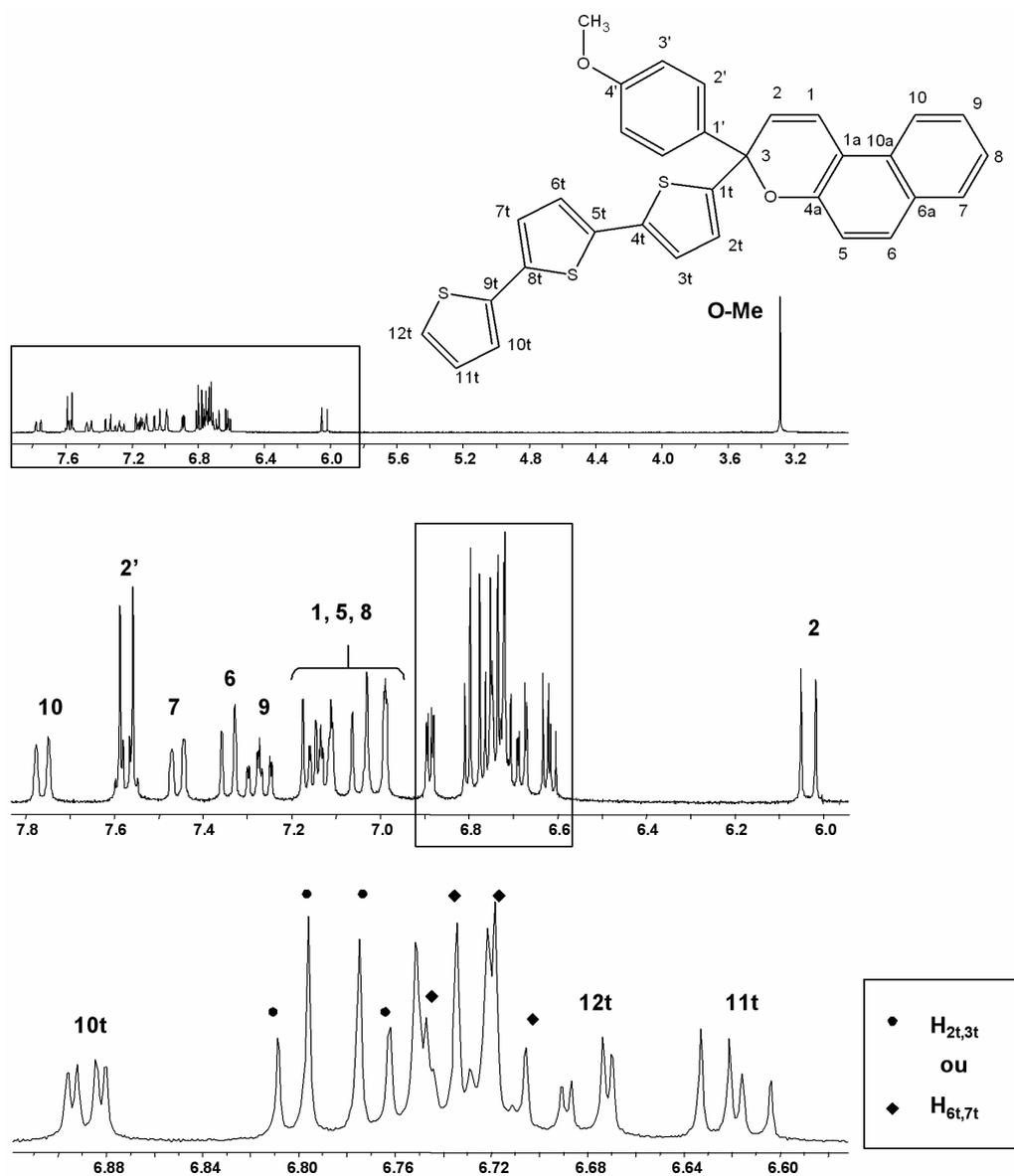


Figure 20 : Spectre RMN ¹H de T₃POMe (T_{amb}, toluène-d₈)

Les expériences ¹H-¹H (COSY et ROESY) et ¹H-¹³C HSQC et HMBC permettent d'obtenir l'attribution des signaux (Pages 28-30).

3. Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C et constantes de couplage

Le déplacement chimique d'un noyau est révélateur de l'environnement électronique de celui-ci. A partir des données recueillies précédemment, des tables d'incrémentation ont été établies pour les protons $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_9, \text{H}_{10}$ et pour les carbones $\text{C}_3, \text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_9$ et C_{10} , des différents chromènes (T_nN , T_nNA et T_nP) en comparant leurs valeurs de déplacement chimique à celles du chromène de référence non substitué (**CHR**).

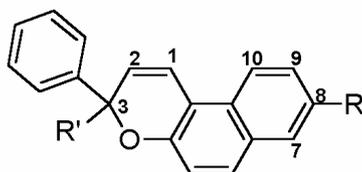
3.1. Déplacements chimiques des protons des formes fermées (T_{amb} , toluène- d_8)

δ/ppm	Substitution à droite									Substitution à gauche			
	CHR	T_1N	T_2N	T_0NA	T_1NA	T_2NA	MeT_1NA^a	MeT_2NA^b	T_1P	T_2P	T_3P	T_3POMe	
1	7.01	6.99	6.99	6.85	6.86	6.88	7.07	7.17	6.92	6.99	7.01	7.04	
2	5.96	5.99	6.00	5.95	5.95	5.97	5.85	5.88	6.00	5.98	5.99	6.03	
5	7.06	7.05	7.07	6.99	7.00	7.01	7.07	7.11	7.08	7.11	7.13	7.14	
6	7.28	7.23	7.26	7.09	7.14	7.16	7.71	7.78	7.28	7.30	7.32	7.34	
7	7.42	7.75	7.71	7.66	7.65	7.67	7.97	8.03	7.41	7.43	7.43	7.45	
8	7.09								7.10	7.11	7.12	7.12	
9	7.22	7.57	7.54	7.41	7.44	7.46	7.56	7.57	7.22	7.24	7.25	7.26	
10	7.70	7.65	7.65	7.49	7.52	7.55	8.00	8.09	7.68	7.71	7.73	7.75	
2'	7.50	7.51	7.51	7.47	7.47	7.48			7.58	7.63	7.65	7.56	
3'	7.08	7.11	7.11	7.08	7.09	7.10			7.11	7.15	7.16	6.72	
4'	7.01	6.99	7.06	7.00	7.02	7.02			7.03	7.06	7.05		
2t		7.13	7.02		7.16	7.02	7.35	7.32	6.86	6.72	6.76	6.72, 6.74	
3t		6.83	7.11		6.59	6.74	7.10	7.26	6.59	6.75	6.70		
4t		6.89			6.70		7.46		6.82				
6t			7.04			6.88		7.36		6.79	6.71	6.77, 6.80	
7t			6.68			6.60		7.12		6.55	6.65		
8t			6.73			6.68		7.49		6.63			
10t											6.87	6.88	
11t											6.60	6.62	
12t											6.66	6.68	
Me							1.46	1.47				3.28	
12				2.77									

^a acétonitrile- d_3 , ^b acétone- d_6

Table d'incrémentation des protons :

	T_1N	T_2N	T_0NA	T_1NA	T_2NA	T_1P	T_2P	T_3P	T_3POMe
H_1	-0,02	-0,02	-0,16	-0,15	-0,13	-0,09	-0,02	0	0,03
H_2	0,03	0,04	-0,01	-0,01	0,01	0,04	0,02	0,03	0,07
H_5	-0,01	0,01	-0,07	-0,06	-0,05	0,02	0,05	0,07	0,08
H_6	-0,05	-0,02	-0,19	-0,14	-0,12	0	0,02	0,04	0,06
H_7	0,33	0,29	0,24	0,23	0,25	-0,01	0,01	0,01	0,03
H_9	0,35	0,32	0,19	0,22	0,24	0	0,02	0,03	0,04
H_{10}	-0,05	-0,05	-0,21	-0,18	-0,15	-0,02	0,01	0,03	0,05



On remarque pour la substitution à droite :

- La liaison alcyne a un effet blindant sur le proton H_1 mais négligeable sur H_2 .
- L'influence de la substitution en ortho (H_7 et H_9) est similaire avec un effet déblindant, cependant plus marqué en présence de la liaison acétylénique. L'effet en méta est par contre blindant, cette fois plus marqué pour les composés T_1N et T_2N .

Pour la substitution à gauche :

- Les effets sont beaucoup moins notables, excepté pour H_1 dans T_1P et H_2 dans T_3POMe .

3.2. Constantes de couplage 1H - 1H des formes fermées (T_{amb} , toluène- d_8)

J/Hz	Substitution à droite								Substitution à gauche			
	$^3J_{CHR}$	T_1N	T_2N	T_0NA	T_1NA	T_2NA	MeT_1NA^a	MeT_2NA^b	T_1P	T_2P	T_3P	T_3POMe
$H_{1,2}$	9.94	9.80	10.25	9.95	9.88	10.03	10.14	9.94	9.85	9.77	9.78	9.94
$H_{5,6}$	8.86	9.05	8.79	8.59	9.33	8.95	8.89	8.77	9.09	8.79	8.85	8.59
$H_{7,8}$	8.14								7.58	8.30	7.92	7.69
$H_{8,9}$	-								6.83	7.70	6.98	8.14
$H_{9,10}$	8.41	9.04	9.28	8.59	8.78	8.78	8.71	8.77	8.34	8.30	8.39	8.59
$H_{2',3'}$	8.41	7.53	8.30	7.23	7.14	7.16			7.21	7.76	6.99	9.06
$H_{3',4'}$	-	-	8.30	-	-	-			-	-	-	
$H_{2t,3t}$		3.39	-		3.57	3.76	3.56	3.70	3.79	3.91	3.72	3.61
$H_{3t,4t}$		4.89			5.22		5.33		5.31			
$H_{6t,7t}$			3.42			3.51		3.51		3.42	3.73	3.62
$H_{7t,8t}$			5.37			5.05		5.26		5.37		
$H_{10t,11t}$											3.73	3.62
$H_{11t,12t}$											5.12	4.98
4J												
$H_{7,9}$	1.34	1.88	1.47	1.36	1.65	1.61	1.78	1.46	-	1.26	1.39	1.35
$H_{8,10}$	-								-	1.43	1.40	0.91
$H_{2',4'}$	1.43	1.14	1.46	1.36	1.37	1.25			-	1.39	1.39	
$H_{2t,4t}$		1.13			1.38		1.24		1.14			
$H_{6t,8t}$			1.46			1.10		1.17		0.98		
$H_{10t,12t}$											1.40	1.09

^a acétonitrile- d_3 , ^b acétone- d_6

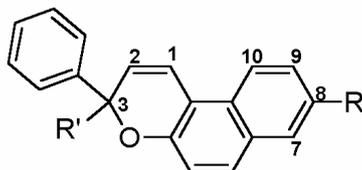
3.3. Déplacements chimiques des carbones des formes fermées (T_{amb} , toluène- d_8)

δ/ppm	Substitution à droite								Substitution à gauche			
	^{13}C	CHR	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ NA	T ₂ NA	MeT ₁ NA ^a	MeT ₂ NA ^b	T ₁ P	T ₂ P	T ₃ P
C ₁	119.52	120.44	120.41	119.56	119.33	120.20	118.40	118.46	120.71	121.22	119.98	120.68
C _{1a}	113.99	115.22	115.00	114.16	114.37	115.31	114.76	114.71	115.13	113.83	114.08	115.01
C ₂	127.77	128.49	129.02	128.39	128.30	129.09	131.32	130.88	128.45	128.20	126.90	128.37
C ₃	82.62	84.30	83.20	83.30	83.29	84.28	77.11	77.41	81.62	80.79	80.70	81.71
C _{4a}	151.25	152.16	151.23	151.72	151.88	153.06	152.69	152.75	151.80	150.49	150.60	151.48
C ₅	118.19	120.00	120.02	119.11	119.14	120.00	120.14	120.08	119.27	119.48	118.24	119.26
C ₆	129.99	131.26	131.20	130.29	130.24	131.00	130.24	130.22	131.19	131.53	130.30	131.05
C _{6a}	129.56	-	-	133.39	-	130	129.49	129.49	129.76	-	130.06	131.05
C ₇	128.61	126.23	125.80	133.35	132.41	133.35	132.59	132.68	129.69	129.89	128.70	129.63
C ₈	123.34	131.00	129.50	117.76	118.36	119.21	118.03	117.96	124.79	124.80	123.78	124.55
C ₉	126.59	126.42	125.60	126.57	129.12	129.93	129.52	129.35	127.63	127.83	126.70	127.48
C ₁₀	121.37	123.07	123.10	121.86	121.85	122.63	122.86	122.73	122.52	122.65	121.37	122.29
C _{10a}	130.00	-	129.82	-	129.21	129.97	130.02	130.28	131.28	130.15	129.97	129.49
C _{1'}	-	146.17	-	144.95	145.11	146.20			-	-	127.98	-
C _{2'}	127.34	128.36	128.30	127.54	127.46	128.29			127.66	127.83	126.60	128.94
C _{3'}	128.00	129.54	129.00	128.28	128.36	129.12			129.04	129.42	128.14	114.26
C _{4'}	-	128.58	129.00	127.98	127.89	128.64			128.75	129.10	128.87	159.56
C _{1t}		145.72	143.60		-	123.70	123.69	125.21	150.97	148.20	-	137.44
C _{2t}		124.12	123.94		131.88	133.80	133.19	133.92	127.60	124.07	127.50	-
C _{3t}		128.94	124.90		127.27	124.69	128.54	124.71	127.19	128.46	-	-
C _{4t}		125.46			127.18	140.16	128.91	137.10	127.38	138.81	138.30	-
C _{5t}							137.92	139.46		137.51	-	-
C _{6t}			-				125.27	125.42		124.98	124.30	-
C _{7t}			128.90				128.79	129.03		128.94	124.30	-
C _{8t}			125.10				125.71	126.52		125.40	136.27	-
C _{9t}											123.80	-
C _{10t}											123.60	125.06
C _{11t}											127.70	128.69
C _{12t}											122.84	125.21
C ₁₁				84.95	94.06	96.29	93.92	95.32				
C ₁₂				77.42	96.23	83.20	128.44	129.17				
Me							27.98	26.94				55.59

^a acétonitrile- d_3 , ^b acétone- d_6

Table d'incrémentation des carbones:

	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ NA	T ₂ NA	T ₁ P	T ₂ P	T ₃ P	T ₃ POMe
C ₃	1,48	0,38	0,48	0,47	1,46	-1,2	-2,03	-2,12	-1,11
C ₇	-2,38	-2,81	4,74	3,8	4,74	1,08	1,28	0,09	1,02
C ₈	7,66	6,16	-5,58	-4,98	-4,13	1,45	1,46	0,34	1,21
C ₉	-0,17	-0,99	-0,02	2,53	3,34	1,04	1,24	0,11	0,89
C ₁₀	1,7	1,73	0,49	0,48	1,26	1,15	1,28	0	0,92



On remarque pour la substitution à droite :

- Un effet très blindant sur le carbone 8 pour 1 et 2 thiophènes et inverse pour les chromènes substitués via une liaison acétylénique.
- Des effets différents pour les carbones en ortho et méta

Pour la substitution à gauche :

- L'effet sur le carbone 3 varie dans le même sens, c'est-à-dire que la substitution diminue son déplacement chimique.

Chapitre 2 : Etude RMN du photochromisme
des 3*H*-naphto[2,1-*b*]pyranes substitués par
des groupements thiophéniques en position 8

1. Introduction

Les chromènes conduisent sous irradiation UV à la formation de photomérocyanines dont la durée de vie est courte à température ambiante (de l'ordre de la milliseconde). Pour permettre l'étude des photomérocyanines par spectroscopie RMN, il est nécessaire de travailler à basse température afin d'augmenter la durée de vie des photoproduits. En effet, l'acquisition d'expériences RMN nécessite plusieurs minutes pour des spectres en une dimension et deux dimensions (COSY, HSQC) et quelques heures pour des expériences en deux dimensions (ROESY, HMBC). L'étude RMN des photomérocyanines des chromènes thiophéniques a été réalisée principalement dans le toluène- d_8 .

Dans ce chapitre, les chromènes étudiés, substitués en position 8 sont symétriques. Pour la première famille de chromènes, de type T_nN , la chaîne thiophénique est liée directement au cycle naphthalène. Pour la seconde, de type T_nNA , la chaîne thiophénique est liée au cycle naphthalène par l'intermédiaire d'une liaison acétylénique. Etant donné la symétrie des noyaux phényles, seuls deux isomères transoïdes sont possibles pour les photomérocyanines : **TC** et **TT** (**Schéma 1**).

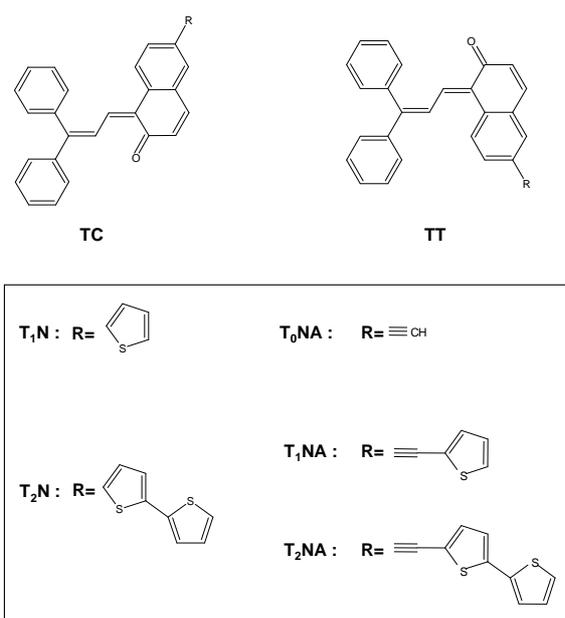


Schéma 1 : Structures des chromènes symétriques

Dans un premier temps, les photoproduits issus de l'irradiation UV de T_1N ont été caractérisés par des expériences RMN 1H , ^{13}C en 1 D et 2 D à 228 K. Ces expériences ont permis, par comparaison, d'identifier et d'attribuer les signaux des photomérocyanines issues de l'irradiation UV des autres chromènes symétriques : T_2N , T_0NA , T_1NA et T_2NA .

Ensuite, l'étude de la coloration par la lumière UV et de la décoloration par la lumière visible, a été réalisée à 204 K et 218 K. Comme l'évolution thermique des photoproduits n'est pas significative à 204 K et lente à l'échelle de l'expérience à 218 K, la concentration des photoproduits peut être considérée constante entre chaque période d'irradiation successive. L'enregistrement de spectres RMN entre les périodes d'irradiation permet de calculer les concentrations des produits présents en solution, en intégrant les signaux des résonances caractéristiques. En effet, la somme des concentrations est égale à la concentration du chromène avant irradiation par la loi de conservation de la matière.

Enfin, l'étude de la décoloration thermique a été réalisée à plusieurs températures échelonnées entre 218 K et 248 K. L'enregistrement de spectres à intervalles de temps réguliers permet de suivre l'évolution des concentrations des formes présentes en solution. Les concentrations sont calculées à partir des valeurs des intégrations des signaux caractéristiques pour chaque forme présente dans la solution photochromique.

2. Identification des formes ouvertes

Le spectre ^1H après 20 minutes d'irradiation de T_1N à 228 K (**Figure 1**) permet de distinguer les résonances correspondantes aux nouvelles formes apparues, celles-ci sont de deux types : l'une des formes, FO_1 est majoritaire, la seconde FO_2 est minoritaire. Ces deux formes, qui disparaissent au cours du temps pour redonner T_1N (*cf. paragraphe 5. Etude de la relaxation thermique des photomérocyanines, p. 54*), correspondent aux deux seuls isomères transoïdes possibles de la photomérocyanine, **TC** (Transoïde-Cis) et **TT** (Transoïde-Trans).

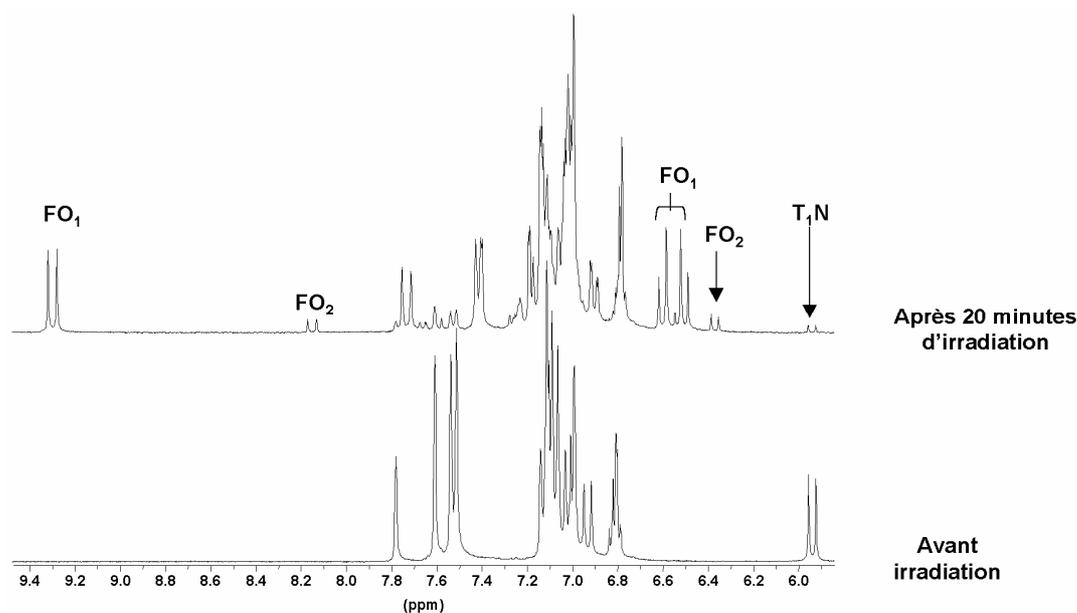


Figure 1 : Spectres RMN ^1H de T_1N avant et après 20 minutes d'irradiation à 228 K

Le système AB vers 6.55 ppm caractérisé par une constante de couplage de 9.89 Hz est attribué aux protons H₅ et H₆ de la forme majoritaire **FO**₁. Le doublet situé à 9.31 ppm (³J = 11.55 Hz) est attribué au proton H₂. Ce signal est déblindé par la fonction carbonyle et permet d'identifier **FO**₁ à **TC**⁴⁶. **FO**₂ est attribué à l'isomère **TT** (Schéma 2).

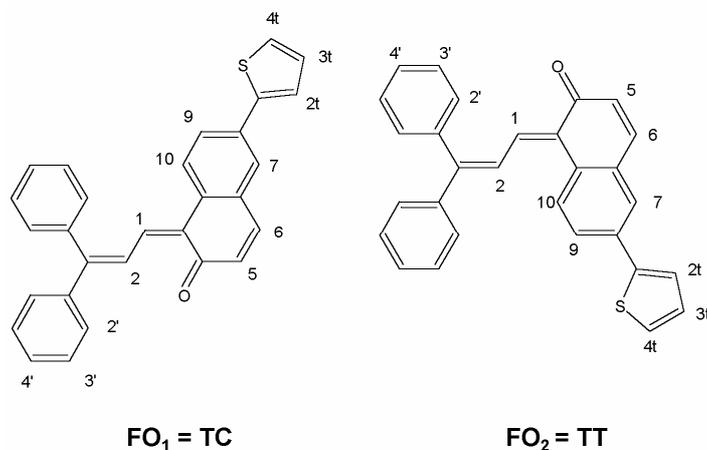


Schéma 2 : Structure et numérotation de **FO₁ (**TC**) et **FO**₂ (**TT**)**

Pour permettre l'attribution des signaux situés dans les massifs, des expériences en deux dimensions homo et hétéronucléaires ont été réalisées. La carte COSY (**Figure 2**) permet de corréler le doublet à 9.31 ppm de **TC** au signal à 7.74 ppm soit le proton H₁.

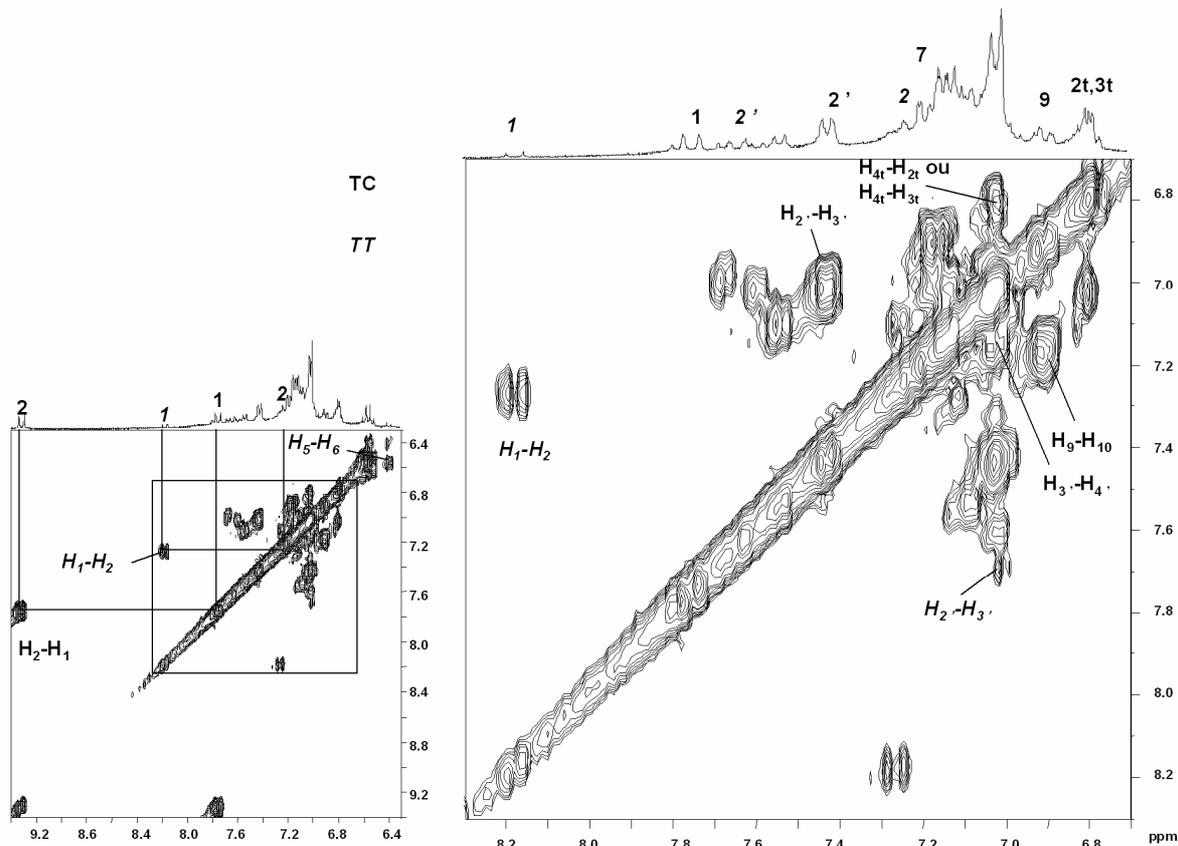


Figure 2 : COSY ¹H-¹H de T₁N après 20 minutes d'irradiation UV à 228 K

On distingue sur cette même carte, une famille de deux protons à 8.16 ppm et à 7.24 ppm, caractérisés par une constante de couplage $^3J = 11.68$ Hz, appartenant à la forme minoritaire **TT**. Cette famille est attribuée aux protons H₁ et H₂. En effet dans la structure **TT**, le proton H₁ se trouve déblindé par la présence de l'oxygène dans son environnement chimique.

De la même façon que pour l'isomère **TC**, on remarque une famille de deux protons formant un système AB dont la tache de corrélation pour le proton le plus blindé est située à 6.39 ppm. On peut attribuer ces protons à H₅ et H₆ de **TT**, ceux-ci sont caractérisés par une constante de couplage $^3J = 9.9$ Hz. On remarque un signal à 7.66 ppm correspondant à un doublet dédoublé que l'on attribue à H_{2'} ($^3J = 8.25$ Hz) de **TT**. A partir de celui-ci, on remonte au proton H_{3'} (7.00 ppm).

L'expérience ROESY (**Figure 3**) permet d'obtenir des corrélations entre protons voisins dans l'espace. Ainsi on corrèle pour la forme majoritaire **TC** :

- les protons H₂ et H_{2'} (9.31 ppm et 7.40 ppm)
- les protons H₁ et H₁₀ (7.74 ppm et 7.15 ppm)
- les protons H₆ et H₇ (6.60 et 7.20 ppm)

En remontant au spectre COSY, on obtient le déplacement chimique des protons :

- H_{3'} (7.01 ppm) et H_{4'} (7.12 ppm) à partir de H_{2'}
- H₉ (6.89 ppm) à partir de H₁₀

De la même façon en analysant la carte ROESY pour l'isomère **TT**, on corrèle les protons H₂ (7.24 ppm) et H₁₀ (7.60 ppm).

Enfin les expériences ¹H-¹³C HSQC et HMBC (**Figures 4 et 5**) nous permettent d'attribuer les carbones des formes ouvertes. Mais cette attribution est incomplète pour les raisons suivantes :

- Mauvaise résolution des taches de corrélation due à la superposition des raies dans la dimension **F₂**
- Tache parasite provoquée par le résiduel du solvant
- Faible concentration de la forme **TT**

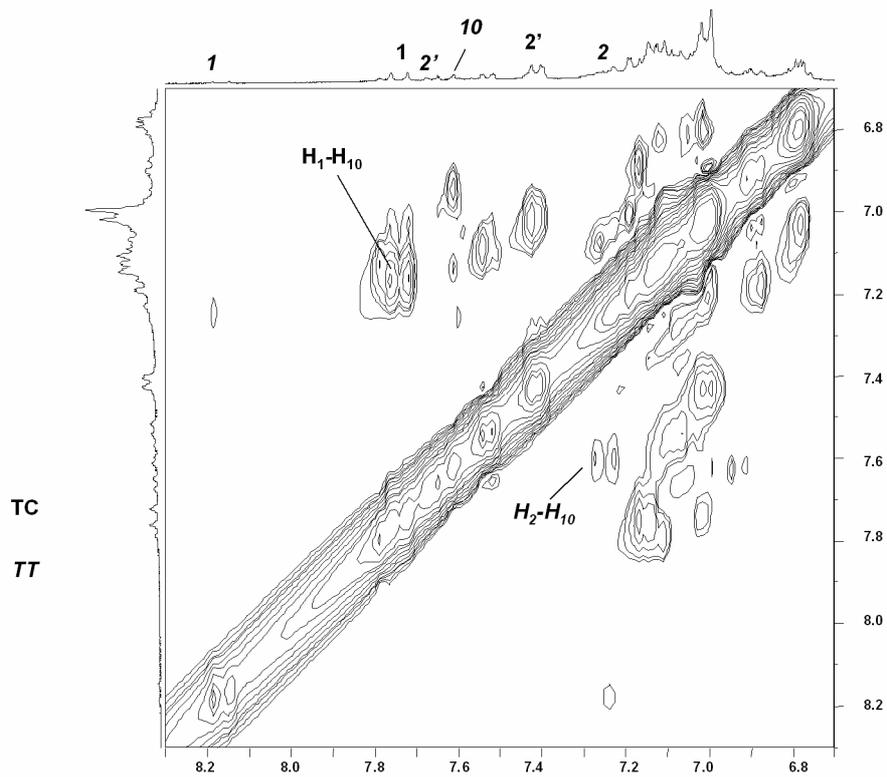
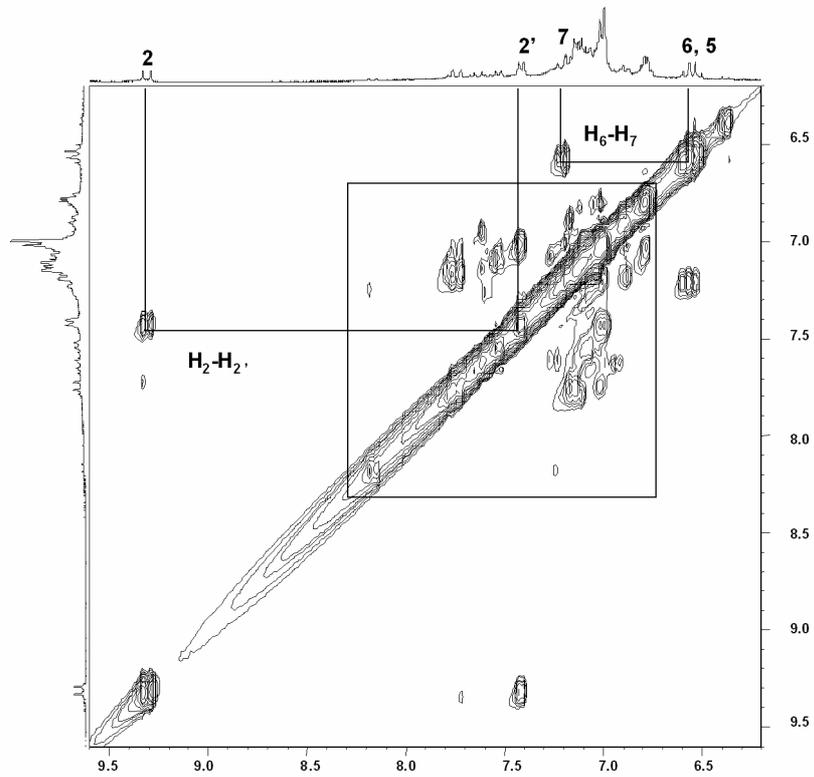


Figure 3 : ROESY ^1H - ^1H de T_1N après 20 minutes d'irradiation UV à 228 K

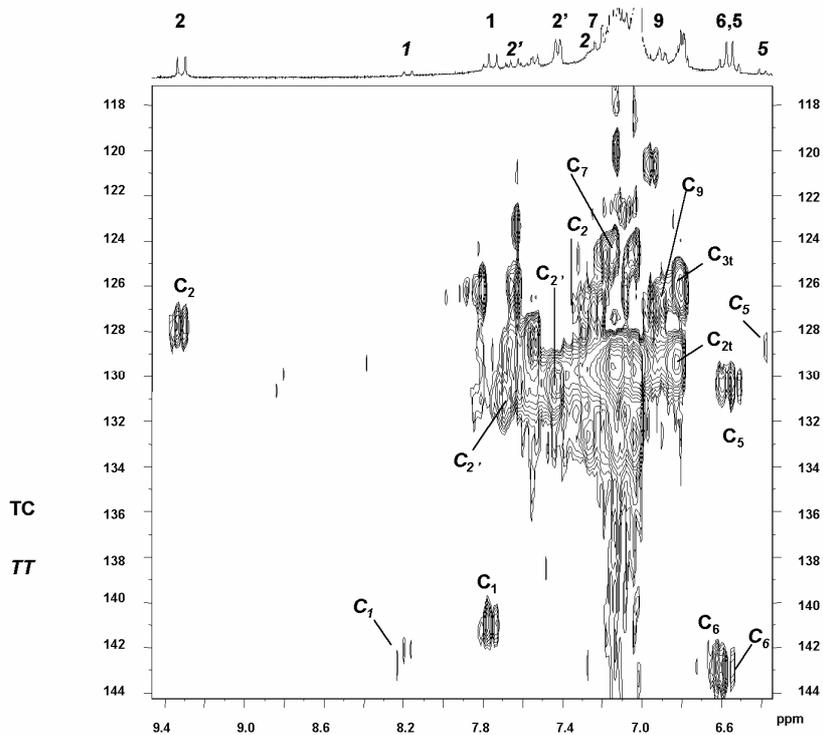


Figure 4 : HSQC de T₁N après irradiation

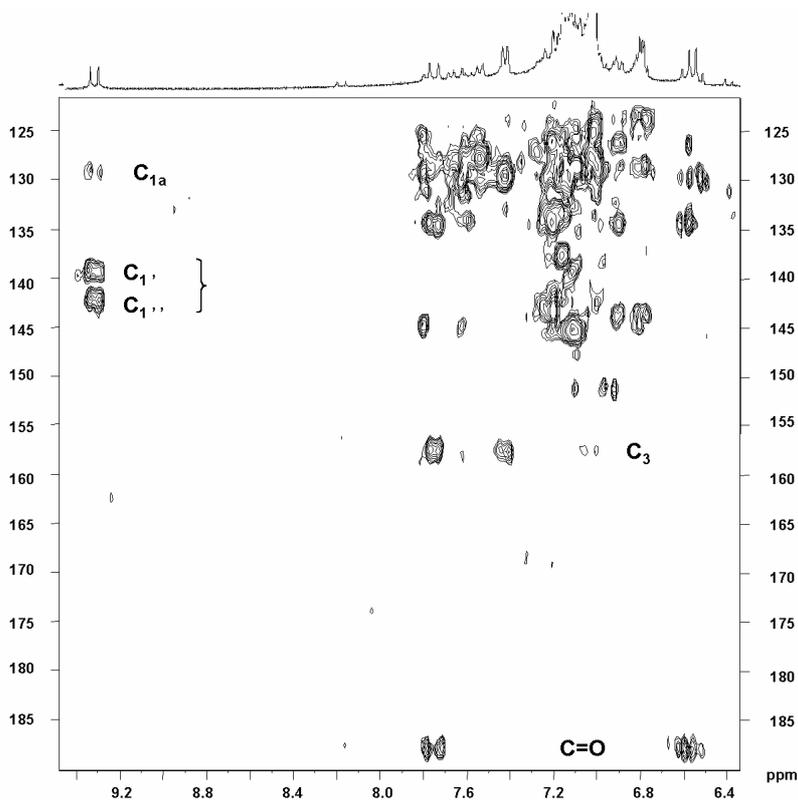


Figure 5 : HMBC de T₁N après irradiation

Par comparaison avec les résultats obtenus pour T₁N après irradiation à 228 K par les expériences RMN ¹H, ¹³C en 1 D et 2 D, il est possible d'identifier et d'attribuer les signaux des photomérocyanines des autres chromènes symétriques : T₂N, T₀NA, T₁NA, T₂NA

(Schéma 3). Les **tableaux 1** et **2** rassemblent l'ensemble des valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage obtenus, pour le chromène de référence **CHR** et les chromènes thiophéniques, à partir des spectres RMN ^1H enregistrés après irradiation. Le **tableau 3** correspond aux données recueillies par RMN ^{13}C . Les déplacements chimiques des protons de l'isomère **TC** sont comparés, pour chaque composé, avec ceux de **TC** du chromène de référence. On réalise alors, comme pour les formes fermées, une table d'incrémentation pour les protons.

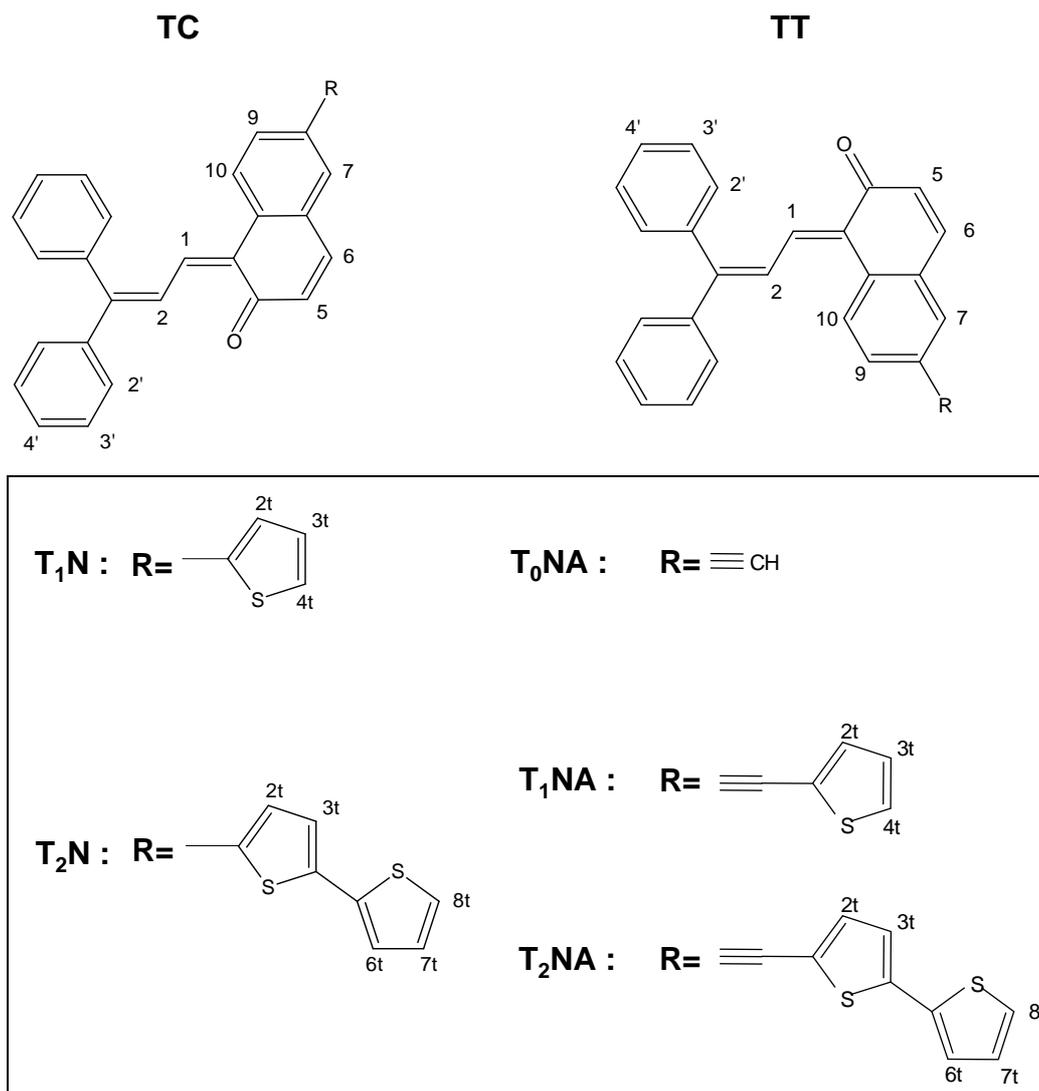


Schéma 3 : Structures des photomérocyanines TC et TT

δ / ppm ^1H	CHR		T_1N		T_2N		T_0NA		T_1NA		T_2NA	
	TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT
1	7.75	8.13	7.74	8.16	7.75	8.17	7.61	8.08	7.64	8.07	7.65	8.11
2	9.26	-	9.31	7.24	9.32	7.28	9.22	-	9.25	-	9.25	-
5	6.50	6.35	6.50	6.39	6.53	6.40	6.41	6.26	6.45	6.31	6.46	6.32
6	6.68	6.63	6.60	6.52	6.69	-	6.47	6.41	6.57	-	6.58	-
7	-	-	7.20	-	-	-	7.09	-	-	-	6.96	-
8	6.82	-										
9	6.84	-	6.89	-	-	-	6.86	7.19	6.89	-	6.91	-
10	7.27	7.64	7.15	7.60	-	-	-	-	-	-	-	-
2'	7.39	7.66	7.40	7.66	7.43	-	7.38	7.67	7.39	-	7.39	-
3'	-		7.01	7.00	-	-	-	-	-	-	-	-
4'	-		7.12		-	-	-	-	-	-	-	-
2t			6.80		6.86	6.90	H_{12} 2.64		7.17	7.21	6.63	-
3t			6.77						6.51	-	6.61	-
4t			7.01						6.55	-		
6t					-	-					6.54	-
7t					-	-					-	7.20
8t					6.65	-					6.51	-

Tableau 1 : Déplacements chimiques (en ppm) des protons de TC et TT à 228 K dans le toluène- d_8

		CHR		T_1N		T_2N		T_0NA		T_1NA		T_2NA	
		TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT	TC	TT
^3J (Hz)	$\text{H}_{1,2}$	11.84	11.84	11.55	11.68	11.71	11.71	11.75	11.75	11.64	11.88	11.69	12.11
	$\text{H}_{5,6}$	9.87	9.64	9.89	9.90	9.77	9.77	9.94	9.95	9.55	9.55	9.63	9.64
	$\text{H}_{9,10}$	7.46	6.80	8.25	-	-	-	8.59	-	8.38	-	8.40	-
	$\text{H}_{2',3'}$	8.11	7.89	7.33	8.25	7.81	-	8.14	-	-	-	7.79	-
	$\text{H}_{2t,3t}$			-	-	3.90	3.42			3.49	3.49	3.69	-
	$\text{H}_{3t,4t}$			-	-					5.12	-		
	$\text{H}_{6t,7t}$					-	-					3.90	3.69
	$\text{H}_{7t,8t}$					5.37	-					5.12	-
^4J (Hz)	$\text{H}_{7,9}$	-		1.65	-	-	-	1.81	-	1.63	-	1.64	-
	$\text{H}_{2',4'}$	1.64		1.65	1.65	1.46	-	1.81	-	1.86	-	1.64	-
	$\text{H}_{2t,4t}$			-	-					1.16	1.40		
	$\text{H}_{6t,8t}$					-	-					1.03	-

Tableau 2 : Constantes de couplage ^1H - ^1H (en Hz) des isomères TC et TT

Table d'incrémentation des protons :

TC	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ NA	T ₂ NA
H ₁	-0,01	0,00	-0,14	-0,11	-0,10
H ₂	0,05	0,06	-0,04	-0,01	-0,01
H ₅	0,00	0,03	-0,09	-0,05	-0,04
H ₆	-0,08	0,01	-0,21	-0,11	-0,10
H ₉	-0,16		-0,19	-0,16	-0,14

Les incréments obtenus pour les protons de l'isomère **TC** sont en relativement bonne corrélation avec ceux obtenus pour les formes fermées sauf pour le proton H₉, substitué en ortho de la chaîne thiophénique. Ce résultat semble indiquer une grande participation de cette chaîne via ou non une liaison acétylénique au système π de la photomérocyanine.

δ /ppm ¹³ C	T ₁ N	
	TC	TT
1	141.00	142.08
2	127.50	127.04
5	130.02	128.79
6	142.38	143.08
7	124.60	-
9	126.83	-
10	124.40	130.00
2'	129.82	130.90
3'	126.40	-
4'	-	-
2t	128.90	-
3t	125.61	-
4t	-	-
C=O	187.66	
C ₃	157.53	
C _{1'} , C _{1''}	142, 139	
C _{1a}	128.90	
C _{6a} , C _{10a}	134.24, 129.54	
C ₈	-	
C _{1t}	-	

Tableau 3 : Déplacements chimiques (en ppm) des carbones de TC et TT à 228 K dans le toluène-d₈

3. Etude de la coloration sous irradiation UV

Le processus de coloration de trois chromènes (T_1N , T_2N et T_0NA) a d'abord été suivi à 204 K pour pouvoir négliger la relaxation thermique. L'échantillon est irradié dans l'UV ($259 < \lambda < 388$ nm, $\lambda_{\max} = 330$ nm, $T = 79\%$). Entre chaque période d'irradiation, un spectre RMN est enregistré. L'intégration des résonances caractéristiques de **TC**, **TT** et du produit initial permet de tracer les graphiques d'évolution des concentrations en fonction du temps.

La même étude a été répétée à 218 K et étendue aux deux composés T_1NA et T_2NA . L'échantillon est irradié par période de 2 minutes. Le traitement des données cinétiques a cette fois été effectué en tenant compte de la durée d'enregistrement du spectre RMN 1H , pour estimer l'importance des phénomènes de relaxation thermique.

Pour comprendre la réactivité de chaque espèce, les vitesses de réaction ont été estimées en cherchant à obtenir des courbes calculées aussi proches que possible des points expérimentaux. Pour cela, un programme de modélisation des données cinétiques, basé sur l'intégration numérique d'un ensemble d'équations différentielles, développé par D. Lavabre et Dr. JC. Micheau (UMR CNRS 5623, IMRCP, Université Paul Sabatier de Toulouse) a été utilisé.

Sachant que dans le cas des chromènes symétriques, trois espèces coexistent, six processus caractérisés par des vitesses v_{ij} peuvent être envisagés pour les corréler entre elles (**Schéma 4**).

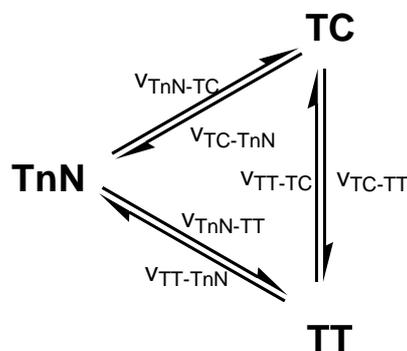


Schéma 4.

Les vitesses photochimiques peuvent s'écrire selon : $v_{ij} = \Phi_{ij} \cdot \epsilon_i \cdot \ell \cdot I_0 \cdot F \cdot [X_i] = h_{ij} \cdot [X_i]$

- Avec
- Φ_{ij} : rendement quantique de la transformation photochimique de X_i en X_j
 - ϵ_i : coefficient molaire d'absorption de X_i à la longueur d'onde d'irradiation
 - ℓ : trajet optique
 - I_0 : flux de photons incident
 - F : facteur photocinétique (supposé constant)

Dans le cas des études présentées ici, la source lumineuse est polychromatique (lampe Xe-Hg). Le rendement quantique et le coefficient molaire doivent par conséquent être considérés comme ayant une valeur moyenne sur la gamme de longueurs d'onde d'excitation utilisées. Ainsi, le terme h_{ij} correspond à une constante de vitesse apparente, du premier ordre.

Sur la **figure 6** sont représentés quelques-uns des spectres RMN ^1H , enregistrés au cours de l'irradiation d'une solution de T_1N .

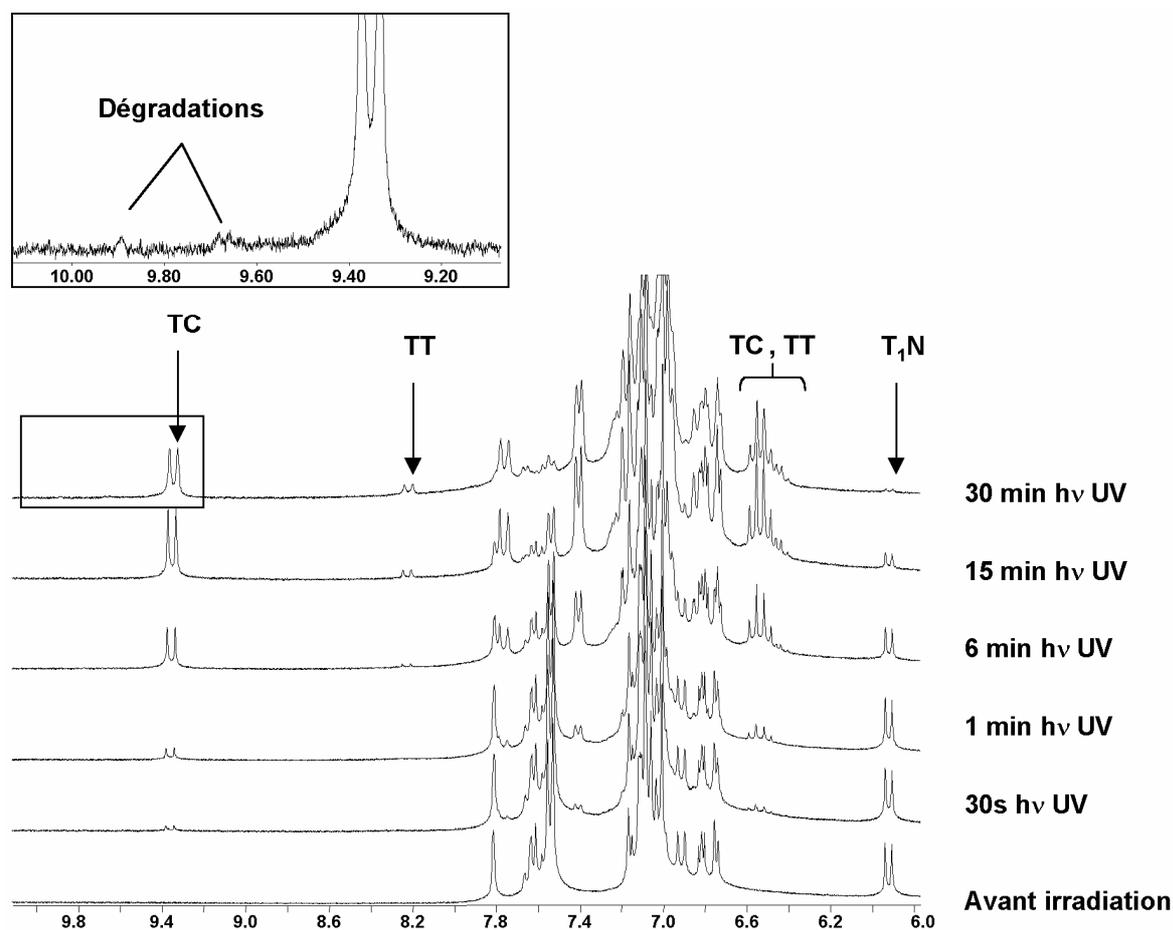


Figure 6 : Spectres ^1H de T_1N (10^{-2}M , toluène- d_8 , 204 K) pendant la photocolouration UV

Au cours de la coloration, les signaux correspondant à la forme fermée T_1N diminuent au profit des signaux correspondants aux photomérocyanines identifiées précédemment, TC et TT . L'isomère TC , caractérisé par le doublet à 9.35 ppm, est détecté dès le début de l'expérience. Il est formé majoritairement. L'autre isomère TT , caractérisé par le doublet à 8.22 ppm, formé en faible concentration, n'est détecté qu'après un temps d'irradiation plus long. En fin de coloration, des signaux supplémentaires, attribués à des produits de dégradation, sont également détectés. Ceux-ci, largement minoritaires (2% des formes présentes) n'ont pas été pris en considération dans le traitement cinétique.

La mesure des intégrations sur chacun des spectres ^1H enregistrés, permet de tracer les graphiques Concentration = f (Temps d'irradiation UV) à 204 K pour T_1N , T_2N et T_0NA

(Figure 7) et à 218 K pour T_1N , T_2N , T_0NA , T_1NA et T_2NA (Figure 8). Sur ces figures, les points correspondent aux valeurs expérimentales, les courbes sont issues de la résolution des équations différentielles déduites du schéma 4.

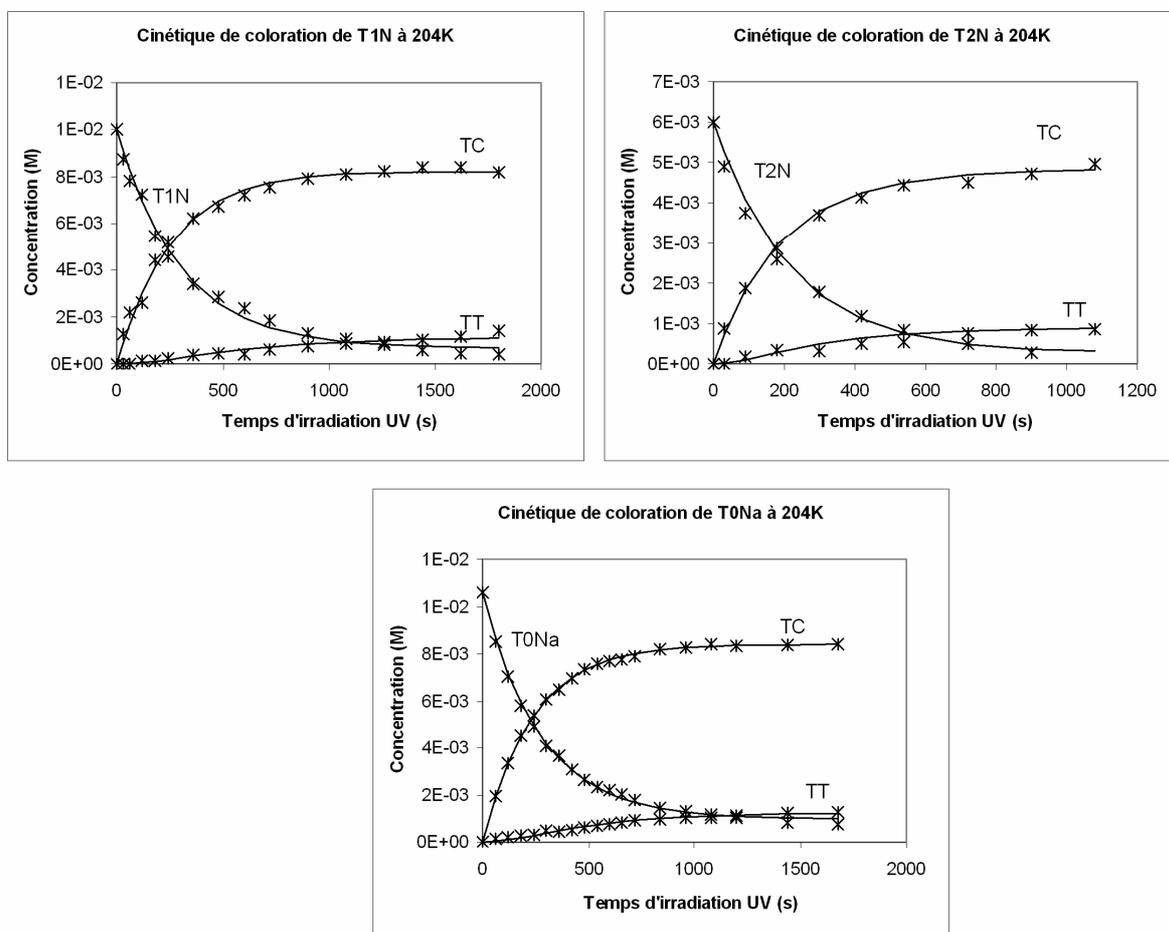


Figure 7 : Cinétiques de coloration sous irradiation UV à 204 K

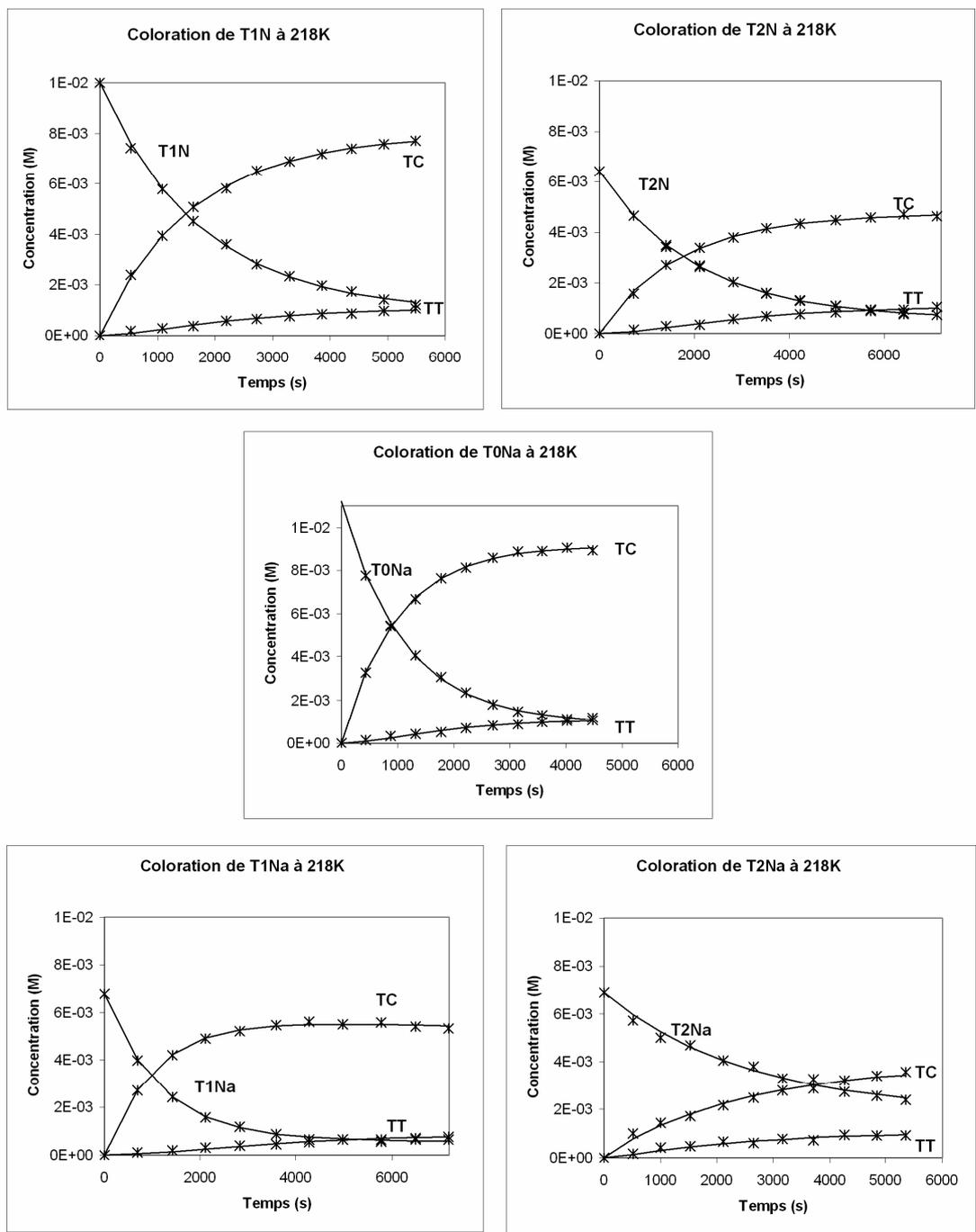


Figure 8 : Cinétiques de coloration sous irradiation UV à 218 K

Une relativement bonne corrélation (χ^2) entre les données expérimentales et les courbes calculées est obtenue en ne considérant que quatre processus parmi les six possibles (**Tableau 4**). En effet, aucun processus direct entre l'isomère **TT** et la forme initiale n'est détecté. La réaction de photocoloration se résume à des processus successifs réversibles où l'isomère **TC** joue le rôle d'intermédiaire (**Schéma 5**). Il est également important de noter que la relaxation thermique à 218 K peut être négligée puisque la valeur du paramètre thermique k_{TC-T1N} est inférieure à la vitesse apparente calculée d'un facteur variant entre 10 et 60 selon le chromène considéré (cf. **Tableau 4**, lignes g et c).

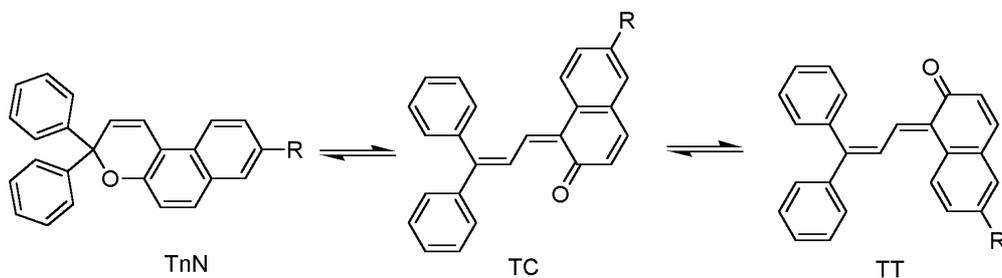


Schéma 5.

L'examen des valeurs de h_{ij} à 204 K calculées montre que la substitution par un thiophène (T_1N) ou une liaison acétylénique (T_0NA) n'influe pas sur la vitesse de coloration, alors qu'un bithiophène (T_2N) l'accélère (ligne b). Inversement, la présence d'un ou deux thiophènes ne modifie pas la vitesse de refermeture photochimique, alors que la fonction alcyne l'accélère. Au niveau de la réaction d'isomérisation cis-trans, qu'elle soit dans un sens ou dans l'autre, l'entité bithiophène entraîne toujours une accélération des vitesses correspondantes (lignes d et e).

Pour les expériences réalisées à 218 K, les vitesses des réactions d'ouverture, de fermeture et d'isomérisation sont très proches pour les chromènes T_1N , T_2N , T_0NA et T_1NA , témoins les « clusters » observés sur la **figure 9**. Par contre, le chromène T_2NA est en dehors de ces « clusters ». Cette non-inclusion résulte de ses valeurs $v_{TC \rightarrow TT}$ et $v_{TC \rightarrow TnN}$, caractérisant une réactivité de **TC** beaucoup plus forte. D'autre part, sur cette figure, on observe une assez bonne corrélation entre les différentes vitesses : $v_{TnN \rightarrow TC} = 11,55 \cdot v_{TC \rightarrow TnN}$ et $v_{TT \rightarrow TC} = 5,75 \cdot v_{TC \rightarrow TT}$, en accord avec l'accumulation de **TC**, puisque sa vitesse de formation depuis T_nN ou **TT** est toujours très supérieure à sa vitesse de disparition correspondante.

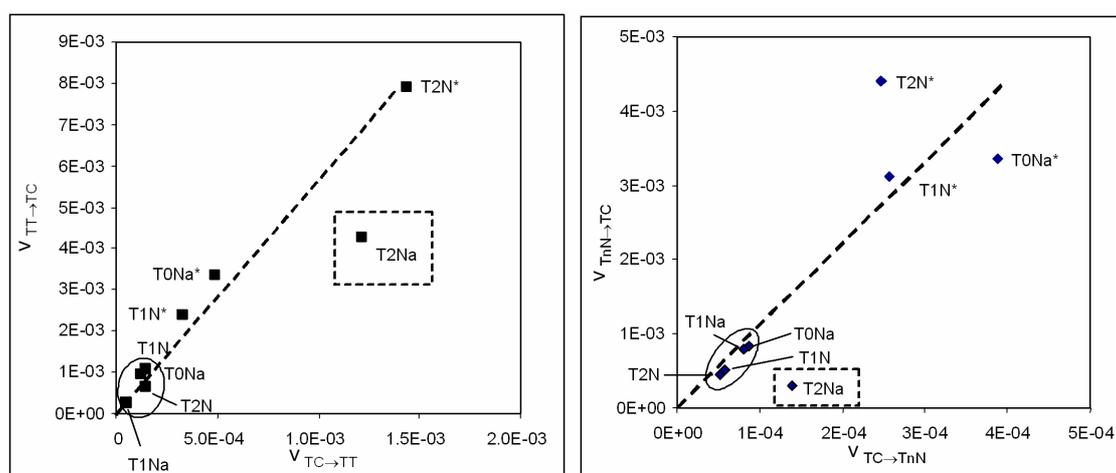


Figure 9 : Corrélations entre les vitesses des deux processus réversibles (*: T=204 K)

		T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ NA	T ₂ NA
		204 K	204 K	204 K	218 K	218 K	218 K	218 K	218 K
a	χ^2	4,99E-08	6,76E-08	7,01E-09	2,93E-09	1,50E-09	3,33E-09	2,57E-09	1,18E-08
b	h T _n N→TC	3,12E-3	4,40E-3	3,36E-3	5,18E-4	4,51E-4	8,41E-4	7,86E-4	2,90E-4
c	h TC→T _n N	2,56E-4	2,46E-4	3,87E-4	5,85E-5	5,14E-5	8,65E-5	8,09E-5	1,40E-4
d	h TC→TT	3,29E-4	1,43E-3	4,86E-4	1,46E-4	1,46E-4	1,19E-4	4,81E-5	1,21E-3
e	h TT→TC	2,38E-3	7,91E-3	3,36E-3	1,08E-3	6,48E-4	9,62E-4	2,80E-4	4,28E-3
f	$\frac{\Phi_{TC\rightarrow TT}}{\Phi_{TC\rightarrow T_nN}}$	1,3	5,8	1,3	2,5	2,8	1,4	0,6	8,6
g	k TC→T _n N	2,1E-7	3,1E-7	8,7E-7	3,2E-6	4,2E-6	1,1E-5	1,2E-5	6,8E-6
h	t [T _n N] ₀ /2	240 s	160 s	240 s	320s	320s	240s	240s	720s
i	[TC]	81%	81%	78%	77%	72%	80%	78%	52%
j	[TT]	9%	14%	10%	11%	16%	10%	12%	13%
k	[T_nN]	11%	5%	12%	12%	12%	10%	10%	35%

- χ^2 : erreur résiduelle
- $h_{i\rightarrow j}$: constante de vitesse apparente pour le processus $i \rightarrow j$, en $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- $\frac{\Phi_{TC\rightarrow TT}}{\Phi_{TC\rightarrow T_nN}} = \frac{v_{TC\rightarrow TT}}{v_{TC\rightarrow T_nN}} = \frac{\Phi_{TC\rightarrow TT} \cdot \epsilon_{TC} \cdot \ell \cdot I_0 \cdot F \cdot [TC]}{\Phi_{TC\rightarrow T_nN} \cdot \epsilon_{TC} \cdot \ell \cdot I_0 \cdot F \cdot [TC]} = \frac{h_{TC\rightarrow TT} \cdot [TC]}{h_{TC\rightarrow T_nN} \cdot [TC]} = \frac{h_{TC\rightarrow TT}}{h_{TC\rightarrow T_nN}}$
- $k_{TC\rightarrow T_nN}$: paramètre thermique en s^{-1} calculé ou mesuré à 218 K (voir le paragraphe cinétique de décoloration)
- $t_{[T_nN]_0/2}$: temps d'irradiation nécessaire pour diviser par deux la concentration initiale de T_nN.
- [TC], [TT], [T_nN] : ratio obtenu à la fin de l'irradiation.

Tableau 4 : Résultat de l'analyse des données cinétiques

Concernant la réactivité de la forme initiale et les pourcentages de conversion en fin d'irradiation, les valeurs calculées à 204 et 218 K sont assez proches (excepté dans le cas de T₂NA) puisque la moitié de la concentration initiale en forme fermée est consommée pour un temps d'irradiation d'environ 4 minutes (ligne h) et que le même ratio 80 : 10 : 10 pour TC : TT : T_nN est obtenu (lignes i, j et k).

La différence de comportement relevé précédemment pour le chromène T₂NA se retrouve dans le calcul de ces valeurs, puisque la consommation de 50% de forme fermée requiert 12 minutes d'irradiation. Ce ralentissement se retrouve sur les pourcentages de conversion : en fin d'irradiation, à peine plus de 50% d'isomère TC est formé.

Ainsi, il apparaît que pour les composés substitués ou non par un thiophène, via ou non une liaison acétylénique, (T₁N, T₀NA et T₁NA), le comportement sous irradiation UV est très similaire.

La majeure différence concerne les composés bithiophéniques (T₂N et T₂NA). Tous deux présentent un rapport des rendements quantiques (ligne f) des réactions de TC environ

trois fois supérieur à celui des autres chromènes. Cela indique une réactivité plus forte de **TC** à la réaction d'isomérisation vers **TT**. Celui-ci atteint une concentration d'environ 15% alors qu'il ne dépassait pas 10% dans les autres composés. Cette augmentation est cependant relative puisque la vitesse de la réaction inverse (**TT**→**TC**) est également plus élevée, ce qui explique la difficulté pour accumuler cet isomère.

Enfin, en ce qui concerne le temps nécessaire pour convertir 50% de **T₂NA**, $t_{[T_2NA]0/2}$, beaucoup plus long (12 minutes), il a été reporté par Coen *et al.*⁶⁹ que ce composé est le seul qui soit photoluminescent parmi tous ceux étudiés ici. Ainsi, lors de l'absorption de photon, une partie de l'état excité se désactive par fluorescence au lieu de conduire aux photomérocyanines. Cela explique ainsi sa plus lente coloration.

4. Etude de la décoloration par la lumière visible

A la fin de l'irradiation UV, chaque échantillon a été irradié avec de la lumière visible, connue pour décolorer les photomérocyanines, à 204 K pour **T₁N**, **T₂N** et **T₀NA**, et à 218 K pour **T₁N**, **T₂N**, **T₀NA**, **T₁NA** et **T₂NA**. Selon le même principe suivi pour la photocoloration UV, un spectre ¹H est enregistré entre chaque période d'irradiation et l'intégration des signaux permet de suivre l'évolution des concentrations.

Les spectres RMN ¹H de la **figure 10** montrent la diminution des signaux des formes ouvertes et l'augmentation de ceux de la forme fermée au fur et à mesure de l'irradiation visible de **T₁N**.

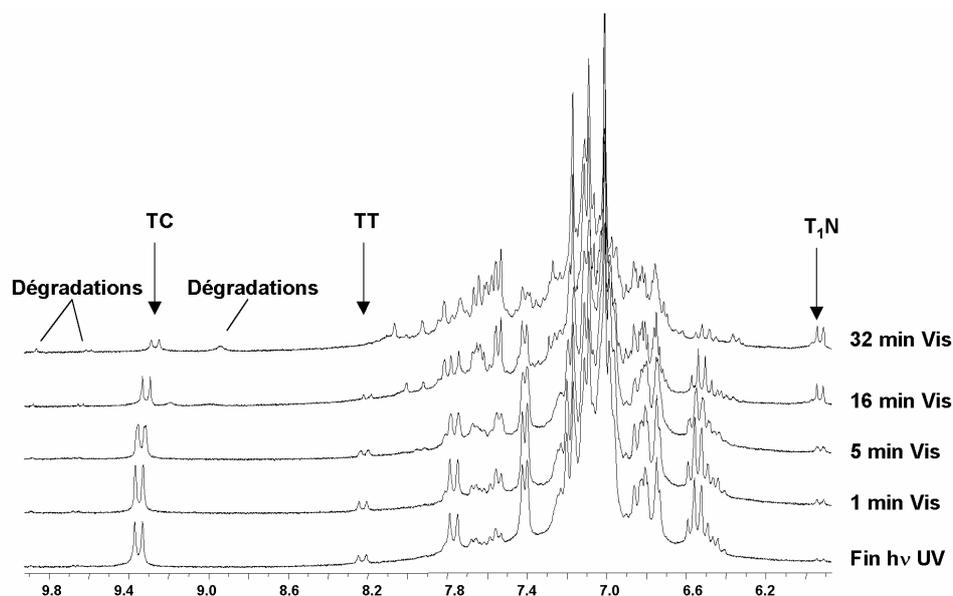


Figure 10 : Spectres ¹H de T₁N (10⁻² M, 204 K, toluène-d₈) pendant l'irradiation sous lumière visible

Le doublet situé à 9.35 ppm correspondant à **TC** ainsi que le doublet correspondant **TT**, situé à 8.22 ppm, diminuent à mesure que le doublet situé à 5.92 ppm correspondant au proton H₂ de la forme fermée, augmente. Cependant, au bout d'un long temps d'irradiation (32 minutes), on observe l'augmentation de l'intensité des signaux à 9.6 ppm et 9.9 ppm ainsi que l'apparition d'un signal vers 9.0 ppm, que l'on attribue à des produits de dégradation.

Le composé **T₀NA** montre le même comportement que **T₁N** sous irradiation visible (**Figure 11**). Les signaux des photomérocyanines **TC** et **TT** diminuent au profit de ceux de la forme fermée. Comme pour **T₁N**, des signaux à 9.9, 9.6 et 8.1 ppm, présents après relaxation thermique à température ambiante, sont attribués à des produits de dégradation.

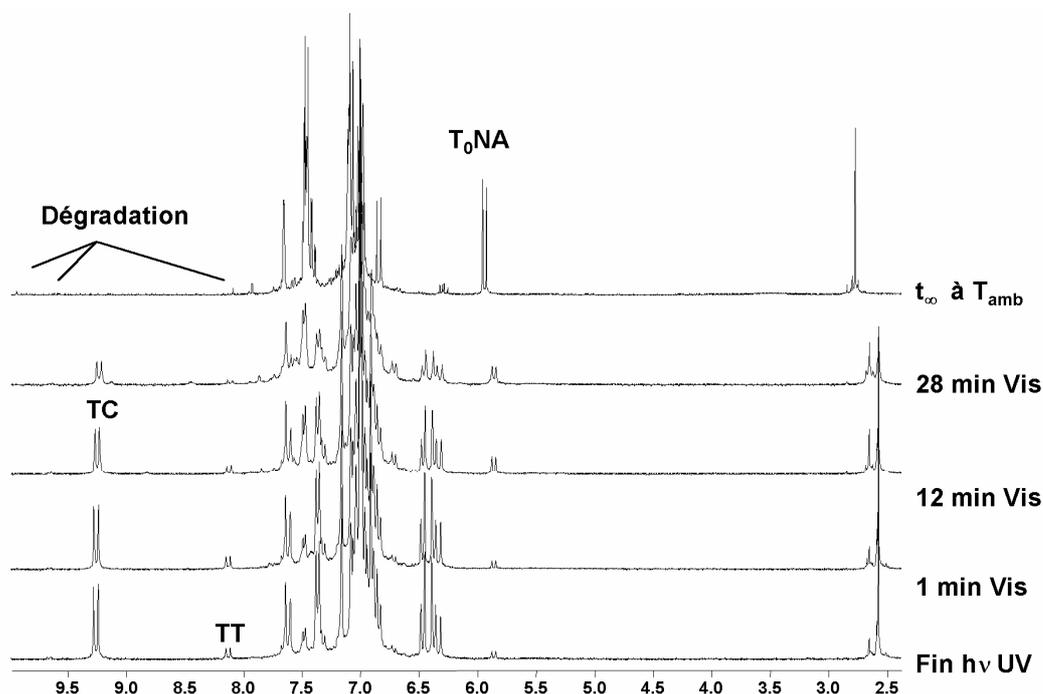


Figure 11 : Spectres ¹H de T₀NA (1,06.10⁻² M, 204 K, toluène-d₈) pendant l'irradiation sous lumière visible

Dans le cas du composé **T₂N** (**Figure 12**), les signaux des deux isomères **TC** et **TT** diminuent également, mais ceux de la forme fermée ne réapparaissent pas dans le même temps. Des signaux caractérisant des produits de dégradation sont également détectés : signaux à 9.9 et 9.6 ppm. En plus, on observe un singulet large situé à 7.98 ppm et deux doublets situés à 7.66 ppm et 7.58 ppm. Le singulet se déplace vers les champs faibles au cours de l'irradiation visible, tandis que le doublet, présent à partir de 5 minutes d'irradiation visible, semble se séparer pour former deux doublets distincts d'intensité relative (2/1).

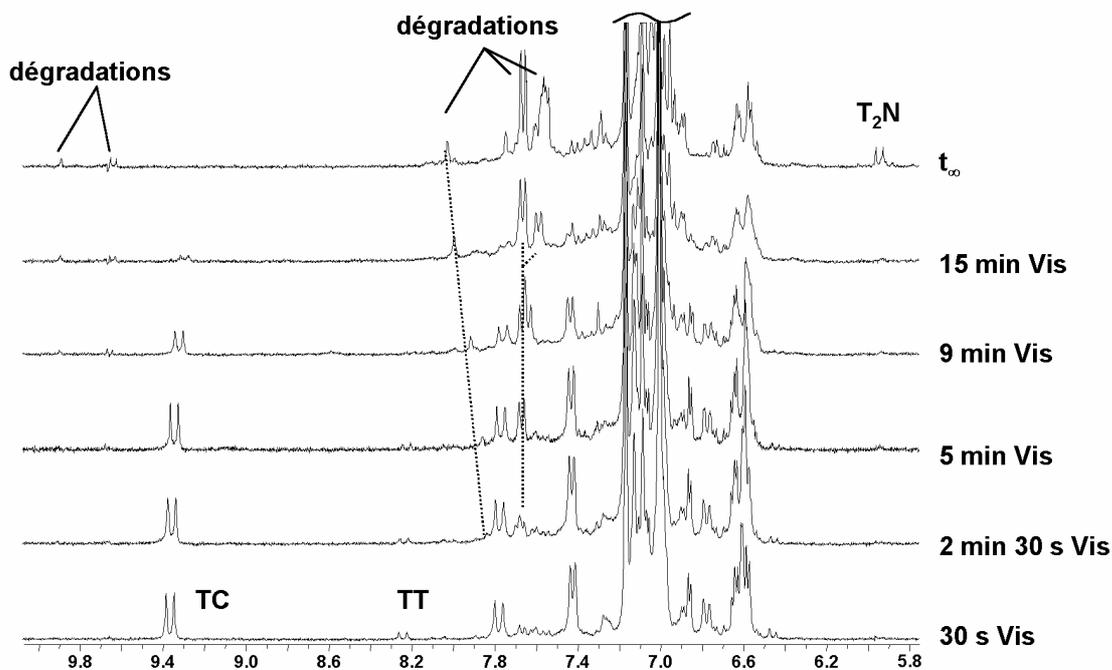


Figure 12 : Spectres ^1H de T_2N ($6,01 \cdot 10^{-3}$ M, 204 K, toluène- d_8) pendant l'irradiation sous lumière visible

La grande différence apparaît en comparant le spectre enregistré après 32 minutes d'irradiation visible et celui enregistré après plusieurs jours d'évolution à température ambiante, à l'abri de la lumière (t_∞). Les signaux de la forme fermée ont fortement augmenté en intensité, tandis qu'aucune évolution des pics à 7.58 ppm, 7.66 ppm et 7.98 ppm n'est observée. Ceux-ci correspondent donc à des produits de dégradation. Le retour de la forme fermée semble par conséquent indiquer que la disparition des photomérocyanines a conduit à un produit qui, thermiquement et lentement est retourné vers la forme fermée T_2N . Ce comportement suggère la présence d'un dérivé allène-naphtol, mis en évidence lors de l'étude des naphtopyranes non substitués par des thiophènes^{58,60}. Néanmoins, aucun signal caractéristique n'a pu être détecté à cause de la superposition des différentes résonances.

L'intégration des résonances permet de suivre l'évolution des concentrations des solutions de T_1N , T_0NA et T_2N , préalablement irradiées dans l'UV, en fonction du temps d'irradiation visible (**Figures 13, 14 et 15**). La même étude a été répétée à 218 K : après irradiation pendant 20 minutes dans l'UV par palier de 2 minutes, les échantillons ont été soumis à une irradiation sous lumière visible, pendant 22 minutes. La **figure 16** regroupe l'ensemble des évolutions de la concentration en fonction du temps d'irradiation, pour les cinq chromènes: T_1N , T_2N , T_0NA , T_1NA et T_2NA .

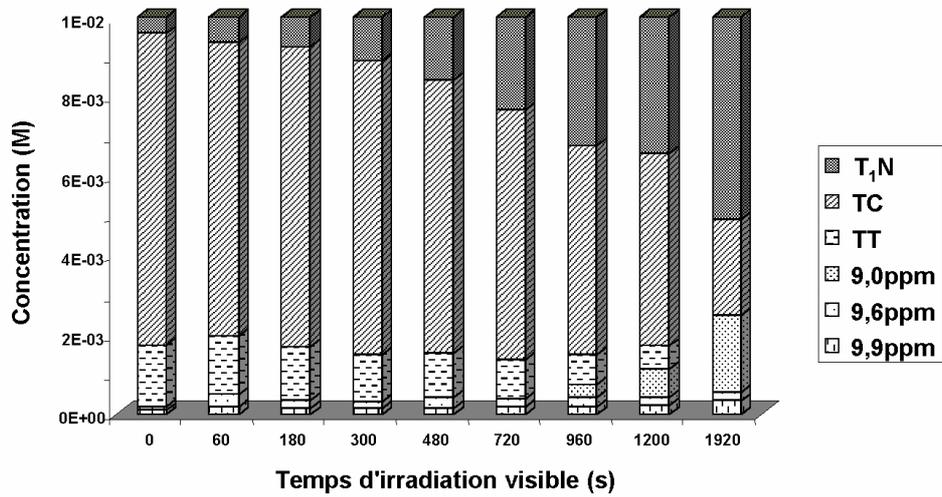


Figure 13 : Evolution des concentrations sous irradiation visible de T₁N à 204 K

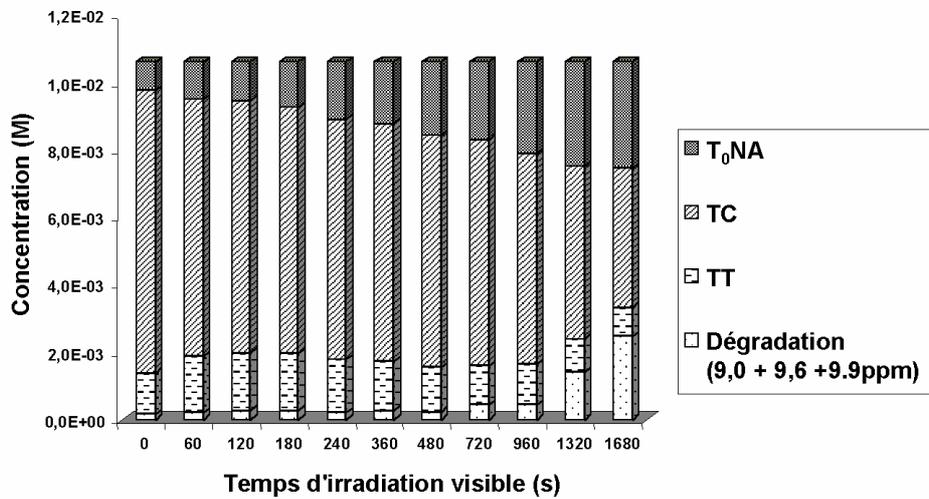


Figure 14 : Evolution des concentrations sous irradiation visible de T₀NA à 204 K

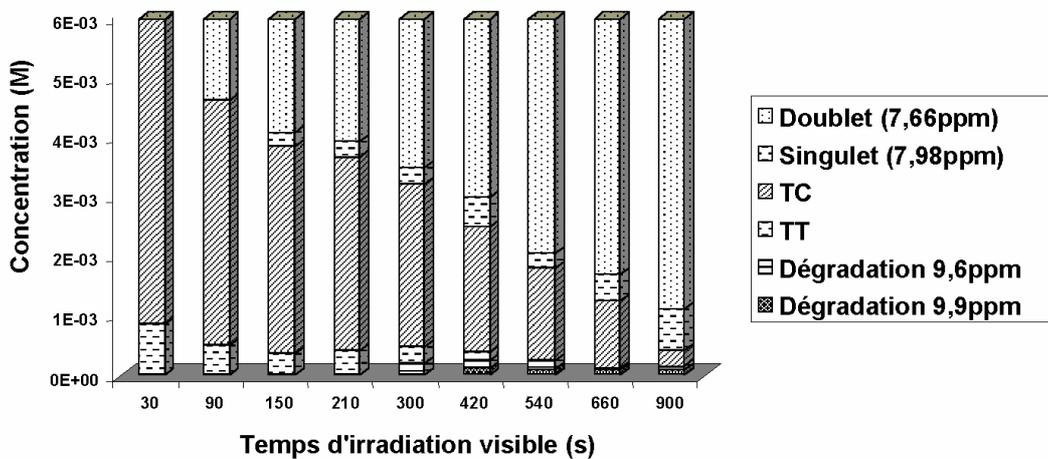


Figure 15 : Evolution des concentrations sous irradiation visible de T₂N à 204 K

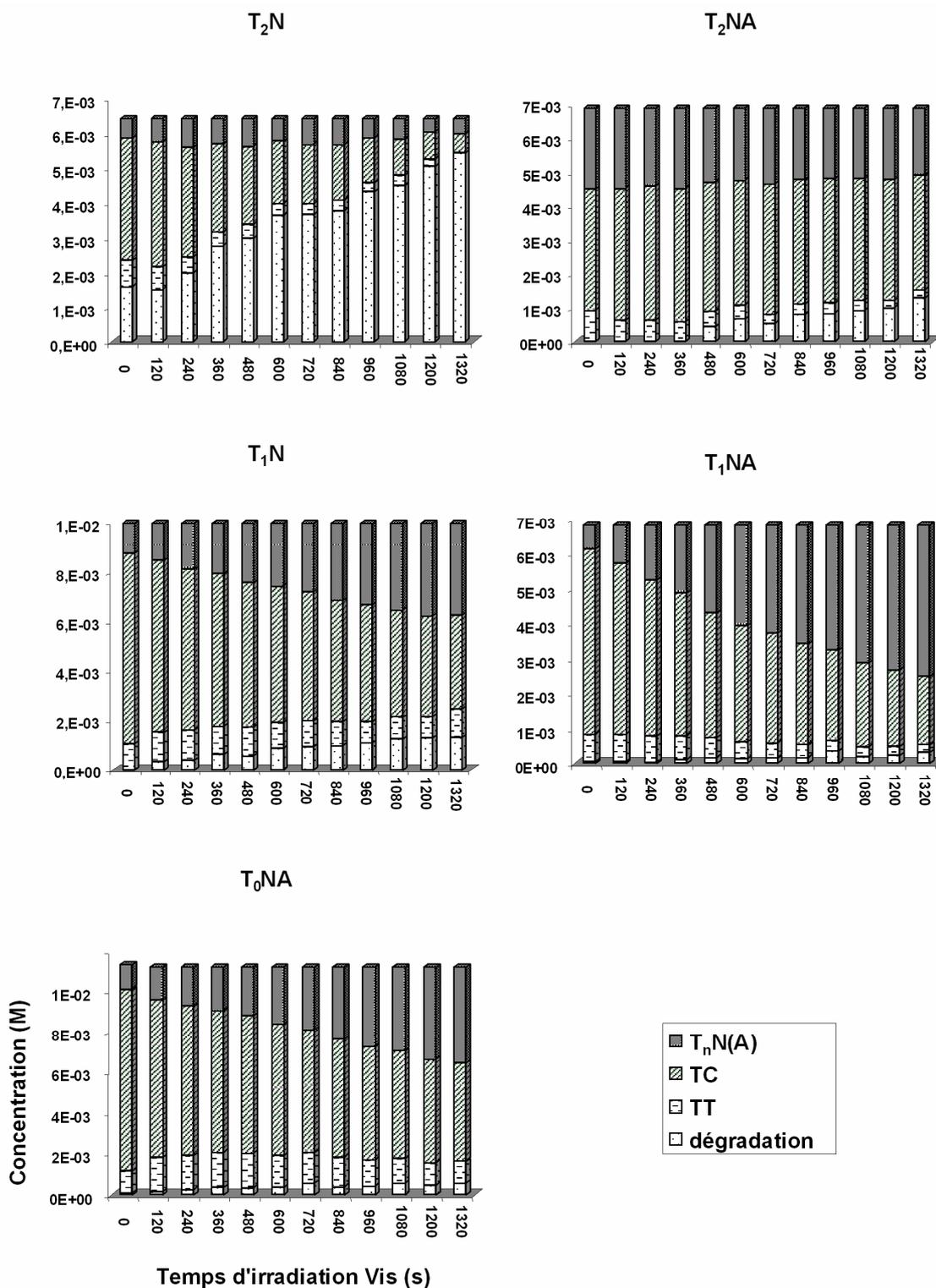


Figure 16 : Evolution des concentrations sous irradiation visible à 218 K

L'analyse de ces courbes a été faite en déterminant les vitesses de disparition des photomérocyanines (Tableau 5). Les données n'ont pas été modélisées en raison de la disparité des valeurs de concentration de l'isomère **TT** et des produits de dégradation.

	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ Na	T ₁ N	T ₂ N	T ₀ NA	T ₁ NA	T ₂ NA
	204 K	204 K	204 K	218 K	218 K	218 K	218 K	218 K
V _{disparition de TC}	5,7E-4	1,9E-3	3,2E-4	5,7E-4	1,3E-3	4,8E-4	8,3E-4	NS
V _{disparition de TT}	7,8E-4	2,3E-3	3,9E-4	NS	8,7E-4	5,9E-4	1,1E-3	NS
t _{irradiation}	32 min	15 min	28 min	22 min	22 min	22 min	22 min	22 min
Dégradation	2 → 25%	95%?	2 → 23%	0 → 13%	25 → 85%?	1 → 5%	1 → 5%	0 → 19%
[TC]	79 → 24%	86 → 5%	79 → 39%	77 → 38%	54 → 8%	80 → 43%	78 → 29%	52 → 49%
[TT]	16 → 0%	14 → 0%	11 → 8%	12 → 12%	12 → 0%	9 → 9%	11 → 3%	13 → 3%
[T _n N]	4 → 51%	0%	8 → 30%	11 → 37%	9 → 7%	10 → 43%	10 → 63%	35 → 29%

(NS : Non significatif)

Tableau 5 : Données extraites de l'analyse des données cinétiques.

A partir des courbes et du **tableau 5**, on remarque que :

- La disparition de l'isomère **TC** pour les chromènes **T₁N**, **T₀NA** et **T₁NA** se fait de façon assez nette au profit de la forme fermée, avec une vitesse similaire pour **T₁N** et **T₀NA**, mais plus rapide pour **T₁NA**.
- Pour l'évolution de l'isomère **TT**, il est difficile de tirer une conclusion, car les observations diffèrent : soit il disparaît complètement ou presque (**T₁N** à 204 K et **T₁NA** à 218 K), soit il reste stable (**T₁NA** à 204 K, **T₁N** et **T₀NA** à 218 K). Néanmoins, il faut rappeler que sa concentration étant faible, la mesure de son intégration sur les spectres RMN ¹H est assez imprécise.
- La concentration des produits de dégradation issus de ces trois chromènes (**T₁N**, **T₀NA** et **T₁NA**) est fonction du temps d'irradiation, puisque à 204 K, celui-ci étant plus long qu'à 218 K (32 et 28 par rapport à 22 minutes), les pourcentages sont plus élevés. Cependant, il apparaît qu'une jonction alcyne entraîne une meilleure résistance, puisque la concentration en produits de dégradation est trois fois plus faible pour **T₀NA** et **T₁NA** par comparaison avec **T₁N**.

Concernant les chromènes substitués par deux entités thiophènes *via* ou non la liaison acétylénique (**T₂N** et **T₂NA**), ces deux composés présentent un comportement complètement différent :

- Le chromène **T₂N** à 204 et à 218 K présente une disparition très rapide des isomères **TC** et **TT**, au profit de produits de dégradation. La forme fermée n'est pas observée sous visible, mais elle est à nouveau détectée après évolution thermique à température ambiante. Comme cela a déjà été précisé précédemment, ce comportement suggère la transformation photochimique des photomérocyanines en allène-naphtol qui

thermiquement retourne vers la forme fermée. Mais, à 204 et à 218 K, à cause de la superposition des résonances, aucun signal le caractérisant n'a été observé. La dégradation de ce composé est très élevée. Ce résultat est en accord avec les données sur la résistance à la fatigue, reportées par M. Frigoli⁵⁶, même si les conditions expérimentales sont ici très différentes. Le temps nécessaire d'irradiation continue pour diminuer d'un facteur deux l'absorbance ($t_{A0/2}$) est égal à 255 minutes alors que pour **T₁NA**, il est de 601 minutes.

- Enfin, le chromène **T₂NA** apparaît peu réactif sous irradiation visible, puisque l'évolution observée est peu significative et tend vers une augmentation des produits de dégradation.

Ces observations semblent donc indiquer que la décoloration photochimique sous irradiation visible des chromènes substitués par deux thiophènes n'est pas efficace. Cependant, il faut rappeler que ces deux composés en forme fermée ont un pied d'absorption jusque 420 nm. L'irradiation visible étant faite avec un filtre qui coupe les longueurs d'onde inférieures à 400 nm, les formes fermées **T₂N**⁷⁰ et **T₂NA**⁷¹ absorbent encore et peuvent donc continuer à se colorer.

5. Etude de la relaxation thermique des photomérocyanines

5.1. Etude RMN de la relaxation thermique dans le toluène-d₈

L'étude de la relaxation thermique des photomérocyanines de **T₁N**, **T₂N**, **T₀NA**, **T₁NA** et **T₂NA** a été réalisée à des températures échelonnées entre 218 et 248 K après irradiation dans le toluène-d₈.

Un exemple est illustré sur la **figure 17** pour **T₁N** à 243 K. Sur le spectre enregistré juste après irradiation apparaissent les résonances correspondant aux photomérocyanines formées : **TC** majoritaire et **TT** minoritaire. Les spectres enregistrés à intervalles de temps réguliers lors de la relaxation thermique montrent la diminution des signaux des photomérocyanines au profit de la forme fermée.

Pour chacun des autres chromènes, le même comportement est observé : formation sous irradiation UV des deux photomérocyanines et disparition vers la forme fermée pendant la relaxation thermique (**Figure 18**).

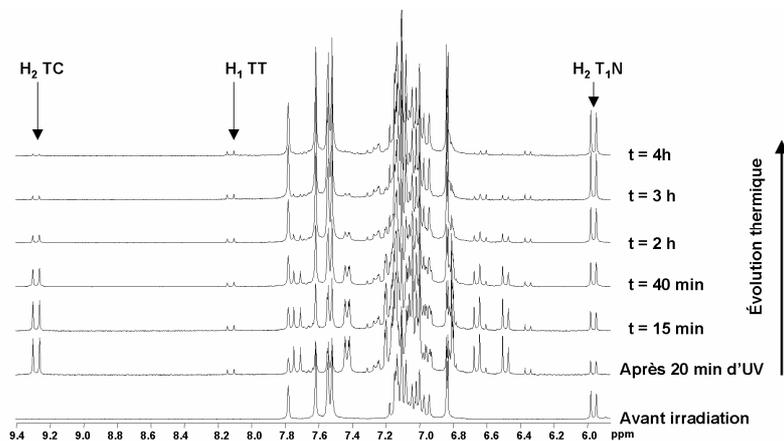


Figure 17 : Spectres ^1H avant et pendant l'évolution thermique de T_1N à 243 K

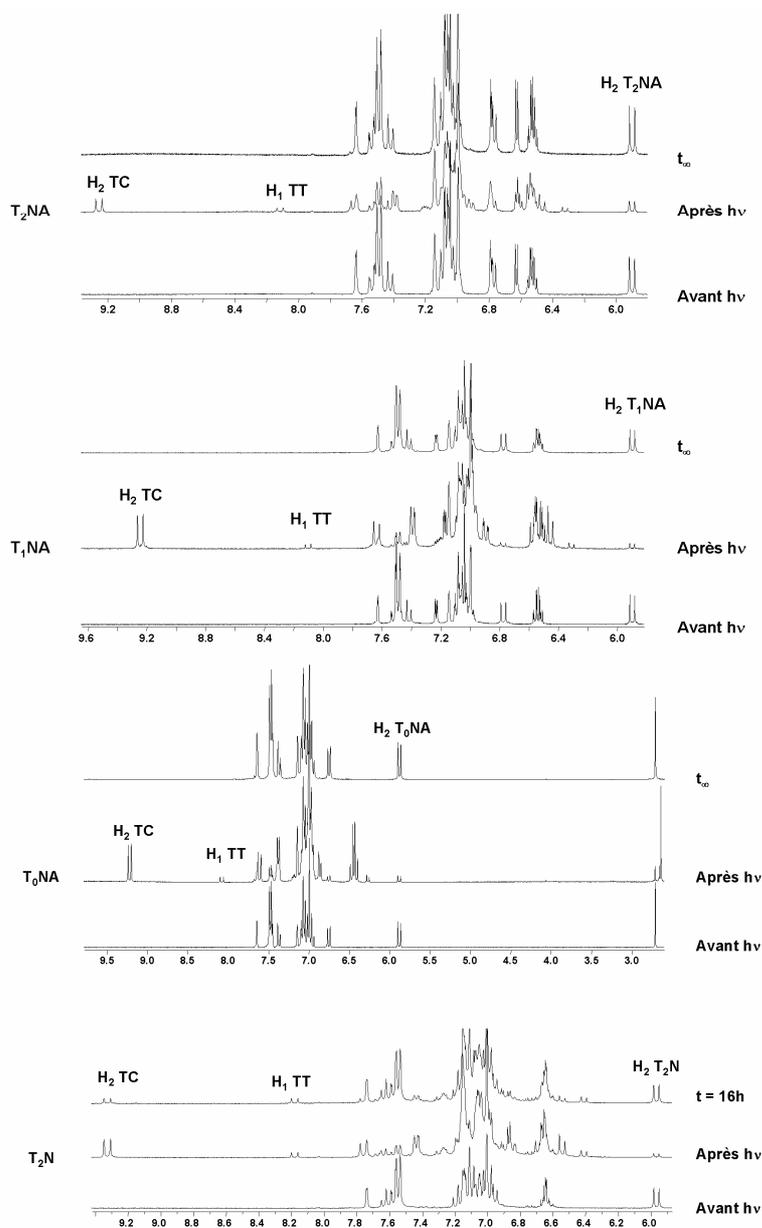


Figure 18 : Spectres ^1H avant, après irradiation et à temps infini (228 K, toluène- d_8)

L'évolution des photoproduits a été suivie en intégrant les signaux des protons les mieux séparés, H₂ de **TC**, H₁ de **TT** et H₂ de **T₁N**. Pour chaque température étudiée, les graphiques Concentration = f (Temps) ont été tracés (**Figures 19 à 23**)

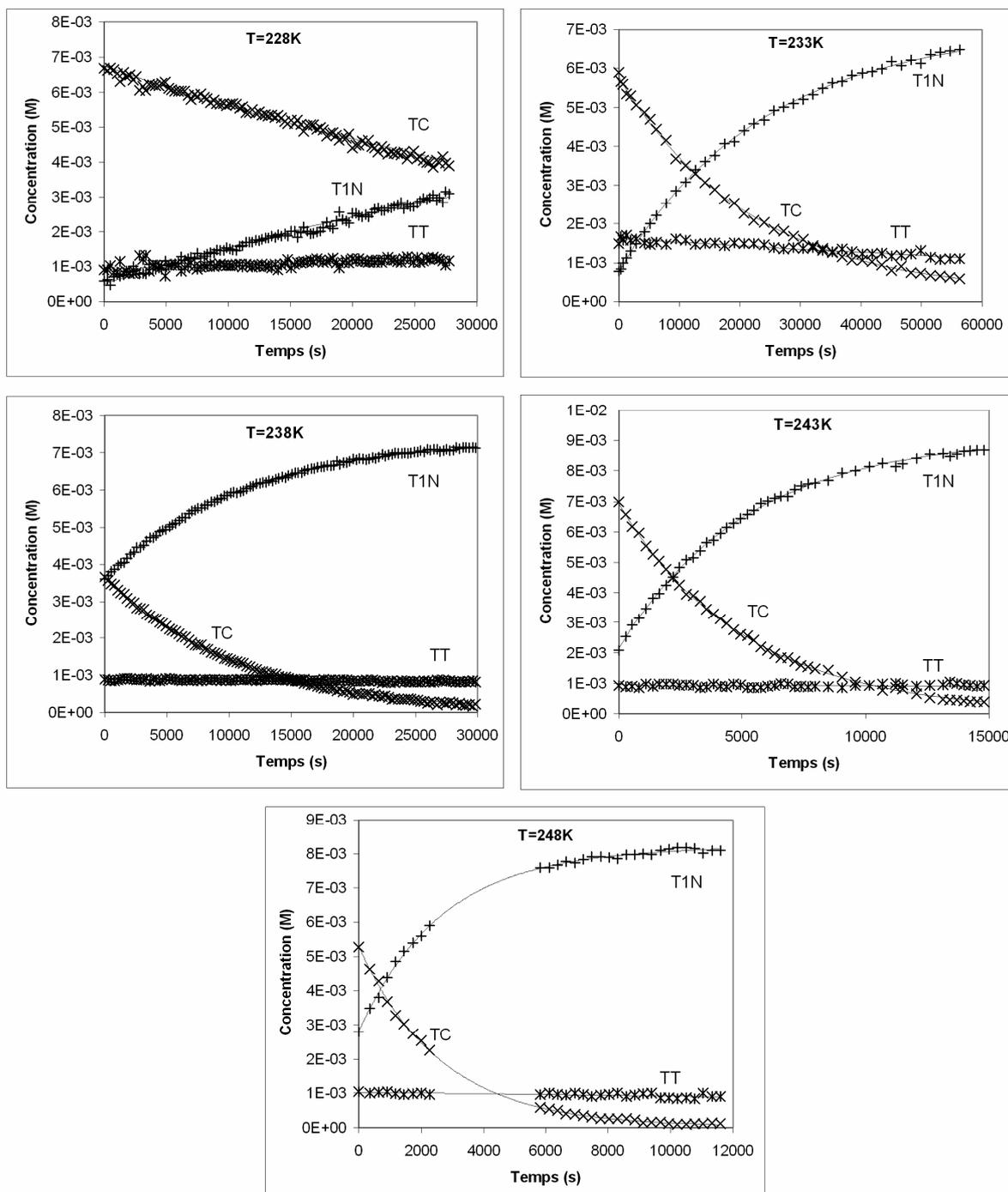


Figure 19 : Evolution thermique des formes ouvertes et fermée (T₁N) dans le toluène-d₈

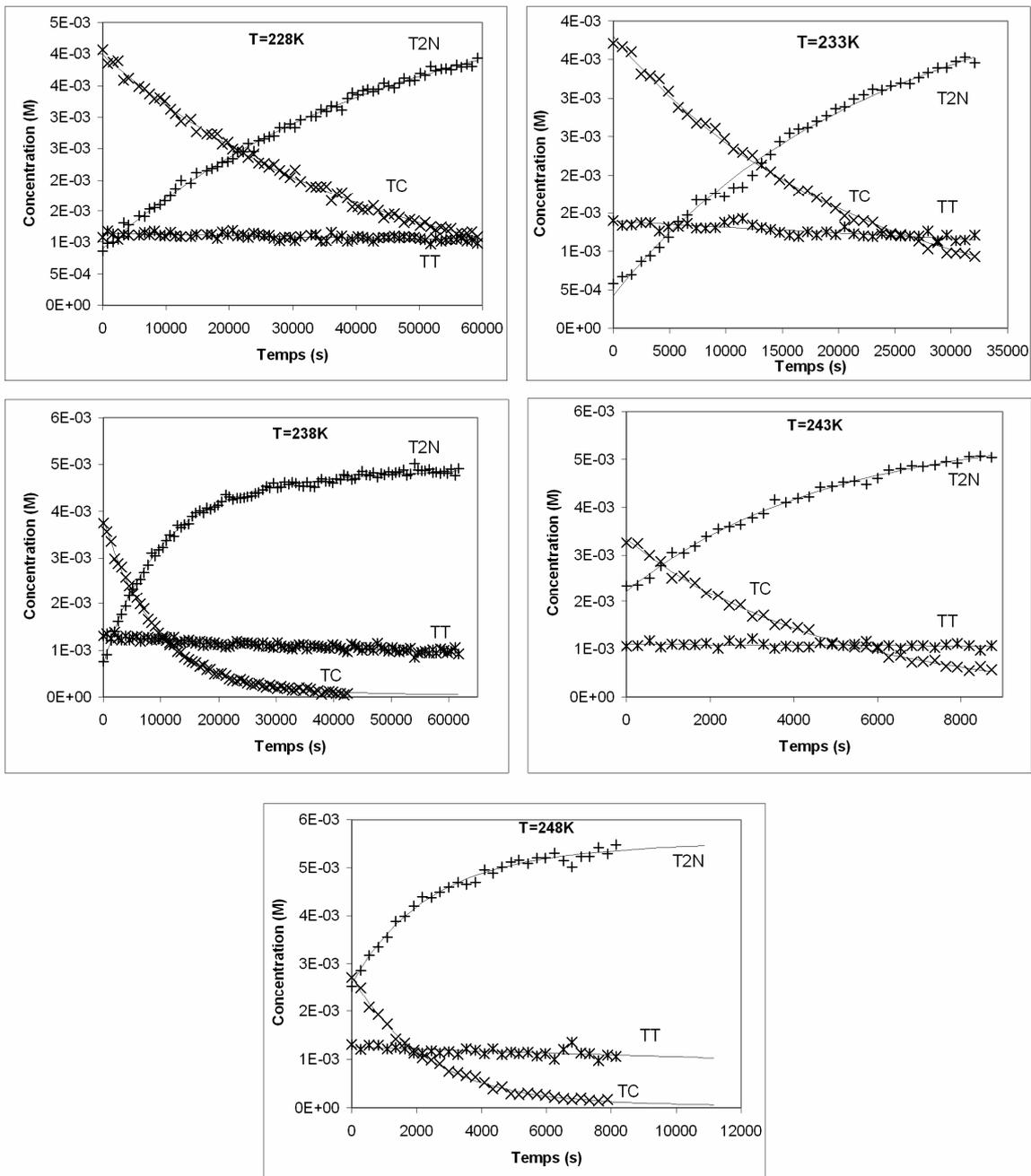


Figure 20 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₂N

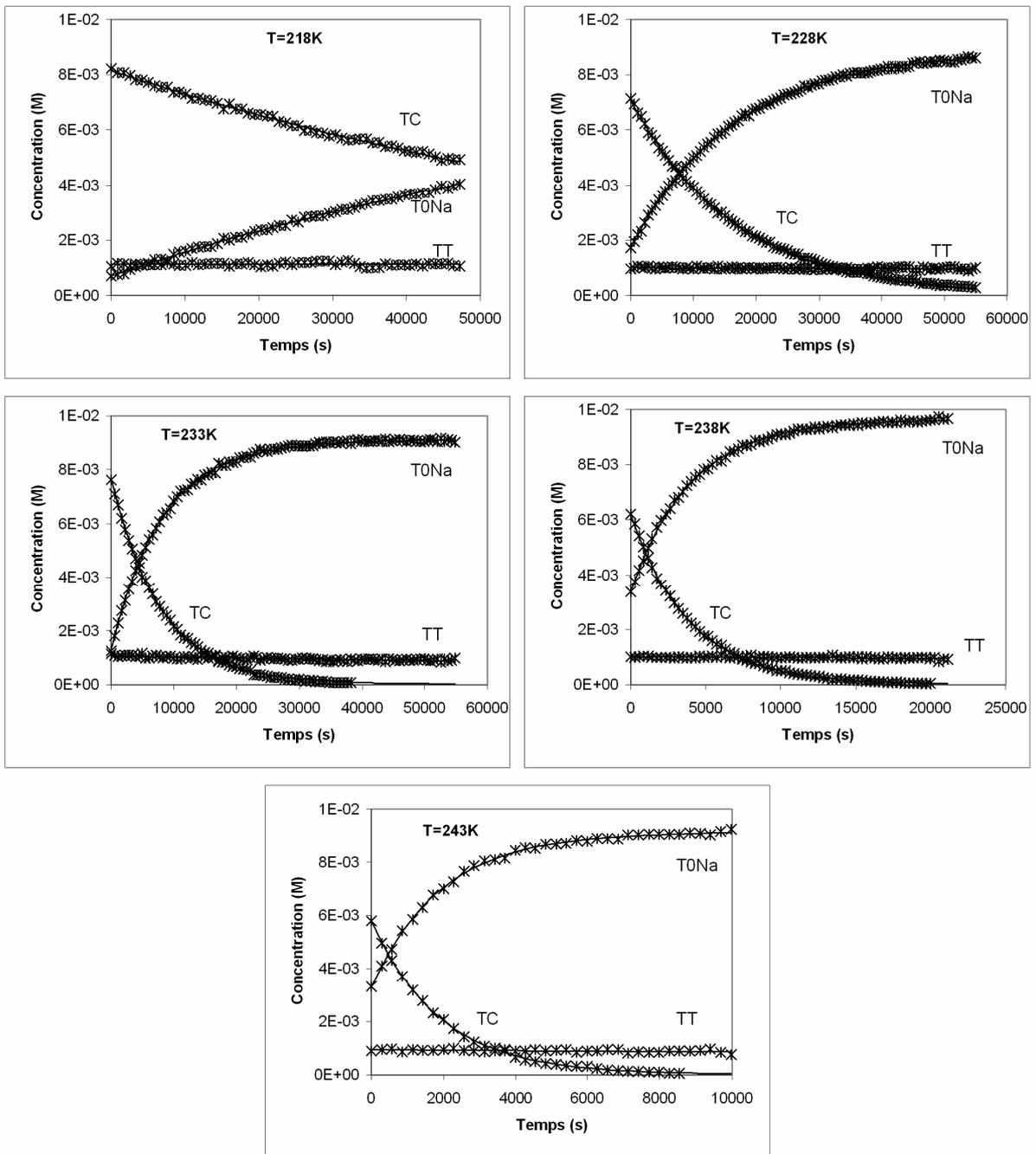


Figure 21 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₀NA

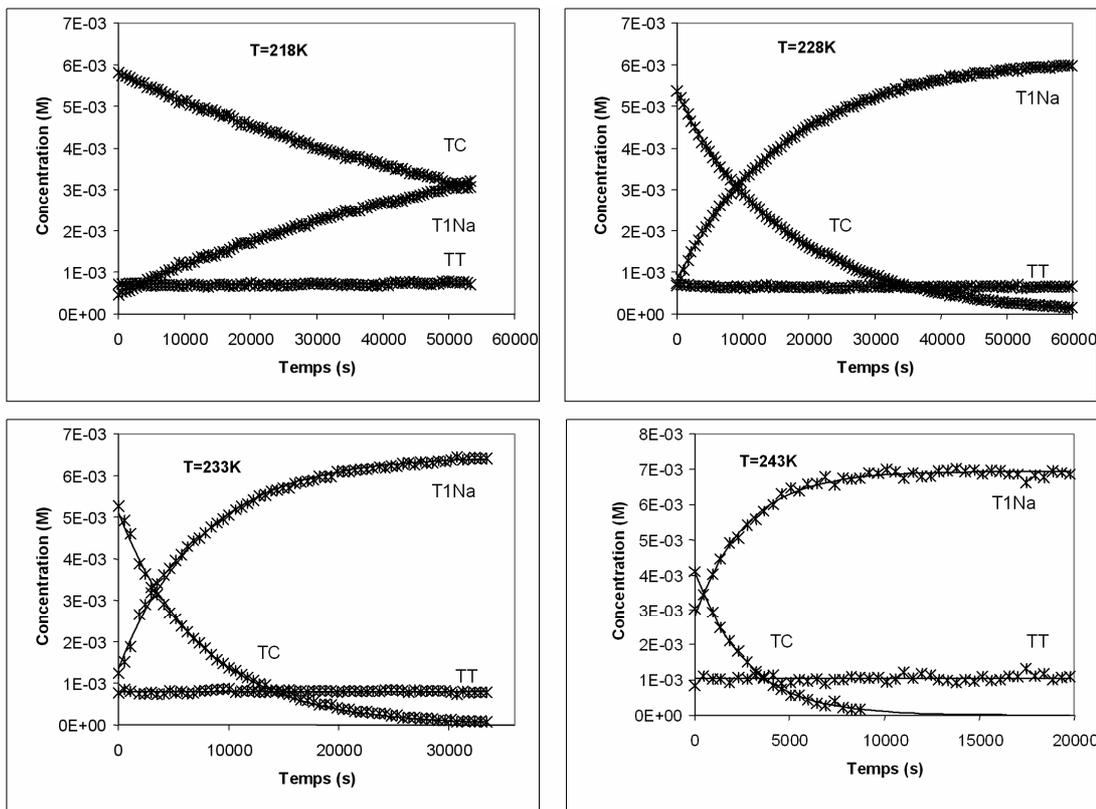


Figure 22 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₁NA

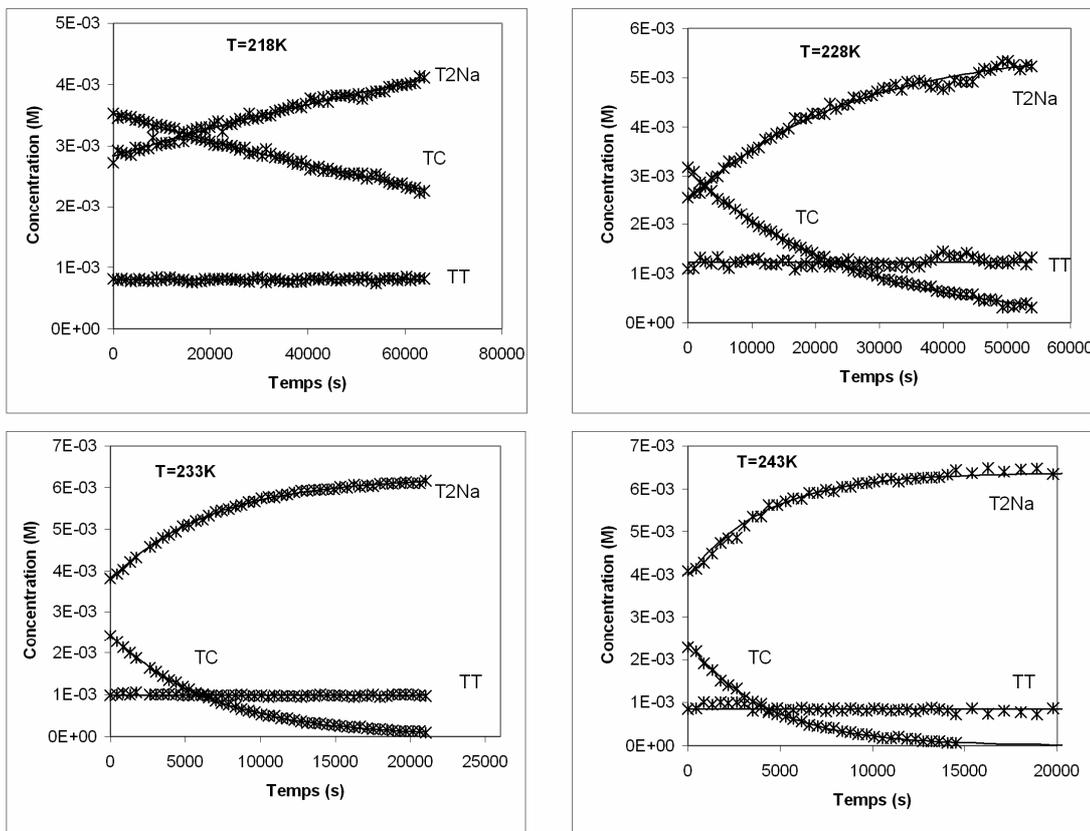


Figure 23 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₂NA

5.2. Traitement des données cinétiques

Le traitement des données cinétiques extraites des spectres RMN a été effectué de la même façon que lors des études des cinétiques de coloration sous UV, à savoir la résolution des équations différentielles écrites pour un système à trois espèces (**T_nN**, **TC** et **TT**), sans aucun *a priori*. Ainsi, pour trois espèces, six processus caractérisés par des constantes de vitesse thermique, k_{ij} (en s^{-1}) peuvent être envisagés pour les corrélérer entre elles (**Schéma 6**).

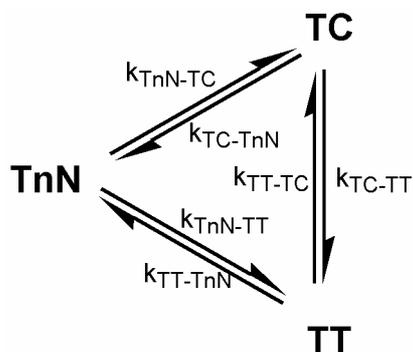


Schéma 6.

Lors du traitement des données, le système s'est révélé très sélectif, puisqu'il est apparu que les processus venant de **T_nN**, c'est-à-dire l'ouverture thermique **T_nN**→**TC** et **T_nN**→**TT**, le processus de refermeture **TT**→**T_nN** pouvaient être à chaque fois éliminés. Ainsi, seuls deux processus restaient, correspondant à un mécanisme consécutif de **TT** vers **T_nN** via l'isomère **TC** (**Schéma 7**).

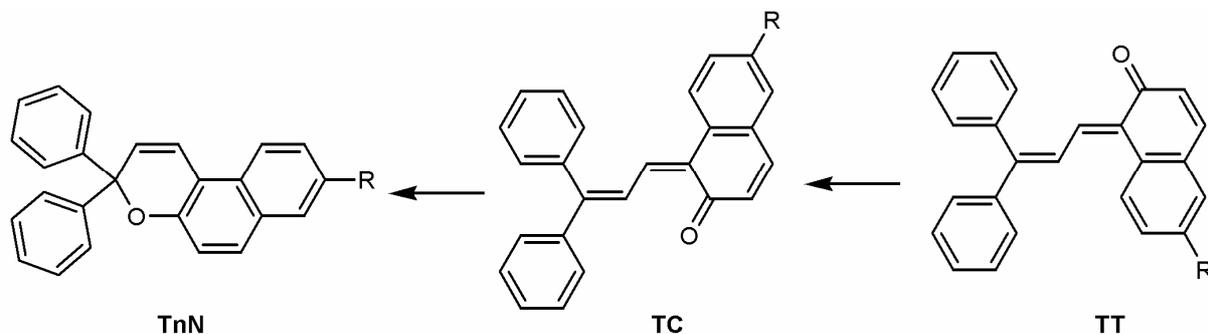


Schéma 7.

Les valeurs extraites des constantes cinétiques de décoloration (k_{Δ}) des processus d'isomérisation de **TT** vers **TC** et des processus de refermeture de **TC** vers la forme fermée, sont regroupées dans le **tableau 6**.

	T=218K	T=228K	T=233K	T=238K	T=243K	T=248K
TT→TC				2,54E-06	5,19E-06	1,07E-05
TC→T ₁ N		1,70E-05	4,65E-05	9,72E-05	1,96E-04	3,85E-04
TT→TC		1,58E-06	(5,98E-06)	5,50E-06	(4,68E-06)	1,76E-05
TC→T ₂ N		2,29E-05	4,79E-05	1,07E-04	2,13E-04	4,37E-04
TT→TC		6,67E-07	3,54E-06	3,17E-06	9,76E-06	
TC→T ₀ NA	1,11E-05	6,04E-05	1,26E-04	2,54E-04	5,30E-04	
TC→T ₁ NA	1,18E-05	5,90E-05	1,32E-04		3,69E-04	
TC→T ₂ NA	6,80E-06	4,02E-05		2,36E-04	4,73E-04	

(valeur non prise en compte pour le tracé des droites d'Eyring)

Tableau 6 : Valeurs des constantes cinétiques de décoloration obtenues

A partir des valeurs de la constante cinétique obtenues à chaque température et pour chaque composé, les paramètres thermodynamiques du processus d'isomérisation **TT** vers **TC** et de refermeture **TC** vers **T_nN(A)** sont calculés pour chaque composé. En reportant $\ln(k_{\Delta}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), on obtient une droite qui vérifie l'équation d'Eyring (**Figures 24 et 25**) :

$$\ln \frac{k_{\Delta}}{T} = - \frac{\Delta H^{\#}}{RT} + \frac{\Delta S^{\#}}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$$

k_B : constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, h : constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, R : constante des gaz parfaits = $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

On déduit à partir de la pente de la droite, la valeur de la variation d'enthalpie $\Delta H^{\#}$ et de l'ordonnée à l'origine, la valeur de la variation d'entropie d'activation $\Delta S^{\#}$ (**Tableau 7**)

		pente	ordonnée à l'origine	R ²	R	Niveau de signification	$\Delta H^{\#}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S^{\#}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
TC→T _n N	T ₁ N	-8461,94	20,79	99,60%	99,80%	(5 points) 99%	70,4	-24,7
	T ₂ N	-8118,56	19,48	99,96%	99,98%	(5 points) 99%	67,5	-35,6
	T ₀ NA	-7919,43	19,55	99,97%	99,98%	(5 points) 99%	65,8	-35,0
	T ₁ NA	-7138,03	16,09	99,21%	99,61%	(4 points) 99%	59,3	-63,7
	T ₂ NA	-8604,44	22,31	99,68%	99,84%	(4 points) 99%	71,5	-12,1
TT→TC	T ₁ N	-8249,31	16,30	99,98%	99,99%	(3 points) 99%	68,6	-62,0
	T ₂ N	-6583,30	10,09	100,0%	100,00%	(3 points) 99%	54,7	-113,7
	T ₀ NA	-8587,32	18,28	85,49%	92,46%	(4 points) 90%	71,4	-46,6

Tableau 7 : Bilan thermodynamique

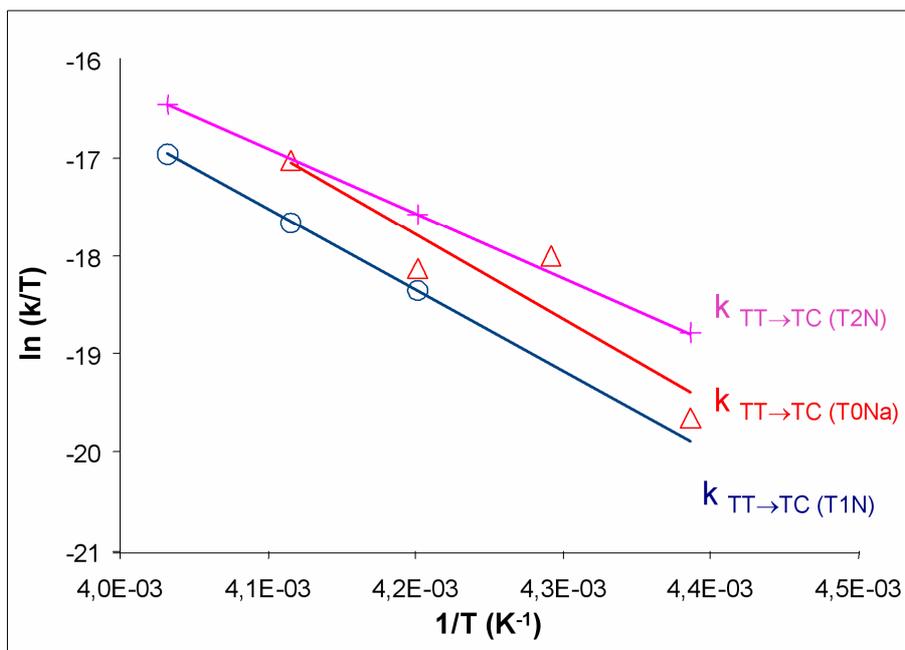


Figure 24 : Variation de $\ln(k_{\Delta}/T)$ de TT en fonction de $1/T$ (droite d'Eyring)

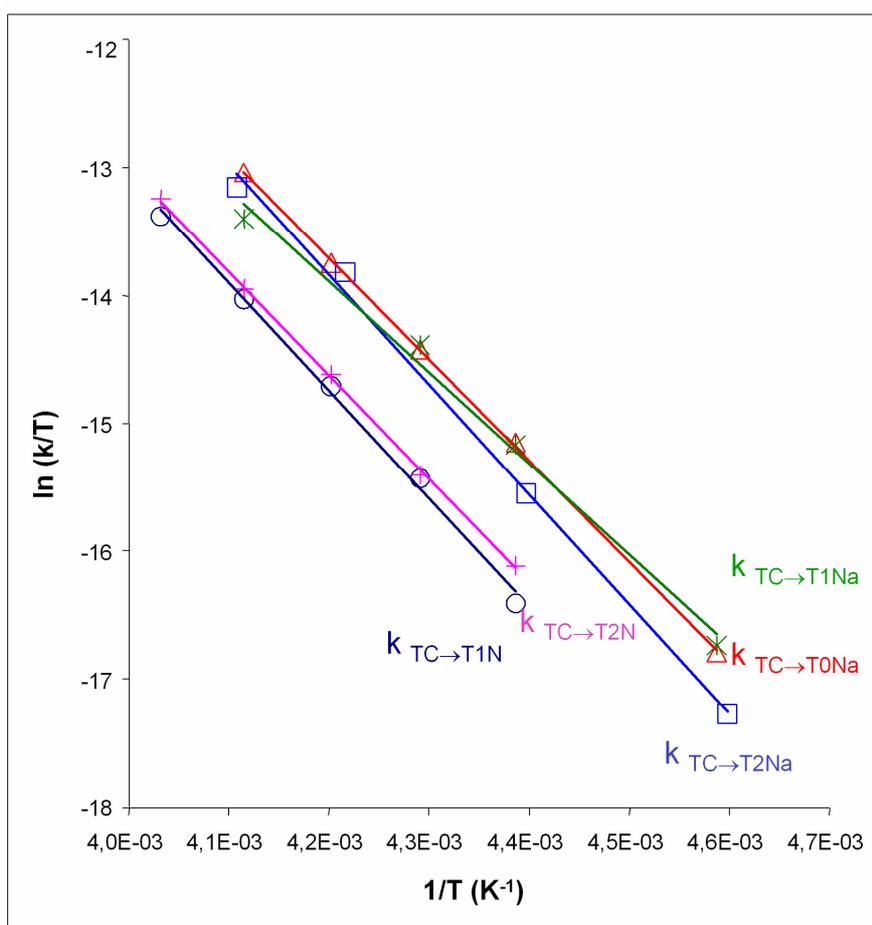


Figure 25 : Variation de $\ln(k_{\Delta}/T)$ de TC en fonction de $1/T$ (droite d'Eyring)

Les valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger sont en accord avec celles généralement reportées dans la littérature et mesurées par d'autres techniques spectroscopiques. Si l'on reporte les différentes valeurs des variations d'enthalpie ΔH^\ddagger en fonction des variations d'entropie ΔS^\ddagger calculées pour chacun des chromènes (**Figure 26**), on observe dans tous les cas que la plus haute valeur d'enthalpie correspond à la plus haute valeur d'entropie, pour chacun des processus. Cela indique qu'une enthalpie élevée est compensée par une entropie de moins en moins négative. On remarque également une linéarité entre les données au sein du même processus, bien que celui-ci intervienne dans des molécules différentes.

En effet, pour le processus $\text{TC} \rightarrow \text{T}_n\text{N}$, on obtient une droite de régression d'équation :

$$\Delta H^\ddagger = 247.\Delta S^\ddagger + 75,4 \text{ avec } r^2 = 95,82\%$$

Pour le processus $\text{TT} \rightarrow \text{TC}$, on obtient une droite de régression d'équation :

$$\Delta H^\ddagger = 254.\Delta S^\ddagger + 83,7 \text{ avec } r^2 = 99,60\%$$

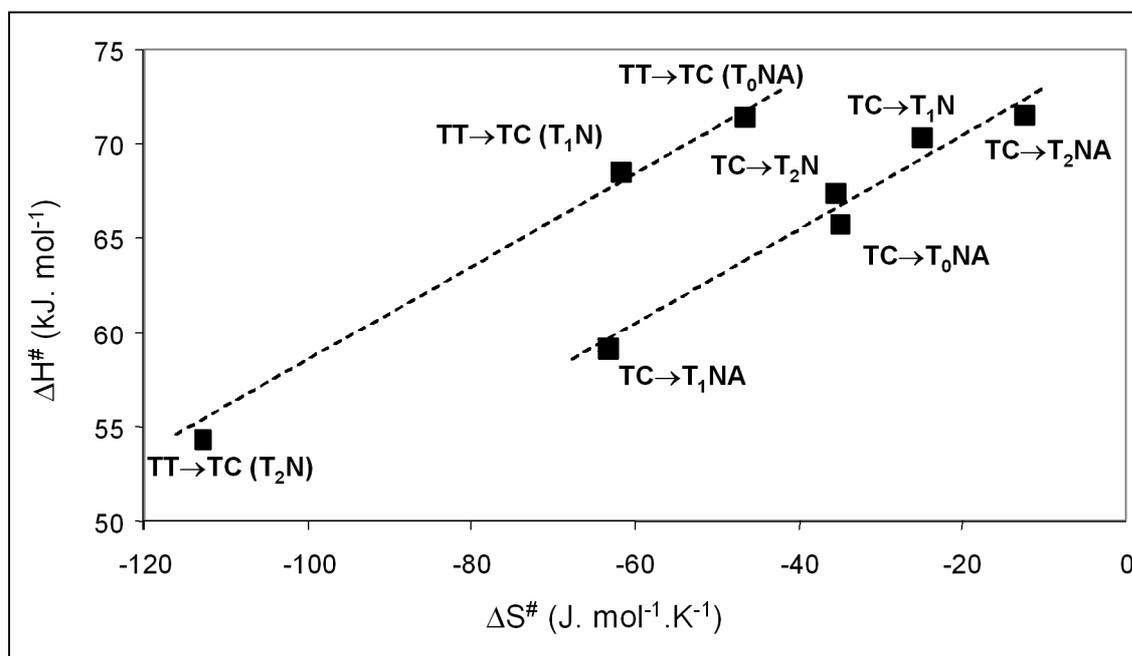


Figure 26 : Variation d'enthalpie ΔH^\ddagger en fonction de la variation d'entropie ΔS^\ddagger pour chacun des processus

Ces équations, qui montrent la corrélation entre l'enthalpie et l'entropie d'activation sont appelées « relation isocinétique »⁷² où la pente de la droite obtenue représente la « température isocinétique »⁷³: 247 K pour le processus $\text{TC} \rightarrow \text{T}_n\text{N}$ et 254 K pour $\text{TT} \rightarrow \text{TC}$. Cette relation est parfois satisfaite quand une série de composés de structure analogue subissent la même réaction. Ainsi, ce résultat appuie la validité de notre démarche expérimentale en permettant la confirmation des processus mis en jeu entre les différentes structures.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement photochromique de chromènes thiophéniques symétriques $T_nN(A)$ a été étudié. Pour chaque composé, les isomères transoïdes **TC** et **TT** de la photomérocyanine ont été identifiés et caractérisés. L'évolution des espèces a été suivie par RMN lors de la photocoloration UV, la décoloration par relaxation thermique et photochimique par la lumière visible. Pour les deux premières expériences, la modélisation des courbes expérimentales obtenues nous a permis de comprendre la réactivité de chaque espèce et d'évaluer l'influence de la chaîne thiophénique sur le photochromisme.

Les expériences effectuées montrent que la photocoloration UV s'effectue selon des processus successifs réversibles où l'isomère **TC** joue le rôle d'intermédiaire entre la forme fermée et l'isomère **TT**. Il apparaît que le comportement sous UV des chromènes substitués ou non par un thiophène via ou non une liaison acétylénique (T_1N , T_0NA et T_1NA) est très similaire avec des vitesses de réaction d'ouverture, de fermeture et d'isomérisation très proches. Comparativement, les chromènes bithiophéniques (T_2N et T_2NA) montrent un comportement différent, avec une réactivité plus élevée de **TC** à la réaction d'isomérisation vers **TT** et pour le composé T_2NA , la difficulté de la réaction d'ouverture indique des mécanismes concurrentiels à la production des photomérocyanines que l'on attribue au phénomène de fluorescence.

Les données obtenues lors de la décoloration par la lumière visible n'ont pas pu être modélisées en raison de l'incertitude sur la concentration de **TT** et des produits de dégradation. Néanmoins, les vitesses de disparition obtenues pour les photomérocyanines montrent la forte participation de l'isomère **TC** pour la refermeture des chromènes T_1N , T_0NA et T_1NA . L'évolution de **TT** n'a pas permis d'aboutir à des conclusions pour les raisons indiquées ci-dessus.

Les chromènes bisubstitués (T_2N et T_2NA) montrent un comportement très différent sous visible. T_2N est fortement dégradé, on suppose que l'irradiation de celui-ci conduit à la transformation des photomérocyanines en allène naphthol, dont une grande partie se dégrade et une minorité redonne thermiquement la forme fermée. Les photomérocyanines de T_2NA sont peu réactives au rayonnement visible. On suppose qu'il s'établit un équilibre photostationnaire entre les photomérocyanines qui se décolorent et la forme fermée qui continue d'absorber dans la gamme des longueurs d'onde utilisées. Ces composés ne semblent donc pas réversibles photochimiquement. Cette propriété pourrait limiter leur utilisation en tant qu'interrupteur moléculaire (photoswitch). Par ailleurs, de cette étude il apparaît que les chromènes substitués ou non par un thiophène via une liaison acétylénique (T_0NA et T_1NA) ont une résistance accrue aux phénomènes de dégradation.

Enfin, la décoloration thermique des photomérocyanines fait intervenir deux processus sur les six possibles et la refermeture de l'isomère **TT** s'effectue de manière consécutive par l'intermédiaire de l'isomère **TC**. Les valeurs de constantes cinétiques obtenues par ce mécanisme montrent que la vitesse d'isomérisation **TT**→**TC** est lente par rapport à la vitesse de refermeture de l'isomère **TC**. Des valeurs de k_{Δ} , on obtient les paramètres thermodynamiques d'activation. Les valeurs d'enthalpie d'activation sont comprises entre 59,3 et 71,5 kJ.mol⁻¹ pour le processus de refermeture **TC**→**T_nN(A)** et entre 54,7 et 71,4 kJ.mol⁻¹ pour **TT**→**TC**. Parallèlement, les entropies d'activation associées aux valeurs d'enthalpie ci-dessus sont comprises entre -63,7 et -12,1 J.K⁻¹.mol⁻¹ pour **TC**→**T_nN(A)** et entre -113,7 et -46,6 J.K⁻¹.mol⁻¹ pour **TT**→**TC**. On montre qu'il existe un effet de compensation enthalpie-entropie⁷³, indiqué par la linéarité des valeurs au sein d'un même processus.

Chapitre 3 : Etude du photochromisme des chromènes dissymétriques substitués en position 3 par des groupements thiényles

1. Introduction

Les chromènes dissymétriques, substitués en position 3 sur la partie pyranique par une, deux et trois entités thiophéniques (**T_nP**), font l'objet des études présentées dans ce chapitre. La perte de symétrie due à la substitution par un groupement thiényle sur le carbone sp^3 entraîne une augmentation du nombre d'isomères pour la photomérocyanine. En effet, il existe huit isomères pour celle-ci, quatre cisoïdes et quatre transoïdes, ces derniers étant plus stables d'un point de vue stérique (**Schéma 1**).

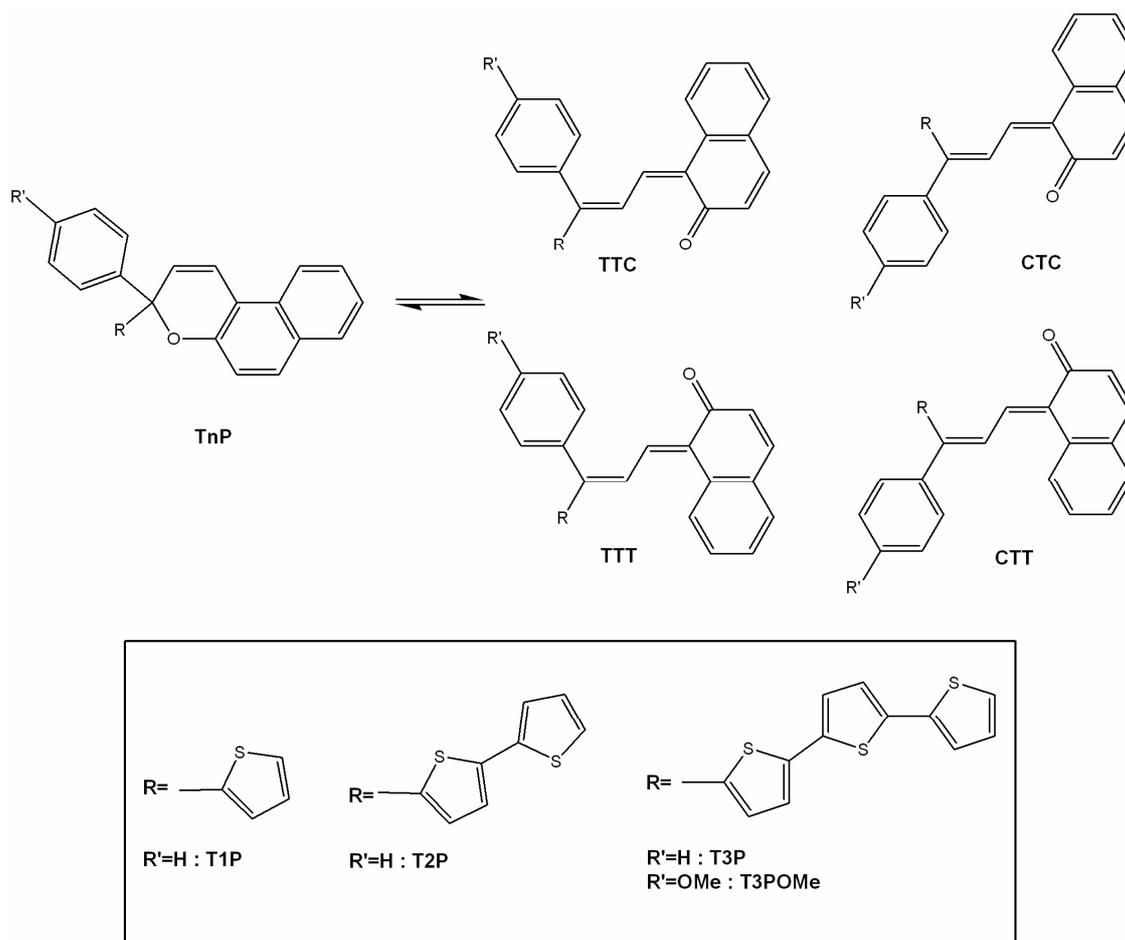


Schéma 1 : Equilibre photochromique des chromènes dissymétriques T_nP

De la même façon que lors de l'étude des chromènes symétriques (**T_nN**), la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'identification structurale des photoproduits formés sous irradiation UV. Les études cinétiques de la photocoloration, de la photodécoloration et de la relaxation thermique seront ensuite présentées.

2. Identification des photomérocyanines

Sur la **Figure 1** est représenté le spectre ^1H de **T₁P** enregistré après 20 minutes d'irradiation à 213 K dans le toluène- d_8 . Quatre nouveaux types de signaux sont apparus tandis que les signaux de la forme initiale **T₁P** ont diminué en intensité. Ces nouveaux signaux, qui disparaissent plus ou moins rapidement au cours du temps (*cf. paragraphe 5. Etude de la décoloration thermique des photomérocyanines p. 83*), peuvent être attribués aux quatre isomères transoïdes de la photomérocyanine, **TTC**, **TTT**, **CTC**, **CTT** (**Schéma 1**).

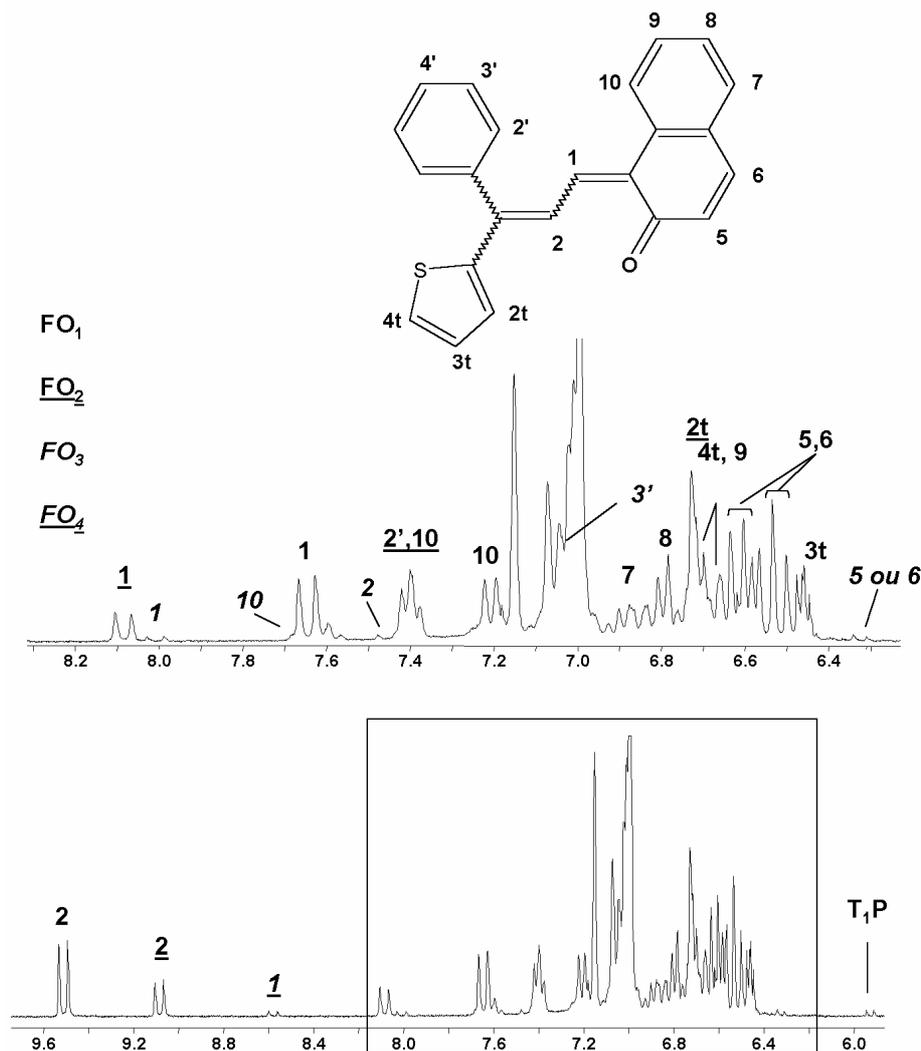


Figure 1 : Spectre RMN ^1H de **T₁P après 20 minutes d'irradiation à 213 K**

Sur ce spectre, on distingue deux doublets appartenant à deux formes majoritaires, **FO₁** à 9.52 ppm, ($^3J = 12.13$ Hz) et **FO₂** à 9.09 ppm, ($^3J = 11.75$ Hz). La valeur des constantes de couplage est caractéristique du couplage transoïde entre les protons H₁ et H₂ et celle du déplacement chimique permet d'identifier ces signaux aux protons H₂, déblindés par la fonction C=O, dans les isomères **TTC** et **CTC**. Dans la zone située entre 6.2 ppm et 7.0 ppm, on identifie le proton du groupe thiophène H_{3t} de **FO₁** à 6.47 ppm caractérisé par des

constantes de couplage $^3J = 4.98 \text{ Hz}$ et $^3J = 3.85 \text{ Hz}$, et le système AB à 6.52 ppm et 6.61 ppm ($^3J = 9.52 \text{ Hz}$) est attribué aux protons H_5 et H_6 .

Les signaux minoritaires à 8.03 ppm (FO_3) et à 8.58 ppm (FO_4), caractérisé par une constante de couplage $^3J = 11.22 \text{ Hz}$ sont attribués aux protons H_1 ou H_2 des isomères **CTT** et **TTT**. Le doublet caractérisé par une constante $^3J = 9.59 \text{ Hz}$ à 6.32 ppm est attribué à H_5 ou H_6 de FO_3 .

La carte COSY (**Figure 2**) permet de corrélérer le doublet à 9.52 ppm attribué à H_2 de FO_1 au doublet situé à 7.65 ppm attribué à H_1 . Le signal du proton H_2 à 9.09 ppm de FO_2 est corrélé au proton H_1 à 8.09 ppm.

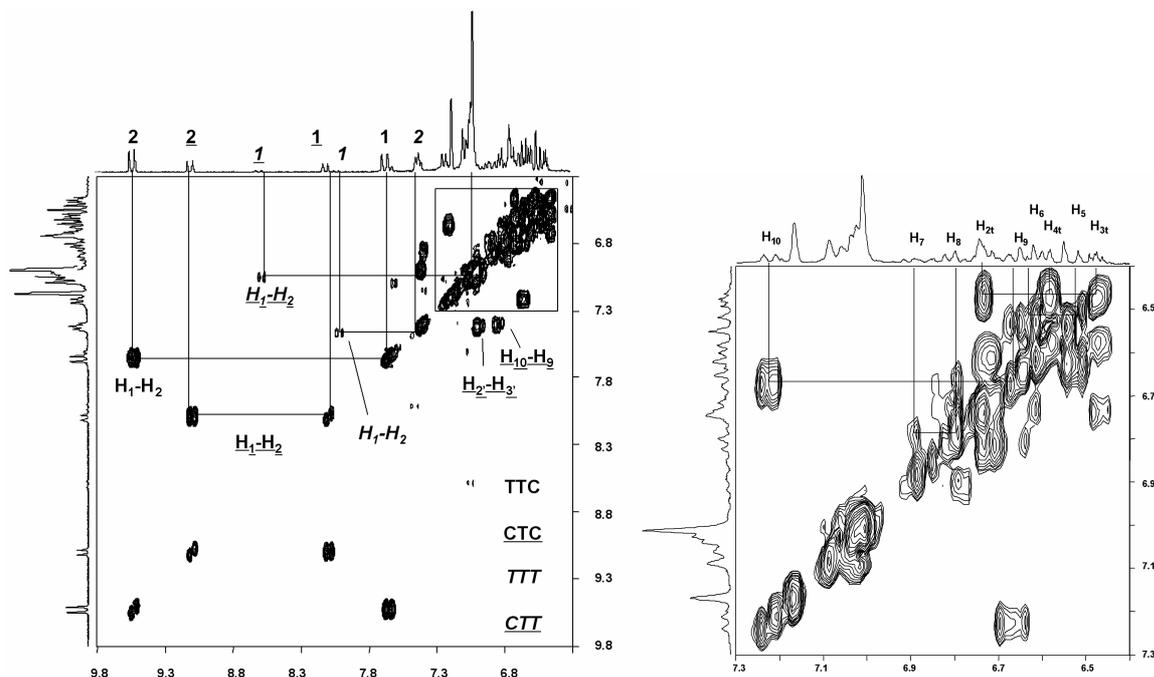


Figure 2 : COSY de $T_1\rho$ après 20 minutes d'irradiation UV à 213 K

Afin d'identifier l'isomérisie exacte des formes majoritaires détectées, des expériences ROESY 1D ont été enregistrées pour étudier les effets NOE (**Figure 3**). Pour cela, on sature un signal, qui devient négatif, et on observe l'effet de cette saturation sur les autres signaux du spectre. En effet, les signaux des protons situés à proximité spatiale du noyau saturé ont une absorption exaltée alors que ceux des protons ne donnant pas lieu à une interaction dipolaire ont une intensité nulle.

- La saturation du signal de H_2 de FO_2 à 9.09 ppm entraîne l'exaltation d'un doublet à 7.41 ppm, dont la multiplicité permet de l'attribuer à H_2 . La saturation de H_1 entraîne l'exaltation d'un autre doublet situé à 7.39 ppm que l'on attribue à H_{10} et d'un signal situé à 6.74 ppm dans la zone de déplacement chimique des protons thiophéniques, que l'on attribue à H_{2t} . La forme FO_2 est ainsi attribuée à l'isomère **CTC** (**Schéma 1**).

- La saturation du signal à 9.52 ppm (H_2 de FO_1) entraîne l'exaltation du signal à 6.73 ppm que l'on attribue au proton H_{2t} et la saturation du signal à 7.65 ppm (H_1) permet de mettre en évidence un effet NOE avec le doublet situé à 7.21 ppm que l'on attribue à H_{10} et avec un signal à 7.01 ppm que l'on attribue à H_2 . La forme FO_1 est ainsi identifiée à l'isomère **TTC**.

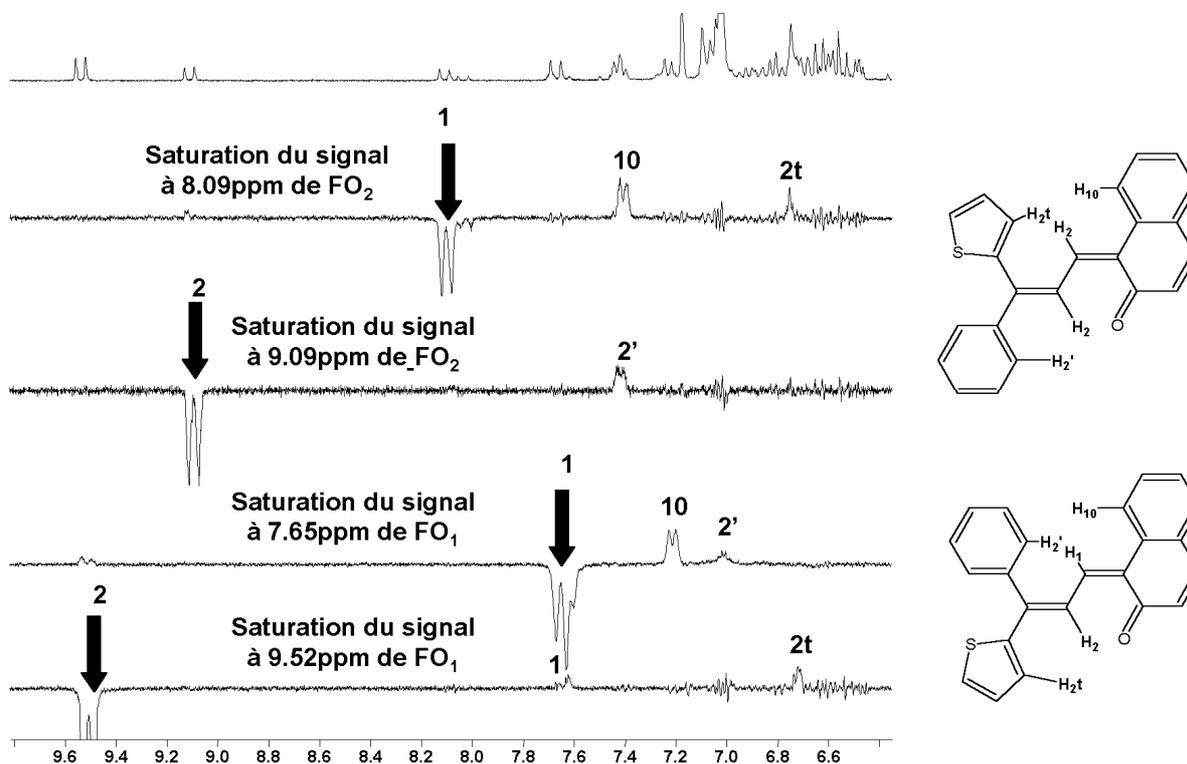


Figure 3. Roesy 1D (213 K)

A partir des informations recueillies grâce aux expériences ROESY 1D, il est possible de corréler sur la carte COSY le proton H_{10} à 7.39 ppm au signal à 6.84 ppm, soit H_9 et le proton H_2 à 7.41 ppm au proton H_3 à 7.00 ppm pour l'isomère **CTC**.

Sur l'agrandissement entre 6.4 ppm et 7.3 ppm, à partir de la tache de corrélation située à 7.21 ppm attribuée à H_{10} de **TTC** par l'expérience ROESY 1D, on retrouve une famille de protons attribués à H_9 (6.65 ppm), H_8 (6.78 ppm) et H_7 (6.87 ppm). De la même façon, on retrouve un système de trois protons à partir du signal à 6.47 ppm (H_{3t}), ainsi on confirme l'attribution de H_{2t} (6.73 ppm) et on identifie H_{4t} (6.57 ppm) caractérisé par une constante de couplage ${}^4J_{2t,4t} = 1.13$ Hz.

Les deux formes majoritaires étant attribuées aux isomères de **TTC** et **CTC**, les formes FO_3 et FO_4 sont attribuées aux isomères de type Transoïdes-Trans. Les signaux détectés à 8.03 et 8.58 ppm sont identifiés aux protons H_1 , plus déblindés à cause de la proximité de la liaison C=O. La comparaison des déplacements chimiques et de

l'environnement par rapport aux isomères **TTC** et **CTC**, nous permet d'attribuer **FO₃** à **TTT** et **FO₄** à **CTT**.

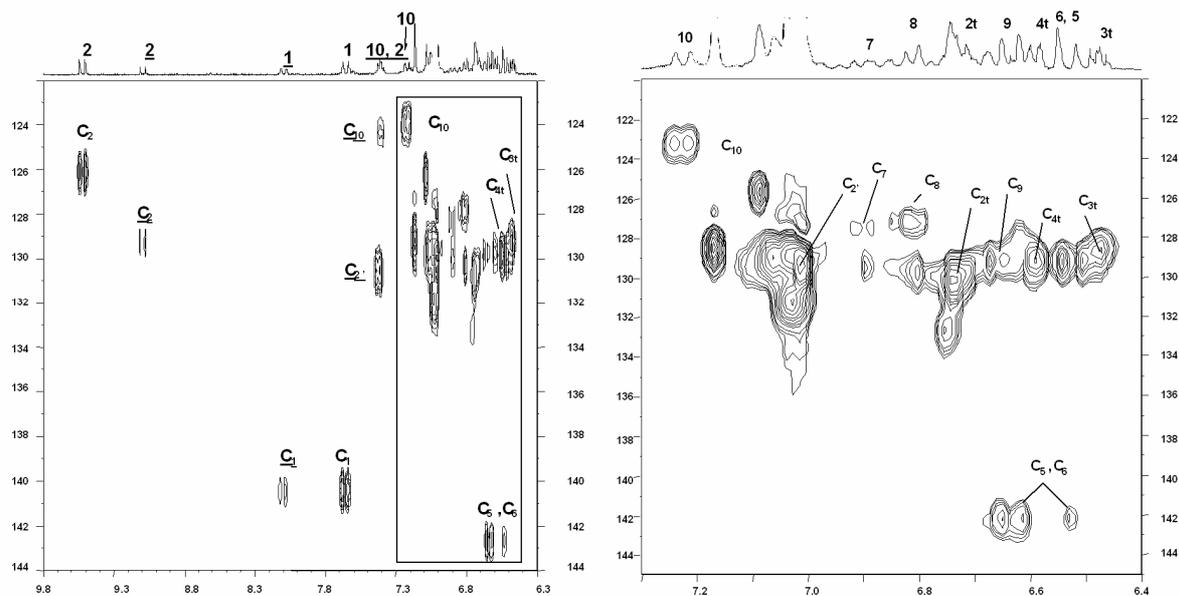


Figure 4 : HSQC entière et agrandissement de T₁P après 20 minutes d'irradiation à 213

K

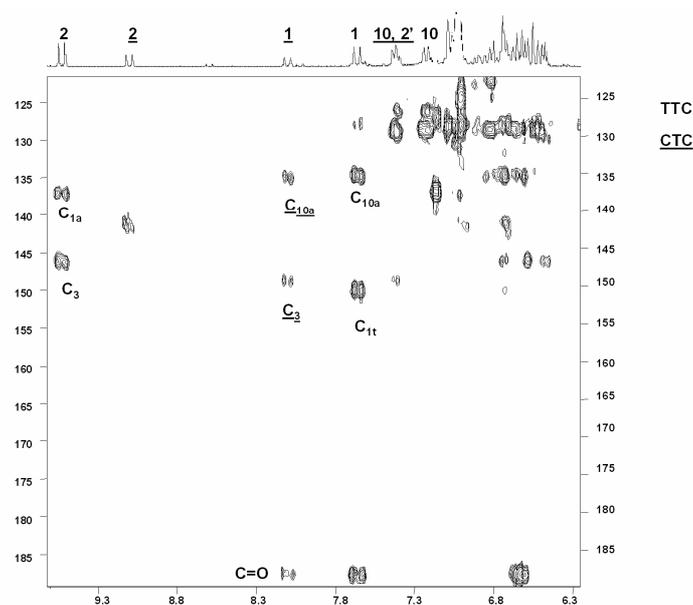


Figure 5 : HMBC de T₁P après 20 minutes d'irradiation à 213 K

Enfin, les expériences HSQC et HMBC (Figures 4 et 5) permettent d'attribuer de manière partielle les carbones des formes majoritaires **TTC** et **CTC** en raison de la superposition des taches de corrélation. Les carbones des formes **TTT** et **CTT** n'ont pas donné de signaux en raison de la faible concentration de celles-ci. Par comparaison avec les résultats obtenus pour T₁P après irradiation à 213 K par les expériences RMN ¹H, ¹³C en 1 D et 2 D (Tableau 1), l'identification et l'attribution partielle des signaux des

photomérocyanines de **T₁P** à 228 K ainsi que celles des chromènes (**T₂P**, **T₃P**, **T₃POMe**) ont été réalisées (**Schéma 2**).

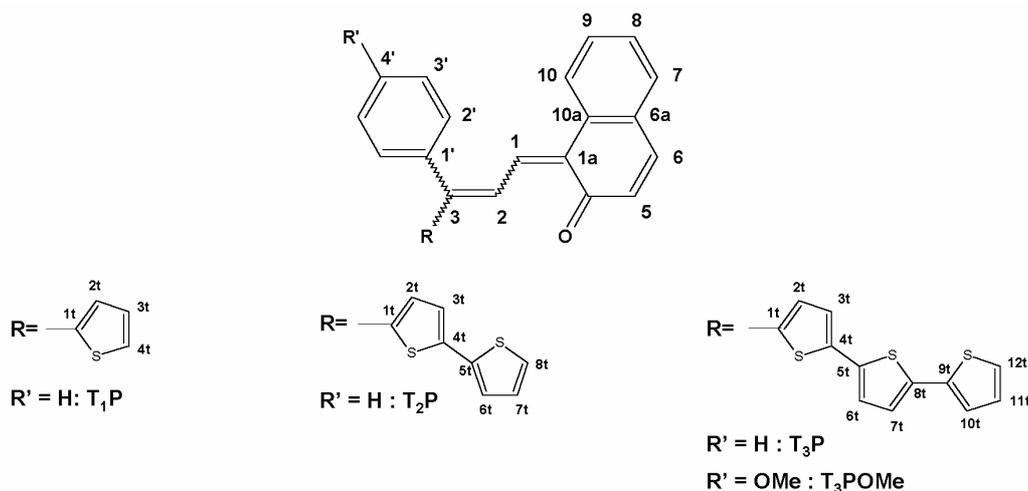


Schéma 2 : Numérotation des protons et carbones des photomérocyanines

¹ H	TTC	CTC	TTT	CTT	¹³ C	TTC	CTC	¹³ C	TTC	CTC
1	7.65	8.09	8.03	8.58	1	140.33	140.16	C=O	187.80	187.54
2	9.52	9.09	7.45	7.04	2	125.76	128.83	C₃	146.90	149.40
5	6.52	-	6.32	-	5	142.40	-	C_{1'}	-	-
6	6.61	-	6.56	-	6	-	-	C_{1a}	137.70	-
7	6.87	-	-	-	7	128.30	-	C_{6a}	-	-
8	6.78	-	-	-	8	127.92	-	C_{10a}	135.50	135.88
9	6.65	6.84	-	-	9	129.80	127.94	C_{1t}	150.52	-
10	7.21	7.39	7.49	-	10	123.59	123.84			
2'	7.01	7.41	7.06	-	2'	130.18	130.12			
3'	-	7.00	7.24	-	3'	-	130.00			
4'	-	-	-	-	4'	-	-			
2t	6.73	6.74	-	7.20	2t	130.12	133.40			
3t	6.47	-	-	6.79	3t	128.90	-			
4t	6.57	-	-	-	4t	129.12	-			

T₁P. **TTC** : ³J : **H**_{1,2} = 12.13 Hz, **H**_{5,6} = 9.52 Hz, **H**_{7,8} = 7.25 Hz, **H**_{8,9} = 7.48 Hz, **H**_{9,10} = 8.16 Hz, **H**_{2t,3t} = 3.85 Hz, **H**_{3t,4t} = 4.98 Hz, ⁴J : **H**_{8,10} = 1.35 Hz, **H**_{2t,4t} = 1.13 Hz. **CTC** : ³J : **H**_{1,2} = 11.75 Hz, **H**_{9,10} = 8.59 Hz, **H**_{2',3'} = 7.58 Hz. **TTT** : ³J : **H**_{1,2} = 12.24 Hz, **H**_{5,6} = 9.59 Hz. **CTT** : ³J : **H**_{1,2} = 11.22 Hz.

Tableau 1 : Déplacements chimiques ¹H, ¹³C (ppm) et constantes de couplage des photomérocyanines de T₁P (213 K, toluène-d₈)

Le **tableau 2** rassemble l'ensemble des valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage obtenues à partir des spectres RMN ¹H après irradiation à 228 K. Dans ce tableau, figurent également les déplacements chimiques obtenus pour les photomérocyanines du chromène de référence **CHR**. Les déplacements chimiques des protons des isomères (C/T)TC sont ensuite comparés à ceux de TC de **CHR**. On établit alors, comme pour les chromènes symétriques, les tables d'incrémentation des protons des photomérocyanines transoïde-cis.

H	CHR		T ₁ P				T ₂ P				T ₃ P				T ₃ POMe			
	TC	TT	TTC	CTC	TTT	CTT	TTC	CTC	TTT	CTT	TTC	CTC	TTT	CTT	TTC	CTC	TTT	CTT
1	7.75	8.13	7.62	8.07	7.96	8.54	7.64	8.12	7.97	8.62	7.67	8.14	7.99	8.65	7.82	8.21	8.17	8.69
2	9.26	-	9.45	9.05	7.47	-	9.51	9.00	-	-	9.55	9.02	7.51	-	9.56	9.14	7.50	-
5	6.50	6.35	6.47	-	6.29	-	6.50	-	6.30	6.44	6.53	-	6.33	6.46	-	-	6.38	6.49
6	6.68	6.63	6.67	-	6.60	-	-	-	-	-	6.57	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	6.88	-	-	-	6.82	-	-	-	6.82	-	-	-	-	-	-	-
8	6.82	-	6.79	-	-	-	6.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	6.84	-	-	6.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	7.27	7.64	7.21	7.42	7.70	-	7.24	7.44	7.78	-	7.27	7.50	7.80	-	7.37	7.44	7.87	-
2'	7.39	7.66	7.03	7.42	-	-	-	7.47	-	-	-	7.46	-	-	-	-	-	-
3'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4'	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2t	-	-	6.75	-	-	-	6.54	-	-	-	6.76	6.72,	-	-	-	-	-	-
3t	-	-	6.50	-	-	-	-	-	-	-	6.79	6.79	-	-	-	-	-	-
4t	-	-	6.64	6.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.76	6.72,	-	-	-	-	-	-
7t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.79	6.79	-	-	-	-	-	-
8t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.62	-	-	6.90	-	-	-
11t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.91	-	-	6.59	-	-	-
12t	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.71	-	-	-	-	-	-	-

T₁P. TTC : ³J : H_{1,2} = 11.75 Hz, H_{5,6} = 9.85 Hz, H_{9,10} = 8.34 Hz, H_{2t,3t} = 3.79 Hz, ⁴J : H_{2t,4t} = 1.13 Hz. CTC : ³J : H_{1,2} = 11.75 Hz, H_{9,10} = 7.59 Hz, H_{3t,4t} = 4.93 Hz, H_{2',3'} = 7.59 Hz, ⁴J : H_{2t,4t} = 1.51 Hz. TTT : ³J : H_{1,2} = 12.13 Hz, H_{5,6} = 9.48 Hz, H_{9,10} = 7.58 Hz. CTT : ³J : H_{1,2} = 11.76 Hz.

T₂P. TTC : ³J : H_{1,2} = 11.74 Hz, H_{5,6} = 9.79 Hz, H_{9,10} = 8.07 Hz. CTC : ³J : H_{1,2} = 11.72 Hz, H_{9,10} = 9.54 Hz. TTT : ³J : H_{1,2} = 12.23 Hz, H_{5,6} = 9.79 Hz, H_{9,10} = 8.08 Hz. CTT : ³J : H_{1,2} = 11.74 Hz, H_{5,6} = 9.79 Hz.

T₃P. TTC : ³J : H_{1,2} = 11.65 Hz, H_{5,6} = 10.71 Hz, H_{7,8} = 6.99 Hz, H_{9,10} = 8.86 Hz, H_{2t,3t} = 3.73 Hz, H_{6t,7t} = 3.73 Hz, H_{10t,11t} = 3.26 Hz, H_{11t,12t} = 5.12 Hz, ⁴J : H_{10t-12t} = 1.40 Hz. CTC : ³J : H_{1,2} = 11.18 Hz, H_{2t,3t} = 3.72 Hz, H_{6t,7t} = 3.72 Hz, H_{10t,11t} = 2.33 Hz, H_{11t,12t} = 5.59 Hz, ⁴J : H_{10t-12t} = 0.93 Hz. TTT : ³J : H_{1,2} = 12.11 Hz, H_{5,6} = 9.75 Hz, H_{9,10} = 7.92 Hz. CTT : ³J : H_{1,2} = 12.11 Hz, H_{5,6} = 9.30 Hz.

T₃POMe. TTC : ³J : H_{1,2} = 11.75 Hz, H_{9,10} = 8.14 Hz, H_{10t,11t} = 3.16 Hz. CTC : ³J : H_{1,2} = 11.76 Hz, H_{9,10} = 8.59 Hz. TTT : ³J : H_{1,2} = 12.21 Hz, H_{5,6} = 9.95 Hz. CTT : ³J : H_{1,2} = 11.76 Hz, H_{5,6} = 9.95 Hz.

Tableau 2 : Déplacements chimiques ¹H (ppm) et constantes de couplage ¹H-¹H (Hz) des photomérocyanines (228 K, toluène-d₈)

Table d'incrémentation des protons :

	T ₁ P		T ₂ P		T ₃ P		T ₃ POMe	
	TTC	CTC	TTC	CTC	TTC	CTC	TTC	CTC
H ₁	-0,13	0,32	-0,11	0,37	-0,08	0,39	0,07	0,46
H ₂	0,19	-0,21	0,25	-0,26	0,29	-0,24	0,30	-0,12
H ₅	-0,03	-	0,00	-	0,03	-	-	-
H ₆	-0,01	-	-	-	-0,11	-	-	-
H ₁₀	-0,06	0,15	-0,03	0,17	0,00	0,23	0,10	0,17

Les incréments obtenus pour les protons H₁, H₂ et H₁₀ des isomères transoïdes sont très différents de ceux obtenus pour les formes fermées. Ce résultat confirme la proximité de l'atome de soufre dans l'environnement des protons H₂ de TTC, H₁ et H₁₀ de CTC, qui subissent un fort effet déblindant. Les protons H₅ et H₆ sont peu influencés car trop éloignés. On remarque par ailleurs, que H₂ de CTC subit un effet blindant, par rapport à H₂ dans TC de CHR, que l'on suppose créé par l'extension de conjugaison.

3. Etude de la coloration sous irradiation UV

3.1. Etude de la photocoloration sous UV à 204 et 218 K

L'étude de la coloration des chromènes dissymétriques T_1P , T_2P , T_3P a été réalisée dans le toluène deutérié à 204 et 218 K. La **figure 6** montre un exemple d'évolution des spectres 1H , enregistrés après chaque période d'irradiation pour le chromène T_1P .

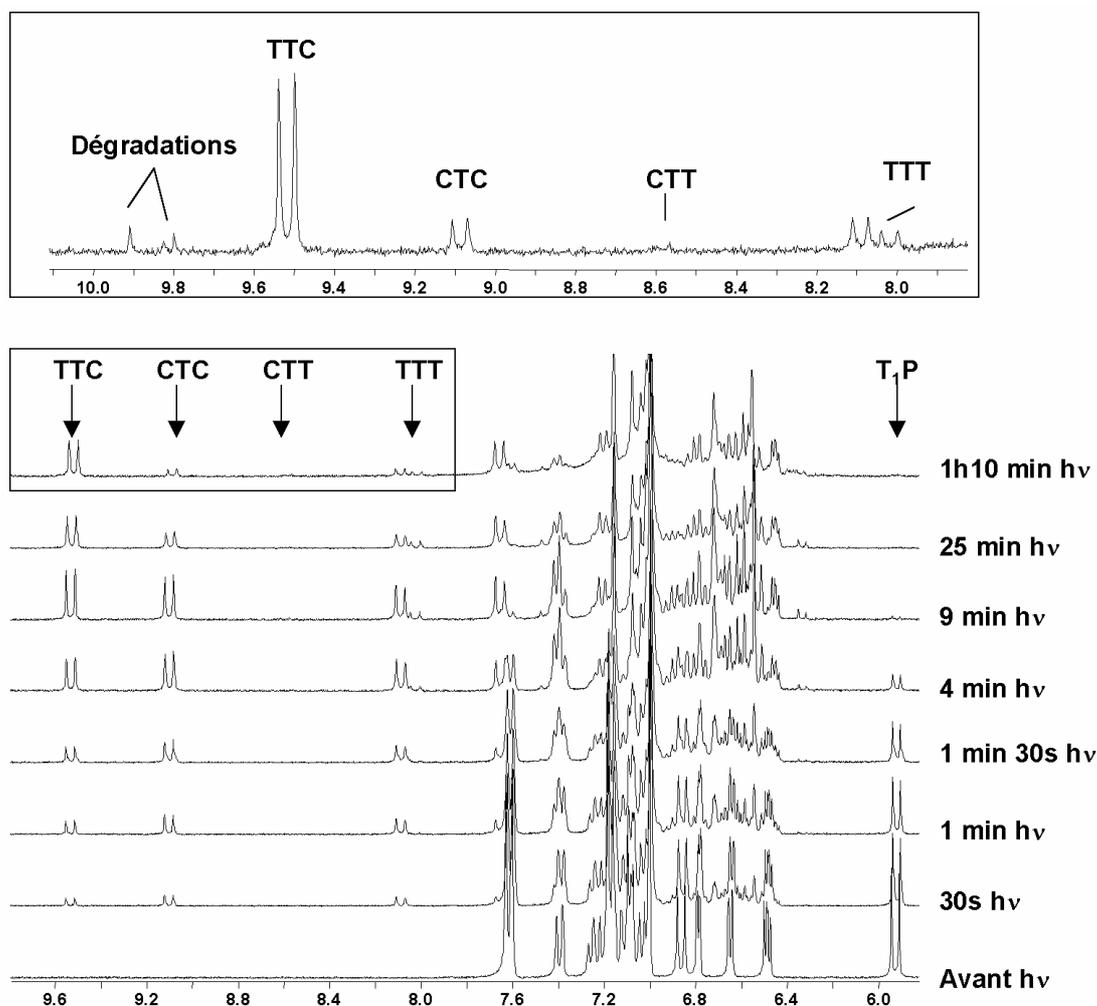


Figure 6 : Spectres 1H de T_1P (204 K, 10^{-2} M, toluène- d_8) pendant la photocoloration UV

Lors de la coloration UV, les signaux correspondants à T_1P (doublet à 5.92 ppm) diminuent au profit de nouveaux signaux correspondants aux photomérocyanines. Deux types de signaux sont présents dès le début de l'irradiation UV : **TTC**, caractérisé par le doublet à 9.52 ppm dont l'intensité des signaux augmente avec le temps d'irradiation UV et **CTC**, caractérisé par le doublet à 9.08 ppm, dont les signaux croissent puis diminuent avec le temps d'irradiation UV. Deux formes minoritaires sont ensuite détectées au cours de l'irradiation UV, **TTT**, caractérisée par le doublet à 8.01 ppm et **CTT** caractérisée par le doublet à 8.58 ppm. A partir de l'intégration des signaux caractéristiques et pour chaque composé étudié

T₁P, **T₂P** et **T₃P** à 204 K et à 218 K (+ **T₃POMe**), les courbes Concentration = f (Temps d'irradiation UV) sont tracées (**Figures 7 et 8**).

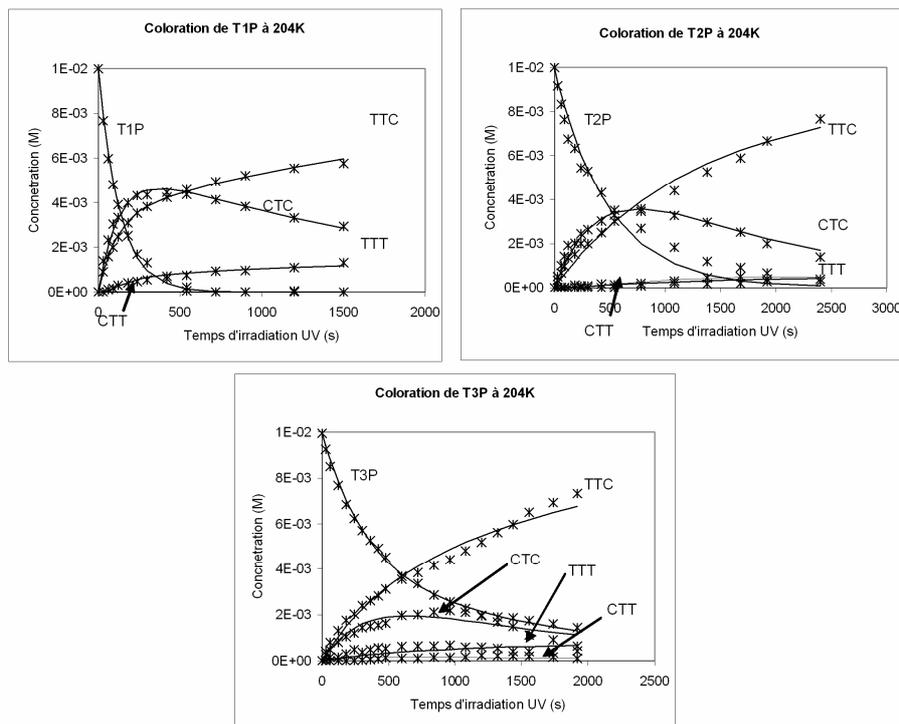


Figure 7 : Cinétiques de coloration sous irradiation UV à 204 K

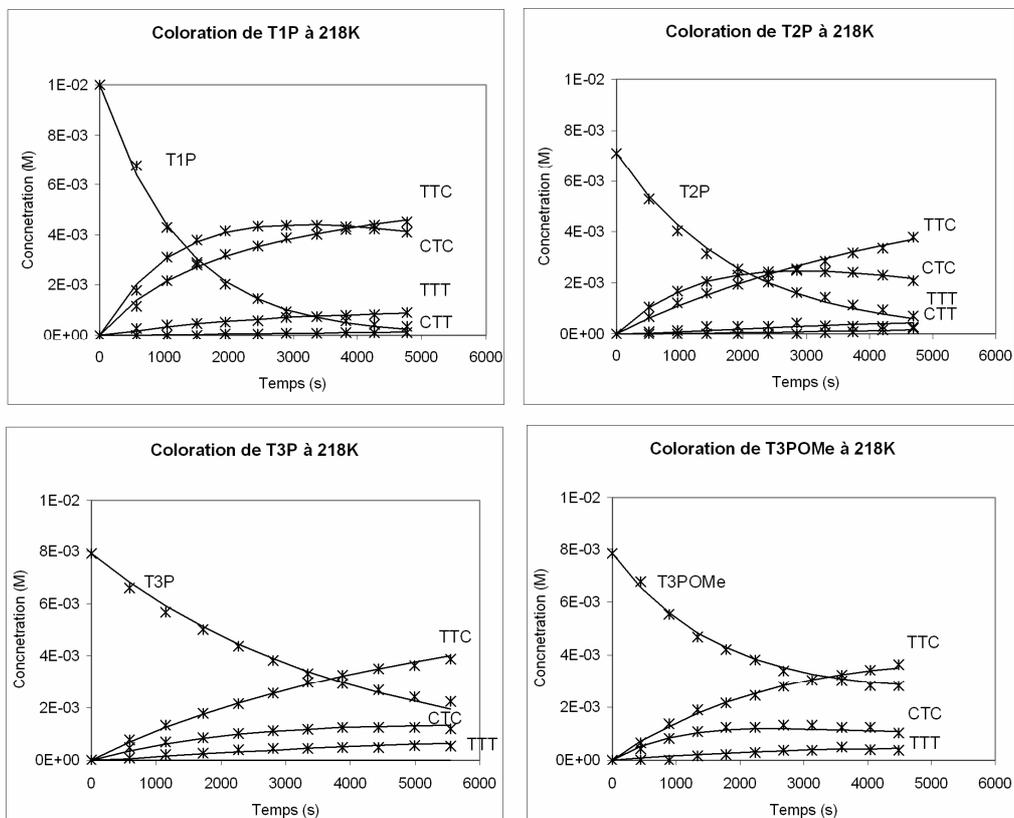


Figure 8 : Cinétiques de coloration sous irradiation UV à 218 K

L'analyse des données cinétiques a été effectuée en cherchant à modéliser les valeurs de concentrations en fonction du temps selon le **schéma 3**. Celui-ci est constitué de cinq espèces, par conséquent vingt processus peuvent être envisagés. Néanmoins, les processus nécessitant deux isomérisations simultanées pour se produire (ex. **TTC**→**CTT**) ont été volontairement supprimés, car leur probabilité est considérée comme nulle. Ainsi, seize processus peuvent théoriquement coexister.

Le traitement des cinétiques a permis d'extraire des vitesses pour la photocoloration de **T_nP** en **TTC** et **CTC**, pour les isomérisations photochimiques réversibles **TTC/TTT** et **CTC/CTT**, et pour l'isomérisation irréversible **CTC/TTC** (**Tableau 3** et **schéma 4**).

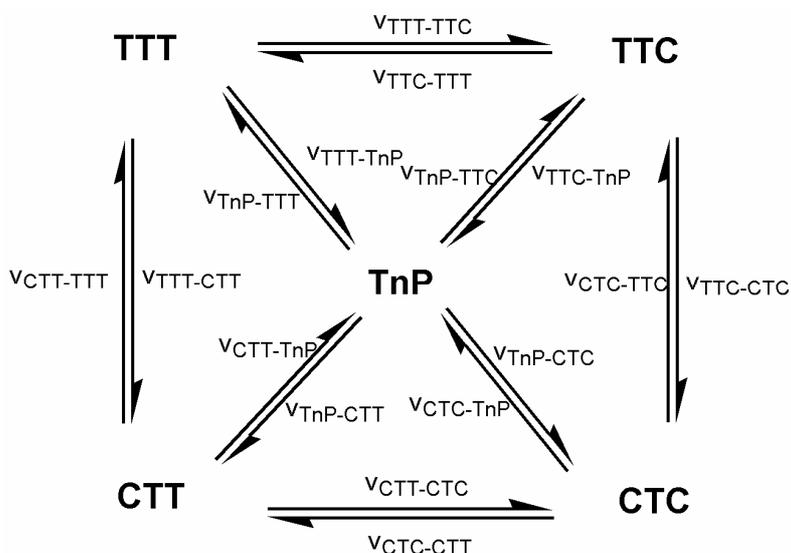


Schéma 3.

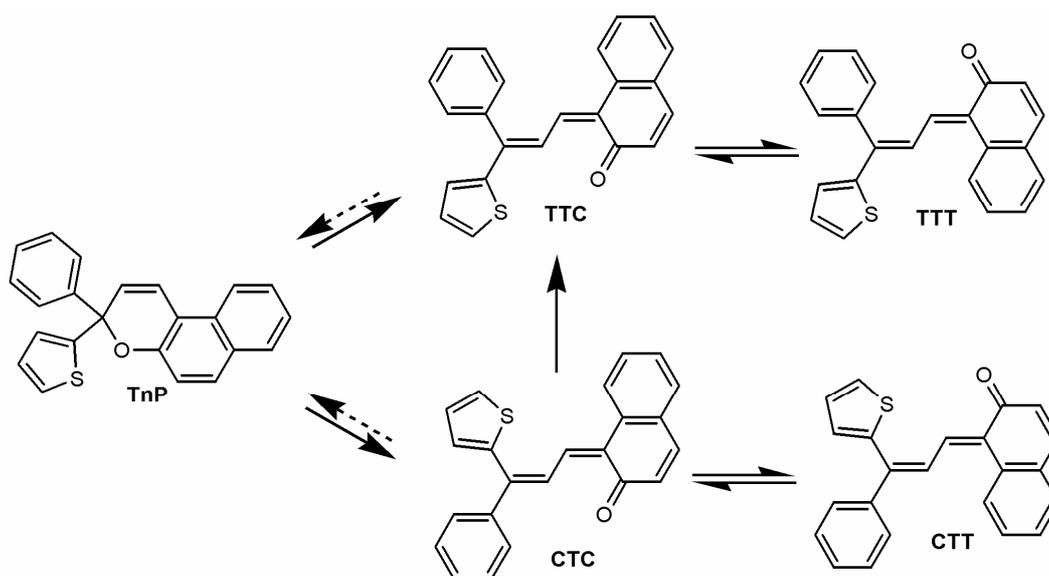


Schéma 4 : Mécanisme de la photocoloration des chromènes **T_nP (les flèches en pointillés correspondent à des processus uniquement observés pour **T₃P** et **T₃POMe**)**

		T ₁ P	T ₂ P	T ₃ P	T ₁ P	T ₂ P	T ₃ P	T ₃ P0Me
		204 K	204 K	204 K	218 K	218 K	218 K	218 K
a	χ^2	1,46E-08	5,88E-08	3,80E-08	7,82E-09	7,45E-09	9,62E-09	4,93E-09
b	$h_{CTC \rightarrow TTC}$	4,91E-04	6,71E-04	1,23E-04	8,14E-05	1,99E-04	1,20E-04	4,65E-04
c	$h_{TTC \rightarrow TTT}$	2,29E-03	3,62E-04	2,35E+01	6,58E-04	3,22E-04	4,56E-04	1,54E-03
d	$h_{TTT \rightarrow TTC}$	1,14E-02	6,01E-03	2,33E+02	3,34E-03	2,58E-03	2,71E-03	1,21E-02
e	$h_{TTC \rightarrow TnP}$							2,58E-04
f	$h_{TnP \rightarrow TTC}$	3,46E-03	7,14E-04	1,08E-03	3,28E-04	1,84E-04	1,70E-04	2,33E-04
g	$h_{CTC \rightarrow CTT}$		1,48E-04	2,67E+01	8,28E-06	1,67E-05		
h	$h_{CTT \rightarrow CTC}$		5,88E-04	3,13E+02	5,29E-05	2,68E-05		
i	$h_{CTC \rightarrow TnP}$			1,67E-03				9,61E-05
j	$h_{TnP \rightarrow CTC}$	4,38E-03	1,35E-03	9,89E-04	4,56E-04	3,40E-04	8,24E-05	1,84E-04
k	$\Phi_{TnP \rightarrow TTC}$	0,8	0,5	1	0,7	0,5	2	1,3
	$\Phi_{TnP \rightarrow CTC}$							
l	$k_{TTC \rightarrow TnP}$	2,95E-7	2,62E-7	2,04E-7	3,87E-6	3,63E-6	2,80E-6	7,98E-6
m	$k_{CTC \rightarrow TnP}$	5,92E-7	6,77E-7	2,35E-6	8,76E-6	1,22E-5	1,77E-5	4,26E-5
n	$t [T_nP]_0 / 2$	90s	320s	400s	240s	240s	600s	600s
o	$t[CTC]_{max}$	45%	35%	23%	44%	35%	16%	17%
		7min	13min	18min	12min	12min	14min	12min
p	[TTC]	58%	77%	73%	45%	54%	49%	46%
q	[CTC]	29%	14%	7%	41%	29%	15%	13%
r	[TTT]	13%	2,5%	4%	9%	4%	7%	5%
s	[CTT]	0%	2,5%	1%	1%	3%	0%	0%
t	[T _n P]	0%	4%	15%	4%	10%	29%	36%

- χ^2 : erreur résiduelle
- $h_{i \rightarrow j}$: constante de vitesse apparente pour le processus $i \rightarrow j$, en $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- $\frac{\Phi_{TnP \rightarrow TTC}}{\Phi_{TnP \rightarrow CTC}} = \frac{V_{TnP \rightarrow TTC}}{V_{TnP \rightarrow CTC}} = \frac{\Phi_{TnP \rightarrow TTC} \cdot \epsilon_{TnP} \cdot \ell \cdot I_0 \cdot F \cdot [T_nP]}{\Phi_{TnP \rightarrow CTC} \cdot \epsilon_{TnP} \cdot \ell \cdot I_0 \cdot F \cdot [T_nP]} = \frac{h_{TnP \rightarrow TTC} \cdot [T_nP]}{h_{TnP \rightarrow CTC} \cdot [T_nP]} = \frac{h_{TnP \rightarrow TTC}}{h_{TnP \rightarrow CTC}}$
- $k_{TTC \rightarrow TnP}$ et $k_{CTC \rightarrow TnP}$ paramètre thermique en s^{-1} calculé ou mesuré à 218 K (voir le paragraphe cinétique de décoloration)
- $t [T_nP]_0 / 2$: temps d'irradiation nécessaire pour diviser par deux la concentration initiale de T_nN.
- $t [CTC]_{max}$: temps d'irradiation nécessaire pour obtenir une concentration maximale en CTC.
- [TTC], [TTT], [CTC], [CTT], [T_nP] : ratio obtenu à la fin de l'irradiation.

Tableau 3 : Résultat de l'analyse des données cinétiques

La comparaison des valeurs déduites est assez complexe, mais certaines observations et conclusions peuvent être tirées :

- A 204 K (**Figure 7**), après 30 secondes d'irradiation, on observe la formation des deux photomérocyanines **TTC** et **CTC** selon les pourcentages : 9% et 14% pour **T₁P**, 3% et 5% pour **T₂P** et 4% et 3% pour **T₃P**. A 218 K (**Figure 8**), le même phénomène est observé, à savoir la formation des deux photomérocyanines de type Transoïde-Cis (12% et 18% pour

T₁P, 10 et 15% pour **T₂P**, 10% et 6% pour **T₃P** et 8% et 6% pour **T₃POMe**, respectivement pour **TTC** et **CTC**, après 2 minutes d'irradiation).

- Dans les deux expériences, on aboutit à la même constatation : lorsque le nombre de thiophène augmente, le pourcentage converti en isomères transoïde-cis diminue. Cela est en parfaite concordance avec le temps nécessaire pour transformer 50% de la forme initiale (ligne n).
- Lors de l'étude des cinétiques, il est apparu qu'une assez bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les courbes calculées peut être obtenue sans tenir compte des processus de refermeture photochimique ($h_{TTC \rightarrow T_nP}$ et $h_{CTC \rightarrow T_nP}$). Si ceux-ci sont néanmoins autorisés, l'amélioration n'est que très faible, sauf pour **T₃P** à 204 K et **T₃POMe** à 218 K (lignes e et i). Dans ce dernier cas, les valeurs déterminées peuvent être considérées comme photochimiques car très supérieures aux valeurs mesurées ou calculées pour la relaxation thermique (lignes l et m).
- Quant aux isomères de type transoïde-trans, ils ne sont pas détectés de façon significative. En particulier, la concentration de l'isomère **CTT** reste très faible voire nulle. Quant à l'isomère **TTT**, excepté pour **T₁P** (13 et 9% atteint en fin d'irradiation à 204 et 218 K), il ne présente pas d'évolution significative. Ces faibles concentrations rendent difficile la modélisation de leur intervention dans le mécanisme.
- Les deux isomères **TTC** et **CTC** étant formés dans des concentrations proches, on note cependant qu'ils ne suivent pas du tout la même évolution. En effet, l'isomère **CTC** passe par une concentration maximale (ligne o) tandis que **TTC** présente tout au long de l'irradiation une augmentation de concentration. La concentration maximale de **CTC** décroît lorsque le nombre de thiophènes augmente: 45, 35 et 23% à 204 K et 44, 35 et 16% à 218 K, pour **T₁P**, **T₂P** et **T₃P**. De plus, le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre ce maximum augmente également avec le nombre de thiophènes. Cette chute de concentration ne se fait pas au profit de l'isomère **CTT**, car la concentration de ce dernier n'augmente pas en conséquence. Il ne s'agit pas non plus d'une refermeture photochimique vers **T_nP**, puisque celui-ci présente toujours la même allure de décroissance. Ce phénomène correspond donc à une isomérisation vers la photomérocyanine **TTC**.

Si l'on s'intéresse au rapport des rendements photochimiques de l'ouverture de **T_nP** en **TTC** et **CTC** (ligne k), on obtient des valeurs quasi identiques pour le même chromène aux deux températures. Cependant, ce rapport est inférieur à 1 pour le mono et le bithiophène, donc favorable à **CTC**, mais inversement, pour les terthiophènes, ce rapport est en faveur de **TTC**. Pourtant, du tracé des variations de la vitesse d'ouverture de **T_nP** vers **CTC** en fonction

de la vitesse de T_nP vers TTC , on obtient une bonne linéarité entre les différents chromènes (**Figure 9**), selon $h_{TnP \rightarrow CTC} = 1,257 \cdot h_{TnP \rightarrow TTC}$. Ceci semblerait indiquer que l'ouverture de T_nP est plus rapide vers CTC que vers TTC .

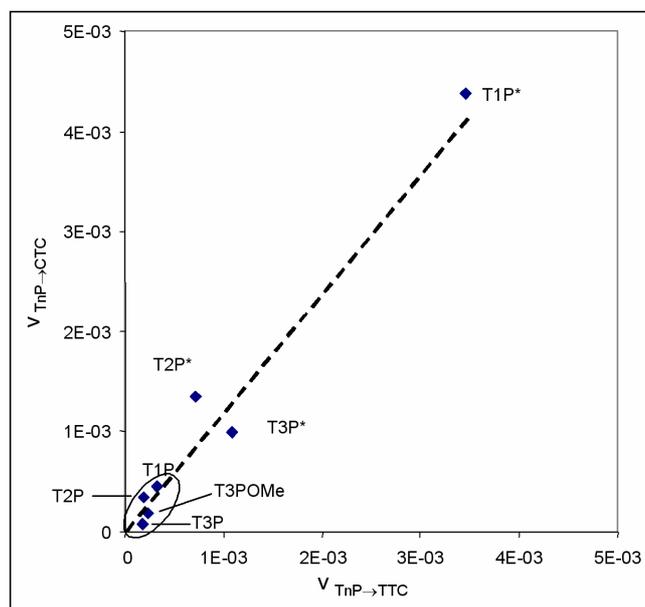


Figure 9.

Ainsi, il apparaît que l'absorption de photons par la forme fermée T_nP conduit à un état excité qui peut aller vers CTC et TTC , avec cependant une tendance plus élevée vers l'isomère CTC . Pourtant, dans la forme TTC , l'extension de conjugaison est plus "étendue" que dans l'isomère CTC , ce qui lui conférerait une stabilité plus importante, d'où une accumulation plus facile. L'isomère CTC serait d'autant plus instable que la longueur de la chaîne thiophénique augmente. Une autre explication peut être proposée en suggérant qu'une interaction entre le proton H_1 et l'un des doublets libres du soufre entraîne une déstabilisation par encombrement stérique (**Schéma 5**).

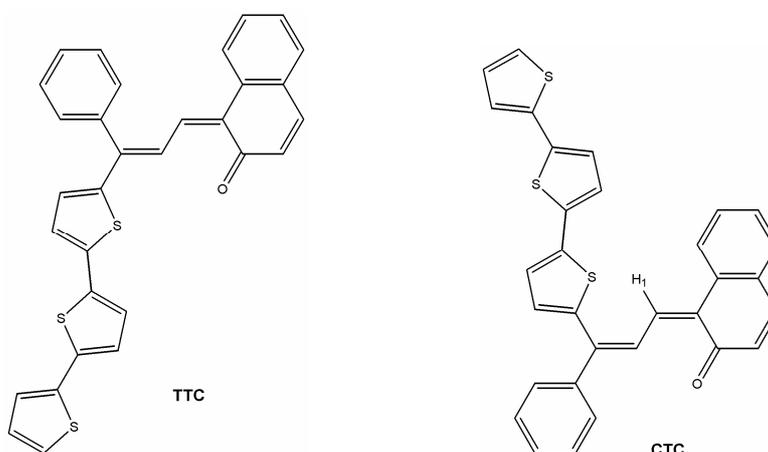


Schéma 5.

3.2. Irradiation UV prolongée de T₃P à 228 K

Pour juger de la stabilité de l'isomère **TTC**, un échantillon de **T₃P** a été irradié dans l'UV pendant 2 heures (1 h, + 30 min, + 30min) à 228 K (**Figure 10**).

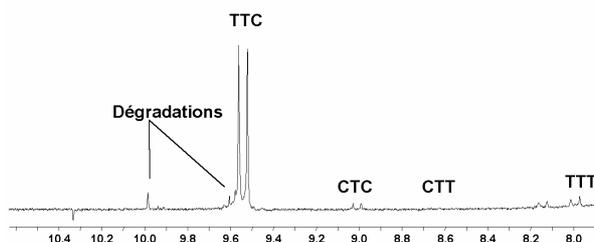


Figure 10 : Zone (7.9-10.6 ppm) du spectre ¹H après 1h30 d'irradiation UV prolongée de T₃P (228 K, 7,13.10⁻³ M)

Cette expérience montre la stabilité remarquable des photomérocyanines de **T₃P** à un rayonnement UV prolongé. En effet, deux heures d'irradiation UV conduisent à une proportion de produits de dégradation de l'ordre de 10%. Ces produits de dégradations sont identifiés par les signaux à 9.98, 9.92 et le doublet à 9.59 ppm sur le spectre ¹H enregistré à 228 K, au temps infini, après la relaxation thermique à température ambiante. L'évolution des formes présentes en solution est illustrée sur la **figure 11**.

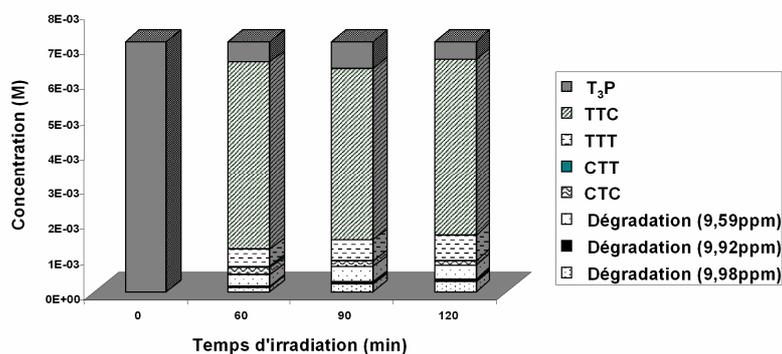


Figure 11 : Evolution des concentrations après irradiation

En plus de la résistance élevée de **T₃P** à la fatigue, cette expérience montre par ailleurs la relative inertie chimique de l'isomère **TTC** dont l'isomérisation vers **TTT** ne se produit qu'à hauteur de 10 % après deux heures d'irradiation. Cette expérience permet de confirmer les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues lors de la photocoloration de **T₃P**. En effet, la comparaison des vitesses d'isomérisation $h_{TTC \rightarrow TTT}$ ainsi que $h_{TTT \rightarrow TTC}$ montre que la vitesse de disparition de **TTT** en environ 10 fois supérieure à celle de sa formation à partir de **TTC**. Le mécanisme de photocoloration est largement favorable à **TTC**.

4. Etude de la décoloration par la lumière visible

A la fin de l'irradiation UV (à 204 et à 218 K), chaque échantillon a été soumis à des irradiations successives avec de la lumière visible.

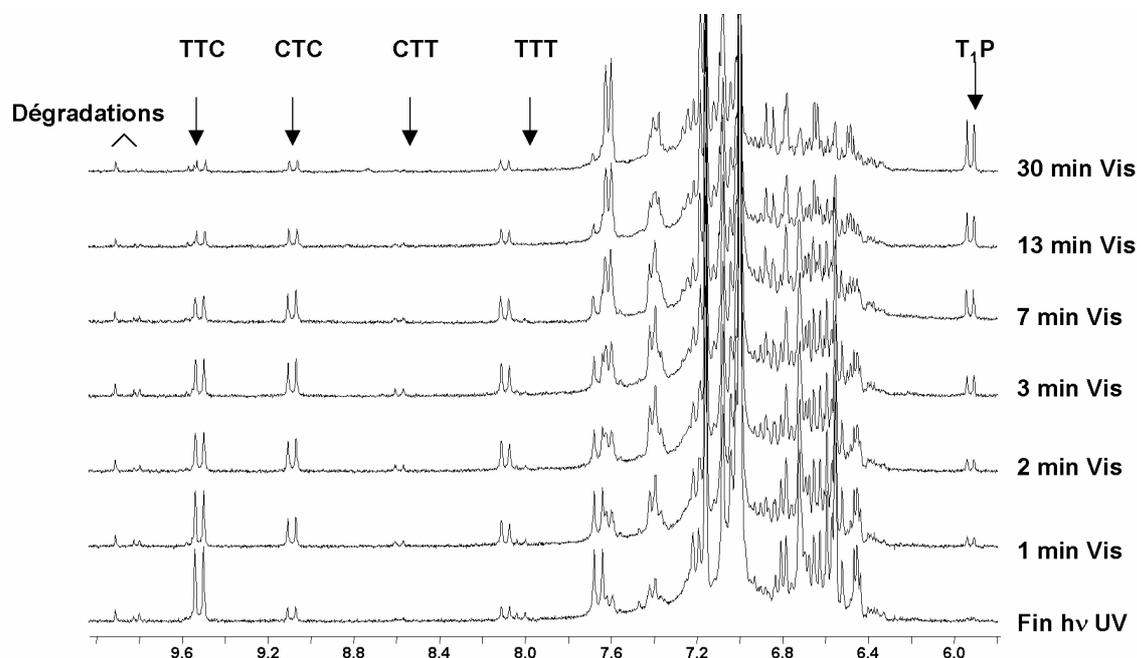


Figure 12 : Spectres ^1H de T_1P (204 K, 10^{-2} M, toluène- d_8) pendant l'irradiation sous lumière visible

Les spectres RMN ^1H de la **figure 12** montrent l'évolution des signaux des formes colorées vers ceux de la forme fermée T_1P au bout d'un temps d'irradiation visible suffisamment long (30 minutes). A partir des mesures d'intégrations, les concentrations des différents photoproduits et de T_1P sont déduites en fonction du temps d'irradiation visible. Il est alors possible de visualiser pour chaque composé étudié, l'évolution des différentes formes après chaque période d'irradiation (**Figures 13 et 14**).

Dans le cas de T_1P , T_2P et T_3POMe , la lumière visible entraîne une diminution assez significative de l'isomère **TTC**, tandis que l'isomère **CTC** réagit beaucoup plus lentement. Ce comportement laisse envisager un mécanisme successif de **TTC** vers T_nP , via **CTC**.

Il est assez difficile de discuter de la réactivité des isomères de type transoïde-trans, puisque la mesure de leur concentration est très imprécise, car très faible.

Quant aux photomérocyanines issues de T_3P , elles sont très peu réactives, mais ceci est expliqué par l'utilisation d'un filtre coupant à 400 nm alors que la forme fermée absorbe jusqu'à 425 nm.

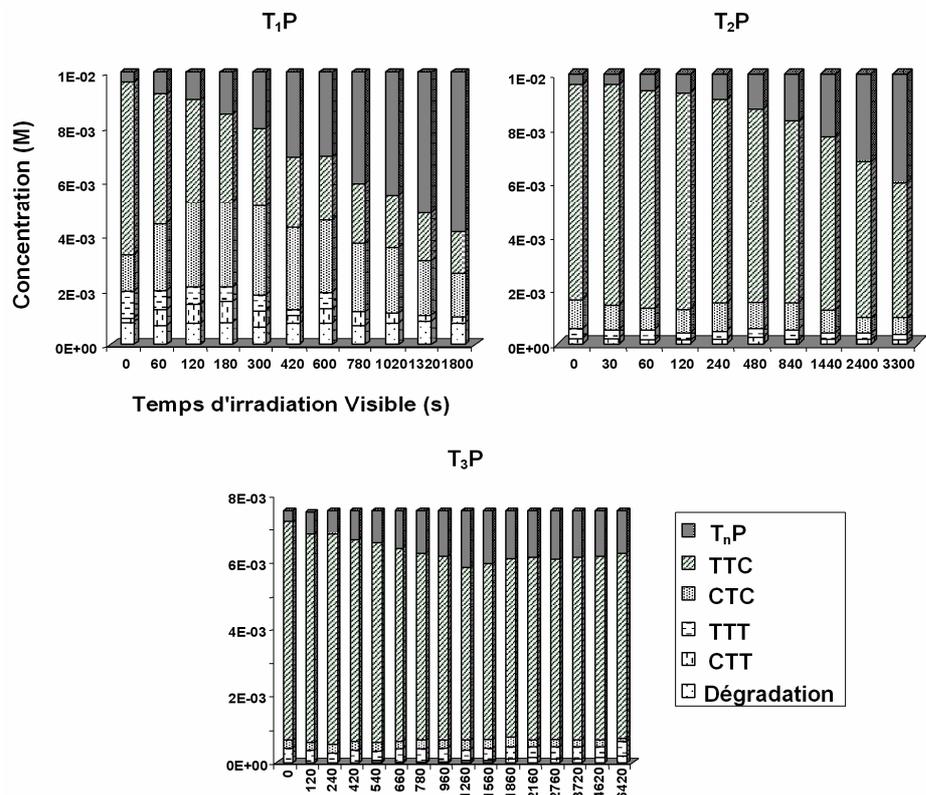


Figure 13 : Evolution des concentrations sous irradiation visible à 204 K

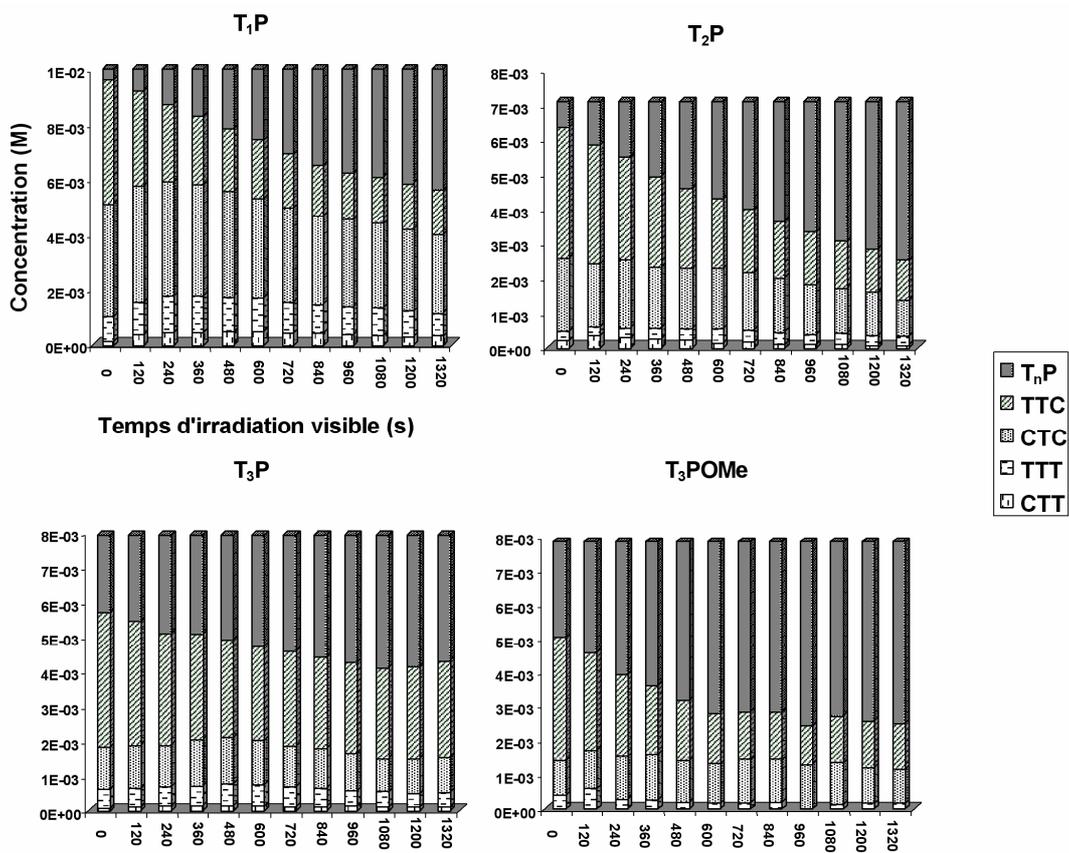


Figure 14 : Evolution des concentrations sous irradiation visible à 218 K.

5. Etude de la décoloration thermique des photomérocyanines

5.1. Etude RMN de la relaxation thermique dans le toluène- d_8

La **figure 15** illustre un exemple d'évolution des signaux des espèces présentes en solution après 20 minutes d'irradiation de **T₁P** à 233 K.

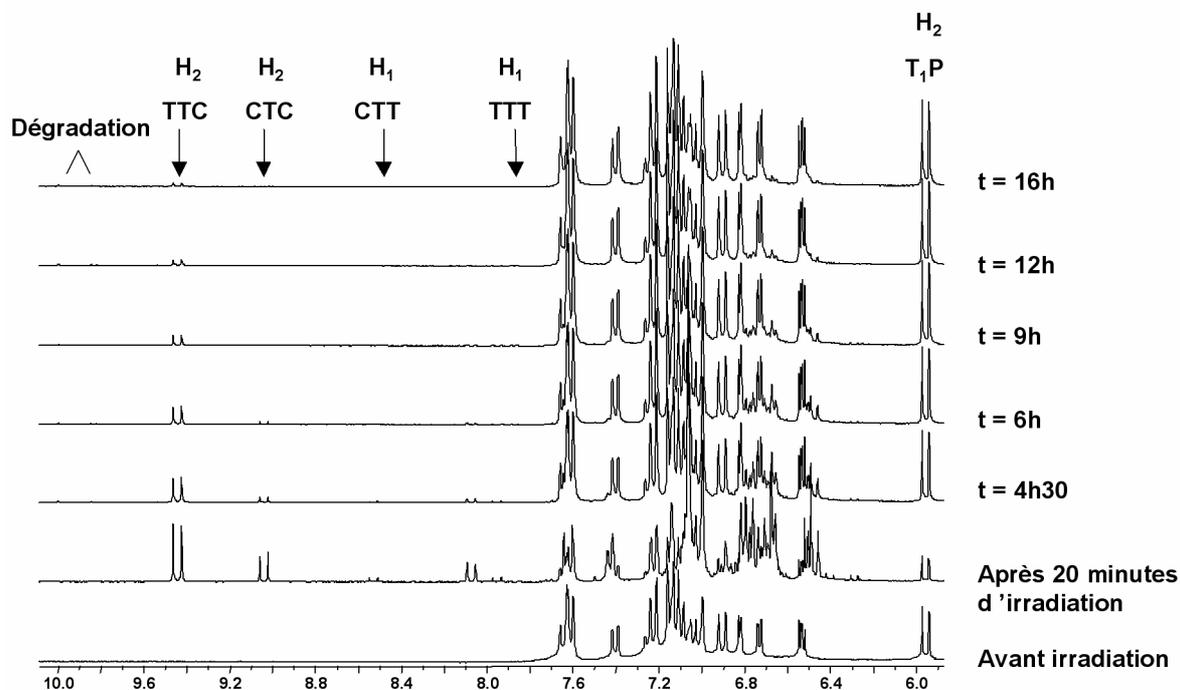


Figure 15 : Spectres ^1H enregistrés avant, après 20 minutes d'irradiation et pendant l'évolution thermique de **T₁P après irradiation à 233 K**

L'évolution des différentes formes a été suivie en intégrant les signaux des protons les mieux séparés : H_2 de **TTC**, H_2 de **CTC**, H_1 de **CTT**, H_1 de **TTT** et H_2 de **T₁P**. Le suivi de ses formes à basse température de 218 à 253 K permet de tracer les courbes Concentration = f (Temps) (**Figure 16**).

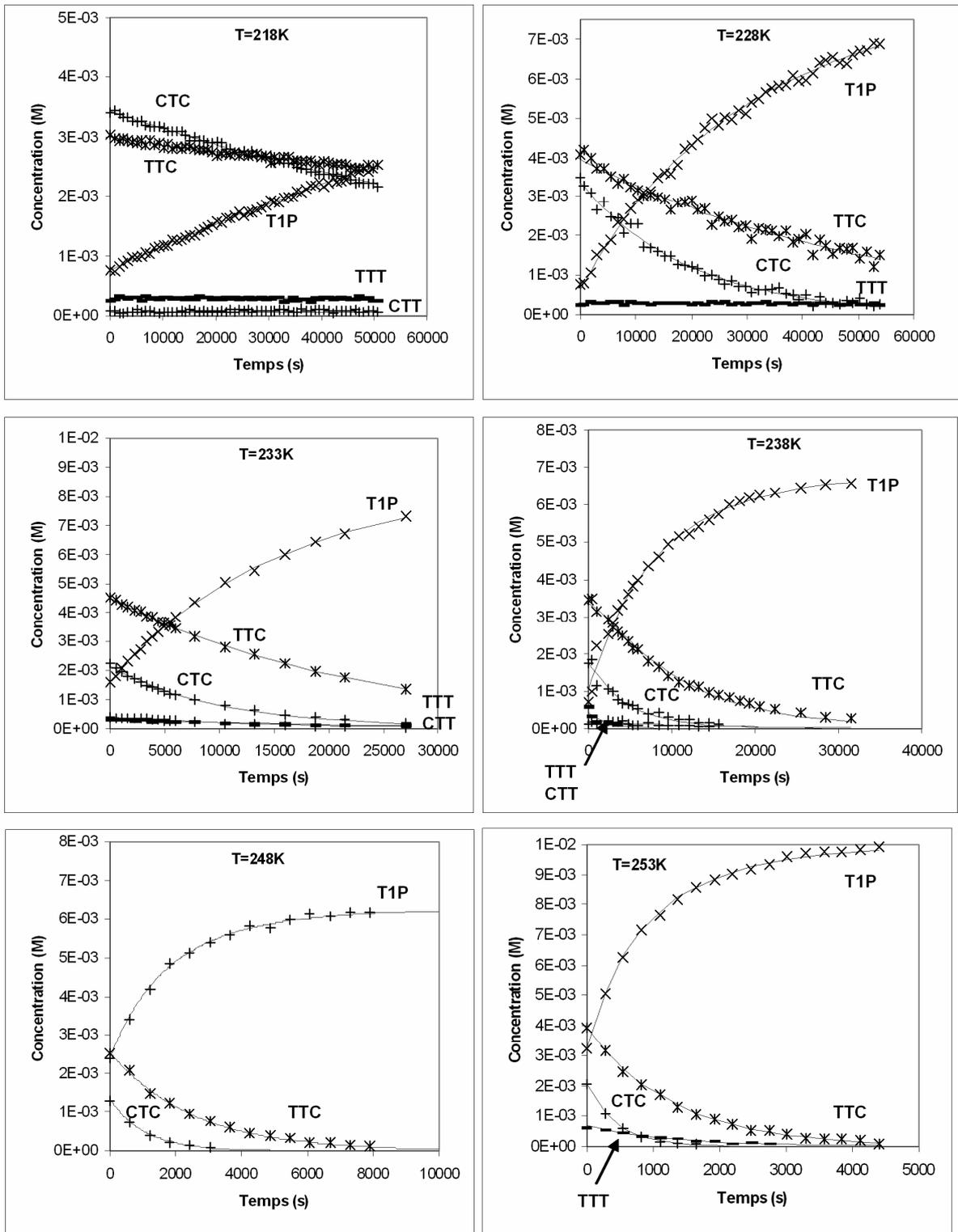


Figure 16 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₁P

L'étude de la relaxation thermique dans le toluène-d₈ des photomérocyanines de **T₂P**, **T₃P** et **T₃POMe** a été réalisée aux températures échelonnées entre 203 et 243 K. La **figure 17** illustre l'évolution thermique des signaux des photomérocyanines des chromènes dissymétriques à 228 K.

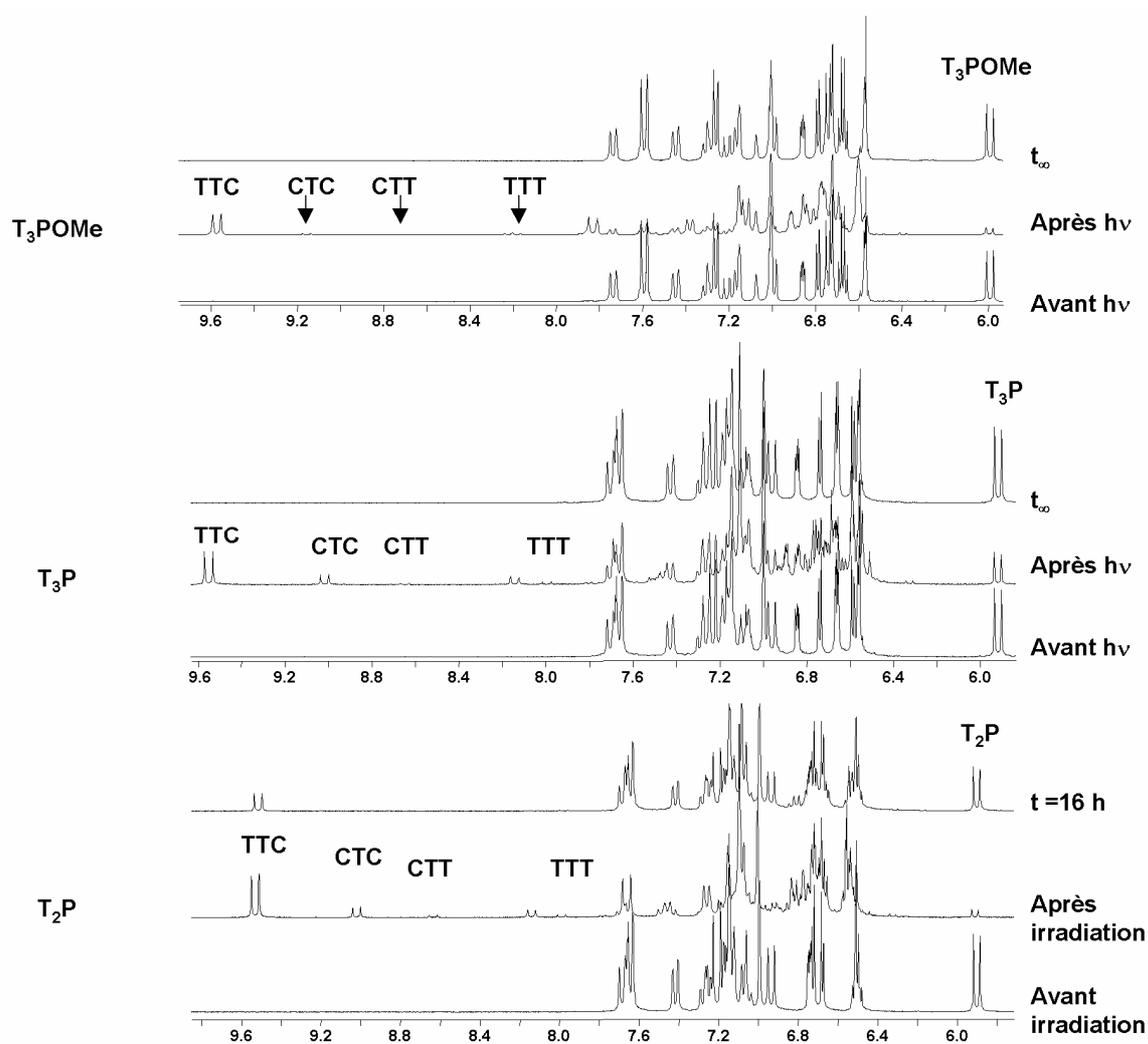


Figure 17 : Spectres RMN ¹H enregistrés avant, après irradiation et au temps infini (228 K, toluène-d₈)

L'évolution des différentes formes présentes après irradiation a été suivie en intégrant les signaux des protons les mieux séparés : H₂ de **TTC**, H₂ de **CTC**, H₁ de **CTT**, H₁ de **TTT** et H₂ de la forme fermée. Le suivi de ses formes permet de tracer les courbes Concentration = f (Temps) aux différentes températures étudiées pour chaque composé (**Figures 18-20**).

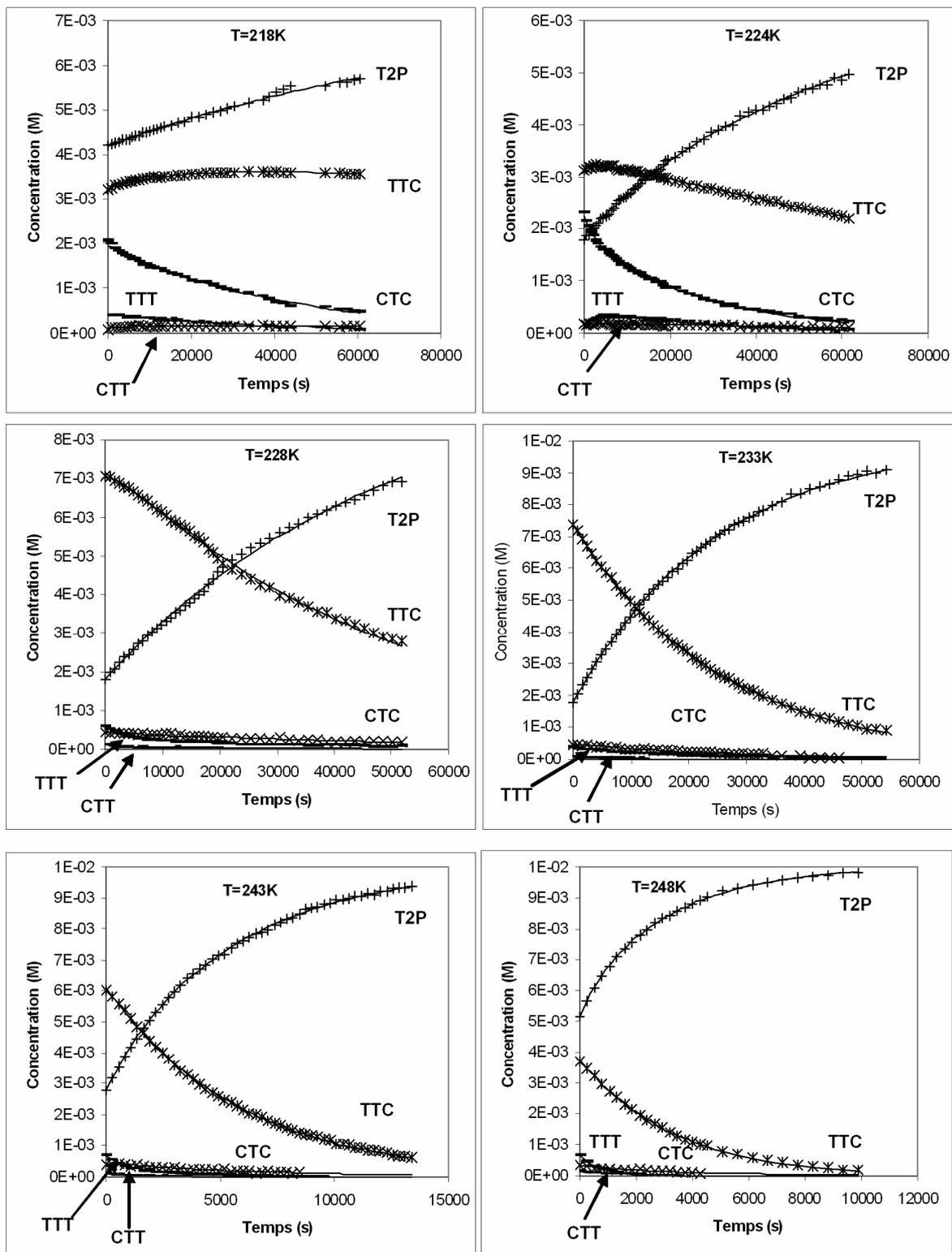


Figure 18 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₂P

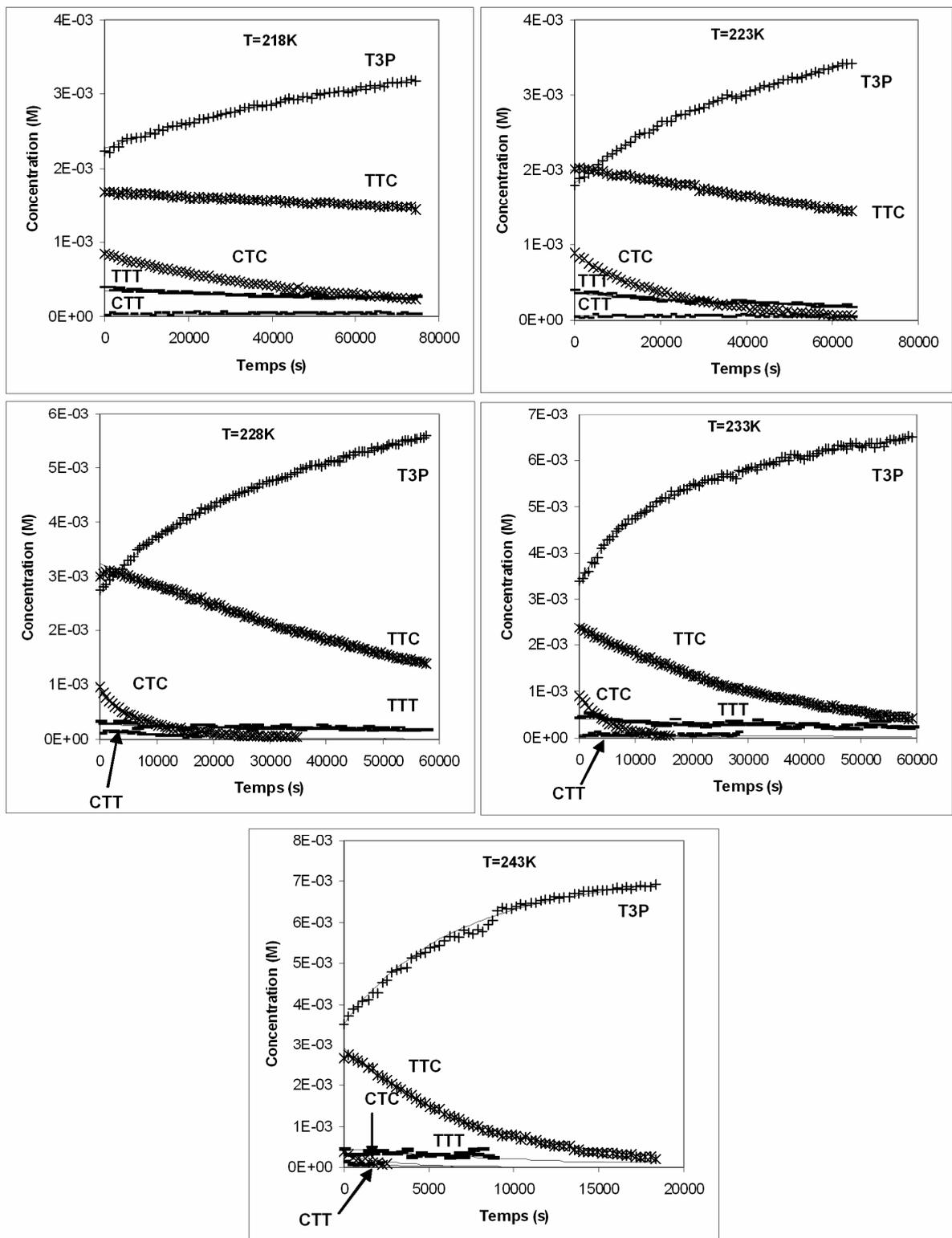


Figure 19 : Evolution thermique des photomérocyanes de T₃P

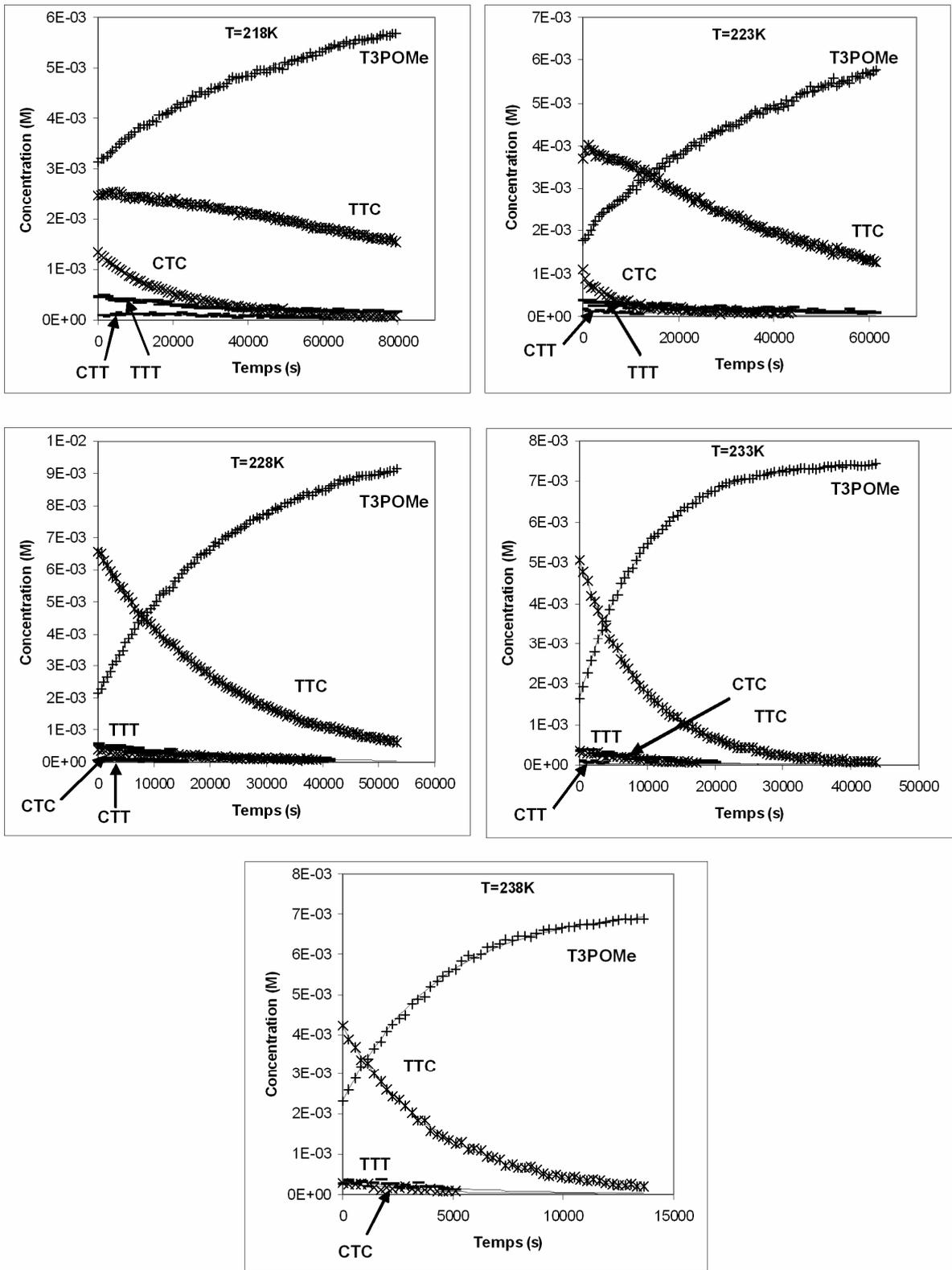


Figure 20 : Evolution thermique des photomérocyanines de T₃POMe

5.2. Traitement des données cinétiques

Les courbes cinétiques obtenues précédemment lors de la relaxation thermique ont été analysées à partir d'un modèle à cinq espèces (**Schéma 6**). Parmi les 20 processus possibles, le système s'est révélé assez sélectif, puisque quatre processus suffisent à obtenir une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées pour les chromènes **T₁P**, **T₃P** et **T₃POMe**. Pour le chromène **T₂P**, trois processus supplémentaires ont été nécessaires (**Schéma 7**).

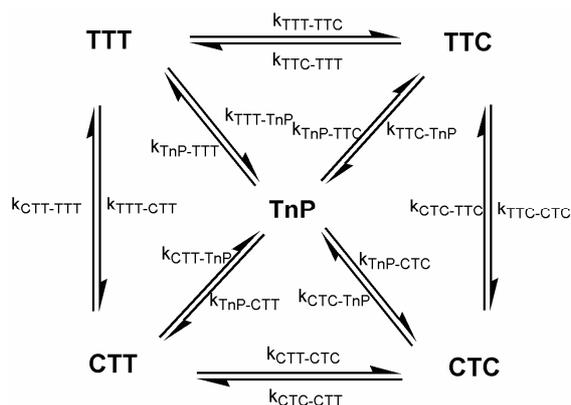


Schéma 6.

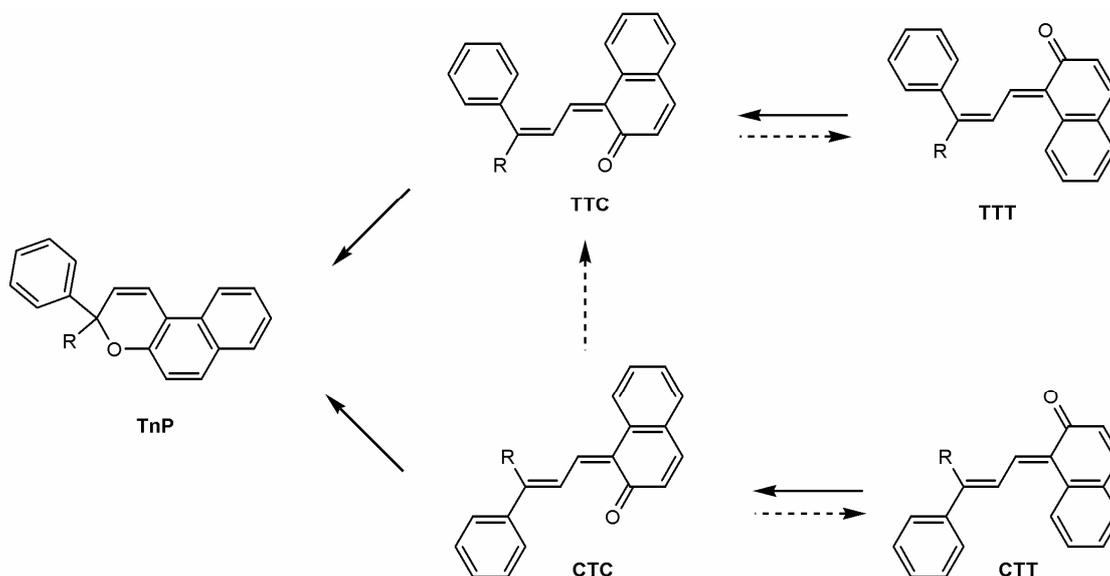


Schéma 7 : Mécanisme de la relaxation thermique des chromènes T_nP (les flèches en pointillés correspondent à des processus uniquement observés pour T_2P).

L'ensemble des paramètres cinétiques déduits est rassemblé dans le **tableau 5**. Pour estimer la validité des paramètres ajustés, chaque constante calculée a été testée pour vérifier l'équation d'Eyring. En traçant les droites d'Eyring, les paramètres thermodynamiques d'activation sont calculés.

	T=218K	T=223K	T=228K	T=233K	T=238K	T=243K	T=248K	T=253K
TTT→TTC	1,24E-06		2,51E-05	4,04E-05	3,79E-04			7,28E-04
TTC→T ₁ P	3,87E-06		2,30E-05	4,72E-05	1,09E-04		3,43E-04	8,95E-04
CTT→CTC	7,24E-06			6,53E-05	(9,32E-04)			3,69E-04
CTC→T ₁ P	8,76E-06		5,13E-05	1,14E-04	2,27E-04		9,12E-04	2,31E-03
CTC→TTC	1,71E-05	9,89E-06	2,55E-05	2,32E-05		7,24E-05	2,92E-04	
TTC→TTT	4,18E-06			1,36E-06		1,03E-05		
CTC→CTT		6,33E-05	3,20E-05	5,90E-05		3,67E-06		
TTT→TTC		7,57E-06	1,41E-05	3,72E-05		1,45E-04	2,69E-04	
CTT→CTC	2,40E-05	(2,70E-04)	1,84E-04	(9,70E-04)		4,73E-04	5,53E-04	
CTC→T ₂ P	1,22E-05	3,54E-05	4,20E-05	6,66E-05		7,69E-04	1,21E-03	
TTC→T ₂ P	3,63E-06	9,15E-06	1,88E-05	4,23E-05		1,77E-04	3,46E-04	
TTT→TTC	5,50E-06	1,09E-05	9,35E-06	1,20E-05		8,28E-05		
CTT→CTC	2,60E-06		4,73E-05			3,40E-04		
CTC→T ₃ P	1,77E-05	4,19E-05	1,17E-04	1,94E-04		4,77E-04		
TTC→T ₃ P	2,80E-06	6,94E-06	1,51E-05	3,22E-05		1,50E-04		
TTT→TTC	1,74E-05	2,67E-05	4,62E-05	8,97E-05	1,67E-04			
CTT→CTC	1,17E-05	2,83E-05	7,69E-05	1,98E-04				
CTC→T ₃ POMe	4,26E-05	8,28E-05	1,00E-04	1,40E-04	2,64E-04			
TTC→T ₃ POMe	7,98E-06	2,01E-05	4,78E-05	1,12E-04	2,47E-04			

(Valeur non prise en compte pour le tracé des droites d'Eyring)

Tableau 5 : Valeurs des constantes cinétiques de décoloration thermique obtenues

En reportant $\ln(k_{\Delta}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), on obtient des droites qui vérifient l'équation d'Eyring (**Figures 21 et 22**), d'où l'on extrait les valeurs des variations d'enthalpie $\Delta H^{\#}$ et d'entropie d'activation $\Delta S^{\#}$ (**Tableau 6**).

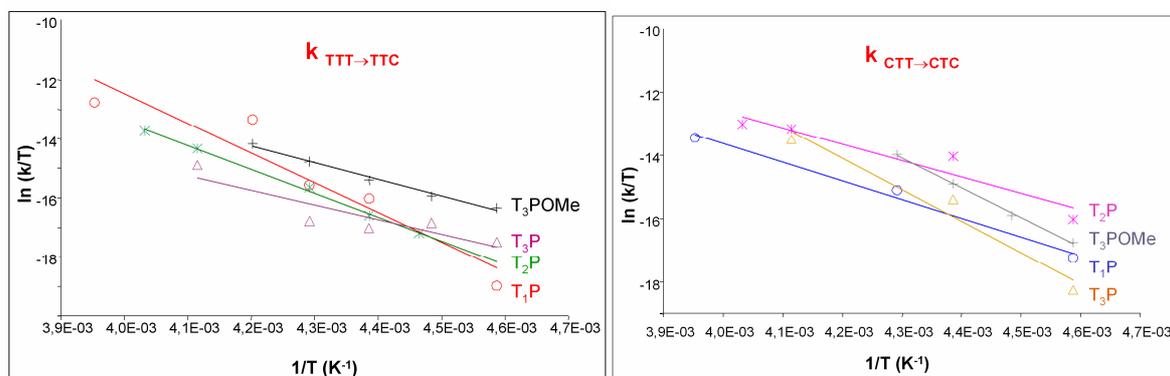


Figure 21 : Variation de $\ln(k_{\Delta}/T)$ en fonction de $1/T$ pour les processus d'isomérisation TTT →TTC et CTT →CTC

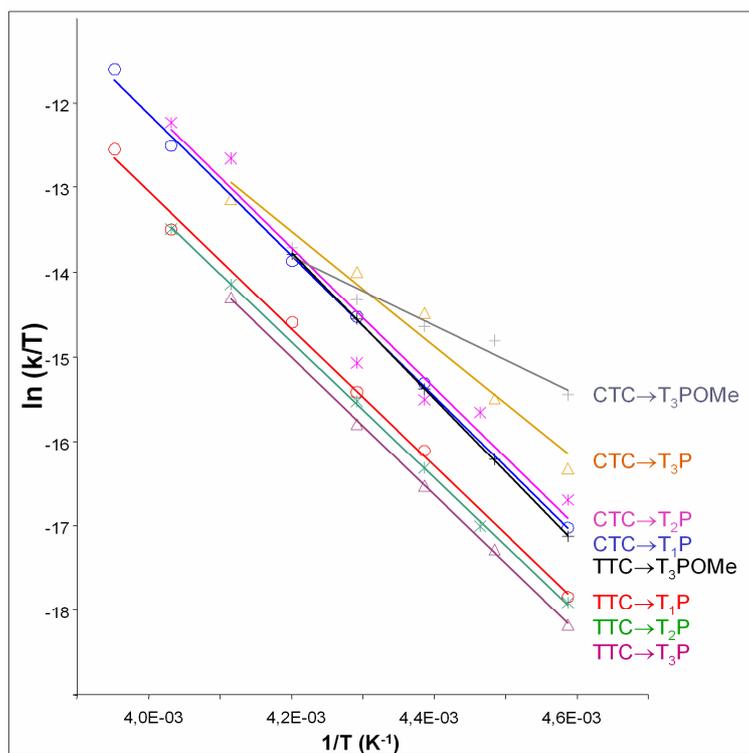


Figure 22 : Variation de $\ln(k_A/T)$ en fonction de $1/T$ pour les processus $(T/C)TC \rightarrow T_nP$

		pente	Ord. Ori.	R ²	R	Niveau de signification	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
TTC \rightarrow T _n P	T ₁ P	-8111,30	19,41	99,67%	99,84%	(6 points) 99%	67,4	-36,2
	T ₂ P	-8048,89	18,98	99,95%	99,98%	(6 points) 99%	66,9	-39,7
	T ₃ P	-8145,84	19,21	99,96%	99,98%	(5 points) 99%	67,7	-37,9
	T ₃ POMe	-8677,36	22,69	99,998%	100,00%	(5 points) 99%	72,1	-8,9
CTC \rightarrow T _n P	T ₁ P	-8356,73	21,31	99,82%	99,91%	(6 points) 99%	69,5	-20,4
	T ₂ P	-8293,37	21,13	95,88%	97,92%	(6 points) 99%	69,0	-21,9
	T ₃ P	-6787,83	14,99	97,05%	98,51%	(5 points) 99%	56,4	-72,9
	T ₃ POMe	-4107,22	3,45	95,99%	97,98%	(5 points) 99%	34,1	-168,9
TTT \rightarrow TTC	T ₁ P	-10023,49	27,60	90,13%	94,94%	(5 points) 98%	83,3	32,0
	T ₂ P	-8087,63	18,93	99,72%	99,86%	(5 points) 99%	67,2	-40,1
	T ₃ P	-4930,79	4,96	80,55%	89,75%	(5 points) 95%	41,0	-156,3
	T ₃ POMe	-5711,22	9,75	98,82%	99,41%	(5 points) 99%	47,5	-116,5
CTT \rightarrow CTC	T ₁ P	-5933,19	10,13	98,72%	99,36%	(3 points) 99%	49,3	-113,3
	T ₂ P	-5195,44	8,18	90,77%	95,27%	(4 points) 95%	43,2	-129,5
	T ₃ P	-9929,91	27,62	96,09%	98,03%	(3 points) 85%	82,6	32,1
	T ₃ POMe	-9396,90	26,32	99,84%	99,92%	(4 points) 99%	78,1	21,3
CTC \rightarrow TTC T ₂ P		-6594,20	12,53	90,27%	95,01%	(5 points) 95%	54,8	-93,4

Tableau 6 : Bilan thermodynamique

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenus montrent, comme dans le cas des chromènes symétriques, qu'au sein d'un même processus, une variation d'enthalpie élevée est compensée par une variation d'entropie élevée. Le tracé de $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ permet de vérifier la linéarité attendue au sein du même processus pour des molécules proches d'un point de vue structural (**Figure 23**).

$$\text{TTC} \rightarrow \text{T}_n\text{P} : \quad \Delta H^\ddagger = 164 \cdot \Delta S^\ddagger + 73,6, \text{ avec } r^2 = 98,86\%$$

$$\text{CTC} \rightarrow \text{T}_n\text{P} : \quad \Delta H^\ddagger = 238 \cdot \Delta S^\ddagger + 74,1, \text{ avec } r^2 = 99,97\%$$

$$\text{TTT} \rightarrow \text{TTC} : \quad \Delta H^\ddagger = 230 \cdot \Delta S^\ddagger + 75,9, \text{ avec } r^2 = 99,64\%$$

$$\text{CTT} \rightarrow \text{CTC} : \quad \Delta H^\ddagger = 231 \cdot \Delta S^\ddagger + 74,3, \text{ avec } r^2 = 99,60\%$$

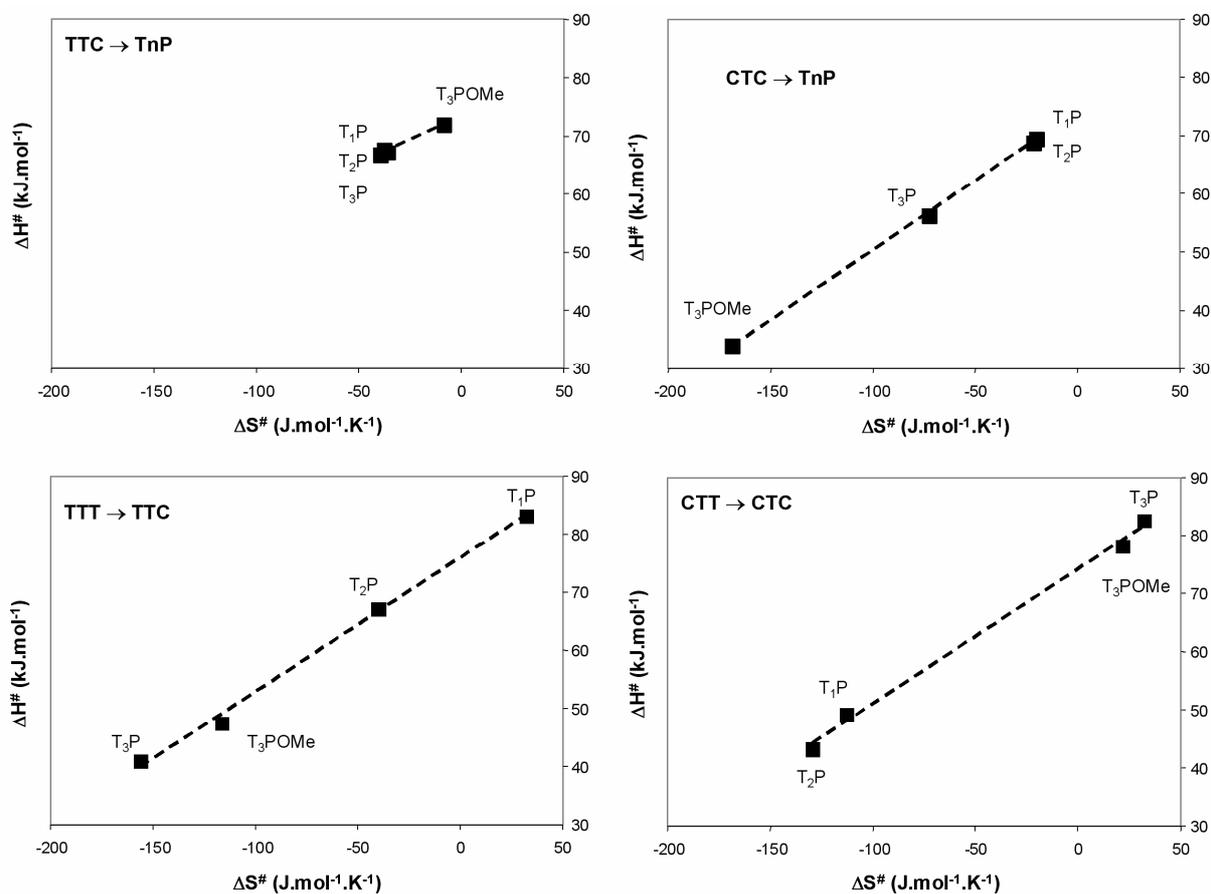


Figure 23 : Variation d'enthalpie en fonction de la variation d'entropie pour chacun des processus

6. Conclusion

Dans ce chapitre l'étude du photochromisme de chromènes thiophéniques dissymétriques (**T_nP**) a été réalisée à basse température dans le toluène-d₈. Les quatre isomères transoïdes de la photomérocyanine **TTC**, **CTC**, **TTT** et **CTT** ont été caractérisés par des expériences RMN ¹H, ¹³C en 1 et 2D. Des expériences RMN ¹H de corrélation dipolaire ont permis de déterminer l'isomérisation exacte des espèces majoritaires **TTC** et **CTC** puis, par comparaison des déplacements et des environnements chimiques des protons, d'attribuer les isomères minoritaires **TTT** et **CTT**.

L'ouverture des photochromes lors de la photocoloration UV à basse température (204 et 218 K) conduit à la formation majoritaire des isomères de type **TC**. L'influence de la chaîne thiophénique est alors remarquable puisque le pourcentage d'isomère (**C/T**)**TC** formé diminue à mesure que le nombre de motifs thiényles augmente : il est sensiblement le même pour les composés mono et bisubstitués et diminue pour les composés portant un motif terthiophène (**T₃P** et **T₃POMe**). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par l'équipe du Professeur Mazzucato⁷⁴, avec des conditions expérimentales différentes. En effet, le rendement quantique de la réaction de coloration obtenu pour **T₃P** est inférieur à ceux obtenus pour les chromènes à chaîne plus courte.

Consécutivement, l'irradiation UV de **TTC** et **CTC** conduit à l'isomérisation réversible vers **TTT** et **CTT** respectivement et en plus à la recyclisation vers la forme fermée pour **T₃P** et **T₃POMe**. Les isomères de type **TT** sont alors peu accumulés même après une longue période d'irradiation et restent en concentration faible par rapport aux isomères **TC**. En effet, il a été montré que leur vitesse de disparition est toujours supérieure à celle de leur formation.

Les expériences effectuées sur **T₃P** pour tenter d'accumuler ces isomères n'ont aboutit qu'à 10 % de conversion de **TTT** à partir de **TTC**. Cette expérience a surtout montré la forte résistance des photomérocyanines (**TTC**) à la photodégradation. Par ailleurs, au bout de deux heures d'irradiation, cette espèce est devenue largement majoritaire, ce qui indique une meilleure stabilité par rapport aux autres isomères et notamment à **CTC**.

En effet, pour tous les chromènes étudiés, l'isomérisation photochimique irréversible de **CTC** vers **TTC** a été observée. Néanmoins, les calculs effectués semblent montrer que la vitesse de formation, à partir de **T_nP**, de **CTC** est supérieure à celle de **TTC** et que **CTC** est favorisé pour les chromènes mono et bisubstitués. On suppose qu'une meilleure extension de conjugaison et une gêne stérique plus faible favoriserait la stabilité de **TTC** au détriment de **CTC**.

Sous irradiation visible, **TTC** réagit de manière significative et se décolore relativement rapidement par rapport à **CTC**. On suppose, que la refermeture de **TTC** s'effectue par l'intermédiaire de **CTC**. La refermeture des isomères de type **TT** s'effectue via les isomères de type **TC**. Pour cette expérience, les données expérimentales n'ont pas été modélisées.

Enfin, on irradie les formes fermées de manière à obtenir la plus grande proportion d'isomères **TTC** et **CTC**, et on suit l'évolution des quatre photomérocyanines pendant la relaxation thermique. Les résultats obtenus montrent que leur refermeture s'effectue selon un mécanisme consécutif où les isomères de type **TT** recyclisent via les isomères de type **TC**. Le comportement de **T₂P** s'est révélé remarquable lors de cette expérience puisque que des processus supplémentaires ont été nécessaires pour modéliser le comportement des photomérocyanines pendant la relaxation thermique. En effet, les processus d'isomérisation de **(C/T)TC** vers **(C/T)TT**, ainsi, que l'isomérisation irréversible de **CTC** vers **TTC** ont du être pris en compte pour décrire l'évolution thermique des formes ouvertes.

La modélisation des courbes expérimentales a permis d'obtenir les valeurs des constantes cinétiques de décoloration thermique et de déterminer les paramètres thermodynamiques d'activation pour chaque processus mis en évidence.

Le prochain chapitre sera consacré à l'étude du comportement particulier d'un diméthyl-[3H]-chromène thiophénique sous irradiation UV.

Chapitre 4 : Etude du photochromisme d'un diméthyl-[3H]-chromène thiophénique

1. Introduction

Dans la continuité des travaux présentés dans les chapitres précédents sur les diphenyl-chromènes thiophéniques, nous avons étudié le comportement photochromique d'un diméthyl-chromène thiophénique. Ce composé symétrique est substitué en position 8 par un motif thiényne via une liaison acétylénique : **MeT₁NA (Schéma 1)**.

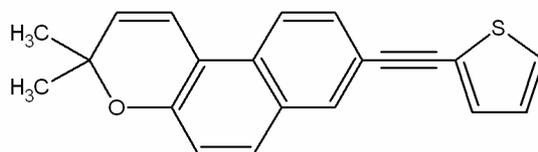


Schéma 1 : Structure de MeT₁NA

Ces composés, qui possèdent en position 3 des groupes C-H sur le carbone en alpha de l'oxygène pyranique, sont connus pour leur sensibilité à la photodégradation, en comparaison avec leurs homologues substitués par des groupes conjugués. Dans les années 70, Padwa *et al.*³⁹ ont montré que ces composés pouvaient subir de multiples réactions photochimiques. En effet, l'irradiation prolongée du 2,2-diméthyl-benzopyrane dans le méthanol à température ambiante conduit à la formation de produits d'addition, plus ou moins nombreux, suivant les conditions d'irradiation utilisées. Les adduits de type [1,4] et [1,6] retournent alors de manière thermique vers le composé de départ par élimination de méthanol (**Schéma 2**).

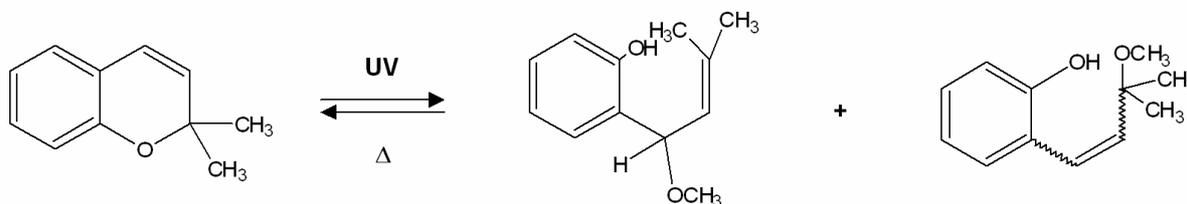


Schéma 2 : Réaction du 2,2-diméthylchromène dans le méthanol sous UV

D'autre part, l'irradiation dans l'acétone pendant plusieurs heures de ce même composé conduit de manière exclusive à la formation du 2-méthyl-4-(2-hydroxyphényl)-1,3-butadiène (**Schéma 3**).

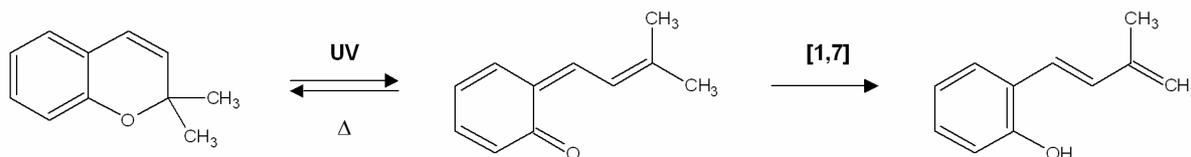


Schéma 3 : Réaction du 2,2-diméthyl-benzopyrane sous irradiation UV dans l'acétone

Néanmoins, peu d'informations sont données sur les structures intervenant dans le mécanisme photochimique et seules les structures finales ont pu être caractérisées. Ce résultat est cependant expliqué par l'ouverture photochimique du cycle pyranique, donnant un intermédiaire de type quinoïdal, dont la réaction via un transfert d'hydrogène [1,7], conduit à la formation du phénol correspondant.

La possibilité, offerte par la RMN à basse température, de suivre en temps réel l'évolution des photoproduits, permettra d'apporter une autre vision des mécanismes photochromiques rencontrés pour ces composés. A une échelle différente de celle de l'équipe de Padwa, puisque les temps d'irradiation utilisés dans notre étude sont plus courts. L'influence de la substitution par des groupements méthyles sur la partie pyranique sera étudiée. De la même façon que pour les diphenyl-chromènes, la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'identification structurale des photoproduits formés sous irradiation UV puis les études cinétiques de photocoloration et de relaxation thermique, réalisées dans l'acétonitrile- d_3 et le toluène- d_8 , seront présentées.

2. Identification des formes ouvertes après irradiation

Pour interpréter les phénomènes mis en jeu dans le photochromisme de **MeT₁NA**, il est indispensable de connaître les structures des formes intervenant dans les mécanismes réactionnels. A partir de l'expérience de photocoloration, les temps d'irradiation UV ont été optimisés afin d'obtenir la plus grande proportion de formes ouvertes : 10 minutes pour **FO₁** et **FO₂** et 30 minutes pour **FO₃** (cf. *paragraphe 3. Etude de la coloration par la lumière UV, p.105*). Ainsi, les structures des formes ouvertes majoritaires ont été identifiées, par des expériences RMN ^1H , ^{13}C en 1 et 2D.

2.1. Après 10 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile- d_3

Sur la **figure 1** sont représentés les spectres RMN ^1H de **MeT₁NA** avant et après 10 minutes d'irradiation à 228 K dans l'acétonitrile- d_3 . Les signaux de la forme fermée ont diminué au profit de deux nouveaux types de signaux appartenant à une première forme ouverte minoritaire **FO₁** et une seconde forme majoritaire **FO₂**.

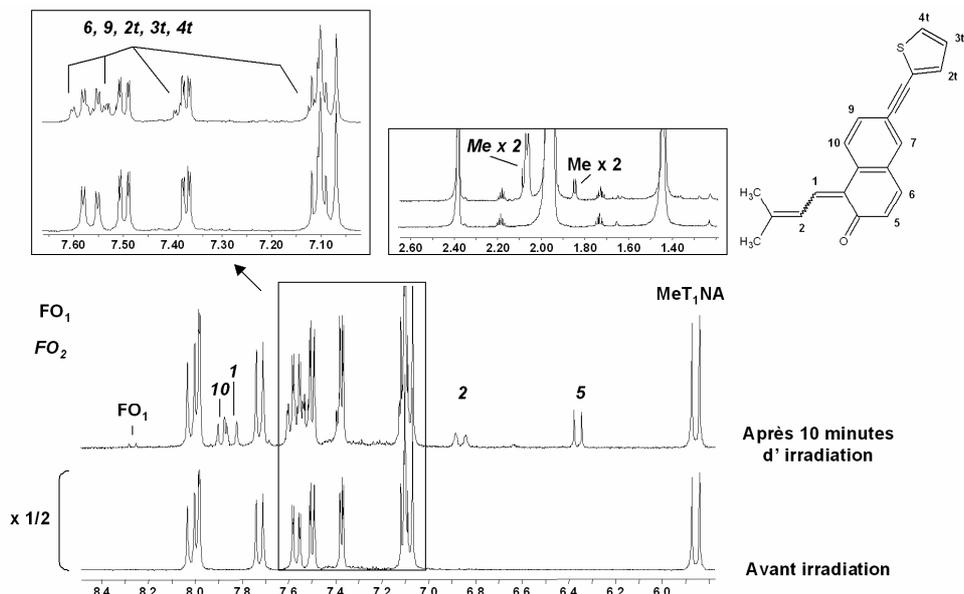


Figure 1 : Spectres RMN ^1H enregistrés avant et après 10 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile- d_3)

Dans la zone des protons aliphatiques, on distingue deux groupes de deux singulets à 1.84 et 1.85 ppm et à 2.06 et 2.07 ppm, appartenant aux formes **FO₁** et **FO₂** respectivement. Chaque groupe a une intégration relative 6H. Ces signaux sont attribués aux protons des groupements méthyles, qui sont alors inéquivalents. On suppose alors que ces groupements sont portés par un carbone hybridé sp^2 de structures de type photomérocyanine. Dans la zone des protons aromatiques, le doublet large à 6.86 ppm et le doublet à 7.84 ppm, appartenant à **FO₂**, sont caractérisés par une constante de couplage $^3\text{J} = 12.86$ Hz, typique de protons couplés à travers une liaison transoïde d'une photomérocyanine. Ces signaux sont attribués aux protons H_1 et H_2 . A 8.25 ppm, on distingue un doublet caractérisé par une constante de couplage $^3\text{J} = 9.06$ Hz appartenant à **FO₁**. Les autres signaux de cette forme ne sont pas visibles en raison de la faible concentration de cette espèce.

L'agrandissement de la zone située entre 7.00 et 7.65 ppm permet de distinguer, à l'intérieur des massifs, les signaux à 7.39, 7.11 et 7.52 ppm dont les constantes de couplage ($^3\text{J} = 5.26$ Hz, $^3\text{J} = 3.80$ Hz et $^4\text{J} = 1.16$ Hz) sont caractéristiques des protons thiophéniques H_{2t} , H_{3t} et H_{4t} de **FO₂**. De la même façon, on distingue un signal centré à 7.59 ppm, caractérisé par une grande ($^3\text{J} = 8.48$ Hz) et une petite constante de couplage ($^4\text{J} = 1.46$ Hz), caractéristique de H_9 de **FO₂**.

La carte COSY (**Figure 2**) permet de distinguer une famille de deux protons à 6.35 et 7.55 ppm que l'on attribue à H_5 et H_6 . De la même façon, on retrouve la famille des deux protons H_1 et H_2 ainsi que H_{10} (7.89 ppm) à partir de H_9 . Les autres protons n'ont pas pu être identifiés à cause de la superposition avec les signaux de la forme fermée initiale.

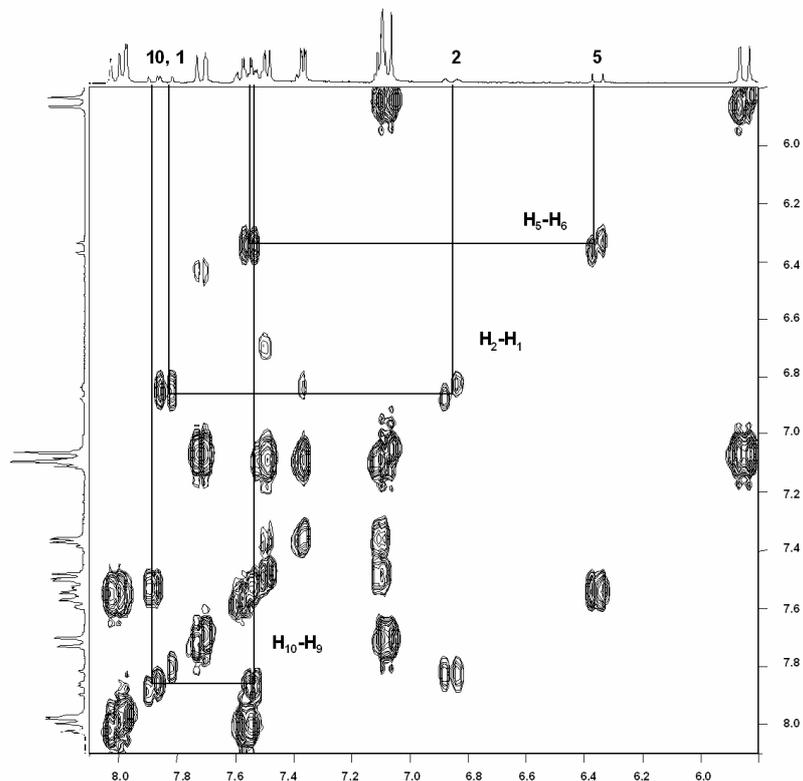


Figure 2 : COSY de MeT₁NA après 10 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile-d₃)

Pour déterminer la structure tridimensionnelle de la forme majoritaire FO₂, des expériences ROESY 1D ont été menées. Pour ceci, une solution de MeT₁NA a été irradiée 15 minutes dans l'acétonitrile à 228 K afin d'obtenir le maximum de FO₂.

Ensuite, les signaux à 2.06 et 2.07 ppm, 6.86, 7.84 et 7.89 ppm ont été successivement saturés. On observe alors l'effet de la saturation sur les autres signaux du spectre. Les signaux des protons proches dans l'espace du ou des protons saturés ont une intensité exaltée par effet NOE. L'ensemble des spectres obtenus par cette expérience est rassemblé sur la **figure 3**.

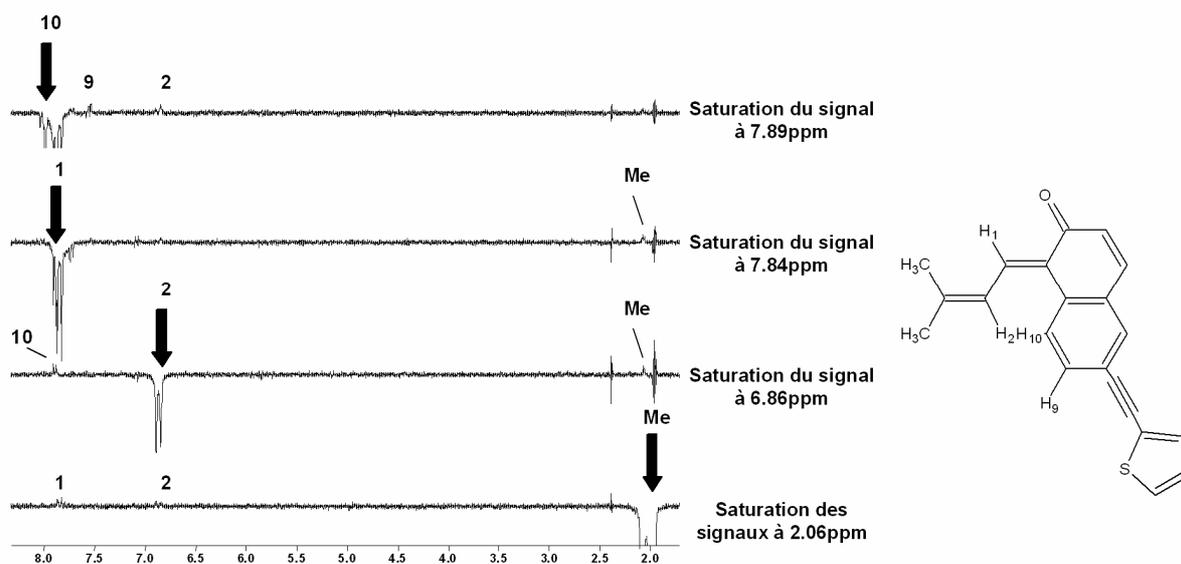


Figure 3 : ROESY 1D après 15 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile-d₃)

- La saturation des signaux des groupements méthyles induit un effet NOE sur les signaux des deux protons à 6.86 et 7.84 ppm. Ces protons, impliqués dans une liaison transoïde sont identifiés aux protons H₁ et H₂ d'une photomérocyanine. On remarque aussi que l'intensité de l'effet est plus important sur le proton à 7.84 ppm, effet qui indique une plus grande proximité avec le proton saturé.
- En saturant le signal à 6.86 ppm, le doublet du proton à 7.89 ppm est exalté. Ce dernier appartient au proton H₁₀, par suite le signal à 6.86 ppm ne peut-être attribué qu'à H₂ de l'isomère **TT**. **FO**₂ correspond donc à l'isomère **TT** de la photomérocyanine
- La saturation de H₁ à 7.84 ppm produit un effet sur les signaux des méthyles. Celle de H₁₀ permet de confirmer l'attribution de H₉ à 7.59 ppm mais surtout d'induire l'exaltation du signal de H₂.

La conformation **TT** permet de justifier l'exaltation plus forte du signal à 7.84 ppm, alors identifié à H₁, lors de la saturation des méthyles. Cette structure permet aussi d'expliquer l'élargissement des raies du doublet à 6.86 ppm, attribué à H₂, qui donnerait dans cette conformation un couplage longue distance allylique en ⁴J avec les protons des groupements méthyles. Les tables indiquent en effet, une valeur de constante comprise entre 0 et 2.5 Hz. Par analogie avec les diphenyl-chromènes symétriques étudiés dans le **chapitre 2**, la structure **TT** permet d'expliquer les déplacements chimiques obtenus pour H₁ et H₂. Dans cette configuration, H₁ se trouve déblindé par l'oxygène de la fonction carbonyle. L'ensemble des déplacements chimiques et des constantes de couplage obtenus est rassemblé à la page 104.

Par suite, il est plausible que **FO**₁ soit l'isomère **TC** de la photomérocyanine. Dans cette hypothèse, le doublet à 8.25 ppm appartiendrait au proton H₂ de **TC**, déblindé par la fonction carbonyle. Néanmoins, la constante de couplage obtenue (³J = 9.06 Hz), est trop faible pour un couplage transoïde. Cette espèce ne peut donc pas être l'isomère **TC**. La valeur de la constante serait plus réaliste pour un couplage de type cisoïde. Cependant, la faible concentration de cette espèce ne nous permet pas de réaliser d'expériences supplémentaires pour sa caractérisation. Sa structure n'a donc pas été déterminée.

2.2. Après 30 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile-d₃

Sur le spectre enregistré après 30 minutes d'irradiation dans l'acétonitrile-d₃ (**Figure 4**), les signaux de la forme fermée ont diminué en intensité et une nouvelle forme **FO**₃ est détectée. Les signaux de cette espèce ont des allures différentes de celles obtenues après 10 minutes d'irradiation.

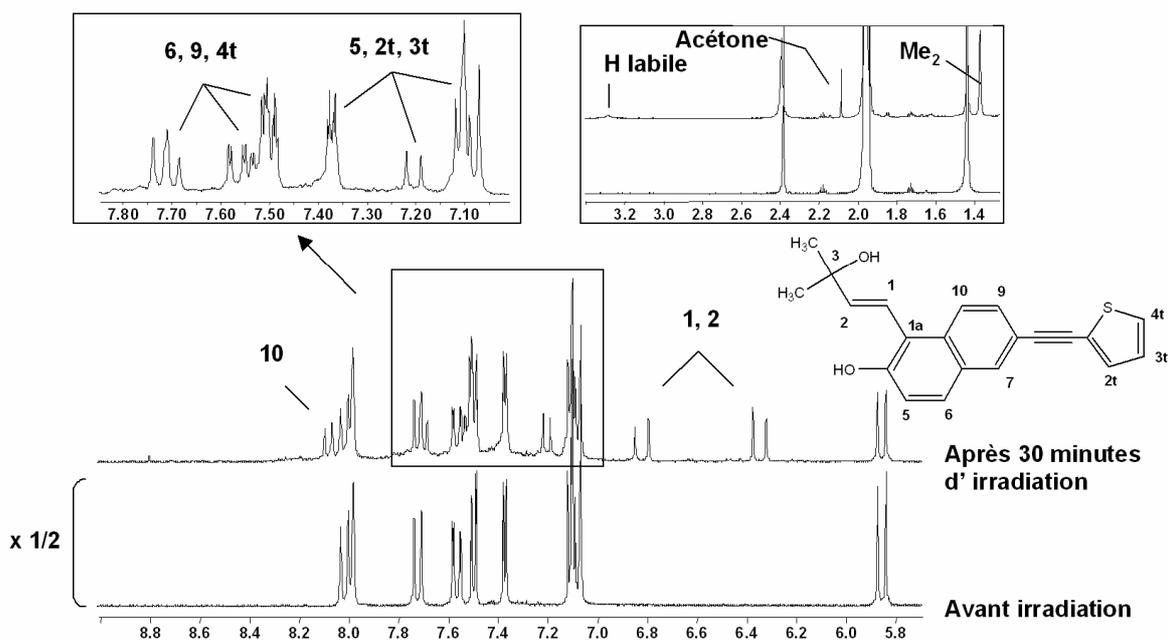


Figure 4 : Spectres RMN ^1H enregistrés avant et après 30 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile- d_3)

Dans la zone des protons aliphatiques, on distingue un singulet à 1.36 ppm. Celui-ci, d'intégration relative 6H, est attribué aux protons méthyles. Ces groupements sont équivalents et donc portés par un carbone hybridé sp^3 . On remarque aussi dans cette même zone, un signal à 3.27 ppm d'intégration 1H, dont la largeur de raie est caractéristique d'un proton labile.

En plus des signaux de MeT_1NA et de FO_3 , un singulet à 2.09 ppm, typique de groupements méthyles équivalents, est présent. Celui ne disparaît pas après relaxation thermique à température ambiante après un temps infini (*cf. paragraphe 3. Etude de la coloration par la lumière UV, p.105*). L'unicité de ce signal, le déplacement chimique et l'équivalence des groupements méthyles suggèrent la présence d'acétone. Par analogie avec les produits de dégradation observés sous UV pour les diphenyl-chromènes⁷⁵ (benzophénone), l'acétone serait un des produits de dégradation des photomérocyanines de méthyl-chromènes.

Dans la zone des protons aromatiques, on distingue deux doublets à 6.34 et 6.80 ppm, qui montrent un effet de toit et sont caractérisés par une grande constante de couplage $^3\text{J} = 16.37$ Hz. Cette valeur est caractéristique d'un couplage vicinal trans entre deux protons portés par une liaison éthylénique. On suppose que ces signaux appartiennent aux protons H_1 et H_2 . Le signal à 7.35 ppm, caractérisé par les constantes de couplage $^3\text{J} = 3.51$ Hz et $^4\text{J} = 1.17$ Hz, est caractéristique du proton thiophénique H_{2t} .

L'expérience COSY (**Figure 5**), permet de retrouver la famille des deux protons à 6.34 et 6.80 ppm que l'on a attribué à H_1 et H_2 . De la même façon, la famille de deux protons

permet de corréler H_5 et H_6 à 7.19 et 7.68 ppm. On retrouve une famille de trois protons, H_{10} (8.06 ppm), H_9 (7.49 ppm) et H_7 (7.97 ppm). A partir du signal à 7.35 ppm, attribué à H_{2t} , on retrouve H_{3t} (7.09 ppm) puis H_{4t} (7.48 ppm). On remarque que les déplacements chimiques des protons naphthaléniques (H_5 , H_6 , H_7 , H_9 et H_{10}) et thiophéniques (H_{2t} , H_{3t} et H_{4t}) de **FO₃** sont relativement proches de ceux de la forme fermée **MeT₁NA**. Cette caractéristique laisse supposer des structures voisines.

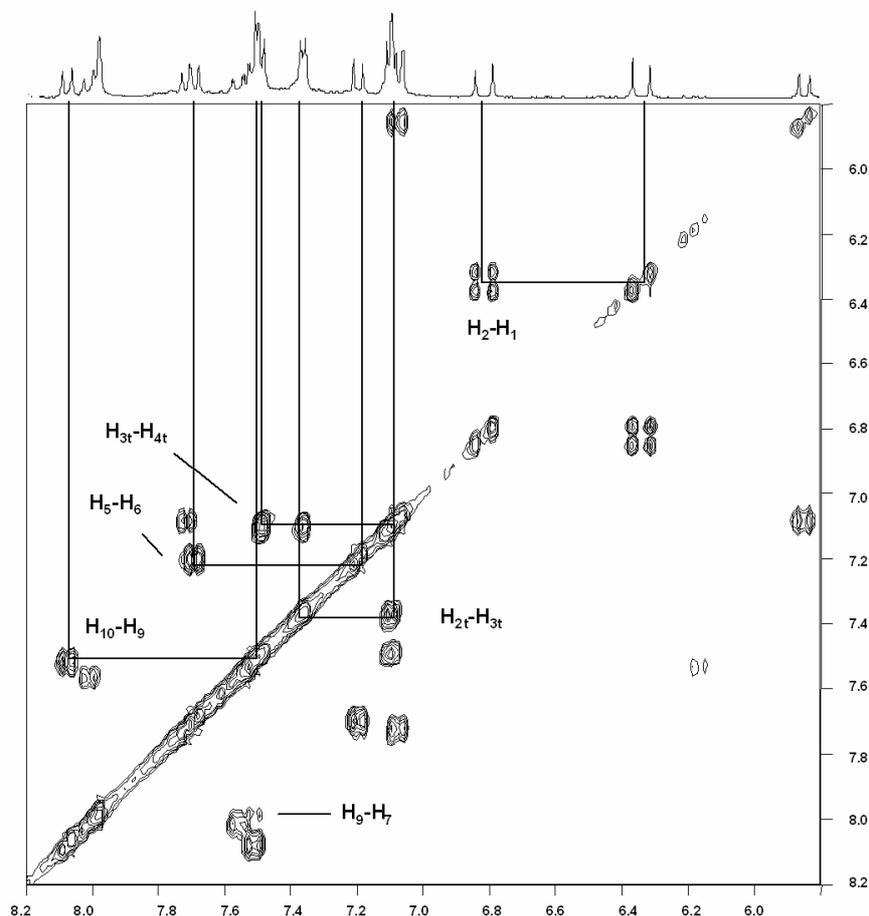


Figure 5 : COSY de MeT₁NA après 30 minutes d’irradiation (228 K, acétonitrile-d₃)

Des expériences supplémentaires ROESY 1D vont permettre de déterminer la structure de **FO₃** (**Figure 6**). Pour ceci, une solution de **MeT₁NA** a été irradiée pendant 45 minutes à 228 K.

La saturation du signal des méthyles à 1.36 ppm induit un effet important sur le doublet à 6.34 ppm et plus faible sur le signal à 6.80 ppm. On suppose, que les groupements méthyles sont, comme pour **MeT₁NA**, proches de H_2 . En effet, la saturation du signal à 6.80 ppm, que l’on attribue alors à H_1 , entraîne l’exaltation du signal à 8.06 ppm (H_{10}). Celui-ci est alors proche de H_9 (7.49 ppm), de H_1 et plus faiblement de H_2 . Pour ce dernier, le phénomène est expliqué par la structure de **FO₃** qui permettrait la rotation de la liaison simple C_1-C_{1a} et ainsi la proximité de H_{10} et H_2 . En effet, La saturation de ce dernier entraîne un effet sur H_{10} .

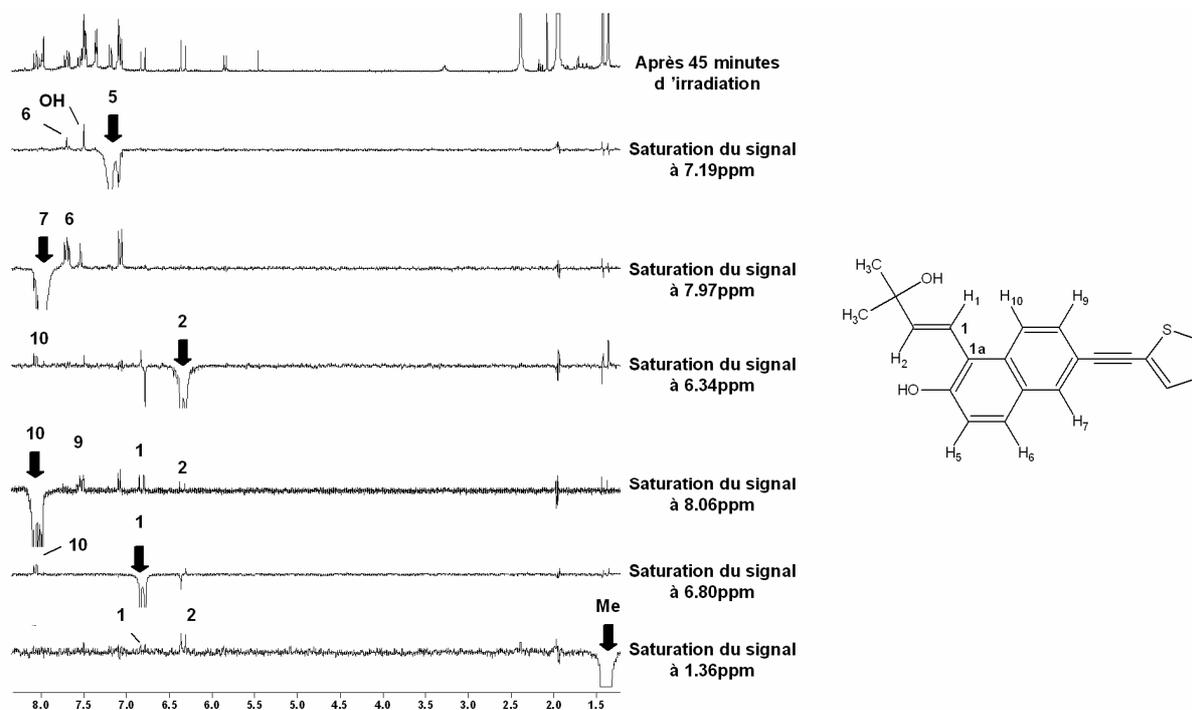


Figure 6 : ROESY 1D après 45 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile-d₃)

En plus des signaux de **FO**₃, on observe l'exaltation des signaux de la forme fermée, toujours présente. De la même façon, H₇ (7.97 ppm) est proche de H₆ (7.68 ppm). Par suite on attribue doublet à 7.19 ppm au proton H₅. La saturation de celui-ci, induit un effet sur H₆ mais aussi sur un signal singulet à 7.50 ppm. Un tel signal a déjà été mis en évidence par S. Delbaere⁷⁶ et suggère la présence d'une fonction OH d'un dérivé naphтол.

Pour nous assurer de la présence de protons labiles, l'ajout de D₂O a été étudié (**Figure 7**). Après addition d'eau lourde, on observe la disparition d'un singulet à 7.50 ppm et d'un singulet large à 3.27 ppm de **FO**₃.

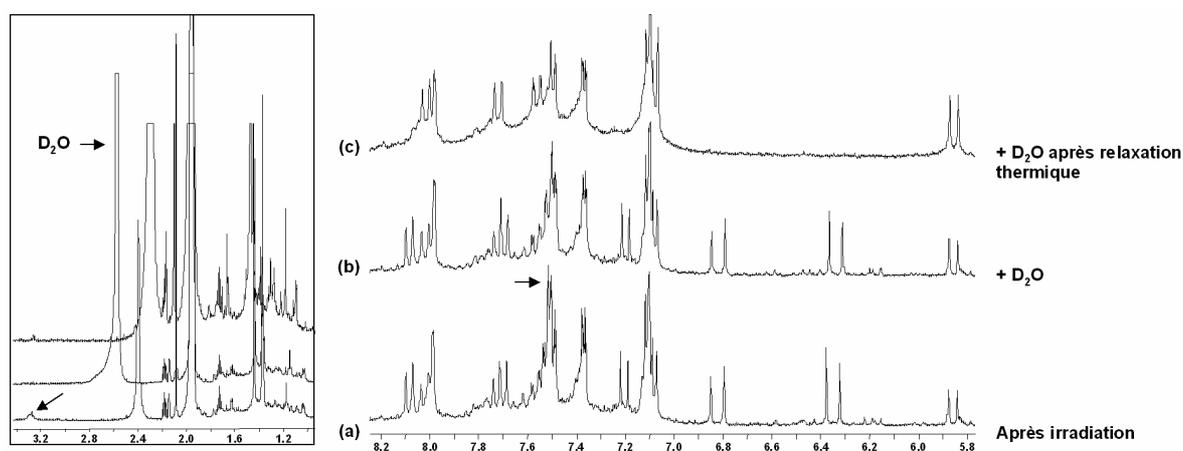


Figure 7 : Spectres RMN ¹H de MeT₁NA à 228 K(a) après irradiation, (b) + D₂O ajouté, (c) + D₂O après la relaxation thermique.

FO₃, possède donc deux fonctions –OH, échangeables avec les noyaux deutérium de l’eau lourde. Les déplacements chimiques des singulets indiquent deux types de protons alcool différents. Le signal à 7.50 ppm est typique d’un naphtol, tandis que le singulet large est typique d’un proton alcool porté par le carbone sp³ d’une chaîne aliphatique. A partir de toutes les expériences, on reconstruit la structure du diol **FO₃**.

Les groupements méthyles sont équivalents, le carbone 3 est donc hybridé sp³. Les protons H₁ et H₂ sont portés par une liaison éthylénique et sont couplés en trans. Enfin, les deux fonctions –OH permettent d’obtenir la structure suivante pour le diol **FO₃** (**Schéma 4**).

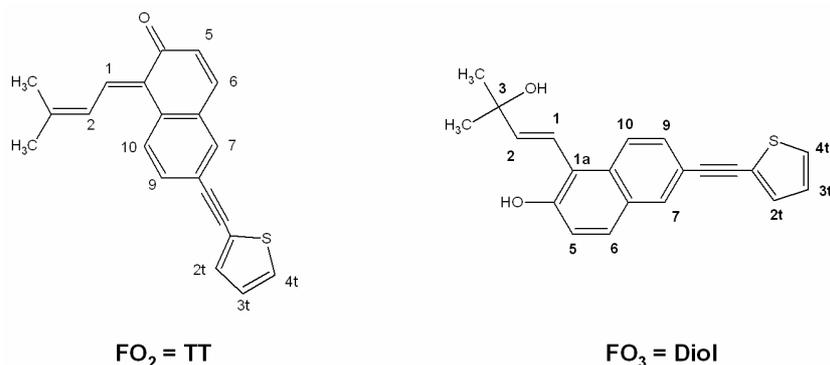


Schéma 4 : Structures de FO₂ (TT) et de FO₃ (Diol).

La rotation de la simple liaison C₁-C_{1a} permet d’expliquer la corrélation dipolaire observée entre H₂ et H₁₀ lors de l’expérience ROESY 1D. L’ensemble des déplacements chimiques et des constantes de couplage obtenus pour le **Diol** est rassemblé dans le **tableau 1**.

δ / ppm ¹ H	MeT ₁ NA	
	TT	Diol
1	7.84	6.80
2	6.86	6.34
5	6.35	7.19
6	7.55	7.68
7	-	7.97
9	7.59	7.49
10	7.89	8.06
2t	7.39	7.35
3t	7.11	7.09
4t	7.52	7.48
Me	2.06 / 2.07	1.36
OH		7.50
OH		3.27

TT : ³J : H_{1,2} = 12.86 Hz, H_{5,6} = 9.65 Hz, H_{9,10} = 8.48 Hz, H_{2t,3t} = 3.80 Hz, H_{3t,4t} = 5.26 Hz, ⁴J : H_{7,9} = 1.46 Hz, H_{2t,4t} = 1.16 Hz. **Diol** : ³J : H_{1,2} = 16.37 Hz, H_{5,6} = 9.67 Hz, H_{9,10} = 9.06 Hz, H_{2t,3t} = 3.51 Hz, H_{3t,4t} = 5.26 Hz, ⁴J : H_{7,9} = 1.47 Hz, H_{2t,4t} = 1.17 Hz.

Tableau 1 : Déplacements chimiques (en ppm) et constantes de couplage ¹H-¹H (Hz) de TT et Diol à 228 K dans l’acétonitrile-d₃

3. Etude de la coloration par la lumière UV

3.1. Dans l'acétonitrile

a) Sans désoxygénation préalable de la solution

Le comportement de MeT₁NA sous irradiation UV a tout d'abord été étudié dans un solvant aprotique polaire : l'acétonitrile-d₃. La solution, initialement jaune pâle, a été irradiée par périodes de temps successives pendant 50 minutes, par paliers de 2 minutes pendant 10 minutes tout d'abord puis par paliers de 4 minutes ensuite. L'ensemble des spectres enregistrés au cours de l'irradiation est illustré par les figures 8 et 9.

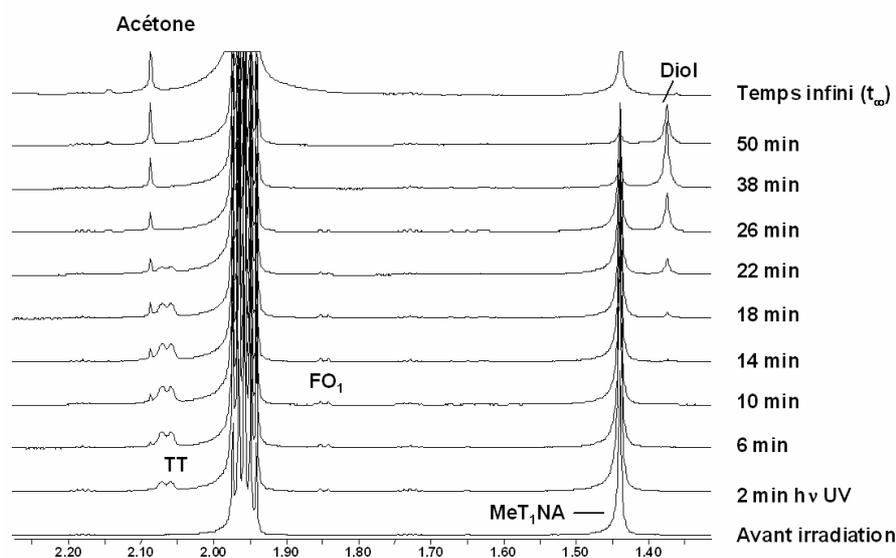


Figure 8 : Spectres RMN ¹H enregistrés pendant la photocoloration UV de MeT₁NA (zone des protons aliphatiques, 228 K, acétonitrile-d₃)

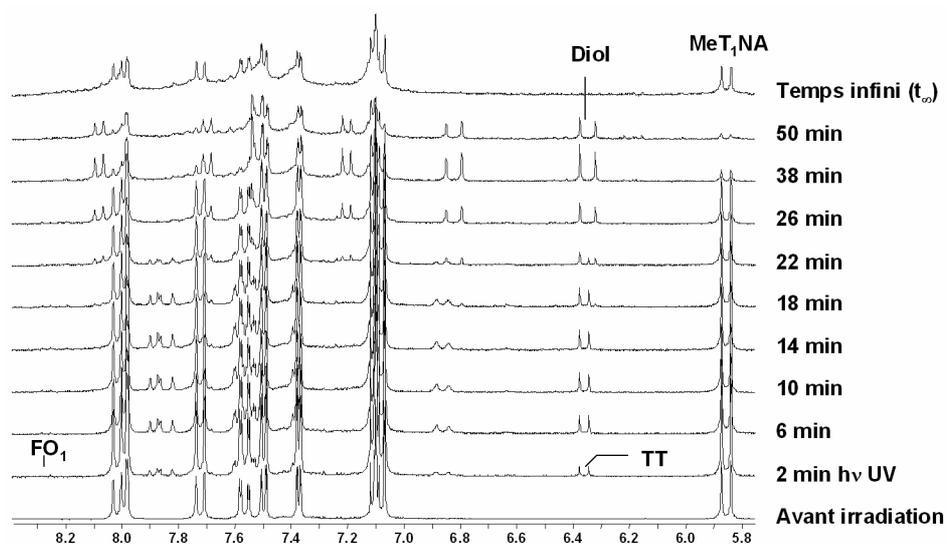


Figure 9 : Spectres RMN ¹H enregistrés pendant la photocoloration UV de MeT₁NA (zone des protons aromatiques, 228 K, acétonitrile-d₃)

Après 2 minutes d'irradiation et jusqu'à 14 minutes d'irradiation, deux nouvelles formes apparaissent **FO₁** et **TT**. On observe un halo rouge se former à l'endroit du tube qui se trouve sous le flux incident. **FO₁** est caractérisée par les signaux à 1.84, 1.85 et 8.25 ppm. Sa concentration est faible mais relativement stable, cette forme n'est plus détectée après 38 minutes d'UV. Parallèlement, la concentration de **TT**, caractérisée par les signaux à 2.06, 2.07 et 6.35 ppm, augmente rapidement, atteint un maximum vers 14 minutes d'irradiation, puis diminue ensuite.

Après 14 minutes d'irradiation UV, l'intensité des signaux de ces deux formes ouvertes diminue plus ou moins rapidement. Celle de **TT** diminue rapidement et n'est plus détectée après 26 minutes d'irradiation. Tandis que les signaux de **FO₁** (1.85 ppm) semblent diminuer plus lentement et sont encore présents après 30 minutes d'UV. Parallèlement à la diminution des deux espèces, sensibles au rayonnement UV, une troisième forme ouverte, l'espèce **Diol**, caractérisée par le signal singulet à 1.36 ppm (6H) et deux doublets à 6.34 et 6.80 ppm, voit sa concentration augmenter en solution, atteindre un maximum vers 34 minutes d'UV puis diminuer. L'apparition de cette nouvelle forme coïncide avec l'observation d'un changement léger de couleur du jaune pâle au jaune/vert.

Une quatrième espèce, présente dès le début de l'irradiation UV est caractérisée par le signal singulet à 2.09 ppm. L'intensité de ce signal augmente tout au long de l'expérience. Cette forme est toujours présente sur le spectre enregistré après plusieurs jours d'évolution à température ambiante (**Figure 8, t_∞**), cette forme est attribuée à de l'acétone. Sur ce même spectre, une autre forme stable, caractérisée par un signal à 2.14 ppm, est attribuée à de la dégradation. Néanmoins, sa structure n'a pas été déterminée en raison de la faible intensité de ces signaux. A partir de la mesure de l'intégration des signaux à 1.36 (**Diol**), 1.44 (**MeT₁NA**), 1.85 (**FO₁**), 2.06 (**TT**), 2.09 ppm (**acétone**) et 2.14 ppm (**dégradation**), on obtient l'évolution des concentrations au cours de la photocoloration UV (**Figure 10**).

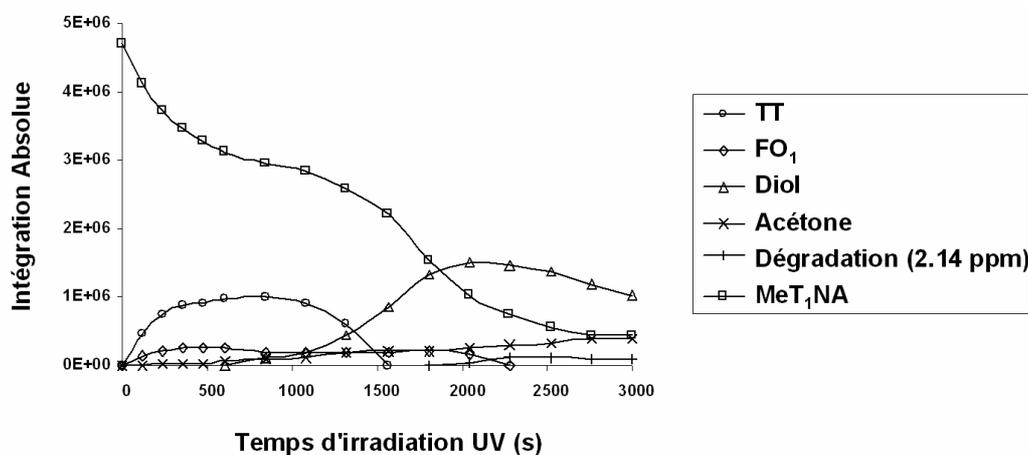


Figure 10 : Cinétique de coloration de MeT₁NA sous UV (228 K, acétonitrile-d₃)

b) Avec désoxygénation de la solution

Pour déterminer, l'origine de la formation du photoproduit **Diol**, l'étude de la photocoloration de **MeT₁NA** a été réalisée dans un premier temps après avoir désoxygéné la solution photochromique. Ensuite, la solution a été réirradiée après avoir ouvert le tube à l'air libre à 228 K. La **figure 11** présente les spectres obtenus dans la zone des protons aliphatiques au cours de l'irradiation. En plus des photoproduits que l'on a identifiés et caractérisés précédemment, des produits caractérisés par les signaux à 1.36, 2.15 et 9.90 ppm sont détectés. Ceux-ci sont attribués à des produits de dégradation.

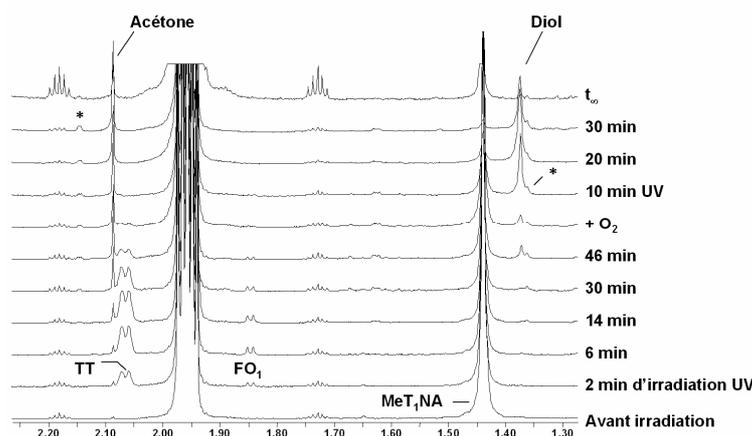


Figure 11 : Spectres ¹H enregistrés pendant la photocoloration UV de MeT₁NA (zone des protons aliphatiques, 228 K, acétonitrile-d₃) (* = dégradation)

L'intégration des signaux caractéristiques de chaque espèce permet d'obtenir le graphique suivant (**Figure 12**).

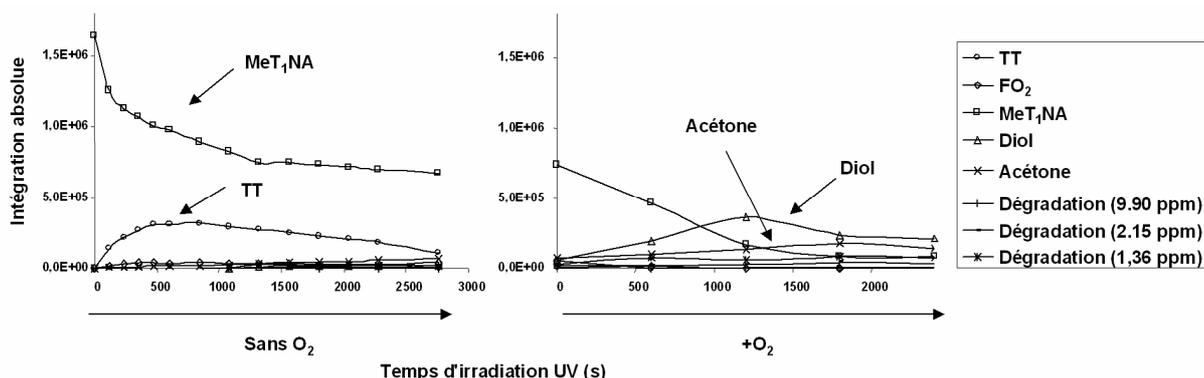


Figure 12 : Cinétique de coloration de MeT₁NA sous irradiation UV (228 K, acétonitrile-d₃)

L'irradiation de **MeT₁NA** en absence d'oxygène conduit à la formation majoritaire de **TT** et minoritaire de **FO₁**. En augmentant le temps d'irradiation, la concentration de **TT** diminue légèrement au profit de la forme fermée et parallèlement, l'espèce **Diol** est détectée au bout de 22 minutes d'UV. Sa concentration reste cependant très faible même après 46

minutes d'irradiation. Dans l'acétonitrile non dégazé, la chute de **TT** s'effectuait beaucoup plus rapidement et le **Diol** devenait majoritaire après 34 minutes d'UV. Cette expérience montre l'importance de l'oxygène dans le mécanisme de formation du **Diol**.

Parallèlement, des produits de dégradation sont détectés et notamment de l'acétone. Cette espèce est détectée dès le début de l'irradiation, sa concentration reste faible mais finit par augmenter légèrement avec la disparition de **TT**.

Une fois, le tube ouvert à l'air libre, l'irradiation de la solution conduit à la forte diminution de la concentration de la forme fermée, de **TT** et de **FO₁** au profit du **Diol**, de l'acétone, ainsi que d'autres produits de dégradation qui n'ont pas pu être caractérisés en raison de leur trop faible concentration. Il est difficile de déterminer l'origine de la formation du **Diol**, les résultats semblent indiquer qu'il proviendrait de l'oxydation de la forme fermée et/ou des photomérocyanines par l'oxygène de l'air.

Pour juger de l'influence du solvant sur la formation du **Diol**, l'étude de la photocoloration de **MeT₁NA** a été réalisée dans le toluène-d₈ sans dégazage préalable.

3.2. Dans le toluène-d₈

L'expérience de photocoloration a été renouvelée dans un solvant aprotique apolaire : le toluène-d₈. Les spectres obtenus au cours de l'irradiation sont présentés sur la **figure 13**.

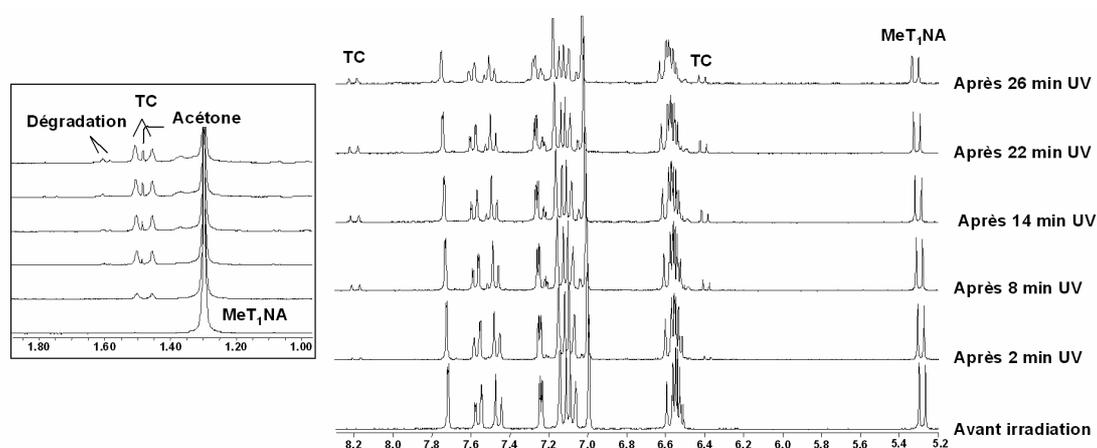


Figure 13 : Spectres ¹H enregistrés pendant la photocoloration UV de MeT₁NA (228 K, toluène-d₈)

Ceux-ci montrent la diminution lente des signaux de **MeT₁NA** (5.28 ppm) au profit d'une forme ouverte caractérisée par les signaux à 1.45 et 1.51 ppm, caractéristiques des protons méthyles d'une photomérocyanine. Cette espèce est également caractérisée par les doublets à 6.38 ppm (³J = 9.65 Hz), et à 8.17 ppm (³J = 12.13 Hz), caractéristique d'un proton très déblindé impliqué dans une liaison transoïde. Par analogie avec les diphenyl-chromènes symétriques, étudiés au **chapitre 2**, on suppose que ces signaux appartiendraient aux protons H₅ et H₂ où ce dernier serait proche de la fonction carbonyle. De plus, cette espèce évolue

rapidement thermiquement (*cf. paragraphe 4. Etude de la relaxation thermique*). De ces renseignements, il est probable que cette espèce soit l'isomère **TC** de la photomérocyanine.

On remarque aussi l'augmentation d'un singulet à 1.48 ppm, qui ne disparaît pas après avoir laissé évoluer l'échantillon à température ambiante dans le noir (*cf. paragraphe 4. Etude de la relaxation thermique*). On attribue ce signal aux protons de l'acétone, produit de dégradation déjà observé dans l'acétonitrile. On remarque aussi l'apparition de signaux à 1.58 et 1.60 ppm, que l'on attribue à des produits de dégradation. A partir de l'intégration des signaux, le graphique Concentration = f (Temps d'irradiation UV) est tracé (**Figure 14**).

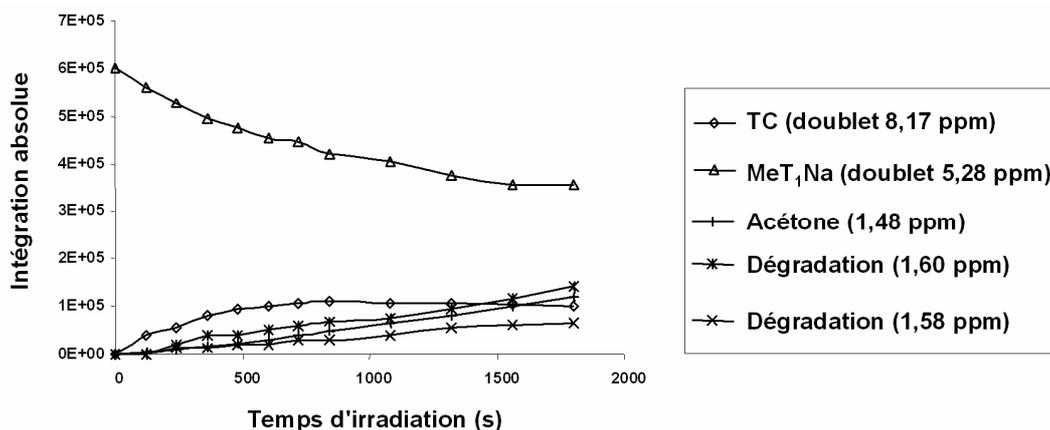


Figure 14 : Cinétique de coloration de MeT₁NA sous irradiation UV (228 K, toluène-d₈)

Contrairement aux résultats obtenus dans l'acétonitrile, le **Diol** n'est pas détecté dans le toluène. Ce résultat indique l'importance du solvant dans la formation de cette espèce. Dans le toluène, la présence d'oxygène dans la solution, ne favorise pas la formation du **Diol**. Comme dans l'acétonitrile, l'irradiation UV conduit à la formation d'acétone. Suite à cette expérience, des spectres RMN ¹H ont été enregistrés à intervalles de temps réguliers pendant la relaxation thermique.

4. Etude de la relaxation thermique

4.1. Dans l'acétonitrile-d₃

L'étude du photochromisme de **MeT₁NA** a été poursuivie en réalisant l'étude de la relaxation thermique des formes ouvertes à 228 K. Premièrement après 10 minutes d'irradiation pour observer l'évolution thermique des formes **FO₁** et **TT**, puis après 30 minutes d'UV pour étudier l'évolution thermique du **Diol**.

a) **Après 10 minutes d'irradiation UV**

Les spectres enregistrés avant, après 10 minutes d'irradiation et pendant la relaxation thermique sont représentés sur la **figure 15**.

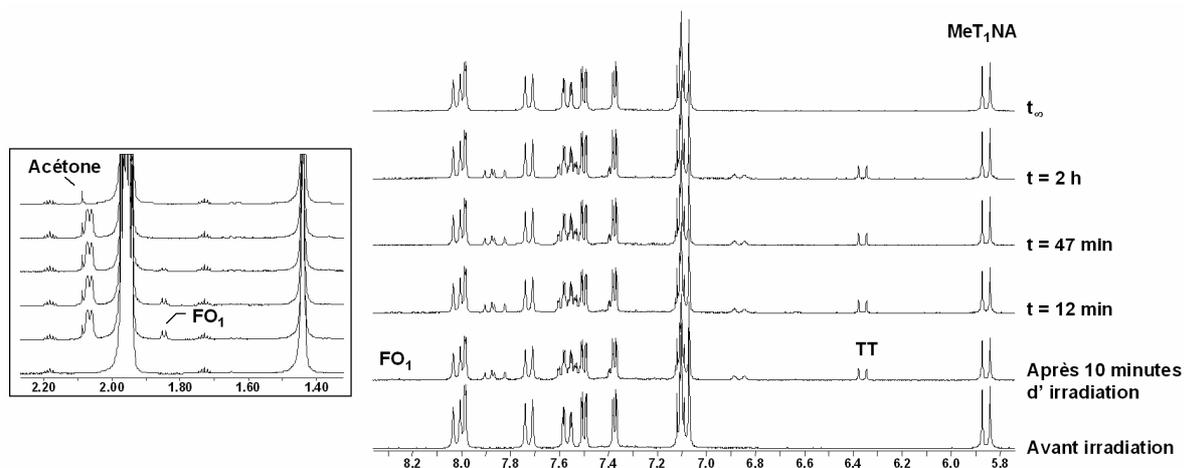


Figure 15 : Evolution thermique de FO₁ et TT après 10 minutes d'irradiation(228 K, acétonitrile-d₃)

Les spectres obtenus montrent la diminution rapide des signaux de **FO₁** et très lente de **TT** à 228 K. Néanmoins, ces espèces disparaissent après un temps infini après avoir laissé évoluer l'échantillon à température ambiante (**Figure 15 : t_∞**). Ces espèces sont bien des photomérocyanines. Par ailleurs, le signal à 2.09 ppm, caractéristique des protons méthyles de l'acétone, n'a aucune évolution ni à 228 K, ni après un temps infini à température ambiante. Cette espèce, apparue après irradiation est bien un produit de dégradation.

L'intégration des signaux bien séparés de chaque forme, à 5.86 ppm pour **MeT₁NA**, à 6.35 ppm pour **TT**, 1.85 ppm pour **FO₁** et 2.09 ppm pour l'acétone, permet de suivre l'évolution des concentrations au cours de la décoloration thermique. On obtient alors le graphique Concentration = f (Temps) suivant (**Figure 16**). Celui-ci montre l'évolution lente des espèces à cette température.

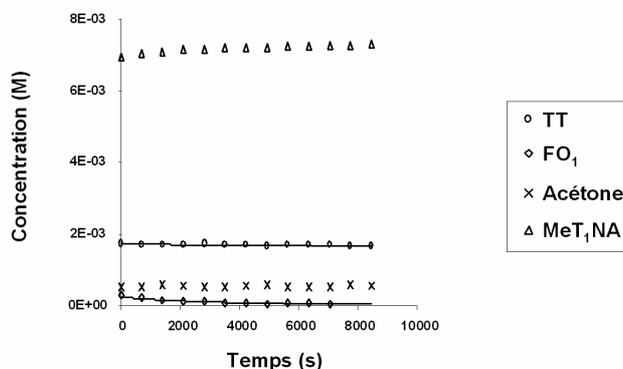


Figure 16 : Evolution thermique des photoproduits après 10 minutes d'irradiation de MeT₁NA (228 K, acétonitrile-d₃)

Pour la température d'étude (228 K), l'évolution thermique de **TT** n'est pas observée. On mesure la refermeture de **FO₁** vers **MeT₁NA**. A partir de sa courbe d'évolution, de type monoexponentielle, on extrait la valeur $^{228}k_{\Delta \text{FO}_1 \rightarrow \text{MeT}_1\text{NA}} = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le temps de demi-vie de cette espèce est alors : $\ln 2 / k_{\Delta} = 45 \text{ min}$. Etant donnée l'évolution très lente de **TT** à cette température, l'expérience a été stoppée et des expériences en 1 et 2D ¹H ont été réalisées. A partir de celles-ci, l'isomère **TT** a été caractérisé.

b) Après 30 minutes d'irradiation UV

Les spectres obtenus au cours de la relaxation thermique après une demi-heure d'UV sont présentés sur la **figure 17**.

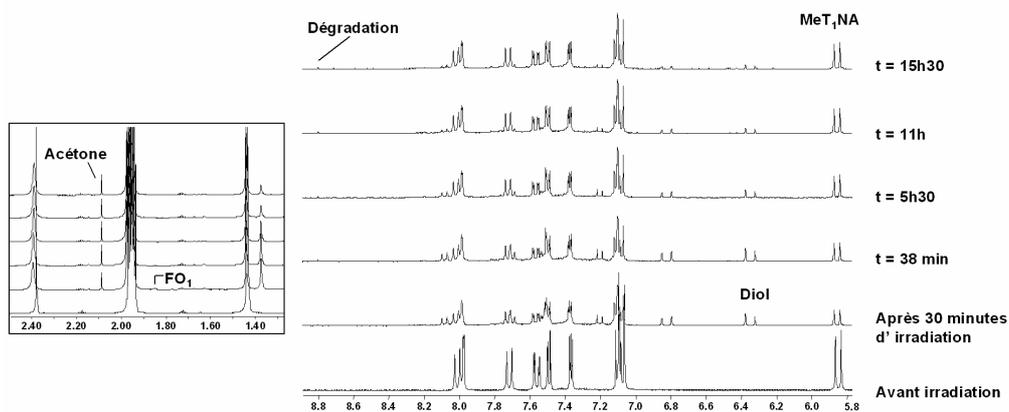


Figure 17 : Evolution thermique de FO₁ et du Diol (228 K, acétonitrile-d₃)

Après irradiation, on remarque les résonances caractéristiques des nouvelles formes apparues : **FO₁** à 1.85 ppm, l'acétone à 2.09 ppm et le **Diol** à 6.34 ppm. Par ailleurs, on remarque un singulet à 8.80 ppm, que l'on attribue à de la dégradation. Conformément aux résultats obtenus lors de la photocoloration UV, **TT** n'est plus présent. L'intégration des signaux caractéristiques pour chaque forme détectée permet de suivre leur évolution au cours du temps. On obtient le graphique suivant (**Figure 18**). Les courbes obtenues montrent la diminution rapide de la concentration de **FO₁** et plus lente du **Diol** au profit de **MeT₁NA**. Ainsi le photoproduit **Diol**, évolue thermiquement et recycle vers la forme fermée initiale.

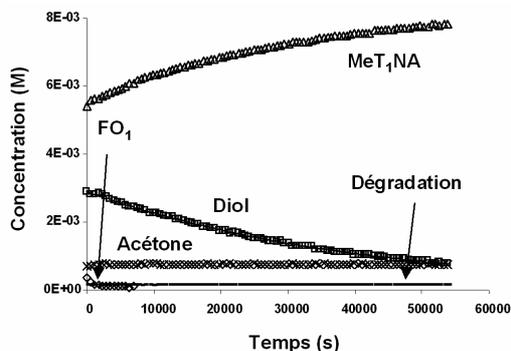


Figure 18 : Evolution thermique après 30 minutes d'irradiation (228 K, acétonitrile-d₃)

De la courbe d'évolution du **Diol**, de type monoexponentielle, on extrait la valeur de la constante cinétique de décoloration $^{228}k_{\Delta \text{ diol} \rightarrow \text{MeT1NA}} = 2,48.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($r^2 = 0.998$), on obtient alors le temps de demi-vie de ce photoproduit : $t_{1/2} \approx 8\text{h}$.

4.2. Dans le toluène- d_8

Suite à la photocoloration par la lumière UV, nous avons laissé évoluer l'échantillon dans le noir à 228 K. Les signaux à 1.58 et 1.60 ppm ont été pris en considération dans la cinétique. Ceux-ci n'ont pas d'évolution thermique et sont attribués à des produits de dégradation. Les courbes obtenues des spectres pendant la relaxation thermique sont présentées sur la **figure 19**.

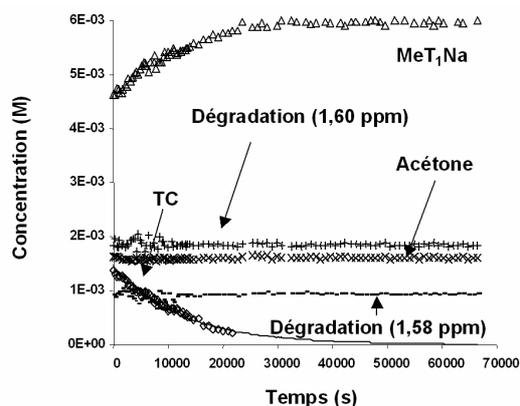


Figure 19 : Evolution thermique des photoproduits après 30 minutes d'irradiation (228 K, toluène- d_8)

Celles-ci montrent la diminution du signal à 8.17 ppm selon une courbe de type monoexponentielle ($^{228}k_{\Delta} = 8,03.10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $r^2 = 0.971$) au profit de la forme fermée. La valeur obtenue est dans le même ordre de grandeur que celles obtenues pour la relaxation thermique de l'isomère **TC** des diphényles chromènes symétriques à 228 K. Ce résultat appuie notre présomption sur la structure **TC** de cette forme.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude d'un composé diméthyl-[3H]-chromène thiophénique (**MeT1NA**) a été menée à basse température (228 K). Le comportement original de ce photochrome sous UV a été mis en évidence par les études réalisées dans deux solvants aux caractéristiques différentes, l'un aprotique polaire : l'acétonitrile- d_3 et l'autre aprotique apolaire : le toluène- d_8 .

Les résultats obtenus dans ces deux solvants sont différents. En effet, quatre photoproduits ont été détectés dans l'acétonitrile : l'isomère **TT** de la photomérocyanine, une

forme en faible concentration (**FO₁**) dont la structure n'a pas pu être déterminée mais que l'on suppose apparentée à celle d'une photomérocyanine, un produit de dégradation, l'acétone et une nouvelle espèce, le 1-[(1E)-3-hydroxy-3-méthyl-but-1-enyl]naphtol. Dans le toluène, seule la photomérocyanine que l'on suppose d'isomérisation **TC** et l'acétone ont été détectées.

Les espèces majoritaires **TT** et **Diol** ont été caractérisées par des expériences RMN ¹H en 1 et 2D et l'évolution des photoproduits a été suivie pendant la photocoloration UV et la relaxation thermique à basse température.

L'irradiation UV de la solution dans l'acétonitrile non dégazé conduit tout d'abord à la formation des photomérocyanines **TT** et **FO₁** et à la formation d'acétone, que l'on suppose issue de la dégradation des photomérocyanines par analogie avec les travaux effectués sur leurs homologues diphényles⁷⁵. En augmentant le temps d'irradiation, une nouvelle espèce de type naphtol est formée à partir de l'irradiation de la forme fermée et/ou des photomérocyanines. Cette espèce est caractérisée par une liaison éthylénique trans et deux fonctions alcool, mises en évidence lors d'expériences RMN ¹H en présence d'eau lourde. En solution désoxygénée, la formation de ce diol se fait avec un temps d'irradiation plus long et pas du tout dans le toluène en solution aérée. L'influence du solvant et des conditions oxydantes semble très importante sur la formation ou la stabilisation de cette espèce. Le diol retourne de manière thermique vers la forme fermée. Aucune preuve d'un mécanisme particulier pour sa formation n'a été mise en évidence, cependant quelques hypothèses peuvent être avancées.

La comparaison des spectres ¹H enregistrés avant irradiation et après la relaxation thermique en présence d'eau lourde dans l'acétonitrile, montre que chaque signal semble retrouver sa valeur d'intégration initiale, calculée sur le spectre de **MeT₁NA** avant irradiation. Il ne semble pas se produire d'incorporation de deutérium dans la forme fermée. Ainsi, il est possible que la formation du diol et la provenance du proton phénol, ne soit pas due au transfert intramoléculaire [1, 5] du proton H₂ ou [1, 7] à partir d'un des protons des méthyles mais serait d'origine extramoléculaire, peut-être par piégeage d'eau, contenue dans le solvant. En effet, dans un solvant moins hygroscopique comme le toluène, on n'observe pas la formation du diol.

L'ouverture des chromènes est connue pour se faire selon un mécanisme hétérolytique conduisant à une espèce cisoïde zwitterionique. On peut supposer que le diol serait le produit de l'attaque d'une molécule d'eau sur le carbocation situé en position 3 de cette espèce. En effet, les méthyles sont équivalents dans cette structure. Il n'a cependant pas été possible de déterminer par les expériences réalisées, à partir de quelle forme, fermée ou ouverte, la formation du diol se faisait. Pour vérifier la possibilité d'un éventuel piégeage par un intermédiaire zwitterionique, nous envisageons de renouveler l'expérience en présence de

méthanol. Il sera alors possible de discuter des mécanismes d'addition éventuels et de comparer nos résultats à ceux obtenus par Padwa sur des diméthyl-chromènes différents.

L'influence de la longueur de la chaîne thiophénique devra être déterminée. Pour ceci, nous envisageons l'étude du comportement sous UV du diméthyl-chromène bisubstitué via une liaison acétylénique (**MeT₂NA**). Celui-ci n'est soluble que dans l'acétone, il sera intéressant de juger l'influence de ce solvant sur les mécanismes d'ouverture de ce photochrome et de les comparer à ceux du diméthyl-chromène monosubstitué dans les mêmes conditions.

Une autre perspective sera de préciser le mécanisme de décoloration du diol par la réalisation d'expériences de relaxation thermique à différentes températures. Il sera alors possible de déterminer après modélisation des courbes cinétiques si la refermeture s'effectue via les photomérocyanines selon un mécanisme successif ou par un mécanisme parallèle directement vers la forme fermée initiale.

Enfin, le mécanisme de photooxydation des photomérocyanines devra être approfondi de manière à établir l'origine de la formation d'acétone et de son rôle éventuel dans la formation du diol (photosensibilisation). L'irradiation prolongée permettrait de savoir si l'on observe la formation d'espèces supplémentaires et/ou éventuellement de produits analogues à ceux observés par Padwa *et al*, issus du transfert [1-7] d'un des protons d'une photomérocyanine.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont eu pour objectif de mettre en évidence la relation entre la structure et la réactivité des photoproduits de 3*H*-naphto[2,1-*b*]pyranes thiophéniques symétriques (**T_nN(A)**) et dissymétriques (**T_nP**). Cette étude a montré l'influence de la nature et de la position de la chaîne thiophénique sur le comportement photochromique des isomères de la photomérocyanine lors de la photocoloration UV, la photodécoloration par la lumière visible et la relaxation thermique.

L'irradiation UV, dans le toluène, des photochromes conduit à la formation des isomères transoïdes de la photomérocyanine, deux dans le cas des molécules symétriques (**TC**, **TT**) et quatre pour les molécules dissymétriques (**TTC**, **CTC**, **TTT**, **CTT**). La photocoloration UV s'effectue selon des processus successifs où les isomères de type **TC** sont accumulés préférentiellement, surtout pour les chromènes dissymétriques puisque les isomères de type **TT** sont formés plus faiblement (0-13 %) que ceux des chromènes symétriques (9-16 %). La dissymétrie des chromènes **T_nP** entraîne par ailleurs la complication des mécanismes réactionnels par l'intervention de processus photochimiques entre isomères de même type : l'isomérisation irréversible de **CTC** vers **TTC**. Celle-ci est mesurée pour tous les chromènes dissymétriques. Au contraire, la symétrie des chromènes **T_nN** génère une sensibilité plus élevée de l'isomère **TC** à la refermeture photochimique par UV puisque celle-ci s'effectue pour tous les chromènes symétriques et pas dans le cas des chromènes dissymétriques, excepté ceux substitués par trois thiophènes (**T₃P** et **T₃POMe**).

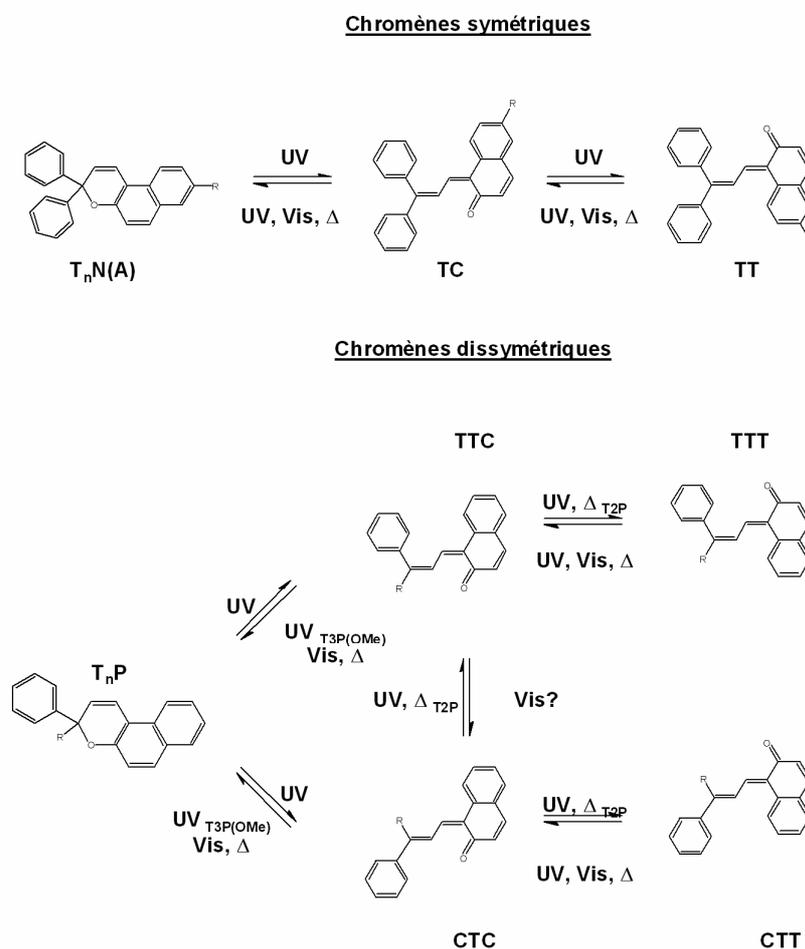
Ce résultat montre par ailleurs l'influence de la longueur de la chaîne thiophénique sur la réactivité des isomères. Des comportements particuliers ont été mis en évidence pour les chromènes symétriques substitués par deux thiophènes (**T₂N** et **T₂NA**), par rapport aux chromènes à chaîne plus courte, avec une réactivité plus élevée de l'isomère **TC** sous UV à l'isomérisation vers **TT**. Pour les chromènes de type **T_nP**, l'ouverture du cycle pyranique pour former les isomères de type **TC** est de plus en plus difficile à mesure que la longueur de la chaîne thiophénique augmente. La formation de **CTC** est alors de moins en moins favorisée au profit de **TTC**.

Il a été montré que la photodécoloration sous visible implique majoritairement la refermeture des isomères de type **TC**, quelle que soit la position de la substitution, en 3 ou en 8. Néanmoins, des différences de comportement ont été observées suivant le nombre de thiophènes substitués. Si, sous visible, les photomérocyanines des chromènes symétriques **T_nN(A)** avec $n < 2$ se décolorent vers la forme fermée, celles de **T₂N** sont très sensibles au rayonnement et conduisent exclusivement à de la photodégradation. En comparaison, les photochromes dont la chaîne thiophénique est substituée via une liaison acétylénique sont plus résistants à la photodégradation. Les photomérocyanines de **T₂NA** sont inactives sous ce

rayonnement. En comparaison, les chromènes dissymétriques semblent moins photodégradables et leur refermeture impliquerait sans que l'on ait pu l'observer, la refermeture de **TTC** via **CTC**.

La relaxation thermique fait intervenir le même mécanisme réactionnel pour tous les chromènes sauf pour **T₂P** : la refermeture des isomères de type **TT** s'effectue par l'intermédiaire des isomères de type **TC**. En effet pour **T₂P**, la relaxation thermique des isomères (**C/T**)**TC** implique des processus supplémentaires : isomérisations réversibles vers (**C/T**)**TT** et isomérisation irréversible de **CTC** vers **TTC**. Des différences existent cependant puisque la substitution de la chaîne thiophénique via une liaison acétylénique augmente la vitesse de refermeture de l'isomère **TC**.

L'ensemble des processus réactionnels observés pour les chromènes thiophéniques symétriques et dissymétriques est rassemblé sur le schéma ci-dessous.



Photochromisme des diphenyl-3*H*-naphto[2,1-*b*]pyranes thiophéniques

Le dernier chapitre a traité du comportement particulier sous UV du 3,3-diméthyl chromène substitué par un motif thiényle via une liaison acétylénique (**MeT₁NA**) dans l'acétonitrile. Celui-ci est fortement dégradé et la présence d'acétone a été démontrée. En

plus de l'isomère **TT** de la photomérocyanine et d'une forme non attribuée de structure voisine à une photomérocyanine, un photoproduit de type diol a été caractérisé. L'influence des conditions opératoires est très forte puisque la formation de cette espèce est conditionnée par le solvant (acétonitrile ou toluène) et la présence d'oxygène en solution. Le diol retourne de manière thermique vers la forme fermée initiale. Le mécanisme de cette forme n'a pas été élucidé.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité des travaux réalisés précédemment au laboratoire et montrent la validité de notre démarche expérimentale. En effet, la spectroscopie RMN à basse température est un outil puissant et complémentaire des autres techniques utilisées pour l'étude du photochromisme. Elle apporte une information supplémentaire sur le nombre d'espèces et les structures mises en jeu dans le mécanisme photochromique. Elle permet de suivre leurs évolutions, de calculer les paramètres cinétiques et thermodynamiques associés aux processus mis en évidence et ainsi de proposer des schémas réactionnels.

Partie expérimentale

1. Molécules étudiées et solvants utilisés

Les chromènes thiophéniques étudiés ont été synthétisés à la Faculté des Sciences de Luminy (Université de la Méditerranée) au sein du Groupe de Chimie des Matériaux Organiques et, Modélisation (GCOM2, UMR CNRS 6114) sous la direction du Professeur Samat par le Docteur M. Frigoli pour les diphenyl-chromènes et le Professeur C. Moustrou pour les diméthyl-chromènes.

Les photochromes chroméniques symétriques étudiés sont les suivants :

- **CHR, chromène de référence** : 3,3-diphenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₁N, chromène symétrique substitué en position 8 par un motif thiènyle** : 3,3-diphenyl-8-(thien-2-yl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₂N, chromène symétrique substitué en position 8 par un motif dithiènyle** : 3,3-diphenyl-8-(2,2'-bithien-5-yl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₀NA, chromène acétylénique symétrique de référence** : 8-ethynyl-3,3-diphenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₁NA, chromène acétylénique symétrique substitué par un motif thiènyle** : 3,3-diphenyl-8-(2-thienylethynyl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₂NA, chromène acétylénique symétrique substitué par un motif dithiènyle** : 8-(2,2'-bithien-5-ylethynyl)-3,3-diphenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **MeT₁NA, diméthyl-chromène acétylénique substitué par un motif thiènyle** : 3,3-dimethyl-8-(2-thienylethynyl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **MeT₂NA, diméthyl-chromène acétylénique substitué par un motif dithiènyle** : 3,3-dimethyl-8-(2,2'-bithien-5-yl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane

Les photochromes chroméniques dissymétriques étudiés sont les suivants :

- **T₁P, chromène dissymétrique substitué en position 3 par un motif thiènyle** : 3-phenyl-3-(thiophene-2-yl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₂P, chromène dissymétrique substitué en position 3 par un motif dithiènyle** : 3-(2,2'-bithiophen-5-yl)-3-phenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane
- **T₃P, chromène dissymétrique substitué en position 3 par un motif terthiènyle** : 3-(2,2' : 5',2''-terthiophen-5-yl)-3-phenyl-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane

- **T₃POMe**, chromène dissymétrique substitué en position 3 par un motif terthiènyle et un groupement méthoxy en para du phényle : 3-(2,2' : 5',2''-terthiophen-5-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-3*H*-naphto[2,1-b]pyrane

Les solvants deutérés utilisés sont le toluène-d₈ et l'acétonitrile-d₃.

La concentration des solutions photochromiques est comprise entre 2.10⁻³ et 10⁻² M.

Les températures utilisées lors des irradiations sont échelonnées entre 204 et 254 K.

2. Caractéristiques spectroscopiques UV-visible des formes fermées et ouvertes

Les propriétés spectroscopiques d'absorption UV-visible obtenues par M. Frigoli dans le toluène sont rassemblées dans la **table 1**.

Composé	$\lambda_{\max\text{FF}}$ (nm)	ϵ_{FF} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\max\text{FO}}$ (nm)
CHR	305, 319,350, 363	3000	432
T₁N	319, 329, 356, 379	11000	472
T₂N	336, 366	23000	492
T₀NA	312, 336, 354, 375	4000	454
T₁NA	314, 338, e370	15000	471
T₂NA	e345, 368	28000	485
T₁P	306, 319, 352, 360	3000	464
T₂P	319	10000	506
T₃P	361	19000	528

e : épaulement

Table 1 : Propriétés spectroscopiques de chromènes substitués via ou non une liaison acétylénique par des entités thiophéniques⁵⁶

Ces données ont permis de définir les gammes de longueurs d'onde d'excitation à utiliser lors de l'irradiation des photochromes.

3. Appareillages

3.1. Irradiation des échantillons

L'irradiation UV et visible de l'échantillon photochromique contenu dans un tube RMN (5 mm) est effectuée à l'aide d'un banc d'irradiation extérieur au spectromètre. Celui-ci est équipé d'une lampe haute pression Xe-Hg de 1000 Watts (Oriel) dont la lumière émise est focalisée sur une tige en silice (longueur 6 cm, diamètre 8 mm) et conduite vers l'échantillon en rotation dans un Dewar en quartz. Les domaines d'irradiation sont sélectionnés par les filtres suivants :

- **Filtre 011FG09** (Schott) : $259 < \lambda < 388$ nm avec $\lambda_{\max} = 330$ nm ($T = 79$ %)
- **Filtre 005FG09** (Schott) : $225 < \lambda < 420$ nm avec $\lambda_{\max} = 347$ nm ($T = 79$ %) pour l'irradiation UV
- **Filtre 3.74** (Oriel) : $\lambda > 400$ nm avec $T = 91$ % pour l'irradiation visible
- **Filtre GG455** : $\lambda > 440$ nm avec $T_{50\%} = 454$ nm

L'irradiation des échantillons est thermorégulée par une unité de température variable B-VT1000 (Bruker, échelle de température de 123 à 423 K).

Les expériences réalisées sous atmosphère inerte ont été réalisées grâce à des tubes RMN étanches à septum (CortecNet). Un bullage d'argon a permis de désoxygéner les solutions.

3.2. Enregistrement des spectres RMN

Les spectres RMN 1D et 2D sont obtenus avec les spectromètres RMN AC 300P et DPX 300 (^1H , 300 MHz) équipés des sondes **QNP** (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) et **BBI** (multinoyaux), toutes deux à gradient z de champ, permettant le suivi de l'évolution de l'échantillon après irradiation et la réalisation d'expériences en deux dimensions pour la caractérisation des différentes formes détectées.

L'enregistrement des spectres RMN est réalisé à la même température que celle de l'irradiation grâce aux unités de température variable Eurotherm B-VT2000 pour l'AC 300P et l'unité Eurotherm B-VT3300 pour le DPX 300.

Bibliographie

-
- ¹ *Photochromism* / ed. par G.H.Brown. New-York : Wiley-Interscience, 1971.
- ² *Photochromism : Molecules and Systems* / ed. par H. Dürr et H. Bouas-Laurent. Amsterdam : Elsevier, 1990.
- ³ *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* / ed. par J. C. Crano et R. Guglielmetti. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999, Vol. 1-2.
- ⁴ H. Bouas-Laurent, H. Dürr. IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73(4)**, 639-665.
- ⁵ J. Fritzsche. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1867, **69**, 1035.
- ⁶ E. ter Meer. *Ann. Chem.*, 1876, **181**, 1.
- ⁷ W. Markwald. *Z. Phys. Chem.* 1899, **30**, 140.
- ⁸ Y. Hirshberg. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1950, **231**, 903.
- ⁹ J. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar, B. Van Gemert. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68(7)**, 1395-1398.
- ¹⁰ J. Fang Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **92(1-2)**, 91-97.
- ¹¹ M. Inouye, K. Kim, T. Kitao. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 778-780.
- ¹² I. Willner, S. Rubin. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 367-385.
- ¹³ H. Sakai, A. Ueno, J. Anzai, T. Osa. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1986, **59**, 1953-1956.
- ¹⁴ H. Dürr, A. Thome, C. Kranz, H. Kilburg, S. Bossmann, B. Braun, K.P. Janzen, E. Blassius. *J. Phys. Org. Chem.*, 1992, **5**, 689-698.
- ¹⁵ P. Appriou, F. Garnier, R. Guglielmetti. *J. Photochem.*, 1978, **8**, 145-165.
- ¹⁶ G. Favaro, V. Malatesta, U. Mazzucato, G. Ottavi, A. Romani. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1995, **87**, 235-241.
- ¹⁷ M. H. Deniel, D. Lavabre, J.-C. Micheau. Photokinetics under Continuous Irradiation. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* / ed. par J. C. Crano, R. Guglielmetti. New York : Plenum Publishers, 1999, Vol. 2, Chap. 3, 167-209.
- ¹⁸ B. Luccioni-Houzé, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **297**, 161-165.
- ¹⁹ V. Malatesta. Photodegradation of Organic Photochromes. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* / ed. par J. C. Crano, R. Guglielmetti. New York : 1999, Plenum Publishers, Vol. 2, Chap. 2, 65-166.
- ²⁰ R. C. Bertelson. Photochromic Processes Involving Heterolytic Cleavage. *Photochromism* / ed. par G. H. Brown. New-York : J. Wiley-Interscience, 1971, Chap. 3, 45-431.
- ²¹ R.C. Bertelson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 1-8.
- ²² R.E. Fox. *Final Report on Contract*. 1961. AF41, A.D. 440226.
- ²³ H. Ono, C. Osada. Great Britain Pat. 1970. 1,186,987 to Fuji.
- ²⁴ G. Arnold, H. P. Vollmer. *German Offen*. 1970. 1,927,849.
- ²⁵ N. Y. Chu. 4n+2 Systems : Spirooxazines, Spirooxazines. *Photochromism : Molecules and Systems* / ed. par H. Dürr et H. Bouas-Laurent. Amsterdam : Elsevier, 1990, Chap. 10 et 24, 493-509 et 879-882.
- ²⁶ S. Maeda. Spirooxazines. *Organic Photochromic and Thermodynamic Compounds* / ed. par J. C. Crano et R. Guglielmetti. New York : Plenum Publishers, 1999, Vol. 1, Chap. 2, 85-109.
- ²⁷ N.Y.C Chu. *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 300-385.
- ²⁸ R. S. Becker, J. Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5931-5933.
- ²⁹ R. S. Becker, E. Dolan, D. Balke. *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 239-245.

-
- ³⁰ N. W. Tyer, R. S. Becker. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1289-1294.
- ³¹ N. W. Tyer, R. S. Becker. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1295-1302.
- ³² J. Kolc, R. S. Becker. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1970, **12**, 383-393.
- ³³ R. S. Becker. US. 1971. P 3567605.
- ³⁴ (a) T. Tanaka, S. Imura, Y. Kida. 1990. EP 0401958.
(b) H. G. Heller. 1991. WO 91/00861.
- ³⁵ (a) B. V. Gemert, M. Bergomi. 1991. USP 5066818.
(b) H. G. Heller. 1992. WO 92/01959.
- ³⁶ B. V. Gemert, M. Bergomi, D. Knowles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 67-73.
- ³⁷ (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.
- ³⁸ (a) D. Knowles, B. V. Gemert. 1995. USP 5465673.
(b) M. Rickwood, K. Smith, C. D. Gabbutt, J. D. Hepworth. 1994. WO 94/22.840.
- ³⁹ A. Pawda, A. Au, G. A. Lee, W. Owens. *J. Org. Chem.*, 1975, **40(8)**, 1142-1149.
- ⁴⁰ J. L. Pozzo, A. Samat, R. Guglielmetti, R. Dubest, J. Aubard. *Helv. Chim. Acta*, 1997, **80**, 725-738.
- ⁴¹ L. Edwards, J. Kolc, R. S. Becker. *Photochem. Photobiol.*, 1971, **13**, 423-429.
- ⁴² C. Lenoble, R. S. Becker. *J. Photochem.*, 1986, **33**, 187-197.
- ⁴³ J. Kolc, R. S. Becker. *J. Phys. Chem.*, 1967, **71(12)**, 4045-4047.
- ⁴⁴ P. L. Gentili, E. Danilov, F. Ortica, M. A. J. Rodgers, G. Favaro. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 886-891.
- ⁴⁵ S. Delbaere, J.-C. Micheau, Y. Teral, C. Bochu, M. Campredon, G. Vermeersch. *Photochem. Photobiol.*, 2001, **74(5)**, 694-699.
- ⁴⁶ S. Delbaere, B. Luccioni-Houze, C. Bochu, Y. Teral, M. Campredon, G. Vermeersch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1153-1158.
- ⁴⁷ G. Ottavi, G. Favaro, V. Malatesta. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **115 (2)**, 123-128.
- ⁴⁸ (a) A. Yassar, N. Rebière-galy, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti. *Synth. Met.*, 2001, **121**, 1463-1464.
(b) A. Yassar, N. Rebière-galy, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, A. Jaafari. *Synth. Met.*, 2001, **124**, 23-27.
(c) A. Yassar, H. Jaafari, N. Rebière-Galy, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2002, **18**, 3-8.
- ⁴⁹ (a) A. Yassar, C. Moustrou, H. K. Youssoufi, A. Samat, R. Guglielmetti, F. Garnier. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 471-472.
(b) A. Yassar, C. Moustrou, H. K. Youssoufi, A. Samat, R. Guglielmetti, F. Garnier. *Macromolecules*, 1995, **28**, 4548-4553.
- ⁵⁰ F. Garnier, G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou. *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 592-594.
- ⁵¹ G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier. *J. Mol. Electron.*, 1991, **7**, 85-89.
- ⁵² (a) J. Roncali. *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711-738
(b) B. Rash, W. Vielstich. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **370**, 109-117.
(c) J. Roncali. *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173-205.
(d) R. D. Mc Cullough. *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 96-116.

-
- (e) D. Fichou. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 571-588.
- ⁵³ *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* / ed. par D. Fichou. Weinheim : Wiley-VCH, 1999.
- ⁵⁴ C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, R. Dubest, F. Garnier. *Helv. Chim. Acta*, 1995, **78**, 1887-1893.
- ⁵⁵ C. Moustrou, N. Rebière, A. Samat, R. Guglielmetti, A. E. Yassar, R. Dubest, J. Aubard. *Helv. Chim. Acta*, 1998, **81**, 1293-1301.
- ⁵⁶ M. Frigoli. *Synthèse et étude des propriétés photochromiques de [3H]-naphthopyranes liés à des oligothiophènes ou à des groupements aromatiques. Relations structure / propriétés*. Th : Chimie Organique : Université de la méditerranée, Aix-Marseille II, 2000, 285 p.
- ⁵⁷ N. Rebière, C. Moustrou, M. Meyer, A. Samat, R. Guglielmetti, J.-C. Micheau, J. Aubard. *J. Phys. Org. Chem.*, 2000, **13**, 523-530.
- ⁵⁸ S. Delbaere, J. C. Micheau, G. Vermeersch. *Org. Lett.*, 2002, **4(18)**, 3143-3145.
- ⁵⁹ S. Delbaere et G. Vermeersch. *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 259-262.
- ⁶⁰ S. Delbaere et G. Vermeersch. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 2003, **159**, 227-232.
- ⁶¹ S. Delbaere, J. C. Micheau, G. Vermeersch. *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 8968-8973.
- ⁶² S. Delbaere, C. Bochu, N. Azaroual, G. Buntinx, G. Vermeersch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 1499-1502.
- ⁶³ J. Berthet, S. Delbaere, V. Lokshin, A. Samat, G. Vermeersch. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, **2**, 1-4.
- ⁶⁴ J. Berthet, S. Delbaere, V. Lokshin, C. Bochu, A. Samat, R. Guglielmetti, G. Vermeersch. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002, **1**, 333-339.
- ⁶⁵ J. Berthet, S. Delbaere, D. Levi, A. Samat, R. Guglielmetti, G. Vermeersch. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002, **1**, 665-672.
- ⁶⁶ F. Ortica, C. Moustrou, J. Berthet, G. Favaro, A. Samat, R. Guglielmetti, G. Vermeersch, U. Mazzucato. *Photochem. Photobiol.*, 2003, **78(6)**, 558-566.
- ⁶⁷ J. Berthet, S. Delbaere, D. Levi, P. Brun, R. Guglielmetti, G. Vermeersch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, 2002, 2118-2124.
- ⁶⁸ J. Berthet, J. C. Micheau, A. Metelitsa, G. Vermeersch, S. Delbaere. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 10934-10940.
- ⁶⁹ S. Coen, C. Moustrou, M. Frigoli, M. Julliard, A. Samat, R. Guglielmetti. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2001, **139**, 1-4.
- ⁷⁰ M. Frigoli, V. Pimienta, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, J. Aubard, F. Maurel, J-C. Micheau. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, **2**, 888-892.
- ⁷¹ M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti. *Helv. Chim. Acta.*, 2000, **83**, 3043-3052.
- ⁷² *Compendium of Chemical Terminologie* / ed. par A.D. Mc Naught et A. Wilkinson. 2nd édition, Blackwell Science, 1997.
- ⁷³ C. C. Ko, L. X. Wu, K. M.C. Wong, N. Zhu, V. W. W. Yam. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 766-776.
- ⁷⁴ F. Ortica, P. Smimmo, G. Favaro, U. Mazzucato, S. Delbaere, D. Venec, G. Vermeersch, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 878-885.
- ⁷⁵ G. Baillet. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **298**, 75-82
- ⁷⁶ S. Delbaere. *Etude RMN de la structure et de la décoloration des photomérocyanines de deux systèmes photochromiques : les spironaphthoxazines et les [3H]-chromènes*. Th : Chimie Organique et Macromoléculaire : Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997.

Résumé

Le comportement photochromique de [3H]-naphthopyranes diversement substitués, en nature, en nombre et en position par des groupements thiophéniques a été étudié par RMN ^1H et ^{13}C à basse température. L'irradiation UV de la forme fermée initiale conduit à la formation des isomères transoïdes de la photomérocyanine, deux dans le cas des molécules symétriques et quatre pour les dissymétriques. Le suivi des concentrations des photoproduits au cours du temps nous a permis de discuter de l'influence de la substitution et de la réactivité de chaque photoisomère lors de la photocoloration UV, la photodécoloration par la lumière visible et la relaxation thermique. Des comportements particuliers ont été mis en évidence pour les composés diphenyl-naphthopyranes substitués par deux et trois thiophènes de même que pour le composé diméthyl-naphthopyrane.

Mots clés

RMN, photochromisme, [3H]-naphthopyrane, thiophène, structure, cinétique.

Photochromic behaviour of thienyl-naphthopyrans studied by Nuclear Magnetic Resonance

Abstract

The photochromic behaviour of [3H]-naphthopyrans, variously substituted by thiophenic entities, has been investigated by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy at low temperature. UV irradiation of the initial closed form leads to the formation of the transoid isomers of the photomerocyanine, two in the case of symmetrical molecules and four for the dissymmetrical ones. By monitoring the concentrations at regular time intervals, the influence of the substitution and the reactivities of each isomer, during photocoloration, photobleaching and thermal relaxation, have been discussed. Particular behaviour has been underlined for diphenyl-naphthopyrans substituted by two and three thiophenic entities and for the dimethyl-naphthopyran.

Key words

NMR, photochromism, [3H]-naphthopyran, thiophene, structure, kinetics.

Adresse du laboratoire

UMR CNRS 8009, Laboratoire de Physique et d'Applications RMN, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 3, rue du Pr. Laguesse BP 83 59006 Lille Cedex, France.