

Liaison hydrogène et transferts de proton intramoléculaires à l'échelle de temps femtoseconde

Application à la photoprotection contre les UVA et les UVB solaires

Jean-Claude Mialocq* chercheur, Stanislas Pommeret* chercheur, Thierry Fournier* chercheur, André Deflandre** ingénieur de recherche, Roger Rozot** ingénieur de recherche

Summary : *Hydrogen bonding and intramolecular proton transfers in the femtosecond time scale. Application for the photoprotection against UVA and UVB solar radiations*

Some organic compounds absorbing in the UVA and UVB and giving an intramolecular proton transfer find applications as photostabilisers or sunscreens. Among them, *o*-hydroxyphenylbenzotriazoles possess an intramolecular hydrogen bond which upon photoexcitation of those molecules, plays a major role in the process of degradation of the electronic energy into heat. Femtosecond laser spectroscopy is the powerful technique to investigate the relaxation dynamics of those compounds, to fully resolve the ultrafast kinetics of the intramolecular proton transfers and to characterise the absorption and gain spectra of the reaction intermediates. The degradation of the energy implies in the excited state an ultrafast intramolecular proton transfer from the phenolic hydroxyl group to the nearby nitrogen atom leading to the keto tautomer which is slightly fluorescent in the red. In the ground state, this tautomer undergoes a back proton transfer giving the initial phenolic molecule.

Mots clés : *Transfert de proton, femtochimie, photoprotecteur, photostabilisation, filtre solaire, hydroxyphénylbenzotriazole.*

Key-words : *Proton transfer, femtochemistry, photoprotector, photostabilisation, solar filter, hydroxyphenylbenzotriazole.*

Les composés organiques utilisés en photoprotection appartiennent à différentes familles chimiques. Qu'ils soient appliqués à la photoprotection des matériaux polymères [1] ou, avec des impératifs très contraignants au plan toxicologique, à la protection antisololaire cutanée dans le domaine UVA-UVB [2] (schéma 1), ces composés doivent être stables et photochimiquement inertes.

Cela exige qu'ils soient capables de dissiper sans innocuité l'énergie d'excitation au substrat et avec une vitesse plus rapide que celle de toute autre réaction chimique en compétition. Ils

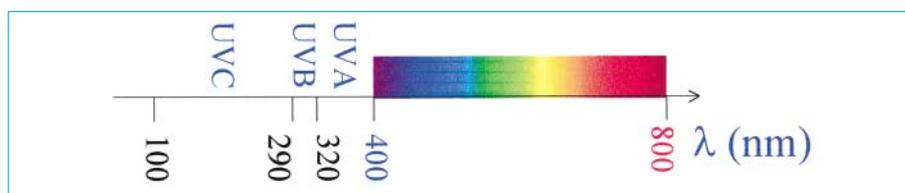


Schéma 1.

doivent transformer l'énergie électronique en énergie thermique (vibrationnelle) par l'intermédiaire de voies efficaces de désactivation non radiative. Dans certains de ces composés, par exemple l'acide salicylique, les *o*-hydroxybenzophénones, les *o*-hydroxyphénylbenzothiazoles, les *o*-hydroxyphényl-*s*-triazines et les 2(2-hydroxyphényl)-benzotriazoles (schéma 2), qui ont été très étudiés au cours des trente dernières années, la photoprotection est due à la présence d'un groupe *o*-hydroxyle essentiel à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire stable

dans un environnement adapté. Il est bien établi que des groupes volumineux en position *ortho* par rapport au groupe hydroxyle atténuent l'influence des solvants briseurs de liaison hydrogène [1].

Le mécanisme de relaxation efficace de ces composés proposé par Otterstedt [3] implique dans l'état excité, une « tautomérie céto-énolique » résultant d'un transfert de proton intramoléculaire. Ce processus appartient au vaste champ des transferts de proton modélisés par la théorie de Förster. Weller l'a appliquée très tôt au transfert de proton intramoléculaire dans l'acide salicy-

* CEA Saclay, DRECAM/SCM/URA 331CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01.69.08.55.21. Fax : 01.69.08.34.66.
E-mail : mialocq@drecam.cea.fr

** L'Oréal, 1, avenue Eugène-Schweiller, BP 22, 93601 Aulnay-sous-Bois Cedex.
Fax : 01.48.68.97.73.
E-mail : ADEFLANDRE@recherche.loreal.com

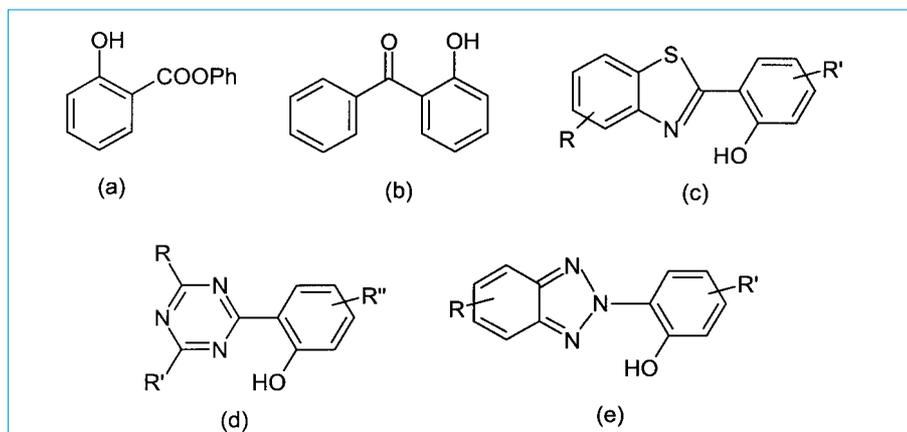


Schéma 2.

(a) salicylate, (b) o-hydroxybenzophénone, (c) o-hydroxyphénylbenzothiazole, (d) o-hydroxyphényl-s-triazine, (e) o-hydroxyphénylbenzotriazole

lique [4]. Le transfert de proton est possible dans le premier état électronique excité parce que l'acidité du groupe hydroxyle du phénol et la basicité de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle ou de l'atome d'azote hétérocyclique augmentent [1-4]. Dans ces composés, le transfert de proton est suivi d'une émission de fluorescence rouge avec un large déplacement de Stokes par rapport à la bande d'absorption de la molécule de départ et d'un transfert inverse de proton à l'état fondamental. L'un des composés les plus connus est le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole (Tinuvin P, TIN P ou TIN, nom commercial du produit Ciba Geigy Ltd, voir schéma 3).

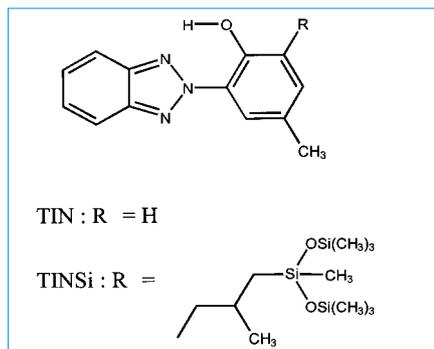


Schéma 3.

Les propriétés de TIN ont été étudiées en spectroscopie d'absorption et de fluorescence UV-visible [5-20], en Raman et Raman de résonance [21], en spectroscopie laser nanoseconde [5, 19], picoseconde [6-7, 12-14, 16] et femtoseconde [15-17, 21-24], en diffraction RX [8-9, 13, 20, 25] et en théorie [20, 25-26] dans de nombreux milieux (en solution, à l'état cristallin, dans des polymères ou des verres) et

sur un large domaine de température. Après excitation lumineuse dans l'une des bandes d'absorption de TIN dans l'UVA ou l'UVB, les processus de désactivation de l'état singulet excité sont extrêmement rapides et conduisent uniquement à l'état fondamental de la molécule. Un transfert de proton intramoléculaire dans l'état électronique excité conduit de la forme énolique à la forme cétonique ; la relaxation par conversion interne non radiative et par fluorescence conduit à l'état fondamental de la forme cétonique. Un transfert de proton inverse ramène la molécule à sa forme énolique de départ (schéma 4). Cette propriété en fait un filtre UV très stable et très efficace dans les polymères.

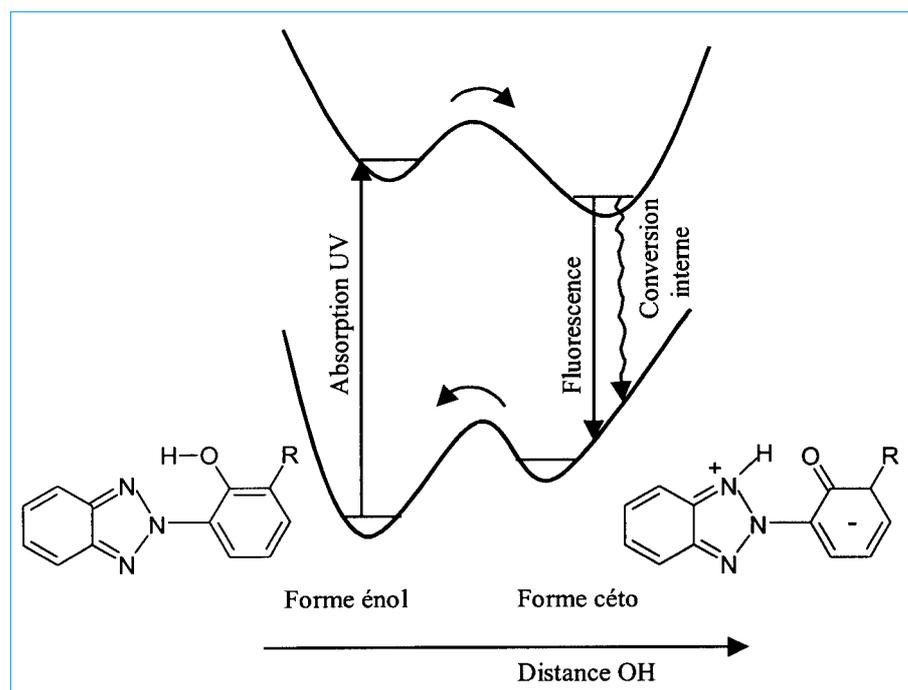


Schéma 4 - Courbes d'énergie potentielle selon Otterstedt [3] appliquées à TIN.

Cependant, TIN n'a pas reçu d'agrément pour une utilisation cosmétique et ses propriétés de solubilité ne permettent pas d'envisager une telle utilisation. La modification de la molécule, par substitution de la position *ortho* du groupe hydroxyle par un groupement volumineux comprenant une chaîne isopropyle substituée par trois atomes de silicium, a conduit au phénol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-méthyl-6-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tetraméthyl-1[(triméthylsilyloxy]disiloxanyl]propyl] (TINSi) (schéma 3). Ce produit très hydrophobe et très soluble dans les huiles et les milieux de formulation cosmétique est totalement dépourvu d'activité toxique ou phototoxique. Ayant reçu l'agrément en 1998, il est utilisé en Europe depuis 1999 pour la protection de la peau contre le rayonnement UV solaire. Il restait à comparer le comportement photophysique de TINSi à celui de TIN sous excitation lumineuse dans l'UVA et l'UVB. Dans ce but, nous comparerons d'abord les spectres d'absorption UV-visible de divers hydroxyphénylbenzotriazoles (HPB), puis nous analyserons l'influence de la polarité et de la capacité du solvant à donner des liaisons hydrogène (solvants protiques comme les alcools) ou à les accepter (solvant aprotique comme le diméthylsulfoxyde ou le diméthylacétamide). La liaison hydrogène intramoléculaire est en effet

souvent fragilisée dans les solvants donneurs ou accepteurs de liaison hydrogène. Nous examinerons ensuite en spectroscopie laser femtoseconde, les relaxations des états excités de TINSi sous excitation dans l'UVA et l'UVB.

La liaison hydrogène intramoléculaire

En solution dans le n-heptane, les spectres d'absorption UV-visible des HPB dérivés de TIN ou TINUVIN P, TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi (figure 1) présentent des différences importantes (figure 2). Hormis le dérivé méthoxylé TINSiOMe, ces composés possèdent tous une fonction phénol capable de donner une liaison hydrogène.

TINSiOMe présente une large bande d'absorption autour de 291 nm. Les autres dérivés sont caractérisés par deux bandes vers 305 nm et 350 nm (TIN : 299 et 344 nm, TIN320 : 304 et 347 nm, TIN328 : 303 et 348 nm, TIN350 et TINSi : 305 et 348 nm). Les intensités sont semblables ($\epsilon \approx 16\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sauf dans le cas de TIN, dont la bande de plus faible énergie est plus intense ($\epsilon_{299} \approx 14\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{344} \approx 16\ 500\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ils ont aussi des bandes de plus faible intensité sous 260 nm et un épaulement vers 315 nm (307 nm pour TIN).

Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant aprotique, le spectre de TINSiOMe ne change pas de façon significative, mais les spectres des autres HPB changent considérablement

(figure 3). La bande à 350 nm décroît en intensité tandis que la bande à 305 nm subit un léger déplacement vers le bleu. Ces effets augmentent dans l'ordre $\text{TIN320} < \text{TIN328} \approx \text{TIN350} \approx \text{TINSi} \ll \text{TIN}$. C'est ainsi que pour TIN, la bande de plus faible énergie n'est plus qu'un épaulement bien marqué et que l'autre bande à plus haute énergie peut pratiquement être superposée à la seule bande observée dans le cas de TINSiOMe.

Quand on compare les effets de différents solvants sur les spectres d'absorption de TINSi (figure 4), on note principalement le déplacement vers le bleu de la bande à plus faible énergie dans les solvants polaires ne donnant pas de liaison hydrogène (348 nm dans le n-heptane, 342 nm dans l'acétonitrile). C'est seulement dans les solvants donnant des liaisons hydrogène, le diméthylacétamide et le DMSO qui sont accepteurs de liaison hydrogène, que le changement décrit précédemment pour tous les HPB est le plus important. Dans chacun des deux solvants extrêmes, le n-heptane et dans le DMSO, les spectres d'absorption de TINSi sont très semblables à ceux des HPB substitués par des groupements volumineux en position *ortho* par rapport à la fonction phénol. On sait depuis Heller [1] que la présence d'un groupe volumineux a un effet protecteur vis-à-vis de solvants susceptibles, comme le DMSO, de briser la liaison hydrogène intramoléculaire. Dans TINSi, la protection offerte par le groupe propyle secondaire substitué par des atomes de silicium et sept groupes méthyle est équivalente à celle du groupe secondaire butyle non substitué dans TINUVIN 328, mais légèrement inférieure à celle du groupe *tert*-butyle (TINUVIN 320). Cette protection est corrélée à la surface accessible par le solvant autour du groupe OH phénolique.

Ce n'est donc pas tant la polarité du solvant que son aptitude à rompre la liaison hydrogène intramoléculaire qui affecte les spectres d'absorption des HPB et à un degré moindre ceux des HPB substitués par un groupement volumineux en *ortho* de la fonction phénol. En effet, dans l'acétonitrile et dans les alcools linéaires aliphatiques, on observe principalement le déplacement vers le bleu de la bande à plus

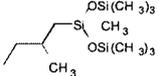
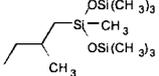
Molécule	R ₁	R ₂	R ₃
TIN ou TINUVIN P	H	H	méthyl
TINUVIN 320	H	<i>tert</i> -butyl	<i>tert</i> -butyl
TINUVIN 328	H	<i>sec</i> -butyl	<i>sec</i> -butyl
TINUVIN 350	H	<i>sec</i> -butyl	<i>tert</i> -butyl
TINSi	H		méthyl
TINSiOMe	méthyl		méthyl

Figure 1 - Formules développées des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe.

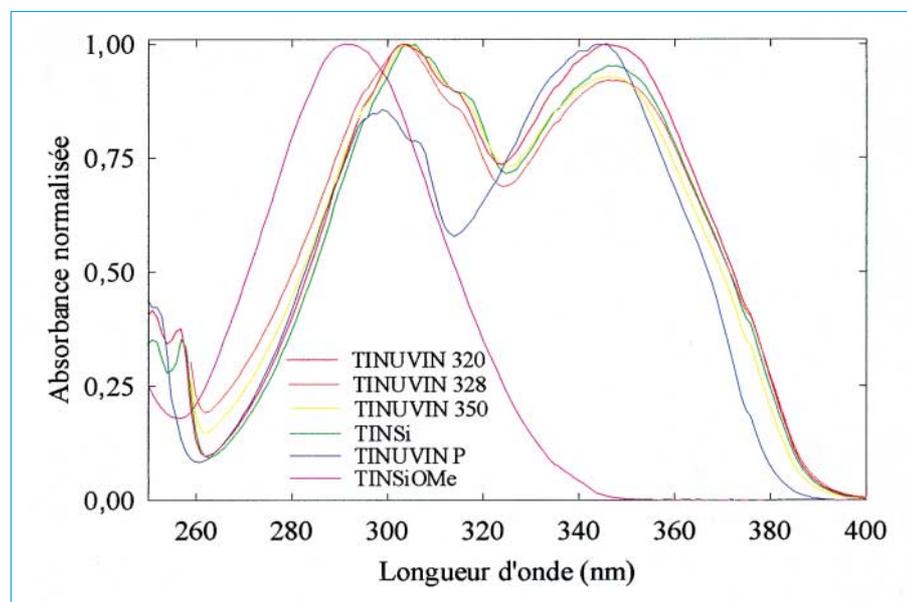


Figure 2 - Spectres d'absorption normalisés des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe dans le n-heptane.

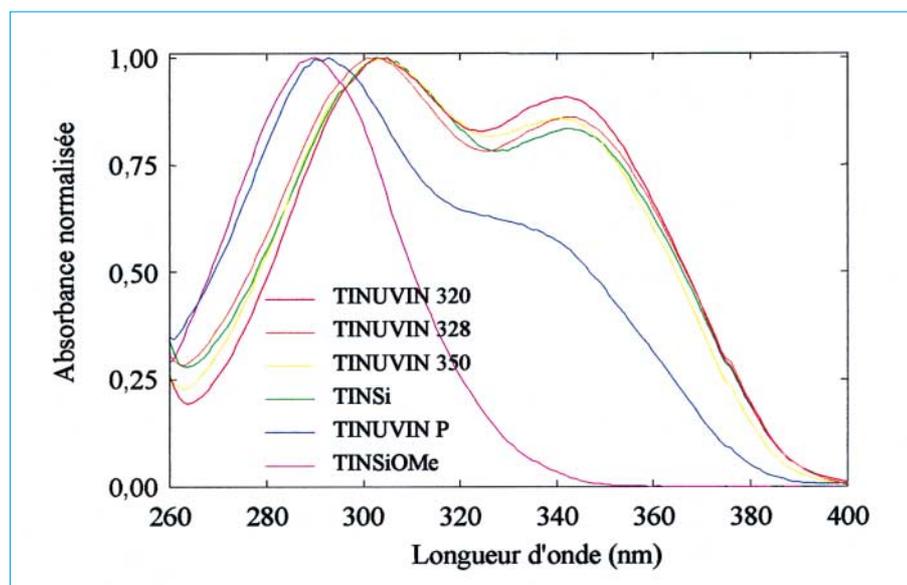


Figure 3 - Spectres d'absorption normalisés des composés TINUVIN 320, TINUVIN 328, TINUVIN 350, TINSi, TINUVIN P, TINSiOMe dans le DMSO.

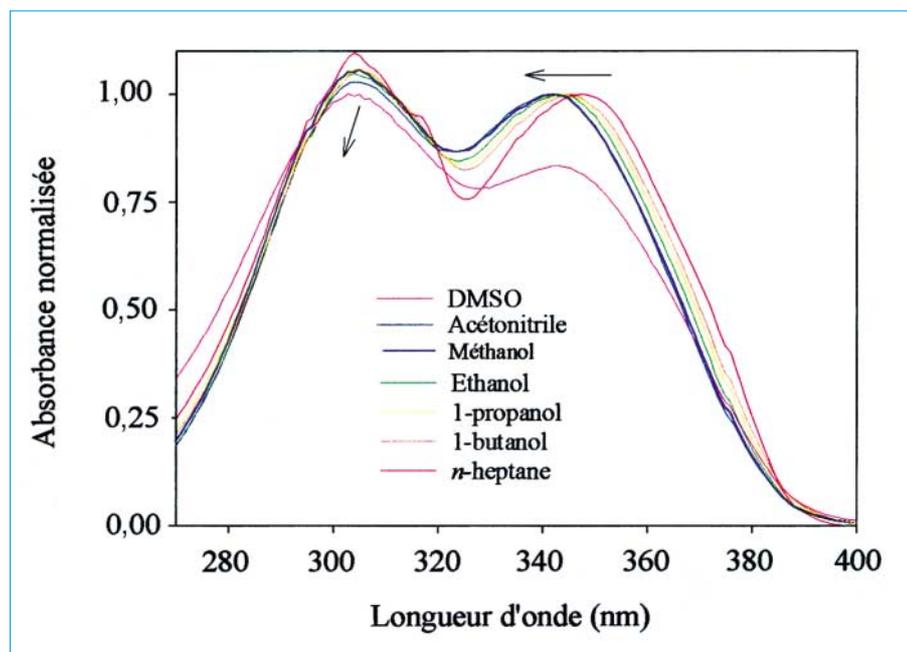


Figure 4 - Spectres d'absorption de TINSi dans des solvants de polarité croissante : n-heptane, 1-butanol, 1-propanol, éthanol, méthanol, acétonitrile et DMSO.

faible énergie quand la polarité du solvant augmente. De plus, dans TINSiOMe qui résulte du remplacement du groupe hydroxyle par un groupe méthoxyle, il n'y a plus de liaison hydrogène intramoléculaire, la bande d'absorption à faible énergie disparaît et il ne reste que la bande à 290 nm même dans le n-heptane.

Le phototransfert de proton intramoléculaire

Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de TINSi en solu-

tion dans le tétrachlorure de carbone (figure 5) permettent de mettre en évidence deux bandes de fluorescence, l'une « bleue » avec un maximum vers 410 nm et l'autre « rouge » vers 630 nm. Quand on excite TINSi à 306 nm, on observe seulement la bande « bleue » ; elle est de faible intensité. Quand on excite TINSi à 349 nm, les deux bandes sont détectées mais avec une intensité de 10 à 40 fois encore plus faible. Le spectre d'excitation de la fluorescence « bleue » est constitué d'une seule bande vers 290 nm alors que celui de la fluorescence « rouge » présente deux bandes vers 300 et

350 nm, semblables aux bandes du spectre d'absorption. Le rendement quantique de la fluorescence « rouge » dans le n-heptane est estimé à $\phi_{n\text{-heptane}}^F = 7 \cdot 10^{-7}$. Par comparaison, TINSiOMe ne présente qu'une bande de fluorescence vers 415 nm, d'intensité moyenne.

La fluorescence « bleue » et le spectre d'excitation correspondant observés pour TINSi dans le tétrachlorure de carbone et les solvants non polaires sont semblables à ceux observés dans le cas de TIN et de TINSiOMe. Dans le cas de TIN, cette émission a été expliquée par la présence de traces d'humidité [7-8] ou à une forme moléculaire de TIN exempte de liaison hydrogène intramoléculaire [16]. Comme TINSi est pratiquement insoluble dans l'eau (l'ajout d'une faible quantité d'eau à des solutions de TINSi dans l'acétonitrile ou l'éthanol les rend laiteuses, certainement par agrégation et précipitation du soluté), il est donc peu probable que l'humidité soit responsable de l'émission « bleue ». Par contre, nous savons par l'analyse qu'il reste des traces d'impuretés dont la concentration totale est très inférieure à celle de TINSi (0,004 de la concentration de TINSi) et dont la structure est semblable à celle de TINSiOMe. Ces impuretés, exemptes de liaison hydrogène intramoléculaire, sont certainement responsables de l'émission « bleue ».

Quant à la fluorescence « rouge » de TINSi observée dans les solvants non polaires, elle est attribuée à la forme « céto » de TINSi.

En résumé, les spectres d'absorption et les spectres d'excitation et d'émission de la fluorescence de TINSi ont montré que la bande d'absorption centrée vers 350 nm dans l'UVA est liée à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Il apparaît donc utile de comparer les relaxations de TINSi sous excitation lumineuse dans cette bande d'absorption puis dans la bande de plus haute énergie à 305 nm dans l'UVB. Pour ce faire, la spectroscopie laser femtoseconde pompe-sonde est l'outil indispensable. Nous avons choisi d'exciter les solutions de TINSi à 346 nm ($28\,900\text{ cm}^{-1}$) et à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$).

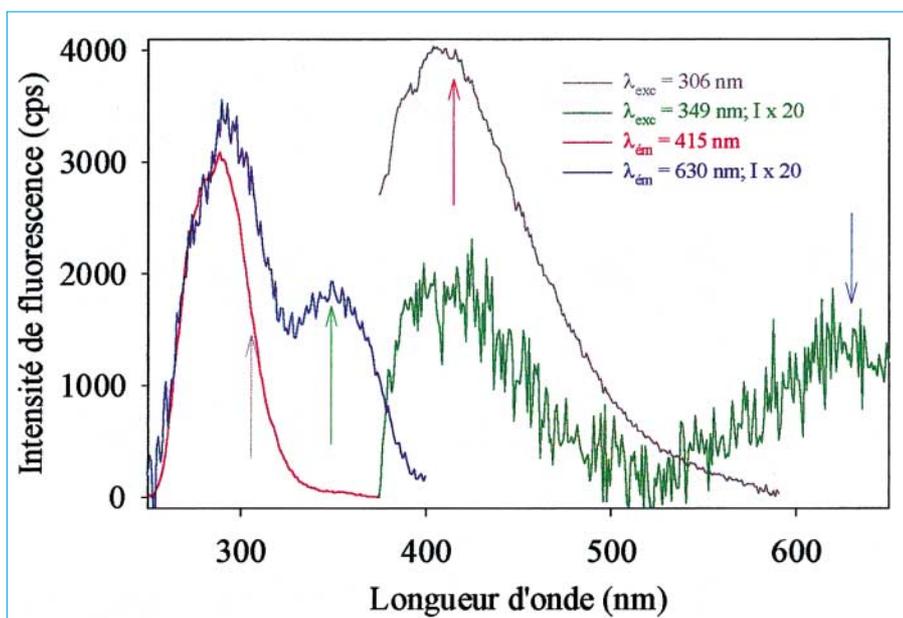


Figure 5 - Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence de TINSi en solution dans le tétrachlorure de carbone. Pour une meilleure visualisation de la fluorescence, l'intensité est multipliée par 20 quand l'excitation est réalisée à 349 nm. De même, quand la fluorescence est analysée à 630 nm, l'intensité du spectre d'excitation est multipliée par 20.

La relaxation ultrarapide des états électroniques excités de TINSi

Les spectres différentiels d'absorption obtenus avec excitation à 346 nm ($28\,900\text{ cm}^{-1}$) (figure 6) montrent à temps très court ($\delta t = 80\text{ fs}$) une forte

augmentation de l'absorbance dans le bleu avec deux maximums à 403 et 443 nm, une large bande de plus faible intensité qui s'étend de 500 à 600 nm et une bande de gain au-delà de 600 nm. Ce spectre évolue très rapidement avec un rétrécissement de la double bande au-dessous de 450 nm et un accroissement de l'intensité à $\delta t = 200\text{ fs}$, puis

une décroissance et un déplacement vers le bleu à $\delta t = 590\text{ fs}$ (les deux maximums se déplacent à 392 et 427 nm) tandis que la bande de gain disparaît. Finalement, toutes les bandes d'absorption disparaissent au cours des 2 ps suivantes, à l'exception d'une faible absorption résiduelle au-dessous de 450 nm.

Une évolution semblable du spectre différentiel d'absorption est observée quand TINSi est excité à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$), à une plus haute énergie.

Les courbes cinétiques d'absorbance et de gain ont été ajustées avec un modèle d'équations cinétiques de quatre niveaux électroniques peuplés consécutivement (schéma 4), en faisant l'hypothèse que la dernière espèce a un spectre différent de celui de l'état fondamental de départ et qu'elle a une durée de vie plus longue que le délai temporel maximum atteint dans l'expérience. Les ajustements ont été optimisés pour une centaine de longueurs d'onde régulièrement espacées entre 380 et 720 nm. A titre d'exemple, les cinétiques à 408 nm, 459 nm, 518 nm et 689 nm sont présentées dans la figure 7. Aux deux longueurs d'onde d'excitation (305 nm et 346 nm), les meilleurs ajustements sont

Spectroscopie laser pompe-sonde femtoseconde

Le montage de spectroscopie d'absorption UV-visible résolue en temps est basé sur une chaîne laser à saphir dopé au titane. Elle comporte un oscillateur laser à modes synchronisés et un amplificateur régénératif qui délivre des impulsions laser de 75 femtosecondes de durée (à mi-hauteur) et de 1 mJ d'énergie à 800 nm avec un taux de répétition de 20 Hz. Une fraction du faisceau est utilisée pour produire dans une cellule d'eau un continuum de lumière blanche dont on sélectionne une bande spectrale autour de 610 nm que l'on amplifie dans un amplificateur à colorant laser (sulforhodamine) à quatre étages. Par mélange de fréquences des faisceaux à 800 et à 610 nm dans un cristal de BBO de 200 μm d'épaisseur, on génère à 346 nm des impulsions « pompe » de 25 μJ d'énergie [27]. L'autre longueur d'onde de pompe à 305 nm est obtenue par doublement de fréquence du faisceau à 610 nm dans le même cristal de BBO [28]. Une petite fraction du faisceau à 800 nm est focalisée dans une lame de CaF_2 de 100 μm d'épaisseur pour produire le continuum de lumière blanche (350-800 nm). Ce continuum est séparé en deux faisceaux, l'un constitue la sonde dans l'échantillon excité, l'autre est la référence. Après l'échantillon, les deux faisceaux sont dispersés en longueur d'onde et analysés avec une caméra CCD (charge coupled device ou capteur à transfert de charge). La fonction d'intercorrélation pompe-sonde est de 120 fs à mi-hauteur à 346 nm et 220 fs à 305 nm. Les données spectrales et temporelles sont traitées avec un ordinateur PC et moyennées sur 2 500-3 500 impulsions laser pour un délai temporel donné. Les spectres d'absorption transitoire, représentatifs des changements d'absorbance $\Delta\text{OD}(\delta t)$, enregistrés pour des délais δt entre la pompe et la sonde allant par pas de 30 fs jusqu'à 3 ps, sont donnés par l'équation (1) :

$$\Delta\text{OD} = \log[I_{\text{ref}}(\delta t)/I_{\text{so}}(\delta t)] - \log[I_{\text{ref}}(\delta t \ll 0)/I_{\text{so}}(\delta t \ll 0)] \quad (1)$$

où $I_{\text{ref}}(\delta t)$ est l'intensité lumineuse transmise du faisceau référence, $I_{\text{so}}(\delta t)$ celle du faisceau sonde. Les variations d'absorbance sont positives quand la transmission du faisceau sonde diminue et elles sont négatives quand la transmission augmente (blanchiment) ou quand un gain lumineux apparaît par émission stimulée dans la bande de fluorescence du soluté. Les concentrations des solutions de TINSi dans le n-heptane et les parcours optiques dans les cellules à circulation sont de 2 mM et 500 μm dans le cas de l'excitation à 305 nm ($32\,800\text{ cm}^{-1}$) et de 4 mM et 250 μm dans le cas de l'excitation à 346 nm. Les spectres d'absorption des solutions avant et après les expériences ne changent pas, confirmant l'absence de photodégradation et la grande stabilité photochimique de TINSi.

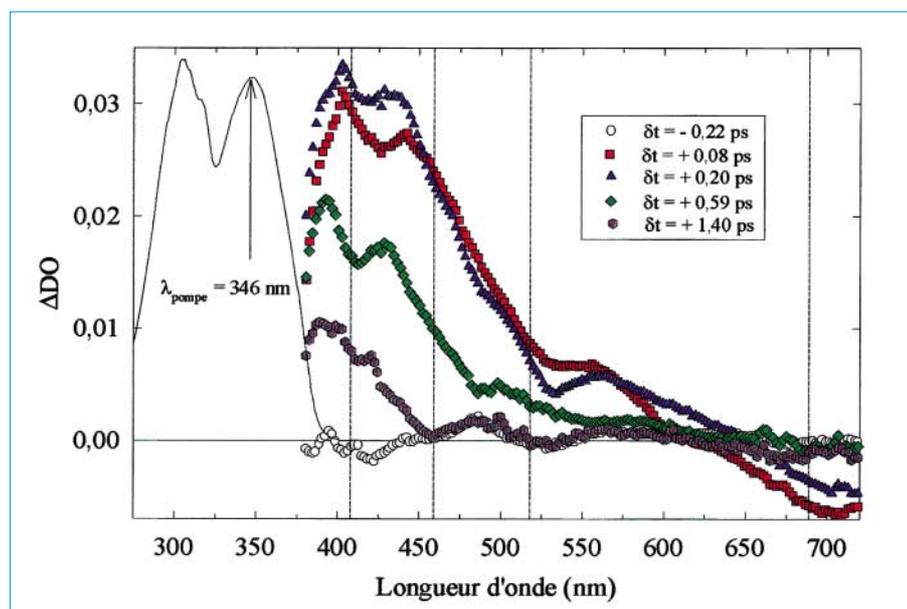


Figure 6 - Spectres différentiels d'absorption et de gain de TINSi en solution (4 mM) dans le n-heptane à différents délais temporels entre la pompe (346 nm) et la sonde (continuum de lumière de blanche). La courbe en traits pleins représente le spectre d'absorption normalisé de la solution (adapté d'après la référence [27]).

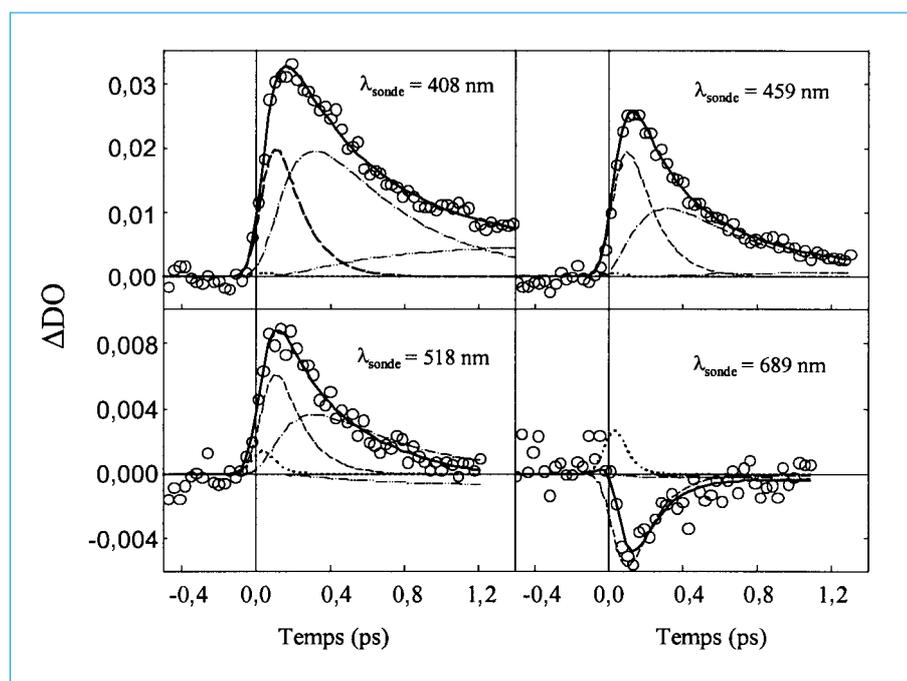


Figure 7 - Courbes cinétiques de peuplement et de déclin des niveaux électroniques du TINSi (4 mM) dans le n-heptane après excitation à 346 nm. Les données expérimentales sont les cercles vides, les ajustements calculés sont en traits pleins ; les contributions à ces ajustements sont en pointillés pour la forme énol (S_1), en tirets pour la forme céto (S_1'), en tiret-point pour la forme céto (S_0') et en tiret-point-point pour la forme énol « chaude » (S_0) (adapté d'après la référence [27]).

obtenus avec 50 fs, 130 fs et 500 fs comme durées de vie des trois espèces intermédiaires.

Les spectres différentiels d'absorption des espèces intermédiaires (figure 8) montrent que les bandes sont déplacées significativement vers le bleu quand on excite à 346 nm plutôt qu'à 305 nm tandis que la bande de gain est déplacée vers le rouge. En effet, bien

que l'excitation à plus haute énergie soit suivie d'une redistribution ultrarapide de l'énergie en excès dans les modes vibrationnels de la molécule, cette relaxation n'est pas totale à l'échelle de temps de nos observations si bien que les niveaux vibroniques sondés dans l'expérience pompe-sonde avec pompe à 346 nm sont de plus basse énergie.

Nous avons donc utilisé le modèle d'Otterstedt [3] pour ajuster nos données expérimentales en supposant que la relaxation de la molécule conduit à l'état fondamental « chaud » de la forme énolique. L'excitation laser conduit à la formation de l'état excité S_1' de l'énol. Il a une faible absorption au-dessus de 600 nm et disparaît avec une constante de temps $\tau_1 = (50 \pm 20) \text{ fs}$, pour donner par transfert de proton intramoléculaire l'état excité S_1' de la forme cétonique, responsable du spectre de gain au-dessus de 600 nm. Ce gain est conforme à l'observation de la faible fluorescence observée dans le n-heptane ($\phi_{\text{n-heptane}}^F = 7.10^{-7}$). A son tour, S_1' se relaxe avec une durée de vie $\tau_2 = (130 \pm 30) \text{ fs}$ vers l'état fondamental S_0' de la forme céto. Finalement, l'état S_0' de durée de vie $\tau_3 = (500 \pm 50) \text{ fs}$ donne par transfert de proton inverse la forme énolique dans son état fondamental S_0 « chaud » vibrationnellement. Sa thermalisation est un processus lent de constante de temps plus longue que l'échelle de temps de notre expérience (3 ps). L'absorption résiduelle entre 400 et 450 nm résulte de l'élargissement de la bande d'absorption de l'état chaud par rapport à celle de l'état fondamental de départ.

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans la littérature pour TIN, on remarque que nos constantes de temps pour TINSi dans le n-heptane ($\tau_1 = 50 \text{ fs}$, $\tau_2 = 130 \text{ fs}$, $\tau_3 = 500 \text{ fs}$) sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour TIN dans C_2Cl_4 par Wiechman *et al.* [16] ($\tau_1 = 100 \text{ fs}$, $\tau_2 = 150 \text{ fs}$, $\tau_3 = 500 \text{ fs}$) et par Chudoba *et al.* [23] dans le cyclohexane ($\tau_1 = 100 \text{ fs}$, $\tau_2 = 150 \text{ fs}$, $\tau_3 = 600 \text{ fs}$).

Conclusion

Après excitation du nouveau dérivé hydroxyphénylbenzotriazole TINSi, dans l'une de ses deux bandes d'absorption dans l'UVA ou l'UVB, les processus de relaxation sont semblables à ceux de la molécule modèle TIN. En solution dans le n-heptane non polaire, deux transferts de proton intramoléculaires successifs interviennent à l'échelle subpicoseconde, l'un dans l'état électronique excité et l'autre dans

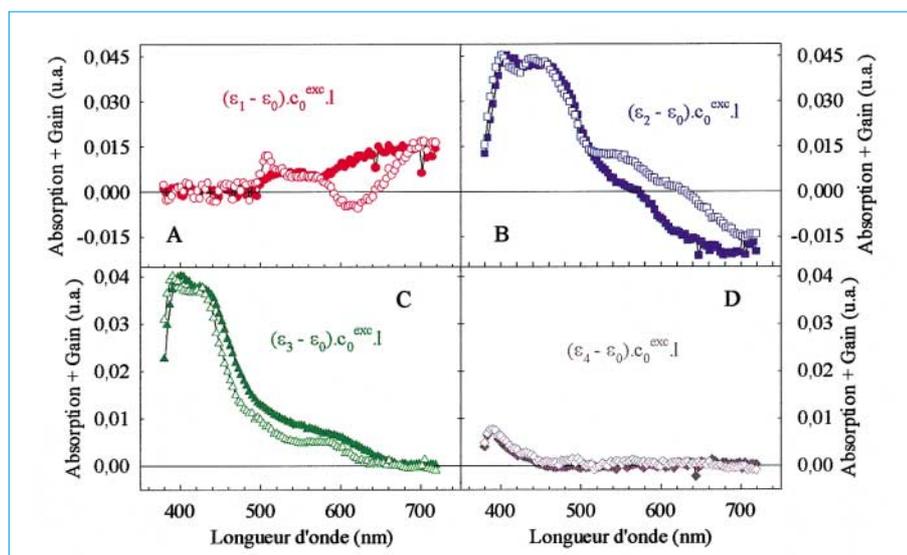


Figure 8 - Spectre différentiel de chacune des espèces intermédiaires par rapport à l'état fondamental. (A) état excité S_1 de l'énol, (B) état excité S_1' de la forme céto, (C) état fondamental S_0' de la forme céto, (D) état fondamental S_0 « chaud » de l'énol. Excitation à 305 nm (trait en tirets) et à 346 nm (trait plein) (adapté d'après la référence [28]).

l'état fondamental. Les durées de vie des états électroniques excités sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation et leurs spectres d'absorption UV-visible ne montrent que de faibles déplacements de bandes qui résultent de la plus grande énergie absorbée et d'une relaxation vibrationnelle incomplète de ces états quand on excite la molécule dans l'UVB.

La molécule TINSi possède donc les propriétés physico-chimiques requises d'un filtre pour la protection contre les rayonnements dans l'UVA et l'UVB. En particulier, ses processus de relaxation ultrarapide lui confèrent une très grande photostabilité, une absence totale de photoréactivité et de phototoxicité.

Références

[1] Heller H.J., Blattmann H.R., *Pure Appl. Chem.* **1974**, *36*, p. 141-161 (et références citées).

[2] Gasparro F.P., Mitchnick M., Nash J.F., *Photochem. Photobiol.*, **1998**, *68*, p. 243-256.
 [3] Otterstedt J.-E., *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, p. 5716-5725.
 [4] Beens H., Grellman K.H., Gurr M., Weller A.H., *Disc. Far. Soc.*, **1965**, *39*, p. 183-193.
 [5] Werner T., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, p. 320-325.
 [6] Huston A.L., Scott G.W., Gupta A., *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, p. 4978-4985.
 [7] Flom S.R., Barbara P.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *94*, p. 488-493.
 [8] Woessner G., Goeller G., Kollat P., Stezowski J.J., Hauser M., Klein U.K.A., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, p. 5544-5550.
 [9] Woessner G., Goeller G., Rieker J., Hoier H., Stezowski J.J., Daltrozzo E., Neureiter M., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, p. 3629-3636.
 [10] Ghiggino K.P., Scully A.D., Leaver I.H., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, p. 5089-5093.
 [11] Huston A.L., Scott G.W., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 1408-1413.
 [12] Lee M., Yardley J.T., Hochstrasser R.M., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 4621-4625.
 [13] Goeller G., Rieker J., Maier A.,

Stezowski J.J., Daltrozzo E., Neureiter M., Port H., Wiechmann M., Kramer H.E.A., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, p. 1452-1458.

[14] Kim Y.R., Yardley J.T., Hochstrasser R.M., *Chem. Phys.*, **1989**, *136*, p. 311-319.
 [15] Wiechmann M., Port H., Laermer F., Frey W., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *165*, p. 28-34.
 [16] Wiechmann M., Port H., Frey W., Laermer F., Elsaesser T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 1918-1923.
 [17] Frey W., Laermer F., Elsaesser T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 10391-10395.
 [18] Catalán J., Pérez P., Fabero F., Wilshire J.F.K., Claramunt R.M., Elguero J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 964-966.
 [19] McGarry P.F., Jockusch S., Fujiwara Y., Kaprinidis N.A., Turro N.J., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 764-767.
 [20] Catalán J., de Paz J.L.G., Torres M.R., Tornero J.D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, p. 1691-1696.
 [21] Lenz K., Pfeiffer M., Lau A., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *229*, p. 340-346.
 [22] Frey W., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *189*, p. 565-570.
 [23] Chudoba C., Lutgen S., Jentzsch T., Riedle E., Woerner M., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, p. 35-41.
 [24] Chudoba C., Riedle E., Pfeiffer M., Elsaesser T., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *263*, p. 622-628.
 [25] Catalán J., Fabero F., Guijarro M.S., Claramunt R.M., Santa Maria M.D., de la Concepcion Foces-Foces M., Cano F.H., Elguero J., Sastre R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 747-759.
 [26] Estevez C.M., Bach R.D., Hass K.C., Schneider W.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 5445-5446.
 [27] Fournier T., Pommeret S., Mialocq J.-C., Deflandre A., Rozot R., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *325*, p. 171-175.
 [28] Fournier T., Pommeret S., Mialocq J.-C., Deflandre A., Rozot R., *Femtochemistry IV* (sous presse).