

La photoréactivité de photochromes organiques en solution

Approche expérimentale par absorption femto-picoseconde

Baptiste Moine, Stéphane Aloïse, Guy Buntinx, Olivier Poizat, Vladimir Lokshin, Corinne Moustrou et André Samat

Résumé L'intérêt de la spectrométrie d'absorption transitoire à haute résolution temporelle pour l'étude des processus responsables de la propriété de photochromisme est illustré par quelques résultats obtenus pour plusieurs familles de photochromes organiques en solution : la famille des spirooxazines et naphthopyranes substitués, ou encore celle des quinolones-cétones. En renseignant sur les propriétés photophysiques et photochimiques de ces systèmes, les expériences d'absorption résolues en temps conduisent à des informations directes sur le chemin réactionnel décrivant les processus photoinduits liés au photochromisme et l'influence des substituants sur leur efficacité.

Mots-clés Photochromisme, photophysique, spectroscopie subpicoseconde, absorption transitoire.

Abstract **Experimental investigation by femto-picosecond absorption spectroscopy of the photoreactivity of organic photochromes in solution**

This paper presents some results that illustrate the ability of ultra-fast transient absorption spectroscopy to provide information on the molecular processes responsible for the photochromism in organic molecules. These results concern different series of substituted compounds of the family of spirooxazines and naphthopyrans, and of quinolones-ketones. Transient absorption data lead to direct information on the excited-state photophysical relaxation processes and the photochemical reaction pathway related to the photochromic behaviour. In particular, they bring some light on the role of substituents on the relative efficiency of these processes.

Keywords Photochromism, photophysics, subpicosecond spectroscopy, transient absorption.

Les matériaux moléculaires ouvrent la voie à de nouvelles générations de composants très performants, susceptibles d'être produits en grand volume et à bas coût, simples d'emploi, et qui présentent des propriétés spécifiques et extrêmement diversifiées par la possibilité de combiner de manière quasi infinie les diverses fonctions chimiques. En particulier, l'élaboration de matériaux photofonctionnels à base de molécules organiques est un domaine de recherche de l'ingénierie moléculaire en plein essor, avec pour objectif la réalisation de composants pour l'optoélectronique et la photonique, en rupture par rapport à ceux existant [1]. Dans ces systèmes, la fonctionnalité est avant tout contrôlée par les propriétés des états excités des molécules impliquées. Par conséquent, pour optimiser les performances, il est primordial d'étudier en détail leurs propriétés photophysiques et photochimiques à l'échelle moléculaire et de comprendre le lien existant entre leurs paramètres structuraux et leurs propriétés. Malgré de nombreuses investigations entreprises jusqu'alors pour identifier les processus primaires à l'origine de la fonctionnalité, celle-ci reste souvent mal comprise, notamment en raison de la complexité et de l'extrême rapidité des transformations moléculaires photoinduites généralement impliquées. La mise en œuvre de nouvelles techniques expérimentales telles que la spectrométrie résolue en temps ultra-rapide doit être envisagée. Cet article présente quelques exemples d'études en temps réel de processus photoinduits dans des photochromes organiques,

par le biais de la spectroscopie d'absorption UV-Visible transitoire dans le domaine femto-picoseconde.

Une molécule photochrome est caractérisée par l'existence de deux formes structurales A et B, la première étant en général incolore et la seconde colorée. Celle-ci peut être produite à partir de la forme incolore par excitation UV. Le retour à la forme incolore peut être induit par voie thermique (thermoréversibilité) et/ou lumineuse (photoréversibilité). La transformation photoinduite responsable de l'effet photochrome résulte d'un processus photochimique de réorganisation structurale et électronique intramoléculaire (rupture de liaison, ouverture ou fermeture de cycle, transfert de charge dissociatif, isomérisation de type *E/Z*...), qui donne lieu à une forte modification du spectre d'absorption électronique, de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique, des propriétés optiques non linéaires ou encore du couplage magnétique [2-7]. Les matériaux photofonctionnels à base de molécules photochromes sont ainsi des candidats de choix pour la réalisation de commutateurs optiques, d'afficheurs optiques, de mémoires optiques effaçables ou de composants pour l'optique guidée [2-4]. Les restrictions actuelles pour de telles applications viennent de la difficulté à synthétiser des systèmes combinant haut rendement et vitesse ultra-rapide de phototransformation, faible taux de photodégradation, et enfin bonne stabilité thermique des deux formes. Toute tentative d'approche prédictive pour concevoir des structures moléculaires modèles permettant

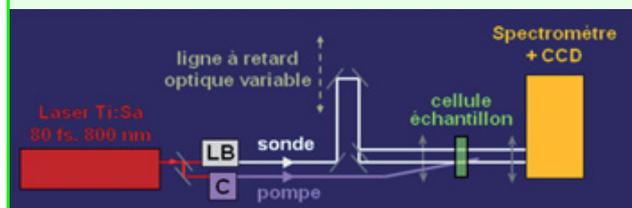
d'optimiser ces propriétés requiert au préalable une appréhension très fine des mécanismes photochimiques et photo-physiques complexes qui interviennent dans le photochromisme, aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle du matériau (nature, structure et dynamique de relaxation des états excités mis en jeu, diagramme énergétique, facteurs influençant la compétitivité des chemins de relaxation...). En particulier, il est essentiel de déterminer comment la nature et la position de substituants spécifiques greffés sur le squelette moléculaire affectent le chemin réactionnel.

Pour tenter de répondre à ces questions, plusieurs équipes de photochimistes ont récemment abordé l'étude de la réaction de phototransformation dans des systèmes photochromes en utilisant la spectroscopie résolue en temps. Si très peu de travaux de ce type ont jusqu'à présent porté sur le photochromisme à l'état solide [8-10], la réactivité en solution a davantage été examinée. Quelques molécules représentatives de grandes familles de photochromes à fort potentiel d'application, telles que les anils, chromènes, fulgides, spiropyranes, spirooxazines ou diaryléthènes ont été étudiées [7, 11-13]. Les spectroscopies résolues en temps jouent un rôle déterminant pour la compréhension des processus photophysiques et photochimiques ultra-rapides en phase condensée. En particulier, la spectroscopie d'absorption UV-Visible transitoire est une technique largement répandue aujourd'hui, basée sur la méthode dite de « pompe-sonde » : une première impulsion lumineuse, la pompe, initie le processus photoinduit et une seconde impulsion pulsée large bande sonde le milieu ainsi perturbé à différents temps après la perturbation (*encadré 1*). Cette technique peut fournir des informations précises sur la nature et la dynamique de la plupart des intermédiaires chimiques de courtes durées de vie, susceptibles d'intervenir dans les processus photophysiques et photochimiques (états excités singulets et triplets, radicaux, ions radicaux, formes tautomères...), à la condition qu'ils absorbent dans la fenêtre spectrale d'étude. Son excellente sensibilité permet la détection d'espèces transitoires présentes en très faibles concentrations en solution. Nous avons ainsi développé au

Encadré 1

Montage de l'expérience d'absorption transitoire femtoseconde

L'impulsion initiale à 800 nm délivrée par un laser titane-saphir est séparée en deux voies. L'une est convertie par doublage ou triplage de fréquence (C) en une impulsion UV (la pompe) qui excite l'échantillon au temps $t = 0$. La seconde est transformée par effet non linéaire (LB) en une impulsion de lumière blanche (la sonde) qui est retardée par rapport à la pompe à l'aide d'une ligne à retard optique micrométrique (délai Δt), puis séparée en deux voies parallèles qui sondent respectivement la zone perturbée et une zone non perturbée de l'échantillon. Le rapport des deux signaux transmis au détecteur fournit ainsi un spectre d'absorption différentiel qui correspond aux variations d'absorbance induites par l'excitation de pompe au temps t . Ce spectre caractérise les espèces transitoires photoinduites et décrit donc l'état de système au temps t . En modifiant le délai Δt , on peut reconstruire l'évolution spectrocinétique complète du système au cours du processus réactionnel photoinduit.



laboratoire une expérience de spectrométrie d'absorption ultra-rapide présentant une résolution temporelle de 100 fs et permettant la détection de variations de densité optique (ΔDO) jusqu'à 10^{-4} unité de DO dans le domaine spectral 300-700 nm. Nous présentons ci-après un résumé de résultats obtenus en solution, par le biais de cette expérience, pour plusieurs dérivés substitués de spirooxazines et naphtopyranes, et pour quelques quinolones-cétones.

Dérivés substitués de la spiroindolinenaphtoxazine

Utilisés dans la fabrication de verres ophtalmiques à transmission variable, les spirooxazines ont aussi des applications potentielles dans le domaine de la photonique. La synthèse de dérivés substitués a été abondamment développée dans l'intention d'accroître les propriétés de colorabilité, de résistance à la fatigue, etc. [6, 11]. Dans cette famille, le photochromisme résulte de la rupture de la liaison C-O (spiro) sous excitation UV et conduit à une distribution d'isomères appelés mérocyanines (*figure 1*). Ces derniers présentent une absorption intense entre 500 et 700 nm, typique de leur configuration plane à forte délocalisation électronique, tandis que la forme fermée initiale, caractérisée par deux entités naphtoxazine et indoline perpendiculaires et non conjuguées, absorbe en dessous de 400 nm. Des études antérieures ont montré que la réaction d'ouverture est ultra-rapide (≤ 1 ps) mais aucun mécanisme précis ne peut encore être proposé. Les propriétés macroscopiques des spirooxazines (colorabilité, rendement quantique de photocoloration par exemple) sont apparues fortement dépendantes de la nature et de la position des substituants [14], révélant une influence notable de la substitution sur les caractéristiques photophysiques et photochimiques. Comprendre quelles sont, à l'échelle microscopique, les raisons de cette dépendance, c'est-à-dire comment la substitution affecte le chemin réactionnel, peut s'avérer crucial pour une éventuelle orientation des synthèses vers de nouvelles molécules photochromes plus performantes. Ceci nous a conduits à examiner le comportement photophysique et photochimique de dérivés de la spiroindolinenaphtoxazine (SNO) différemment substitués en position 5, 5', 6', 8' ou 9' (*encadré 2*, p. 22) [13].

Cette étude indique que l'influence de la nature et de la position des substituants greffés sur le squelette moléculaire se situe très probablement au niveau de l'embranchement entre les deux voies de désexcitation ultra-rapide de l'état S_n peuplé initialement, modulant l'efficacité relative du processus photochromique d'une part et du processus parasite de désactivation *via* l'espèce A d'autre part. Par contre, la nature des états A et B reste indéterminée : appartiennent-ils à une surface de potentiel excitée ou sont-ils des états métastables de la surface fondamentale ? Une compréhension plus approfondie du mécanisme réactionnel nécessiterait une description précise de la surface de potentiel de S_n , notamment dans les régions des points de croisement avec la surface inférieure.

Naphtopyranes substitués par des oligothiophènes

En substituant une molécule ayant des propriétés de conjugaison électronique photomodulables par deux chaînes de polymère conducteur, on peut envisager de créer un interrupteur moléculaire photocommandable au sein d'un fil

Encadré 2

Étude de l'influence des substituants sur le comportement photophysique et photochimique de dérivés de la spiroindolinenaphtoxazine

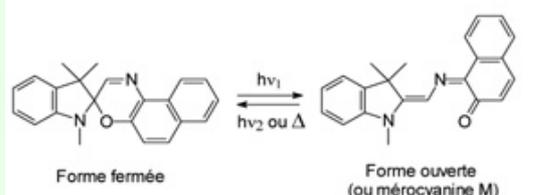
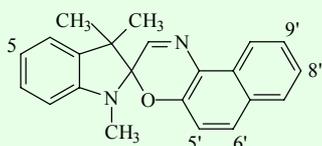


Figure 1 - Montage d'une expérience d'absorption transitoire femtoseconde exemple de la phototransformation des spirooxazines (forme fermée) mérocyanines (forme ouverte, M, colorée).

L'étude a été effectuée sur les dérivés suivants :



5	5'	6'	8'	9'	Dénomination
H	H	H	H	H	SNO
OCH ₃	H	CN	H	H	5OCH ₃ -6'CN-SNO
H	H	CN	H	H	6'CN-SNO
H	CHO	H	H	H	5'CHO-SNO
H	H	H	CN	H	8'CN-SNO
H	H	H	H	OCH ₃	9'OCH ₃ -SNO
H	H		H	H	6'pip-SNO
H	H		H	H	6'SO ₂ -SNO

Tableau I.

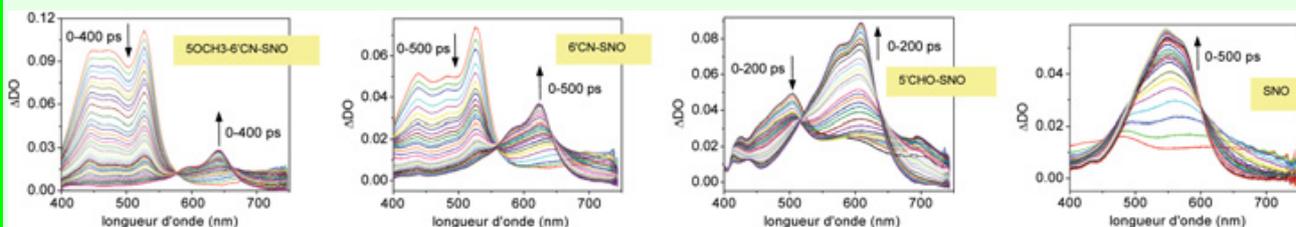


Figure 4 - Spectres d'absorption transitoire des 5OCH₃-6'CN-SNO, 6'CN-SNO, 5'CHO-SNO et SNO dans le cyclohexane enregistrés à différents délais après excitation à 377 nm (les flèches indiquent le sens d'évolution).

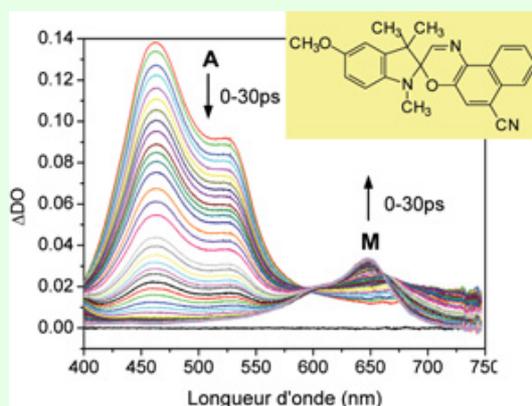


Figure 2 - Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents délais entre 0 et 30 ps après excitation à 377 nm de la 5OCH₃-6'CN-SNO dans l'acétonitrile (les flèches indiquent le sens d'évolution).

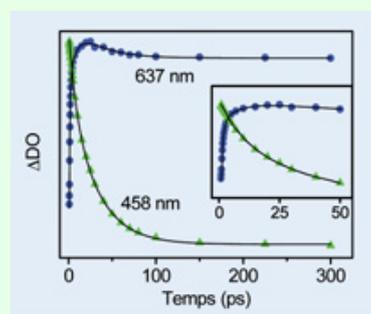


Figure 3 - Cinétiques normalisées des bandes d'absorption A, mesurée à 458 nm (▲), et M mesurée à 637 nm (●) pour le composé 6'CN-SNO. Les composantes temporelles dominantes sont $t_1 = 0,9$ ps pour la croissance de la bande M et $t_2 = 30$ ps pour le déclin de la bande A.

L'évolution des spectres d'absorption transitoire, dans le domaine femto-picoseconde, après excitation UV du composé 5OCH₃-6'CN-SNO dans l'acétonitrile, est illustrée *figure 2*. Les huit composés étudiés présentent des caractéristiques spectrales semblables, avec essentiellement deux types de bandes : une bande d'absorption A, plus ou moins structurée, est observée instantanément après l'excitation entre 400 et 550 nm et décroît en quelques picosecondes, tandis qu'une seconde bande M apparaît entre 550 et 700 nm, caractéristique de la forme ouverte. Malgré les apparences, pour aucun des composés étudiés, la cinétique de croissance de la bande M ne correspond à la cinétique de déclin de la bande A. Par exemple, pour 6'CN-SNO (*figure 3*), la croissance de M est nettement plus rapide que le déclin de A. L'espèce A ne peut donc être un état excité précurseur de la mérocyanine.

D'autre part, comme on le constate sur la *figure 4* pour les composés 5OCH₃-6'CN-SNO, 6'CN-SNO, 5'CHO-SNO et SNO

En fait, la *figure 5* montre clairement que dans la série des huit composés étudiés, l'intensité finale de la bande M rapportée à l'intensité initiale de la bande A est d'autant plus forte que le rendement de photocoloration, mesuré par ailleurs [14], est élevé. Inversement, plus la bande A est intense au départ, plus le rendement de photocoloration est faible. Cette corrélation inverse indique la présence d'un processus de désactivation de l'état excité initial, parallèle et concurrent de la réaction d'ouverture de cycle, qui en limite l'efficacité. L'énergie apportée au photochrome par excitation UV est donc dissipée par deux voies compétitives

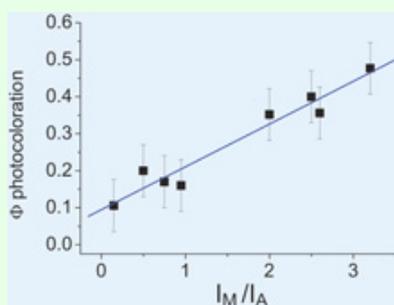


Figure 5 - Variation du rapport entre l'intensité finale I_M de la bande due à la mérocyanine et l'intensité initiale I_A de la bande A (intensités mesurées par l'aire des bandes d'absorption) en fonction du rendement de photocoloration (valeur tirée de [14]) pour les huit dérivés spiroidolinenaphtoxazines étudiés.

indépendantes, conduisant l'une à la formation de la mérocyanine, l'autre au retour vers l'état fondamental *via* l'espèce A. L'hypothèse réactionnelle la plus simple pour rendre compte de ces observations est décrite *figure 6* : l'état excité S_n formé initialement par excitation lumineuse, non observé dans nos mesures, se désactive instantanément (donc sans barrière notable) et de manière compétitive vers deux espèces transitoires A et B (la seconde n'étant également pas détectée) qui conduisent respectivement à l'état fondamental de la forme fermée de départ et à l'état fondamental de la forme ouverte M.

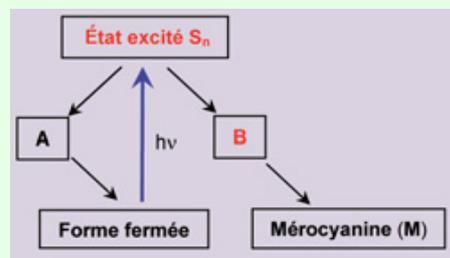


Figure 6 - Mécanisme de phototransformation de la forme fermée vers la forme ouverte M (les états transitoires indiqués en rouge ne sont pas observés expérimentalement).

moléculaire conducteur. Ainsi des chaînes oligothiophéniques, qui présentent des propriétés conductrices similaires à celles des polythiophènes, ont été greffées sur des dérivés photochromes de type naphtopyrane [15-16]. Là encore, comme le montre la *figure 7* (*encadré 3*, p. 24) dans le cas du 3,3'-diphényl-3H-naphto(2,1-*b*)pyrane, le processus photochromique résulte d'une ouverture de cycle par rupture de liaison C-O [4, 7]. Il entraîne la conjugaison électronique des parties droite et gauche de la molécule qui étaient déconjuguées dans la forme fermée, assurant la fonction d'interrupteur moléculaire. Cependant, contrairement à toute attente, il apparaît souvent que le caractère photochrome du noyau naphtopyrane est perdu lorsqu'une chaîne oligothiophénique supérieure à trois cycles est greffée [16-17].

Pour comprendre les raisons de cette perte d'activité photochrome, nous avons étudié les propriétés photophysiques et photochimiques de quelques séries de 3,3'-diphényl-3H-naphto(2,1-*b*)pyrane substituées en position 8 (*encadré 3*, p. 24) par des chaînes (thiophène) $_n$, où $n = 1$ à 3, *via* une jonction acétylénique (série AC), éthylénique (ET) ou ester (ES).

En conclusion, il apparaît que la perte d'activité photochromique des naphtopyranes en présence de substituants oligothiophéniques résulte de modifications de l'hypersurface de potentiel excitée du fait de l'extension de la conjugaison électronique du noyau naphtopyrane sur la chaîne oligothiophénique. Par conséquent, pour remédier à ce dysfonctionnement, les recherches doivent s'orienter vers la conception de systèmes où le substituant conducteur soit conjugué électroniquement au noyau naphtopyrane dans la forme ouverte, condition nécessaire pour assurer la fonction d'interrupteur, mais reste déconjugué à l'état excité de la forme fermée, de façon à ne pas détruire le caractère photochrome de ce noyau.

Quinolones-cétones

Dans le cas des molécules de type quinolone-cétone, le processus photochromique résulte d'un transfert photo-

induit d'atome d'hydrogène intramoléculaire vers un groupement carbonyle (photoénolisation). Le mécanisme réactionnel est supposé être calqué sur celui bien établi pour la photoénolisation des cétones mais n'a pas été étudié [19]. Une bonne maîtrise de l'activité photochromique dans cette famille de molécules mal connue en vue d'éventuelles applications nécessite une compréhension approfondie des processus photoinduits. Deux molécules de cette famille, QC18a et QC18b (*figure 11*), sont particulièrement intéressantes sur le plan mécanistique car, bien que ne différant que par la nature du groupe donneur d'hydrogène en position 2, respectivement benzyle et méthyle, seule la première présente des propriétés photochromes. La forme colorée est présumée être stabilisée par liaison hydrogène entre le groupe énonol et le carbonyle résiduel.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans un large domaine temporel (pico-microseconde) ont permis de confirmer que pour QC18a comme pour QC18b, une réaction conforme au processus classique de photoénolisation des cétones a lieu, à l'état triplet, et conduit dans les deux cas à un biradical excité très proche structuralement de la forme colorée [20]. La succession des espèces intermédiaires le long du chemin réactionnel (*figure 12*) est similaire dans les deux molécules : après désactivation immédiate de l'état excité singulet S_n ($\pi\pi^*$) initialement peuplé vers l'état S_1 ($n\pi^*$), puis passage rapide (~ 11 ps) à l'état triplet T_1 ($n\pi^*$) localisé sur le carbonyle du groupement benzoyle en position 3, celui-ci subit un transfert d'atome d'hydrogène sigmatropique en 180 ps pour QC18a et 350 ps pour QC18b, qui conduit à un biradical triplet de type énonol. L'analyse des effets de solvant sur les caractéristiques spectrocinétiques de cet énonol suggère l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire pontant les deux atomes d'oxygène. La disparité de réactivité entre les deux molécules n'intervient qu'à la dernière étape du processus, c'est-à-dire lors de la relaxation de ce biradical énonol qui, dans le cas de QC18a, conduit effectivement à la forme colorée, stabilisée par la liaison hydrogène intramoléculaire toujours présente,

Encadré 3

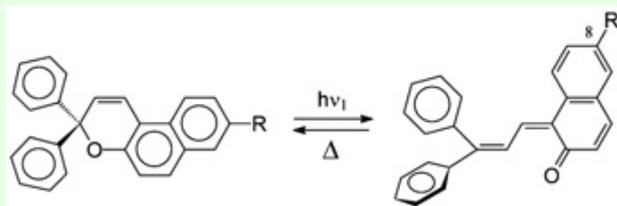
Étude de l'influence de substituants (thiophènes)_n sur les propriétés photophysiques et photochimiques du 3,3'-diphényl-3H-naphto(2,1-b)pyrane

Figure 7 - Phototransformation du 3,3'-diphényl-3H-naphto(2,1-b)pyrane (forme fermée) en forme ouverte.

L'étude a été réalisée sur des dérivés portant en position 8 un substituant R de type (jonction)-(thiophène)_n, dont la dénomination est reportée ci-dessous :

		Nature de la jonction		
		-C≡C-	-CH=CH-	-C(=O)-CH ₂ -
n = 0	8H	8AC		
n = 1		8AC-1T	8ET-1T	8ES-1T
n = 2		8AC-2T	8ET-2T	8ES-2T
n = 3		8AC-3T	8ET-3T	8ES-3T

Tableau II.

Les composés 8AC (figure 8) et 8AC-3T (figure 9) sont deux exemples représentatifs de la réactivité de cette famille de molécules. L'évolution spectrale après excitation photolytique de 8AC est similaire à celle du naphtopyrane non substitué 8H [18] ainsi que des dérivés substitués pour lesquels n = 1 (8AC-1T, 8ET-1T et 8ES-1T) ou de 8ES-2T. Elle dénote la seule présence du processus de photochromisme, avec un déclin ultra-rapide (0,5 ps) de l'état excité initialement peuplé (bande à 525 nm) par rupture de liaison C-O et formation simultanée de la forme ouverte (bande à 450 nm), qui évolue par isomérisation jusqu'à 100 ps. À l'opposé, l'évolution observée pour 8AC-3T (figure 9), de même que pour 8ET-3T, dénote l'absence de photochromisme et la seule présence des processus de relaxation photophysique de l'état excité de la forme fermée (bande à 650-750 nm) par émission de fluorescence (bande négative d'émission stimulée à 450-475 nm) et formation de l'état triplet (bande à 600 nm) par croisement intersystème.

Les autres composés (8AC-2T, 8ET-2T et 8ES-3T) ont un

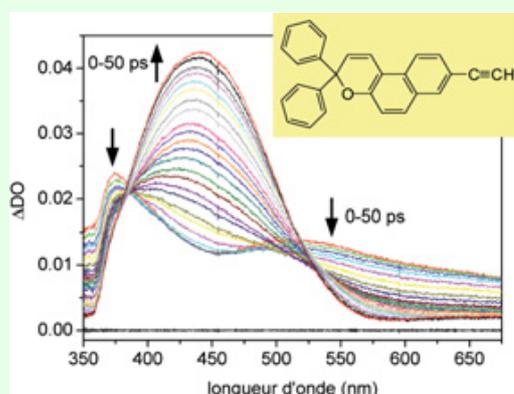


Figure 8 - Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents délais entre 0 et 50 ps après excitation à 266 nm de 8AC dans l'acétonitrile (les flèches indiquent le sens d'évolution).

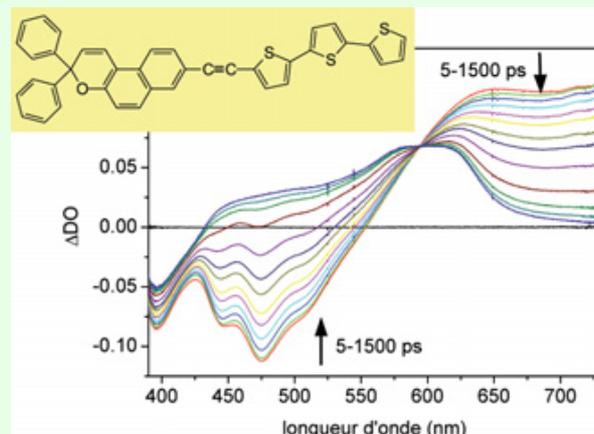


Figure 9 - Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents délais entre 5 et 1500 ps après excitation à 377 nm de 8AC-3T dans l'acétonitrile (les flèches indiquent le sens d'évolution).

comportement intermédiaire, à savoir que les processus d'ouverture de cycle, de fluorescence et de croisement intersystème ont lieu simultanément. On constate que plus la chaîne oligothiophénique est longue et la jonction favorable à une forte conjugaison électronique entre cette chaîne et le noyau naphtopyrane (ET > AC > ES), plus la durée de vie de l'état excité est élevée (voir tableau III) ainsi que les rendements de fluorescence et de croisement intersystème, tandis que le rendement de formation de la forme ouverte décroît. Ces résultats sont en accord avec les variations de la colorabilité A₀ (absorbance de la forme ouverte après illumination d'intensité calibrée) mesurées par ailleurs (tableau III) [16]. Ils révèlent l'existence, sur le chemin réactionnel de la transformation photochromique, d'une barrière à l'état excité dont la hauteur est modulée par la nature du substituant R.

Composé	t _{1/2} (état excité) (ps)	λ _{max} S ₀ → S _{FC} (nm)	A ₀
8ET-1T	0,4	357	2,6
8ET-2T	520	380	0,6
8ET-3T	710	416	0
8AC-1T	0,4	343	3,1
8AC-2T	105	362	5,3
8AC-3T	300	398	0
8ES-1T	0,3	336	1
8ES-2T	0,5	340	1,2
8ES-3T	166	354	0,8

Tableau III - Durée de vie de l'état excité, position de la bande d'absorption de plus basse énergie et colorabilité des composés substitués du 3,3'-diphényl-3H-naphto(2,1-b)pyrane.

La figure 10 propose une représentation schématique du chemin réactionnel qui rend compte de ce résultat et permet une interprétation satisfaisante de l'influence de la chaîne oligothiophénique sur le photochromisme des naphtopyranes. Il est admis que l'ouverture de cycle dans le naphtopyrane résulte d'une intersection conique (IC) entre la surface de potentiel excitée et la surface de l'état fondamental [18]. L'existence d'une barrière à l'état excité implique que l'état excité ππ* peuplé initialement (état « de Franck-Condon », S_{FC}) n'est pas celui connecté à l'état fondamental par l'IC mais lui est couplé. En l'absence de substituant (8H) ou lorsque le substituant R modifie peu le chromophore de la transition ππ* (nuage π peu étendu : 8AC, 8AC-1T, 8ET-1T et 8ES-1T, ou peu conjugué au noyau

naphthopyrane : 8ES-2T), l'énergie de cet état S_{FC} ($\pi\pi^*$) est telle que sa désactivation vers la forme ouverte *via* l'IC a lieu sans barrière notable (cas A de la *figure 10*), expliquant la durée de vie ultra-courte de l'état excité (< 1 ps) et la valeur élevée de la colorabilité pour ces composés. Lorsque la chaîne oligothiophénique s'allonge (8AC-2T, 8ET-2T et 8ES-3T), le chromophore de la transition $\pi\pi^*$ est davantage délocalisé de sorte que l'état S_{FC} est stabilisé, comme le confirme le déplacement bathochrome de la bande d'absorption de plus basse énergie (*tableau III* : $\lambda_{max} S_0 \rightarrow S_{FC}$). La barrière engendrée sur le chemin vers l'IC (cas B de la *figure 10*) ralentit la réaction d'ouverture de cycle, rallongeant la durée de vie de l'état S_{FC} et

favorisant ainsi fluorescence et croisement intersystème au détriment du processus photochromique (il est à noter que l'augmentation inattendue de la colorabilité en passant de 8AC-1T à 8AC-2T est due à un accroissement important du coefficient d'absorption de la forme fermée, engendré par l'extension de la délocalisation π , qui compense la diminution du rendement de photocoloration). Enfin, lorsque la chaîne oligothiophénique est encore plus longue et fortement conjuguée au noyau naphthopyrane (8AC-3T et 8ET-3T), la stabilisation de l'état excité S_{FC} est telle que la zone de la surface excitée correspondant à l'IC n'est plus un minimum de cette surface (cas C de la *figure 10*), de sorte que la probabilité du processus photochromique devient négligeable.

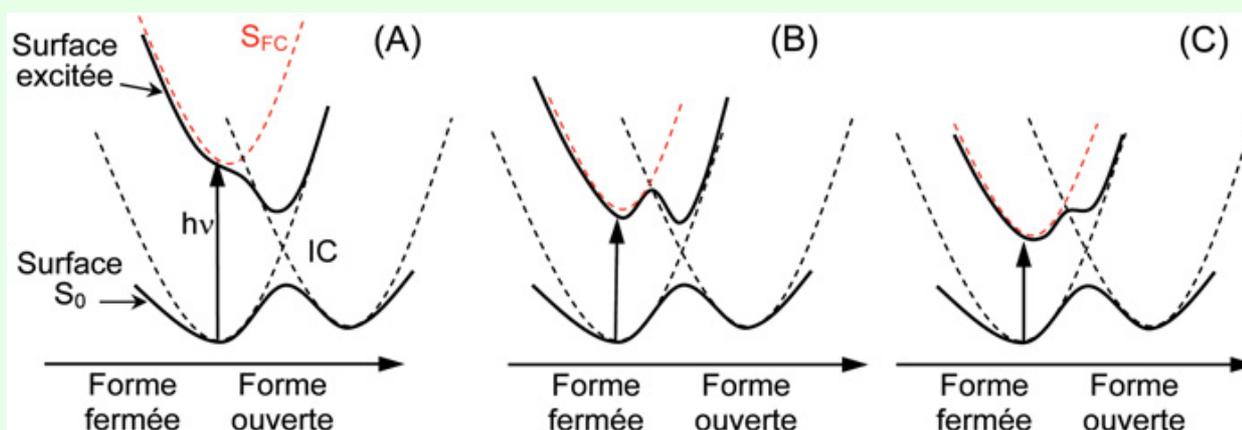


Figure 10 - Représentation schématique du chemin réactionnel relatif au processus d'ouverture de cycle photoinduit dans les dérivés substitués du naphthopyrane, pour trois configurations possibles de la surface excitée.

(A) Désactivation rapide vers la forme ouverte (IC : intersection conique entre les surfaces de potentiel de l'état excité et de l'état fondamental ; S_{FC} : état excité initial de Franck-Condon ; S_0 : état fondamental des formes fermées et ouvertes). (B) Désactivation lente vers la forme ouverte. (C) Désactivation vers la forme ouverte improbable.

tandis qu'un retour à la forme fermée initiale est observé pour QC18b. La forme colorée n'y est pas produite, même de façon transitoire. Les raisons de cette disparité ne sont pas encore clairement expliquées. Il est probable qu'elle soit corrélée à la nature, benzyle ou méthyle, du substituant en position 2, seule différence structurale entre ces deux molécules. Pourtant dans des dérivés équivalents de la benzophénone, une telle sélectivité quant à la production de la

forme énolique n'existe pas. Des effets électroniques et/ou stériques plus subtils doivent intervenir, qu'il reste à élucider.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail par le biais de la spectrométrie d'absorption UV-Visible transitoire ont fourni des informations fondamentales sur les propriétés photophysiques et photochimiques de quelques familles de photochromes organiques en solution. Ces résultats constituent une première approche de la compréhension, au niveau moléculaire, des phénomènes photoinduits corrélés au comportement photochromique. Ils ont notamment permis de caractériser les différentes étapes réactionnelles et les cinétiques correspondantes, et ont contribué à déterminer à quel stade et de quelle manière des groupes fonctionnels substitués sur le squelette du photochrome interviennent sur sa réactivité. Cependant, il faut garder à l'esprit le fait que les applications du photochromisme requièrent la mise en œuvre des composés sous forme de matériaux. Il est donc nécessaire de disposer de molécules présentant de fortes propriétés photochromes, mais aussi que ces propriétés soient conservées à l'état solide. Or il est souvent constaté que le photochromisme est altéré, voire annihilé, lors du passage de la molécule en solution à l'état solide. Par conséquent, l'étape complémentaire indispensable des travaux présentés ici sera l'étude des processus de phototransformation au niveau macroscopique, c'est-à-dire sur des

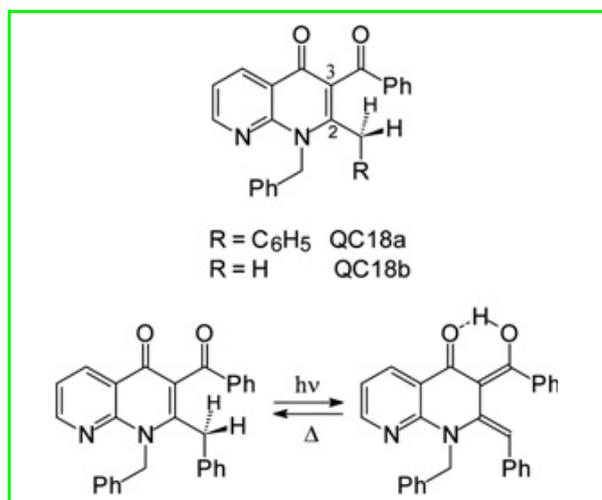


Figure 11 - Photochromisme par photoénolisation des quinolones-cétones.

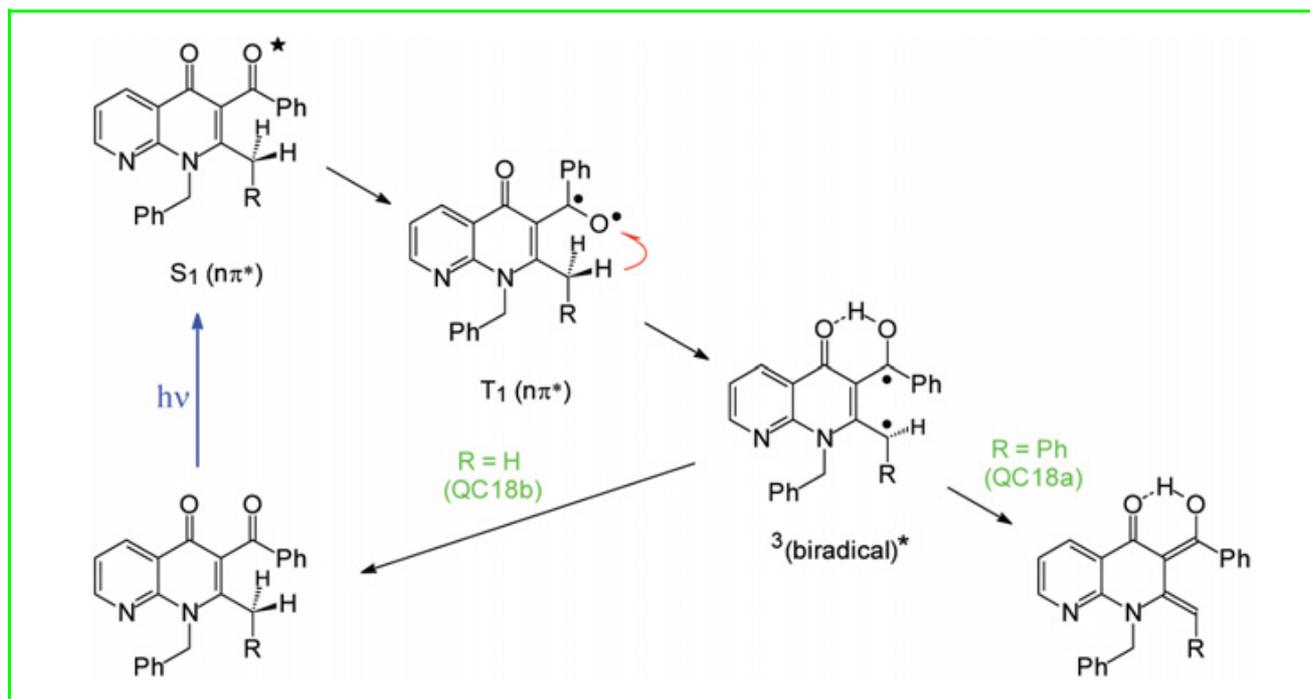


Figure 12 - Schéma réactionnel des processus photoinduits dans le cas de quinolones-cétones QC18a et QC18b. Le photochromisme se produit seulement avec QC18a.

composés cristallins ou à l'état de film mince. Elle nécessitera d'étendre les expériences de spectroscopie transitoire à la réflexion diffuse sub-picoseconde. C'est une orientation que nous nous sommes fixés dans le proche avenir.

Références

- [1] Zyss J., Molecular photonics: materials, physics and devices - foreword, *Comptes Rendus Physique*, **2002**, 3, p. 403.
- [2] Delaire J.A., Nakatani K., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 1817.
- [3] Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 1685.
- [4] *Photochromism, Molecules and Systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent (eds), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [5] *Molecular Switches*, B.L. Feringa (ed), Wiley-VHC, New York, **2001**.
- [6] Tamai N., Miyasaka H., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p. 1875.
- [7] *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J.C. Crano, R.J. Guglielmetti (eds), Plenum, New York, **1998**.
- [8] Suzuki M., Asahi T., Masuhara H., *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, p. 2396.
- [9] Asahi T., Masuhara H., Nakatani K., Sliwa M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2005**, 431, p. 541.
- [10] Murakami M., Miyasaka H., Okada T., Kobatake S., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 14764.
- [11] Lokshin V., Samat A., Metelitsa A.V., *Russ. Chem. Rev.*, **2002**, 71, p. 893.
- [12] Ernsting N.P., Arthen-Engeland T., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 5502.
- [13] Buntinx G., Foley S., Lefumeux C., Lokshin V., Poizat O., Samat A., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 391, p. 33.
- [14] Metelitsa A.V., Lokshin V., Micheau J.C., Samat A., Guglielmetti R., Minkin V.I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, p. 4340.
- [15] Frigoli M., Moustrou C., Samat A., Guglielmetti R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, p. 2799.
- [16] Frigoli M., Moustrou C., Samat A., Guglielmetti R., Dubest R., Aubard J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 344, p. 139.
- [17] Coen S., Moustrou C., Frigoli M., Julliard M., Samat A., Guglielmetti R., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**, 139, p. 1.
- [18] Aubard J., Maurel F., Buntinx G., Poizat O., Levi G., Samat A., Guglielmetti R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 345, p. 215.
- [19] Henderson W.A. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, p. 5424.
- [20] Aloïse S., Réhault J., Moine B., Poizat O., Buntinx G., Lokshin V., Valès M., Samat A., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, p. 1737.



B. Moine



S. Aloïse



G. Buntinx



O. Poizat



V. Lokshin



C. Moustrou



A. Samat

Baptiste Moine

est maître de conférences à l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne¹.

Stéphane Aloïse

est maître de conférences à l'Université de Lille¹.

Guy Buntinx

est directeur de recherche CNRS et directeur du LASIR (Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman)¹.

Olivier Poizat (auteur correspondant)

est directeur de recherche CNRS au LASIR¹.

Vladimir Lokshin

est chargé de recherche CNRS au CiNAM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, UPR 3118), Université de la Méditerranée².

Corinne Moustrou et André Samat

sont professeurs à l'Université de la Méditerranée².

¹ LASIR, UMR 8516, Centre d'Études et de Recherches Lasers et Applications (FR 2416), Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriels : Baptiste.Moine@univ-st-etienne.fr; Stephane.aloise@univ-lille1.fr; Guy.buntinx@univ-lille1.fr; olivier-poizat@univ-lille1.fr

² Case 901, 13288 Marseille Cedex 09.

Courriels : lokshin@luminy.univ-mrs.fr; moustrou@luminy.univ-mrs.fr; samat@luminy.univ-mrs.fr