

ETUDE THEORIQUE (CNDOS) DES ETATS EXCITES ET DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES DE 2H-CHROMENES REPRESENTANT LA PARTIE RESPONSABLE DE L'OUVERTURE PHOTOCHIMIQUE DE SPIROPYRANNES

A. LE BEUZE et A. BOTREL

Laboratoire de Chimie Théorique, U.E.R. SPM, Université de Rennes, 148, avenue du Général Leclerc B.P. 25  
A-35031 Rennes Cedex, France

et

P. APPRIOU et R. GUGLIELMETTI\*

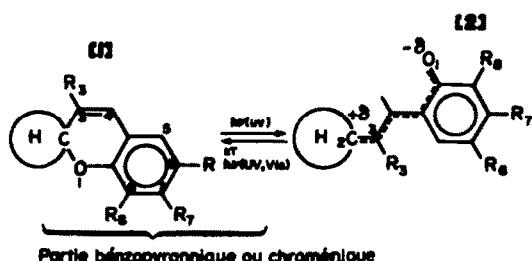
Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cedex,  
France

(Received in France 30 January 1978)

**Résumé**—Nous avons étudié par la méthode CNDO/S-CI, les états excités et les transitions électroniques de quelques 2H-chromènes représentant la partie responsable de l'ouverture photochimique de spiropyrannes photochromiques. Les positions relatives des niveaux énergétiques singulet et triplet de type  $\pi\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  de ces composés permettent d'interpréter de façon satisfaisante leurs propriétés optiques déterminées expérimentalement par ailleurs. D'autre part des transferts de charge fortement localisés sur certaines parties des molécules ont pu être mis en évidence dans le cas des 2H-chromènes substitués par un groupement nitro.

**Abstract**—The excited states and electronic transitions of some 2H-chromenes (considered responsible for photochemical opening of photochromic spirobipyrans) have been studied. The relative positions of  $n\pi^*$  and  $\pi\pi^*$  singlet and triplet energy levels of these compounds allow a satisfactory interpretation of their optical properties. Also highly localized electronic charge transfers are demonstrated in the case of 2H-chromenes substituted by a nitro group.

Les molécules de spiroypyrranes 1 sont constituées d'une partie hétérocyclique variable (H) et d'une partie benzopyrrannique ou 2H-chromène. Le processus général du photochromisme de ces composés est le suivant:

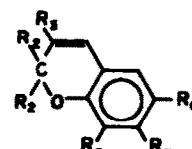


La partie 2H-chromène de la molécule de spiropyranne吸ue le rayonnement UV<sup>1-3</sup> pour s'ouvrir au niveau de la liaison carbone spirannique C<sub>2</sub>-oxygène O<sub>1</sub> et donner une photomérocyanine 2. Elle doit donc jouer un rôle important dans le processus de photocoloration des spiropyranes.<sup>2,3</sup>

Par conséquent, l'étude de la distribution électronique, de la nature des états excités et de la disposition relative des niveaux singulets et triplets des molécules de chromènes s'avère indispensable à une meilleure compréhension du processus photochromique.

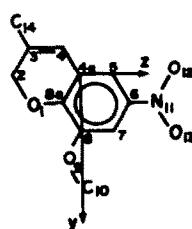
Nous avons entrepris récemment l'étude expérimentale des caractéristiques d'absorption et d'émission (fluorescence et phosphorescence) de molécules de 2H-

Tableau 1. composés étudiés



Composé	$R_2 = R_3$	$R_6$	$R_7$	$R_8$	Nombre d'OM occupées
1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	34
2	H	NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	39
3	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	48
4	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	48
5	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	48

## Numérotation des atomes principaux dans le calcul (les molécules sont considérées dans le plan $xy$ )



Cette numérotation est la même pour toutes les molécules.

chromènes (dont les synthèses ont été décrites par ailleurs<sup>5,6</sup>) représentatives de la partie benzopyrannique de spiropyrannes caractérisés par d'excellentes propriétés photochromiques. Il nous a alors paru intéressant de confronter cette étude expérimentale à des calculs théoriques, afin de préciser pour cet ensemble de molécules, la nature des états excités et des différentes transitions électroniques, ainsi que les transferts de charge qui leur sont associés et tenter d'interpréter leurs propriétés optiques.

Les composés étudiés sont rassemblés dans le Tableau 1.

### MÉTHODOLOGIE

Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la méthode CNDO/S-CI de del Bene et Jaffe<sup>7</sup> avec la paramétrisation de Nishimoto-Mataga<sup>8</sup> pour le calcul des intégrales de répulsion coulombiennes bicentriques, en considérant les 60 configurations monoexcitées de plus basse énergie. Seuls sont calculés les états excités correspondant aux transitions inférieures à 6 eV. La géométrie de la molécule de 2H-chromène est issue d'une étude cristallographique réalisée sur un spiropyranne thiazolidinique.<sup>9</sup>

La numérotation des atomes est précisée dans le Tableau 1.

### ANALYSE DES RÉSULTATS

#### Etats excités singulets

**Energies des transitions électroniques.** Nous avons rassemblé dans les colonnes 1-4 des Tableaux 2 à 5 les valeurs (en eV) des énergies des différentes transitions électroniques calculées et expérimentales (ces dernières déterminées dans le cyclohexane à 25°), les forces oscillatrices théoriques et les coefficients d'extinction molaire observés ( $\log \epsilon$ ) pour l'ensemble des composés étudiés. Nous trouvons d'autre part, dans le Tableau 6, les seules valeurs théoriques obtenues pour le composé 5 qui n'a pu être synthétisé mais qui présente de l'intérêt dans la mesure où des spiropyrannes possédant cette partie benzopyrannique ont été synthétisés.

L'accord entre résultats expérimentaux et calculés est satisfaisant dans l'ensemble. Les différentes transitions peuvent être, pour la plupart, attribuées sans ambiguïté. Dans le cas du composé 2, par exemple, on observe ex-

périmentalement des transitions à 3.69, 4.40, 4.98 et 5.74 eV et par le calcul à 3.97, 4.31, 5.05 et 5.72 eV respectivement; les forces oscillatrices calculées sont également en bon accord avec l'expérience.  $f = 0.011, 0.174, 0.310$  et 0.301 pour  $\log \epsilon = 3.79, 3.94, 4.20$  et 4.20, respectivement.

En règle générale, les transitions de plus grande énergie sont mieux déterminées par le calcul, l'accord avec l'expérience devenant excellent pour les transitions les plus énergétiques.

Il faut toutefois, noter les points particuliers suivants. Certaines bandes expérimentales ne sont pas retrouvées par le calcul. Il semble que l'on puisse les attribuer à des composantes vibrationnelles; ce serait le cas, par exemple, des bandes à 4.51 et 4.77 eV pour le composé 1, à 4.82 et 5.02 eV pour le composé 3. Le calcul conduit pour les composés 2-5 à des transitions de basse énergie ( $S_1-S_0$ ) et ( $S_2-S_0$ ) qui n'ont pu être mises en évidence expérimentalement; les valeurs très faibles des forces oscillatrices correspondantes peuvent expliquer cette anomalie, ces transitions étant, en fait, dissimulées sous la bande ( $S_3-S_0$ ) plus intense. La valeur énergétique calculée pour la bande ( $\pi\pi^*$ ) de plus faible énergie est toujours légèrement supérieure (de l'ordre de 0.3 à 0.4 eV) à la valeur expérimentale. Nous verrons plus loin que la nature de fort transfert de charge de cette bande peut justifier qu'elle soit plus sensible à l'effet de solvatation. Il faut noter, à ce sujet, que la séquence observée pour l'énergie de cette transition quand on passe du composé 1 au composé 4, 1 (4.03) > 2 (3.69) > 3 (3.59) > 4 (3.32), est bien retrouvée par le calcul: 1 (4.31) > 2 (3.97) > 3 (3.86) > 4 (3.77).

Enfin, nous pouvons noter une forte similitude, aussi bien au niveau du calcul qu'expérimentalement, entre les spectres d'absorption des composés 2 et 3, ce qui ne saurait surprendre puisque ces composés sont identiques aux groupements méthyle près.

**Nature des transitions électroniques.** Nous avons rassemblé dans les dernières colonnes des Tableaux 2-6 les composantes de polarisation des différentes transitions ainsi que les principales monoexcitations qui définissent la fonction de chaque état excité.

Nous pouvons, à partir de ces résultats, définir la nature des différentes transitions et étudier leurs caractéristiques en fonction de la substitution.

Tableau 2. Résultats expérimentaux et théoriques concernant les états singulets du triméthyl-2,2,3 2H-chromène (1)

Expérience (eV)	(Log $\epsilon$ )	Energies singulets (eV)	Forces oscillatrices	x	y	z	Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition	Symétrie
4.03	(3.43)	(4.31)	0.083	-0.02	0.25	-0.87	-0.60 (34 → 36) 0.52 (34 → 35) 0.52 (33 → 35)		
(4.51) 4.64 (4.77)	(3.60)	4.67	0.316	-0.11	0.43	-0.90	0.82 (34 → 35) 0.51 (34 → 36) -0.21 (33 → 35)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
5.61	(4.27)	5.77	0.268	-0.27	0.47	0.84	0.62 (33 → 35) -0.45 (31 → 35) 0.41 (34 → 36) 0.39 (34 → 37)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
		5.95	0.569	-0.05	-0.06	1.00	0.66 (33 → 36) 0.61 (34 → 37) 0.25 (34 → 36)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
		5.98	0.179	0.12	-0.51	0.85	-0.70 (31 → 35) 0.42 (32 → 35)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	

Tableau 3. Résultats expérimentaux et théoriques concernant les états singulets du méthoxy-8 nitro-6 2H-chromène (2)

Expérience (eV)	(Log $\epsilon$ )	Energies singulets (eV)	Forces oscillatrices	x	y	z	Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition	Symétrie
		3.05	0.0001	-1.00	-0.01	-0.07	-0.78 (34→40) 0.34 (34→42) 0.32 (35→40) 0.24 (32→40) 0.70 (33→40) -0.44 (32→40) 0.30 (33→42)	$n_+ \rightarrow \pi^*$	A''
		3.37	0				-0.44 (32→40) 0.30 (33→42)	$n_- \rightarrow \pi^*$	A''
3.69	(3.79)	3.97	0.011	0.04	0.98	-0.22	0.61 (39→40) -0.54 (38→40) -0.37 (38→41) -0.30 (39→42)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.40	(3.94)	4.31	0.174	-0.10	0.47	0.89	0.68 (39→40) 0.65 (38→40) 0.28 (39→41)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
		4.77	0.402	0.03	-0.52	0.85	-0.65 (39→41) 0.50 (38→40) -0.43 (38→41)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.98	(4.20)	5.05	0.310	0.04	-0.11	0.99	-0.58 (39→41) 0.56 (39→42) 0.46 (38→41) 0.27 (39→40)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
5.47	(4.20)	5.72	0.301	-0.08	0.91	0.41	0.67 (38→42) 0.52 (38→41) -0.39 (39→42)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
		5.79	0.278	-0.04	0.42	0.91	0.55 (38→42) 0.41 (35→40) -0.41 (39→42) 0.27 (35→41)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
		5.98	(0.158)	-0.03	-0.11	0.99	-0.52 (35→40) -0.45 (35→41) -0.37 (39→42)	$\left\{ \begin{array}{l} \pi \rightarrow \pi^* \\ \sigma \rightarrow \pi^* \end{array} \right.$	

Tableau 4. Résultats expérimentaux et théoriques concernant les états singulets du méthoxy-8 triméthyl-2,2,3 nitro-6 2H-chromène (3)

Expérience (eV)	(Log $\epsilon$ )	Energies singulets (eV)	Forces oscillatrices	x	y	z	Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition	Symétrie
		3.10	0.0001	0.98	0.16	0.10	-0.65 (42→49) 0.50 (43→49) -0.28 (41→49) 0.24 (44→49)	$n_+ \rightarrow \pi^*$	A''
		3.40	0				-0.73 (41→49) -0.31 (40→49) 0.27 (42→49)	$n_- \rightarrow \pi^*$	A''
3.59	(3.76)	3.86	0.026	-0.05	1.00	0.06	0.77 (48→49) -0.39 (47→49) -0.33 (47→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.29	(3.89)	4.24	0.107	-0.19	0.75	0.64	0.70 (47→49) 0.52 (48→49) 0.28 (48→51)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.40	(3.98)	4.66	0.637	0.00	0.21	-0.98	0.42 (48→50) 0.71 (48→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A
4.49	(3.94)	4.66	0.637	0.00	0.21	-0.98	-0.55 (47→49) 0.33 (47→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A
4.82	(4.08)	4.90	0.149	-0.03	-0.05	-1.00	0.64 (48→51) -0.47 (47→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.94	(4.15)	4.90	0.149	-0.03	-0.05	-1.00	0.44 (48→50)		
5.02	(4.13)	4.90	0.149	-0.03	-0.05	-1.00	-0.28 (48→49)		
5.58	(4.09)	5.61	0.261	-0.14	0.65	0.75	0.63 (47→50) 0.55 (48→51)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
5.82	(4.09)	5.73	0.264	0.01	-0.74	0.87	0.30 (46→49) 0.85 (47→51)	$\pi \rightarrow \pi^*$	A'
		5.92	0.042	0.07	0.25	0.97	-0.23 (44→49) 0.22 (46→49)	$\left\{ \begin{array}{l} \pi \rightarrow \pi^* \\ \sigma \rightarrow \pi^* \end{array} \right.$	

Tableau 5. Résultats expérimentaux et théoriques concernant les états singulets du méthoxy-6 triméthyl-2,2,3 nitro-7 2H-chromène (4)

Expérience (eV)	(Log $\epsilon$ )	Energies singulets (eV)	Forces oscillatrices	Polarisations			Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition	Symétrie
				x	y	z			
3.32 (3.77)		3.07	0.0003	0.60	-0.55	0.56	-0.58 (43 → 49) -0.42 (44 → 49) -0.39 (43 → 50) -0.30 (42 → 49)	$n_+ \rightarrow \pi^*$	A'
		3.53	0.0007	0.18	-0.66	0.73	-0.74 (41 → 49) -0.48 (41 → 50) 0.31 (42 → 49) -0.17 (48 → 50)	$n_- \rightarrow \pi^*$	A'
4.20 (3.76)		3.77	0.293	0.03	-0.61	0.79	0.88 (48 → 49) 0.33 (47 → 49)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.49 (3.87)		4.32	0.210	-0.02	0.24	-0.97	0.66 (47 → 49) -0.50 (48 → 51) -0.41 (48 → 49)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
		4.66 (3.90)	0.104	-0.10	-0.19	-0.98	-0.20 (47 → 50) 0.86 (48 → 50) 0.38 (47 → 49)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.84 (3.97)		4.82	0.147	-0.02	-0.26	-0.97	0.20 (47 → 50) 0.43 (46 → 49) 0.39 (47 → 51) -0.34 (44 → 50)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	A'
		5.04 (4.01)	0.170	0.22	-0.40	-0.89	0.72 (48 → 51) 0.51 (47 → 49)		
5.66 (4.31)		5.69	0.345	-0.02	-0.26	-0.97	-0.22 (48 → 50) 0.47 (44 → 49) -0.43 (46 → 49) 0.39 (47 → 51)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	A'
		5.73	0.345	0.05	-0.29	-0.96	-0.57 (47 → 50) -0.45 (44 → 49) 0.40 (47 → 51) 0.30 (48 → 51)		
5.85		5.85	0.249	-0.06	0.44	-0.89	-0.59 (48 → 52) 0.54 (47 → 51) 0.45 (47 → 50) 0.27 (46 → 49)	$\pi \rightarrow \pi^*$	

*Transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .* Pour les composés 2-5, le calcul met en évidence, comme nous l'avons déjà vu, deux transitions énergétiquement faibles (vers 3 et 3.5 eV) non observées expérimentalement. Si l'on considère les monoexcitations responsables, après interaction de configuration, de chacune de ces transitions, on s'aperçoit qu'elles concernent des transferts monoélectroniques d'orbitales moléculaires [33a', 34a' et 35a' pour le composé 2, 41a', 42a', 43a', 44a' pour les composés 3-5] essentiellement localisées sur le groupement nitro et dans le plan de la molécule (doublets libres de l'oxygène) vers les orbitales moléculaires les plus basses vacantes (principalement 40a'' pour 2 et 49a'' pour 3-5) présentant un très fort caractère  $\pi^*$  et principalement localisées sur le groupement nitro. On peut donc attribuer sans ambiguïté à ces transitions un caractère  $n \rightarrow \pi^*$  de symétrie A'', comme le confirment d'ailleurs les remarques suivantes. Ces transitions ne sont mises en évidence ni par le calcul ni par l'expérience dans le cas du composé 1 non substitué. L'apparition de deux bandes  $n \rightarrow \pi^*$  peut s'expliquer par le fait que, dans le groupe  $\text{NO}_2$ , la proximité des deux atomes d'oxygène permet l'interaction entre les orbitales n de ces atomes et ainsi la levée de la dégénérescence avec l'apparition de deux orbitales  $n_+$  et  $n_-$ .<sup>10</sup> L'étude de la symétrie des coefficients orbitalaires sur ces atomes nous permet alors d'attribuer l'orbitale  $n_+$ , combinaison symétrique des orbitales n, à l'orbitale moléculaire 34a' pour le composé 2, 42a' pour 3 et 5 et 43a', 44a' pour 4. Cette orbitale  $n_+$  est toujours légèrement supérieure à l'orbitale  $n_-$ , combinaison antisymétrique des orbitales n des oxygènes, qui correspond à

l'orbitale moléculaire 33a' pour 2 et 41a' pour 3-5. L'interaction de configuration permet alors, du fait que l'orbitale  $\pi^*$  est l'orbitale moléculaire 40a'' pour 2 et 49a'' pour 3-5, l'obtention de deux transitions de symétrie A'' ( $n_+ \rightarrow \pi^*$  et  $n_- \rightarrow \pi^*$ ) vers 3 et 3.5 eV pour ces 2H Chromènes.

Un calcul identique effectué sur le nitrobenzène conduit aux résultats suivants: l'orbitale  $n_+$  correspond à l'OM 20 A<sub>1</sub> et l'orbitale  $n_-$  à l'OM 18 B<sub>2</sub>; ce qui fait apparaître, après interaction de configuration (l'orbitale antiliante  $\pi^*$  étant l'OM 24 B<sub>1</sub>), deux transitions ( $n_+ \rightarrow \pi^*$  de symétrie B<sub>1</sub> à 2.98 eV et  $n_- \rightarrow \pi^*$  de symétrie A<sub>2</sub> à 3.28 eV). La première est polarisée suivant  $\vec{x}$  (perpendiculairement au plan moléculaire) du fait de sa symétrie B<sub>1</sub> et de l'appartenance du nitrobenzène au groupe de symétrie C<sub>2v</sub>. Par contre, les règles de symétrie interdisent toute polarisation de la seconde. La force oscillatrice calculée est très faible pour la première et nulle pour la seconde. Ces caractéristiques ont d'ailleurs déjà été observées par divers auteurs pour des transitions du même type.<sup>11-13</sup>

Les deux transitions  $n_+ \rightarrow \pi^*$  et  $n_- \rightarrow \pi^*$  étant de même symétrie A'' pour les 2H-Chromènes, on devrait s'attendre à obtenir une même polarisation d'après les règles de symétrie: polarisation perpendiculaire au plan moléculaire compte tenu de la symétrie A'' des transitions et de l'appartenance des molécules de 2H-Chromènes au groupe C<sub>v</sub>. En fait, on constate pour les chromènes 2 et 3 une différence entre les deux transitions et une très forte analogie avec les résultats du nitrobenzène. Cette dernière remarque peut être inter-

Tableau 6. Résultats théoriques concernant les états singulets du méthoxy-6 triméthyl-2,2,3 nitro-8 2H-chromème (5)

Energies singulets (eV)	Forces oscillatrices	Polarisations			Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition	Symétrie
		x	y	z			
3.02	0.0003	-0.64	0.52	-0.56	-0.68 (42→49) -0.41 (44→49) 0.30 (42→51)	$n_+ \rightarrow \pi^*$	A''
3.50	0.0001	0.50	-0.91	-0.80	-0.78 (41→49) -0.35 (40→49) 0.34 (41→51)	$n_- \rightarrow \pi^*$	A''
3.61	0.115	0.07	0.46	-0.89	0.92 (48→49) -0.21 (47→49) 0.21 (47→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.50	0.171	0.09	-0.35	0.93	0.92 (48→50) -0.33 (47→49)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.69	0.009	0.13	0.42	0.90	0.73 (48→51) 0.41 (47→50) -0.37 (47→49)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
4.78	0.407	0.04	-0.98	0.21	0.78 (47→49) 0.35 (48→50) 0.31 (47→50) 0.28 (48→51)	$\pi \rightarrow \pi^*(CT)$	A'
5.60	0.385	0.08	-0.15	-0.99	-0.64 (47→50) 0.51 (48→51) -0.41 (46→49) -0.21 (45→49)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	
5.86	0.001	0.45	0.33	0.32	0.55 (44→49) 0.38 (46→49) 0.36 (44→50) 0.27 (43→49)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	
5.93	0.440	-0.03	-0.37	-0.93	-0.63 (47→51) 0.63 (48→52) 0.31 (46→49)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\sigma \rightarrow \pi^*$	

prétée si l'on tient compte qu'aussi bien les orbitales  $n_+$  et  $n_-$  que l'orbitale  $\pi^*$  sont très fortement localisées sur le groupe nitro dans la molécule, créant ainsi une symétrie "locale" identique à celle du groupe nitro  $C_{2v}$  et entraînant donc les mêmes caractéristiques de polarisation.

Pour les composés 4 et 5 ces remarques ne sont pas valables puisque l'on obtient une polarisation non négligeable dans le plan moléculaire. Cette différence peut s'expliquer par la présence en ortho du groupement  $\text{NO}_2$  d'un atome d'oxygène, l'interaction avec l'orbitale  $\pi$  de ce dernier détruisant la symétrie locale  $C_{2v}$ .

Enfin, on peut constater que la position de ces transitions  $n \rightarrow \pi^*$  varie très peu d'un chromène nitré à un autre, ceci ayant déjà été observé pour des molécules de ce type.<sup>11,14,15</sup>

Cet ensemble de remarques confirme donc la nature  $n \rightarrow \pi^*$  de ces deux premières transitions.

*Transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .* Nous distinguons ici le cas du composé 1 de celui des autres composés, certaines bandes de nature  $\pi \rightarrow \pi^*$  présentant pour ces derniers un fort caractère de transfert de charge intramoléculaire.

Pour le chromène non substitué 1, la valeur des principaux coefficients d'interaction de configuration (cf. Tableau 2) met en évidence la forte participation, pour les quatre premiers états excités, de monoexcitations correspondant au transfert d'un électron des OM occupées 33a'' et 34a'', toutes deux de type II, vois les OM vacantes 35a'' et 36a'' de type  $\pi^*$ . Ces transitions présentent donc un caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$ , de symétrie A'.

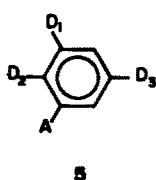
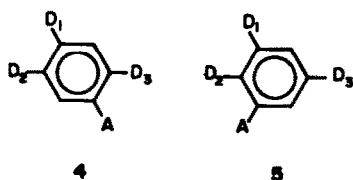
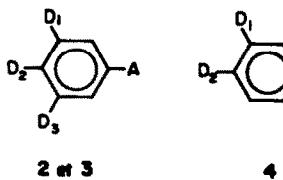
En ce qui concerne la transition la plus énergétique, la

séparation par le calcul des caractères  $\sigma$  et  $\pi$  des OM concernées est plus délicate et il est difficile de définir avec netteté la nature de cette transition.

Dans le cas des composés 2-5, nous pouvons attribuer aux transitions  $S_1-S_0$ ,  $S_2-S_0$ , etc. une nature  $\pi \rightarrow \pi^*$  avec pour certaines un très fort caractère de transfert de charge (CT). Ce phénomène a déjà été décrit par Suppan<sup>16</sup> pour des molécules de type D-Ar-A (D étant un substituant donneur, A un substituant accepteur et Ar une partie aromatique). Suppan précise qu'à l'état fondamental, l'OM la plus haute occupée d'un composé de type D-Ar-A est surtout localisée sur la partie D-Ar, une transition de transfert de charge (CT) impliquant, dans l'état excité, une forte localisation sur la partie A, alors qu'une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  simple est caractérisée par une localisation de l'OM correspondante sur la même partie (D-Ar) de la molécule à l'état excité comme à l'état fondamental.

Les chromènes 2-5 pouvant être considérés comme des molécules d'un des types indiqués ci-dessous, il n'est donc pas surprenant de caractériser, dans ce cas, de telles transitions.

Nous allons donc chercher à mettre en évidence l'influence des positions réciproques de D et A sur la nature des transitions aussi nous donnons dans ce qui suit une analyse comparative de ces différentes transitions à l'intérieur de la série étudiée. Pour ce faire, nous avons rassemblé, dans le Tableau 7 les valeurs des coefficients  $\pi$  des OA intervenant dans les OM principalement impliquées dans les différentes transitions, et dans le Tableau 8 les variations des densités électroniques sur chaque atome correspondant à ces transi-



sitions. Une traduction graphique des résultats est donnée sur la Fig. 1.

Il faut noter, en premier lieu, que les composés 2 et 3 sont caractérisés par des spectres d'absorption très voisins, c'est pourquoi, nous nous intéresserons uniquement aux résultats obtenus pour les composés 3-5. Notons simplement que l'effet bathochrome observé sur la bande CT de plus basse énergie ( $S_1-S_0$ ) en passant de 2 à 3 est bien retrouvé par le calcul [ $\Delta E_{\text{exp.}} = 0.10 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{cal.}} = 0.11 \text{ eV}$ ]. Ceci est conforme aux règles habituelles de caractérisation des transitions ( $\pi\pi^*$ ).<sup>17,19</sup>

*Transition  $S_1-S_0$ .* Pour les trois chromènes 3-5, la configuration  $48a'' \rightarrow 49a''$  participe principalement (60%, 77% et 85% respectivement) à cette transition (voir Tableaux 4, 5 et 6).

Pour 3, l'OM la plus haute occupée  $48a''$  est très fortement localisée sur la partie D-Ar et très peu sur la partie A (groupement  $\text{NO}_2$ ), alors que l'OM la plus basse vacante  $49a''$  est très fortement localisée sur ce même groupement. Il s'agit donc bien d'une transition à caractère de transfert de charge, ce transfert se faisant essentiellement par la double liaison, à un degré moindre par l'oxygène en para du groupement nitro ( $\text{O}_1$ ) et pratiquement pas par le groupement méthoxy-en 8. (cf. coefficients ( $\pi$ ) des atomes 1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 11, 12 et 13 du Tableau 7).

Pour le composé 4, la transition  $S_1-S_0$  qui est également essentiellement représentée par la configuration  $48a'' \rightarrow 49a''$ , présente à nouveau un caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$  (CT); toutefois, le transfert électronique se fait, cette fois, mieux par l'oxygène benzopyrannique en méta de  $\text{NO}_2$  et le groupement méthoxy en ortho (voir coefficients de  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{C}_{10}$  dans  $48a''$  et  $49a''$ ; Tableau 7).

Dans le cas du composé 5, la même configuration conduit pour  $S_1-S_0$  à un transfert de charge à partir des trois substituants placés en méta et ortho du groupe électro-attracteur avec prépondérance à partir de la liaison éthylénique (voir Tableau 7).

*Transition  $S_1-S_0$ .* Elle est représentée prioritairement par les configurations  $47a'' \rightarrow 49a''$  pour 3 et 4, et  $48a'' \rightarrow 50a''$  pour 5 et présente, à nouveau un net caractère de transfert de charge.

Pour le composé 3, ce transfert se fait principalement par le groupement méthoxy en position 8 et à un degré moindre par l'oxygène  $\text{O}_1$  en para (voir les coefficients des atomes  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{10}$  et  $\text{O}_1$  dans  $47a''$  et  $49a''$ —Tableau 7).

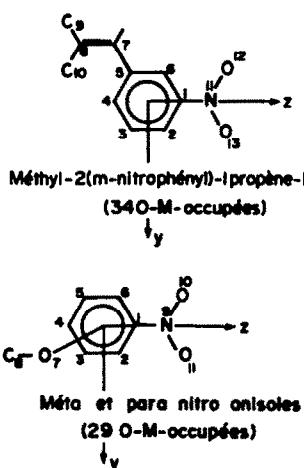
On note, pour le composé 4, un transfert à partir des substituants placés en méta et en ortho du groupement  $\text{NO}_2$  (oxygènes benzopyrannique et méthoxy) et à un degré moindre par la double liaison éthylénique.

Enfin, dans le cas du composé 5, le transfert de charge (plus faible) se fait essentiellement par l'oxygène  $\text{O}_1$  en ortho du  $\text{NO}_2$ .

*Autres transitions.* Pour celles-ci le caractère de transfert de charge des bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$  est nettement moins prononcé et son analyse, par conséquent, plus aléatoire. D'autre part, il est difficile de préciser la nature des transitions les plus énergétiques, la séparation  $\sigma$ ,  $\pi$  devenant pratiquement impossible.

Toute notre analyse sur le caractère de transfert de charge de certaines transitions repose sur les résultats de calculs effectués à l'aide d'une méthode d'OM délocalisées (CNDO/CI). Afin de vérifier que cette délocalisation n'influence pas de façon sensible l'ensemble de nos résultats, nous avons procédé à l'étude théorique de quelques molécules représentatives des différents systèmes D-Ar-A présents dans les composés considérés.

Nous avons rassemblé, à titre d'exemple, dans le Tableau 9, les résultats obtenus pour la transition  $\pi\pi^*$  de plus basse énergie (correspondant au plus fort caractère de transfert de charge) dans le cas des trois composés suivants qui constituent les fragments moléculaires du méthoxy-8 nitro-6 H-chromène 3.



Une étude identique peut être faite dans le cas des autres composés.

Ces résultats mettent en évidence les points suivants. Pour le méthyl-2 (m-nitro phényl)-1 propène-1, la transition ( $\pi\pi^*$ ) CT de plus basse énergie correspond à un transfert de charge très net de la double liaison ( $\Sigma\Delta q = -0.330$ ) vers le groupement  $\text{NO}_2$  ( $\Sigma\Delta q = +0.473$ ) alors que la partie aromatique de la molécule varie peu ( $\Sigma\Delta q = -0.067$ ). La valeur énergétique correspondante (3.83 eV) est en bon accord avec la valeur (3.86 eV) obtenue dans le cas du chromène 3 pour la première transition ( $\pi\pi^*$ ) CT caractérisée précisément par un transfert de charge prédominant par la double liaison éthylénique. Pour les méta et para nitro anisoles, les valeurs calculées des niveaux ( $\pi\pi^*$ ) CT de plus basse énergie sont encore en parfait accord avec celles déterminées dans le cas du composé 3 respectivement pour les transitions  $S_1-S_0$  (4.24 eV—transfert de charge à partir du groupement  $\text{OCH}_3$ , en méta du  $\text{NO}_2$  principalement) et  $S_1-S_0$  (4.66 eV—transfert moins marqué que les précédents à partir de l'oxygène pyrannique en para du  $\text{NO}_2$ ), les transferts observés ici étant encore de type (D-Ar)  $\rightarrow$  A.

Cette étude théorique des transitions de transfert de charge des molécules de nitro anisoles et de nitrostyrène nous aura donc permis de corroborer les résultats précédemment obtenus sur les transferts électroniques liés à l'excitation optique des 2H-chromènes.

En définitive, on peut noter que le caractère de transfert de charge est d'autant plus net que les transitions ( $\pi\pi^*$ ) sont moins énergétiques (le transfert le plus important correspondant à la transition  $S_1-S_0$ ); d'autre part, on remarque, quel que soit le 2H-chromène substitué

Tableau 7. Orbitalles moléculaires et coefficients ( $\alpha$ ) des orbitales atomiques ( $\times 10^3$  e.) pour les composés 3-5

OM	Composés	Atomes	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>4a</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	O <sub>12</sub>	O <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
45 <sub>a</sub> *	3	9	-20	16	16	26	8	-26	-40	-11	14	13	-2	3	706	-692	-6
	4	-25	43	-54	-77	-69	-33	32	70	-14	-11	-2	-14	-14	-707	-660	19
	5	19	19	-77	-144	-108	-68	29	127	130	14	-45	19	-17	625	-691	24
47 <sub>a</sub> *	3	224	-37	-33	-40	29	440	346	-260	-501	-386	336	-53	8	-104	-80	7
	4	-135	-41	259	304	-96	-577	-346	99	415	266	237	-20	-4	-19	-31	60
	5	-145	-38	242	300	-61	-531	-392	-11	418	260	264	-26	4	-109	-114	79
49 <sub>a</sub> *	3	190	-137	458	446	-364	-256	206	330	19	-317	-3	-11	-12	-48	-64	95
	4	-247	127	-380	-371	310	59	-263	-377	147	448	162	-28	-21	106	97	78
	5	226	-128	399	379	-354	-104	281	393	-50	-401	-162	27	-8	11	19	-82
49 <sub>b</sub> *	3	89	0	-51	12	81	259	-227	295	48	-325	-12	-7	-541	428	426	4
	4	14	26	-253	70	362	-165	-248	257	-314	-73	81	4	470	-386	-376	22
	5	-75	17	-106	25	157	-347	51	324	-251	243	-19	10	-509	405	412	10
50 <sub>a</sub> *	3	39	40	430	227	453	-393	-93	415	307	-189	90	9	144	-91	-97	31
	4	-16	-36	388	-235	-341	356	-70	-317	205	108	25	-9	451	-295	-292	-26
	5	-89	-38	426	-228	-437	206	242	-387	132	379	-66	-7	-231	156	153	-30

Tableau 8. Variation de la densité électronique sur les différents atomes ( $\times 10^3$  e.) pour les bandes (CT)

Transition	Composés	Atomes	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>4a</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	O <sub>12</sub>	O <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
S <sub>3</sub> → S <sub>0</sub>	3	-30	-14	-123	-141	-62	7	15	-6	-35	23	-29	-1	197	121	120	-7
	4	-63	-13	-35	-92	49	-3	-21	-54	34	-181	-33	-1	203	123	116	-4
	5	-42	-15	-127	-130	-84	100	-68	-45	59	-66	-30	-1	215	134	139	-6
S <sub>4</sub> → S <sub>0</sub>	3	-51	-11	-57	-88	0	-24	-53	93	-105	-52	-51	-2	197	117	116	-4
	4	-36	-10	-41	-103	42	-105	19	-24	17	-43	-32	-1	160	96	89	-5
	5	-39	-13	21	-93	61	8	-33	7	-1	-13	-29	-1	79	38	38	-6

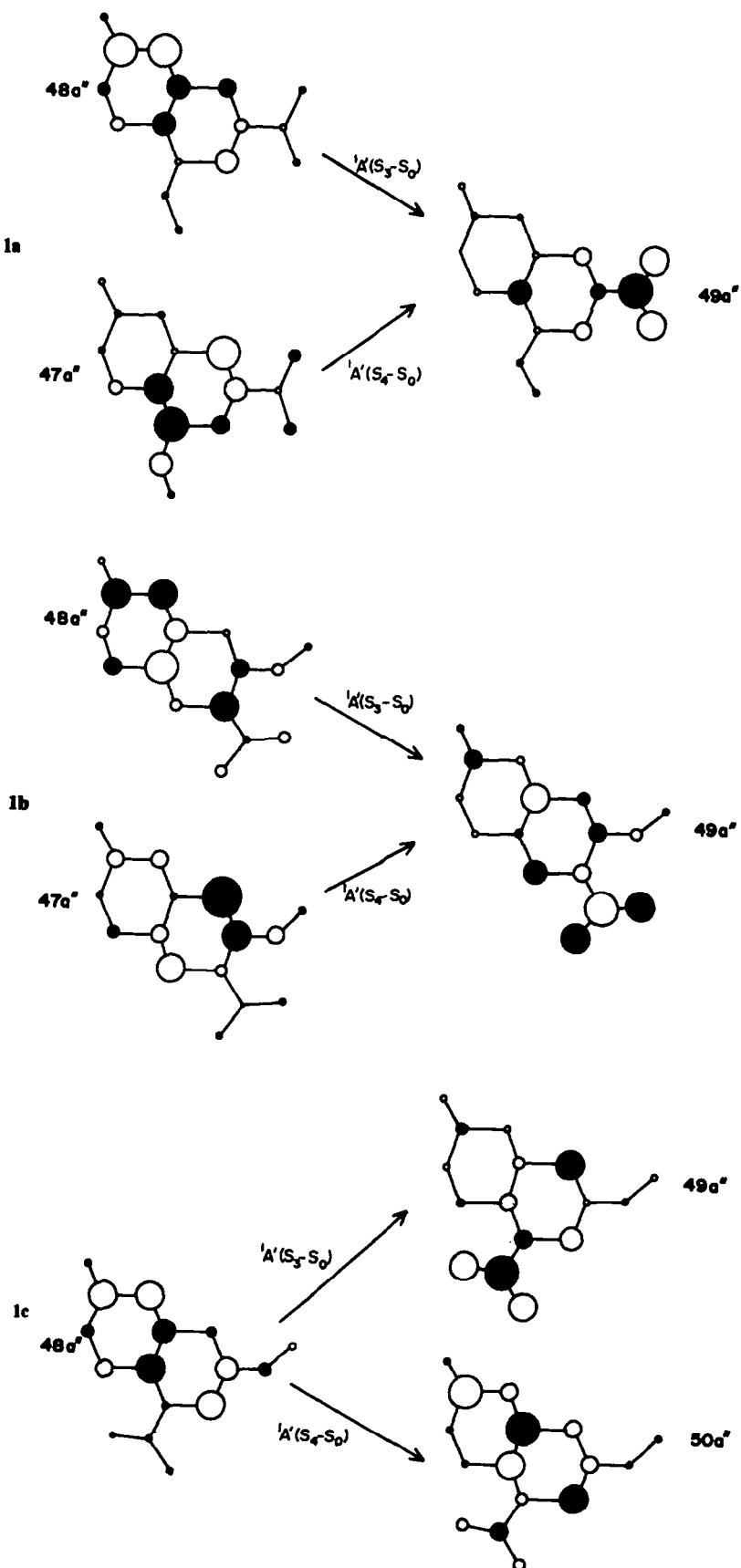


Fig. 1. Variation des coefficients ( $w$ ) des orbitales atomiques pour les première et deuxième transitions de transfert de charge dans les composés 3 (Fig. 1a), 4 (Fig. 1b), 5 (Fig. 1c).

Tableau 9. Résultats théoriques concernant les fragments moléculaires

Composés	Energie $^1(\pi\pi^*)$ (CT) minima (eV)	Polarisations			Principaux coefficients CI des OM	Variation de la densité électronique par groupement		
		x	y	z		$\Sigma \Delta q = \Sigma q_a - \Sigma q_f$	$\Sigma \Delta q$ (D)	$\Sigma \Delta q$ (Ar)
méthyl-2(m-nitrophényl)-1 propène-1	3.83	-0.03	0.99	0.15	0.82 (34→35) -0.42 (33→36) -0.27 (34→37)	-0.330	-0.067	+0.473
méta nitroanisole	4.22	0	-0.97	-0.23	0.87 (29→30) 0.30 (28→31) 0.24 (29→31) -0.97 (29→30)	-0.091	-0.343	+0.439
para nitroanisole	4.66	0	-0.09	-1.0	-0.11 (28→30)	-0.109	-0.483	+0.602

par un groupement nitro, ce transfert se fait principalement dans le cas du composé 3 par la double liaison éthylénique (méta) pour la transition à 3.86 eV et par le groupement méthoxy (méta) pour la transition à 4.24 eV; dans le cas du composé 4 par l'oxygène du cycle benzopyrannique (méta) et le groupement méthoxy (ortho) et plus faiblement par la double liaison, pour les bandes à 3.77 eV et 4.32 eV; dans le cas du composé 5 par la double liaison éthylénique (méta) et l'oxygène pyrannique en ortho pour la transition à 3.61 eV, et principalement par l'oxygène pyrannique (ortho) pour la transition à 4.50 eV. Ce transfert se fait donc essentiellement par les substituants donneurs situés en méta du  $\text{NO}_2$  et plus faiblement par le groupement situé en ortho.

Ces résultats, qui sont illustrés par les Figs. 1, sont en accord avec les données de la littérature concernant les effets électroniques des substituants donneurs (D) et attracteurs (A) dans l'état excité singulet. On sait, en effet que, contrairement à ce qui se passe à l'état

fondamental pour une molécule de type D-Ar-A (le substituant attracteur A appauvrissant en électrons les positions para et ortho, le substituant donneur les enrichissant), la transmission électronique dans l'état excité se fait surtout par les positions méta et ortho.<sup>20-23</sup> Zimmerman<sup>22</sup> en particulier, a confirmé expérimentalement ce phénomène en provoquant la solvolysé photochimique d'éthers trityliques du para et méta nitrobenzène; il a en effet, pu montrer que le dérivé para s'hydrolyse rapidement en l'absence de lumière, le dérivé méta étant stable. L'irradiation entraîne au contraire, une hydrolyse rapide du dérivé méta et une faible réactivité du dérivé para.

#### Etats excités triplets

Les résultats regroupés dans le Tableau 10 amènent plusieurs remarques:

Tout d'abord, en ce qui concerne l'état excité triplet de plus basse énergie ( $T_1$ ), les calculs permettent d'attribuer

Tableau 10. Résultats expérimentaux et théoriques concernant les états triplets de 2H-chromènes

Expérience (eV)	Energies triplets (eV)	Principaux coefficients CI des OM	Nature de la transition
<b>2H-CHROMENE (1)</b>			
2.42 2.29 2.17	2.24 3.02 3.59 3.66	0.82 (34→35) + 0.31 (34→37) + 0.29 (32→37) 0.62 (33→36) - 0.54 (34→37) + 0.35 (32→35) 0.74 (34→36) + 0.51 (33→35) - 0.20 (32→36) 0.58 (33→36) + 0.45 (34→37) - 0.45 (34→35)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
<b>TRIMETHYL-2,2,3 Nitro-6 méthoxy-8 2H-CHROMENE (3)</b>			
	1.87 2.28 2.87 3.10 3.11 3.33 3.46	0.90 (45→49) - 0.38 (45→51) - 0.17 (45→50) -0.73 (48→50) - 0.34 (48→49) - 0.26 (47→51) 0.48 (47→49) + 0.46 (48→52) - 0.30 (48→49) -0.59 (42→49) + 0.47 (43→49) - 0.26 (41→49) 0.58 (48→49) - 0.47 (47→49) - 0.30 (47→51) 0.65 (47→50) + 0.40 (47→49) - 0.33 (48→52) 0.73 (41→49) + 0.31 (40→49) - 0.30 (41→51)	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*(\text{CT})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
<b>TRIMETHYL-2,2,3 Nitro-7 méthoxy-8 2H-CHROMENE (4)</b>			
2.19 2.06 1.93	1.88 2.30 3.01 3.04 3.08 3.34	0.86 (45→49) + 0.53 (45→50) 0.65 (48→49) - 0.46 (48→50) + 0.25 (47→50) -0.58 (47→51) - 0.50 (48→51) + 0.37 (47→49) 0.47 (48→52) - 0.37 (48→49) - 0.36 (47→49) -0.53 (43→49) - 0.32 (43→50) - 0.32 (44→49) 0.56 (41→49) + 0.33 (42→49) + 0.33 (41→50)	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $\pi \rightarrow \pi^*(\text{CT})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
<b>TRIMETHYL-2,2,3 Nitro-8 méthoxy-6 2H-CHROMENE (5)</b>			
	1.84 2.29 2.71 3.02 3.07 3.38 3.50	0.82 (45→49) + 0.37 (45→51) + 0.27 (45→50) -0.79 (48→50) + 0.32 (48→49) + 0.21 (47→49) 0.75 (48→49) + 0.41 (48→51) - 0.38 (47→49) -0.66 (42→49) + 0.37 (44→49) + 0.29 (42→51) -0.63 (48→52) - 0.29 (46→50) + 0.24 (48→49) -0.63 (47→49) + 0.38 (47→50) - 0.34 (48→51) 0.77 (41→49) - 0.35 (40→49)	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*(\text{CT})$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$

sans ambiguïté à cet état un caractère  $(\pi\pi^*)$  pour les quatre composés étudiés.

Dans le cas du composé 1, il faut noter que les configurations qui définissent cet état  $T_1$ , sont différentes (ou n'ont pas la même importance statistique) de celles concernant l'état  $^1(\pi\pi^*)$ ; on peut donc en déduire qu'il en sera de même des distributions électroniques de ces états singulet et triplet de plus basse énergie.

Pour les composés 3-5, l'état  $T_1$  est cette fois essentiellement représenté par la configuration  $45a'' \rightarrow 49a''$ . Si le caractère  $\pi$  de l'OM  $49a''$  et sa localisation prépondérante sur le groupement nitro ont déjà été notés, les résultats du Tableau 7 ne laissent aucun doute quant au caractère  $\pi$  de l'orbitale  $45a''$  et sa localisation presque totale sur les oxygènes de ce même groupement. On peut donc attribuer un caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$  au premier état excité triplet des composés 2-5. L'état phosphorescent correspondrait donc à l'excitation d'un électron  $\pi$  du groupement  $\text{NO}_2$ .

Il faut noter, à ce sujet, que les différentes études expérimentales ne permettent pas d'attribuer avec certitude à cet état triplet un caractère  $(\pi\pi^*)$  ou  $(n\pi^*)$ ; si les premières recherches<sup>12,22</sup> semblaient en faveur d'un caractère  $n\pi^*$ , des travaux plus récents<sup>4,26,27</sup> semblent bien établir que le triplet de plus basse énergie est de type  $(\pi\pi^*)$  pour ces composés.

Ce caractère  $(\pi\pi^*)$  localisé sur le groupement nitro, trouve d'autre part une confirmation dans les observations suivantes. Cowley<sup>15</sup> a déjà mis en évidence une transition du même type grâce à des calculs PPP-SCF-MO sur des nitrostyrènes. Lorsque le noyau benzopyrannique n'est pas substitué par un groupement nitro (composé 1), on observe aucune émission de phosphorescence. Si l'on examine la structure vibrationnelle du spectre d'émission de phosphorescence, on peut considérer, que la séparation entre les deux premières bandes (les plus intenses), de l'ordre de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pour les chromènes<sup>4,28</sup> et les spiropyrannes<sup>3</sup> correspond à la fréquence de vibration symétrique du groupe nitro. Les valeurs énergétiques calculées pour  $T_1$  sont très voisines pour les chromènes 3-5 ce qui se justifie par la localisation des OM  $45a''$  et  $49a''$  sur le groupement  $\text{NO}_2$ ; il s'ensuit que cette transition doit être relativement indépendante de l'environnement. Un calcul du même type donne d'ailleurs cette transition à 1.81 eV pour le nitrobenzène.

La localisation de l'excitation électronique sur le groupement nitro implique un faible transfert de charge de la partie aromatique vers ce groupement. Ceci peut expliquer l'indépendance relative de cette transition  $^3(\pi\pi^*)$  vis-à-vis du solvant constatée expérimentalement sur des spiropyrannes nitrés,<sup>27</sup> des nitrostyrènes<sup>15</sup> et les 2H-chromènes 2 et 3;<sup>3,4</sup> dans ce dernier cas, le très faible effet bathochrome enregistré est caractéristique d'une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . La substitution du groupement  $\text{NO}_2$  par un halogène (Br) entraîne, par contre, l'apparition d'un effet de solvant relativement important sur cet état triplet.<sup>28</sup>

Les autres états triplets mis en évidence par le calcul sont de nature  $(\pi\pi^*)$  ou  $(n\pi^*)$ . Les différents états  $^3(\pi\pi^*)$  présentent, de même que les états  $^1(\pi\pi^*)$ , un caractère de transfert de charge plus ou moins marqué. Cependant, on peut noter que si pour les états singulets, le transfert de charge le plus important correspondait à l'état  $^1(\pi\pi^*)$  de plus basse énergie ( $S_3$ ), pour les états triplets, cette remarque n'est plus justifiée (voir Tableau 10). La configuration prépondérante dans le cas des états triplets

CT est toujours cependant  $48a'' \rightarrow 49a''$  ce qui suppose une distribution électronique de l'état correspondant relativement voisine de celle de l'état singulet  $S_3$ .

#### Etude des caractéristiques d'émission

Les résultats théoriques précédents obtenus sur les états excités singulets et triplets des différents chromènes étudiés, permettent une interprétation des caractéristiques d'émission de ces composés et par extension de celles des spiropyrannes correspondants. Nous nous intéresserons ici aux cas des substrats 3-5 qui nous semblent les plus caractéristiques.

Nous avons représenté sur les Figs. 2 les diagrammes énergétiques des états singulets et triplets issus du calcul.

Le composé non substitué (Fig. 2a) est fluorescent mais ne s'avère pas phosphorescent comme nous l'avions déjà indiqué plus haut. D'autre part, nous pouvons remarquer que la valeur énergétique du niveau  $T_1$  de ce composé est approximativement la même que celle des niveaux  $T_2$  des composés substitués 3-5, ceci étant la conséquence de la quasi similitude des distributions électroniques des OM rentrant dans les configurations prépondérantes relatives à ces états. Cette observation confirme à nouveau que les niveaux  $T_1$  des composés 3-5 sont bien liés à la substitution par le groupement nitro.

Les composés (2H-chromènes et les spiropyrannes<sup>3</sup>) présentant la substitution  $\text{NO}_2$ -6  $\text{OCH}_3$ -8 ne sont pas fluorescents ni à température ambiante, ni à 77°K; par contre, ils se sont avérés phosphorescents à cette dernière température. La comparaison entre ces deux types de composés peut d'ailleurs être élargie à d'autres domaines (mêmes effets de la concentration sur le spectre d'excitation de phosphorescence, effets de solvants comparables sur la durée de vie, etc). On peut donc admettre que les positions des différents niveaux impliqués dans le processus d'émission sont les mêmes dans les deux cas, et il est alors possible d'interpréter les propriétés optiques de ces composés à l'aide des seuls résultats théoriques de la Fig. 2(b).

On peut admettre, en effet, qu'il y a dans un premier temps peuplement des niveaux  $^1(\pi\pi^*) S_3$  et  $^1(n\pi^*) S_1$  et  $S_2$ , le premier absorbant la plus grande partie de l'énergie d'excitation compte tenu de la force oscillatrice nettement plus importante de la transition correspondante (voir Tableau 4). De plus, les calculs ont montré que l'état singulet  $^1(\pi\pi^*) S_3$  présentait un fort caractère de transfert de charge laissant ainsi prévoir une grande sensibilité à l'effet de solvatation; on met en évidence effectivement expérimentalement<sup>3</sup> un effet bathochrome quant la polarité du solvant augmente, ce déplacement étant encore accentué par un abaissement de la température; la valeur observée pour cet état  $S_3$  est de 3.40 eV dans l'EPA à 77°K, c'est-à-dire dans les conditions d'obtention de spectres de phosphorescence.

La différence avec la valeur calculée (3.86 eV) est du même ordre de grandeur que l'écart habituellement enregistré ( $< 0.6 \text{ eV}$ ) pour les déplacements par effet de solvant entre  $S_0$  et  $S_1$  (CT);<sup>14</sup> par contre, en accord avec Cowley,<sup>14,15</sup> on peut admettre que la position des états  $n\pi^*$  est pratiquement indépendante du solvant ( $\Delta E < 0.1 \text{ eV}$ ), le déplacement quand il existe étant hypsochrome. Les effets de solvatation et de température ramènent donc l'état  $S_3$ ,  $^1(\pi\pi^*)$  pratiquement au niveau de l'état  $S_2$ ,  $^1(n\pi^*)$  (voir Fig. 2b). La désactivation de  $S_3$  peut alors se faire soit par conversion interne jusqu'à  $S_1$ ,  $^1(n\pi^*)$ , ce qui justifie l'absence de fluorescence, soit par croisement intersystème en accord avec les règles d'el

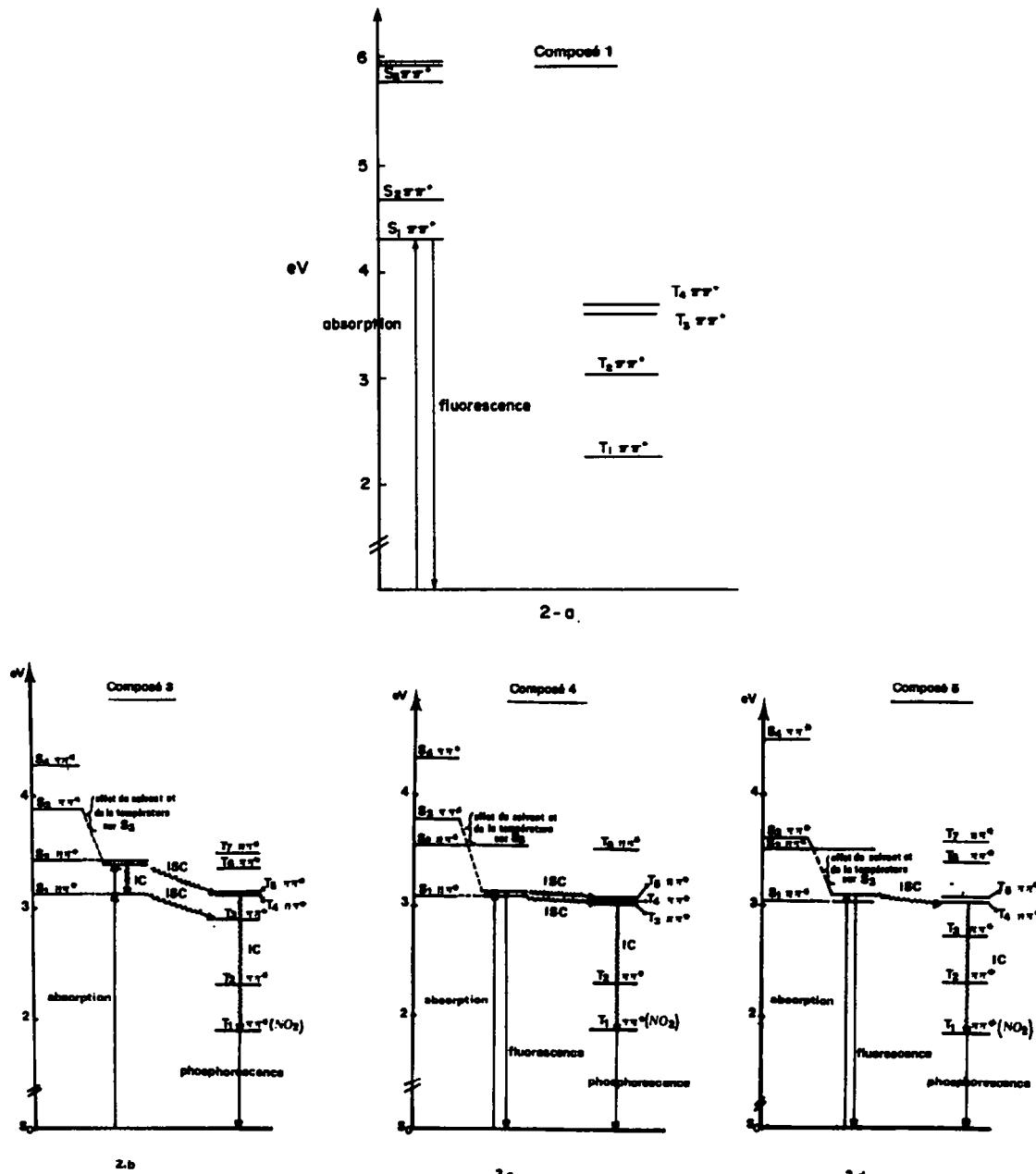


Fig. 2. Positions relatives des niveaux singulets et triplets de type  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  dans les composés 1 (Fig. 2a), 3 (Fig. 2b), 4 (Fig. 2c), 5 (Fig. 2d). Interprétation des caractéristiques d'émission.

Sayed<sup>29</sup> avec par conséquent émission de phosphorescence à partir du dernier état  $^3(\pi\pi^*)$  après conversion interne entre les différents états triplets (voir Fig. 2b).

Les caractéristiques d'émission du chromène 4 ( $\text{NO}_2$ -7  $\text{OCH}_3$ -6) et des spiropyrannes présentant la même substitution que le chromène 5( $\text{NO}_2$ -8  $\text{OCH}_3$ -6) sont très différentes de celles des composés précédents. Il apparaît à basse température une émission de fluorescence alors que la phosphorescence, quoique fortement diminuée, n'est toutefois pas éteinte.

Les seules valeurs énergétiques calculées (voir Figs. 2c et 2d) ne permettent pas, comme précédemment, l'interprétation des caractéristiques d'émission. Cependant, le fort effet bathochromie enregistré pour la transition  $S_3 - S_0$

quand on passe du composé 3 au composé 4 (ou 5) et les effets de solvant et de température ramènent, cette fois, l'état singulet  $S_1(\pi\pi^*)$  au voisinage du niveau singulet ( $n\pi^*$ ) de plus basse énergie. Ces deux états sont alors si voisins qu'une interaction vibronique spin-orbite du second ordre est éventuellement suffisante pour permettre l'apparition de fluorescence. Cette hypothèse a déjà été avancée par Lim<sup>30,31</sup> pour expliquer la fluorescence de la quinoléine dans les solvants protiques, montrant ainsi que ce phénomène n'impliquait pas forcément un niveau singulet de plus basse énergie de type  $\pi\pi^*$ . La diminution de l'intensité de phosphorescence observée pour les composés de type 4 et 5 peut être alors la conséquence de l'équilibre existant entre la désactivation

de l'état singulet  ${}^1(\pi\pi^*)$  soit par fluorescence, soit par croisement intersystème suivant les règles d'El Sayed.

#### CONCLUSION

L'étude précédente nous a permis, en tenant compte, d'une part des positions relatives des niveaux  ${}^1(n\pi^*)$ ,  ${}^1(\pi\pi^*)$ ,  ${}^3(n\pi^*)$ , et  ${}^3(\pi\pi^*)$  déterminés théoriquement, d'autre part des effets de la solvatation et de la température sur l'état  ${}^1(\pi\pi^*)$  de plus basse énergie, d'interpréter de façon satisfaisante les propriétés optiques de composés représentatifs de la partie benzopyrannique de spiropyrannes présentant de bonnes qualités photochromiques.

Dans la mesure où la transition responsable de l'ouverture de la molécule de spiropyranne est localisée sur sa partie chroménique, cette analyse nous apporte, dans un premier temps, des éléments permettant une meilleure compréhension du processus photochromique.

D'une part, ce travail nous a permis de placer les différents niveaux excités singulets et triplets les uns par rapport aux autres. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence de plusieurs triplets d'énergie inférieure au niveau singulet de plus basse énergie. Ce croisement intersystème rend ainsi possible l'ouverture de la molécule de chromène dans l'un ou l'autre de ces états triplets.

D'autre part, nous avons mis en évidence pour différents états excités des transferts électroniques fortement localisés sur certaines parties de la molécule. En particulier, l'accord énergétique entre la bande de transfert de charge de plus basse énergie du 2H-chromène 3 et la bande (CT) correspondante du méthyl-2 (m-nitrophényl)-1 propène-1 met en évidence le rôle important joué par le substituant méta (liaison éthylénique C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) vis-à-vis du groupe attracteur (NO<sub>2</sub>) dans le premier état excité singulet ( $\pi\pi^*$ ) de ces 2H-chromènes. Il est certain que dans ces états excités, les perturbations électroniques subies par la liaison C-O, via la double liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> peuvent engendrer une importante modification géométrique de cette partie de la molécule. En effet, l'examen des résultats montre un transfert de l'ordre de 0.060 électron des atomes formant la liaison O<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> vers le reste de la molécule (par exemple pour la transition S<sub>0</sub>  $\rightarrow$  S<sub>1</sub>) plus particulièrement à partir de l'atome d'oxygène. Ceci doit entraîner en retour une réorganisation des électrons de la liaison  $\sigma$  avec un déplacement électronique plus important vers l'atome d'oxygène accroissant ainsi la fragilité de la liaison O<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, celle-ci pouvant alors se rompre plus facilement que dans l'état fondamental.

Bien que cette interprétation constitue une première et plausible approche du phénomène, il semble, cependant, difficile d'expliquer sans équivoque, à partir de ces seuls résultats, le mécanisme d'ouverture de la molécule de chromène. Une analyse plus systématique de la dis-

tribution électronique et de l'analyse de population ( $\sigma + \pi$ ) des états excités de ces composés devrait nous permettre de relier ces différentes caractéristiques au rendement quantique de la réaction photochimique. Cette étude est actuellement en cours.

*Remerciements*—Les auteurs tiennent à remercier Messieurs R. Lissillour et F. Corre pour les discussions fructueuses qu'ils ont eues avec eux dans le cadre de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. N. W. Tyer Jr. et R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1289, 1295 (1970).
2. B. Tinland, R. Guglielmetti et O. Chalvet, *Tetrahedron* **29**, 665 (1973).
3. P. Appriou, Thèse d'Etat, Université de Bretagne Occidentale Brest (1977).
4. P. Appriou, A. Botrel, A. le Beuze et R. Guglielmetti, *J. Photochem.* **8**, 73 (1978).
5. E. Davin-Pretelli, M. Guilliano, G. Mille, J. Chouteau, C. Gélabert et R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **60**, 215 (1977).
6. P. Appriou, C. Trebaul, J. Brelivet, F. Garnier et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2039 (1976).
7. J. del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
8. K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* **12**, 335 (1957).
9. E. Miler-Srenger, *Acta Crystallogr.* à paraître (1979).
10. H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York (1966).
11. T. K. Ha, *Mol. Phys.* **27**, 753 (1974).
12. A. J. Duheim, L. Goodman et M. Koyanagi, *Excited States*, (Ed. E. C. Lim), p. 295. Academic Press, New York (1974).
13. J. Catalán et A. Macias, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 1013 (1976).
14. D. J. Cowley, *J. C. S. Perkin II* 287 (1975).
15. D. J. Cowley, *J. C. S. Perkin II* 1576 (1975).
16. P. Suppan, *J. Mol. Spectrosc.* **30**, 17 (1969).
17. M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
18. S. McConnell, *J. Chem. Phys.* **20**, 700 (1952).
19. P. Douzou et C. Wippler, *J. Chim. Phys.* **60**, 1409 (1963).
20. J. I. Fernandez Alonso, *Sci. Paris. C.R. Acad. Série C* **233** (1951).
21. H. E. Zimmerman, *Advances in Photochemistry*, Vol. 1, p. 104. Interscience, New York (1963).
22. H. E. Zimmerman et V. R. Sande, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 915 (1963).
23. H. E. Zimmerman et S. Somasekhara, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 922 (1963).
24. C. Balny, R. Santus et P. Douzou, *C.R. Acad. Sci. Paris Série C* **262**, 1311 (1971).
25. C. Balny, M. Moase, C. Audic et A. Hinnen, *J. Chim. Phys.* **68**, 1078 (1971).
26. P. Appriou, J. Brelivet, C. Trebaul et R. Guglielmetti, *J. Photochem.* **6**, 47 (1976/77).
27. I. L. Belaït et T. D. Platonova, *Opt. Spektrosk.* **35**, 218 (1973).
28. D. A. Reeves et F. Wilkinson, *J.C.S. Faraday II* **69**, 1381 (1973).
29. M. A. El Sayed, *Accounts Chem. Res.* **1**, 8 (1968).
30. E. C. Lim et J. M. H. Yu, *J. Chem. Phys.* **45**, 4742 (1966).
31. E. C. Lim et J. M. H. Yu, *J. Chem. Phys.* **47**, 2203 (1967).