279. Etude des cinétiques de décoloration thermique de spiropyrannes benzodithioliques-1,3 photochromes. Comparaison avec leurs analogues benzothiazoliniques

par **Pierre Appriou**[1], **Jean Guillerez**[2], **Francis Garnier**[2] et **Robert Guglielmetti**[1]

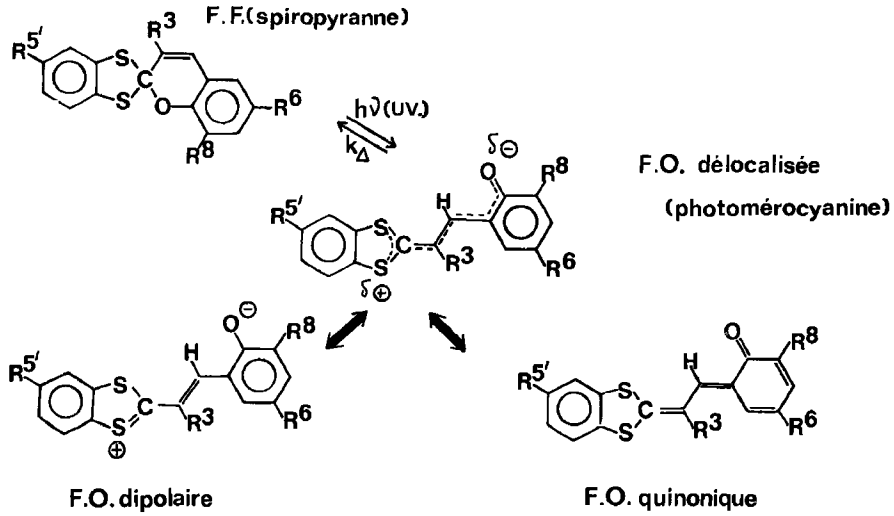
Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu 29283 Brest Cedex[1])

Laboratoire de Chimie Organique Physique associé au CNRS. LA 34 Université de Paris VII, 1, rue Guy de La Brosse 75005 Paris[2])

(20. V. 75)

Résumé. Nous avons étudié la transformation réversible de spiropyrannes benzodithioliques photochromes en mérocyanines: les spectres d'absorption de celles-ci et leurs cinétiques de décoloration thermique sont suivis en utilisant un spectrophotomètre à enregistrement rapide couplé à un appareil de photolyse-éclair. Les nombreuses inversions constatées par rapport aux résultats cinétiques obtenus en série benzothiazolinique pour des composés identiquement substitués, associées à des considérations sur les spectres visibles des photomérocyanines et à des effets de polarité de solvant, nous amènent à envisager pour les mérocyanines benzodithioliques une structure de type quinonique alors qu'en série benzothiazolinique une structure de type dipolaire a été mise en évidence.

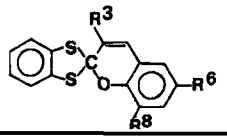
Introduction. – Nous avons décrit récemment [1] la synthèse de spiropyrannes benzodithioliques. Ces composés, sous l'action d'un rayonnement UV., subissent une rupture au niveau de la liaison carbone spirannique–oxygène pour conduire à des photomérocyanines. Cette réaction est réversible soit sous l'effet de radiations visibles, soit par effet thermique, ce dernier étant plus efficace. Cet équilibre peut être représenté de la façon suivante:



F.F. = forme fermée; F.O. = forme ouverte.

Nous nous sommes proposé dans cet article d'étudier la stabilité de la photomérocyanine formée en fonction des substituants R^3, R^6, R^8 et $R^{5'}$ et pour ce faire nous avons évalué la constante de vitesse de décoloration thermique (k_Δ) des photomérocyanines formées par ouverture photolytique des spiropyrannes benzodithioliques-1,3 synthétisés. De nombreuses différences apparaissent par rapport aux séries azotées (benzothiazolinique [2–4], benzoxazolinique [5], benzosélénazolinique [5], indolinique [6]). Nous nous sommes efforcés d'interprêter les résultats cinétiques observés par comparaison avec la série benzothiazolinique, de façon à jauger le rôle de l'atome de soufre comparativement à celui de l'atome d'azote en ce qui concerne la transmission des effets électroniques des substituants placés sur le squelette de la photomérocyanine.

Tableau 1. *Constantes cinétiques de décoloration thermique et spectres d'absorption de spiropyrannes benzodithioliques*

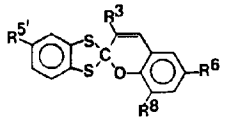


R^3	R^6	R^8	k_Δ en s^{-1} à 25°C (toluène)	$\tau^1/_2$ en s $\tau = 0{,}69/k_\Delta$	λ_{max} en nm (toluène)[a])	
					F.F.	F.O.
CH_3	NO_2	OCH_3	194	$0{,}35\ 10^{-2}$	341	640
CH_3	OCH_3	NO_2	39,6	$1{,}74\ 10^{-2}$	366	635
C_2H_5	NO_2	OCH_3	312	$2{,}21\ 10^{-2}$	342	640
C_2H_5	OCH_3	NO_2	55,4	$1{,}24\ 10^{-2}$	359	630
$CH(CH_3)_2$	NO_2	OCH_3	trop rapide		345	
$CH(CH_3)_2$	OCH_3	NO_2	418	$1{,}65\ 10^{-3}$	(310), 367	620
CH_2—C_6H_5	NO_2	OCH_3	420	$1{,}65\ 10^{-3}$	(300), 341	615
CH_2—C_6H_5	OCH_3	NO_2	16,2	$4{,}26\ 10^{-2}$	365	620
$(CH_2)_2$—C_6H_5	NO_2	OCH_3	250	$2{,}76\ 10^{-3}$	(300), 343	630
$(CH_2)_2$—C_6H_5	OCH_3	NO_2	49	$1{,}41\ 10^{-2}$	375	635
C_6H_5	NO_2	H	203	$3{,}40\ 10^{-3}$	(310–330)	650
C_6H_5	H	NO_2	47,9	$1{,}44\ 10^{-2}$	(302) (350)	642
C_6H_5	NO_2	OCH_3	19,5	$3{,}53\ 10^{-2}$	295	645
C_6H_5	OCH_3	NO_2	0,66	1,04	367	610
C_6H_5	COC_6H_5	H	3,01	0,23	(322–325)	620
C_6H_5	Cl	NO_2	203	$3{,}40\ 10^{-3}$	(350)	648
C_6H_5	Br	NO_2	471	$1{,}47\ 10^{-3}$	(350)	620
C_6H_5	NO_2	NO_2	495	$1{,}39\ 10^{-3}$	(330–350)	620
p-CH_3—C_6H_4	NO_2	OCH_3	18,7	$3{,}70\ 10^{-2}$	303	645
p-CH_3—C_6H_4	OCH_3	NO_2	0,80	0,96	365	642
p-CH_3O—C_6H_4	NO_2	OCH_3	18,7	$3{,}70\ 10^{-2}$	316	640
p-CH_3O—C_6H_4	OCH_3	NO_2	0,90	0,76	360	630
p-Cl—C_6H_4	NO_2	OCH_3	22,9	$3{,}00\ 10^{-2}$	298	640
p-Cl—C_6H_4	OCH_3	NO_2	0,70	0,98	362	635
p-NO_2—C_6H_4	NO_2	OCH_3	23	$3{,}00\ 10^{-2}$	323	620
p-NO_2—C_6H_4	OCH_3	NO_2	0,59	1,17	(340), 374	620
α-naphtyle	NO_2	OCH_3	18,7	$3{,}69\ 10^{-2}$	295	640
α-naphtyle	OCH_3	NO_2	0,46	1,50	355	635
α-naphtyle	H	NO_2	62,9	$1{,}09\ 10^{-2}$	337	642

[a]) Les valeurs de λ entre parenthèses se réfèrent à un épaulement et non à un maximum.

Résultats. – Les principaux résultats cinétiques obtenus en série benzodithiolique-1,3 sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 2. *Constantes cinétiques de décoloration thermique et spectres d'absorption de spiropyrannes benzodithioliques*



R'5	R3	R6	R8	k_Δ en s^{-1} à 25°C (toluène)	$\tau^1/_2$ en s $\tau = 0{,}69/k_\Delta$	λ_{max} en nm (toluène) [a]	
						F.F.	F.O.
OCH_3	C_6H_5	NO_2	OCH_3	71,8	$9{,}61\ 10^{-3}$	298, (350)	640
OCH_3	C_6H_5	OCH_3	NO_2	3,5	0,19	366	620
OC_2H_5	C_6H_5	NO_2	OCH_3	93	$7{,}42\ 10^{-3}$	290–300 (328–340)	640
OC_2H_5	C_6H_5	OCH_3	NO_2	2,55	0,27	370	620
CH_3	CH_3	NO_2	OCH_3	415	$1{,}66\ 10^{-3}$	343	630
CH_3	CH_3	OCH_3	NO_2	46	$1{,}50\ 10^{-2}$	(305), 365	620
CH_3	C_6H_5	NO_2	OCH_3	60	$1{,}17\ 10^{-2}$	(345)	630
CH_3	C_6H_5	OCH_3	NO_2	1,15	0,60	(310), 368	620
Cl	C_6H_5	NO_2	OCH_3	9,5	$7{,}26\ 10^{-2}$	(300) (350)	620
Cl	C_6H_5	OCH_3	NO_2	0,22	3,13	369	620

[a] Les valeurs de λ entre parenthèses se réfèrent à un épaulement et non à un maximum.

Discussion. – *Comparaison avec la série benzothiazolinique.* Quelques constatations évidentes peuvent être tirées des tableaux 1 et 2. On observe tout d'abord un effet relativement important de la structure des spiropyrannes benzodithioliques sur la vitesse de refermeture (rapport de 1 à $2 \cdot 10^3$ entre les k_Δ de la photomérocyanine la plus et la moins stable). En série benzothiazolinique, l'étendue des variations des constantes cinétiques s'échelonne entre 1 et 10^7, mais la gamme des substituants est plus importante. D'autre part, en série benzodithiolique, les substituants nitro et méthoxy, respectivement en position 8 et 6, correspondent à une meilleure stabilisation de la forme ouverte colorée du spiropyranne quelle que soit par ailleurs la substitution. Dans la série benzothiazolinique, et plus généralement dans toutes les séries azaaromatiques étudiées, l'effet observé est inverse, c'est la substitution nitro-6-méthoxy-8 qui correspond à la meilleure stabilité de la photomérocyanine [5].

Les substituants en position 3 agissent principalement par deux effets: polaire et stérique. Un précédent travail [2] nous a permis de montrer qu'en série benzothiazolinique, la gêne stérique entre les substituants R^3 et $R^{3'}$ (sur l'atome d'azote hétérocyclique) contribue fortement à la déstabilisation de la photomérocyanine. Ainsi, comme le montre la Fig. 1, aucune relation directe n'existe entre log k_{SN} et σ^* de *Taft*[1]).

[1] Dans les comparaisons, on symbolisera la série benzothiazolinique par SN et la série benzodithiolique par SS.

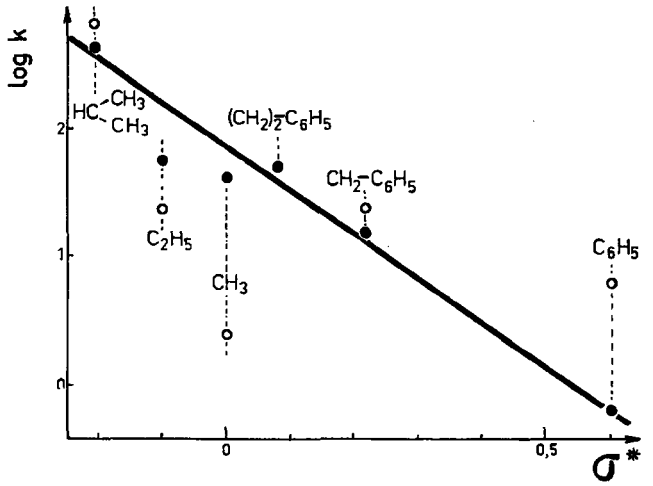
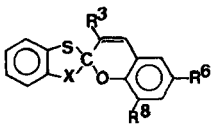


Fig. 1. log k = f (σ^*). (●) Série benzodithiolique (OCH_3—6—NO_2—8). (○) Série benzothiazolinique (NO_2—6—OCH_3—8)

Par contre, en série benzodithiolique, les interactions de non liaison sont minimisées par l'absence de substituants $R^{3'}$. Dans ce cas (Fig. 1) et pour une substitution du type NO_2–8–OCH_3–6, la constante de vitesse log k_{SS} est une fonction linéaire satisfaisante de la seule constante d'effet polaire σ^*.

$$\log k_{SS} = -3{,}0\ \sigma^* + 0{,}53 \text{ (coefficient de corrélation } r = 0{,}970)$$

Tableau 3. *Résultats cinétiques comparés entre composés homologues des séries benzothiazolinique et benzodithiolique*



R^3	σ^* [8] / E_S	R^6	R^8	X = N—CH_3 k_Δ à 25°C (s^{-1}) dans le toluène	X = S k_Δ à 25°C (s^{-1}) dans le toluène	$k_{SN}/k_{SS} = \alpha$[1]
CH_3	0,00	NO_2	OCH_3	2,5	194	0,013
	0,00	OCH_3	NO_2	3035	39,6	76,6
C_2H_5	−0,10	NO_2	OCH_3	23	312	0,011
	−0,07	OCH_3	NO_2	7000	55,4	126
$CH(CH_3)_2$	−0,19	NO_2	OCH_3	690	Très rapide	–
	−0,47	OCH_3	NO_2	–	418	–
$(CH_2)_2$—C_6H_5	+0,08	NO_2	OCH_3	–	250	–
	−0,38	OCH_3	NO_2	–	49	–
CH_2—C_6H_5	+0,215	NO_2	OCH_3	24	420	0,057
	−0,38	OCH_3	NO_2	–	16,2	–
C_6H_5	+0,60	NO_2	OCH_3	6,3	19,5	0,32
	−0,90	OCH_3	NO_2	très rapide	0,66	⩾1000

Cependant, pour une substitution NO_2–6–OCH_3–8, la relation log k = f (σ^*) est très peu satisfaisante (r = 0,830) et fait apparaître une sensibilité beaucoup plus faible à l'effet polaire ($\varrho^* \simeq -1{,}6$).

Afin de mieux préciser la contribution de ces effets électroniques en série benzodithiolique, à travers différents substituants placés en position 3, nous avons choisi une série de substituants aryle *para*-substitués, pour lesquels on peut considérer que l'encombrement stérique varie peu et que seul l'effet électronique modifie la réactivité dans cette série. On observe alors deux phénomènes (*cf.* tableau 1):

1. Tout d'abord une variation de k_Δ en fonction des substituants en *para*, encore plus faible qu'en série benzothiazolinique où nous l'avons vu, la faible conjugaison s'expliquait par la torsion du noyau aryle *para*-substitué par rapport au plan des atomes de carbone 2, 3 et 4, par suite de la contrainte stérique apportée par la groupement méthyle fixé sur l'azote hétérocyclique [2]. En série benzodithiolique, nous savons qu'un noyau phényle en position 3 stabilise fortement la mérocyanine, aussi pouvait-on penser que l'effet des substituants en *para* serait plus important, et que par résonance on observerait une action de ces groupements sur la stabilité de la mérocyanine et donc sur les constantes de vitesse.

2. D'autre part, l'examen du tableau 1 montre une différence importante entre les substituants NO_2–6–OCH_3–8 et NO_2–8–OCH_3–6.

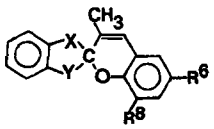
a) *Substitution NO_2–6–OCH_3–8.* La substitution en *para* du noyau phényle par différents substituants conduit à un effet de même signe, mais d'amplitude beaucoup plus faible que celui observé en série benzothiazolinique [2]: des groupements donneurs par conjugaison stabilisent la mérocyanine alors que des groupements attracteurs produisent l'effet inverse, bien que la sensibilité à l'action des substituants soit ici très faible:

$$\varrho_{SN} = +1{,}21\,;\ \varrho_{SS} = +0{,}1$$

b) *Substitution NO_2–8–OCH_3–6.* Dans cette série, l'effet des substituants en *para* du phényle est quasi nul sinon inverse de celui produit par ces mêmes groupements dans la substitution NO_2–6–OCH_3–8; ce résultat montre que la charge développée au niveau de l'atome de carbone 3 est extrêmement faible. Il aurait été intéressant d'examiner si le même effet était observé en série benzothiazolinique, mais aucune cinétique de décoloration thermique n'a pu être mesurée dans nos conditions expérimentales dans le cas de spiropyrannes benzothiazoliniques substitués par un groupement aryle en position 3 et portant des groupements NO_2 en 8 et OCH_3 en 6. (Elles sont, à température ordinaire, beaucoup trop rapides: $\alpha = k_{SN}/k_{SS} > 10^4$).

Un autre phénomène intéressant apparaît dans le tableau 1 si l'on considère l'absorption UV./VIS. Pour les formes fermées des spiropyrannes, on observe un déplacement bathochrome important (20 à 60 nm) lorsque l'on passe d'une substitution NO_2–6–OCH_3–8 à l'isomère NO_2–8–OCH_3–6. Par contre, si pour les formes ouvertes des spiropyrannes benzothiazoliniques et benzoxazoliniques, on observe un même effet bathochrome encore plus important que pour la forme fermée, en série benzodithiolique on a inversement un déplacement hypsochrome lorsqu'on passe d'une mérocyanine NO_2–6–OCH_3–8 à son isomère NO_2–8–OCH_3–6 (Tableau 5).

Tableau 4. λ_{max} *F.F. et F.O. pour les spiropyrannes de type*: (dans le toluène)



substituants hétéroatomes	$R^6 = NO_2$ $R^8 = OCH_3$	$R^6 = OCH_3$ $R^8 = NO_2$	$\Delta\lambda = \lambda(NO_2\text{–}8\text{–}OCH_3\text{–}6) - \lambda(NO_2\text{–}6\text{–}OCH_3\text{–}8)$
X = S, Y = NCH_3	F.F. 333 F.O. 610	360 645	+ 27 + 35
X = O, Y = NCH_3	F.F. 360 F.O. 610	360 670	+ 14 + 60
X = S, Y = S	F.F. 341 F.O. 640	366 635	+ 25 − 5

Tous ces résultats nous amènent à considérer qu'en série benzodithiolique, la répartition électronique est différente selon que l'on a affaire à une substitution NO_2–6–OCH_3–8 ou NO_2–8–OCH_3–6.

En fonction des formes limites possibles pour cette photomérocyanine, nous proposons que:

1. *Pour une substitution NO_2–6–OCH_3–8*, l'état de résonance entre la forme dipolaire et la forme quinonique pour la mérocyanine est plutôt déplacé du côté de la forme dipolaire. En série benzothiazolinique, la structure dipolaire a été mise en évidence par *Samat* [9] en ^{1}H-RMN. par transformée de *Fourier* sur des photomérocyanines particulièrement stables.

2. *Par contre, dans le cas d'une substitution NO_2–8–OCH_3–6*, l'état mésomère est alors déplacé vers la forme quinonique ou polyénique. Les résultats d'absorption UV-visible indiqués dans le Tableau 4 en accord avec les résultats de calculs quantiques effectués par des auteurs russes [10] [11] quant à la position des bandes d'absorption maximum des formes ouvertes de molécules spiropyranniques, semblent correspondre à une structure quinonique pour les composés benzodithioliques.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié les cinétiques de décoloration thermique et les spectres d'absorption de deux spiropyrannes benzodithioliques, dans des solvants de constante diélectrique différente et donc de polarité différente. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

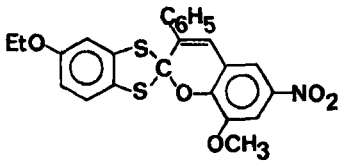
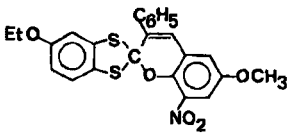
Les solvants sont donnés dans un ordre de polarité croissante[2]):

cyclohexane < $C Cl_4$ < Toluène

en se référant aux principaux paramètres de polarité donnés dans la littérature: E_T et χ_R déterminés pour des substrats de référence, respectivement un iodure de méthylpyridinium [12] et un colorant de type mérocyanine [13].

[2]) L'utilisation de solvants plus polaires tels que dichloréthane ou éthanol ne nous a pas permis de déterminer les cinétiques de décoloration thermique dans nos conditions expérimentales soit en raison de la mauvaise solubilité des composés dans ces solvants, soit en raison d'une vitesse de décoloration très rapide.

Tableau 5. *Effet de la polarité du solvant sur* k_Δ (25°C) *et sur* λ_{max} (F.O)

Composé	Cyclohexane $\chi_R = 50$, $E_T = 31,2$		CCl_4 $\chi_R = 48,7$, $E_T = 32,5$		Toluène $\chi_R = 47,2$, $E_T = 33,9$	
	λ(F.O.)	k_Δ	λ(F.O.)	k_Δ	λ(F.O.)	k_Δ
	577	1,38	600	16,5	640	93
	566	0,039	595	0,41	620	2,56

On observe pour ces composés un effet hypsochrome important par diminution de la polarité du milieu. Ce comportement doit être associé, à un moment dipolaire extrêmement faible dans l'état fondamental de la mérocyanine, donc à un poids de la forme quinonique plus important que celui de la forme dipolaire.

Du point de vue cinétique, on remarque également une stabilisation de la mérocyanine dans les solvants de plus faible polarité. Des résultats inverses ont été observés en série benzothiazolinique [3] [4] où la mérocyanine est stabilisée par des solvants polaires, comme le montre l'évolution des constantes de vitesse (k_Δ) mesurées à 25°C dans différents solvants pour le composé (*méthyl-3-nitro-6-méthoxy-8-pyranne*)-*2-spiro-2'-(méthyl-3'-méthoxy-6'-benzothiazoline*): éthanol ($1,7 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) DMSO ($1,68 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}); acétonitrile ($8,6 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}); toluène ($6,2 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}) tétrachlorure de carbone ($9,6 \cdot s^{-1}$); cyclohexane ($2,25 \cdot 10^{+2}$ s^{-1}).

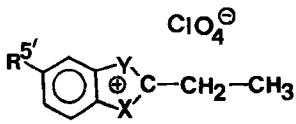
Ces effets de la polarité des solvants plaident en faveur de la prédominance d'une structure quinoïde pour les photomérocyanines benzodithioliques et de celle d'une structure dipolaire pour les photomérocyanines benzothiazoliniques.

A la lecture du tableau 2, nous constatons également que le substituant $R^{5'}$ a une influence sur la stabilité de la mérocyanine par son action directe sur l'atome de carbone spiro. Des corrélations de type $\log k/k_0 = \varrho\, \sigma_p^+ + \beta$ ont été établies en série benzothiazolinique [4] et en série indolinique [14]. Les valeurs de ϱ respectivement trouvées correspondaient à un caractère nucléophile de la réaction, des groupements électroattracteurs déstabilisant la photomérocyanine, des groupements donneurs produisant l'effet inverse. Dans le cas des dérivés benzodithioliques, la variété de substituants $R^{5'}$ ne permet pas d'établir une relation quantitative $\log k = f(\sigma_p^+)$, cependant on remarque que l'effet observé pour les substituants est inverse: un substituant électroattracteur stabilisant la photomérocyanine.

Afin de mesurer l'effet des substituants placés en $R^{5'}$ sur les noyaux hétérocycliques, nous avons utilisé la ^{13}C-RMN. qui permet de relier la charge portée par l'atome de carbone C(2), impliqué dans le processus de fermeture de la mérocyanine, au déplacement chimique de cet atome de carbone. Dans le cas des perchlorates

d'éthyl-2-benzodithiolylium-1,3 ou de benzothiazolium (Tableau 6), les résultats montrent que la charge positive portée par l'atome de carbone 2 évolue dans le même sens dans les deux séries, ce sens étant celui prévu par le pouvoir électrodonneur ou éelctroattracteur des substituants.

Tableau 6. *Déplacement chimique en ppm du C(2) en ^{13}C-RMN dans le TFA (TMS) pour les perchlorates d'éthyl-2-benzodithiolylium-1,3 ou de benzothiazolium*



$R^{5'}$	OCH_3	OC_2H_5	H	Cl	NO_2
Y=S X=S	–	210,4	214,2	215,7	–
Y=S X=N–CH_3	180,9	–	183,8	184,7	190,3

TFA = acide trifluoroacétique

Dans le cas des séries azotées et en particulier de la série benzothiazolinique, les résultats enregistrés en ^{13}C-RMN. sur les sels quaternaires sont en accord avec les résultats cinétiques (les substituants donneurs diminuent la charge positive sur l'atome de carbone 2 et stabilisent la mérocyanine) justifiant ainsi le choix du sel d'hétérocycloammonium comme modèle pour le phénomène cinétique de termeture du cycle.

En série benzodithiolique, par contre, les résultats de ^{13}C-RMN. montrent que les substituants donneurs diminuent également la charge positive sur l'atome de carbone 2 mais dans ce cas il sont en désaccord avec les observations cinétiques expérimentales.

Il paraît donc nécessaire d'associer un «poids» important de forme quinonique à la structure de la photomérocyanine des dérivés benzodithioliques.

Enfin, nous avons étudié, dans le cas d'un spiropyranne benzodithiolique, portant un phényle en position 3 et un groupement nitro en position 8 (*cf.* Tableau 1), l'action de différents substituants placés en position 6, sur la stabilité de la photomérocyanine. On constate que la présence d'un groupement donneur dans la position 6 favorise la stabilisation de la forme ouverte, tandis qu'à l'inverse, l'introduction d'un second groupement attracteur (NO_2) la déstabilise.

De même si on considère un groupement nitro en position 6 sur la partie benzopyrannique, la mérocyanine est stabilisée lorsque l'on place en position 8 un groupement donneur alors qu'à l'inverse on la déstabilise par un groupement attracteur. En série benzothiazolinique, on observe ici encore un effet inverse [4] et en particulier dans le cas d'un spiropyranne dinitré en 6 et 8 on a une mérocyanine permanente[15]. Un résultat identique a été observé en série indolinique [16].

Dans les séries azotées, où la photomérocyanine présente une structure dipolaire, l'action de groupements attracteurs placés sur la partie benzopyrannique en *ortho* ou *para* de l'oxygène porteur de la charge négative a pour effet de diminuer celle-ci et donc de stabiliser la mérocyanine puisque l'intéraction dipôle-dipôle est alors moins forte.

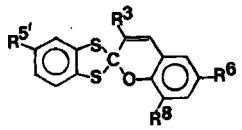
Partie expérimentale

1. *Appareillage.* On a utilisé un montage classique de photolyse-éclair [2] [3]. La cellule de mesure contenant l'échantillon photochromique est irradiée par deux tubes à décharge alimentés par une batterie de capacités. Le flux lumineux de la source de mesure, traverse l'échantillon et par réflexion peut être dirigé soit vers un spectrophotomètre rapide *Warner-Swasey* pour la détermination de la longueur d'onde d'absorption visible de la photomérocyanine formée, soit vers un ensemble monochromateur-photomultiplicateur-oscilloscope pour l'analyse cinétique à longueur d'onde constante.

2. *Conditions opératoires.* Les mesures des constantes de vitesse sont effectuées sur des solutions spiropyranniques dans le toluène anhydre (teneur en eau: 20 ppm) pour des concentrations de l'ordre de 10^{-5} mol/l à 25°C. La cellule de mesure de 10 cm de trajet optique est thermostatisée à $\pm 0{,}1$°C avec un contrôle de température par une thermistance. Chaque cinétique est mesurée au maximum d'absorption de la forme ouverte, déterminé préalablement. La variation de l'absorbance au cours du temps est enregistrée après l'éclair grâce à un appareillage couplé à un ordinateur fonctionnant en temps réel [17]. Les cinétiques ont été effectuées au *Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII.* La précision moyenne sur les constantes cinétiques est d'environ 3%.

Les spiropyrannes benzodithioliques ont été obtenus selon la méthode décrite dans [1]. Cependant certains spiropyrannes, dont les cinétiques sont étudiées ici, n'avaient pas encore été synthétisés. Les caractéristiques physiques de ces composés sont réunies dans le Tableau 7. Les analyses et les spectres RMN. sont en accord avec les structures proposées.

Tableau 7. *Spiropyrannes benzodithioliques: caractéristiques physiques*



R'5	R3	R6	R8	F. (°C)
H	$CH(CH_3)_2$	OCH_3	NO_2	205 a)
OCH_3	C_6H_5	OCH_3	NO_2	165
OCH_3	C_6H_5	NO_2	OCH_3	193
OC_2H_5	C_6H_5	NO_2	OCH_3	163
CH_3	CH_3	NO_2	OCH_3	195
CH_3	CH_3	OCH_3	NO_2	171
CH_3	C_6H_5	NO_2	OCH_3	223
Cl	C_6H_5	NO_2	OCH_3	170
H	*p*-NO_2—C_6H_4	NO_2	OCH_3	233
H	*p*-NO_2—C_6H_4	OCH_3	NO_2	152

a) Ce composé se forme directement en milieu acide, sans isoler de perchlorate styrylique intermédiaire.
Les rendements en spiropyranne par rapport au perchlorate styrylique sont quantitatifs.

Conclusion. – Au cours de la présente étude, nous avons mis en évidence l'influence des substituants dans les positions 3, 6, 8 et 5' de la molécule spiropyrannique benzodithiolique sur les cinétiques de décoloration thermique et sur les absorptions UV./VIS. des formes fermées et des formes ouvertes de cette molécule.

Dans les séries sulfurées contrairement à ce qui est observé dans les séries aza-aromatiques, la substitution NO_2–8–OCH_3–6 est plus favorable à la stabilisation de la mérocyanine que la substitution NO_2–6–OCH_3–8. Ceci est observé aussi bien en série benzodithiolique-1,3 qu'en série dithiolique-1,3 [7] et également en série benzoxathiolique [18].

Les groupements attracteurs d'électrons placés en 5' de la molécule spiropyrannique sont favorables, à température ambiante, aux propriétés photochromes intrinsèques et stabilisent la photomérocyanine formée; par contre, les groupements donneurs d'électrons défavorisent la stabilisation de la forme ouverte. Ceci est également valable dans la série benzoxathiolique [18]. Un résultat inverse a été observé dans les différentes séries azotées.

En ce qui concerne la position 3, les effets stériques et polaires interfèrent sur la cinétique de décoloration thermique, cependant il semble que ces derniers soient prépondérants; les groupements aromatiques favorisent la stabilisation de la forme ouverte comparativement à un groupement méthyle. Ici encore un effet inverse est observé en série benzothiazolinique où le groupement méthyle fixé à l'azote gène la planéité du cycle aromatique. Cependant cet effet de stabilisation apporté par les radicaux aryle ne semble pas dû à la résonance car si nous plaçons en position 3 de la molécule spiropyrannique, une série de groupements de type phényle *para*-substitués, l'action de ces derniers sur la cinétique de décoloration thermique de la mérocyanine est très faible.

La photomérocyanine benzodithiolique est stabilisée dans les solvants apolaires alors qu'inversement la photomérocyanine benzothiazolinique est stabilisée par les solvants polaires. De même les spectres d'absorption UV./VIS. évoluent différemment dans les deux séries en fonction de la nature des substituants et de la polarité des solvants, ceci est en accord avec une étude récente sur la solvatochromie de mérocyanines benzothiazoliniques [19].

Tous ces faits indiquent une répartition des charges totalement différente dans les deux séries, ce qui nous a amené à proposer un modèle quinonique pour la photomérocyanine des dérivés benzodithioliques.

Cette forme quinonique est surtout valable dans le cas d'une substitution NO_2–8–OCH_3–6 tandis que dans le cas d'une substitution NO_2–6–OCH_3–8, nous envisageons un état intermédiaire entre la forme dipolaire et la forme quinonique, cet état étant plus ou moins déplacé vers une forme ou vers l'autre selon les substituants portés par le squelette hétérocyclique.

Nous adressons nos vifs remerciements à Mlle *Convert* (Laboratoire de Chimie Structurale, Université de Paris VI) pour l'enregistrement des spectres de ^{13}C-RMN.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *P. Appriou & R. Guglielmetti*, Bull. Soc. chim. France *1974*, 510.
[2] *A. Samat, J. Metzger, F. Mentienne, F. Garnier, J. E. Dubois & R. Guglielmetti*, J. phys. Chemistry *76*, 3554 (1972).
[3] *F. Mentienne, A. Samat, R. Guglielmetti, F. Garnier, J. E. Dubois & J. Metzger*, J. Chim. physique *70*, 544 (1973).
[4] *R. Guglielmetti*, Thèse Sciences, 1967.
[5] *F. Mentienne*, Thèse de spécialité, Paris 1973.

[6] *R. Gautron*, Bull. Soc. chim. France *1968*, 3190.
[7] *P. Appriou, F. Garnier & R. Guglielmetti*, C. r. hebd. Séances. Acad. Sci. *279*, série C, 973 (1974).
[8] *P. R. Wells*, Chem. Rev. *63*, 172 (1963).
[9] *A. Samat, G. J. Martin & R. Guglielmetti*, C. r. hebd. Séances. Acad. Sci. *279*, série C, 573 (1974).
[10] *B. Ya. Simkin, V. I. Minkin & L. Ye. Nivoroskin*, Chimia Geterot. Soedin *1974*, 76.
[11] *V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, L. Ye. Nivoroskin & B. S. Lukyanow*, Chimia Geterot. Soedin *1974*, 67.
[12] *E. M. Kosower*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 3253 (1958).
[13] *L. G. S. Brooker*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 2443 (1965).
[14] *E. Berman, R. E. Fox & F. D. Thomson*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 5605 (1959).
[15] *J. C. Le Duc & R. Guglielmetti*, Travaux en cours.
[16] *A. Hinnen, C. Audic & R. Gautron*, Bull. Soc. chim. France *1968*, 2066.
[17] *J. A. Miller, P. Levoir, J. C. Fontaine, F. Garnier & J. E. Dubois*, Anal. Chemistry *47*, 29 (1975).
[18] *P. Appriou, F. Garnier & R. Guglielmetti*, Helv. *58*, 2563 (1975).
[19] *M. Kryszweski & B. Nadolski*, Advances in Molecular Relaxation Processes *5*, 115 (1973).

---

280. Spiropyrannes benzoxathioliques-1,3 photochromes: Synthèse et étude des cinétiques de décoloration thermique

par **Pierre Appriou**[1]), **Francis Garnier**[2]) et **Robert Guglielmetti**[1])

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Victor Le Gorgeu 29283 Brest Cédex[1])
Laboratoire de Chimie Organique Physique, associé au C.N.R.S. LA 34, Université de Paris VII 1, rue Guy de la Brosse 75005 Paris[2])

(20. V. 75)

Résumé. Nous avons synthétisé une série de spiropyrannes benzoxathioliques par un processus en deux étapes: obtention de perchlorates styryliques en milieu acide par condensation simultanée de trois substrats intermédiaires, puis cyclisation en milieu basique. Un mécanisme est proposé.

Ces spiropyrannes benzoxathioliques sont photochromes et nous avons étudié la cinétique de décoloration thermique ainsi que l'absorption visible de leurs photomérocyanines. Des observations comparables à celles enregistrées en série benzodithiolique nous ont amenés ici encore à envisager une structure de type quinonique pour la mérocyanine.

1. Introduction. – Nous avons récemment préparé une série de spiropyrannes benzodithioliques-1,3 [1] et avons discuté des corrélations structure-constantes cinétiques de décoloration thermique [2].

Sur la base des résultats obtenus dans les séries azotées, on pouvait penser améliorer sensiblement les propriétés photochromiques de ces composés en remplaçant un des deux atomes de soufre par un atome d'oxygène. En effet à substituants identiques, la photomérocyanine formée par irradiation UV. d'un spiropyranne est stabilisée lorsqu'on passe d'un dérivé benzothiazolinique à un dérivé benzoxazolinique [3].

Dans les différentes séries étudiées jusqu'à présent, la synthèse des spiropyrannes passe nécessairement par celle d'un sel du dérivé aryl(ou alkyl)méthylé en position 2 de l'hétérocycle de «gauche» de la molécule spiropyrannique, ou encore par l'anhydro-