

**29. Photochromisme des spiropyranes.
Photodégradation d'aza-, oxaza- et thiaza-cyclopentane- et
-cyclohexanespiropyranes¹⁾**

par **Didier Gaude** et **René Gautron**

Laboratoire de Photochimie, Université Scientifique et Médicale, B.P. 53 X, F-38041 Grenoble-Cédex

et **Michel Maguet** et **Robert Guglielmetti**

Laboratoire de Synthèse Organique LA CNRS 322, Université de Bretagne Occidentale,
6, avenue Le Gorgeu, F-29283 Brest-Cédex

(1.VI.82)

**Photochromism of spiropyrans. Photodegradation of aza-, oxaza-, and thiaza-cyclopentane- and
-cyclohexanespiropyrans**

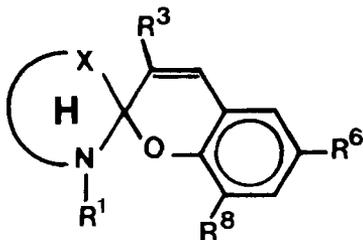
Summary

Study of the photodegradation of saturated azaheterocyclic spiropyrans showed that electron-donor substituents improve, as in the benzoheterocyclic series, the fatigue properties towards UV. light. The introduction of oxygen or sulfur in the 5- or 6-membered saturated azacycles or the substitution with an ortho-fused aromatic nucleus have practically no influence on the results of photodegradation. The indolinospiryranes allow the greatest number of photochromic cycles before falling to half the initial absorbance on photolysis under accurate conditions.

Introduction. – Les spiropyranes constituent la principale classe de composés photochromiques et ont fait l'objet de très nombreux travaux depuis près de 20 ans en partie pour leur propriété de colorant potentiel sous induction photochimique. Leur photodégradation a été évaluée en fonction des parties hétérocycliques associées à la partie chroménique, afin d'apporter des éléments supplémentaires à la compréhension de l'équilibre photochromique et de trouver des applications concrètes dans le domaine de la reprographie ou des systèmes optiques à transmission variable.

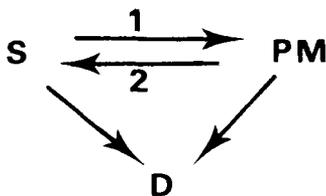
¹⁾ Ce mémoire traite de la photodégradation de spiropyranes dont la synthèse est relatée dans les thèses de R. Guglielmetti [1], M. Maguet [2] et G. Pétillon [3].

La photodégradation dans les familles indolinique et benzothiazolinique [4-9] a fait l'objet de recherches que nous avons étendues à d'autres dérivés aza-hétérocycliques saturés de formule générale:



Les substituants R^1 , R^3 , R^6 , R^8 sont des groupements électro-donneurs ou électroattracteurs, X est un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement carboné et H est un système benzocondensé ou un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons; R^6 et (ou) R^8 sont des substituants nitro et (ou) méthoxy, ce type de substitution donnant les colorations les plus élevées après irradiation UV. [1-3]. Le but est de mettre en évidence l'influence des paramètres structuraux (nature de l'hétérocycle H, atomes ou substituants X, R^3 , R^6 , R^8) sur la photodégradation des composés spiro-pyranniques possédant en commun la partie chromène, laquelle joue un rôle fondamental dans le processus de photocoloration. Ces composés sont préparés par condensation d'aldéhydes salicycliques soit sur des sels quaternaires d'hétéro-cycloimmonium en milieu basique soit sur des anhydrobases [1-3] [10] [11].

Photochromisme et photodégradation. – Les processus primaires responsables du photochromisme font actuellement l'objet d'une étude photophysique [12] [13] afin de les corrélés à la coloration. A l'échelle macroscopique, il a été nécessaire de définir la notion de «colorabilité» c'est-à-dire l'aptitude des spiropyranes à se colorer sous irradiation UV. [14]. La coloration est due à la formation d'une photomérocyanine (PM) dont l'absorptivité est importante [15]. La photocoloration réversible est concurrencée par une réaction secondaire de dégradation responsable de la perte progressive des propriétés photochromiques [4] [6].



Les spiropyranes manifestent leurs propriétés photochromiques surtout en solution liquide ou à l'état de gel. L'étude spectrophotométrique des spiropyranes azahétérocycliques a montré que les groupements NO_2 et (ou) OCH_3 ou CH_2R en position 6 (ou) 8 sur le noyau chromène sont indispensables pour disposer d'une bonne «colorabilité» à température ambiante [1-3] [18]. De même les substituants en position 3 agissent par effet stéréoélectronique et permettent de moduler la

«colorabilité» ainsi que la constante cinétique de décoloration thermique des photomérocyanines en milieu apolaire [1-3].

Dans les séries azahétérocycliques, la photomérocyanine à l'état fondamental est principalement sous forme polaire [16] [17] ce qui nous a permis de comparer les différentes séries et d'étudier l'influence de la partie azahétérocyclique sur la photodégradation à partir d'un ensemble commun méthoxy-8-nitro-6-chromène substitué en position 3.

Les constantes de décoloration thermique k_2 varient d'un facteur 10^5 environ et les valeurs les plus petites se situent autour de 400 s^{-1} soit une durée de vie de 1,7 ms. Ceci nous a imposé d'utiliser un appareillage de photolyse-éclair à la microseconde. Nous avons travaillé à énergie constante E de l'éclair et les meilleurs résultats ont été obtenus avec une énergie de l'éclair de 700 Joules.

L'absorbance A_0 des solutions de spiropyranes est représentée par la relation:

$$A_0 = \varepsilon_{\text{PM}} \cdot [\text{S}] \cdot L \cdot (1 - e^{-\mu_1 \cdot E}) \quad [18]$$

avec A_0 = absorbance maximale obtenue pour le premier éclair, ε_{PM} = absorptivité de PM, L = longueur de la cuve en cm, E = énergie de l'éclair, μ_1 = constante de la réaction 1 de coloration, $[\text{S}]$ = concentration en spiropyranne. Les A_0 obtenus se situent entre 0,03 et 2 (valeurs limites pour l'appareillage).

En fait, on ne peut faire varier que $[\text{S}]$ et L . L'obtention d'une bonne «colorabilité» impose une concentration en spiropyranne égale à $5 \cdot 10^{-6}$ ou $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ selon que le composé étudié se colore plus ou moins bien [6]. La longueur de la cuve est de 10 cm. La technique utilisée est la photolyse par éclairs répétés [6].

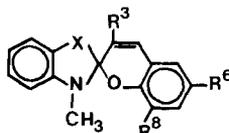
Les essais ont été réalisés en solution toluénique en présence d'oxygène bien que cet élément exalte la photodégradation [18]. La tenue à la lumière, représentée par le nombre d'éclairs V_0 nécessaires pour obtenir un abaissement de moitié de l'absorbance maximale après le premier éclair a été retenue comme critère de dégradation. La «colorabilité» a été évaluée par le rapport $A_0/L \cdot [\text{S}]$, terme qui dépend à la fois de l'absorptivité de la photomérocyanine mais surtout du rendement quantique de coloration lié à μ_1 .

Résultats et discussion. - Les résultats présentés ci-après proviennent de conditions opératoires identiques. Nous examinerons l'effet de la concentration sur la photodégradation et la «colorabilité».

1. *Séries azotées benzocondensées.* Les résultats du *Tableau 1* montrent l'influence de l'atome ou du groupe X. En série *indolinique* ($X = \text{C}(\text{CH}_3)_2$), l'introduction d'un groupement méthyle en position 3 sur la partie chroménique augmente la photodégradation, comme antérieurement décrit [4-6]. En série *benzothiazolinique* on note une très forte augmentation de la dégradation ($V_0 = 7$) ce qui confirme les résultats antérieurs [7]. Cette évolution de la série indolinique à la série benzothiazolinique s'interprète en fonction de l'électronégativité plus grande de l'atome de soufre. La polarité de la liaison C(2), O(1) diminue en même temps qu'augmente l'aptitude à la photodégradation.

Le passage à la série *benzoxazolinique* n'apporte pas de résultat significatif (pour $X = \text{S}$, $V_0 = 3$; pour $X = \text{O}$, $V_0 = 4$ à 5 à $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Tableau 1. Influence des substituants sur la photodégradation des spiropyranes benzoazahétérocycliques (solvant: toluène; longueur de la cuve (L): 10 cm)



Substituants				Concentration M	λ_{\max} PM en nm	$\frac{A_0}{L[S]}$	$k_2(s^{-1})$ à 25°	V_0	Réf.
X	R ³	R ⁶	R ⁸						
C(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	610	35000	2.10 ⁻²	41	
C(CH ₃) ₂	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁵	610	2600	2.10 ⁻²	33	[10]
C(CH ₃) ₂	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	610	3200	2.10 ⁻²	-	
S	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁵	620	20000	2,6	7	
S	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	620	14000	2,6	3	[1]
O	CH ₃	OCH ₃	NO ₂	5.10 ⁻⁵	630	1260	364	9	[11] [2]
O	CH ₃	OCH ₃	NO ₂	5.10 ⁻⁶	630	1210	-	5	[11] [2]
O	CH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	600	4700	1,2	4-5	[11] [2]
O	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁵	600	2250	3,3	24	[11] [2]
O	C ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	600	2300	4	6	[11] [2]
O	OCH ₃	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	610	16000	6.10 ⁻³	1-2	[2]
O	OC ₆ H ₅	NO ₂	OCH ₃	5.10 ⁻⁶	600	6800	4.10 ⁻³	8	[2]

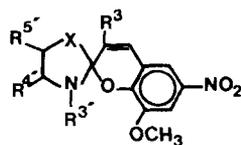
L'inversion des substituants NO₂ et OCH₃ en position 6 et 8 n'amène pas de diminution de la fatigue. Les effets des substituants en position 3 sont comparables à ceux de la série benzothiazolinique: le groupement méthoxy augmente la dégradation mais la conclusion est difficile pour les groupements phényle et phénoxy.

Les résultats de l'effet de concentration sur la «colorabilité» ne sont pas probants. D'une manière générale pour les composés se dégradant peu, la colorabilité augmente avec la dilution [6] [7] [19]. Pour les composés se dégradant fortement la consommation par photodégradation lors du premier éclair vient compenser l'exaltation de la coloration comme le montrent les résultats en série benzothiazolinique. Par contre, l'effet de concentration est très net en ce qui concerne la photodégradation: plus la solution est diluée, plus la dégradation est importante. La photodégradation étant liée à la rupture homolytique de la liaison C(2),O(1) se fait par l'intermédiaire de l'état triplet [5] [20-22]. Cet effet de concentration est interprété par la désactivation de l'état triplet selon un phénomène d'auto-association.

2. *Spiropyranes azahétérocycliques saturés à 5 chaînons.* La comparaison de cette série avec la série précédente a montré l'influence du cycle benzénique sur les propriétés photochromiques [2] [3]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. La longueur d'onde de la forme colorée est nettement supérieure pour les dérivés benzocondensés que pour les dérivés oxazolidiniques et pyrrolidiniques par suite de l'effet de conjugaison du cycle aromatique. Néanmoins les séries saturées présentent une bonne «colorabilité».

Pour la série thiazolidinique la différence des effets observés est faible par rapport à la série benzocondensée ce qui indique que le soufre a un comportement électronique particulier.

Tableau 2. Influence des substituants sur la photodégradation des spiropyranes azahétérocycliques saturés à 5 chaînons (solvant: toluène; longueur de la cuve (L): 10 cm)



Substituants						Concen- tration M	λ_{\max} PM en nm	$\frac{A_0}{L}$ [S]	k_2 (s ⁻¹) à 25°	V ₀	Réf.
X	R ^{3'}	R ^{4'}	R ^{5'}	R ³							
CH ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	550	20000	4,3	5
CH ₂	CH ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅	5.10 ⁻⁶	580	19300	18	7
CH ₂	CH ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	5.10 ⁻⁶	550	10000	4	9 [3]
CH ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	565	22400	5	6
CH ₂	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	560	19300	5	5
S	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁵	600	2400	60	20
S	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	600	3000	71	10
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	610	11500	21	7
S	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10 ⁻⁶	590	8000	24	8
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10 ⁻⁶	550	18000	11	7
S	CH ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅	5.10 ⁻⁵	600	2300	76	24
S	CH ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅	5.10 ⁻⁶	600	3700	78	11
S	CH ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	5.10 ⁻⁵	620	680	26	52 [2]
S	CH ₃	H	H	H	H	OC ₆ H ₅	5.10 ⁻⁵	610	630	6,7.10 ⁻²	19
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OC ₄ H ₉	5.10 ⁻⁶	600	10700	2.10 ⁻²	12
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OC ₆ H ₅	5.10 ⁻⁶	610	8000	3,7.10 ⁻²	38
S	iC ₃ H ₇	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	590	2000	26	24
S	iC ₃ H ₇	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	590	3300	42	7
O	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	550	20000	0,2	14
O	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10 ⁻⁶	570	13100	8.10 ⁻²	15
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	5.10 ⁻⁶	545	19000	0,17	20
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10 ⁻⁶	540	17200	7,8.10 ⁻²	28 [2]
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	5.10 ⁻⁶	555	17200	0,5	33
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OC ₃ H ₇	5.10 ⁻⁶	550	12700	2,7.10 ⁻³	13
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	OC ₆ H ₅	5.10 ⁻⁶	560	8400	2.10 ⁻³	15
O	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	5.10 ⁻⁶	535	18100	0,3	40

Dérivés pyrrolidiniques. L'introduction d'un groupement éthyle à la place d'un méthyle en position 3 ne donne pas de résultat significatif. Par contre le substituant phényle provoque une diminution de la dégradation en accord avec les résultats antérieurs en série benzothiazolinique et indolinique [4] [6] [7]. La présence de groupes méthyle en 4' et 5' n'apporte pas d'amélioration. Par comparaison avec la série indolinique on peut attribuer la mauvaise tenue à la lumière, plus à l'absence du groupement *gem*-diméthyle donneur en 3', lequel par ailleurs diminue la photo-dégradation, qu'à l'absence du groupement benzo.

Dérivés thiazolidiniques. L'introduction d'un groupement méthyle donneur en 4' et 5' sur le dérivé diméthyl-3,3'-thiazolidinique ne donne pas d'amélioration significative: les valeurs de V₀ varient entre 7 et 10 à 5.10⁻⁶M. Le remplacement du méthyle-3 par un groupement éthyle ou phényle semble améliorer la tenue à la lumière comme dans les séries pyrrolidinique et indolinique. Les groupements

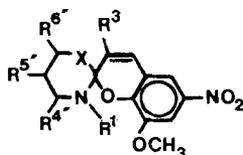
alkyloxy ou aryloxy ont des effets nuls ou négligeables (exception faite pour le dérivé phénoxy-3-diméthyl-4',4'-thiazolidinique), contrairement à la série benzo-thiazolinique. La substitution du méthyle-3' par un groupement isopropyle n'a pas donné l'amélioration attendue pour la tenue à la lumière.

Dérivés oxazolidiniques. L'introduction de groupements méthyle en 4' et 5' améliore légèrement la tenue à la lumière en particulier pour le dérivé tétraméthylé-4',4',5',5'. La substitution d'un méthyle en 3 ou 3' par un éthyle diminue la photodégradation comme dans les autres séries. L'introduction de OC_3H_7 ou OC_6H_5 entraîne une légère diminution de la stabilité à la lumière. Par rapport aux séries thiazolidinique et pyrrolidinique, la série oxygénée semble posséder une meilleure tenue à la lumière et se rapproche des dérivés indoliniques qui présentent le meilleur rapport propriétés photochromiques/photodégradation en série azotée.

Discussion. La substitution en 4',5' par un noyau aromatique pour les séries soufrées et oxygénées semble être un facteur négatif vis-à-vis de la tenue à la lumière. L'introduction de groupements alkyle donneurs sur l'azahétérocycle amène une très faible amélioration ce qui est normal étant donné que l'effet sur la polarisation de la liaison C(2),O(1) est atténué par la distance.

3. *Spiropyranes azahétérocycliques saturés à six chaînons.* Les résultats sont donnés dans le Tableau 3. En série *pipéridinique*, la présence d'un méthyle en posi-

Tableau 3. Influence des substituants sur la photodégradation des spiropyranes azahétérocycliques saturés à 6 chaînons (solvant: toluène; longueur de la cuve (L): 10 cm)



Substituants						Con- cen- tration en nm M	λ_{max} PM	$\frac{A_0}{L[S]}$	$k_2(\text{s}^{-1})$ à 25°	V_0	Réf.			
X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶										
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	5.10^{-6}	530	14000	0,22	15	
O	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	5.10^{-6}	530	13700	9.10^{-2}	15	
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-6}	495	10500	$4.3.10^{-3}$	20	[2]
O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-6}	530	1200	4.10^{-3}	19	
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	5.10^{-5}	590	1100	116	15	
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	5.10^{-6}	590	1850	134	10	
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-5}	590	1700	0,8	14	
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-6}	590	3600	1,4	9	[2]
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-5}	590	3200	3,2	17	
S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5.10^{-6}	540	5400	1,3	11	
C(CH ₃) ₂	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	5.10^{-6}	580	19100	0,5	22	
C(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	5.10^{-6}	530	13000	0,3	13	
C(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	10^{-6}	530	16000	0,3	7	
C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	5.10^{-6}	430	10000	0,2	11	[3]
C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	5.10^{-6}	580	18600	0,4	27	

tion 3 entraîne une nette diminution de la tenue à la lumière (pour $\text{CH}_3\text{-C}(3)$, $V_0=11$; pour $\text{H-C}(3)$, $V_0=22$). L'introduction de deux groupes méthyle en 5' améliorerait légèrement la tenue. Le remplacement du méthyle en 1' par un isopropyle est défavorable. Comparativement à la série pyrrolidinique, la présence de deux groupements méthyle donneurs en position 3' améliore très nettement la tenue à la lumière confirmant les déductions faites en série indolinique. En série *perhydrothiazinique-1,3*, les groupements méthyle sur le cycle n'ont pas d'effet significatif, et en série *perhydrooxazinique-1,3* comme en série oxazolidinique les groupements méthyle donneurs ont un léger effet. La substitution du soufre par un oxygène confirme une amélioration de la tenue à la lumière. Le passage des cycles à 5 aux cycles à 6 chaînons n'amène pas de propriétés remarquables dans la tenue à la lumière.

Conclusion. – L'introduction d'atomes à effet inductif accepteur tel que le soufre ou l'oxygène en position β par rapport à l'azote du cycle azahétérocyclique diminue notablement la tenue à la lumière et l'adjonction du noyau benzénique dans les séries sulfurées et oxygénées a peu d'importance. Par contre, le passage de la série pyrrolidinique à la série indolinique montre un rôle favorable du noyau benzénique. Les substituants donneurs (CH_3) sur l'azahétérocycle diminuent la dégradation ce qui est particulièrement sensible en position 3 pour les dérivés pyrrolidiniques ou pipéridiniques. Cet effet peut s'interpréter par le renforcement de la polarisation de la liaison $\text{C}(2), \text{O}(1)$. Lors de l'ouverture de cette liaison deux mécanismes sont possibles: hétérolyse ou homolyse. L'homolyse est responsable de la photodégradation par suite de la formation de biradicaux provenant de l'état triplet du spiro-pyranne. Tout renforcement de la polarisation facilite l'ouverture par hétérolyse.

Par ailleurs, la dilution augmente la «colorabilité» et la photodégradation. Ces effets nous semblent liés à la désactivation de l'état triplet par effet de concentration. Plus la population de l'état triplet est faible, moins il y a de radicaux libres d'où une faible photodégradation. Le phénomène sera étudié en détail dans une prochaine publication.

Partie expérimentale

L'étude a été faite en solution à l'aide d'un appareil de photolyse par éclair *Nortech Laboratories FPX 1* équipé d'un tube éclair au krypton et d'une batterie de condensateurs de 3,5 μF délivrant au maximum une énergie de 700 Joules. Les informations sont recueillies sur un oscilloscope à mémoire *Tektronix T 912*. L'analyse des cinétiques a été réalisée sur calculatrice à l'aide d'un programme de régression linéaire et permet de calculer l'absorbance maximale pour l'éclair d'ordre n et la constante de décoloration thermique k_2 . Les valeurs de k_2 obtenues diffèrent légèrement des valeurs publiées précédemment [1] [3] [18] [19]. En effet les conditions expérimentales, appareillage (thermostatisation, cuves, lampes de photolyse et de mesure) et qualité de solvants, sont difficilement reproductibles.

Afin de limiter la photodécoloration et la photodégradation par le visible, un filtre rectangulaire de bande passante 250-400 nm a été intercalé entre le tube éclair et la cuve de mesure. Les mesures ont été effectuées au maximum de la bande d'absorption de la photomérocyanine dans les cellules de 10 cm de longueur thermostatées à 25°. Le rayonnement du faisceau de la lampe de mesure (tungstène-halogène) a été éliminé à l'aide d'un filtre arrêtant la lumière de longueur d'onde inférieure à 400 nm afin d'éviter une coloration secondaire par UV.

La tension du tube éclair a été dans tous les cas de 14000 volts ce qui donne une durée de vie de l'éclair de 20 μ s. Le dosage actinométrique par la méthode de *Parker* indique que la solution reçoit 20.10^{17} quanta $\pm 5\%$ par éclair dans les conditions expérimentales.

Les solutions ont été préparées avec du toluène séché sur tamis moléculaire. Dans les conditions de l'étude (5.10^{-5} et 5.10^{-6} M) il y a toujours un gros excès de quanta par rapport au nombre de molécules dans la solution de la cuve de mesure.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *R. Guglielmetti*, Thèse de doctorat ès-sciences, Marseille 1967.
- [2] *M. Maguet*, Thèse de doctorat ès-sciences, Brest 1980.
- [3] *G. Pétillon*, Thèse de 3ème cycle, Brest 1979.
- [4] *R. Gautron*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3191.
- [5] *R. Gautron*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3201.
- [6] *D. Gaude, M. Le Baccon, R. Guglielmetti & R. Gautron*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, 489.
- [7] *D. Gaude, R. Gautron, R. Guglielmetti & J. C. Duffy*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1981, 14.
- [8] *T. D. Platonova, I. L. Belaits & V. A. Barachevskii*, Zh. Fiz. Khim. 54, 799 (1980).
- [9] *A. V. Vannikov, B. T. Lozhkin, A. V. Churkin & B. A. Shashlov*, Khim. Vys. Energ. 13, 477 (1979).
- [10] *A. Hinnen, C. Audic & R. Gautron*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2066.
- [11] *J. Rondon, R. Guglielmetti & J. Metzger*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2581.
- [12] *A. Kellmann, R. Guglielmetti & L. Lindquist*, travaux en cours.
- [13] *R. Gautron*, travaux en cours.
- [14] *A. Samat, J. Kister, F. Garnier, J. Metzger & R. Guglielmetti*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2627.
- [15] *G. H. Brown* "Photochromism", Wiley Interscience, Technic of Chemistry vol 4, London 1971.
- [16] *A. Samat, G. Martin & R. Guglielmetti*, Org. Magn. Res. 8, 62 (1976).
- [17] *A. Le Beuze, A. Samat, A. Botrel, P. Appriou & R. Guglielmetti*, J. Chim. Phys. 75, 176 (1978).
- [18] *R. Gautron*, Thèse de doctorat ès-sciences, Strasbourg 1967.
- [19] *A. Samat*, Thèse de doctorat ès-sciences, Brest 1976.
- [20] *C. Balny, R. Santus & P. Douzou*, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 262 D, 1371 (1966).
- [21] *J. M. Mc Bride & G. T. Evans*, Chem. Phys. Lett. 36, 41 (1975).
- [22] *A. V. Zubkov & A. S. Kholmanskii*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 229, 651 (1976).