

### 34. Effets de substituant, d'hétéroatome et de solvant sur les cinétiques de décoloration thermique et les spectres d'absorption de photomérocyanines en série spiro[indoline-oxazine]

par Eliane Pottier<sup>a)</sup>, Roger Dubest<sup>b)</sup>, Robert Guglielmetti<sup>a)\*</sup>, Pascale Tardieu<sup>a)</sup>, Arlette Kellmann<sup>c)</sup>, Francis Tfibel<sup>f)</sup>, Patrick Levoir<sup>b)</sup> et Jean Aubard<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique, URA CNRS 1320, Faculté des Sciences de Luminy, 70, route Léon Lachamp, case 901, F-13288 Marseille Cédex 9

<sup>b)</sup> Laboratoire ITODYS, URA CNRS 34, Université de Paris VII, 1, rue Guy de la Brosse, F-75005 Paris

<sup>c)</sup> Laboratoire de Photophysique Moléculaire CNRS, Bât. 213, Université de Paris XI, F-91405 Orsay

(21.XI.89)

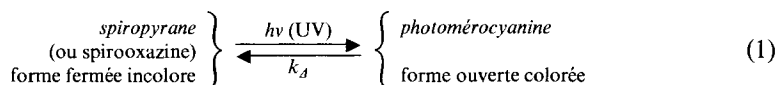
---

#### Substituent, Heteroatom, and Solvent Effects on the Thermal-Bleaching Kinetics and Absorption Spectra of Photomerocyanines Issued from Spiro[indoline-oxazines]

Quantitative information useful for the development of new photochromic systems is obtained from the study of heteroatom and substituent effects on the thermal-bleaching kinetics and the absorption spectra of the photomerocyanines issued from spiro[indoline-oxazines]. The effect on photochromic properties of the presence of N-atoms either in the dimethine bridge or in the aromatic rings has been investigated through the comparison of spiro[indoline-naphthopyrans] **C** with spiro[indoline-naphthoxazines] **A** and with spiro[indoline-quinolinoxazines] **B**. Besides the occurrence of biexponential thermal-bleaching kinetics in non-polar solvents is observed: a tentative explanation for this observation is given which involves the formation, in either sequential or parallel steps, of energetically distinct stereoisomers of the opened form.

---

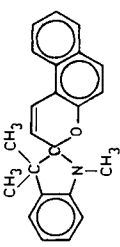
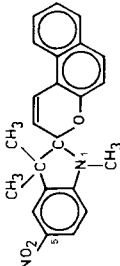
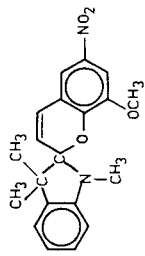
**1. Introduction.** – Les spiropyranes ont fait l'objet de nombreux travaux depuis 1952 en raison de leurs propriétés photochromiques. La synthèse de séries variées a montré le rôle important de la structure hétérocyclique de base et des substituants sur les paramètres définissant les propriétés de l'équilibre réversible (v. *éqn. 1*; colorabilité de la forme incolore, absorption et facilité de décoloration de la forme colorée).



Parmi les multiples séries hétérocycliques préparées et étudiées, la série indolinique reste une de celles dont la 'colorabilité' moyenne est la plus élevée, permettant d'atteindre les objectifs d'application industrielle (matériaux à transmission optique variable, stockage et affichage de l'information, mémoires optiques, photographie non argentique *etc.*) Malheureusement, la photodégradation sous irradiation UV constitue un handicap majeur pour une large utilisation. Tout récemment, une famille de composés parents, les spirooxazines, connue depuis une vingtaine d'années [1] [2] a subi un regain d'intérêt et a fait l'objet de nombreux brevets [3] et de quelques publications [4–7]. Ce type de composés présente une plus grande résistance à la photodégradation [8] et laisse entrevoir des



Tab. 1. Paramètres spectraux et cinétiques et 'colorabilité' des molécules de référence en série spiro[indoline-naphthopyrane] **C** et spiro[benzopyrane-indoline] **D**.  
Energie de photolyse (sous 6 kV)  $\approx$  60 J.

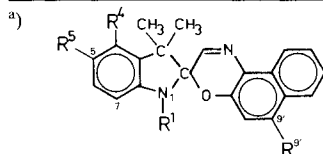
Composé	Toluène, $T = 25^\circ$		EtOH anhydre, $T = 25^\circ$		$A_o$ ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)	$A_o$ ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)
	$k_d$ [ $s^{-1}$ ]	$\lambda_{max}$ f.o. [nm]	$k_d$ [ $s^{-1}$ ]	$\lambda_{max}$ f.o. [nm]		
<p><b>1</b></p> 	rapide: 70 lente: 3,6	531, 558 (sh)	19	532 (sh), 565	0,63	1,36
<p><b>2</b></p> 	rapide: 45 lente: 2,1	521	102	535, 564	0,70	0,58
<p><b>3</b></p> 	$2,3 \cdot 10^{-2}$ 1 seule observée	615	trop lent	560	4,6	absorbe dès la dissolution

décoloration thermique  $k_d$ , absorption de la forme colorée  $\lambda_{\max}$  et 'colorabilité' sous photolyse  $A_0$ ) seront analysés en fonction des trois aspects principaux, a) l'effet des différents substituants sur le squelette de base, b) l'effet du remplacement de C(8') de l'entité naphthalénique par un atome d'N et c) l'effet de solvant. Par ailleurs, l'observation, selon le solvant, de deux cinétiques successives de décoloration sera également discutée et un début d'interprétation sera proposé.

De façon générale, lorsqu'on passe de la série spiro[indoline-naphthopyrane] C à la série spiro[indoline-naphthoxazine] A, on note un effet de stabilisation de la cinétique ou des cinétiques de décoloration thermique, aussi bien dans le toluène que dans l'EtOH (cf. tab. 1 et 2). En ce qui concerne le maximum d'absorption et l'épaulement (sh) de la forme colorée, on constate un effet bathochrome d'environ 33–36 nm dans le toluène et d'environ 40–42 nm dans l'EtOH anhydre. L'allure de ce spectre d'absorption évolue, dans les solvants apolaires, d'une série à l'autre et au sein de la même série, lorsqu'on passe de solvants apolaires à des solvants polaires (cf. fig. 1 et 2).

Tab. 2. Paramètres spectraux et cinétiques et colorabilité des spiro[indoline-naphthoxazines] A. Energie de photolyse (sous 6 kV)  $\approx 60$  J, solvant: toluène à 25°. Cinétique la plus lente observée.

	Composé <sup>a)</sup>				$k_d$ [s <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}$ f.o. [nm]	$A_0$ ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)
	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>9'</sup>			
4	H	H	Me	H	0,54	564 (sh), 594	1,08
5 <sup>b)</sup>	Me	Me	Me	H	0,24	567 (sh), 596	0,73
6	H	MeO	Me	H	0,36	571 (sh), 607	0,62
7	H	Cl	Me	H	0,48	563 (sh), 588	1,01
8	H	NO <sub>2</sub>	Me	H	0,27	555, 583 (sh)	6,00 ( $A_0 = 1,2-0,5 \cdot 10^{-5}$ M)
9 <sup>b)</sup>	H	H	Me	l-piperidinyle	0,10	536 (sh), 559	3,50 ( $A_0 = 0,7-0,5 \cdot 10^{-5}$ M)
10	H	H	i-Pr	H	0,51	569 (sh), 594	1,33
11	H	H	Allyle	H	0,44	561 (sh), 586	1,47
12	H	H	Bu	H	0,30	567 (sh), 594	1,55
13	H	H	Ph	H	1,42	563 (sh), 588	1,00
14	H	H	PhCH <sub>2</sub>	H	0,51	565 (sh), 590	1,24
4	H	H	Me	H	0,67	572 (sh), 607	3,00 <sup>c)</sup>



b) Composés fournis par *Enichem Synthesis*, Milan.

c) Dans l'EtOH anhydre.

2.1. Effet des substituants sur le squelette spiro[indoline-naphthoxazine] A, dans le toluène. En position 5 (para par rapport à N(1)): Un substituant parmi les plus électro-attracteurs tel que NO<sub>2</sub> stabilise davantage la forme colorée qu'un groupement donneur tel que MeO (diminution de la constante cinétique  $k_d$ , cf. tab. 2). Le  $\lambda_{\max}$  subit un effet hypsochrome avec NO<sub>2</sub> et un léger déplacement bathochrome avec MeO, et on observe une inversion entre le  $\lambda_{\max}$  et l'épaulement. Avec le groupement NO<sub>2</sub> la 'colorabilité' est fortement exaltée passant de 1,08 à 6, c'est le résultat le plus spectaculaire (tab. 2), avec des groupements électron-donneurs (Me, MeO), la tendance est à une légère baisse.

En position N(1): L'absorption de la forme colorée varie peu en fonction des différents groupements (Me, i-Pr, allyle, Bu, Ph, PhCH<sub>2</sub>). On peut remarquer la bonne

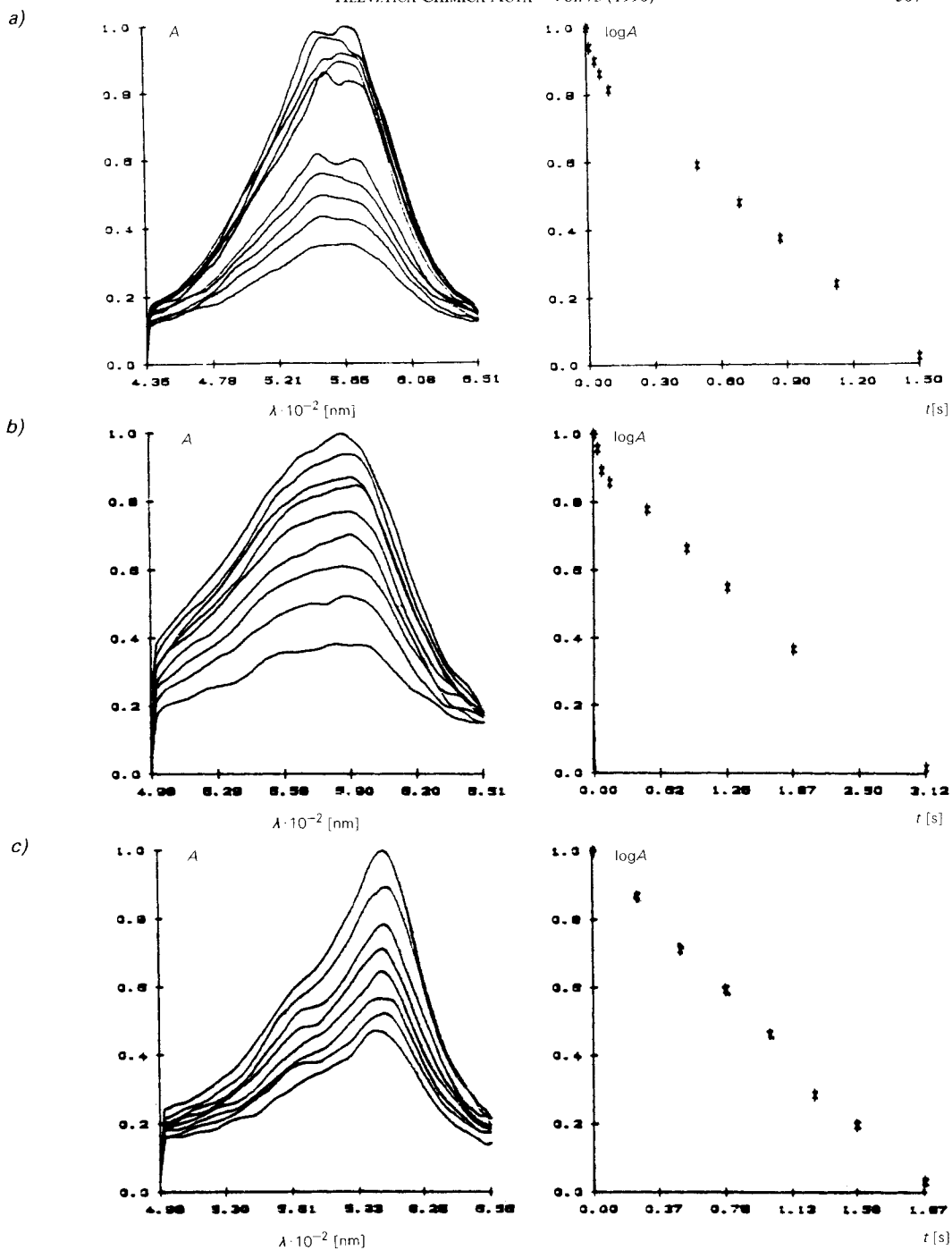


Fig. 1. Evolution des spectres d'absorption et des cinétiques de décoloration thermique à 25° d'une photomérocyanine (4) en série spiro[indoline-naphthoxazine] A. Solvants: a) cyclohexane, b) toluène et c) DMSO.

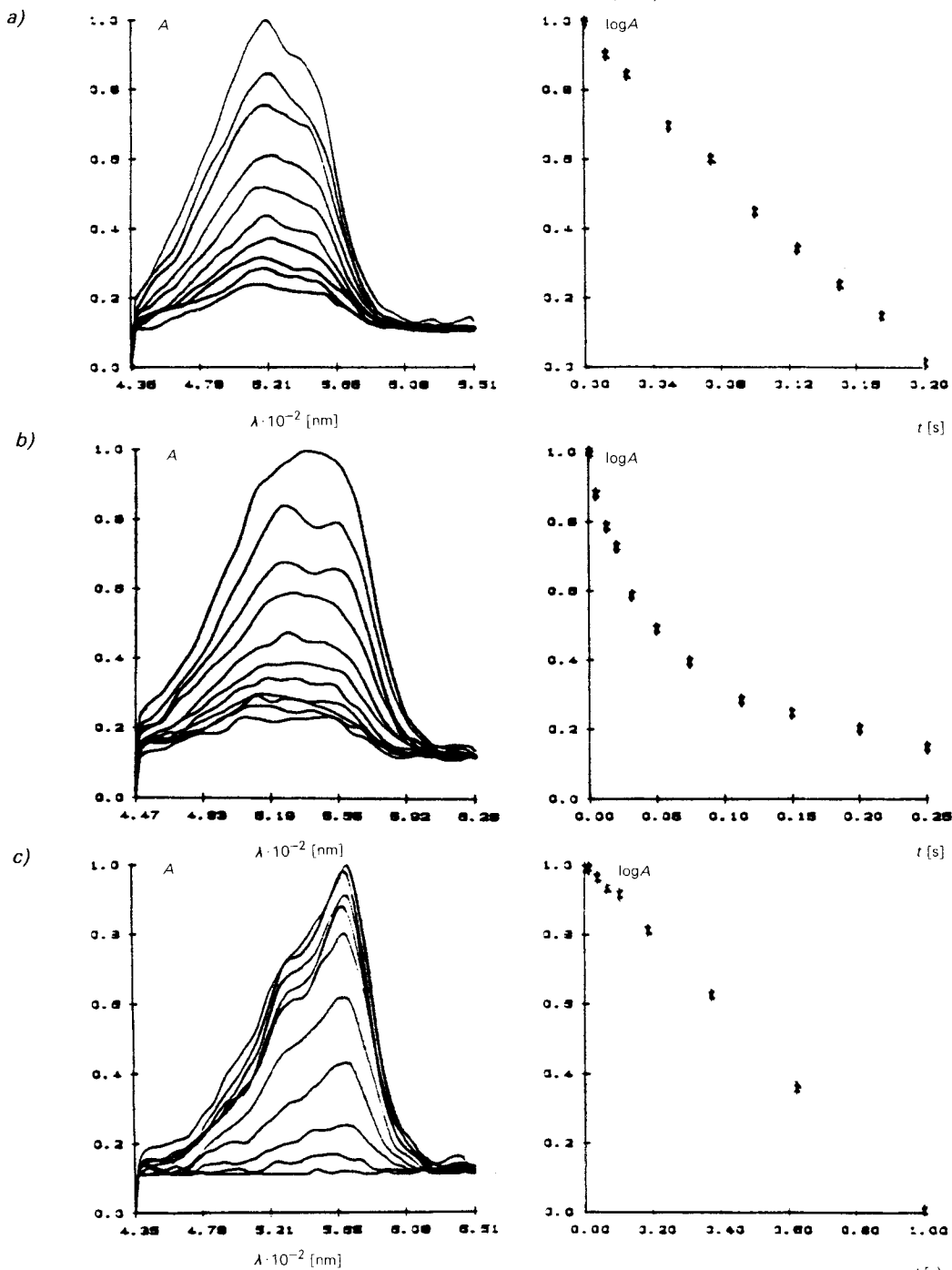
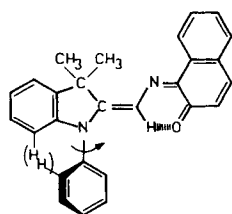
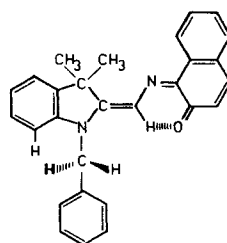


Fig. 2. Evolution des spectres d'absorption et des cinétiques de décoloration thermique à 25° d'une photomérocyanine (1) en série spiro[indoline-naphtopyrane] C. Solvants: a) cyclohexane, b) toluène et c) DMSO.

'colorabilité' du dérivé butyle (*tab.2*). Pour des composés d'encombrement stérique voisin, les constantes cinétiques à 25° sont du même ordre de grandeur (entre 0,54 et 0,30 s<sup>-1</sup>). La constante cinétique est augmentée ( $k_d = 1,42$  s<sup>-1</sup>) dans le cas du substituant Ph lorsqu'on le compare au PhCH<sub>2</sub> dans la même position ( $k_d = 0,51$  s<sup>-1</sup>); en fait le groupement Ph est peu conjugué avec le système polycyclique faisant avec celui-ci un angle dièdre à cause des interactions de non-liaison importantes (*cf.* photomérocyanines **13'** et **14'**).


**13'**

**14'**

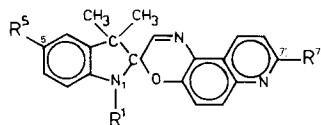
*En position 9'* (cycle naphthalénique): Un substituant électro-donneur de type amine tertiaire tel que le groupement 1-pipéridinyl (composé **9**) a pour effet de stabiliser la forme colorée ( $k_d = 0,10$  s<sup>-1</sup>), d'augmenter notablement la 'colorabilité' ( $A_o = 3,50$ ), et d'induire un effet hypsochrome prononcé (564 (sh), 594 à 536 (sh), 559 nm) sur le spectre d'absorption, le maximum étant très proche de celui du composé **8** (groupement NO<sub>2</sub> en C(5)).

2.2. *Effet de remplacement de C(8')* dans le cycle naphthalénique par un atome d'N (série spiro[indoline-quinolinoxazine] **B**). L'examen du *tab.3* montre que la substitution en position 1, 5 et 7' a peu d'effet à la fois sur  $k_d$  ( $\approx 0,34$  s<sup>-1</sup>), sur  $\lambda_{max}$  (560 (sh), 590 nm) et sur la 'colorabilité'  $A_o$  ( $\approx 0,70$ ). Un deuxième atome d'N dans le système non-indolinique

Tab. 3. Paramètres spectraux et cinétiques et 'colorabilité' des spiro[indoline-quinolinoxazine] **B**.  
Energie de photolyse (sous 6 kV)  $\approx 60$  J, solvant: toluène 25°. Cinétique la plus lente observée.

	Composé <sup>a)</sup>			$k_d$ [s <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ f.o. [nm]	$A_o$ ( $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)
	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>7'</sup>			
<b>15</b>	H	Me	H	0,34	561 (sh), 590	0,77
<b>16</b>	Cl	Me	H	0,34	555 (sh), 582	0,70
<b>17</b>	H	i-Pr	H	0,37	565 (sh), 593	0,66
<b>18</b>	H	Allyle	H	0,36	560 (sh), 586	0,63
<b>19</b>	H	Bu	H	0,28	561 (sh), 590	0,72
<b>20</b>	H	Me	Me	0,33	562 (sh), 594	0,75
<b>15</b>	H	Me	H	0,23	564 (sh), 599	1,10 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>



<sup>b)</sup> Dans l'EtOH anhydre.

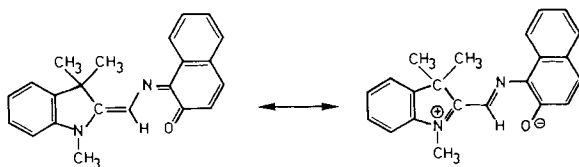
provoque donc un effet d'amortissement certain sur les paramètres des différents composés de la même série: on observe une légère diminution de la colorabilité et une très légère stabilisation de la forme colorée par rapport à la série spiro[indoline-naphtoxazine] **A**.

2.3. *Effet de solvant.* Le passage des solvants apolaires aux solvants polaires (*cf. tab. 1–4*) se traduit en général sur les cinétiques de décoloration thermique par une accélération et donc une perte de stabilité de la forme colorée, et on observe expérimentalement une seule cinétique de décoloration aussi bien en série spiro[indoline-naphtopyrane] **C** qu'en série spiro[indoline-naphtoxazine] **A**. En série spiro[indoline-quinolinoxazine] **B** l'effet d'accélération n'est pas très net, ce qui est conforme aux observations précédentes.

En série spiro[indoline-naphtopyrane] **C**, le maximum d'absorption est situé à plus courte longueur d'onde que l'épaule dans les solvants apolaires, dans les solvants polaires il y a inversion (*fig. 2, tab. 1*). Dans les deux séries oxazine **A** et **B** les positions respectives du maximum (grande longueur d'onde) et de l'épaule (courte longueur d'onde) ne sont pas inversées, quelle que soit la polarité du solvant; on note toutefois un accroissement relatif de la bande à plus haute longueur d'onde lorsque la polarité du solvant augmente (*fig. 1*). La 'colorabilité'  $A_0$  est en général accrue lorsqu'on passe du toluène à l'EtOH.

Des effets de solvant sur l'absorption de la photomérocyanine ont été réalisés sur les composés (têtes de série) **1**, **4** et **15** en choisissant un éventail large de solvants apolaires, polaires protiques et non protiques (cyclohexane, dioxane, toluène, MeCN, DMF, DMSO et EtOH). Les résultats obtenus ont montré que les photomérocyanines formées après photolyse présentaient une solvatochromie positive [17] indiquant une distribution électronique plutôt de type quinonique ou polyénique (non chargée) par opposition à une distribution zwitterionique polaire (chargée; *cf. schéma*), comme cela est le cas pour le composé de type **D** (solvatochromie négative).

Schéma. Structures mésomères limites pour la photomérocyanine correspondant à un dérivé spiro[indoline-naphtoxazine]



2.4. *Cinétiques de décoloration thermique* (*v. tab. 4*). Pour les séries spiro[indoline-naphtoxazine] **A** et spiro[indoline-quinolinoxazine] **B**, dans les solvants apolaires, on observe deux cinétiques successives, l'une rapide de plus faible amplitude que la cinétique lente, et dans les solvants polaires une seule cinétique correspondant à une cinétique lente (*fig. 1; tab. 4, 4* et **15**). Pour la série spiro[indoline-naphtopyrane] **C**, dans les solvants apolaires, la cinétique rapide devient prépondérante, et on observe la cinétique lente seulement dans le toluène; dans les solvants polaires protiques ou aprotiques, une seule cinétique est observée (*fig. 2; tab. 4, 1*).

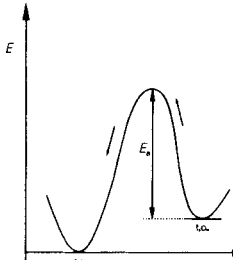




Dans les solvants non polaires où les liaisons H intramoléculaires sont facilitées, on assiste à une différenciation sélective entre les stéréoisomères naphtopyraniques et naphtoxaziniques. Dans les solvants polaires le stéréoisomère correspondant à l'absorption de plus haute longueur d'onde (le plus conjugué) est favorisé quelle que soit la série. Le spectre total est dû à l'ensemble des stéréoisomères. Cette interprétation des phénomènes observés est en accord avec certains résultats sur les intermédiaires métastables relatés par *Schneider* et collaborateurs et mis en évidence par la technique spectroscopique de résonance D.R.A.C. [5] [6].

Nous avons également déterminé les énergies d'activation de la réaction de décoloration thermique dans le toluène et l'EtOH (*tab. 5*) pour les composés de référence **1**, **3** et les composés oxaziniques (têtes de série) **4** et **15**. Il est difficile de déduire des conclusions précises à partir de ces paramètres thermodynamiques dont la détermination est entachée d'erreur d'autant que la délimitation des deux cinétiques (*cf. fig. 1 et 2*) n'est pas toujours très nette. Ces énergies d'activation sont dénommées énergies d'activation apparentes (*cf. tab. 5*).

Tab. 5. *Energie d'activation apparente de la réaction de décoloration thermique des photomérocyanines dérivées des composés spiranniques*

	$E_a$ [kcal/mol]	
	toluène	EtOH anhydre
<b>1</b>	cinétique rapide: 15 kcal/mol	cinétique unique: 15,6 kcal/mol
	cinétique lente: 5 kcal/mol	
<b>4</b>	cinétique rapide: 14,6 kcal/mol	cinétique unique: 16,5 kcal/mol
	cinétique lente: 13,5 kcal/mol	
<b>15</b>	cinétique rapide: 15,8 kcal/mol	cinétique unique: 11,5 kcal/mol
	cinétique lente: 15,3 kcal/mol	
<b>3</b>	cinétique unique: 23 kcal/mol	non évaluable

**3. Conclusion.** – L'ensemble des résultats spectraux et cinétiques obtenus permet de mieux cerner les différents facteurs structuraux et les effets de solvant impliqués dans le comportement photochromique des spiro[indoline-oxazines] et d'établir une comparaison quantitative avec les composés des séries spirobenzopyrane et spironaphthopyrane.

Les fortes 'colorabilités' sont obtenues avec un groupement  $\text{NO}_2$  électron-attracteur sur la partie indolinique et un groupement pipéridinique électron-donneur sur la partie naphthalénique. Ces composés, d'après une étude qualitative [8], présentent une tendance très prononcée pour la photodégradation. Il conviendra donc de choisir des substituants permettant d'accéder à un bon compromis photocolorabilité-photodégradation.

Les solvants peuvent aussi apporter leur contribution quant à l'évolution des spectres des formes colorées et notamment l'observation d'une ou deux cinétiques successives de décoloration thermique permettant de faire des interprétations du phénomène. Nous pensons qu'un mécanisme à deux étapes comme celui des spiro[indoline-naphtoxazines], dans le cas des solvants apolaires, pourrait rendre compte de l'ensemble des résultats cinétiques; en effet l'observation d'une seule cinétique dans les solvants polaires pourrait s'interpréter comme étant due au déplacement de l'équilibre thermodynamique entre  $\text{PM}_1$  et  $\text{PM}_2$  préférentiellement vers l'un des stéréoisomères.

En définitive, cette étude préliminaire sur les spiro[indoline-naphtoxazine] **A** et

spiro[indoline-quinolinoxazine] **B** permet d'envisager d'autres types de structures et d'autres types de substituants.

Nous remercions Mr. M. Billhot, *Laboratoire ITODYS*, de son assistance technique dans les nombreuses expérimentations effectuées, la société *Essilor International*, Paris-Creteil, de son soutien financier dans cette recherche et la société *Enichem Synthesis*, Milan, de la fourniture gracieuse d'échantillons des composés **5** et **9** dont le dernier est commercialisé sous la dénomination de 'Variacrol Rosso PNO'.

### Partie expérimentale

*Généralités.* Les molécules étudiées ont été préparées selon des modes opératoires connus; leur identification a été réalisée par RMN-<sup>1</sup>H et -<sup>13</sup>C [9]. Le montage utilisé pour l'étude spectrale et cinétique comporte un banc de photolyse, un spectrophotomètre rapide et une chaîne d'acquisition digitale centrée autour d'un mini-ordinateur *PDP11*.

*Photolyse.* Afin d'éviter au maximum la dégradation et (ou) la perturbation des produits et des réactions étudiées, l'énergie des éclairs et de la lampe d'analyse a été réduite au minimum, et un filtre passe-haut a été intercalé entre la lampe et la cellule de mesure (*Photolyse Nortech Laboratories*; énergie des éclairs  $\approx 60$  J, durée 50  $\mu$ s; lampe d'analyse *Osram* quartz-iode 12 V, 50 W; filtre *Schott GG 400*). De plus on a recherché la meilleure combinaison possible trajet optique/concentration permettant l'irradiation uniforme de la soln. afin d'obtenir une absorbance d'amplitude suffisante ( $A_0$  entre 0,5 et 1,3 environ) et vérifiant la loi de *Beer-Lambert* (voir cond. expér.).

*Équipement spectrophotométrique rapide.* Le spectrophotomètre utilisé *Warner* et *Swasey* [18] permet d'acquérir un spectre complet en 1 ms toutes les 1,25 ms. Il est donc parfaitement adapté à l'étude d'espèces métastables de durée de vie allant de quelques ms à quelques dizaines de s. Afin d'optimiser la détection pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm, le photomultiplicateur *4473* de *R.C.A.* a été remplacé par un *R 446* de *Hamamatsu*. Ainsi, avec un réseau de 258 traits/mm, il est possible de couvrir avec une très bonne sensibilité une gamme spectrale allant de 400 à 650 nm, correspondant aux spectres d'absorbance des photomérocyanines étudiées.

L'étalonnage en longueur d'onde a été réalisé en effectuant une régression linéaire sur les raies principales de lampes spectrales *Osram* Hg et Cd et en contrôlant le résultat à l'aide d'un laser He-Ne (6328 Å). En effet, on peut considérer que les longueurs d'onde sont balayées linéairement en fonction du temps avec une dispersion dépendant du réseau utilisé, car la précision de l'étalonnage dépend plus du pas d'échantillonnage de l'acquisition (limité à 2  $\mu$ s, voir ci-après) que du défaut de linéarité. Les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre réglées à 0,1 mm permettent une résolution spectrale inférieure à 1 nm.

*Traitement informatique.* La chaîne d'acquisition digitale est composée d'un *PDP11* de 64Ko de mémoire centrale, de deux disques magnétiques *RK05*, d'un terminal graphique *GIGI* (*Digital Equipment Corp.*) et d'une interface rapide (conversion de l'ordre de la  $\mu$ s; [14]). Cette interface permet la sélection des spectres et leur échantillonnage à une fréquence maximum de 500 kHz avec une résolution de 10 bits par donnée. De plus, des roues codeuses permettent de choisir le pas d'échantillonnage (entre 2  $\mu$ s et 1 ms) et le nombre de points du signal à acquérir ( $\leq 500$ ).

Un logiciel orienté graphique inclut un ensemble de modules écrit en langage assembleur (Macro 11) pour l'acquisition et en Fortran pour le traitement. Les différents modules contrôlent l'acquisition des données et permettent le calcul des absorbances, la recherche des maxima, le calcul des constantes cinétiques et la sortie des résultats sur le terminal graphique et/ou sur table traçante (*cf. fig. 3*).

*Préparation des solutions.* Pour l'ensemble des composés, les mesures ont été effectuées en soln. à 25° dans une cuve en quartz cylindrique (diamètre 1 cm) de trajet optique 10 cm, la temp. étant contrôlée ( $\pm 0,2^\circ$ ) par circulation d'eau provenant d'un thermostat extérieur. De plus, pour les composés **1**, **4** et **15** (têtes de série), on a fait varier la temp. entre 10 et 48°.

Les solns. ont été préparées dans des solvants déshydratés sur tamis moléculaire (4Å): toluène (*UCB*, qual. spectr. UV-IR) et EtOH abs. (*Baker*); la concentration était généralement de  $2,5 \cdot 10^{-5}$ M. Toutefois, pour certains composés dont la 'colorabilité' s'est avérée trop élevée, la concentration a été diminuée jusqu'à  $2,5 \cdot 10^{-6}$ M afin de conserver des conditions opératoires identiques (en particulier l'énergie des éclairs) permettant la comparaison des 'colorabilités'. L'erreur commise sur la mesure des paramètres spectraux et cinétiques peut être estimée autour de 5 à 8%, cette variation provenant du nombre de points traités sur la cinétique.

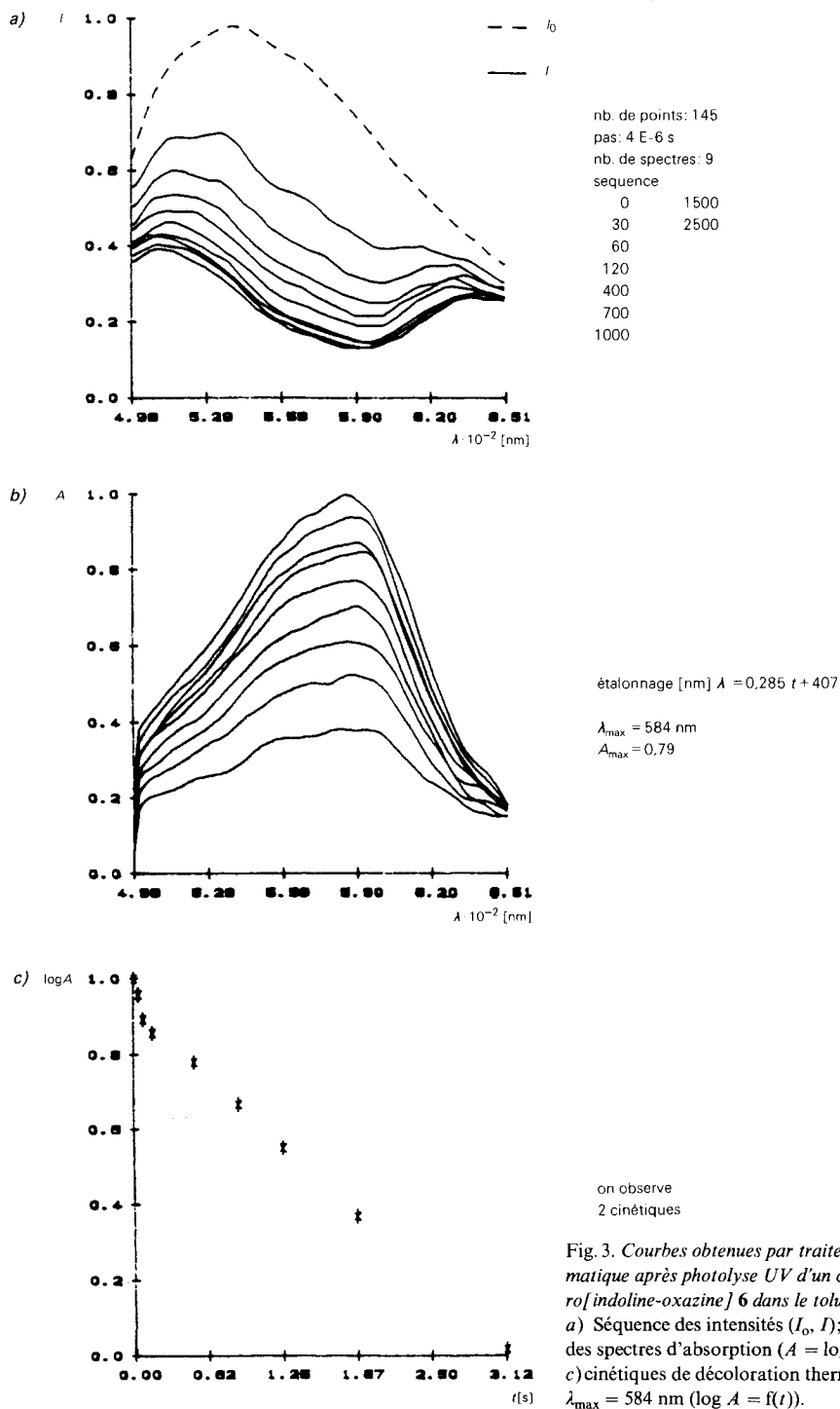


Fig. 3. Courbes obtenues par traitement informatique après photolyse UV d'un composé spiro[indoline-oxazine] 6 dans le toluène à 25°. a) Séquence des intensités ( $I_0$ ,  $I$ ); b) séquence des spectres d'absorption ( $A = \log I_0/I$ ); c) cinétiques de décoloration thermique à  $\lambda_{\max} = 584$  nm ( $\log A = f(t)$ ).

## REFERENCES

- [1] R. C. Bertelson, 'Photochromism', Ed. G. H. Brown, J. Wiley and Sons, New York, 1971, Chapt. 3.
- [2] H. Ono, T. Osada, K. Kosuge, *Fujisheshin Film*, U.S. Pat. 3.578.602, 1971 et U.S. Pat. 3.562.172, 1971.
- [3] R. J. Hovey, N. Y. C. Chu, P. G. Piuze, C. H. Fuchman, *Am. Opt. Corp.*, U.S. Pat. 4.342.668, 1982; W. S. Kwak, R. J. Hurditch, *PPG Industries*, Eur. Pat. Appl. 141.407, 1984; M. Melzig, G. Martinuzzi, *Rodenstock*, WO-85/02619, 1985; C. Hoelscher, D. McBain, *PPG Industries*, U.S. Pat. 4.634.767, 1987; R. Martin, H. J. David, *Pilkington*, Eur. Pat. Appl. 245.020, 1987; M. W. Ramsey, T. I. Michael, *Pilkington*, Eur. Pat. Appl. 227.337, 1987; M. I. Osaka, S. M. Saitama, *Mitsubishi Chem. Ind.*, U.S. Pat. 4.719.296, 1988; W. S. Kwak, R. J. Hurditch, *PPG Industries*, U.S. Pat. 4.637.698, 1987; U.S. Pat. 4.720.547, 1988; W. S. Kwak, C. W. Chen, *PPG Industries*, U.S. Pat. 4.816.584, 1989.
- [4] N. Y. C. Chu, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 300.
- [5] S. Schneider, A. Mindl, G. Elfinger, M. Melzig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1222, 1225.
- [6] U. Klüter, W. Hub, S. Schneider, *Springer Proc. Phys. (Time-Resolved Vib. Spectrosc.)* **1985**, *4*, 152.
- [7] W. Clegg, N. C. Norman, J. G. Lasch, W. S. Kwak, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 804.
- [8] D. Eloy, E. Pottier, P. Tardieu, R. Guglielmetti, R. Gautron, *J. Chim. Phys.*, à paraître.
- [9] E. Pottier, P. Tardieu, R. Phan Tan Luu, P. Lanson, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, à paraître.
- [10] R. Guglielmetti, E. Pottier, P. Tardieu, J. Aubard, R. Dubest, F. Tfibel, A. Kellmann, Communication Réunion de Photochimie France-Italie, La Baume Les Aix, 26–28 Octobre 1989.
- [11] R. Gautron, thèse sciences, Strasbourg, 1967.
- [12] a) M. Le Baccon, thèse sciences, Brest, 1978; b) M. Le Baccon, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 315.
- [13] D. Gaude, M. Le Baccon, R. Guglielmetti, R. Gautron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 489.
- [14] J. A. Miller, P. Levoir, J. C. Fontaine, F. Garnier, J. E. Dubois, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 29.
- [15] A. Samat, J. Kister, F. Garnier, J. Metzger, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2627.
- [16] a) P. Appriou, thèse sciences, Brest, 1977; b) P. Appriou, R. Guglielmetti, F. Garnier, *J. Photochem.* **1978**, *8*, 145.
- [17] A. Kellmann, F. Tfibel, R. Dubest, J. Aubard, P. Levoir, E. Pottier, R. Guglielmetti, *J. Photochem.* **1989**, *49*, 63.
- [18] A. Samat, J. Metzger, F. Mentiènné, F. Garnier, J. E. Dubois, R. Guglielmetti, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3554.