

ETUDE DU MECANISME DE PHOTOLYSE DES COMPLEXES *cis*- ET *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(4-CH₃C₅H₄N)]. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET DE LA LONGUEUR D'ONDE

R. RUMIN et P. COURTOT

Laboratoire de Photochimie Organique (ERA CNRS 822), Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cedex (France)

(Reçu le 16 janvier 1980)

Summary

Photodimerization, photoisomerization and photosubstitution quantum yields are measured for *cis*- and *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(4-CH₃C₅H₄N)], at various concentrations and wavelengths. Dissociation of the platinum—ethylene bond occurs with a quantum yield nearly unity when the *cis*-complex is irradiated in the charge transfer bands $5d \rightarrow \pi^*(C_2H_4)$. Dissociation is also observed, but with a lower efficiency, at longer wavelengths. A *cis* → *trans*-photoisomerization reaction, probably via a low energy *d*—*d* excited state is observed at 313, 366 and 405 nm, with a constant quantum yield.

Résumé

Les rendements quantiques de photodimérisation, de photoisomérisation et de photosubstitution par l'acétonitrile ont été mesurés pour les *cis*- et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(4-CH₃C₅H₄N)] à différentes concentrations et longueurs d'onde. La dissociation de la liaison platine—oléfine a lieu avec un rendement quantique proche de l'unité pour le complexe de configuration *cis* lorsqu'il est irradié dans les bandes de transfert de charge du platine vers l'éthylène; elle se produit également mais avec moins d'efficacité à des longueurs d'onde nettement plus grandes. Une réaction de photoisomérisation *cis* → *trans* est mise en évidence à partir de 313 nm, avec un rendement quantique indépendant de la longueur d'onde d'irradiation: l'état excité responsable est très probablement de type *d*—*d*, de faible énergie.

Introduction

Nous avons entrepris l'étude du comportement photochimique de complexes plan-carrés du platine(II), essentiellement du type *cis*- ou *trans*-[PtCl₂(oléfine)-

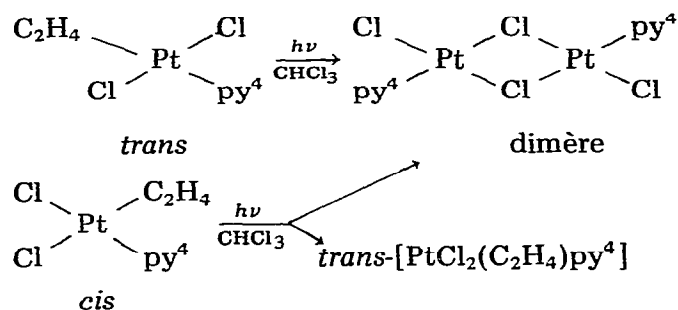
(amine)] [1,2]. Après avoir étudié l'influence de la nature de l'oléfine et de l'amine [3], puis celle du solvant [4], il nous a semblé intéressant d'examiner l'influence éventuelle d'un changement de la longueur d'onde d'irradiation. La détermination de rendements quantiques de photodimérisation, de photosubstitution et de photoisomérisation, à différentes concentrations et différentes longueurs d'onde était susceptible de fournir des renseignements intéressants sur le mécanisme de ces réactions et sur la nature des états excités mis en jeu. Plusieurs auteurs ont déjà abordé ce type d'étude, sans pouvoir résoudre tous les problèmes que se posent à ce propos.

Nous avons choisi comme modèles les *cis*- et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] (py⁴ = 4-CH₃C₅H₄N = méthyl-4 pyridine) qui présentaient les meilleures caractéristiques du point de vue expérimental (solubilité, facilité des dosages, etc.).

Résultats

L'étude du comportement photochimique des *cis*- et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] en solution dans le chloroforme a donné les résultats du Schéma 1 [3].

SCHEMA 1



Les rendements quantiques de photodimérisation et de photoisomérisation ont été déterminés. Les dosages ont été effectués par UV et par RMN, les deux méthodes étant utilisées simultanément lorsque cela était possible. Les valeurs obtenues, qui sont consignées dans les Tableaux 1 et 2, représentent plusieurs déterminations (au minimum deux). Φ^- désigne le rendement quanti-

TABLEAU 1

INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE SUR LES RENDEMENTS QUANTIQUES DE DIMERISATION ET D'ISOMERISATION DES *cis* ET *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] EN SOLUTION 3×10^{-2} M DANS CHCl₃

λ (nm)	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ⁴]			<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ⁴]		
	Φ^-	Φ_D^+	$\Phi_{c \rightarrow t}^+$	Φ^-	Φ_D^+	$\Phi_{t \rightarrow c}^+$
254	0.68	0.34	<<0.01	0.46	0.23	<<0.01
313	0.71	0.32	0.07	0.43	0.21	~0.01
366	0.42	0.18	0.07	0.24	0.12	~0.01
405 ^a	0.23	0.08	0.07	0.11	0.05	~0.01

^a Concentration initiale 0.1 M.

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN COMPLEXE SUR LES RENDEMENTS QUANTIQUES Φ_D^+ ET $\Phi_{c \rightarrow t}^+$ A DIFFERENTES LONGUEURS D'ONDE

Concentration initiale (M)	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺					<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺			
	Φ_D^+			$\Phi_{c \rightarrow t}^+$		Φ_D^+			$\Phi_{t \rightarrow c}^+$
	254 nm	313 nm	366 nm	313 nm	366 nm	254 nm	313 nm	366 nm	366 nm
0.5×10^{-3}	0.21	0.195		0.07		0.14	0.13		
1.3×10^{-3}	0.25	0.23	0.14		0.07	0.17	0.16	0.09	~0.01
0.5×10^{-2}	0.31	0.28		0.07	0.07	0.21	0.19		
1.5×10^{-2}		0.31		0.07			0.20		
3×10^{-2}	0.34	0.32	0.18	0.07	0.07	0.23	0.21	0.12	~0.01
5×10^{-2}		0.32	0.18				0.22	0.12	
10^{-1}		0.32	0.18	0.07	0.07		0.21	0.12	~0.01

TABLEAU 3

INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LES RENDEMENTS QUANTIQUES DE PHOTODIMERISATION (Φ_D^+) ET DE PHOTOISOMERISATION ($\Phi_{c \rightarrow t}^+$ ET $\Phi_{t \rightarrow c}^+$) A 313 nm EN SOLUTION 5×10^{-2} M DANS CHCl₃

Conditions opératoires	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺		<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺	
	Φ_D^+	$\Phi_{c \rightarrow t}^+$	Φ_D^+	$\Phi_{t \rightarrow c}^+$
	Sous barbotage N ₂	0.32	0.07	0.21
Sous barbotage O ₂	0.32	0.07	0.22	~0.01
En solution dégazée sous 10^{-2} mmHg (7 à 8 cycles)	0.32	0.07	0.21	~0.01

TABLEAU 4

RENDEMENTS QUANTIQUES DE PHOTOSUBSTITUTION DE C₂H₄ PAR CH₃CN (Φ_{subst}) EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE A DES CONCENTRATIONS INITIALES 0.5×10^{-2} M (a) OU 0.1 M (b)

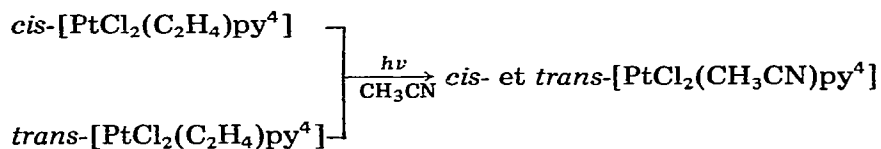
λ (nm)	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺		<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)py ₄] ⁺
	Φ_{subst}	$\Phi_{c \rightarrow t}^+$	Φ_{subst}
254 (a)	0.96		0.66
313 (a)	0.91		0.63
366 (b)	0.51	~0.06	0.36
405 (b)	0.23	~0.06	0.15

que de disparition du complexe initial, Φ_D^+ le rendement quantique de dimérisation, $\Phi_{c \rightarrow t}^+$ et $\Phi_{t \rightarrow c}^+$ les rendements quantiques d'isomérisation *cis* → *trans* et *trans* → *cis**.

* Pour le complexe *cis* on a $\Phi^- = 2\Phi_D^+ + \Phi_{c \rightarrow t}^+$, et pour le *trans* $\Phi^- = 2\Phi_D^+ + \Phi_{t \rightarrow c}^+$. A 254 nm, $\Phi_{c \rightarrow t}^+$ et $\Phi_{t \rightarrow c}^+$ étant négligeables, Φ^- est égal à 2 dans l'hypothèse de l'efficacité maximum du photon absorbé.

Afin de déterminer s'il y a ou non une influence de l'oxygène [5] des essais ont été effectués sous barbotage d'oxygène et en solution dégazée (Tableau 3). Les résultats ne varient pratiquement pas.

Il nous a également semblé intéressant de déterminer les rendements quantiques de photosubstitution de l'éthylène par l'acétonitrile, réaction que nous avons précédemment mise en évidence [4], afin de les comparer aux rendements



quantiques de photodimérisation. Les valeurs obtenues figurent dans le Tableau 4.

Discussion

Influence de la configuration du complexe

Sur les différents tableaux, on constate que les rendements quantiques de dimérisation et de substitution sont plus élevés chez le complexe *cis* que chez le complexe *trans*, d'un facteur 1.5 environ, ceci quelles que soient la concentration initiale et la longueur d'onde d'irradiation. Le complexe de configuration *cis* a un rendement quantique de photosubstitution pratiquement égal à un à 254 nm, ce qui implique que pour toutes les molécules portées à l'état excité, il y a rupture de la liaison platine—oléfine et qu'en présence d'acétonitrile il n'y a pas de recombinaison des espèces dissociées.

Par contre, chez le complexe de configuration *trans*, il existe soit un processus de désactivation de l'état excité relativement efficace soit une recombinaison non négligeable des deux parties dissociées. Cette recombinaison, si elle existe, doit se faire avec rétention de la configuration initiale, car à 254 nm il ne se forme pas de complexe *cis*.

On observe également que le rendement quantique de photoisomérisation *cis* → *trans* est nettement plus élevé ($\Phi_{c \rightarrow t}^+ = 0.07$) que le rendement quantique de photoisomérisation *trans* → *cis* qui est au maximum égal à 10^{-2} (la réaction de coupure du dimère par l'éthylène présent dans le milieu qui conduit au complexe *cis* [6], pouvant éventuellement intervenir dans la cas d'irradiations relativement longues en augmentant très légèrement le pourcentage de complexe *cis* dans le milieu). Il faut d'ailleurs noter que chez les complexes plan-carrés du platine(II) qui donnent une réaction de photoisomérisation, $\Phi_{c \rightarrow t}$ est en général très nettement supérieur à $\Phi_{t \rightarrow c}$ [5,7–10].

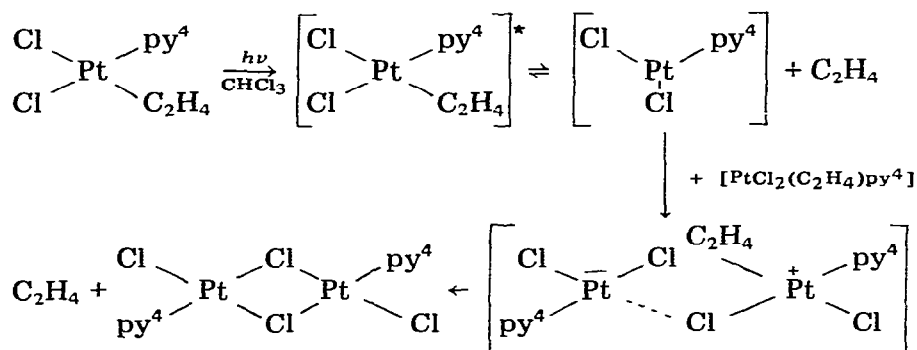
Influence de la concentration

Le Tableau 2 met en évidence une influence de la concentration sur le rendement quantique de dimérisation (Φ_D^+), à toutes les longueurs d'onde étudiées. Ce rendement quantique augmente lorsque la concentration augmente, pour des valeurs de concentration initiale en complexe jusqu'à $3 \times 10^{-2} M$. A des concentrations initiales supérieures, Φ_D^+ est constant.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme bimoléculaire que nous propo-

sons pour la réaction de photodimérisation: une molécule de complexe est excitée dans un état propice à la rupture de la liaison platine—oléfine. L'intermédiaire tricoordiné ainsi formé réagit sur une molécule de complexe à l'état fondamental pour former un complexe instable précurseur du dimère aminé (Schéma 2).

SCHEMA 2



A partir d'une concentration initiale en complexe égale à $3 \times 10^{-2} M$, le rendement quantique n'augmente plus, ce qui veut dire que tous les intermédiaires réactionnels susceptibles de conduire à la formation de dimère sont piégés par le complexe à cette concentration.

Il est intéressant de comparer ces valeurs de rendements quantiques Φ_D^+ (pour des concentrations supérieures à $3 \times 10^{-2} M$) aux rendements quantiques de photosubstitution par l'acétonitrile ($\Phi_{\text{subst.}}$). On remarque tout d'abord que le rapport $\Phi_{\text{subst.}}/\Phi_D^+$ est sensiblement constant quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation, ce qui permet de penser que ces deux réactions (photosubstitution et photodimérisation) surviennent à partir du même état excité du complexe et sont de même nature, le rôle de ligand entrant étant joué soit par l'acétonitrile soit par le complexe lui-même.

A 254 nm, $\Phi_{\text{subst.}}$ est voisin de un pour le complexe *cis* alors que Φ_D^+ n'est que de 0.34. Ceci peut être interprété de la manière suivante: lorsque l'on irradie en présence d'acétonitrile, les intermédiaires tricoordinés formés sont piégés quantitativement par celui-ci, alors que si l'on a uniquement le complexe dans le chloroforme, il y a compétition entre la dimérisation et la recombinaison de l'éthylène avec l'intermédiaire tricoordiné. Une interprétation analogue avait été donnée lors de l'étude du comportement photochimique du complexe $[\text{Pt}(\text{dien})\text{Br}]^+$ (dien = diéthylène triamine) en solution aqueuse contenant des ions NO_2^- et Br^- [11]. En milieu neutre les auteurs observent une photosubstitution de Br^- par NO_2^- (Φ variant de 0.007 à 0.04), par contre en milieu basique seul le composé $[\text{Pt}(\text{dien})\text{OH}]^+$ est obtenu, avec un rendement quantique bien plus élevé ($\Phi = 0.24$), les ions OH^- piégeant efficacement l'intermédiaire.

La recombinaison de l'éthylène avec l'intermédiaire tricoordiné se fait avec rétention de la configuration initiale, car lors de l'irradiation à 254 nm du complexe de configuration *cis* on n'observe pas d'isomérisation en *trans*, et il en est de même si l'on irradie le complexe *trans*. Comme nous avons montré

précédemment [4] que la réaction de photosubstitution de l'éthylène par l'acétonitrile n'est pas stéréospécifique, il faut admettre que le processus de recombinaison intervient avant la rupture complète de la liaison platine-éthylène.

En ce qui concerne la réaction de photoisomérisation, la concentration est sans influence sur le rendement quantique. La mécanisme de cette réaction sera discuté ultérieurement.

Influence de la longueur d'onde

La longueur d'onde d'irradiation a une forte influence sur les rendements quantiques de dimérisation et de substitution (Φ_D^+ et Φ_{subst} diminuent lorsque λ augmente). Cependant les valeurs obtenues à 313 et 254 nm sont très proches et compte tenu de la précision des mesures (10% environ), il est possible soit de les considérer comme identiques soit de dire que $\Phi_D^+ + \Phi_{c \rightarrow t}^+$ à 313 nm est égal à Φ_D^+ à 254 nm, cette dernière solution paraissant plus vraisemblable. A 366 nm Φ_D^+ et Φ_{subst} sont presque deux fois plus faibles qu'à 313 nm, et ils diminuent encore considérablement si l'on irradie à 405 nm. Les complexes,

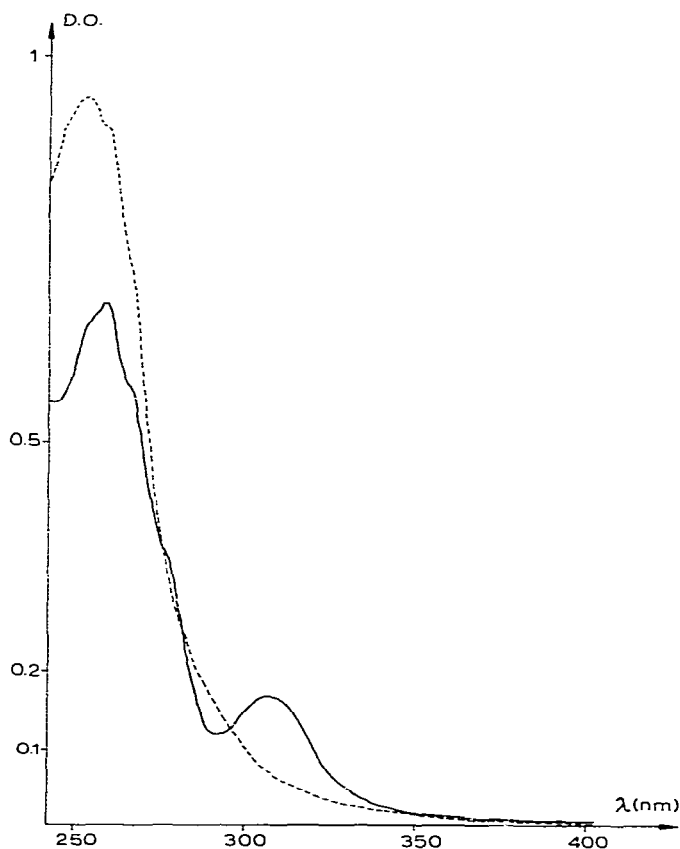


Fig. 1. Spectres d'absorption UV des *cis*- (-----) et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py₄] (———). Concentration: 1.29×10^{-4} M.

surtout le complexe *cis*, n'absorbant pratiquement plus de lumière à 436 nm, il n'a pas été possible de déterminer des rendements quantiques à cette longueur d'onde. Cependant d'après les études qualitatives réalisées on peut affirmer que même à 436 nm Φ_D^+ n'est pas encore négligeable.

Les spectres d'absorption UV des *cis*- et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] sont donnés sur la Fig. 1.

L'attribution proposée pour les bandes d'absorption observées sur le spectre UV des complexes [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ et *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(H₂O)] [12,13] indique que jusqu'à 290 nm environ on trouve essentiellement des transferts de charge du platine vers l'éthylène (5d → π*(C₂H₄)), l'absorption due aux transitions *d-d* se situant à partir de 330 nm environ.

Pour le complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴], d'autres auteurs [14] attribuent les deux principales bandes d'absorption distinctes observées à 259 nm (ε = 5300) et 308 nm (ε = 1300) respectivement à une transition π → π* du ligand pyridinique et à un transfert de charge du métal vers la méthyl-4 pyridine (5d → π*(py⁴)). Ces auteurs admettent toutefois qu'il peut y avoir coïncidence entre la transition π → π* de la méthyl-4 pyridine et les transferts de charge du métal vers l'éthylène (5d → π*(C₂H₄)) ou même des transitions *d-d* du métal observées dans cette région pour le complexe *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] [15,16].

Il apparaît en fait très difficile d'interpréter avec certitude les spectres d'absorption de ce type de complexes présentant des ligands organiques à orbitales π et absorbant eux-mêmes en UV. Les bandes d'absorption ne sont en général pas bien distinctes, les bandes *d-d* d'intensité relativement faible sont partiellement masquées par les bandes intenses de transfert de charge. De plus pour les éléments de transition de la troisième ligne, tels le platine, il existe un fort couplage spin-orbite permettant l'existence de transitions normalement interdites par le spin.

La réaction de photodimérisation (ou de photosubstitution) ayant comme étape primaire la dissociation de la liaison platine—éthylène, il est logique de penser que l'état excité réactif est du type transfert de charge du métal vers l'éthylène (5d → π*(C₂H₄)). Le rendement quantique étant sensiblement le même à 254 et à 313 nm, c'est probablement le même état excité qui intervient à ces deux longueurs d'onde, ce qui implique qu'il y ait une interconversion très efficace vers un état de transfert de charge de plus faible énergie.

A 366 nm, le rendement quantique de dimérisation est nettement plus faible, et il continue à décroître si l'on augmente la longueur d'onde. Il est peu probable de trouver à 405 nm une bande ou même le pied d'une bande de transfert de charge pouvant affecter la liaison platine—éthylène. Il faut donc envisager dans ce cas soit un couplage des transferts de charge et des bandes *d-d*, soit une intervention de ces bandes *d-d*. Si l'excitation dans les bandes *d-d* provoque le passage vers une géométrie pseudo-tétraédrique, la liaison platine—éthylène de type π est affaiblie [17], ce qui peut en faciliter la rupture.

Le complexe *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] subit une isomérisation *cis-trans* ($\Phi_{c \rightarrow t} = 0.07$), si l'on irradie à des longueurs d'onde supérieures ou égales à 313 nm. Cette réaction ne se produit pas à 254 nm, et le rendement quantique est le même à 313, 366 et 405 nm. On peut donc en conclure que l'état excité responsable de la réaction n'est pas le même que celui qui provoque la photodimérisation. Cette isomérisation est également observée lorsque l'on irradie en

présence d'acétonitrile, avec un rendement quantique du même ordre de grandeur.

Deux mécanismes possibles de photoisomérisation sont généralement suggérés [7,18]. Le premier fait intervenir un intermédiaire pseudo-tétraédrique probablement à l'état triplet, le second une bipyramide trigonale contenant une molécule de solvant (proposé pour les isomérisations thermiques). En fait il est difficile d'éliminer l'un ou l'autre de ces mécanismes, bien que le premier semble plus probable étant donné que le chloroforme est un très mauvais ligand vis-à-vis du platine(II).

Le rendement quantique étant le même à 405 nm qu'à 313 nm, il faut également envisager une conversion très efficace des niveaux $d-d$ de grande énergie vers un état de plus basse énergie à partir duquel se produirait la photoisomérisation. Cet état pourrait être un état triplet [19,20], ce triplet n'étant toutefois pas désactivé par l'oxygène (Tableau 3).

Si l'on suppose que la photoisomérisation a lieu à partir d'un état excité de type $d-d$, il n'est pas logique de faire intervenir uniquement ces états $d-d$ pour la réaction de photodimérisation (ou de photosubstitution) à des longueurs d'onde supérieures à 313 nm. En effet $\Phi_{c \rightarrow t}^+$ est indépendant de la longueur d'onde, alors que Φ_D^+ et Φ_{subst} ne le sont pas.

Conclusion

La détermination de rendements quantiques nous a permis d'obtenir un certain nombre d'éléments intéressants concernant le comportement photochimique de complexes oléfiniques du platine(II).

La dissociation de la liaison platine-oléfine a lieu avec un rendement quantique proche de l'unité à 254 et 313 nm pour le *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴], alors que pour l'isomère de configuration *trans* il est plus faible d'un facteur 1.5 environ.

La concentration initiale en complexe intervient sur le rendement quantique de dimérisation pour des concentrations inférieures à $3 \times 10^{-2} M$. Ceci permet de proposer un mécanisme bimoléculaire pour cette réaction: le complexe lui-même peut piéger l'intermédiaire tricoordiné formé pour conduire au dimère, mais moins efficacement que l'acétonitrile. Lors des irradiations dans le chloroforme, l'existence d'une recombinaison de l'éthylène avec le platine est envisagée, qui intervient probablement avant la rupture totale de la liaison, étant donné que l'on observe une rétention totale de la configuration initiale à 254 nm.

L'étude de l'influence de la longueur d'onde d'irradiation montre clairement que la photodimérisation (ou la photosubstitution) et la photoisomérisation ne proviennent pas du même état excité du complexe. Dans le premier cas des transferts de charge entre le platine et l'éthylène interviennent, alors que dans le second il s'agirait plutôt de bandes de type $d-d$ de faible énergie.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur des appareils JEOL FX 100 et C60 HL dans du chloroforme deutérié par J.Y. Le Gall que nous remercions. Les spectres UV sont enregistrés sur un spectrophotomètre Varian Cary 219.

Le complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [21].

La préparation du complexe dimère [(PtCl₂py⁴)₂], ainsi que celle du *cis*-[PtCl₂(C₂H₄)py⁴] et des *cis*- et *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)py⁴] ont précédemment été décrites [3,4,6].

La détermination des rendements quantiques a été faite à l'aide d'un monochromateur Bausch et Lomb Haute Intensité équipé d'une lampe à vapeur de mercure haute pression type HBO 200W et d'un réseau à 1200 traits/mm donnant une bande passante de ±5 nm.

L'homogénéisation de la solution et l'élimination de l'éthylène libéré sont effectuées par un barbotage d'azote dans la cellule d'irradiation.

L'intensité lumineuse de la source d'irradiation est déterminée par actinométrie au ferrioxalate de potassium [22,23], en utilisant une solution actinométrique $6 \times 10^{-3} M$ à 254, 313 et 366 nm et $6 \times 10^{-2} M$ à 405 nm. Pour le dosage des ions ferreux formés, le mode opératoire décrit [22] a été légèrement modifié, de façon à se placer à pH 3.5, condition indispensable pour complexer quantitativement les ions ferreux [24].

Les irradiations sont poursuivies jusqu'à disparition de 15% au maximum du produit de départ.

Les dosages par UV sont effectués en mesurant l'absorption de la solution irradiée ramenée exactement à son volume initial à 3 longueurs d'onde différentes. Seuls les rendements quantiques de dimérisation ont été déterminés par cette méthode.

Les dosages par RMN s'effectuent sur l'intégration des signaux correspondant à la méthyl-4 pyridine et à l'éthylène coordonné au platine. Ces signaux étant bien différenciés, une bonne précision peut être obtenue.

Lorsque cela était possible, ces deux méthodes de dosage ont été utilisées simultanément. En général, il s'est avéré que la RMN donnait des résultats plus précis que l'UV. Les rendements quantiques sont obtenus avec une précision de 10% environ.

Le chloroforme absorbant légèrement à 254 nm, nous nous sommes placés pour la détermination des rendements quantiques Φ_D^+ à cette longueur d'onde dans des conditions telles que le complexe absorbe au moins 100 fois plus de lumière que le solvant.

Bibliographie

- 1 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron, J.C. Chottard et D. Mansuy, J. Organometal. Chem., 99 (1975) C59.
- 2 A. Peron, Thèse de 3^e cycle, Université de Bretagne Occidentale Brest, 1976.
- 3 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 357.
- 4 R. Rumin et P. Courtot, J. Organometal. Chem., 169 (1979) 225.
- 5 Sok Hwa Goh et Chup Yew Mok, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 531.
- 6 P. Courtot, R. Rumin, A. Peron et J.P. Girault, J. Organometal. Chem., 145 (1978) 343.
- 7 V. Balzani et V. Carassiti, Photochemistry of coordination compounds, Academic Press, New-York, 1970.
- 8 L. Moggi, G. Varani, N. Sabbatini et V. Balzani, Mol. Photochem., 3 (1971) 141.
- 9 P. Haake et T.A. Hylton, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 3774.
- 10 E.L. Poplin, Ph.D., University of Arkansas, Diss. Abstr. Int. B, 36 (1975) 2798.
- 11 C. Bartocci, F. Scandola et V. Balzani, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 6948.
- 12 R.G. Denning, F.R. Hartley et L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. A, (1967) 1322.
- 13 V. Rosch, R.P. Messmer et K.H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3855.

- 14 M.A.M. Meester, D.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 14 (1975) 33.
- 15 J.R. Perumareddi et A.W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 414.
- 16 M. Textor et W. Ludwig, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 184.
- 17 P. Natarajan et A.W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5599.
- 18 F. Basolo et R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2e edn., Wiley, New York, 1967.
- 19 V. Balzani et V. Carassiti, *J. Chem. Phys.*, 72 (1968) 383.
- 20 F. Scandola, O. Traverso et V. Carassiti, *Mol. Photochem.*, 1 (1969) 11.
- 21 P.D. Kaplan, P. Schmidt, A. Brause et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 85.
- 22 C.G. Hatchard et C.A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (Londres) A*, 235 (1956) 518.
- 23 A. Parker, *Photoluminescence of solutions with application to photochemistry and analytical chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Londres, New-York, 1968, p. 208.
- 24 J. Mahuteau, Thèse de 3^e cycle, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 1971.