Un défi actuel en sciences des matériaux,¹ l'élaboration de systèmes fonctionnels pour le stockage d'information à haute densité peut être conduite à partir de matériaux moléculaires bistables. Dans cette classe, les matériaux à transition de spin² de l'ion Fe(II) se distinguent par la conversion (ou commutation) entre deux états électroniques à bas-spin (BS) ou hautspin (HS) induite sous l'effet de stimuli variés dont la lumière. Cette transformation s'accompagne de changements considérables des propriétés physiques (magnétique, optique, vibrationnelle, structurale, ...) en particulier en phase solide où le processus met en jeu des effets coopératifs et l'ouverture possible de cycle d'hystérésis thermique.

La transition est photo-induite selon plusieurs approches : l'effet light-induced excited spin state trapping (LIESST),³ l'excitation dans la bouche d'hystérésis⁴ et l'effet Ligand-driven light induced spin change⁵ (LD-LISC). Elles conduisent à la formation d'états photo-induits de longues durées de vie qui sont associés à différentes modifications structurales. L'effet LIESST nécessite une excitation centrée sur l'ion métallique préparé dans l'état BS à une température bien inférieure à la transition thermique du composé. Elle conduit à la formation de l'espèce HS, qui du fait du changement structural associé reste piégée (relaxation lente par effet tunnel) en l'absence d'activation thermique (T > 50-100 K). A haute température, l'excitation dans la boucle d'hystérésis d'un composé bistable, nécessite un laser à forte puissance pour former un état macroscopique métastable et induire la transition de phase photo-induite. Enfin l'effet LD-LISC intervient dans des systèmes à conversion de spin dont le champ de ligand est modulé optiquement par la commutation électronique et structurale d'un ligand photo-actif (dérivé du stilbène,^{6,7} diazobenzène,⁸ diaryléthène⁹). Cette approche permet à priori de stocker une information à l'échelle d'une molécule et à température ambiante car cette fois la stabilité des composés à BS et HS provient de la barrière d'énergie entre les isomères du ligand. Une stratégie utilisant le changement photo-induit de la sphère de coordination a été enfin proposée.¹⁰

Ces dernières approches sont rarement mises en œuvre dans des solides cristallins (fortement absorbants) mais dans des milieux fortement dilués (dispersion de molécules dans des solutions ou films polymériques).^{11,12} Comme l'exploitation de matériaux photo-actifs nécessite leur intégration dans des dispositifs fonctionnels et l'optimisation des propriétés, un objectif important est de miniaturiser ces matériaux sous forme de nanocristaux et d'étudier leurs propriétés de commutation sous lumière. Récemment des méthodes de nanochimie ont été mises au point pour certains prototypes à transition de spin ou de photochromes moléculaires.¹³

L'objectif de ce travail de thèse est par conséquent de synthétiser des complexes photo-actifs de Fe(II) apparentés à des systèmes à transition de spin, de mettre au point la préparation de nanoparticules, puis étudier les propriétés de photocommutation des particules dispersées dans des films minces polymériques. Des travaux réalisés au laboratoire ont montré que des complexes Fe^{II} à ligands 4-méthyl-4'-styryl-2,2'-bipyridine permettaient d'observer un effet LD-LISC à température ambiante en solution.¹⁴ La réactivité en milieu cristallin a été établie plus récemment avec la photo-isomérisation à température ambiante de ligands 4-styrylpyridine qui modifie l'état de spin de l'ion métallique, mais à basse température.^{6,7} Nous avons donc privilégié une molécule-cible susceptible de fonctionner à la température ambiante pour une étude en phase solide. Ceci nous a conduit à préparer différents composés mononucléaires de Fe(II) comprenant un ligand bipyridine substitué soit par un groupe méthyl, soit par un groupe styryl. L'étude étant conduite dans différents milieux, ces complexes sont soit ioniques et diamagnétiques, soit neutres électriquement et à conversion de spin.

Dans le premier chapitre du manuscrit, nous introduisons le phénomène de transition de spin et les principales classes de ces matériaux, les méthodes de nanochimie puis les processus de photocommutation. La second chapitre décrit la préparation de micro- et nanoparticules dérivées d'un prototype $Fe^{II}(Me_2-bpy)_2(NCSe)_2$ ($Me_2-bpy = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine) qui présente une conversion haut-spin \Leftrightarrow bas-spin au-delà de la température ambiante. Dans le troisième chapitre, nous avons étudié la réactivité sous lumière d'un groupe styryl greffé à une bipyridine base libre (msbpy = 4-méthyl-4'-trans-styryl-2,2'-bipyridine) ou liée à un ion Fe(II) diamagnétique dans des complexes $[Fe^{II}(msbpy)_3](NCSe)_2.n(H_2O)$ synthétisés à cette fin. Le quatrième chapitre décrit la synthèse de nanoparticules à conversion de spin formées de composés $Fe^{II}(msbpy)_2(NCSe)_2$ à ligands photo-actifs. L'étude des particules encapsulées dans des films polymériques a été centrée sur les propriétés de photocommutation et l'effet LD-LISC à l'état solide.

1/ Micro- et nanoparticules à conversion de spin de Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ : élaboration et étude.

Le précurseur sélectionné pour la préparation de particules $Fe^{II}(Me_2-bpy)_2(NCSe)_2$ présente une conversion de spin à haute température¹⁵ et peut être aisément fonctionnalisé par greffage de substituants sur la bipyridine. Les méthodes de nanochimie de type 'bottom-up' sont basées sur le contrôle des étapes de nucléation-croissance de germes en présence éventuellement d'agent confinant. Jusqu'à présent la technique de précipitation rapide dans un anti-solvant a été appliquée à des sels de composés moléculaires de Fe^{II} et Fe^{III}.¹⁶ Le choix d'un système électriquement neutre très peu soluble nous a conduit à procéder de façon indirecte avec un précurseur ionique [Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂.n(H₂O). Ce complexe isolé sous la forme de deux solvates (Solvant = H₂O, CH₃OH) a été caractérisé structuralement (Fig. 1). La structure cristalline sur monocristal confirme que l'ion Fe^{II} placé dans cet environnement pseudo-octahédrique est dans l'état BS.



Fig. 1 : Structure moléculaire du cation $[Fe^{II}(Me_2-bpy)_3]^{2+}$ à 100 K.

Ce complexe a été converti en Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ par thermolyse en phase solide.¹⁷ La réaction d'extraction d'un ligand Me₂-bpy est apparue quantitative, facilement exploitable pour former une poudre polycristalline de Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂. L'analyse de celle-ci à l'aide de mesures magnétiques, de diffraction RX sur poudre, IR et Raman confirme la réduction du champ de ligand par substitution de ligand bidente par deux ligands monodentes anioniques NCSe⁻ et l'existence d'une transition BS \Leftrightarrow HS centrée vers 340 K.

Pour la synthèse de nanoparticules du composé à transition de spin, nous avons exploité l'équilibre dissociatif du précurseur ionique en solution.¹⁸ L'introduction d'une solution éthanolique de [Fe^{II}(Me₂-bpy)₃](NCSe)₂.n(H₂O) dans un anti-solvant (toluène) peut à la fois

favoriser l'extraction d'une bipyridine de la sphère de coordination et la précipitation du composé neutre. Dans la figure 2, nous montrons qu'en variant différents paramètres de réaction (température, dilution, présence de polymère), nous pouvons former des plaquettes $(1200\pm200)x(500\pm65)$ nm², des bâtonnets $(460\pm190)x(80\pm30)$ nm² et des particules sphériques (56±15) nm, les derniers étant dispersés dans le PMMA.

(a) microparticules (1200 \pm 200) x (500 \pm 65) nm²



(b) nanoparticules (460 ± 190) x (80±30) nm²



(c) nanoparticules 56 ± 15 nm



Fig. 2 : Images MET montrant les particules précipitant (a) spontanément d'une solution de précurseur, (b et c) par addition soudaine de la solution de précurseur dans le toluène. Distibution de taille des particules.

Ces objets correspondent à la formation de $Fe^{II}(Me_2-bpy)_2(NCSe)_2$ sous la forme cristalline prédédemment caractérisée à l'état massif. Ceci est confirmé par l'analyse du processus de transition de spin réalisée à l'aide de mesures magnétique et de spectroscopie Raman à température variable. Les caractéristiques de la conversion de spin (température de demitransition, fraction d'espèces impliquées, faible coopérativité) sont retrouvées quelle que soit la taille des particules et la présence éventuelle de PMMA (Fig. 3). Ce résultat est cohérent avec le fait que, pour une cristallinité préservée, le processus thermo-induit est trop peu coopératif pour observer un effet de taille de particule. Ces effets de taille deviennent très importants dans les systèmes pour lesquels les interactions élastiques générées par les distorsions de molécules lors du changement de spin sont fortes et se propagent difficilement dans le réseau.

Un point remarquable est la formation d'une phase cristalline unique de $Fe^{II}(Me_2-bpy)_2(NCSe)_2$ alors que le produit est synthétisé par des méthodes d'extraction sans solvant¹⁹ ou induite par le solvant. Les solides moléculaires sont caractérisés par une grande versatilité structurale (polymorphisme lié aux interactions supramoléculaires) laquelle influence de façon dramatique les propriétés des composés de type transition de spin.²⁰ Un second point qui peut être relevé est la formation d'un solide parfaitement cristallin qui résulte de coupure d'une liaison de coordination, la diffusion de ligand dans le solide, le réarrangement de la sphère de coordination et la nucléation-croissance d'une nouvelle phase.²¹



Fig. 3 : Dépendance en température du produit $\chi_M T$ de Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ (χ_M = susceptibilité magnétique molaire) sous forme de nanoparticules dispersées dans le PMMA.

Finalement, la méthode mise au point avec ce système modèle peut être à priori appliqué à de nombreux analogues moléculaires $Fe^{II}(NN)_2(NCX)_2$ (NN = ligand bidente, X= S, Se), en particulier ceux formés avec des ligands photo-actifs comme cela est proposé dans l'approche LD-LISC. Elle permet une fois la stabilisation et la mise en forme des particules réalisées dans des matrices convenables, de préparer des matériaux de qualité optique.

Un article décrivant ce travail a été publié au New Journal of Chemistry 2014, DOI: 10.1039/C4NJ01257G.

2/ Propriétés de photocommutation de la 4-méthyl-4'-styryl-2,2'-bipyridine comme chélatant du Fe^{II} ou base libre.

Les isomères stables à l'obscurité du ligand 4-méthyl-4'-styryl-2,2'-bipyridine (msbpy) et les complexes correspondants [Fe^{II}(msbpy)₃](NCSe)₂.nSolvant ont été synthétisés (Fig. 4).





trans-msbpy

cis-msbpy



Cation de $[Fe(trans-msbpy)_3]^{2+}$ Fig. 4 : Schéma des isomères de msbpy et les complexes cationiques $[Fe(msbpy)_3]^{2+}$ correspondants.

Les caractérisations chimiques et spectroscopiques ont permis d'en établir la pureté et d'identifier la nature de l'isomère msbpy à l'aide de marqueurs. D'après la structure cristalline, trans-msbpy (100 K) adopte une conformation quasi-coplanaire des noyaux aromatiques et de la liaison éthylénique, ce qui stabilise le système d'électrons π . Comme dans le cas de la bipyridine non substituée, ces complexes de Fe^{II} formés avec trois ligands msbpy (isomères trans et cis) sont diamagnétiques.

Leur réactivité photochimique a été étudiée à l'aide de mesures de spectroscopie d'absorption UV-vis et de RMN dans l'acétonitrile, milieu dans lequel ils sont parfaitement stables (Fig. 5). Pour comparaison, les propriétés des deux isomères du ligand ont été examinées dans les mêmes conditions. Nous avons montré que l'irradiation des deux isomères de msbpy à 365 nm conduit rapidement (t < 30 min) à un état photostationnaire contenant 85 % d'isomère cis. Lorsque l'irradiation est réalisée à plus haute énergie (254 nm), la réaction de photo-isomérisation du groupement styryl est très rapidement (a fortiori en présence de dioxygène) défavorisée au profit d'une réaction secondaire de photocyclisation, puis la formation de produit de photodécomposition.

Les complexes de Fe^{II} correspondants sont également transformés sous irradiation lumineuse (Fig. 5). Contrairement aux ligands base-libre cette fois l'irradiation des complexes à 365 nm, conduit à un état photostationnaire contenant environ 80 % de $[Fe^{II}(trans-msbpy)_3]^{2+}$ formé avec l'isomère trans. Cette conversion cis-msbpy \rightarrow trans-msbpy devient quasi-complète si la longueur d'onde $\lambda = 405$ nm est choisie. Ces observations montrent qu'avec le choix de longueur d'onde, l'isomérisation quantitative cis \rightarrow trans ($\lambda = 405$ nm) peut être suivie d'une réaction inverse partielle ($\lambda = 365$ nm).



Fig. 5: Coefficients d'extinction molaire ($\epsilon \times 10^{-4}$) de $[Fe(t-msbpy)_3]^{2+}$ (.-.) et $[Fe(c-msbpy)_3]^{2+}$ (.-.) mesurés avec des solutions dégazées d'acetonitrile. (b) Evolution du spectre UV-Vis de la solution dégazée de $[Fe(c-msbpy)_3]^{2+}$ lors de l'irradiation à 405 nm.

Lors de l'irradiation à 254 nm de $[Fe^{II}(trans-msbpy)_3]^{2+}$, la formation de produits secondaires (photocyclisation des ligands complexés) est particulièrement efficace et rapide alors que pour $[Fe^{II}(cis-msbpy)_3]^{2+}$, on observe l'isomérisation cis-msbpy \rightarrow trans-msbpy (environ 60 % des ligands complexés) avant de détecter les réactions secondaires. Cette réactivité est caractéristique des stilbénoides en milieu fluide dans lequel les réarrangements électroniques

sont couplés à de larges déplacements d'atomes et changements configurationnels.^{22,23} La complexation de msbpy au Fe^{II} modifie la réactivité (par exemple la composition de l'état photostationnaire) et introduit de nouveaux mécanismes. Nous observons comme cela a été décrit avec des complexes de Ru^{II} et Re^I,²⁴ que des états excités de type transfert de charge métal \rightarrow ligand²⁵ (24700 cm⁻¹, λ = 405 nm) pourraient jouer un rôle dans un processus à basse énergie.

3/ Nanoparticules à transition de spin de complexes [Fe(R-bpy)₃]²⁺ : élaboration, étude des propriétés de photocommutation suivant la nature du ligand styrylbipyridine.

Après avoir mis au point la préparation de nanoparticules de $\text{Fe}^{II}(\text{Me}_2\text{-bpy})_2(\text{NCSe})_2$ et la synthèse de complexes photo-actifs $[\text{Fe}^{II}(\text{msbpy})_3]^{2+}$, nous pouvons appliquer à ces derniers (Fig. 6) la méthode de nanochimie.



R = Me, -CH=CH-Ph (*trans-* or *cis-isomer*)

Fig. 6: Schéma représentant les ligands bidentes Me-R-bpy (R = Me, -CH=CH-Ph), les complexes de Fe^{II} ioniques et neutres.

Le précurseur solubilisé en milieu alcoolique est ajouté brutalement dans un large volume de toluène chauffé à haute température. Il réagit en libérant un ligand msbpy et en précipitant, soit sous la forme neutre Fe^{II}(msbpy)₂(NCSe)₂ (isomère trans), soit sous la forme hydratée de formule Fe^{II}(msbpy)₂(NCSe)₂. 5H₂O (isomère cis), ce dernier étant vraisemblablement un sel [Fe^{II}(cis-msbpy)₃]₂[Fe^{II}(NCSe)₄].2(NCSe⁻).15H₂O.

Les images MET (Fig. 7) montrent des objets isolés sans polymère qui sont de très petites tailles : $(60\pm16)x(19\pm4)$ nm² (isomère trans, nanocristaux) et 65±15 nm (isomère cis, solide amorphe).



Fig. 7: Images MET montrant les particules de $Fe^{II}(trans-msbpy)_2(NCSe)_2$ et de $Fe^{II}(cis-msbpy)_2(NCSe)_2$. 5H₂O. Distribution de taille des particules.

La mesure magnétique des poudres de particules sans dispersant confirme la formation d'un composé neutre à conversion de spin centrée à très haute température (isomère trans, $T_{1/2} \sim 450$ K) et d'un composé paramagnétique dont la valeur de $\chi_M T$ est $\sim (1/3) \times \chi_M T$ (HS) (isomère cis).

L'opacité des poudres de particules avec ou sans dispersant ne permet pas une excitation et une conversion optimale par la lumière. Aussi dans une seconde étape, les particules de Fe^{II}(trans-msbpy)₂(NCSe)₂ et pour comparaison, de Fe^{II}(Me₂-bpy)₂(NCSe)₂ ont été diluées dans le PMMA et mises sous forme de films minces transparents. Ces matériaux de qualité optique sont étudiés à l'aide de mesures d'absorption UV-vis et Raman.

Dans les spectres électroniques des films de PMMA (Fig. 8a), les bandes d'absorption, spécifiques de transitions centrées sur le ligand bipyridine ou mettant en jeu le transfert de charge métal vers ligand (MLCT), sont identifiées dans l'UV et le vis. L'évolution observée à température variable (trans-msbpy) permet d'extraire une courbe de transition thermo-induite inchangée par rapport aux particules pures (Fig. 8b). A partir des mesures Raman ($\lambda = 632.8$ nm, T_{amb}), nous identifions des marqueurs spectroscopiques des groupes fonctionnels (essentiellement [FeN₆], NCSe⁻, bpy).





Fig. 8 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis des nanoparticules de Fe^{II}(transmsbpy)₂(NCSe)₂ dispersées dans des films de PMMA. Ces spectres sont enregistrés (a) à température variable ; (c) à T_{amb} avant et après irradiation à $\lambda = 254$, 365 et 405 nm. (b) Comparaison des courbes de transition extraites des mesures optiques des nanoparticules dispersées en films minces (a) et des mesures magnétiques effectuées avec la poudre de nanoparticules pures.

Lors des expériences de photo-excitation de $Fe^{II}(trans-msbpy)_2(NCSe)_2$ (T_{amb} , vide), l'évolution des spectres avec le temps d'irradiation est lente et dépend étroitement des longueurs d'onde (Fig. 8c). L'irradiation à 254 nm induit des changements importants centrés sur le ligand msbpy (compatibles avec une isomérisation trans \rightarrow cis) et sur le centre métallique (déplacement de la bande MLCT de ~1200 cm⁻¹ vers les basses énergies) suggérant des effets combinés entre les composantes organiques/inorganiques. De façon inattendue, l'excitation à 365 nm modifie essentiellement la partie ligand, alors que celle à 405 nm préserve la partie ligand mais déplace à nouveau la bande MLCT de 1000 cm⁻¹ vers le rouge.

Les films ainsi irradiés ont été étudiés par spectrométrie Raman à T_{amb} . Comme attendu, ces mesures comparées à celles effectuées sur des zones des films non irradiées montrent des changements variables suivant les longueurs d'onde d'excitation, de la fréquence et l'intensité

des bandes des groupes [FeN₆], NCSe⁻ et bpy. Un résultat important est la confirmation du changement de la fraction d'espèces HS lorsque les expériences sont menées avec $\lambda = 254$ et 405 nm (estimé à ~ 20 %) et l'absence significative de changement pour $\lambda = 365$ nm. Ces études ont été complétées par des mesures photomagnétiques réalisées à 300 K. En dépit de la difficulté à résoudre dans ce domaine de température un signal photomagnétique très faible devant la contribution diamagnétique, notamment du support de l'échantillon, cette expérience suggère également la formation d'une espèce paramagnétique suite à l'irradiation in-situ de la poudre de nanoparticules à 405 nm alors que l'irradiation à $\lambda = 365$ nm apparaît inefficace. Enfin, notre équipement ne permet pas de réaliser l'expérience avec $\lambda = 254$ nm.

L'ensemble des résultats indique que ces nanocristaux de $Fe^{II}(trans-msbpy)_2(NCSe)_2$ sont commutables sous irradiation lumineuse à la température ambiante. Les indications spectroscopiques, en partie confirmées par des mesures photomagnétiques permettent de conclure que le comportement moléculaire en phase solide est complexe avec, suivant les conditions d'excitation, une photocommutation centrée sur le ligand sans changement détecté à T_{amb} du site de coordination et l'existence d'autres mécanismes induisant un changement de spin de l'ion métallique couplé ou non à la photocommutation du ligand.

Bien que quelques très rares résultats obtenus au laboratoire ou dans d'autres équipes montrent un effet de synergie entre photo-isomérisation du ligand stilbénique et changement de spin de l'ion métallique en milieu cristallin,⁶⁻⁷ cette contribution basée sur la préparation de matériaux optimisés et un composé dont la réactivité en phase solide n'était pas connue démontre une réactivité effective et des observations inattendues qui nécessitent des études complémentaires pour conclure à un effet LD-LISC éventuel et comprendre les autres mécanismes de transformation du complexe de Fe^{II} en phase solide. L'étude du composé analogue à ligand cis-msbpy apparaît également importante pour la rationalisation des résultats.

Ce composé apparaît peu exploitable pour des applications car des sources UV sont nécessaires et les travaux futurs devront privilégier des systèmes à ligands diaryléthènes^{11,12,26} caractérisés par un large photochromisme et une réorganisation structurale limitée.

Références

¹ Special issue on 'Molecular materials in electronic and optoelectronic devices': Acc. Chem. Res., 1999, 32, p. 191

² Spin-Crossover in Transition Metal Compounds, Gütlich P., Goodwin H. A. Eds., Top. Curr. Chem., Springer, Heidelberg, 2004, Vol. 233-235

³ S. Decurtins, P.Gütlich, H. Spiering and A. Hauser, Inorg. Chem., 1985, **24**, 2174; A. Hauser, Top. Curr. Chem., 2004, **234**, 155.

⁴ S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. Mc Garvey and A. Bousseksou, Angew. Chem., Int. Ed., 2005, **44**, 4069

⁵ C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, Inorg. Chem., 1994, **33**,

2273; M.-L. Boillot, J. Zarembowitch and A. Sour, Top. Curr. Chem., 2004, 234, 261

⁶ M.-L. Boillot, S. Pillet, A.Tissot, E. Rivière, N. Claiser, C. Lecomte Inorg. Chem. 2009, 48, 4729 ; A. Tissot, M.-L. Boillot, S. Pillet, E. Codjovi, K. Boukheddaden, L. M. Lawson-Daku J. Phys. Chem. C 2010, 114, 21715.

⁷ Y. Hasegawa, K. Takahashi, S. Kume, H. Nishihara Chem. Commun. 2011, 47, 6846 ; K. Takahashi, Y. Hasegawa, R. Sakamoto, M. Nishikawa, S. Kume, E. Nishibori, H. Nishihara Inorg. Chem. 2012, 51, 5188 ; Y. Hasegawa, R. Sakamoto, K. Takahashi, H. Nishihara Inorg. Chem. 2013, 52, 1658.

⁸ Y. Hasegawa, S. Kume, H. Nishihara Dalton Trans. 2009, 280.

⁹ K. Sénéchal-David, N. Zaman, M. Walko, E. Halza, E. Rivière, R. Guillot, B. L. Feringa, M.-L. Boillot Dalton Trans. 2008, 1932 ; Y. Garcia, V. Ksenofontov, R. Lapouyade, A. D. Naik, F. Robert, P. Gütlich Opt. Mater. 2011, 33, 942 ; M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio Chem. Eur. J. 2013, 19, 6946 ; M. Milek, F. Heinemann, M. M. Khusniyarov Inorg. Chem. 2013, 52, 11585.

¹⁰ S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Hergès Science 2011, 331, 445 ; S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Hergès Chem. Eur. J. 2012, 18, 16368.

¹¹ B. L. Feringa J. Org. Chem. **2007**, 72, 6635-6652 ; B. L. Feringa, Molecular Switches, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany 2001.

¹² Photochromism : Molecules and Systems, Elsevier Science, H. Dürr and H. Bouas-Laurent Eds, 2003 ; Special issue on Photochromism: Memories and switches, Chem. Rev. 2000, 100, 1685 ; K. Amimoto, T. Kawato Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 6 (2005) 207–226.

¹³ A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3313-

3335; A. Spangenberg, R. Métivier, J. Gonzalez, K. Nakatani, P. Yu, M. Giraud, A. Léaustic,

R. Guillot, T. Uwada, T. Asahi Adv. Mater. 2009, 21, 309; N. Sanz, A. C. Gaillot, P.L.

Baldeck, A. Ibanez J. Mater. Chem., 2000, 10, 2723; A. Tissot New J. Chem. 2014, 38,1840.

¹⁴ M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet New J. Chem. 1999, 179.

¹⁵ A. J. Cunningham, J.E. Ferguson, H.K.J. Powell, E. Sinn and H. Wong, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2155-2160.

¹⁶ A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou and M.-L. Boillot, J. Mater. Chem., 2012, **22**, 3411-3419; A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Rivière, F. Brisset and M.-L. Boillot, Dalton Trans., 2010, **39**, 7806.

¹⁷ W. A. Baker and H. M. Bobonich, Inorg. Chem., 1964, **3**, 1184.

¹⁸ S. Savage, Z. Jia-Long and A. G. Maddock, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985, 991-996.

- ¹⁹ W. M. Reiff, R. B. Frankel, B. F. Little and G. J. Long, Inorg. Chem., 1974, **13**, 2153; M. Wriedt and C. Näther Inorg. Chim. Acta 2011, 377, 129.
- ²⁰ P. Guionneau, Dalton Trans. 2014, **43**, 382-393; J. Tao, R-J. Wei, R. B. Huang and L. S. Zheng, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 703-737.
- ²¹ N. Dragoe, M. Andruh and E. Segal, Thermochimica Acta, 1991, **176**, 241-248.
- ²² G. Bartocci, F. Masetti, U. Mazzucato, A. Spalleti, I. Baraldi, F. Momicchioli J. Phys.
- Chem., 91, 4733 ; U. Mazzucato Gaz. Chim. It. 1987, 117, 661. ²³ U. Mazzucato, A. Spalleti J. Phys. Chem. A, 2009, 113, 14521.
- ²⁴ M. Busby, P. Matousek, M. Towrie, A. Vleck, Jr J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 3000 ; J. Bossert, C. Daniel Chem. Eur. J. 2006, 12, 4835 ; V. W-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B. Wai-
- Kin Chu, N. Zhu Organometallics 2001, 20, 4911. ²⁵ C. De Graaf, C. Sousa Int. J. Quant. Chem. 2011, 111, 3385.
- ²⁶ M. Irié Chem. Rev. 2000, 100, 1685.