

Le photochromisme : définition et applications

par **Jonathan PIARD**

Département de chimie / PPSM
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr

RÉSUMÉ

Cet article présente le phénomène de photochromisme et donne un bref historique de sa découverte. Puis, les différentes familles de photochromes organiques sont présentées et classées suivant les processus photochimiques mis en jeu. Enfin, cet article détaille les différentes applications dont font l'objet les composés photochromes tant dans l'industrie qu'en recherche. Le dernier paragraphe décrit le principe d'expériences susceptibles d'être mises en œuvre en travaux pratiques. Il s'agit également de montrer que le photochromisme est un phénomène qui peut être aisément abordé et utilisé dès la classe de terminale afin d'illustrer de manière très visuelle des notions de cinétique, thermodynamique ou de chimie organique. Cet article s'appuie sur des travaux de thèse effectués au laboratoire de Photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM) de l'ENS Cachan sous la direction du Professeur NAKATANI et du Docteur MÉTIVIER [1].

1. DÉFINITION ET HISTOIRE

1.1. Définition

Le photochromisme est une transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter dans au moins un des sens de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique (UV, visible ou IR) [2-4]. De manière générale, pour qu'une réaction photo-induite ait lieu, il est nécessaire d'utiliser une longueur d'onde appartenant au domaine d'absorption du composé (cf. figure 1).

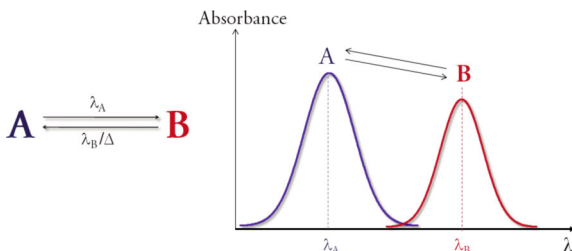


Figure 1 : Principe du photochromisme :
réaction et spectres d'absorption.

Il apparaît également qu'une transformation spontanée par réaction thermique peut également avoir lieu dans un des sens en absence de lumière. Ainsi, le passage de la forme A à la forme B ($A \rightarrow B$ ou réaction aller) s'effectue par irradiation à une longueur d'onde λ_A dans la bande d'absorption du photochrome à l'état A (habituellement dans l'UV) et celui de B vers A ($B \rightarrow A$ ou réaction retour) par irradiation à une longueur d'onde λ_B (habituellement dans le visible), distincte de λ_A dans la bande d'absorption du photochrome à l'état B, et/ou par réaction thermique (Δ).

Deux grands types de photochromisme peuvent alors être distingués :

- ◆ si la réaction retour a lieu uniquement par voie photochimique, le photochromisme est dit de type P. Le composé photochrome est qualifié de bistable ;
- ◆ si la réaction retour peut aussi avoir lieu par voie thermique, on parle alors de photochromisme de type T.

Le photochromisme peut avoir lieu pour des composés tant inorganiques qu'organiques. Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement aux derniers cités.

Bien que le photochromisme soit un processus réversible, des réactions secondaires peuvent toutefois avoir lieu. La perte des propriétés photochromes avec le temps ou sous irradiation prolongée peut engendrer des dégradations de la molécule. La perte de performance est alors qualifiée de fatigue. Plus un composé se dégrade difficilement lors des cycles d'irradiation, plus on dit qu'il est résistant à la fatigue.

1.2. L'histoire du photochromisme

Les premières mentions de ce phénomène remontent à l'Antiquité et l'époque d'Alexandre LE GRAND (356-323 av. J.-C.). À cette époque, les batailles font rage et la bonne coordination des attaques est une condition essentielle à toute victoire. Les guerriers macédoniens étaient alors munis de bracelets photochromes (composé inconnu) dont le changement de couleur par une exposition appropriée au soleil permettait de signifier le début de l'attaque [5].

Plus de deux mille ans plus tard, en 1867, FRITZSCHE décrivit pour la première fois la décoloration d'une solution de tétracène à la lumière du Soleil, puis son retour à sa couleur initiale (orange) en absence de lumière [6]. Suivirent alors quelques travaux mentionnant des solutions et des matériaux au comportement similaire. En 1899, MARKWALD découvre le premier composé organique photochrome présentant un changement de couleur réversible à l'état solide, le 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène-1-(4H)-one (cf. figure 2, page ci-contre) [7]. Il est alors le premier à identifier ce phénomène comme nouveau en son genre et le considère comme une véritable photoréaction réversible. Il nomme alors ce phénomène « phototropie ».

Jusque dans les années 1920, peu de travaux scientifiques furent consacrés à l'étude de la transformation photochrome et les efforts se concentrèrent sur la synthèse de nouvelles

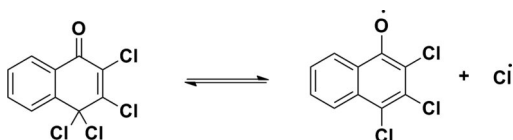


Figure 2 : Photochromisme à l'état cristallin du 2,3,4,4-tétrachloronaphtalène-1-(4H)-one.

molécules et sur l'optimisation de leurs propriétés. Dans les années 1930, l'attrait pour cette photoréaction s'essouffla et le nombre d'études resta limité. Néanmoins, quelques avancées majeures intervinrent durant cette période. Ainsi, on attribue à HARRIS et GHEORGHU [8] les premières études mécanistiques de ce phénomène respectivement sur le vert de malachite et les semicarbazones (cf. figure 3). Il faut ensuite attendre les années 1950 pour entrevoir un net regain d'intérêt avec l'avènement de nouvelles techniques (RMN, IR...) et la synthèse de nouvelles molécules et des études mécanistiques approfondies. Les travaux de HIRSCHBERG et coll. sur les premiers spiropyranes et la bianthrone (cf. figure 3) permettent des avancées majeures dans le domaine [9]. Le terme de photochromisme est alors adopté pour décrire ce phénomène (*phos* signifiant la lumière et *chroma* la couleur).

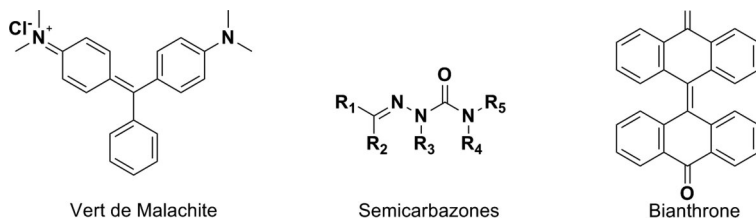


Figure 3 : Exemples de molécules photochromes.

Les années 1970-80 ont marqué un tournant considérable pour les photochromes au travers de leur commercialisation sous forme de verres à transmission variable dans le domaine de la lunetterie [10]. Depuis les années 1990, de nouvelles applications ont vu le jour dans les domaines du stockage de données [11] ou des interrupteurs moléculaires [12].

1.3. Le photochromisme dans la nature

Dans la nature, deux exemples de systèmes photochromes peuvent être cités. D'une part, il se trouve impliqué dans les processus de la vision puisque l'absorption de photons par le pigment de rhodopsine induit un changement de conformation qui, *via* une succession de réactions, engendre une impulsion nerveuse responsable de la vision [4]. D'autre part, il est présent chez certaines plantes qui possèdent des molécules d'anthocyanes (famille des flavonoïdes) capables d'absorber la lumière visible et induire une coloration de ces plantes en bleu, rouge, mauve ou orange.

2. LES DIFFÉRENTES FAMILLES DE PHOTOCHROMES ORGANIQUES

Les photochromes organiques peuvent être classés selon le type de réaction chimique à l'origine de la modification de la structure moléculaire. Les principales familles de réactions conduisant au photochromisme sont décrites ci-dessous.

2.1. Isomérisation cis-trans

Les stilbènes, les azobenzènes [13] et leurs dérivés présentent une isomérisation de la double liaison C=C ou N=N sous irradiation UV ou visible entre une forme E (trans) et une forme Z (cis) (*cf.* figure 4). Le changement spectral entre les deux formes n'est généralement pas très prononcé en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. En revanche, la réaction photochrome induit une variation très significative de la polarité et du volume libre de la molécule. Ces photochromes sont souvent de type T. L'azobenzène, le stilbène et quelques-uns de leurs dérivées sont commerciaux.

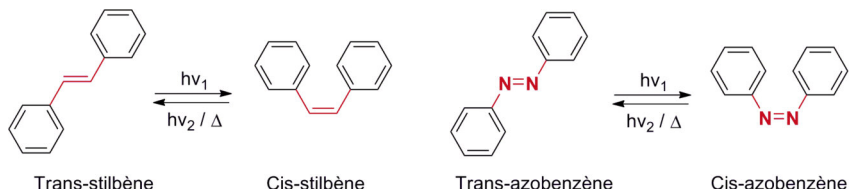


Figure 4 : Isomérisation du stilbène et de l'azobenzène.

Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

2.2. Transfert de proton intramoléculaire

Dans cette famille de composés, les salicylidène-anilines ou salicylidène-aminopyridines (appelés « anils ») occupent une place de choix. Un transfert de proton intramoléculaire permet le passage de la forme émol à la forme cétone (tautomérie céto-énolique). Généralement, la forme émol est jaune, et le photoproduit (cétone) est rouge. Les couleurs observées sont attribuables à une transition $n - \pi^*$ de la paire d'électrons libres de l'oxygène (*cf.* figure 5). En solution, le photoproduit retourne à la forme émol rapidement, souvent en quelques millisecondes. Certains de ces composés peuvent être photochromes à l'état solide et le retour à la forme émol est considérablement ralenti par rapport à la

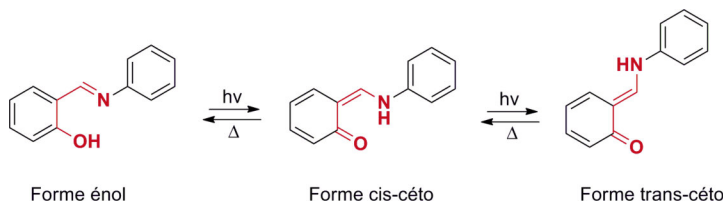


Figure 5 : Phototautomérie des anils.

Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

solution et peut prendre quelques secondes ou plusieurs mois. Ces photochromes sont de type T et leur synthèse est en général facile (*cf.* sous-paragraphe 3.3.). Certains de ces composés sont commerciaux.

2.3. Réaction de cyclisation

Les réactions d'électrocyclisation (réarrangement entraînant la transformation d'une liaison π en liaison σ (ou *vice versa*) au sein d'une molécule sont majoritairement mises en jeu. Elles font intervenir dans la majeure partie des cas trois paires d'électrons π et six atomes. Les composés appartenant à cette famille peuvent être classés suivant les deux grands types de photochromisme énoncés au sous-paragraphe 1.1. Ainsi, les spiropyranes et spirooxazines (sous-paragraphe 2.3.1.) sont des photochromes de type T tandis que les fulgides, fulgimides (sous-paragraphe 2.3.2.) et les diaryléthènes (sous-paragraphe 2.3.3.) sont en général des photochromes de type P.

2.3.1. Spiropyranes et spirooxazines

Les spiropyranes et les spirooxazines ont été largement étudiées depuis la découverte des premières citées par MARCKWALD [14]. La liaison carbone-oxygène se rompt sous irradiation UV, s'ensuit alors une isomérisation cis-trans menant à la forme colorée appelée mérocyanine (*cf.* figure 6). Cette dernière est une forme mésomère entre deux formes limites que sont les formes quinonique et zwitterionique. Quelques rares exemples de ces composés sont photochromes à l'état cristallin. Un certain nombre de ces composés sont commerciaux.

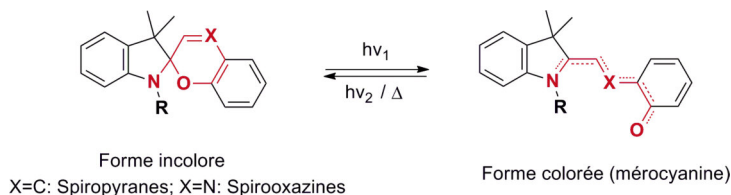


Figure 6 : Photoisomérisation des spiropyranes et spirooxazines.

Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

2.3.2. Fulgides et fulgimides

Les fulgides sont connus depuis le début du xx^e siècle. Leur nom vient du latin *fulgere* qui signifie briller (*cf.* figure 7, page ci-après) [15]. Pour être photochromes, les fulgides doivent posséder au moins un carbone exo méthylène substitué par un groupement aryle (*cf.* figure 7 où le groupement aryle est un furane) afin d'avoir une structure du type 1,3,5-hexatriène capable de conduire à une réaction électrocyclique [16]. Les premiers fulgides présentaient un retour thermique non négligeable. Ce n'est que dans les années 1980, avec l'introduction d'hétérocycles en tant que groupement aryle et l'ajout de substituants sur les carbones du cycle, que les fulgides, modifiés en furylfulgides (cas

de la figure 7), devinrent des composés photochromes réputés pour leur stabilité thermique. Les fulgimides [17] sont également très étudiés à cause de leur grande facilité à être substitués par d'autres groupements sans que les propriétés photochromes en soient affectées [16]. Ces composés ne sont malheureusement plus commerciaux.

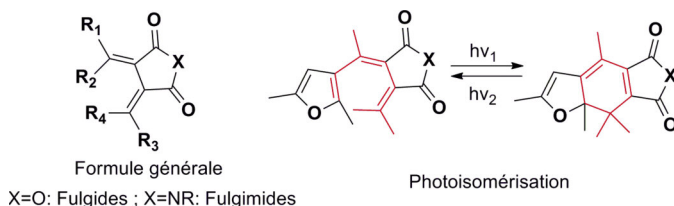


Figure 7 : À gauche : Formule générale et photoisomérisation des fulgides et fulgimides. À droite : Photoisomérisation dans le cas d'un furylfulgide. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

2.3.3. Diaryléthènes

Les diaryléthènes [18] sont des dérivés du *cis*-stilbène construits autour d'une double liaison C=C substituée par deux groupements aryle en *cis* (cf. figure 8). Tous les diaryléthènes possèdent un motif du type 1,3,5-hexatriène. Selon les règles de WOODWARD-HOFFMAN basées sur la symétrie des orbitales π , la réaction d'électrocyclisation (1,6) est conrotatoire par voie photochimique et disrotatoire par voie thermique. Sous irradiation UV, le motif hexatriène (forme ouverte incolore) se transforme en un motif de type 1,3-cyclohexadiène (forme fermée colorée) par une réaction de cyclisation. La réaction inverse (cycloreversion) s'effectue par irradiation dans le domaine du visible (cf. figure 8). L'extension de la conjugaison du système π à l'ensemble de la molécule lors de la réaction de cyclisation explique la coloration de la forme fermée. Plusieurs composés appartenant à cette famille sont commerciaux.

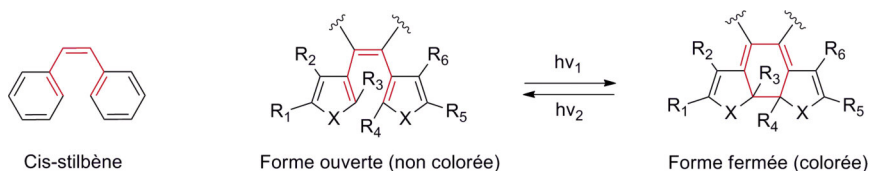


Figure 8 : Structure du *cis*-stilbène et réaction de photocyclisation des diaryléthènes. Les liaisons et atomes affectés par la réaction photochrome sont mentionnés en rouge.

3. APPLICATIONS DU PHOTOCHROMISME

3.1. Produits commerciaux « grand public »

On trouve à l'heure actuelle des photochromes dans des matériaux optiques à transmission variable (verres ou lentilles ophtalmiques), en cosmétique, dans les systèmes d'au-

thentification (encres pour impression sécurisée), dans certains jouets ou sur certains vêtements ludiques (T-shirts, casquettes, cf. figure 9). Une marque déposée uniquement dédiée à des objets contenant des photochromes a également été créée (Solaractive®). Les spirooxazines et spiropyranes se sont révélés posséder les propriétés les plus intéressantes pour ce type d'applications.



Figure 9 : Exemples d'applications des photochromes aux lunettes (James ROBINSON Ltd, Royaume-Uni) et aux T-shirts (Color Change Corporation, États-Unis).

3.2. En recherche

3.2.1. Stockage optique de l'information

Depuis les années 1990, beaucoup de laboratoires de recherche ont concentré leurs efforts sur la mise au point de composés photochromes susceptibles d'être utilisés dans le domaine du stockage de l'information. Dans cette optique, les photochromes de type P et en particulier les diaryléthènes sont les composés les plus étudiés du fait de leur grande résistance à la fatigue et de leur bistabilité. Les cycles de photocoloration et de photodécoloration peuvent être effectués plusieurs centaines/milliers de fois sans observation de photodégradation pour certains composés. Chaque état du photochrome (A ou B) est comparable aux bits 0 et 1 du codage binaire actuellement utilisé dans les supports de stockage de l'information. L'écriture utilise la réaction photochrome pour adresser les bits d'information alors que la lecture s'effectue par mesure d'une grandeur physique, par exemple l'absorption. Pour parfaire ces systèmes, le couplage de la fluorescence et du photochromisme est une voie prometteuse, car la lecture par la fluorescence se révèle être très performante [18-19].

3.2.2. Machines moléculaires

Lors de l'irradiation, la réaction photochrome peut entraîner des changements structuraux importants qui peuvent s'avérer détectables à l'échelle macroscopique, notamment à l'état solide. L'idée est alors de fabriquer des systèmes capables de reproduire à l'échelle moléculaire, macromoléculaire ou nanométrique des fonctions similaires à celle de machines macroscopiques (moteurs, rotors, muscles...) [20-21]. Pour observer ces machines en action, des vidéos sont téléchargeables (accès libre) depuis les supporting informations des deux articles précédemment cités.

3.2.3. Applications d'intérêt biologique

Des applications en biologie peuvent être envisagées notamment par l'utilisation de systèmes de type « hôte-invité ». L'avantage de tels systèmes est le transport de la molécule d'intérêt biologique (molécule thérapeutique, ions essentiels...) vers la zone d'action ciblée et le relargage de manière photocontrôlée. La plupart de ces systèmes sont constitués d'une unité photochrome et d'une unité de reconnaissance choisie pour ses propriétés de complexation sélective. Dans l'exemple de la figure 10, l'unité photochrome est un spiropyrane alors que l'unité de reconnaissance est un éther couronne [22]. Il a alors été démontré que pour cet assemblage, les ions potassium présentent une plus grande affinité avec la forme spiropyrane comparée à la forme mérocyanine. L'ajout de cation entraîne une décoloration de la solution issue de l'irradiation UV, synonyme de retour à la forme initiale spiropyrane.

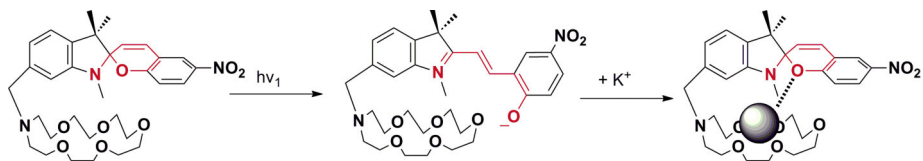


Figure 10 : Sélectivité de complexation d'un cation métallique par la forme spiropyrane [22].

3.3. En travaux pratiques

3.3.1. Cinétique chimique

Dans le cas des photochromes de type T tel que les spiropyranes ou les spirooxazines, la réaction de retour thermique se fait spontanément et peut donc être suivie notamment par spectrophotométrie. Pour certains produits commerciaux, la réaction s'effectue selon un ordre un et sur une échelle de temps raisonnable (vingt-trente minutes) [23-24]. Une étude approfondie de la cinétique d'un spiropyranne (le 6-nitro-BIPS) a déjà fait l'objet d'un article dans ce journal et peut-être généralisée à d'autres molécules [25].

La décoloration de la solution intervenant lors de la réaction de retour peut également s'avérer être un moyen très visuel d'évaluer la cinétique de la réaction. Des études qualitatives de l'influence du solvant, de la température ou encore de la concentration peuvent être envisagées aisément. Dans le cas d'une cinétique d'ordre entier, des données cinétiques telles que l'énergie d'activation (E_a) ou la constante cinétique (k) peuvent être extraites des expériences de cinétiques [23-25].

Dans le cas des photochromes de type P, tels que les diaryléthènes, l'étude de la cinétique des réactions photochromes est plus délicate, mais reste envisageable [26].

3.3.2. Thermodynamique

Dans le cas des composés de type T, les deux formes sont en équilibre thermodynamique. En enregistrant les spectres d'absorption des solutions obtenues en l'absence

d'irradiation à plusieurs températures, il est possible d'avoir accès à K_{eq} et $\Delta_r H^\#$ en vérifiant quelques hypothèses [23-24]. Une influence du solvant sur l'équilibre thermodynamique peut être envisagée.

Dans le cas des anils (salicylidène-anilines, cf. sous-paragraphe 2.2.2.), un déplacement de l'équilibre par précipitation photo-induite peut également être envisageable dans la mesure où les formes *cis* et *trans* possèdent des polarités très différentes.

3.3.3. Chimie organique

La synthèse de spiropyranes [10-27] ou d'anils [28-29] peut être effectuée par l'intermédiaire de réactions de chimie organique vues dans l'enseignement supérieur (L1-L3, CPGE).

Par ailleurs, les réactions photochromes peuvent être de bons exemples pour illustrer des réactions chimiques abordées dans l'enseignement supérieur telle que la tautométrie céto-énolique pour les anils (L1-L2, CPGE) ou les réactions de cyclisation pour les diaryléthènes (L3-M1). Ces dernières constituent de bonnes illustrations des règles de WOODWARD et HOFFMAN.

Finalement, l'isomérisation *cis-trans* intervenant dans le cas des azobenzènes peut être un bon moyen de visualiser par la couleur les différences de propriétés physiques entre deux diastéréomères.

CONCLUSION

Cet article a permis de présenter le phénomène de photochromisme et d'introduire les différentes familles de photochromes suivant les processus photochimiques mis en jeu. Différentes applications de ces composés ont été détaillées tant dans l'industrie qu'en recherche. Finalement, il a été démontré dans une dernière partie que le photochromisme est un phénomène qui peut être aisément abordé et utilisé dès la classe de terminale afin d'illustrer de manière très visuelle des notions de cinétique, thermodynamique ou de chimie organique notamment en travaux pratiques.

Des expériences s'appuyant sur les propositions de travaux pratiques énoncées dans le dernier paragraphe sont actuellement en cours de mise en œuvre et feront l'objet d'articles futurs. L'une d'entre elles a déjà été publiée dans ce même journal en date d'octobre 2012 (*Le Bup* n° 947) [25].

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MÉALLET-RENAULT, Rémi MÉTIVIER et Keitaro NAKATANI pour leur aide et leurs précieux conseils lors de la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PIARD J. « Études photophysiques de nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes préparées par photofragmentation laser ». Thèse de doctorat de l'ENS Cachan, PPSM, ENS Cachan, 2011.
- [2] DÜRR H. and BOUAS-LAURENT H. *Photochromism, Molecules, and Systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [3] BRASLAVSKY S. E. "Glossary of terms used in Photochemistry". *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79, 3, p. 293-465.
- [4] FERGING B. L. *Molecular Switches*. Darmstadt: Wiley-VCH, 2001.
- [5] DESSAUER R. and PARIS J. P. *Photochromism. Advances in Photochemistry - Vol. 1*. Amsterdam: Wiley-VCH, 1963, p. 275-278.
- [6] FRITZSCHE J. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1867, 69, p. 1035-1037.
- [7] MARKWALD W. "Ueber Phototropie". *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* (Muenchen, Germany), 1899, 30, p. 140-145.
- [8] HARRIS K. D. M. "Structure determination of molecular materials from powder diffraction data". *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, 6, 2, p. 125-130.
- [9] HIRSCHBERG Y. « Photochromie dans la série de la bianthone ». *Compte rendu*, 1950, 7, p. 116-117.
- [10] OSTERBY B., McKELVEY R. D. and HILL L. "Photochromic sunglasses: A patent-based advanced organic synthesis project and demonstration". *Journal of Chemical Education*, 1991, 68, p. 424-425.
- [11] PARTENOPOULOS D. A. and RENTZEPIS P. M. "3-Dimensional optica storage memory". *Science*, 1989, 245, 4920, p. 843-845.
- [12] FERING B. L., JAGER W. F. and DELANGE B. "Organic Materials for Reversible Optical-Data Storage". *Tetrahedron*, 1993, 49, 37, p. 8267-8310.
- [13] RAU H., *Photochemistry and photophysics - Vol. 2*. RABEK J.F., Boca Raton: CRC Press, 1990.
- [14] BERKOVIC G., KRONGAUZ V. and WEISS V. "Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches". *Chemical Reviews*, 2000, 100, 5, p. 1741-1753.
- [15] HELLER H. G. "Fulgides and related systems". *Handbook of organic photochemistry and photobiology*. Boca Raton: Horspool, W.H. Pill-Soon Song. 1995.
- [16] YOKOYAMA Y. "Fulgides for memories and switches". *Chemical Reviews*, 2000, 100, 5, p. 1717-1739.
- [17] HART R. J., HELLER H. G. and SALISBUR K. "Photochemical rearrangements of some photochromic fulgimides". *Chemical Communications*, 1968, 24, p. 1627-1628.
- [18] IRIE M. "Diarylethenes for memories and switches". *Chemical Reviews*, 2000, 100, 5, p. 1685-1716.

- [19] METIVIER R., BADRE S., MEALLET-RENAULT R., YU P., PANSU R. B. and NAKATANI K. "Fluorescence Photoswitching in Polymer Matrix: Mutual Influence between Photochromic and Fluorescent Molecules by Energy Transfer Processes". *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 27, p. 11916-11926.
- [20] EELKEMA R., POLLARD M. M., VICARIO J., KATSONIS N., RAMON B. S., BASTIAANSEN C. W. M., BROER D. J. and FERGINGA B. L. "Nanomotor rotates microscale objects". *Nature*, 2006, 440, 7081, p. 163.
- [21] KOBATAKE S., TAKAMI S., MUTO H., ISHIKAWA T. and IRIE M. "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation". *Nature*, 2007, 446, 7137, p. 778-781.
- [22] INOUE M., UENO M., TSUCHIYA K., NAKAYAMA N., KONISHI T. and KITAO T. "Alkali-metal cation recognition induced isomerization of spirobenzopyrans and spironaphthoxazins possessing a crown ring as a recognition site-multifunctional artificial receptors". *Journal of Organic Chemistry*, 1992, 57, 20, p. 5377-5383.
- [23] PRYPSZTEIN H. R. and MARTÍN NEGRI R. "An Experiment on Photochromism and Kinetics for the Undergraduate Laboratory". *Journal of Chemical Education*, 2001, 78, p. 645-648.
- [24] « Photochimie et cinétique de composés photochromes ». Épreuve écrite Concours ENS Filière BCPST, 2010.
- [25] PIARD J. « Étude cinétique d'une réaction photochrome ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, octobre 2012, vol. 106, n° 947, p. 971-984.
- [26] « Étude de l'efficacité d'une réaction photochrome ». Épreuve écrite Concours X-ENS-ESPCI Filière PC, 2012.
- [27] GUGLIELMETTI R., MEYER R. and DUPUY C. J. "Synthesis of a photochromic benzo-thiazolinic spiropyran". *Journal of Chemical Education*, 1973, 50, p. 413-415.
- [28] SLIWA M., LETARD S., Malfant I., NIERLICH M., LACROIX P. G., ASAH T., MASUHARA H., YU P. and NAKATANI K. "Design, synthesis, structural and nonlinear optical properties of photochromic crystals: Toward reversible molecular switches". *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 18, p. 4727-4735.
- [29] SPANGENBERG A., SLIWA M., METIVIER R., DAGNELIE R., BROUSSEAU A., NAKATANI K., PANSU R. and Malfant I. "N-(3,5-Di-tert-butylsalicylidene)-4-iodobenzene, a peculiar case of a nonlinear optical photoswitch". *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2007, 20, 11, p. 992-997.



Jonathan PIARD
 Professeur agrégé (PrAg)
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)