

Matériaux mécanofluorochromes

De l'ingénierie moléculaire au développement de capteurs de force ?

Résumé Un matériau mécanofluorochrome est un matériau qui voit sa fluorescence modifiée par application d'une contrainte mécanique. Cet article décrit quelques exemples représentatifs de matériaux moléculaires mécanofluorochromes connus dans la littérature avant de présenter les résultats obtenus au laboratoire sur une série de complexes de difluorure de bore à ligand dicétone. Ces résultats ont permis de comprendre l'origine du changement de fluorescence observé sous contraintes mécaniques dans ces matériaux moléculaires.

Mots-clés **Fluorescence, matériaux moléculaires organiques, mécanofluorochromisme, matériaux stimulables, capteurs de force.**

Abstract **Mechanofluorochromic materials: from molecular engineering to the development of force sensors?** Mechanofluorochromic materials show fluorescence emission properties sensitive to mechanical stress. In this article, a few examples of mechanofluorochromic materials from the literature are described and the results obtained on a series of boron difluoride diketonate complexes are presented, results allowing to understand the origin of the fluorescence changes observed under mechanical stress in these materials.

Keywords **Fluorescence, organic molecular materials, mechanofluorochromism, stimuli-responsive materials, force sensors.**

Qu'est-ce qu'un matériau mécanofluorochrome ?

La fluorescence, terme introduit pour la première fois par Stokes en 1852, correspond à l'émission d'un photon par un composé, initialement porté à l'état excité par absorption lumineuse, avec rétention de la multiplicité de spin. Ce phénomène est à l'heure actuelle largement exploité pour l'imagerie biologique et le développement de capteurs et, à l'instar des sondes fluorescentes moléculaires, les matériaux et nanomatériaux fluorescents connaissent un développement rapide. En effet, le passage de la solution diluée à la phase condensée (cristal moléculaire ou film polymère fortement dopé en fluorophore) provoque l'agrégation des molécules fluorescentes, ce qui se traduit par de nouvelles propriétés d'émission (extinction ou exaltation de la fluorescence suivant les cas, déplacement du maximum d'émission), mais aussi par une sensibilité différente aux stimuli chimiques ou physiques.

Le mécanofluorochromisme se définit comme la modulation de la fluorescence à l'état solide, en couleur et en intensité, de matériaux par contraintes mécaniques (pression, cisaillement, étirement, etc.). Les contraintes mécaniques vont modifier les interactions intramoléculaires et/ou la structure interne des molécules au sein du matériau d'intérêt, ce qui va provoquer le changement de fluorescence (voir encadré).

Quelques grandes familles de matériaux mécanofluorochromes

À notre connaissance, le premier exemple de luminescence mécanosensible a été décrit en 1993 : il a été montré que la fluorescence à l'état solide jaune/verte du 4-*tert*-butyl-1-(4'-diméthylaminobenzylidèneamino)pyridinium perchlorate (composé **1**, *figure 1*) [2] pouvait être éteinte par simple écrasement de la poudre. Un premier exemple de polymère mécanofluorochrome, constitué de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) dopé de façon non covalente par un dérivé de cyano-phénylène-vinylène (composé **2**, *figure 1*), est décrit

en 2002 [3]. Il faudra attendre 2005 pour voir apparaître la première publication rapportant le comportement mécanofluorochrome de composés organométalliques (composé **3**, *figure 1*) [4] et 2007 pour un nouvel exemple de dérivé organique mécanofluorochrome (composé **4**, *figure 1*) [5].

Le phénomène a ensuite suscité un intérêt croissant, et de nombreux composés mécanofluorochromes, molécules organiques et complexes de métaux de transition, ont été décrits. Parmi les complexes organométalliques, on peut citer, à titre d'exemple représentatif, les complexes d'or à ligand isonitrile [6] (tels que le composé **5**, *figure 1*) : ces complexes peuvent cristalliser sous deux formes polymorphes, la première pour

Le mécanofluorochromisme : quelques définitions

Dans la littérature, on rencontre les termes de luminescence mécanochrome, luminescence piézochrome ou encore piézo-fluorochromisme pour décrire la variation de fluorescence induite par contraintes mécaniques. Tous ces termes sont considérés comme équivalents. Néanmoins, le terme « piézo » venant du grec ancien « πίεζω », qui signifie presser, les termes de luminescence piézochrome et piézo-fluorochromisme peuvent sembler plus appropriés pour décrire des changements de fluorescence induits par une force de pression. De même, le terme luminescence englobant fluorescence et phosphorescence, le mécanofluorochromisme et le piézo-fluorochromisme sont respectivement inclus dans les termes luminescence mécanochrome et luminescence piézochrome. Le terme de luminescence mécanosensible (de l'anglais « mechanoresponsive luminescence ») a été introduit plus récemment pour décrire des systèmes présentant une extinction ou une apparition de fluorescence suite à l'application de contraintes mécaniques, alors que la luminescence mécanochrome implique une variation du maximum d'émission de fluorescence [1]. Ces phénomènes ne doivent pas être confondus avec le phénomène de triboluminescence pour lequel la force mécanique apporte l'énergie d'excitation au matériau, et où par conséquent aucune excitation lumineuse n'est nécessaire pour observer l'émission de lumière.

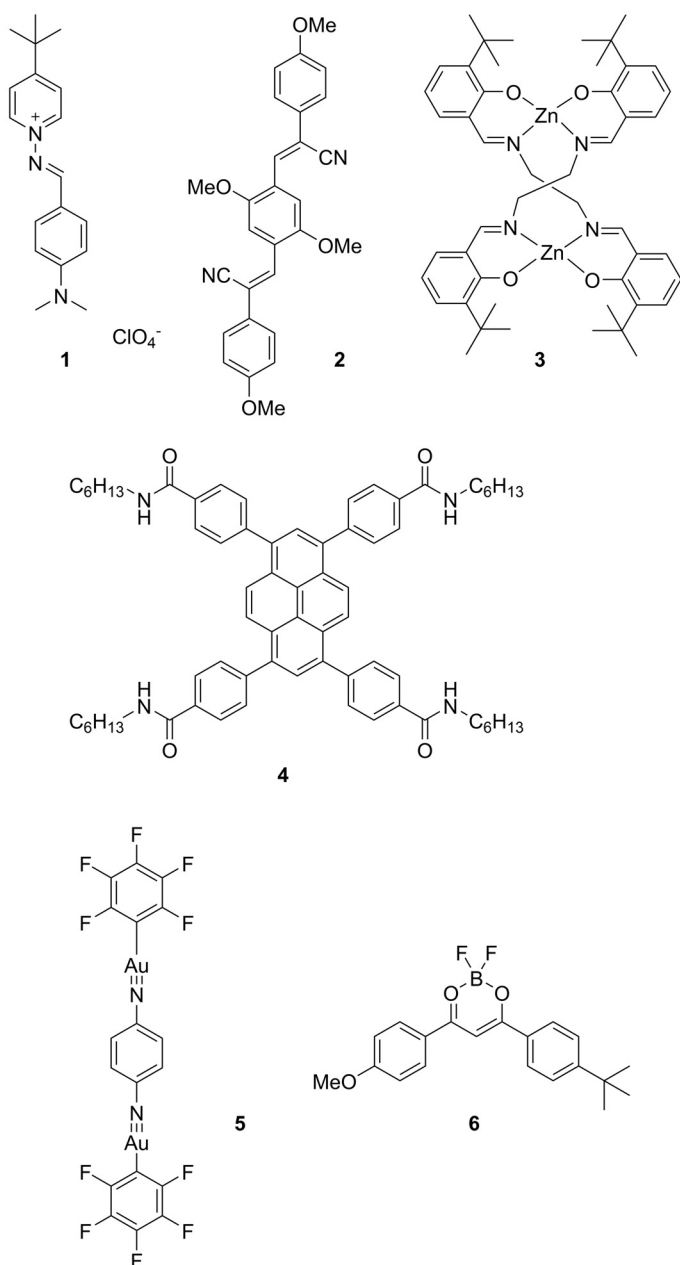


Figure 1 - Exemples de composés mécanofluorochromes.

laquelle il n'existe pas d'interactions métal-métal, à l'inverse de la seconde. La présence d'interactions métal-métal induit un fort déplacement bathochrome (c'est-à-dire vers les grandes longueurs d'onde) de la luminescence, typiquement du bleu vers le jaune. L'application d'une force mécanique sur ce type de complexes induit une transition de phase d'un polymorphe à l'autre, ce qui se traduit par un changement de luminescence. On peut aussi citer les clusters cuivre-iode [7], pour lesquels l'origine de la luminescence mécanochrome est attribuée à des variations des distances Cu-Cu au sein d'un cluster moléculaire lors de l'application d'une contrainte mécanique. De nombreux composés organiques mécanofluorochromes, structurellement très divers, sont dorénavant bien identifiés. De manière générale, le mécanofluorochromisme apparaît lorsqu'il y a compétition entre différentes interactions intermoléculaires conduisant à différentes organisations des molécules à l'état solide. Ainsi, dans le dérivé de tétraphénylpyrène **4** décrit par Sagara *et coll.* [5], le mécanofluorochromisme est attribué à l'existence de deux organisations supramoléculaires : l'une est stable, architecturée grâce à un réseau de liaisons hydrogène, tandis que l'autre

est métastable, organisée grâce à des interactions de type π -stacking. Cette deuxième structure peut être obtenue par broyage mécanique de la forme stable. Dans la majorité des cas, comme par exemple les dérivés de cyano-phénylène-vinylène, largement étudiés [3, 8], le mécanofluorochromisme est dû à la transition d'une phase cristalline vers une phase amorphe.

Même si de nombreux composés mécanofluorochromes ont été découverts ces dernières années, cette propriété reste difficile à prévoir, notamment parce que la nature des espèces émissives au sein d'un matériau fluorescent est souvent mal connue. De plus, le phénomène est souvent étudié de façon qualitative : si l'on constate que le broyage d'une poudre entraîne un changement de fluorescence, on ne sait pas si le matériau est sensible (préférentiellement ou exclusivement) à la compression ou au cisaillement, ni quelle est l'intensité de la force à appliquer.

Dans le cadre d'un projet qui a démarré au laboratoire en 2014, nous développons un ensemble d'outils et de méthodes visant à mieux comprendre et quantifier le mécanofluorochromisme. Pour cela, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la famille des complexes de bore dicétone, que nous présenterons plus en détail par la suite, car ces composés présentent des propriétés de fluorescence attrayantes (bons rendements quantiques de fluorescence en solution et à l'état solide, émission de fluorescence dans le visible, excitation dans le visible lorsqu'ils sont substitués par des groupements donneur et accepteur conjugués), leur synthèse est relativement simple (une condensation de Claisen suivie éventuellement d'aménagements fonctionnels puis d'une chélation par un dérivé boré) et ils peuvent être fonctionnalisés par une grande variété de substituants.

Comprendre et quantifier le mécanofluorochromisme : l'exemple des complexes de bore à ligand dicétone

Le caractère mécanofluorochrome de ces complexes a été mis en évidence pour la première fois en 2010 par le groupe de Fraser [9]. Les auteurs ont porté leur attention sur le complexe de l'avobenzone (composé **6**, figure 1), une molécule utilisée dans certaines crèmes solaires. À l'état solide, ce composé polymorphe possède trois structures cristallines différentes avec une émission caractéristique de chaque structure : verte (gros cristaux), cyan (structure en aiguille) et bleue foncée (structure dendritique). Les structures cyan et bleue foncée sont celles possédant les propriétés mécanofluorochromes les plus marquées avec un déplacement de l'émission de 82 nm ($3\,300\text{ cm}^{-1}$), allant de 460 à 542 nm, accompagné d'une transition vers l'état amorphe des cristaux étudiés. Ce phénomène est réversible, avec un retour spontané à température ambiante, qui peut être accéléré par chauffage. Les propriétés mécanofluorochromes sont conservées après plusieurs cycles broyage-chauffage. Ce déplacement bathochrome de l'émission est attribué à la formation d'excimères à l'état amorphe, formation favorisée par une souplesse accrue du micro-environnement des molécules dans cet état du matériau. Par la suite, de nombreux autres complexes de bore dicétone ont été étudiés, afin essentiellement d'évaluer l'influence de différents substituants sur les cycles phényle et de différents groupements aromatiques. La grande majorité des dérivés étudiés s'est révélée mécanofluorochrome : le broyage d'un cristal entraîne le passage vers une phase amorphe, ce qui se traduit

par un déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence.

Nous nous sommes intéressés en particulier à trois composés : un composé modèle sans caractère à transfert de charge intramoléculaire ni présence de liaison hydrogène (**DFB-H**, *figure 2*) et deux composés avec introduction d'un groupement donneur de type méthoxy et un groupement accepteur de type carbonyle (**DFB-Ester**, **DFB-Bu-Amide**), le composé DFB-Bu-Amide présentant en plus la possibilité de former des réseaux de liaisons hydrogène.

Propriétés de fluorescence en solution et à l'état solide

En solution, ces trois composés émettent une fluorescence violette ou bleue ($\lambda_{\text{max}} = 419, 454$ et 442 nm pour DFB-H, DFB-Ester et DFB-Bu-Amide respectivement) peu ou pas sensible à la polarité du solvant : aucune influence pour DFB-H, et un déplacement de seulement $+37$ nm du maximum d'émission de fluorescence de DFB-Ester lorsqu'on passe du 1,4-dioxane peu polaire à l'acétonitrile très polaire, ce qui est en accord avec le transfert de charge modéré mis en évidence par modélisation moléculaire. Ces composés possèdent des rendements quantiques de fluorescence et des coefficients d'absorption molaires élevés avec des valeurs respectives

comprises dans les intervalles $[0,8-0,9]$ et $[40\,000-46\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ dans le THF. Ces trois molécules forment des cristaux fluorescents présentant un déplacement bathochrome de l'émission par rapport à la solution. Toutefois, une analyse plus détaillée montre l'existence de plusieurs polymorphes cristallins pour ces composés. Ainsi pour DFB-Ester, nous avons pu isoler et résoudre la structure de monocristaux à fluorescence verte ($\lambda_{\text{max}} = 504$ nm) et de monocristaux à fluorescence jaune ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm). L'analyse des structures montre que la molécule de DFB-Ester adopte la même conformation dans les deux polymorphes, mais que l'empilement des molécules est différent (*figure 3*) : ici, ce sont les interactions intermoléculaires que l'on doit considérer pour expliquer l'origine de la fluorescence observée dans les différentes phases du matériau.

De manière générale, le mécanofluorochromisme d'un composé peut être mis en évidence de façon simple, en broyant quelques cristaux dans un mortier par exemple. Dans le cas de nos composés, ce broyage entraîne un déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence, qui devient jaune-orangée (*figure 4*). Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre confirme que le broyage provoque la transition d'une phase cristalline vers une phase amorphe.

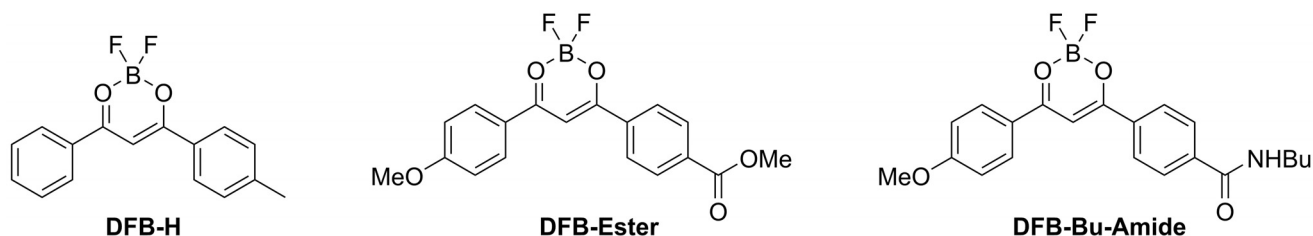


Figure 2 - Complexes de bore à ligand dicétone étudiés au laboratoire.

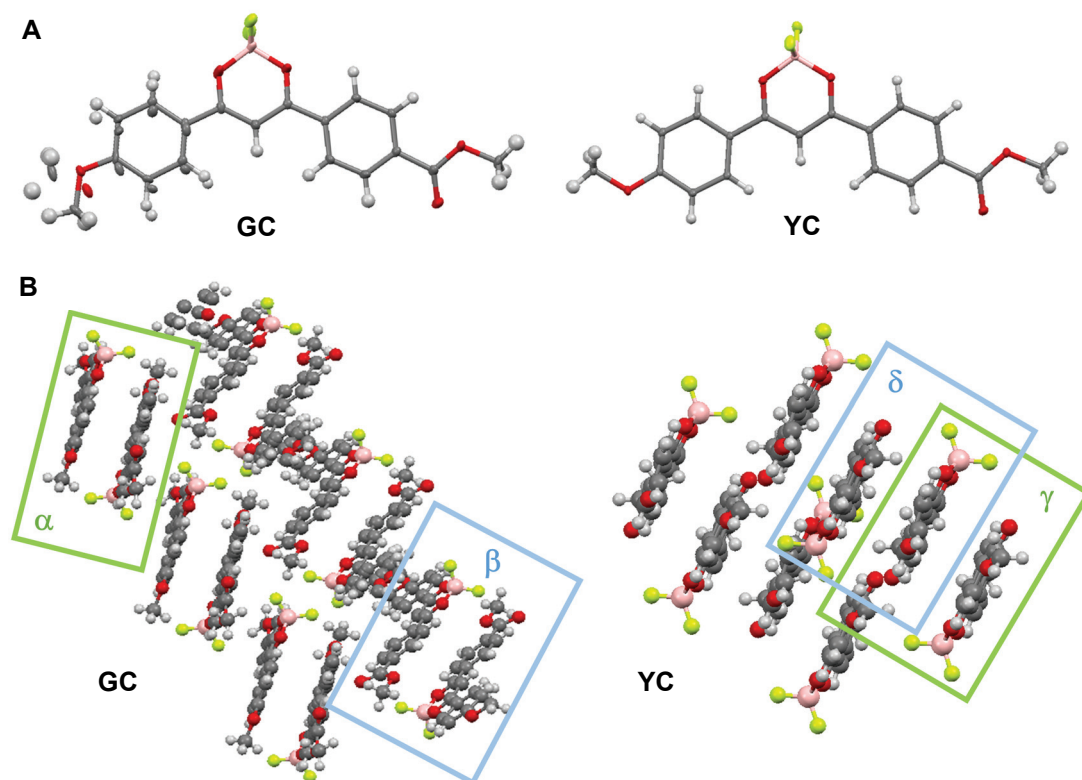


Figure 3 - (A) Géométries adoptées par le composé DFB-ester dans les deux polymorphes cristallins et (B) empilements observés dans les polymorphes à fluorescence verte (GC pour « green crystal ») et jaune (YC pour « yellow crystal »). Les encadrés α , β , δ et γ isolent les différents types de dimères observés dans les structures. Figure adaptée de [10].

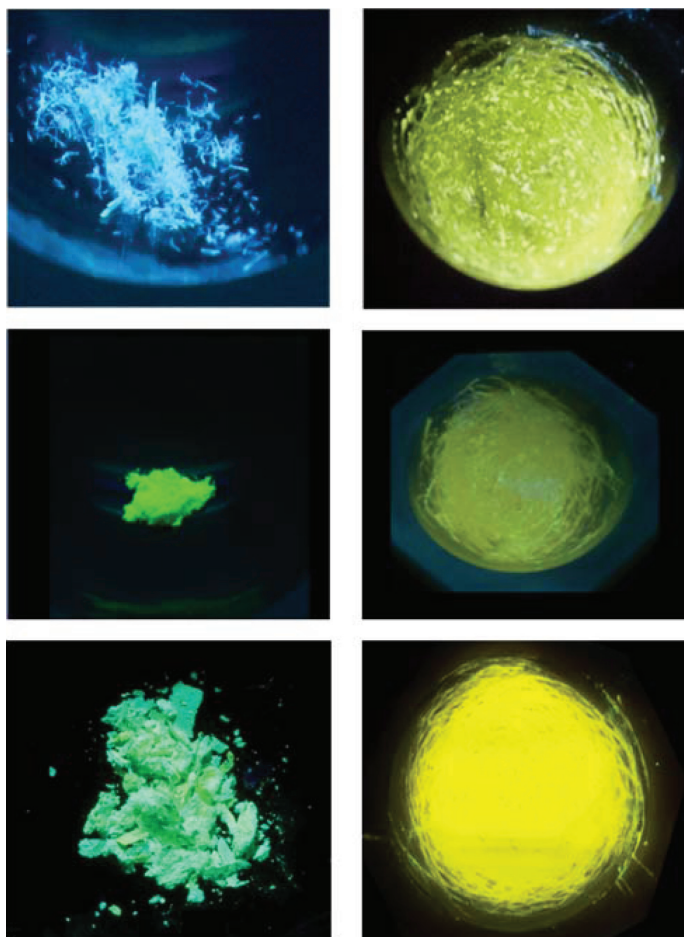


Figure 4 - Photographies des composés DFB-H (en haut), DFB-Ester (milieu) et DFB-Bu-Amide (en bas) sous excitation UV (365 nm) avant (à gauche) et après (à droite) broyage manuel dans un mortier.

De plus, l'analyse du composé par RMN du proton après redissolution de la phase broyée confirme que l'on n'a pas modifié la structure moléculaire du composé : il s'agit bien ici d'un phénomène supramoléculaire et non pas d'une réaction provoquée par mécano-chimie. Pour mieux comprendre l'origine du changement de fluorescence observé lors du passage d'une phase cristalline à une phase amorphe, différentes techniques spectroscopiques peuvent être utilisées, notamment la fluorescence résolue en temps et les mesures d'anisotropie de fluorescence. Pour ces mesures, il est souvent plus simple de travailler avec des films minces qu'avec des poudres.

Dans le cas des complexes de bore à ligand dicétone que nous avons étudiés, nous avons choisi de préparer ces films minces par évaporation sous vide, technique qui permet d'obtenir des échantillons d'épaisseur contrôlée et homogène. Lorsque ces films minces sont recuits thermiquement, un déplacement hypsochrome (vers les faibles longueurs d'onde) de l'émission de fluorescence est observé, à l'inverse de ce qui apparaît lorsque les poudres microcristallines sont broyées. Ce déplacement est très faible pour DFB-H et nettement plus marqué pour les deux autres composés. Les images AFM confirment que les films minces de DFB-H après dépôt sont majoritairement cristallins et le restent après recuit, alors que pour les deux autres composés, le recuit thermique s'accompagne d'une cristallisation. L'émission de fluorescence de ces films minces est donc bien directement liée à leur morphologie. De plus, cette expérience montre que s'il est possible de passer de la phase cristalline à la phase amorphe par application

d'une force mécanique, il est aussi possible d'effectuer la transition retour (de l'amorphe vers le cristallin) par chauffage. Ceci semble être une propriété commune à la majorité des matériaux moléculaires mécano-fluorochromes. On peut noter que dans la littérature, l'exposition de tels films minces à des vapeurs de solvants est une technique aussi utilisée pour induire leur recristallisation.

L'étude par spectroscopie de fluorescence résolue en temps de tels films minces est complexe du fait de la coexistence de plusieurs phases (plusieurs polymorphes cristallins coexistant avec la phase amorphe), les phases cristallines pouvant éventuellement contenir des défauts. Toutefois, l'enregistrement de plusieurs déclin de fluorescence à différentes longueurs d'onde d'émission suivi d'une analyse globale de ces déclin constitue une méthode d'analyse robuste de ces échantillons [11]. Ainsi, pour tous les échantillons après dépôt, nous pouvons observer un temps de déclin plutôt long (10 à 25 ns suivant les cas), qui a une contribution plus importante pour les grandes longueurs d'onde. Aux grandes longueurs d'onde, nous observons aussi un temps de montée, ce qui signifie que l'espèce émissive n'est pas excitée directement par le laser mais fait suite à un processus à l'état excité, qui peut être soit la formation d'un excimère, soit un transfert d'énergie. La contribution de cette espèce émissive (caractérisée par un long temps de déclin associé à un temps de montée) à la fluorescence totale de l'échantillon diminue fortement, voire disparaît après recuit thermique : il s'agit donc d'une espèce caractéristique de la phase amorphe. Des mesures d'anisotropie de fluorescence ainsi que l'étude des spectres d'excitation permettent ensuite de conclure en faveur de la formation d'excimères.

L'équipe de Ilaria Ciofini à Chimie ParisTech a en parallèle développé une nouvelle approche théorique permettant de calculer les spectres d'émission des différentes phases, et a pu reproduire avec une bonne précision les spectres expérimentaux en considérant des excimères comme espèces émissives [11]. En particulier, la fluorescence de la phase amorphe peut être reproduite en considérant des dimères qui peuvent être assimilés à des défauts cristallins : à partir du dimère observé dans la structure cristalline, on fait glisser une des molécules par rapport à l'autre. Pour chaque « défaut » obtenu, on calcule un spectre de fluorescence, ce qui permet ainsi de reconstruire le spectre global de la phase amorphe. Ceci suggère, d'une part, une sensibilité de ces matériaux aux forces de cisaillement et, d'autre part, que l'existence de plans de glissement au sein de la structure cristalline est favorable au mécano-fluorochromisme. Ainsi, nous avons pu montrer qu'en combinant étude des structures cristallographiques, spectroscopie de fluorescence et chimie théorique, il était possible d'identifier les espèces émissives dans les différentes phases de nos matériaux et de comprendre l'origine du changement de fluorescence observé sous contraintes mécaniques.

Relations structures/propriétés mécano-fluorochromes

La réversibilité spontanée (sans chauffage ni exposition à des vapeurs de solvant) du changement de fluorescence après application d'une contrainte mécanique est une propriété importante à étudier si l'on envisage de développer des capteurs de force à partir de matériaux mécano-fluorochromes : un système réversible avec une cinétique rapide pourrait être utilisé lors d'essais mécaniques avec mesure *in operando* de l'émission de fluorescence, alors qu'un système bistable serait plus adapté pour le contrôle périodique (étude du

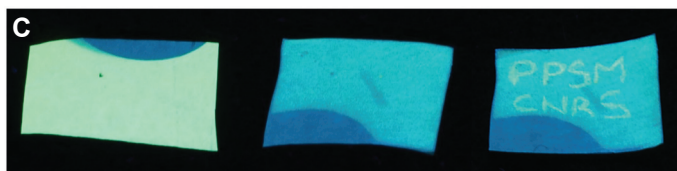
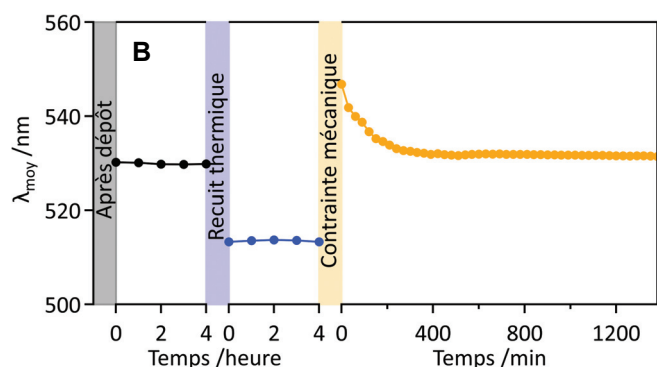
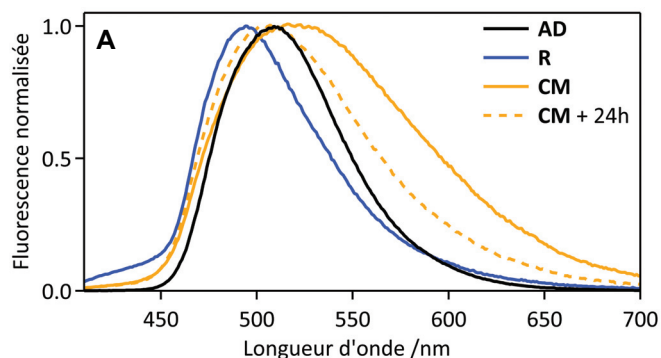


Figure 5 - A) Spectres d'émission de films minces de DFB-Ester déposés sur papier après dépôt par évaporation sous vide (AD, pour « après dépôt »), après recuit thermique (R) et après grattage mécanique (CM, pour « contraintes mécaniques »); B) évolution de la longueur d'onde moyenne d'émission de ces films minces en fonction du temps; C) photographies sous illumination UV (365 nm) de ces échantillons papier après dépôt à gauche, après recuit au centre et après écriture à l'aide d'une spatule des sigles PPSM et CNRS à droite. Figure adaptée de [10].

phénomène de fatigue sur un échantillon soumis à des sollicitations périodiques ou revêtement permettant de contrôler qu'un objet n'a pas subi de choc.

Pour étudier cette réversibilité, des films minces des trois composés ont été préparés sur un substrat de papier (sans azurant optique), puis recuits pour favoriser leur cristallisation, et enfin grattés à l'aide d'une spatule (application d'une force mécanique). Nous avons vérifié la stabilité cinétique de chaque état (après dépôt, après recuit et après stimulation mécanique) en mesurant des spectres de fluorescence à intervalles de temps réguliers, et en suivant l'évolution de la longueur d'onde moyenne de fluorescence $\lambda_{moy}^{(1)}$. Cela nous permet de prendre en compte à la fois l'évolution du maximum d'émission, mais également les changements d'allure du spectre qui impactent significativement la fluorescence perçue par l'œil ou la caméra.

Les résultats obtenus pour DFB-Ester sont résumés sur la figure 5 : la phase obtenue par contrainte mécanique n'est pas stable, et après une période de six à sept heures à température ambiante, un retour vers une émission de fluorescence proche de celle mesurée après le dépôt par évaporation sous vide est observé. Concernant DFB-Bu-Amide, la phase obtenue par contrainte mécanique est en revanche parfaitement stable sur une durée de 24 heures. Nous pouvons donc supposer que l'introduction de la fonction amide, qui autorise la création de réseaux de liaisons hydrogène au sein du matériau, permet

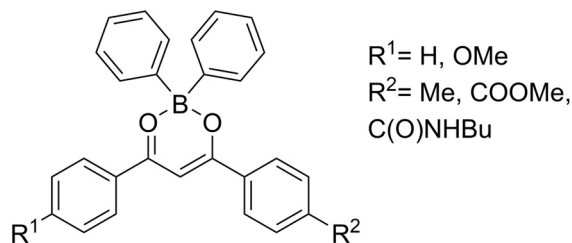


Figure 6 - Complexes de bore diphenyle à ligand dicétone.

d'augmenter très significativement la stabilité cinétique de la phase amorphe obtenue suite à l'application d'une contrainte mécanique.

Nous avons ainsi montré qu'en modulant les substituants présents sur les cycles phényle d'un ligand dicétone, il était possible de moduler les conditions de réversibilité du mécano-fluorochromisme du complexe de difluorure de bore correspondant. Il serait aussi particulièrement intéressant de parvenir à moduler la sensibilité à différents types de forces (compression ou cisaillement). Or dans la littérature, Wang *et coll.* ont décrit un complexe de bore diphenyle à ligand dicétone qui présente des réponses en fluorescence différentes suivant qu'on lui applique une pression hydrostatique, un broyage ou que l'on casse les cristaux [12]. Afin d'essayer de développer cet exemple, nous avons repris les ligands dicétones utilisés précédemment et nous les avons chélatés, non plus avec du trifluorure de bore diéthylétherate, mais avec du triphénylborane afin d'obtenir des complexes de bore diphenyle à ligand dicétone (figure 6). Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature pour d'autres ligands dicétone, les complexes obtenus se révèlent être faiblement fluorescents en solution comme à l'état solide (rendement quantique $< 0,01$), et aucun mécano-fluorochromisme n'a pu être mis en évidence en broyant la poudre ou en grattant un film mince [13]. Il serait intéressant d'étudier l'influence des effets électroniques sur la fluorescence : par exemple, remplacer le triphénylborane par le tris-(pentafluorophényl) borane, plus électro-attracteur, permettrait-il d'obtenir une intensité de fluorescence proche de celle observée avec les complexes de difluorure de bore ? Toutefois, on peut supposer que l'encombrement stérique apporté par les cycles phényles portés par l'atome de bore est défavorable au glissement des molécules les unes par rapport aux autres, nécessaire pour provoquer le changement de fluorescence dans le cas des complexes de difluorure de bore. Cette expérience montre que, pour une ingénierie moléculaire efficace de composés mécano-fluorochromes, il faut prendre en compte à la fois la répartition de la densité électronique et la géométrie des molécules. Au-delà des propriétés de ces trois complexes, cet exemple permet de souligner que les mesures de fluorescence sous pression hydrostatique, réalisées à l'aide d'une enclume diamant, amènent à utiliser de très fortes pressions (de l'ordre du GPa), difficilement comparables aux forces mises en jeu lors du broyage manuel d'un composé.

Perspectives : un avenir dans les capteurs de force ?

Le développement de composés mécano-fluorochromes est un domaine en plein essor. Sur trois exemples de complexes de difluorure de bore à ligand dicétone, nous avons montré qu'en combinant une étude détaillée par spectroscopie de fluorescence et des calculs de chimie théorique, il était possible d'identifier les espèces responsables des différentes

couleurs de la fluorescence du matériau, avant et après application d'une contrainte mécanique. Nous avons aussi montré que les propriétés de réversibilité du mécano-fluorochromisme sont modulables en modifiant légèrement la structure moléculaire du composé étudié.

Il reste toutefois un long chemin avant de pouvoir utiliser ces composés pour la mesure locale de forces. Un capteur de forces à l'échelle macroscopique nécessitera tout d'abord l'incorporation du composé mécano-fluorochrome dans une matrice hôte, un matériau polymère par exemple. Des essais mécaniques (traction, compression) pourront ensuite être réalisés sur une éprouvette de ce polymère, ou bien il pourra être utilisé comme

revêtement, dans le but par exemple de révéler si un objet a subi un choc. On pourrait ainsi imaginer détecter périodiquement les contraintes mécaniques subies en vol par certaines pièces d'un avion, qui doivent être repérées avant l'endommagement des pièces suite au phénomène de fatigue. Une autre application envisageable serait l'emballage d'objets précieux : on pourrait repérer par simple illumination si un colis a subi des dommages, tels que des chocs ou des tentatives d'ouverture par effraction.

Un petit nombre de polymères mécano-fluorochromes, le plus souvent préparés par dopage non covalent, a déjà été préparé dans la littérature [14]. Toutefois, le plus souvent, seul le changement de fluorescence obtenu pour une déformation irréversible du polymère est décrit, et les relations quantitatives entre la force appliquée et la fluorescence observée restent à établir. La préparation de nanoobjets à partir de molécules mécano-fluorochromes constitue aussi une piste intéressante pour mesurer des forces à l'échelle nanométrique, avec des applications potentielles en mécanobiologie à l'échelle des objets cellulaires. L'émergence de comportements spécifiques liés au passage à l'échelle nanométrique est particulièrement prometteuse.

Les auteurs remercient l'ERC pour le financement Starting Grant (C. Allain, projet MECHANO-FLUO 715757, 2017-2021).

⁽¹⁾ λ_{moy} est définie en fonction du temps par l'équation suivante :

$$\lambda_{\text{moy}} = \frac{\int_0^\infty \lambda \times I_F(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I_F(\lambda) d\lambda}$$

- [1] Sagara Y., Yamane S., Mitani M., Weder C., Kato T., Mechanoresponsive luminescent molecular assemblies: an emerging class of materials, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, p. 1073.
 [2] Gawinecki R., Viscardi G., Barni E., Hanna M.A., 4-Tert-butyl-1-(4'-dimethylamino-benzylideneamino)pyridinium perchlorate (BDPP): a novel fluorescent dye, *Dyes and Pigments*, **1993**, 23, p. 73.
 [3] Löwe C., Weder C., Oligo(p-phenylene-vinylene) excimers as molecular probes: deformation-induced color changes in photoluminescent polymer blends, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, p. 1625.
 [4] Mizukami S. et al., Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular π - π interactions in a helical zinc(II) complex, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, p. 50.
 [5] Sagara Y., Mutai T., Yoshikawa I., Araki K., Material design for piezochromic luminescence: hydrogen-bond-directed assemblies of a pyrene derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 1520.



- [6] Ito H. et al., Reversible mechanochromic luminescence of $[(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 10044.
 [7] Perruchas S. et al., Mechanochromic and thermochromic luminescence of a copper iodide cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 10967.
 [8] Kwon M.S., Gierschner J., Yoon S.J., Park S.Y., Unique piezochromic fluorescence behavior of dicyanodistyrylbenzene based donor-acceptor-donor triad: mechanically controlled photo-induced electron transfer (eT) in molecular assemblies, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, p. 5487.
 [9] Zhang G., Lu J., Sabat M., Fraser C.L., Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state difluoroboron avobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 2160.
 [10] Louis M., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Allain C., Métivier R., Polymorphism, mechanofluorochromism, and photophysical characterization of a carbonyl substituted difluoroboron- β -diketone derivative, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 15897.
 [11] Wilbraham L., Louis M., Alberga D., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Labat F., Metivier R., Allain C., Ciofini I., Revealing the origins of mechanically induced fluorescence changes in organic molecular crystals, *Adv. Mater.*, **2018**, e1800817.
 [12] Wang L., Wang K., Zou B., Ye K., Zhang H., Wang Y., Luminescent chromism of boron diketone crystals: distinct responses to different stresses, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, p. 2918.
 [13] Louis M., Guillot R., Métivier R., Allain C., Beta-diketone derivatives: influence of the chelating group on the photophysical and mechanofluorochromic properties, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, p. 822.
 [14] Calvino C., Neumann L., Weder C., Schrettl S., Approaches to polymeric mechanochromic materials, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2017**, 55, p. 640.

Marine LOUIS,

postdoctorante à l'Integrated Center for Applied Physics and Photonic Materials de l'Université de Dresde (Allemagne). Elle a soutenu sa thèse à l'ENS Paris-Saclay.

Arnaud BROUSSEAU,

assistant-ingénieur, laboratoire PPSM.

Rémi MÉTIVIER,

directeur de recherche au CNRS, laboratoire PPSM.

Clémence ALLAIN*,

chargée de recherche au CNRS, laboratoire PPSM.

Clémence Allain a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.

*PPSM, ENS Paris-Saclay, CNRS, Université Paris-Saclay, F-94235 Cachan Cedex.

Courriel : clemence.allain@ens-paris-saclay.fr



© Alfonso Rodriguez/ENS Paris-Saclay

C. Allain