



La lettre du Collège de France

31 | juin 2011
La Lettre n° 31

Laboratoire de Chimie de la matière condensée / Chimie des matériaux hybrides

Jacques Livage et Clément Sanchez



Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/lettre-cdf/1188>

DOI : 10.4000/lettre-cdf.1188

ISBN : 978-2-7226-0151-2

ISSN : 2109-9219

Éditeur

Collège de France

Édition imprimée

Date de publication : 1 juin 2011

Pagination : 12-15

ISSN : 1628-2329

Référence électronique

Jacques Livage et Clément Sanchez, « Laboratoire de Chimie de la matière condensée / Chimie des matériaux hybrides », *La lettre du Collège de France* [En ligne], 31 | juin 2011, mis en ligne le 25 novembre 2011, consulté le 17 août 2022. URL : <http://journals.openedition.org/lettre-cdf/1188> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/lettre-cdf.1188>

Tous droits réservés

Laboratoire de Chimie de la matière condensée

Chimie des matériaux hybrides

Jacques
Livage
et Clément
Sanchez

Les matériaux ont joué un rôle fondamental dans l'histoire de l'humanité. Après l'âge de la pierre, du bronze et du fer,

nous sommes aujourd'hui à l'âge du silicium dont la maîtrise a permis le développement de l'électronique, de l'informatique et des nanotechnologies.

L'élaboration de ces nanomatériaux nécessite le plus souvent des températures élevées et des techniques sophistiquées. Pourtant l'observation de la nature nous montre que le vivant a su créer, dans des conditions de chimie douce, des biomatériaux dont les propriétés dépassent souvent celles de nos matériaux les plus avancés. L'exemple des diatomées est particulièrement frappant. Ces micro-algues photosynthétiques s'entourent d'une carapace de silice élaborée à température ambiante. La beauté de ces "cages de verre" avait séduit Darwin qui se demandait quelle en était la finalité. En fait, ces fines architectures présentent des propriétés de cristal photonique qui leur permettent de jouer avec la lumière. Le vivant pose un véritable défi aux chimistes des matériaux.

Sommes-nous capables d'élaborer des matériaux nanostructurés dans des conditions biocompatibles ?

Nous avons relevé ce défi en développant des méthodes de polymérisation inorganique connues aujourd'hui sous le nom de "procédés sol-gel".

Depuis des millénaires, les verres de silice sont obtenus par fusion du sable au-dessus de 1000°C, mais il est possible d'obtenir un matériau analogue par simple polymérisation, en solution et à température ambiante, de précurseurs moléculaires tels que l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou des alcoxydes $\text{Si}(\text{OR})_4$. En plus d'un gain d'énergie évident, les procédés "sol-gel" permettent de contrôler le déroulement de la polymérisation à chaque étape de la synthèse, depuis le précurseur moléculaire jusqu'au solide final. On peut ainsi élaborer des matériaux nanostructurés dont la composition, la structure et

même la morphologie sont optimisées en fonction de l'application désirée. Un matériau ne correspond pas simplement à un composé, ni à une composition chimique. C'est ainsi que la silice SiO_2 , constituée d'enchaînements de tétraèdres SiO_4 , est le constituant principal du sable, des cristaux de quartz, du verre à vitre et des élégantes frustules qui entourent les diatomées. Un matériau résulte en effet du couplage entre un composé chimique et un procédé d'élaboration. Les propriétés d'usage d'un matériau et leur robustesse dépendent fortement de la qualité du couplage entre chimie et procédé.

C'est ainsi qu'en couplant la chimie douce avec un procédé de mise en forme par voie aérosol très peu coûteux, nous sommes parvenus à synthétiser des particules d'alumino-silicates mésostructurées dont on peut faire varier à volonté la taille des pores entre 4 et 50 nm. Ces catalyseurs permettront de valoriser les stocks d'hydrocarbures lourds constitués de molécules trop volumineuses pour pouvoir pénétrer dans les pores des zéolithes utilisées actuellement pour le raffinage du pétrole.

Les hybrides organo-minéraux

Le développement de cette "chimie douce" au cours des deux dernières décennies a entraîné l'apparition de nouveaux matériaux "hybrides", véritables nanocomposites dans lesquels composantes minérales et organiques, voire même biologiques, sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. On obtient ainsi toute une gamme de matériaux nouveaux allant du verre fragile au polymère plastique. Cette chimie des matériaux hybrides connaît aujourd'hui un développement exponentiel. Elle rassemble les chimistes du solide, des solutions, des polymères et des molécules organiques. Les matériaux hybrides présentent des propriétés innovantes qui suscitent un fort intérêt aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ils ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes dans de nombreux domaines tels que l'optique, la médecine, les nanosciences, etc.

La composante inorganique peut jouer plusieurs rôles : renforcer la tenue mécanique et thermique du matériau, apporter une propriété physique (optique, magnétique, électronique...), permettre grâce à sa porosité l'accessibilité des réactifs afin de réaliser des capteurs ou des catalyseurs. La présence de composantes organiques ouvre la voie à des matrices totalement nouvelles. Elle permet d'optimiser les propriétés mécaniques pour déposer des films, étirer des fibres ou obtenir des matériaux massifs par simple moulage.

Cette chimie des hybrides est très riche car elle peut être explorée non seulement du côté des composantes organiques, mais aussi, et conjointement, du côté minéral via l'utilisation d'un grand nombre d'éléments tels que les métaux de transition (V, Ti, Zr, W, Cr), les métaux du groupe p (Sn) ou les terres-rares (La, Eu, Y).

Pr Clément SANCHEZ
Chimie des matériaux
hybrides



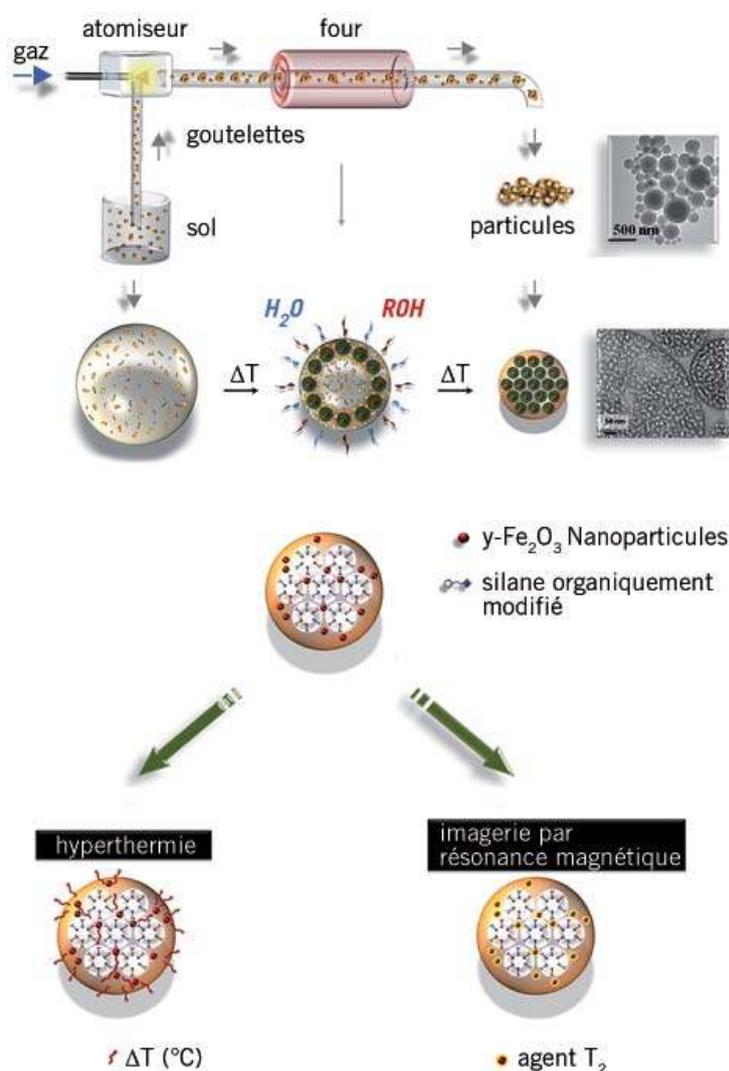
La connaissance de la réactivité chimique des espèces et des mécanismes réactionnels permet, *via* le contrôle des paramètres chimiques et physiques (concentration des réactifs, nature du solvant, présence de complexants, température, acidité, force ionique, charge de surface et donc tension de surface), de sélectionner la nature des objets choisis et d'en contrôler la taille, la structure et la forme. L'objet sélectionné va devenir une véritable pièce de lego, fonctionnalisable "sur mesure" et à partir de laquelle nous pouvons construire des édifices plus complexes, des matériaux hybrides nouveaux et variés. Ces pièces de lego chimiques sont de petite taille, de 1 à 50 nanomètres en moyenne (1 nm = 1 millionième de millimètre). La construction de matériaux à partir de ces briques élémentaires permet d'obtenir des matériaux hybrides nanostructurés et très souvent mésostructurés. Ces pièces de lego chimiques hybrides comportent un cœur minéral et des fonctions de surface organiques. Les propriétés du cœur (optique, électrique, magnétique, mécanique...) pourront être associés aux fonctions organiques externes qui serviront d'interface avec le milieu extérieur afin d'obtenir une meilleure solubilisation dans des milieux variés (solvants, polymères) ou à la formation d'auto-assemblages contrôlés.

Les applications industrielles des hybrides organo-minéraux sont aujourd'hui très nombreuses. Depuis la simple semelle d'un fer à repasser jusqu'au toit du grand théâtre national de Pékin.

Ce dôme de verre est recouvert d'un film sol-gel auto-nettoyant, dans lequel des nanoparticules d'oxyde de titane TiO₂ sont dispersées dans une matrice hydrophile. Un domaine particulièrement développé concerne l'optique "sol-gel" dans laquelle des molécules organiques optiquement actives sont dispersées dans une matrice minérale qui assure transparence, propriétés mécaniques et protection.

Chimie douce et biotechnologies

La synthèse de verre ou de céramiques par voie sol-gel s'effectue dans des conditions compatibles avec le vivant. Il devient ainsi possible d'immobiliser des espèces biologiques (biomolécules, enzymes, anticorps, cellules, micro-organismes...) au sein d'une matrice minérale. L'immobilisation d'enzymes telles que les lipases permet d'élaborer des bio-catalyseurs qui sont aujourd'hui commercialisés. La possibilité d'élaborer le matériau sous forme de film, de fibres ou de nanoparticules directement à partir de la solution ouvre des possibilités intéressantes pour la réalisation de bio-capteurs. La matrice sol-gel sert alors d'interface entre les biomolécules actives et le système de mesure électronique ou optique. De nombreuses publications



Les propriétés d'un matériau ne dépendent pas uniquement de la structure de sa composition chimique. La mise en forme joue aussi un rôle prépondérant. C'est ainsi que nous avons mis au point une méthode de pulvérisation d'aérosols qui permet d'obtenir des nanoparticules hybrides directement à partir des composants en solution.

décrivent la réalisation de bio-capteurs permettant de doser le sucre dans le sang des diabétiques. L'enzyme correspondante, la glucose oxydase, peut être piégée au sein d'un film de silice que l'on dépose sur une électrode de Clark pour réaliser un dosage ampérométrique. Les particules colloïdales de silice dopée avec l'enzyme peuvent aussi être déposées à l'aide d'une imprimante à jet d'encre. On obtient ainsi des micro-réseaux formés de spots qui permettent de réaliser simultanément plusieurs analyses par simple lecture optique.

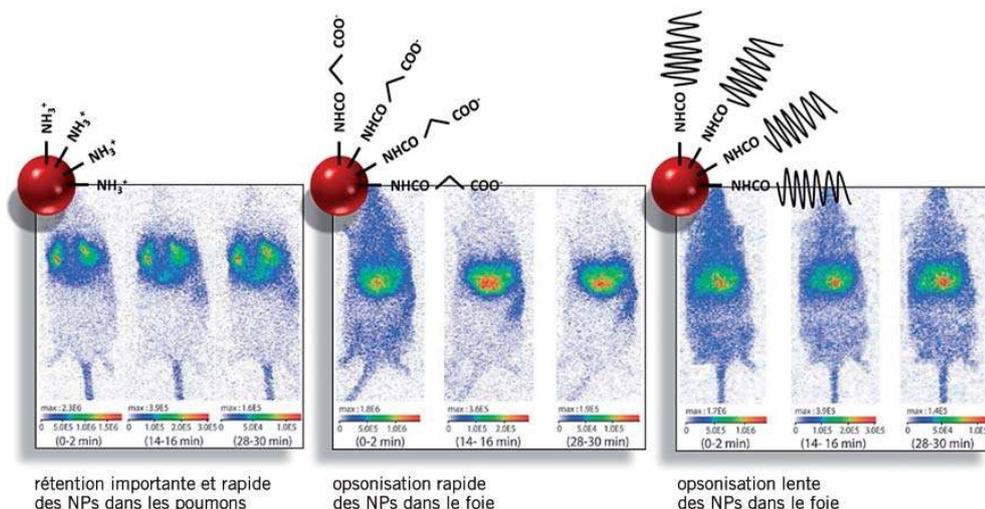
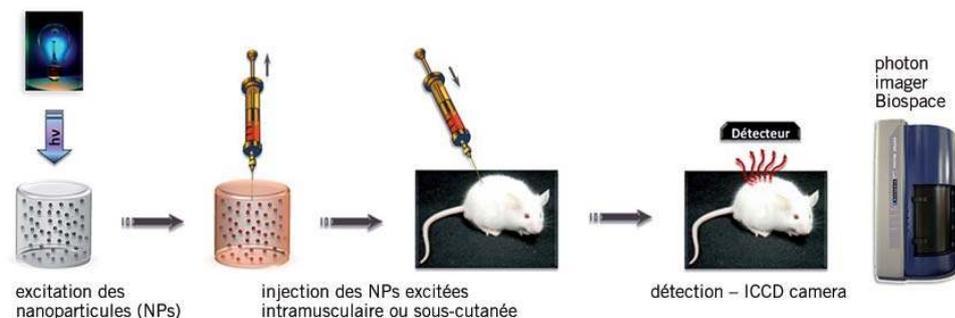
Les nanoparticules de silice mésoporeuse élaborées au laboratoire ouvrent des voies intéressantes dans le domaine de la nano-médecine. De nombreuses méthodes (voie aérosol, micro-émulsions...) permettent de synthétiser des particules d'une centaine de nanomètres de diamètre, suffisamment petites pour traverser les parois cellulaires. Des molécules cibles peuvent être greffées à leur surface *via* des agents de couplage conférant à ces nanoparticules des propriétés de furtivité et de ciblage qui leur permettent de se concentrer spécifiquement sur les cellules cancéreuses. On diminue ainsi la toxicité des agents thérapeutiques et on accroît leur efficacité en les délivrant au sein même des cellules malades tout en épargnant les autres cellules saines.

De nombreux micro-organismes tels que des bactéries, des champignons, des micro-algues, des cellules végétales et même des cellules animales ont été immobilisés au sein de gels de silice. Les études réalisées montrent que ces cellules restent viables et conservent leur activité métabolique pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

On peut contrôler la porosité de l'enveloppe de silice qui entoure les cellules de façon à réguler les échanges avec le milieu extérieur. Des réactions de reconnaissance spécifique antigène-anticorps ont ainsi été effectuées au sein de gels de silice. En collaboration avec le service de parasitologie de la Pitié-Salpêtrière, nous avons mis au point des tests immunologiques utilisant des cellules de *Leishmanie* comme matériel antigénique.

Piégées dans un gel de silice, ces cellules conservent la propriété de fixer les anticorps présents dans le sérum d'un patient atteint de Leishmaniose. On peut ainsi de réaliser des tests sanguins dans des conditions particulièrement simples.

Les bactéries communiquent entre elles en échangeant des signaux chimiques sous forme de molécules connues sous le nom de *quorum sensing*. L'encapsulation de ces bactéries au sein d'une matrice de silice permet d'éviter la formation de colonies et l'échange de tels signaux. Il devient alors possible d'étudier le comportement individuel de ces bactéries lorsque l'on ajoute des molécules de *quorum sensing*. Détecter les agents qui permettraient de bloquer les échanges chimiques (*quorum quenching*) pourrait conduire à traiter les infections bactériennes sans l'aide d'antibiotiques !



Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus dans le domaine de l'imagerie médicale en dopant des nanoparticules avec des ions de terres rares dont la luminescence persiste pendant plusieurs heures après excitation. On peut ainsi suivre *in vivo* le parcours des nanoparticules jusqu'à la cellule cible.



“Jardins minéraux”
obtenus par croissance
osmotique de silicates
en solution aqueuse.

© Hicham Berrada