

Chimie de la matière condensée

M. Jacques LIVAGE, professeur

Matériaux bio-inspirés

Au cours de cette année scolaire, mon enseignement a été effectué à l'université d'Amiens (6 h) dans le cadre d'un programme « Erasmus » puis à l'université de Tunis (6 h) et enfin à Stockholm au cours d'une école d'été européenne sur la synthèse de matériaux à partir de solution (3 h). Nous avons enfin organisé un colloque d'une journée sur l'histoire de la chimie, vue à travers les dix-huit chaires de chimie créées au Collège de France depuis sa fondation.

Le thème général de ces cours avait pour but de montrer comment on pouvait s'inspirer des processus de biominéralisation pour imaginer de nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux nano-structurés.

Dans une première partie, nous avons exploré le monde des micro-organismes pour analyser leur aptitude à élaborer des matériaux nano-structurés. Les protistes sont en fait de merveilleux architectes qui, bien avant l'homme, ont inventé des nano-structures aux propriétés remarquables. C'est ainsi que l'on vient de découvrir que les enveloppes siliceuses des diatomées présentaient une structure régulière dans laquelle les pores sont répartis selon un ordre quasi-cristallin. Elles présentent ainsi des propriétés de « cristal photonique » qui permettent de focaliser la lumière sur les chloroplastes responsables de la photo-synthèse. De tels cristaux photoniques n'ont été découverts que récemment par les physiciens. On peut, par réaction chimique et sans modifier la structure poreuse, transformer la silice des frustules en d'autres oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , BaTiO_3) et même en silicium synthétisant ainsi des matériaux nano-structurés qui présentent simultanément des propriétés photoniques et électronique remarquables. Il semble que l'exosquelette calcaire des coccolithophoridés présente lui aussi des propriétés de cristal photonique qui, dans le rayonnement solaire, lui permettent de sélectionner les longueurs d'onde nécessaires à la photosynthèse.

Dans une deuxième partie, nous avons montré comment on pouvait s'inspirer des processus de bio-minéralisation pour imaginer de nouveaux procédés d'élaboration que nous avons appelés « chimie douce » qui permettent de synthétiser des matériaux « haute température » tels que les verres et les céramiques par des réactions de polymérisation minérale. Ces procédés connus sous le nom de procédés « sol-gel » s'effectuent dans des conditions compatibles avec des molécules organiques conduisant au développement des matériaux hybrides organo-minéraux, véritables nano-composites à l'échelle moléculaire. Ces matériaux nouveaux, totalement originaux, ouvrent la voie à de nombreuses applications industrielles qui vont de réalisations de prestiges telles que le dôme du théâtre national de Pékin, jusqu'à des applications banales comme les semelles de fer à repasser.

Les conditions particulièrement « douces » dans lesquelles s'effectue l'élaboration des matériaux sont compatibles avec le maintien de l'activité biologique, d'où l'utilisation de ces procédés pour l'immobilisation d'espèces biologiques (enzyme, anticorps, cellules, ...). Les recherches dans ce domaine sont particulièrement actives et le grand problème qui se pose est le maintien de la vie au sein d'une matrice minérale, ce que les diatomées savent faire depuis longtemps ! Des progrès significatifs sont obtenus actuellement et la viabilité de cellules pro- ou eucaryotes au sein d'une matrice des silice poreuse peut maintenant atteindre plusieurs mois.

Dans une troisième partie, nous avons montré comment on pouvait utiliser des biomolécules (peptides, ADN) ou des micro-organismes (virus, bactéries) pour élaborer nos propres matériaux. On peut ainsi les utiliser comme « bio-templates » pour élaborer des matériaux nanostructurés de natures diverses. Les acides aminés par exemple qui constituent l'enveloppe d'un virus peuvent servir de germe à la formation d'oxydes métalliques qui vont précipiter de façon préférentielle à leur surface plutôt que dans la solution. On obtient ainsi des nanotubes de silice ou des nano-filaments d'oxydes de cobalt qui présente des propriétés tout à fait remarquable pour la réalisation de nano-batteries au lithium. Des sulfures semi-conducteurs peuvent aussi être déposés de façon préférentielle à la surface de brins d'ADN permettant la réalisation de circuits électroniques.

L'activité métabolique des micro-organismes peut aussi être utilisée pour la synthèse de nanoparticules. L'exemple bien connu est celui des magnéto-bactéries qui élaborent des nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. Dans ce cadre, nous avons exploré les possibilités qu'offrent les micro-algues pour la synthèse de nanoparticules métalliques (Au, Ag, ...) ou même d'oxydes (FeOOH).

Activité de recherche

Durant cette année, notre travail de recherche s'est concentré sur l'interface cellules/matériau. Il s'agissait non seulement de comprendre comment des organismes vivants pouvaient élaborer des matériaux mais aussi d'étudier les conditions de synthèse de nouveaux matériaux compatibles avec le maintien d'une activité cellulaire.

Élaboration de nanomatériaux par des organismes vivants

Les phénomènes de biominéralisation reposent sur la formation de phases inorganiques par des activités cellulaires. Ces activités peuvent être spécifiques (minéralisation bio-contrôlée) ou provoquer la minéralisation de façon fortuite (minéralisation bio-induite).

La formation de la silice chez les diatomées et certaines éponges constitue un exemple de minéralisation bio-contrôlée, que nous étudions depuis plusieurs années. En particulier, nous cherchons à utiliser la résonance magnétique nucléaire à l'état solide du ^{29}Si pour caractériser la silice biogénique. En collaboration avec A. Pisera (Institut de paléobiologie, Varsovie, Pologne), nous avons pu étudier plusieurs espèces d'éponges silicifiées et montrer que malgré leur diversité morphologique le réseau minéral qu'elles élaborent est très similaire d'une espèce à l'autre.

En parallèle, nous avons cherché à utiliser des organismes photosynthétiques pour élaborer des nanomatériaux de façon bio-induite. Le travail réalisé précédemment sur la synthèse de nanoparticules métalliques (or, palladium, platine) par des micro-algues a été étendu à des oxyhydroxydes de fer magnétiques. En collaboration avec R. Brayner (ITODYS, Paris VII) et A. Couté (MNHN, Paris), il a été possible de former des nanoparticules d'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ dans l'espace intracellulaire de plusieurs micro-algues. Cette phase ne se forme en général *in vitro* qu'à une température plus élevée que celle utilisée pour la croissance des algues, et en présence d'ions chlorure. Nous avons proposé que ces ions, présents dans le cytoplasme des cellules et le confinement de la croissance au sein d'organites, favorisaient la formation de cette phase à plus basse température.

Matériaux composites bio-inspirés

Les biominéraux sont intrinsèquement des matériaux composites constitués d'une phase inorganique et de constituants bio-organiques. La phase inorganique permet non seulement de conférer au matériau une bonne stabilité mécanique et chimique mais aussi d'introduire une propriété physique particulière (optique, magnétique, ...). Il est possible de s'inspirer de ces structures naturelles pour réaliser des matériaux fonctionnels destinés à travailler en présence d'organismes vivants. Cependant, il faut prendre soin que la synthèse du matériau et/ou le matériau final soient biocompatibles.

Dans le cadre du poste de MCFA du Collège de France de M. Desimone, nous avons étudié la possibilité de modifier des matériaux à base de collagène avec de la silice, tout en conservant l'activité de fibroblastes immobilisés au sein de ces matériaux. Il a été possible de montrer que de faibles taux de silicification étaient non seulement compatibles avec l'auto-assemblage du collagène mais conduisaient aussi à une augmentation du taux de survie des fibroblastes encapsulés. En parallèle, des études en microscopie électronique ont révélé une réorganisation des fibres de

collagène au cours du temps, conduisant à une densification du réseau et à la formation de macro-fibres hybrides. Cette réorganisation peut avoir un effet sur l'adhésion des cellules et donc expliquer l'augmentation de leur viabilité.

La silice est avant tout un composé utilisé pour ses propriétés structurales. Pour développer des matériaux présentant un large spectre de fonctions, il est indispensable d'étendre ces approches bio-inspirées à d'autres matériaux oxydes. Faisant suite au travail post-doctoral de F. Carn (ATER Collège de France), nous avons poursuivi notre étude de matériaux bio-composites basés sur les oxydes de vanadium. En parallèle d'une caractérisation approfondie de la structure et des propriétés de composites obtenus à partir de gélatine, nous avons évalué la compatibilité de ces oxydes avec des enzymes, pour la réalisation de biocapteurs électrochimiques. Cette étude, effectuée en collaboration avec l'équipe de C. Forano (université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand) a permis de comparer les stabilités et les réponses électrochimiques de différents oxydes de vanadium ainsi que des matériaux composites. À plus long terme, nous souhaitons utiliser ces matériaux composites fonctionnels cytotocompatibles pour la détection d'activités cellulaires.

Encapsulation cellulaire dans des matrices inorganiques

Au cours de ces dernières années, nous avons développé un procédé d'encapsulation de bactéries dans des matrices sol-gel, tout d'abord dans la silice puis, plus récemment, dans des oxydes d'aluminium. Au cours de cette année, nous avons cherché à étendre ce procédé à d'autres matrices inorganiques et à d'autres types cellulaires.

Afin d'essayer de piéger des bactéries dans des matrices magnétiques, nous avons élaboré une matrice de ferrihydrite dans des conditions a priori compatibles avec la survie bactérienne. Cette matrice a été obtenue par une voie colloïdale. La viabilité à court terme, 24 h après encapsulation, est limitée à 30 %, ce qui est comparable à la valeur obtenue pour la matrice de boehmite mais inférieure à la survie en matrice de silice. Par contre, à long terme (1 mois), plus de 60 % de bactéries restantes conservent la capacité de se diviser, ce qui est mieux que les deux matrices précédentes. Ceci a été attribué à la présence d'ions Fe^{3+} dans le gel, qui peuvent être utilisés par la cellule. En parallèle, des essais réalisés sur la synthèse de matrices à base de zirconium ont conduit à une mort cellulaire rapide. Nous avons donc cherché à comprendre les différences observées entre les différentes matrices élaborées jusqu'à ce jour. Les paramètres structuraux (taille et forme des colloïdes, porosité du matériau) ou physico-chimiques (charge des particules, temps de gel) ne semblent pas fondamentaux. Par contre, des études de croissance de bactéries en présence des différents colloïdes inorganiques utilisés pour la synthèse des matrices montrent une importante toxicité des nanoparticules à base de zirconium. Il semble donc que ce point soit le plus important, et donc que le temps de contact entre cellules et colloïdes avant la formation du gel et/ou lors de sa redispersion pour l'étude de la viabilité soit un paramètre crucial pour la survie des cellules.

Une étude sur l'encapsulation de micro-organismes photosynthétiques nous a aussi permis d'identifier d'autres facteurs déterminant la survie des cellules encapsulées. Dans le cas des diatomées, des études par rhéologie, en collaboration avec P.J. Lopez (ENS Ulm, Paris) et A. Ponton (MSC, Paris VII), nous ont permis de montrer que le module élastique des gels de silice était très proche de la résistance mécanique des cellules bactériennes mais bien inférieur à celui des diatomées fortement silicifiées, en accord avec une meilleure survie de ces dernières après encapsulation. En parallèle, une étude réalisée sur l'encapsulation de micro-algues, en collaboration avec R. Brayner (ITODYS, Paris VII) et A. Couté (MNHN, Paris) dans le cadre d'une thèse financée par Cnano IdF, a révélé que les organismes entourés d'une couche de polysaccharide externe supportaient mieux l'encapsulation que ceux qui en étaient dépourvus. Ces polysaccharides pourraient donc servir à atténuer le stress mécanique dû à la formation du réseau de silice. Une autre possibilité est que cette couche polymérique évite des interactions directes entre la paroi cellulaire et la surface interne du gel.

PUBLICATIONS

- First example of biopolymer-polyoxometalate complex coacervation in gelatin-decavanadate mixtures, F. Carn, N. Steunou, M. Djabourov, T. Coradin, F. Ribot, J. Livage, *Soft Matter* 4 (2008) 735-738.
- Contribution of multi-nuclear solid state NMR to the characterization of the *Thalassiosira pseudonana* diatom cell wall, B. Tesson, S. Masse, G. Laurent, J. Maquet, J. Livage, V. Martin-Jézéquel, T. Coradin, *Anal Bioanal Chem* 390 (2008) 1889-1898.
- Organically modified porous hydroxyapatites: a comparison between alkylphosphonate grafting and citrate chelation, L. El-Hammari, H. Marroun, A. Laghzzil, A. Saoiabi, C. Roux, J. Livage, T. Coradin, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 848-854.
- Biomimetic dual templating of silica by polysaccharide/protein assemblies, C. Gautier, N. Abdoul-Arabi, C. Roux, P.J. Lopez, J. Livage, T. Coradin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 65 (2008) 140-145.
- Influence of Decavanadate Clusters on the Rheological Properties of Gelatin, F. Carn, M. Djabourov, T. Coradin, J. Livage, N. Steunou, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 12596-12605.
- Room temperature sol-gel synthesis of crystalline Cs[V₃O₈]. Probing the hydration level of the interlamellar space by ⁵¹V and ¹³³Cs MAS NMR spectroscopy, O. Durupthy, J. Maquet, N. Steunou, C. Bonhomme, T. Coradin, J. Livage, *J. Mater., Chem.* 18 (2008) 3702-3712.
- Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods, G. Nagaraju, G.T. Chandrapa and J. Livage, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 367-371.
- Vanadium Oxide-PANI Nanocomposite-Based Macroscopic Fibers: 1D Alcohol Sensors Bearing Enhanced Toughness, J. Dexmer, C.M. Leroy, L. Binet, V. Heresanu, P. Launois, N. Steunou, C. Coulon, J. Maquet, N. Brun, J. Livage, R. Backov, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5541-5549.
- Biocers, Industrial Applications, T. Coradin, M. Amoura, C. Roux, J. Livage, *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology* (2008).

- Biomimetic Biopolymer/Silica Capsules for Biomedical Applications, M. Boissière, J. Allouche and T. Coradin, Handbook of Biomineralization, vol. 2. Ed. P. Behrens and E. Bauerlein (2008) 353-369.
- Influence of Decavanadate Clusters on the Rheological Properties of Gelatin, F. Carn, M. Djabourov, T. Coradin, J. Livage, N. Steunou, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 12596-12605.
- Bio-controlled growth of oxide and metallic nanoparticles, T. Coradin, R. Brayner, F. Fievet, J. Livage, Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials, Ed. Ruiz-Hitzky, Wiley (2008) p. 159-184.
- Bacteria encapsulation in a magnetic sol-gel matrix, M. Amoura, R. Brayner, M. Perullini, C. Sicard, C. Roux, J. Livage, T. Coradin, J. Mater. Chem. 19 (2009) 1241-1244.
- Rheological studies of diatom encapsulation in silica gel, C. Gautier, A. Ponton, J. Livage, P.J. Lopez, T. Coradin, J. Sol-Gel Sci. Technol. 50 (2009) 164-169.
- Photosynthetic micro-organism-mediated synthesis of akaganeite (β -FeOOH) nanorods, R. Brayner, C. Yéprémian, C. Djediat, T. Coradin, F. Herbst, J. Livage, F. Fiévet, A. Couté, Langmuir (sous presse).
- Assembling Vanadium (V) Oxide and Gelatin into Novel Bionanocomposites with unexpected Rubber-like Properties, F. Carn, O. Durupthy, B. Fayolle, T. Coradin, J. Maquet, J. Livage, N. Steunou, Adv. Funct. Mater (sous presse).
- Chemical synthesis of biomimetic forms, J. Livage, Palevol (sous presse).

CONFÉRENCES 2009

- 21 janvier, Collège Belgique Namur : Nanomatériaux bio-inspirés, de l'art du feu à la chimie douce.
- 9 février, Théâtre d'Aubervilliers : Lumière et couleurs.
- 17-18 février, Université de Tunis : Matériaux bio-inspirés.
- 19 février, Université de Monastir : Silice biogénique.
- 11 mars, City University Hong-Kong : Bio-inspired nanostructured materials.
- 18 mars, Hybrid Materials Tours : From biogenic silica to silica biotechnology.
- 25 mars, ENS Lyon : De l'art du feu à la chimie douce.
- 30 mars, Prover : Le verre, structure et couleur.
- 31 mars, Université de Zurich : From biogenic silica to silica biotechnology.
- 23 avril, UPMC Science à cœur : Chimie douce et matériaux.
- 11-14 mai, Workshop on solution chemistry : Solution processing of bio-inspired materials.
- 8-17 juillet, San Sebastien : Bio-inspired photonic structures : pigmentary coloration.