

## **Chimie de la matière condensée**

M. Jacques LIVAGE, professeur

### **La couleur, teintures, pigments et luminophores**

Ce cours fait suite à celui qui a été donné l'année dernière. Il traite plus particulièrement des couleurs dues à des électrons délocalisés et des processus d'émission lumineuse.

Les colorants organiques ont joué un rôle fondamental dans toute l'industrie des teintures. Qu'ils soient d'origine végétale comme le pastel et la garance, ou d'origine animale comme le pourpre de Tyr extrait du murex ou le rouge cochenille, ces colorants ont dominé le domaine des teintures jusqu'à l'avènement des colorants synthétiques au 19<sup>e</sup> siècle. La découverte de la mauvéine par Perkin a ouvert la voie au développement de toute la chimie organique. La couleur de ces molécules est liée à la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de chaînes conjuguées ou de cycles aromatiques. La longueur d'onde associée à ces électrons augmente avec la longueur de la chaîne et une corrélation simple peut être établie entre la structure moléculaire et la couleur.

Le cas des composés à valence mixte a permis d'illustrer l'exemple particulier des matériaux électrochromes. Dans ces composés, dont l'exemple classique est le bleu de Prusse, la couleur est liée à des sauts électroniques entre ions à des degrés d'oxydation différents.

Une délocalisation encore plus importante est observée dans les matériaux semi-conducteurs dans lesquels le recouvrement des orbitales atomiques donne naissance à la formation de bandes d'énergie. Les transitions électroniques se font alors de bande de valence à bande de conduction et la couleur observée dépend de la largeur de la bande interdite. Là encore une corrélation simple peut être établie entre la covalence de la liaison chimique et la largeur du gap. Ce cours a été complété par le séminaire de Jacques Lafait sur la couleur des métaux, matériaux dans lesquels les électrons sont complètement délocalisés au sein d'une bande de conduction.

D'autres séminaires ont illustré le thème de la couleur en traitant de la coloration des verres (Jean-Pierre Houdaer) et de la reproduction des couleurs (de la couleur à l'image par Gérard Friour).

La deuxième partie du cours traitait des processus d'émission lumineuse qui se produisent lorsque des électrons excités retombent sur un niveau d'énergie inférieure en émettant un rayonnement qui, selon la règle de Bohr correspond à  $h\nu = \Delta E$ . On distingue de nombreux phénomènes différents selon la nature de l'excitation.

Une réaction chimique peut conduire à des molécules qui se trouvent dans un état excité. Elles reviennent alors à l'état fondamental en émettant un rayonnement, c'est la chimie luminescence. Plusieurs exemples ont été traités : luminescence rouge de l'oxygène singulet, luminescence bleue du luminol ou luminescence jaune des peroxy oxalates. Des phénomènes analogues sont responsables de la bioluminescence dans laquelle un substrat, la luciférine, est oxydé par l'oxygène en émettant une lumière caractéristique de l'espèce considérée. Cette réaction est catalysée par une enzyme, la luciférase. Les exemples les plus nombreux concernent le monde de la mer, ce que Lucien Laubier, au cours de son séminaire sur la bioluminescence des animaux marins abyssaux a appelé « le langage des ténèbres ».

La réalisation de dispositifs d'affichage capables d'émettre de la lumière connaît aujourd'hui un développement scientifique et technologique très rapide, comme l'ont souligné Jean-Marc Frigerio et Patrick Maestro lors de leurs séminaires sur les écrans plats et les luminophores à base de terres rares. Les différents processus d'émission lumineuse, spontanée (luminescence) et stimulée (laser) ont été décrits dans le cours en insistant sur les matériaux qui présentent de telles propriétés. La plupart sont de nature minérale (ions de transition, terres rares, semi-conducteurs) mais depuis quelques années, on voit se développer des matériaux organiques qui présentent eux aussi les propriétés électroniques requises. Ils sont à la base du développement des diodes électroluminescentes organiques (OLED) qui connaissent aujourd'hui un développement rapide.

L'ensemble des cours et séminaires a été suivi d'un colloque d'une journée organisé en commun avec le groupement de recherche CNRS faisant le point des recherches actuelles sur la couleur et les matériaux à effets visuels.

### **Synthèse de matériaux par chimie douce**

#### **Cours présenté à l'Indian Institute of Technology Bangalore — Inde**

Ce cours avait pour objet de décrire les nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux s'inspirant des processus de biominéralisation. Il a été présenté à l'Université de Bangalore dans le cadre d'un accord avec l'ambassade de France.

L'observation de la nature montre que le vivant est capable de synthétiser des verres et des céramiques dans des conditions particulièrement douces. L'étude de ces processus de biominéralisation a conduit les chimistes du solide à développer de nouvelles méthodes dites de chimie douce qui connaissent aujourd'hui un essor important au sein des laboratoires et même dans l'industrie. Ces cours avait pour objet de faire le point de ces méthodes en relation avec l'activité des laboratoires travaillant sur les matériaux au sein de l'Université de Bangalore.

### Activités de recherche

Nos recherches s'inscrivent dans le cadre des relations matériaux-biologie. Elles comportent trois volets :

- Étude des procesus de biominéralisation.
- Développement de méthodes de chimie douce s'inspirant de ces processus.
- Immobilisation de micro-organismes au sein de matrices minérales.

### Silice biogénique

La formation de silice par les organismes vivants s'effectue en présence de macromolécules spécifiques. Nos études précédentes nous avaient permis d'identifier les caractéristiques chimiques et structurales qui permettaient à des biomolécules modèles de favoriser *in vitro* la formation de la silice. En particulier, les propriétés d'auto-association des macromolécules semblaient nécessaires au contrôle de la croissance minérale. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié plus particulièrement deux systèmes, la gélatine et le collagène. Nous avons pu montrer que des films de gélatine servaient de substrat pour la croissance de particules de silice à deux échelles. À la surface de ces films, où la gélatine forme un réseau protéique dense, la croissance de nanoparticules de silice de taille contrôlée est observée. Cependant, une dissolution partielle du gel au contact de l'eau conduit à la formation de « brosses » de gélatine. Ces brosses sont, elles aussi, capables de favoriser la formation de la silice. Cependant, du fait de leur faible densité surfacique, le contrôle de la taille des particules s'effectue dans le domaine micrométrique.

Le cas du collagène est plus complexe car ses propriétés d'auto-assemblage sont très sensibles aux conditions physicochimiques (pH, force ionique, température). Nous avons, de fait, pu montrer que la formation de fibres de collagène, telle qu'elle a lieu *in vivo* en site osseux par exemple, était perturbée par l'addition de précurseurs moléculaires de la silice (David Eglin, ATER). Pour de faibles concentrations de ces précurseurs, on observe en fait une accélération du processus alors qu'en quantité plus importante, la fibrillogénèse est totalement inhibée. Ces effets ont été expliqués en prenant en compte la possibilité de liaisons

hydrogène et d'interactions électrostatiques entre les précurseurs siliciques et le collagène.

Un autre facteur permettant aux organismes vivants de contrôler la croissance de phases inorganique est le confinement des réactifs dans des espaces clos, tels que des vésicules. Afin de mimer ces conditions, nous avons utilisé des phases multilamellaires de phospholipides, dites phases oignons, comme milieux réactionnels pour la condensation de la silice (Houssam El-Rassy, ATER). Cette approche nous a permis d'observer la formation de nanoparticules de silice au sein de ces vésicules. De façon remarquable, la taille de ces particules semble imposée par l'espace interlamellaire défini par les bicouches lipidiques.

### **Matériaux bioinspirés**

Dans ce travail, nous souhaitons réaliser des matériaux associant des biopolymères avec de la silice. Du fait de la biocompatibilité des réactifs et du procédé de synthèse, nous espérons trouver des applications dans le domaine biomédical. Il faut souligner que l'élaboration de ces matériaux s'appuie sur les informations obtenues lors des études de modélisation de la biosilicification présentées dans le paragraphe précédent.

Nous nous sommes intéressés à deux types de systèmes : des microcapsules pour la délivrance contrôlée de principes actifs et des matériaux pour la réparation osseuse.

Dans le premier cas, nous avons étudié la possibilité de renforcer des capsules de biopolymère avec de la silice. Ce travail été réalisé sur des billes millimétriques de gélatine et d'acide alginique. Afin d'envisager des systèmes injectables, nous avons aussi cherché à obtenir des capsules de taille micronique ou nanométrique. Des capsules de 1-2 mm de diamètre ont pu être obtenues par une voie microgel (Michel Boissière, ATER). Nous avons aussi développé une voie par pulvérisation qui permet d'obtenir des nanocapsules de 100-200 nm.

Dans le cadre des biomatériaux pour substitution osseuse, nous avons cherché à élaborer des composites collagène/silice. Comme mentionné précédemment, les précurseurs de silice en solution perturbent l'auto-organisation du collagène. Nous avons donc exploré une nouvelle approche utilisant la diffusion de précurseurs de silice volatiles par voie gaz. Dans ce cas, nous avons montré que la formation du réseau de silice ne perturbait pas le collagène, qu'il se trouve en solution ou sous forme de gel. Une deuxième approche a consisté à incorporer des particules de silice pré-formées dans un gel de collagène. La bioactivité de ces matériaux a été testée *in vitro*. De façon remarquable, les composites obtenus présentent une activité importante, alors que le collagène ou la silice seuls sont inactifs. Ce résultat suggère une synergie entre ces deux composants qu'il nous faut maintenant étudier.

### **Bio-encapsulation**

Nos travaux précédents avaient démontré la possibilité de conserver des bactéries vivantes au sein d'un gel de silice. Nous avons choisi, en collaboration avec Pascal Lopez (ENS, Ulm), d'étudier la possibilité d'encapsuler des diatomées. Ces micro-algues photosynthétiques possèdent un squelette de silice qu'elles élaborent à partir de la silice soluble de leur environnement. Nous avons pu montrer qu'il était possible de trouver des conditions de formation du gel de silice compatibles avec la survie à court et long terme de plusieurs espèces de diatomées. Des études par fluorescence ont permis de suivre l'activité photosynthétique de ces diatomées au sein du gel. Les études par microscopie électronique montrent une évolution de la structure poreuse du gel hôte, suggérant une possibilité de dégradation de la silice par les diatomées encapsulées.

Plus récemment, nous avons aussi commencé à étudier la possibilité d'encapsuler des fibroblastes, cellules eucaryotes responsables de la formation du collagène dans les dermes par exemple (Michel Boissière, ATER). Les premiers essais indiquent que la survie de ces cellules est directement liée à leur possibilité de s'accrocher à la surface du gel minéral. Les propriétés mécaniques des matrices doivent donc être optimisées, en particulier en modifiant la nature des précurseurs ou en ajoutant des additifs (bio)-organiques.

### **Oxydes de vanadium**

Les matériaux à base d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  présentent des propriétés électroniques intéressantes pour la réalisation de films semiconducteurs, d'électrodes réversibles dans des batteries ou des dispositifs électrochromes. Ils ne sont évidemment pas élaborés par le vivant, mais nous souhaitons nous inspirer des processus de biominéralisation pour élaborer de nouvelles formes d'oxyde de vanadium. Pour cela, nous réalisons la synthèse de gels d'oxyde de vanadium en présence de molécules organiques ou biologiques afin de modifier les processus de germination-croissance. Deux types de matériaux originaux ont été obtenus, des mousses et des gommages.

Les mousses sont obtenues lorsqu'un dégagement gazeux se produit au sein d'un gel en présence de surfactant. Le dégagement gazeux peut être intrinsèque lorsque l'eau oxygénée utilisée pour dissoudre l'oxyde cristallisé se décompose en dégageant de l'oxygène. Il peut être aussi obtenu en faisant buller un gaz inerte au sein du gel (R. Backov, CRPP-Bordeaux). Dans les deux cas on obtient une mousse très poreuse et légère que nous nous efforçons actuellement de caractériser à l'aide de différentes méthodes : diffraction des rayons X, Résonance Paramagnétique Électronique, Résonance Magnétique Nucléaire, ... Ces mousses présentent une structure lamellaire hybride composée de bicouches organiques entre lesquelles on a selon le cas des feuillettes d'oxyde de vanadium ou bien simplement des polyanions vanadiques.

Les gommages sont obtenues lorsque la condensation du gel d'oxyde de vanadium se fait en présence de gélatine. On obtient immédiatement un matériau dont les propriétés viscoélastiques sont tout à fait remarquables. Les premières caractérisations suggèrent que ce matériau hybride est composé de chaînes de gélatine positivement chargées, réticulées par des espèces vanadiques polyanioniques.

### Synthèse de nanoparticules métalliques

Les hydrogels de biopolymères constituent des milieux confinés permettant le contrôle de la croissance minérale. En collaboration avec R. Brayner (ITODYS, Paris VII), nous avons étudié la possibilité d'utiliser de tels réseaux pour l'élaboration de nanoparticules magnétiques. Dans un premier temps, des particules de Ni et d'Or ont été formées avec succès au sein d'une matrice de gélatine. Cependant, les faibles interactions entre le polymère et les précurseurs métalliques ne permettent pas un contrôle fin de la taille des particules. Nous nous sommes alors tournés vers l'alginate, un polysaccharide qui forme des gels ionotropiques en présence d'ions di- ou trivalents. Dans ce cas, le précurseur métallique sert d'agent de réticulation pour la formation de l'hydrogel et est donc fortement confiné au sein du réseau bio-organique. Il a ainsi été possible d'obtenir des particules de Co, Ni et même des nano-alliages Co-Ni. En faisant varier les concentrations, ainsi que la source de l'alginate, nous avons pu faire varier la taille des particules ainsi que leur répartition au sein du gel. Des études sont en cours sur la croissance de particules d'oxydes de fer au sein de ces mêmes polymères.

#### PUBLICATIONS 2004-2005

- T. Coradin, D. Eglin, J. Livage, The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies, *Spectroscopy*, 18 (2004), 567-576.
- A. Patra, K. Auddy, D. Ganguli, J. Livage, P.K. Biswas, Sol-gel electrochromic WO<sub>3</sub> coatings on glass, *Materials Letters*, 58 (2004), 1059-63.
- T. Coradin, S. Bah, J. Livage, Gelatin/silicate interactions : from nanoparticles to composite gels, *Colloids and Surface B : Biointerfaces*, 35 (2004), 53-58.
- N. Nassif, C. Roux, T. Coradin, O.M.M. Bouvet, J. Livage, Bacteria Quorum Sensing in silica matrices, *J. Materials Chemistry*, 14 (2004), 2264-2268.
- J. Livage, T. Coradin, C. Roux, Bioactive sol-gel hybrids, *Functional Hybrid Materials*, Ed. P. Gomez-Romero & C. Sanchez, Pub. Wiley (2004), pp. 387-404.
- T. Coradin, P.J. Lopez, J. Livage, From biogenic to biomimetic silica, *Comptes Rendus Acad. Sci. Palevol*, 3 (2004), 443.

- O. Durupthy, A. Coupé, L. Tache, M.-N. Rager, J. Maquet, T. Coradin, N. Steunou, J. Livage, Spectroscopic investigation of interactions between dipeptides and vanadates (V) in solution, *Inorganic Chemistry* 43 (2004), 2021-2030.
- O. Durupthy, N. Steunou, T. Coradin, J. Maquet, C. Bonhomme, J. Livage, Influence of pH and ionic strength on vanadium (V) oxides formation. From  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  gels to crystalline  $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ , *J. Materials Chemistry*, 15 (2005), 1090-98.
- M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, O. Durupthy, N. Steunou, J. Livage, N. Dupré, C.P. Grey, Sol-gel synthesis of  $Li_{1+\alpha}V_3O_8$  : from precursors to xerogel, *Chemistry of Materials* 17 (2005), 2276-83.
- R. Brayner, T. Coradin, M.-J. Vaulay, C. Mangeney, J. Livage, F. Fievet, Preparation and characterization of metal (Au)- and bimetallic alloys (AuNi)-gelatin nanocomposites, *Colloids and Surfaces A : Physicochem Eng. Aspects*, 256 (2005), 191-97.
- T. Coradin, J. Livage, Synthesis, characterization and diffusion properties of biomimetic silica-coated gelatin beads, *Materials Science & Engineering C*, 25 (2005) 201-205.
- D. Eglin, G. Mosser, M.M. Giraud-Guille, J. Livage, T. Coradin, Type I Collagen, a versatile biological template for silica structuration from nano- to microscopic scales, *Chemical Communications* (2005).
- S.A. Ennaciri, C. R'kha, P. Barboux, J. Livage, J. Maquet,  $^{31}P$  and  $^{51}V$  MAS-NMR characterization of mixed vanadium and titanium phosphates prepared from molecular precursors, *J. Sol-Gel Science & Technology* 34 (2005), 197-203.
- J. Livage, T. Coradin, Encapsulation of enzymes, antibodies and bacteria, *Handbook of Sol-gel Science and Technology*, Ed. S. Sakka, Kluwer Pub, Chap. 21, pp.485-503.
- D. Eglin, T. Coradin, M.M. Giraud-Guille, C. Hélarly, J. Livage, Comparison of the effect of sodium silicate and sodium chloride on collagen type I fibrillogenesis, *Bio-Medical Materials*.
- R. Brayner, T. Coradin, F. Fiévet-Vincent, J. Livage, F. Fiévet, Algal polysaccharide capsule-templated growth of magnetic nanoparticles, *New. J. of Chemistry* 5 (2005), 681-685.
- P.J. Lopez, C. Gautier, J. Livage, T. Coradin, Mimicking biogenic silica nanostructures formation, *Current Nanoscience* 1 (2005), 73-83.
- F. Carn, N. Steunou, J. Livage, A. Colin, R. Backov, Tailor-made macroporous vanadium oxide foams, *Chemistry of Materials*, (2005).

## CONFÉRENCES INVITÉES SEPTEMBRE 2004-JUILLET 2005

- Bio-inspired materials, New Opportunities in Materials Chemistry — Rao Londres (16-19.09.04).
- New forms of vanadium oxides, Institute of Materials Science — Bangalore — Inde (15.10.04).
- De l'art du feu à la chimie douce, Doctoriales — Amiens (25.10.04).
- Vanadium oxide gels, 4th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-4) — Aussois — France (04-06.01.05).
- Sol-gel synthesis of porous silica, Groupe Français des Zéolithes — (16-19.03.05).
- Bio-inspired silica and chimie douce, CIMAT — Santiago — Chili (07.06.05).
- Chimie douce et matériaux, Colloque Matériaux Pays de Loire — Nantes (07-08.07.05).