

# le dossier

**La chimie intégrative :**  
une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire,  
par Rénal Backov



**l'actualité  
chimique**

publié avec le n° 319 de L'Actualité Chimique, avril 2009

## Le dossier de *L'Actualité Chimique*

- Ce dossier est publié pour sensibiliser un grand nombre de lecteurs intéressés aux développements actuels dans le domaine des sciences chimiques. Il s'appuie sur des résultats de recherches pouvant avoir d'importantes conséquences, soit dans le domaine purement scientifique, soit par leurs applications.
- Il s'adresse à un large public de scientifiques : étudiants, chercheurs, professeurs, industriels... désireux de comprendre les évolutions scientifiques, ou tout simplement curieux.

**Ce dossier est détachable : n'hésitez pas à le faire lire autour de vous !**

# La chimie intégrative

## Une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire

Rénal Backov

### Résumé

De nos jours, il est demandé aux chimistes de concevoir des entités de plus en plus complexes, multi-échelles, multifonctionnelles, capables de développer un certain degré d'autonomie, à l'instar des organismes du monde du vivant. La genèse de telles architectures complexes ne peut être réalisée que par une approche transdisciplinaire des sciences chimiques. Dans ce contexte global émerge le nouveau concept de « chimie intégrative ». Cet article donne quelques exemples non exhaustifs d'architectures complexes obtenues par cette approche avant de définir cette chimie intégrative sur les plans scientifique, historique, philosophique où elle apparaît comme une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire.

### Mots-clés

**Chimie douce, chimie supramoléculaire, fluides complexes, architectures hiérarchisées, polymères, nanoparticules, auto-assemblage.**

### Abstract

**Integrative chemistry: a natural evolution of the soft chemistry and supramolecular chemistry concepts**

Today chemists are required to design and conceive architectures more and more complex regarding both their nature and texture enable to develop a certain degree of autonomy, mimicking for instance biological organisms. Such complex architecture's synthetic modes shall be addressed with a strong transdisciplinary approach of chemical science. In this overall context is emerging the new concept of "integrative chemistry". This paper first provides herein non-exhaustive examples of complex architectures reached through this approach, and finally intends to define the integrative chemistry concept mainly on scientific, historical, philosophical point of views where the integrative chemistry is appearing as a natural evolution of the soft chemistry and supramolecular chemistry concepts.

### Keywords

**Soft chemistry, supramolecular chemistry, complex fluids, hierarchically organized architectures, polymers, nanoparticles, self-assembly.**

Formes et fonctionnalités sont très certainement les deux outils les plus usités au sein des schémas réactionnels propres au monde du vivant. Historiquement, les sciences chimiques se sont intéressées en premier lieu à la composition de la matière plutôt qu'à sa forme. Au XIX<sup>e</sup> siècle émergeait la notion d'isomérisation où la formule développée des molécules remplaçait rapidement la simple formule brute. De nos jours, la notion de forme revêt une importance considérable en science chimique. À titre d'exemples, on peut mentionner le cas du carbone où fullerènes et nanotubes (mono- et multifeuillets) présentent des propriétés divergeant de celles de ses formes allotropiques de base comme le graphite ou le diamant, ou bien encore la notion de « clé/serrure » observée en chimie moléculaire. Au-delà, on demande aujourd'hui aux chimistes de concevoir des entités de plus en plus complexes, multi-échelles, multifonctionnelles, capables de développer un certain degré d'autonomie, à l'instar des organismes du monde du vivant [1]. La genèse de telles architectures complexes peut être illustrée avec simplicité par la méthodologie globale décrite sur la figure 1.

En considérant la figure 1, nous constatons que l'existence d'une microstructure basée sur la connectivité de motifs moléculaires de base est la première étape constitutive d'une architecture complexe ; par ailleurs, elle en est une condition *sine qua non*. Ces motifs moléculaires

pourront être de nature variée : monomères organiques capables de se polymériser, molécules capables de s'auto-organiser aux plus grandes échelles par l'intermédiaire de liaisons faibles (précurseurs d'édifices de coordination à caractères supramoléculaires) [2a-b], alcoxydes et silanes organiquement modifiés (respectivement précurseurs métallo-organiques de sols inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques [2c] capables de s'hydrolyser et de condenser), sels minéraux, etc.

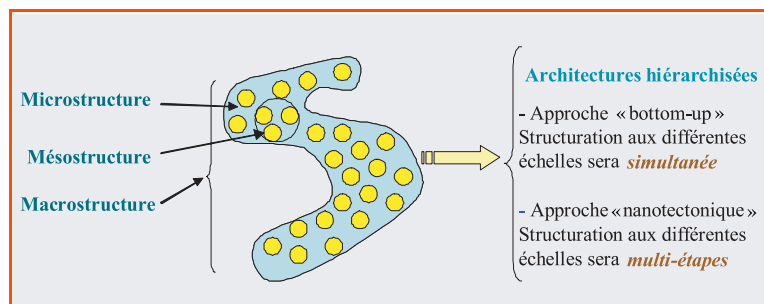


Figure 1 - Méthodologie globale de synthèses d'architectures complexes et/ou hiérarchisées.

Par définition, la microstructure correspond à l'échelle de 1 à 20 Å, la mésostructure se développe entre 20 Å et 50 nm, et la macrostructure se déploie au-delà.

Cette microstructure inorganique ou hybride organique-inorganique pourra en second lieu s'organiser à l'échelle mésoscopique de 20 angströms à une cinquantaine de nanomètres, *via* l'utilisation d'empreintes (ou de moules). Ces empreintes sont le plus souvent d'origine organique (biologique ou non) et organisées par l'intermédiaire de liaisons faibles : on parle alors de mésophases lyotropes organisées en phases lamellaires, micellaires hexagonales ou vermiculaires. Par ailleurs, ces mésophases lyotropes, qui sont des édifices supramoléculaires, peuvent être substituées par des polymères auto-organisés, par des moules polymères colloïdaux, le tout pouvant d'ailleurs être combiné. Nous comprendrons dès lors que les modes de synthèse des microstructures devront préserver les empreintes mésoscopiques organiques. Les synthèses devront donc opérer à des températures proches de l'ambiante en utilisant par exemple des procédés de « chimie douce » [3], de chimie minérale, de chimie des polymères ou de chimie supramoléculaire, ceci pour ne pas dégrader l'empreinte organique mésoscopique.

Enfin, et en considérant toujours l'illustration de la *figure 1*, micro- et mésostructures pourront s'organiser en macrostructure. Cette macrostructure émane par exemple de la texture des fluides complexes en utilisant des empreintes thermodynamiques métastables, comme les mousses ou les émulsions, des instabilités hydrodynamiques, des phénomènes de séparation de phases, etc. Ces texturations aux échelles méso- et macroscopiques pourront être modulées par l'application de champs externes, magnétique, électrique ou mécanique dans le cas d'un cisaillement imposé. En outre, il existe deux modes d'obtention d'édifices complexes par approche de « bas en haut », dite « bottom-up ». Nous pouvons premièrement considérer une approche partant de l'unité moléculaire s'organisant vers les échelles supérieures. Cette démarche pourra être substituée par une méthodologie mettant en avant l'utilisation de briques élémentaires nanométriques préconstruites qui seront organisées aux échelles supérieures dans une seconde étape : on parle alors de « nanotectonique ».

Dès lors, en intégrant les différentes approches de synthèses (organique, minérale, hybride organique/inorganique, supramoléculaire) avec la versatilité des différents modes d'organisation à différentes échelles, nous pouvons nous rendre compte du formidable potentiel de modes de construction, ou de morphosynthèse, permettant de combiner formes et fonctionnalités. La fonctionnalité (ou réactivité) émergeant soit des molécules de base utilisées – acido-basicité, complexation, reconnaissance moléculaire, etc. –, soit des formes et tortuosités imposées à l'architecture – écoulement de Darcy au sein de macropores (50 nm et au-delà), diffusion de Fick au sein de micropores (de 1 à 20 Å), dispersion au sein des mésopores (entre 20 Å et 50 nm) –, soit des topologies de surface et autres rugosités – par exemple l'effet nénuphar d'une surface nanotexturée qui minimise le mouillage d'un fluide hydrophile.

Ces approches seront donc transdisciplinaires par nature et coupleront synthèse chimique, physico-chimie des fluides complexes, physique et biologie. C'est de cette transversalité, et donc du caractère interdisciplinaire associé, qu'émane le concept de « chimie intégrative » [4]. Nous allons tout d'abord donner quelques exemples non exhaustifs de composés complexes élaborés et autres propriétés obtenues par cette approche transverse, avant de définir et positionner la chimie intégrative sur les plans scientifique, historique, philosophique, politique et didactique.

## Exemples d'architectures monolithiques alvéolaires à porosité hiérarchisée

### Mousses et structuration : une approche « bottom-up »

Les mousses sont des systèmes thermodynamiques métastables – mûrissement d'Ostwald (la pression de Laplace plus importante dans les petites bulles que dans les grandes induit une consommation du gaz des petites bulles au profit des grandes, on minimise ainsi le potentiel chimique du composé gazeux présent dans les petites bulles), coalescence (deux bulles de tailles analogues coalescent, minimisant ainsi l'énergie à l'interface air/eau) et drainage (la gravité impose un écoulement de fluide de haut en bas) détériorent leur texture – et structurées par l'intermédiaire de bords de Plateau, nœuds et films (*figure 2*). Ces mousses peuvent servir d'empreintes à un minéral en croissance. La morphologie d'une cellule d'une mousse dépend fortement de la fraction volumique en eau de celle-ci [5]. Une mousse sèche (à fraction volumique en eau faible) sera associée à une structure alvéolaire polygonale (*figure 2a*), alors qu'une mousse humide (à fraction volumique en eau élevée) sera composée de cellules sphériques (*figure 2c*). Les effets d'empreintes, associés à la courbure des bords de Plateau de mousses air-liquide, sont mis en évidence avec la *figure 2*. Dans ce travail, les bords de Plateau sont considérés comme des réacteurs où sera confinée une réaction sol-gel.

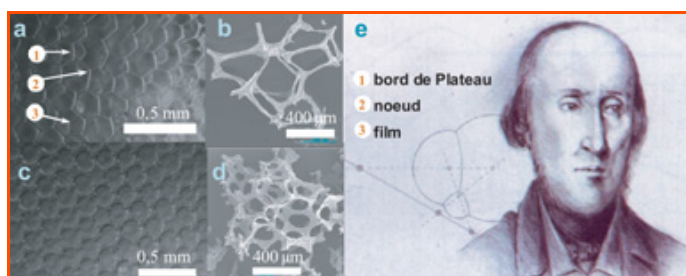


Figure 2 - a) Mousse air-liquide associée à une fraction volumique en eau de 0,038 ; b) même mousse de SiO<sub>2</sub> obtenue après réaction sol-gel confinée ; c) mousse air-liquide associée à une fraction volumique en eau de 0,192 ; d) même mousse de SiO<sub>2</sub> après réaction sol-gel confinée ; e) George Plateau, définissant la structure d'une mousse en 1873.

Nous constatons en effet qu'une mousse inorganique provenant d'une mousse air-liquide à fraction volumique en eau faible possède des formes de cellules polygonales (*figure 2b*) qui deviennent sphériques par augmentation de la fraction volumique en eau (*figure 2d*). Il est à noter que cette voie de synthèse mettant en avant une réaction sol-gel confinée au sein d'un système thermodynamique métastable est assez compliquée [5], et passe par une étape de lyophilisation (l'eau sera sublimée), sans entrer dans les détails de synthèse. En outre, la largeur des bords de Plateau est également fortement dépendante de la fraction volumique en eau d'une mousse (*figure 2, b et d*). Les diamètres des cellules peuvent être modulés à souhait en faisant varier la porosité du verre fritté permettant le bullage. Les mousses étant des thermodynamiques métastables, il est important d'utiliser un tensioactif pour stabiliser

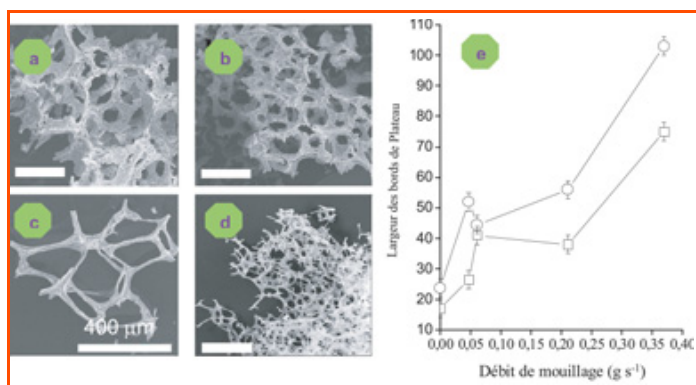


Figure 3 - Évolution de la largeur des bords de Plateau en fonction du débit de mouillage (Q) pour le même verre fritté de bullage ayant une taille moyenne de pores centrée sur  $130 \mu\text{m}$ .

Image MEB a) d'une mousse non calcinée  $\text{SiO}_2$ -TTAB obtenue avec un flux de mouillage nul (mousse sèche), b) du monolithe après calcinations à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , c) d'une mousse non calcinée  $\text{TiO}_2$ -TTAB obtenue avec un flux de mouillage  $Q = 0,156 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  (mousse humide), et d) du monolithe après calcinations à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e) évolution globale de l'épaisseur des bords de Plateau avec le flux de mouillage Q (O : largeurs des bords de Plateau avant traitement thermique, □ : après traitement thermique). TTAB : bromure de tétradécyllammonium.

l'interface eau/air. Ce tensioactif organisé en phase micellaire va de plus induire, après traitement thermique, une mésoporosité co-existante au sein des bords de Plateau. Ces matériaux possèdent des surfaces internes de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  dont la texture poreuse est faiblement organisée et de caractère vermiculaire (on parle de phases éponges en physico-chimie de la matière molle). Par ailleurs, en jouant sur le pH du sol pour exalter le caractère fractal du polymère inorganique en croissance, nous pouvons également minéraliser à la fois bords de Plateau et films.

Comme le souligne la figure 4, cette corrélation reste vraie lorsque lesdites mousses ont été minéralisées par réaction sol-gel envers le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [6]. Il est ainsi toujours possible de contrôler la forme des macropores en jouant sur la fraction volumique en eau de la mousse de départ (figure 4, a et b). Pour pouvoir induire une minéralisation contrôlée des mousses de  $\text{TiO}_2$ , le sol de départ est porté dans des conditions très acides et le sol stable ainsi constitué est alors utilisé pour le procédé de moussage. Dans une seconde étape, nous ajoutons de l'ammoniaque sur les mousses ainsi réalisées avec le double objectif de déprotoner les ions oxonium qui stabilisent le précurseur hydrolysé et d'initier la condensation du polymère inorganique. Dans le cas du dodécylsulfate de sodium, les topologies des bords de

Plateau diffèrent avec le temps de vieillissement des sols précurseurs (figure 4, c et d). Cet effet est peut être dû à un effet de synergie à l'échelle mésoscopique entre la mésophase lyotrope organique qui se structure et l'architecture minérale en croissance. Cet effet de synergie s'exprime davantage lorsque le temps de vieillissement devient plus prononcé.

Au-delà du procédé de frittage adressé au matériau, les traitements thermiques induisent également l'avantage d'exalter l'organisation du squelette inorganique, en passant du  $\text{TiO}_2$  amorphe à température ambiante à la forme allotropique anatase vers  $610 \text{ }^\circ\text{C}$  qui, dans une dernière étape, subit une transformation allotropique où émerge la forme rutile du  $\text{TiO}_2$ . En outre, ces traitements thermiques ont pour avantage de libérer la mésoporosité (calcination des organisations micellaires imbriquées au sein du squelette inorganique). Les mésoporosités ainsi créées sont de l'ordre de  $70 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [6a], mais peuvent aller jusqu'à  $436 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'anatase quand le sol de départ est formulé à base de copolymères en blocs non ioniques [6b].

Cette approche de morphosynthèse en partant d'entités moléculaires de base pourra être substituée par une méthodologie « nanotectonique » où des briques élémentaires nanométriques – comme par exemple des rubans de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [7a], des nanotubes de carbone multifeuillets [7b], des billes de silice nanométriques [7c] ou bien encore des lamelles de phosphates de zirconium exfoliés [7d] – seront texturés aux grandes échelles par une empreinte de type mousse aéroliquide. Ces architectures à porosité hiérarchisée trouvent des applications comme matrices pour le développement cellulaire (squelette à base de  $\text{SiO}_2$ ), la photocatalyse et les cellules photovoltaïques (squelette à base de  $\text{TiO}_2$ ), les cathodes pour batteries lithium (squelette à base de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

### Émulsions et structuration : une approche « bottom-up »

Cet axe de recherche s'articule toujours autour d'une interface entre chimie douce et matière molle. Dans ce cadre, l'empreinte macroscopique ne sera plus une mousse mais une émulsion directe concentrée (dispersion d'huile dans de l'eau). Les gouttes d'huile vont servir à créer les macrocellules alors que la réaction d'hydrolyse-condensation sera confinée dans le milieu continu aqueux. Ce procédé de synthèse a permis de réaliser les premiers HIPE (« high internal phase emulsion ») à base de silice que nous avons dénommés « Si-HIPE ». Tous les objets synthétisés ont un caractère monolithique [8]. Pour contrôler la taille des macrocellules,

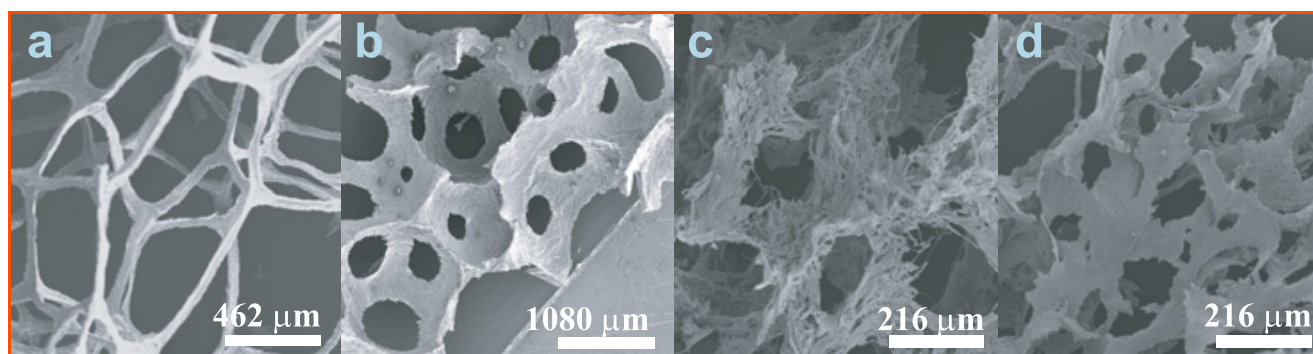


Figure 4 - Évolution des formes, tailles et topologies des bords de Plateau de mousses de  $\text{TiO}_2$ .

Mousse de  $\text{TiO}_2$  obtenue sous faible a) et forte b) fractions volumiques en eau ; c) sol précurseur à base de dodécylsulfate vieilli 20 h avant le bullage ; d) sol précurseur à base de dodécylsulfate vieilli 30 min avant le bullage. Matériaux traités thermiquement à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . © Wiley VCH, 2005 [6a].

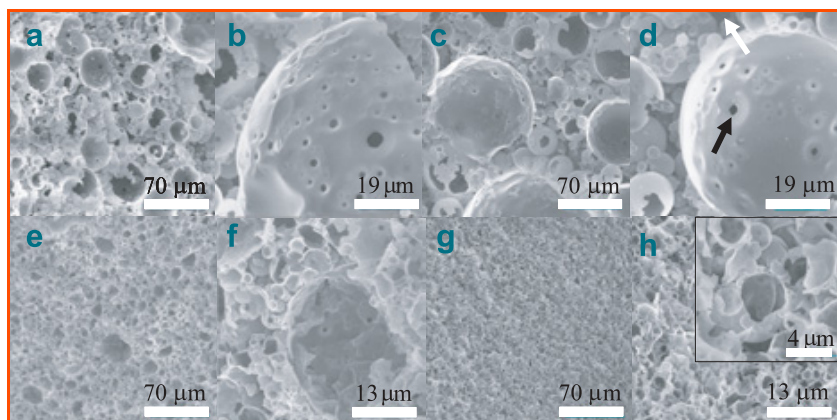


Figure 5 - Examen en microscopie électronique de différentes tailles de macropores obtenues à partir d'émulsions à fractions volumiques distinctes.

a et b)  $\rho_h = 0,67$  ; c et d)  $\rho_h = 0,70$  ; e et f)  $\rho_h = 0,73$  ; g et h)  $\rho_h = 0,78$ . © RSC, 2004 [8].

nous pouvons jouer avec la fraction volumique en huile des émulsions. À basses fractions volumiques en huile (vinaigrette), la viscosité associée aux émulsions est faible ; lors du procédé d'émulsification, les gouttes seront faiblement cisailées et seront de grandes tailles. À hautes fractions volumiques en huile (mayonnaise), la viscosité des émulsions est forte, induisant un fort cisaillement sur les gouttes qui, de ce fait, seront bien plus petites. Cette phénoménologie est décrite *figure 5* où l'on observe bien une diminution du diamètre des macropores lorsque la fraction volumique en huile de l'émulsion mère ( $\rho_h$ ) (et donc sa viscosité) augmente. Cette macroporosité, et en particulier la taille des fenêtres qui joignent deux macropores, ont été évaluées par des mesures de porosité à intrusion de mercure. Il est à noter que deux types de fenêtres sont attendues : celles qui joignent deux cellules par connectivité intrinsèque (flèche noire, *figure 5d*) et celles qui ne sont que la jonction externe de cellules accolées (flèche blanche, *figure 5d*).

Nous avons constaté qu'une augmentation de la fraction volumique de 0,67 à 0,70 entraîne une augmentation de la taille des fenêtres de jonction (extrinsèques et intrinsèques) en accord avec l'augmentation de la taille des macropores. Dans cette fourchette de fraction volumique, l'augmentation de viscosité n'est pas encore assez grande pour entraîner un fort cisaillement des cellules macroscopiques et une augmentation de la teneur en huile accroît donc la taille des gouttes. En passant à des fractions volumiques supérieures à 0,70, la viscosité et le cisaillement imposés aux gouttes augmentent, entraînant ainsi une diminution de la taille des cellules et donc de celle des fenêtres de jonction. Ces matériaux possèdent des densités proches de certains aérogels ( $0,08 \text{ g.cm}^{-3}$ ), avec des surfaces mésoporeuses de l'ordre de  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  de caractère vermiculaire. Dans ces travaux, l'effet du pH sur la texture des macropores a été étudié et un modèle de morphosynthèse a été proposé [8].

Nous avons démontré précédemment que la combinaison entre chimie sol-gel, mésophases lyotropes et systèmes thermodynamiques métastables pouvait conduire à des procédés de morphogenèse rationnels d'architectures inorganiques. En fait, ces approches ne sont pas exclusives à la chimie inorganique, mais ont d'abord été proposées envers la mise en forme de polymères styrène/divinyle benzène [9] (*figure 6a*) et récemment étendues aux composés hybrides organiques-inorganiques [10]. Par exemple, avec des composés polymères macrocellulaires portant des fonctions mercapto ou amino, nous avons pu associer à ces

matrices des nucléations hétérogènes de nanoparticules de palladium [11a] ou d'or (*figure 6a*, insert) [11b]. Les architectures polymères portant des nanoparticules de palladium stabilisées, baptisées Pd@polyHIPE – de formule générale  $\text{Pd}_x[\text{poly}(\text{vinyle-styrène})]_y$ , le rapport polyvinyle/polystyrène dépendant des proportions de départ en styrène et divinyle benzène) – possèdent des compétences de catalyse hétérogène pour le couplage « carbone-carbone » de type Suzuki-Miyaura ou Mizoroki-Heck (*figure 6c*) analogues au fameux composé palladium sur charbon, avec l'avantage d'être monolithiques et donc facilement séparables des produits issus de la catalyse et induisant de fait une aisance dans leur réutilisation. En outre, de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques, baptisés Pd@Organo-Si(HIPE) [12] (*figure 6b*) –

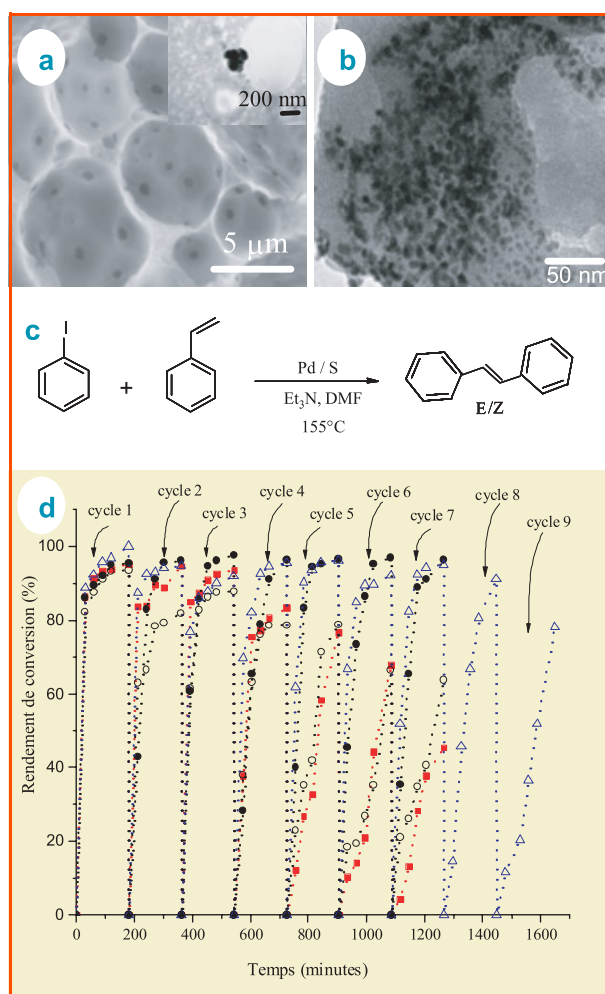


Figure 6 - a) Image de microscopie électronique à balayage d'une structure macroporeuse d'un polyHIPE styrène-divinyle benzène (insert : image de microscopie électronique à transmission (MET) de nanoparticules d'or générées *in situ*) ; b) image MET de nanoparticules de palladium générées au sein de HIPE hybrides organiques-inorganiques (Pd@Organo-Si(HIPE)) ; c) exemple d'une réaction de couplage carbone-carbone de Heck ; d) exemples de catalyses cycliques obtenues avec différents supports complexes Pd@Organo-Si(HIPE) : ■ Pd@gAmino-Si(HIPE), ● Pd@gMercapto-Si(HIPE), ▲ Pd@Mercapto-Si(HIPE), ○ Pd@gAmino-Si(HIPE), dans ce dernier cas, 0,055 g de support est utilisé au lieu de 0,11 g.

de formule générale  $Pd_xSiO_{3-y}(R)_y.nH_2O$ , la teneur ( $y$ ) de fonctions organiques (R) dépend des proportions de départ en silane organiquement modifié et tétra-éthoxy-orthosilane (TEOS) – ont permis d'atteindre des rendements de 97 % pour la réaction de couplage carbone/carbone de Heck pendant sept cycles (*figure 6, c et d*), avec des fréquences de turn-over tout à fait remarquables de l'ordre de  $140 h^{-1}$ .

## Exemples de morphosynthèses chimiques en flux co-axiaux

Dans les lignes précédentes, nous avons donné quelques exemples de morphosynthèses multi-échelles donnant lieu à des architectures complexes et fonctionnelles. Comme proposé en introduction, nous pouvons soit partir de molécules, dans une approche « bottom-up », soit de briques nanométriques préconstruites dans une approche « nanotectonique ». Ces deux approches peuvent être abordées avec des méthodologies mettant en jeu l'écoulement co-axial de fluides qui se substitue à des empreintes thermodynamiques métastables.

### Extrusion et fibres de $V_2O_5$

Sous certaines conditions, il est possible de synthétiser des gels de  $V_2O_5$ , dont la texture est associée à l'existence de nanorubans [13]. Du fait de la forte anisotropie de forme de ces nanorubans, on peut les aligner au sein d'une fibre macroscopique par un procédé d'extrusion (*figure 7a*) [14a] comme cela a été possible pour les nanotubes de carbone [15]. Dans ce procédé, un gel de  $V_2O_5$  est extrudé par une seringue dans un bécher en rotation contenant une solution d'alcool polyvinylique (PVA) à 1 % massique environ. Une fibre composite peut alors être extraite du bécher (*figure 7b*). Après séchage, les fibres ainsi réalisées possèdent de très bonnes propriétés mécaniques avec un module d'Young longitudinal de 17 GPa avec une faible plasticité, alors que l'anisotropie des briques élémentaires permet la réalisation de nœud, mettant ainsi en évidence une certaine plasticité transversale (*figure 7c*). La mésostructure de ces fibres observée en microscopie électronique à transmission (MET) est de fait constituée de nanorubans de  $V_2O_5$  alignés les uns par rapport aux autres parallèlement à l'axe principal de la fibre (*figure 7d*).

Cet alignement unidirectionnel aux grandes échelles de sous-unités anisotropes nanométriques se met en évidence en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés. La biréfringence est maximale lorsque la fibre est orientée à  $45^\circ$  du polariseur et de l'analyseur (*figure 7e*) et devient minimale lorsqu'elle est en position parallèle à l'analyseur ou au polarisateur (*figure 7f*).

Par diffusion de lumière aux petits angles, nous avons pu quantifier le paramètre d'ordre par mesure de l'angle moyen des nanorubans avec l'axe de la fibre à une valeur de  $17^\circ$ . Sur le plan des propriétés, ces fibres se sont révélées être de très bons détecteurs de vapeurs d'alcool, capables de détecter 0,1 ppm d'éthanol en 16 secondes à  $40^\circ C$ , cette sensibilité étant associée à une très bonne sélectivité. Cette propriété de détection de vapeurs alcooliques est induite par des réactions d'oxydoréduction de surface qui exaltent les propriétés de transport électronique du  $V_2O_5$ . Par la suite, nous avons cherché à maîtriser le degré d'alignement des nanorubans de  $V_2O_5$  au sein des fibres. Pour cela, nous avons extrudé des fibres sous différents cisaillements, contrôlant ainsi l'orientation moyenne des sous-unités constitutives : nous avons pu contrôler les propriétés mécaniques de ces fibres (modules d'Young et balance plastique/élastique) ainsi que leurs temps de détection envers des vapeurs d'alcool [14b]. Puis en vue de mieux appréhender les corrélations entre la porosité des fibres, l'alignement des rubans et les propriétés qui en découlent, nous avons fait varier le degré d'alignement des nanorubans (en jouant sur le cisaillement imposé sur la goutte extrudée) et le taux de porosité (en faisant varier le taux de nanoparticules de latex incorporées aux fibres, nanoparticules post-calcinées pour induire la porosité). Cette étude a pu mettre en évidence un fort effet coopératif entre porosité des fibres et alignement des nanorubans sur les propriétés de détection d'alcool et les propriétés mécaniques de ces fibres, mettant une nouvelle fois en avant l'importance des corrélations entre textures et propriétés [14c].

La mise en forme d'objets par procédé d'extrusion peut être miniaturisée et être associée à la notion de « mise en forme confinée » de deux fluides co-axiaux, par association avec un nouvel outil de type « millifluidique ».

### Millifluidique : un exemple de mise en forme confinée

La plupart des objets réalisés à partir d'émulsions traditionnelles (non confinées) sont de forme sphérique. Cette spécificité est imposée par une minimisation des énergies aux interfaces et interdit quasiment la formation d'objets anisotropes. Cette difficulté inhérente aux systèmes en volume peut être contournée en utilisant un procédé de confinement de type microfluidique [15] et être étendue aux grandes échelles avec l'utilisation de l'outil millifluidique [16]. Dans ce dernier exemple, en combinant un générateur de gouttes en continu, par l'intermédiaire de l'injection de deux fluides co-axiaux, il est possible de générer des objets discrets où formes et degré d'anisotropie sont contrôlés avec une très grande précision (*figure 8*) [16a]. Le volume des objets ainsi réalisés est imposé pendant l'étape de formation de la goutte en contrôlant essentiellement le débit de la phase dispersée,  $Q_D$ , par rapport à celui de la phase continue,  $Q_C$ , alors que le caractère anisotrope est imposé par l'utilisation de nodules de constriction (*figure 8*). Dans cet exemple, la méthode globale consiste à réaliser un train de

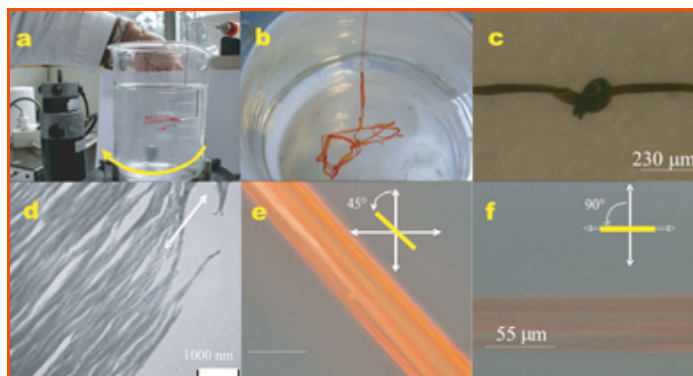


Figure 7 - a) gel de  $V_2O_5$  en cours d'extrusion ; b) fibre composite  $V_2O_5$ /PVA en cours d'extraction d'un bécher ; c) fibre faisant un nœud ; d) mésostructure d'une fibre observée par microscopie électronique à transmission ; e-f) fibre observée en microscopie optique entre polarisateur et analyseur croisés. © Wiley VCH, 2005 [14a].

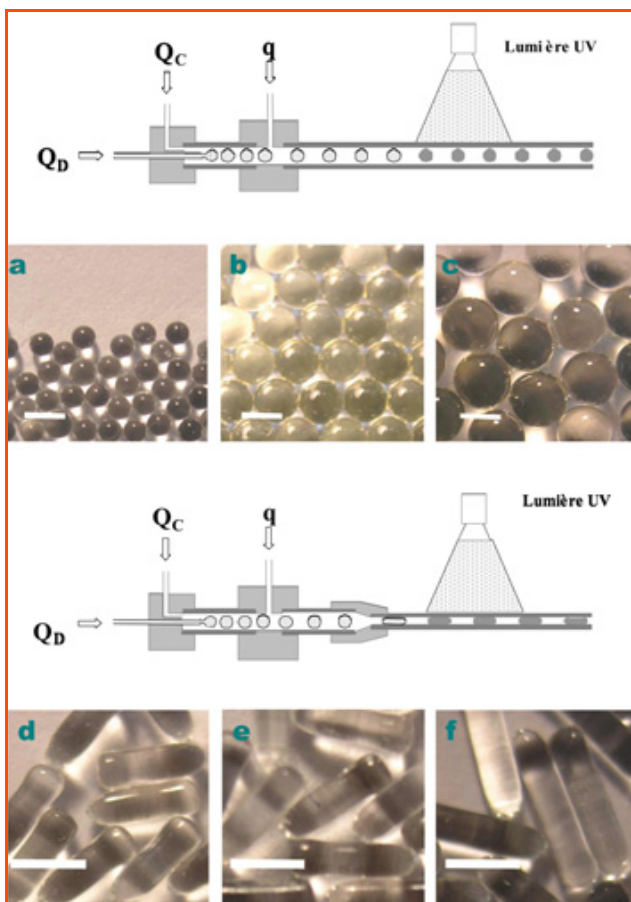


Figure 8 - Outils microfluidiques utilisés pour la mise en forme d'objets de taille et d'anisotropie contrôlées.

Pour la production d'objets sphériques, aucun nodule de constriction n'est utilisé. Les objets présentés sont ceux obtenus après photopolymérisation du NOA 80. Les barres d'échelle représentent 2 mm. Paramètres expérimentaux : diamètre de la seringue d'injection  $\phi = 1,6$  mm ; diamètre du capillaire porteur en verre  $D = 2,85$  mm, et diamètre imposé par le nodule de restriction  $d = 1,35$  mm. Volumes des objets finaux : (a) 0,59  $\mu\text{L}$  ; (b) 3,3  $\mu\text{L}$  ; (c) 7,5  $\mu\text{L}$  ; (d) 1,9  $\mu\text{L}$  ; (e) 2,2  $\mu\text{L}$  et (f) 3,35  $\mu\text{L}$ . Les rapports d'aspects (ou facteurs d'anisotropie) des objets non sphériques sont : (d) 2,15 ; (e) 2,35 et (f) 4,1.  $Q_d$  et  $Q_c$  représentent les débits d'écoulement de la phase dispersée et de la phase continue respectivement. © Elsevier [16c].

gouttes monodisperses en taille et forme qui seront polymérisées sous rayonnement UV dans une seconde étape.

Contrairement aux émulsions « traditionnelles » statiques, cette méthodologie dynamique ne nécessite aucune stabilisation de l'interface huile/eau pour contrecarrer les effets de coalescence. Ce paramètre est extrêmement important car désormais, il n'y aura plus de facteur limitant le caractère monodisperse des objets créés, ouvrant ainsi la voie à la production en continu d'objets micro- ou millimétriques extrêmement bien calibrés en taille et en forme. Les particules finales possèdent des tailles caractéristiques de 50  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres avec une distribution de tailles inférieure à 2 %. Par la suite, nous avons couplé cette approche microfluidique avec le procédé sol-gel pour aboutir à des céramiques microporeuses calibrées dont tailles et formes sont définies à la demande. Au-delà et dans une démarche plus complexe, les premières macro-émulsions triples ont été obtenues par intégration de plusieurs flux co-axiaux [16b]. Nous utilisons actuellement ces systèmes comme microréacteurs où les réactions chimiques peuvent être séquencées et ségréguées avec un excellent degré de contrôle [16c]. Un but recherché étant par exemple de pouvoir

générer des particules de type « Janus » au sein de microréacteurs compartimentés, c'est-à-dire de synthétiser des objets portant une bifonctionnalité ségréguée sur leurs deux hémisphères.

## Exemples d'objets nanométriques à architectures complexes

Les modes de synthèse mentionnés ici ne sont pas dédiés exclusivement à la réalisation de monolithes, mais peuvent également être utilisés pour texturer des objets nanométriques comme nous allons le voir ci-après.

### Vésicules phospholipidiques multiparois et nanofonctionnalisation

Il a été démontré qu'une mésophase lyotrope lamellaire phospholipidique/lipidique concentrée pouvait donner, sous cisaillement, des vésicules multilamellaires concentrées, appelées aussi « phases onions » [17]. Nous pouvons utiliser ces objets néoformés comme nanoréacteurs en y associant des nucléations hétérogènes de nanoparticules métalliques [18]. Dans cette configuration, trois formulations à base de dilpamito-phosphatidylcholine(DPPC)-simulsol, (DPPC)-monooléine et génamine ont été utilisées ; dans les trois cas, on hydrate les tensioactifs avec une solution à  $10^{-3}$  M de tétrachloro-aurate(III) de potassium  $\text{KAuCl}_4$ . Dans une seconde étape, la phase lamellaire est cisailée manuellement, donnant alors des textures vésiculaires multilamellaires concentrées. Dans le cas du système à base de phosphatidylcholine et de simulsol, l'insertion du complexe entraîne une augmentation de 10 Å de la distance entre bicouches lipidiques, le pas smectique passant de 55 à 66 Å, avec un changement de couleur du jaunâtre vers le rouge rubis. Les spectres d'UV-visible mettent en évidence une diminution de la bande de transfert de charge associée à la consommation du complexe  $\text{AuCl}_4^-$  et l'augmentation d'une bande plasmon<sup>(1)</sup> centrée à 530 nm, caractéristique de la formation de nanoparticules d'or non agrégées au degré d'oxydation zéro.

Le caractère métallique des nano-objets synthétisés a été démontré directement par émission de photo-électron X (XPS). Les valeurs des bandes d'émission X des énergies associées aux électrons  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  respectivement à 87,9 et 84,1 eV sont caractéristiques de la présence d'or métallique. Ces pics ne sont pas dédoublés, il n'y a donc pas d'oxydes co-formés ou de complexes non consommés associés aux matériaux finaux hybrides organiques-inorganiques. Par ailleurs, nous devons souligner que ces pics ont été obtenus après qu'un décapage de quelques angströms ait été effectué sur l'échantillon. Ceci confirme que la majorité des nanoparticules est confinée au sein de la phase organique. Ce confinement présumé a été confirmé par la technique de cryo-TEM (figure 9) où la déformation des bicouches phospholipides induites par la croissance confinée des nanoparticules d'or peut être observée. Cette organisation complexe met en avant un couplage entre une architecture supramoléculaire phospholipidique et une phénoménologie de nucléation hétérogène d'objets discrets comme des nanoparticules métalliques. Ces objets hybrides néoformés possèdent des applications potentielles comme biosenseurs. En effet, une protéine ou une molécule d'ADN peuvent se fixer *via* leur fonction amine sur les nanoparticules d'or, modifiant ainsi la position de leur bande plasmon d'absorption dans l'UV (650 nm) ; ainsi, l'écart à



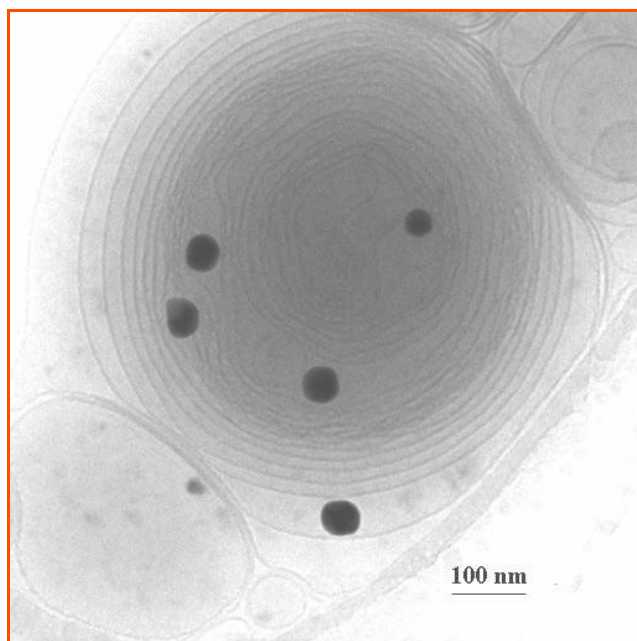


Figure 9 - Image du système hybride organique-inorganique obtenu par cryo-TEM. © ACS, 2004 [18].

650 nm de la nouvelle absorption permettrait de qualifier le type de protéine ou ADN et le taux d'adsorption associée à cette nouvelle longueur d'onde permettrait de quantifier la teneur en protéine ou ADN présente dans le milieu à étudier.

Au sein de ces architectures organiques complexes, nous pouvons substituer la genèse d'objets ponctuels par une polymérisation *in situ* induisant une minéralisation continue de la phase hydrophile ; ceci est brièvement abordé dans le paragraphe suivant.

### Exemples de morphogenèse de nanocoquilles de silice multiparois

Dans cette étude, nous avons combiné des phases lamellaires concentrées en employant un copolymère à blocs non ionique, le P123, une entité permettant de faire gonfler à la partie hydrophobe de la mésophase lyotrope préalablement citée le triméthyle benzène (TMB) et un monomère capable de s'hydrolyser et de condenser en pH acide, le tétraéthoxy-orthosilane (TEOS) [19]. La seule variable introduite est la quantité de TMB utilisée pendant l'étape de synthèse. La *figure 10* présente les différentes morphologies d'objets minéralisés.

Les différentes topologies obtenues suggèrent un effet coopératif entre le P123 et le TMB. À faibles teneurs en TMB, ce dernier fait simplement gonfler la phase lamellaire sans entraîner de défauts topologiques au sein de l'empreinte lamellaire imposée par le P123. Dans ce cadre, la silice va minéraliser la partie hydrophile de la phase lamellaire pour aboutir à une silice mésostructurée en feuillets (*figure 10a*). En ajoutant davantage de TMB, nous allons, au-delà d'amplifier le gonflement de la phase lamellaire, y introduire des défauts topologiques qui, par les cisaillements imposés au sein du milieu réactionnel, vont induire une recombinaison de la phase lamellaire en vésicules multilamellaires [19]. La silice va se polymériser au sein de la partie hydrophile pour aboutir à la formation de nanocoques de silice multiparois (*figure 10b*). Aux fortes teneurs en TMB, la configuration du milieu réactionnel sera complètement modifiée. Nous avons

des microgouttes de TMB où l'interface TMB/eau sera stabilisée par le P123 qui joue maintenant un rôle surfactant. Nous avons donc une nano-émulsion où des gouttes de TMB sont dispersées dans une phase aqueuse, stabilisée par le P123. Dès lors, le TEOS va s'hydrolyser, se condenser à l'interface TMB/eau (l'interface joue le rôle de défauts où l'enthalpie de nucléation est minimisée) et produire ainsi des nanocoques de silice monoparois (*figure 10c* et *d*). Les applications potentielles de telles architectures sont, par exemple, le relargage contrôlé de principes actifs.

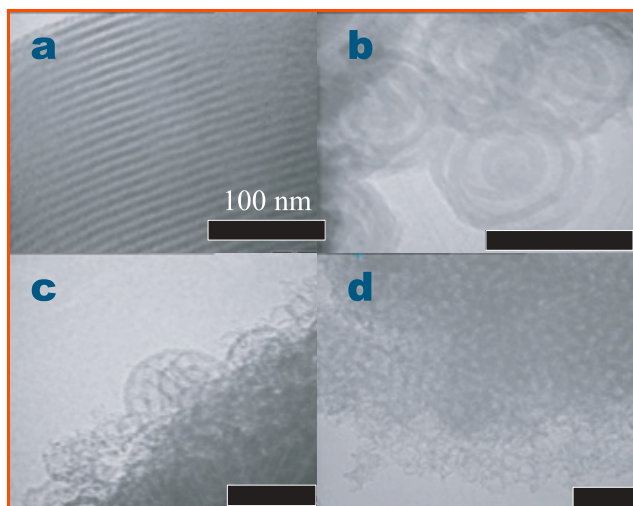


Figure 10 - Différentes morphologies observées en microscopie électronique à transmission (MET) d'objets minéralisés à base de silice obtenus par utilisation de P123 comme agent mésostructurant et TMB comme phase gonflante.

TMB/P123 = a) 0,05 ; b) 0,2 ; c) 0,5 ; d) 1. © Elsevier, 2005 [19].

## Conclusion

Tout d'abord, en considérant la *figure 11* et d'un point de vue purement contemplatif, il est évident qu'une approche transverse vis-à-vis de compétences en science chimique permet de ciseler la matière à toutes ses échelles.

Les exemples donnés dans ce document sont très loin d'être exhaustifs, mais à ce stade, nous comprenons déjà qu'une définition *stricto sensu* d'une chimie intégrative ne peut reposer uniquement sur un axe « compétences », si varié soit-il. Tout d'abord, la vraie question n'est pas de savoir ce qu'elle est, mais plutôt dans quelle démarche intellectuelle elle s'inscrit.

Sur un plan conceptuel, ce qui doit primer dans une démarche associée au concept de chimie intégrative n'est donc d'abord pas l'existence d'un domaine de compétence discret aux frontières figées, mais bien une fonction ou polyfonctionnalité à atteindre dont devra dépendre, en second lieu, les compétences (ou expertises) nécessaires. En ce sens, la chimie intégrative peut apparaître comme une sorte de « boîte à outils » où l'on pourra puiser avec pragmatisme les instruments nécessaires à la réalisation d'édifices plus ou moins complexes aux propriétés préétablies. Elle associe les éléments de base de la chimie traditionnelle (composition, concentration, température et pression), toujours extrêmement précieuse, avec la **notion de réacteurs chimiques confinés et positionnés à différentes échelles**. Ces réacteurs multi-échelles pouvant être associés à des modes d'actions partitifs – chaque réacteur agit de manière isolée à son échelle – ou coopératifs

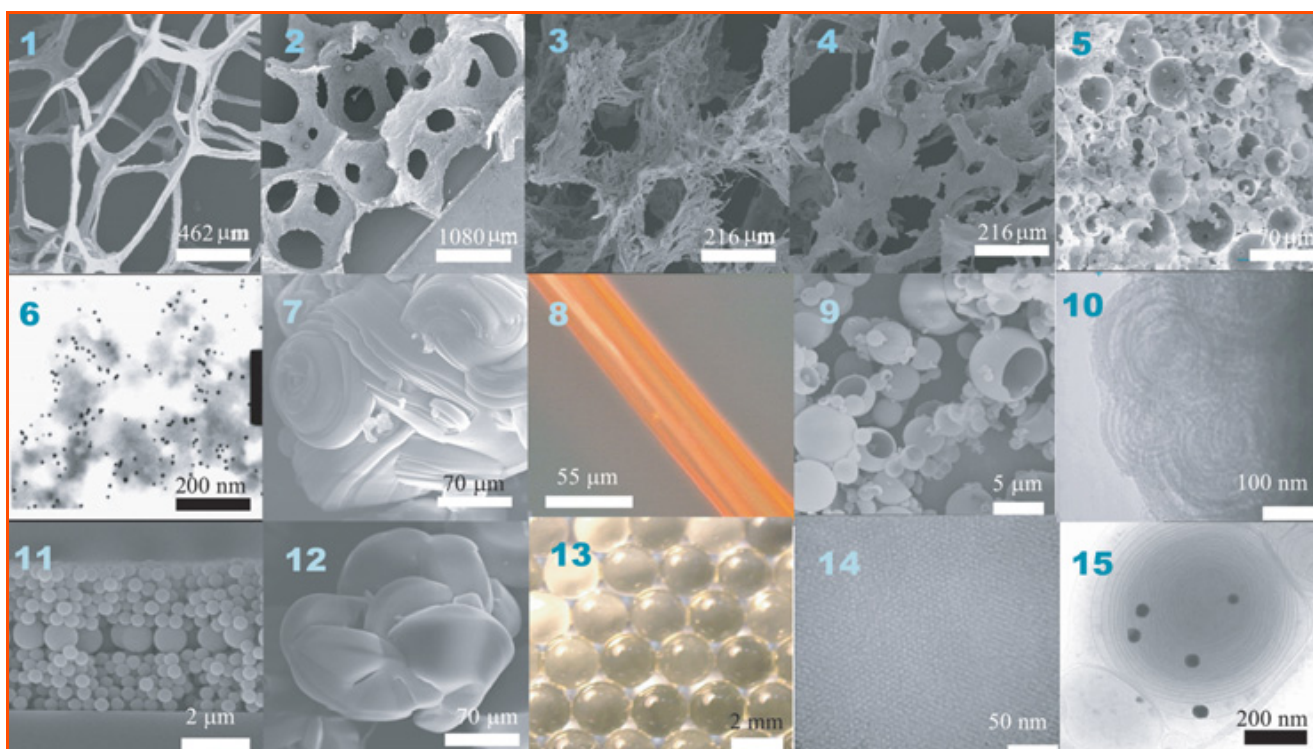


Figure 11 - Exemples d'architectures complexes obtenues par chimie intégrative.

1 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à cellules polygonales ; 2 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à cellules sphériques ; 3 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à parois fibrillaires ; 4 : mousse de  $\text{TiO}_2$  à parois en rubans ; 5 : matériau macrocellulaire de silice (Si-HIPE\*) obtenu par minéralisation d'une émulsion concentrée ; 6 : matériau macrocellulaire polymère, obtenu par polymérisation d'une émulsion concentrée où des nanoparticules ont été nucléées (Pd@Poly-HIPE\*) ; 7 : silice condensée sous cisaillement en flux laminaire ; 8 : fibre macroscopique de  $\text{V}_2\text{O}_5$  obtenue par extrusion ; 9 : coques de silice obtenues en émulsion diluées ; 10 : nanocoques de silice multiparois obtenues par l'utilisation d'une phase lyotrope lamellaire gonflée par du triméthylbenzène ; 11 : cristal colloïdal tridimensionnel contenant un défaut planaire obtenu via la technique de Langmuir-Blodgett ; 12 : silice condensée sous cisaillement en flux lamino-turbulent ; 13 : billes de polymères monodisperses en taille obtenues avec l'outil millifluidique ; 14 : mésopores de matériaux à porosité hiérarchisée hybrides organiques-inorganiques (Organo-SiHIPE\*) ; 15 : vésicules phospholipidiques multilamellaires présentant des nanoparticules d'or au sein de l'espace interfoliaire.  
\*HIPE pour « high internal phase emulsion ».

– des effets de synergie existent entre différents réacteurs agissant à différentes échelles. À plus long terme, au positionnement des réacteurs chimiques dans l'espace géométrique devrait suivre un séquençage des réactions chimiques dans l'espace temps ; ceci devrait se réaliser par le biais des notions de dynamique moléculaire ou réactionnelle (les réactions oscillantes) [20].

Sur un plan historique, le concept de chimie intégrative est associé à une baisse de température observée à la fois en « chimie supramoléculaire » où l'organisation aux grandes échelles d'entités moléculaires par l'intermédiaire de liaisons faibles devient une composante fondamentale, et en chimie des matériaux où des approches de chimie douce permettent à la fois de réaliser des architectures inorganiques complexes et d'associer une fonction organique pendant l'étape de synthèse. En associant la composante « fluides complexes », la chimie intégrative apparaît dès lors comme **une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire** où chimie et morphosynthèses sont fortement corrélées. En ce sens, la chimie intégrative scelle définitivement « chimie traditionnelle » et « génie des procédés ». Il est à noter à ce stade que certains chimistes avaient bien ressenti la notion de complexité des processus d'organisation de la matière en parlant de « synthèses intégratives » dédiées essentiellement aux approches sol-gel [21]. Par ailleurs, ce concept de chimie intégrative émerge environ quinze ans après ceux de la physiologie et de la biologie intégratives. Ce retard s'explique par deux raisons essentielles. Premièrement, pour les sciences chimiques, il a fallu attendre, l'éclosion des notions de méthodologies de

synthèses « basses températures » annoncées par les deux concepts préalablement mentionnés, alors que les sciences du vivant ont toujours travaillé à des températures viables pour les organismes étudiés, c'est-à-dire à la température ambiante. Deuxièmement, les sciences propres au « monde du vivant » sont extrêmement complexes par nature, l'interdisciplinarité naturelle des problématiques posées a induit une nécessité de recherches intercommunautaires ou « intégratives » avant-gardistes par rapport aux sciences chimiques, où les notions de complexité, de hiérarchie, d'organisation multi-échelles et de polyfonctionnalité ne sont apparues que très récemment.

Sur un plan politique et dans un contexte purement français, les compétences associées à la chimie intégrative pourront se trouver en sections 31, 32 et 33 du Conseil National des Universités (CNU) dédiées aux sciences et même, pourquoi pas, aux contours de ces sections. À ce stade se pose encore une fois la question politique de la nécessité d'une persistance de ségrégation entre ces trois sections.

Sur un plan philosophique, cette chimie intégrative se pose comme un formidable espace de liberté intellectuelle (ou de désobéissance intellectuelle !) où chacun pourra dorénavant « coordonner » sa propre chimie au service de propriétés finales exaltées et/ou nouvelles à atteindre, espace de recherche où les critères « savoir et rigueur » sont des minima requis et où les paramètres « créativité et imaginaire » deviennent des composantes essentielles. La pertinence de l'idée, jusqu'à preuve du contraire, ne coûte pas un centime !

Enfin, le plan pédagogique ou de transposition didactique correspond très certainement au plus gros défi à court terme de la chimie intégrative, car tout reste à faire sur cet axe ! *A fortiori* complexe, la chimie intégrative est associée à un temps d'apprentissage long et transdisciplinaire. Pour ce faire, un embryon d'enseignement intégré des sciences chimiques dès la licence III apparaît essentiel, pour aboutir à des parcours de chimie intégrative plus spécialisés au niveau master. Nous noterons que bon nombre de masters de biologie et de physiologie intégratives existent déjà en France et de par le monde.

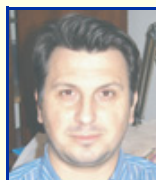
Par ailleurs, la chimie intégrative, ou tout du moins sa terminologie, a été reprise récemment aux États-Unis par la National Science Foundation (NSF) au sein de sa division de chimie, mettant une nouvelle fois en avant l'influence internationale de la chimie française.

## Remerciements

Je remercie le professeur Gilles Sigaud de l'Université Bordeaux 1 qui, par ses lectures et corrections attentives, a fortement contribué au caractère didactique de cet article, l'améliorant ainsi dans sa globalité.

## Note et références

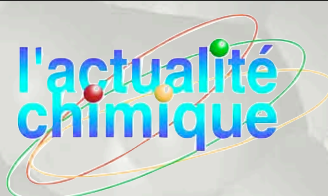
- Un effet quantique de taille lève la dégénérescence des niveaux énergétiques des objets colloïdaux induisant, pour l'or, la présence d'une bande plasmon de surface qui se manifeste par une couleur rouge rubis et une absorption dans l'UV vers 650 nm.
- a) Dujardin E., Mann S., Bio-inspired materials chemistry, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, p. 775 ; b) Sanchez C., Arribart H., Giraud-Guille M.M., Biomimetic and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nature Materials*, **2005**, *4*, p. 277.
- a) Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley VCH, **1995** ; b) Sauvage J.-P., Rotaxanes and catenanes in motion: towards molecular machines and motors, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **1998**, *46*, p. 289 ; c) Sanchez C., Ribot F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 1007.
- a) Livage J., Vers une chimie écologisée : quand l'air et le feu remplacent le pétrole, *Le Monde*, 26 oct. **1977** ; b) Corriu R., Chimie douce: wide perspectives for molecular chemistry. A challenge for chemists: control of the organisation of matter, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 2 ; c) Rouxel J., Toumoux, M., Chimie douce with solid precursors, past and present, *Solid State Ionics*, **1996**, *84*, p. 141.
- a) Backov R., Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures, *Soft Mater.*, **2006**, *2*, p. 452 ; b) Prouzet E., Ravaine S., Sanchez C., Backov R., Bio-inspired synthetic pathways and beyond: integrative chemistry, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, p. 1284.
- Carn F., Colin A., Achard M.-F., Deleuze H., Saadi Z., Backov R., Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, p. 140.
- a) Carn F., Colin A., Achard M.-F., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., TiO<sub>2</sub> macrocellular foams: design over cell sizes, morphologies and topologies, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, p. 62 ; b) Carn F., Achard M.-F., Babot O., Deleuze H., Reculusa S., Backov R., Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO<sub>2</sub> macrocellular foams, *J. Mat. Chem.*, **2005**, *15*, p. 3887.
- a) Carn F., Steunou N., Colin A., Livage J., Backov R., Tailor made macroporous vanadium oxide foams, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, p. 644 ; b) Leroy C.M., Carn F., Trinquocost M., Backov R., Delhaes P., Multiwalled carbon nanotubes-based carbon foams, *Carbon*, **2007**, *45*, p. 2176 ; c) Carn F., Masse P., Saadaoui H., Julian-Lopez B., Deleuze H., Ravaine S., Sanchez C., Talham D.R., Backov R., Three-dimensional opal-like silica foams, *Langmuir*, **2006**, *22*, p. 5469 ; d) Carn F., Derré A., Neri W., Babot O., Deleuze H., Backov R., Shaping zirconium phosphate  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: from exfoliation to 3D interconnected first macrocellular foams, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 1346.
- Carn F., Colin A., Achard M.-F., Birot M., Deleuze H., Backov R., Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *J. Mat. Chem.*, **2004**, *14*, p. 1370.
- Barby D., Haq Z., Brevet européen 0060138, **1982**.
- a) Ungureanu S., Birot M., Guillaume L., Deleuze H., Babot O., Julian-Lopez B., Achard M.-F., Popa M.I., Sanchez C., Backov R., One-pot syntheses of the first series of emulsion-based hierarchical open-cell hybrid functional organic-inorganic monolith type materials: organo-Si(HIPE) series, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, p. 5786 ; b) Brun N., Julian-Lopez B., Hesemann P., Guillaume L., Achard M.-F., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE) macro-mesocellular foams generation: synthesis, characterization and photonic properties, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 7117.
- a) Desforges A., Backov R., Deleuze H., Mondain-Monval O., Syntheses of a macrocellular catalytic support. Application to the catalysis of Suzuki-Miyaura coupling reaction, *Adv. Funct. Mat.*, **2005**, *15*, p. 1689 ; b) Féral-Martin C., Birot M., Deleuze H., Desforges A., Backov R., Integrative chemistry toward the first spontaneous generation of gold nanoparticles within macrocellular polyHIPE supports (Au@polyHIPE) and their application to eosin reduction, *React. Funct. Polymer*, **2007**, *67*, p. 1072.
- a) Ungureanu S., Sanchez C., Deleuze H., Backov R., Matériau hybride, procédé pour sa préparation, Brevet français FR 07-01077, **2007**, *Extension Internationale* **2008** : PCT/FR08/00327 ; b) Ungureanu S., Deleuze H., Popa M.I., Sanchez C., Backov R., First Pd@Organo-Si(HIPE) open-cell matrices generation offering cycling Heck catalysis reaction, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 6494.
- Livage J., Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 1.
- a) Biette L., Carn F., Maugey M., Achard M.-F., Maquet J., Steunou N., Livage J., Serier H., Backov R., Macroscopic fibers of oriented vanadium oxide ribbons: application toward high sensitive alcohol micro-sensors, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, p. 2970 ; b) Serier H., Achard M.-F., Steunou N., Maquet J., Livage J., Leroy C.M., Babot O., Backov R., Designing width and texture of vanadium oxide macroscopic fibers toward controlling their mechanical and alcohol-sensing properties, *Adv. Funct. Mat.*, **2006**, *16*, p. 1745 ; c) Leroy C.M., Achard M.-F., Babot O., Steunou N., Massé P., Binet L., Brun N., Livage J., Backov R., Designing nanotextured vanadium oxide based microscopic fibers: applications as alcohol sensors, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, p. 3988 ; d) Dexmer J., Leroy C.M., Binet L., Brun N., Coulon C., Maquet J., Launois P., Steunou N., Livage J., Backov R., Vanadium oxide-PANI nanocomposite based microscopic fibers: 1D-highly sensitive alcohol micro-sensors bearing enhanced toughness, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 5541.
- Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P., Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, **2000**, *290*, p. 1331.
- a) Engl W., Tachibana M., Ushiki H., Panizza P., Backov R., Microfluidic as a versatile reactor to tune size and aspect ratio of large polymerized objects, *Inter. J. Multiphase Flow*, **2007**, *33*, p. 897 ; b) Tachibana M., Engl W., Usushi H., Panizza P., Lecommandoux S., Backov R., Combining sol-gel chemistry and microfluidic toward engineering microporous silica ceramic final sizes and shapes: an integrative chemistry approach, *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, **2008**, *47*, p. 1323 ; c) Panizza P., Engl W., Hany C., Backov R., Controlled production of hierarchically organized large emulsions and particles using assemblies on line of co-axial flow devices, *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *312*, p. 24 ; d) Engl W., Backov R., Panizza P., Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques, *Current Opinion Col. & Int. Science*, **2008**, *13*, p. 206.
- Diat O., Roux D., Nallet F. Effect of shear on a lyotropic lamellar phase, *J. Phys. II*, **1993**, *3*, p. 1427.
- Regev O., Backov R., Faure C., Gold nanoparticles spontaneously generated in onion-type multilamellar vesicles. Bilayers-particle coupling imaged by cryo-TEM, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 5280.
- Leclercq T., Toupance T., Backov R., Synthesis and characterization of multi-wall silica nanospheres, *Mater. Letters*, **2005**, *59*, p. 817.
- a) Prigogine I., Kondepudi D., *Thermodynamique*, Éditions Odile Jacob, **1999** ; b) De Kepper P. et al., Taches, rayures et labyrinthes, *La Recherche*, janv. **1998**, *305* ; c) Epstein I., Kustin K., de Kepper P., Orban P.M., Réactions oscillantes, *Pour la Science*, **1983**.
- a) Mann S., Burkett S.L., Davis S.A., Fowler C.E., Mendelson N.H., Sims S.D., Wals D., Whilton N.T., Sol-gel synthesis of organized matter, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 2300 ; b) Soler-Ilia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chemical strategies to shape textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 4093.



### Rénal Backov

est enseignant-chercheur à l'Université Bordeaux 1. Il effectue ses travaux de recherche au Centre de recherche Paul Pascal (CRPP UPR CNRS 8641) où il est responsable de l'équipe « Chimie intégrative et matériaux multi-échelles et émulsions » (CIMMEs)\*.

\* CRPP UPR CNRS 8641, Centre de recherche Paul Pascal, Université Bordeaux 1, 115 avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac.  
Courriel : backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr



**L'Actualité Chimique**

SCF, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
[redaction@lactualitechimique.org](mailto:redaction@lactualitechimique.org)  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)