

## Gel-sol-gel ou sol-gel-sol ?

### Le contrôle temporel des propriétés de matériaux par une alimentation chimique

**Résumé** Le développement récent de systèmes dissipatifs où l'énergie apportée par un carburant chimique est dissipée dans le temps pour revenir à l'état initial est aujourd'hui limité par l'accumulation de déchets. Pour résoudre ce problème, l'utilisation d'acide trichloroacétique (TCA) comme carburant permet la formation de déchets volatils ne s'accumulant pas dans le milieu réactionnel. Cette stratégie a permis de générer des systèmes de types organogels dissipatifs passant de manière réversible de l'état de solution à gel ou de l'état de gel à solution. Ces systèmes sont hautement résilients et possèdent des propriétés mécaniques, électriques et chiroptiques uniques.

**Mots-clés** **Organogel, matériaux intelligents, assemblage dissipatif, supramoléculaire, chiralité, catalyse.**

**Abstract** **Gel-sol-gel or sol-gel-sol? Chemically fueled temporal control over material properties**

The recent development of dissipative systems where the energy brought by a chemical fuel is dissipated over time to return to the initial state is actually limited by the problem of waste accumulation. In order to circumvent this issue, the use of trichloroacetic acid (TCA) as a fuel allows the formation of volatile wastes that do not accumulate in the reaction medium. Thus, this strategy enables to generate dissipative organogel systems reversibly changing from solution to gel states. These systems are highly resilient and possess unique mechanical, electrical and chiroptical properties.

**Keywords** **Organogel, smart materials, dissipative assembly, supramolecular, chirality, catalysis.**

### Les systèmes chimiques

Les millions d'années d'évolution ont permis aux systèmes biologiques d'optimiser leurs machineries pour une multitude de fonctions. Ceci est possible grâce à la capacité de ces systèmes à évoluer hors de l'équilibre. Ce potentiel extraordinaire est exemplifié par la kinésine, un assemblage moléculaire capable de « marcher » le long d'une route en perpétuelle construction et déconstruction [1]. Une telle complexité moléculaire passionne des scientifiques de tous bords rassemblés autour d'un sujet commun appelé « système chimique ». Le domaine des systèmes chimiques a été défini par « *Des molécules interagissant ou se transformant pour accomplir un objectif* » [2]. Ce domaine regroupe les recherches sur les machines moléculaires, les auto-assemblages, et de manière générale une grande partie de la chimie supramoléculaire. Ces systèmes ont été historiquement observés dans les milieux biologiques et après des décennies de recherche, leurs fonctionnements ont pu être dévoilés, conceptualisés et finalement modélisés. Aujourd'hui, il reste aux chimistes à créer des systèmes chimiques synthétiques performants pouvant déboucher sur de nouvelles applications [3].

### Les systèmes chimiques dissipatifs

Le caractère dissipatif d'un système réside dans sa capacité à former un état différent de l'état initial suite à l'ajout d'une source d'énergie, puis à dissiper cette même source d'énergie pour revenir à l'état initial de manière autonome. Par exemple, le déplacement de la kinésine sur les microtubules est un système dissipatif dont la source d'énergie est la guanosine triphosphate (GTP) [4]. L'étude des auto-assemblages dissipatifs est un sujet de recherche qui attire l'attention d'un nombre toujours plus grand de chercheurs. Dans le cadre de cet article, l'attention sera portée sur les auto-assemblages dissipatifs

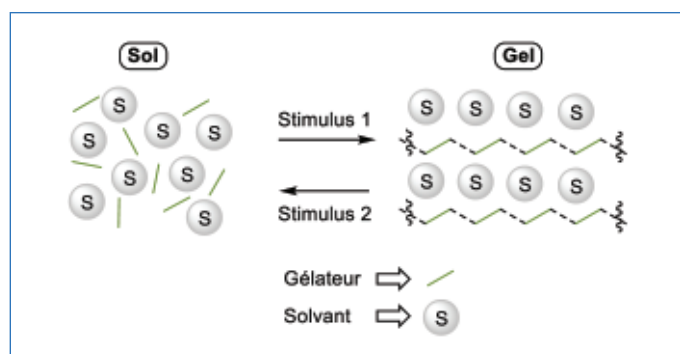


Figure 1 - Principe de la réversibilité solution (sol)-gel.

ayant des propriétés macroscopiques, notamment pour la formation de matériaux tels que les organogels.

Les gels sont des assemblages, souvent supramoléculaires, de molécules organiques capables de former des fibres capturant les molécules de solvants (hydrogels pour l'eau, organogels pour les solvants organiques), pour donner des matériaux résistants nommés gels (figure 1). La formation de ces gels à partir d'une solution (sol) est bien souvent réversible en réponse à des stimuli.

La diversification des organogels et l'amélioration de leurs propriétés ces dernières années ont permis leur utilisation dans une multitude de domaines [5-8]. L'apport de l'aspect dissipatif permet de générer de nouvelles propriétés contrôlables au cours du temps, comme le contrôle de la formation/destruction d'un matériau. C'est pourquoi le contrôle de l'aspect temporel des organogels est devenu un sujet de recherche primordial dans le domaine des systèmes chimiques ces dernières années.

En 2010, Van Esch et Boekhoven ont développé le premier système chimique permettant à partir d'une solution la formation d'un gel pour une durée contrôlée avant un retour à la

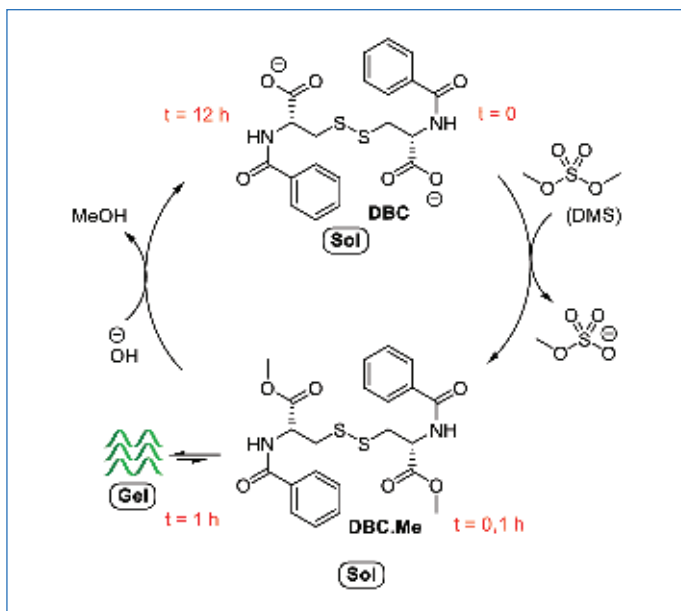


Figure 2 - Principe de la réversibilité solution-gel (cycle sol-gel-sol) par une réaction d'estérification et hydrolyse de l'ester formé.

solution initiale (transition sol-gel-sol) [9] (figure 2). Cependant, les réactions chimiques de formation et destruction du gel possédaient des cinétiques trop lentes pour conduire à un cycle sol-gel-sol fonctionnel. Il est à noter que la grande difficulté dans le design d'un système dissipatif sol-gel-sol provient de la compétition entre les réactions chimiques antagonistes conduisant à la formation du gel et à sa destruction. En 2015, le même groupe a amélioré le système, le rendant plus fonctionnel grâce à l'utilisation du diméthyl sulfate (DMS) comme carburant [10].

Le système s'appuie sur une architecture dibenzoylcystine (DBC) hydrosoluble (Sol) qui, sous l'action d'un agent d'estérification (DMS), donne le composé diester DBC.Me. Ce composé est capable de former des fibres et amène à la formation d'un hydrogel. Dans le même temps, le composé DBC.Me est saponifié sous l'action d'ions hydroxyde présents dans la solution initiale, conduisant à la destruction des fibres de DBC.Me. Les auteurs ont optimisé les conditions réactionnelles pour arriver à obtenir une concentration critique de DBC.Me

en solution nécessaire à l'obtention d'une concentration en fibres suffisante pour gélifier le milieu. Un gel stable est alors formé pour une durée (quelques heures) définie par les conditions réactionnelles. Une fois la majeure partie du DMS consommée, la concentration en DBC.Me diminue jusqu'à devenir trop faible pour garder le milieu gélifié et une nouvelle solution est formée, terminant le cycle sol-gel-sol.

Il est important de noter que ce cycle sol-gel-sol amène à la production de déchets (sel de sulfate, méthanol), alors qu'en parallèle, la concentration en ions hydroxyde nécessaire au bon fonctionnement du système diminue au cours du temps. Cette accumulation de déchets et la modification du système rendent l'état final en réalité différent de l'état initial et limitent ce système en termes de résilience. En effet, seulement deux cycles consécutifs sont réalisables avant que le système ne devienne inutilisable. Malgré cette limitation, cette preuve de concept a permis au domaine de s'étendre rapidement durant les dernières années et de nouveaux carburants/gélateurs ont été développés avec succès [11].

Parmi les carburants les plus utilisés, des carbodiimides, et notamment l'EDC (1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide), permettent des réactions d'estérification générant toute une gamme de gélateurs [12-13] (figure 3). Outre sa toxicité, ce carburant nuit à la fiabilité des systèmes chimiques du fait de l'accumulation de déchets délétère à leur bon fonctionnement. En effet, lors de la réaction d'estérification, le carbodiimide génère un équivalent d'un dérivé urée, rentrant fortement en compétition avec les interactions supramoléculaires nécessaires à la gélification. Une nouvelle fois, cette accumulation de déchets conduit donc rapidement après quelques cycles sol-gel-sol à la désactivation complète du système.

Afin de surmonter ce problème d'accumulation de déchets, le groupe de Hermans à Strasbourg a notamment proposé des solutions techniques permettant d'évacuer les déchets du milieu réactionnel. Une première approche bio-inspirée consiste en une alimentation/évacuation continue en carburant/déchets via l'utilisation de membranes perméables [14]. En 2020, le groupe de Hermans a aussi développé une seconde approche utilisant un processus de synérèse (extrusion du solvant de la matrice du gel) [15]. Ces deux techniques permettent de considérablement améliorer la robustesse

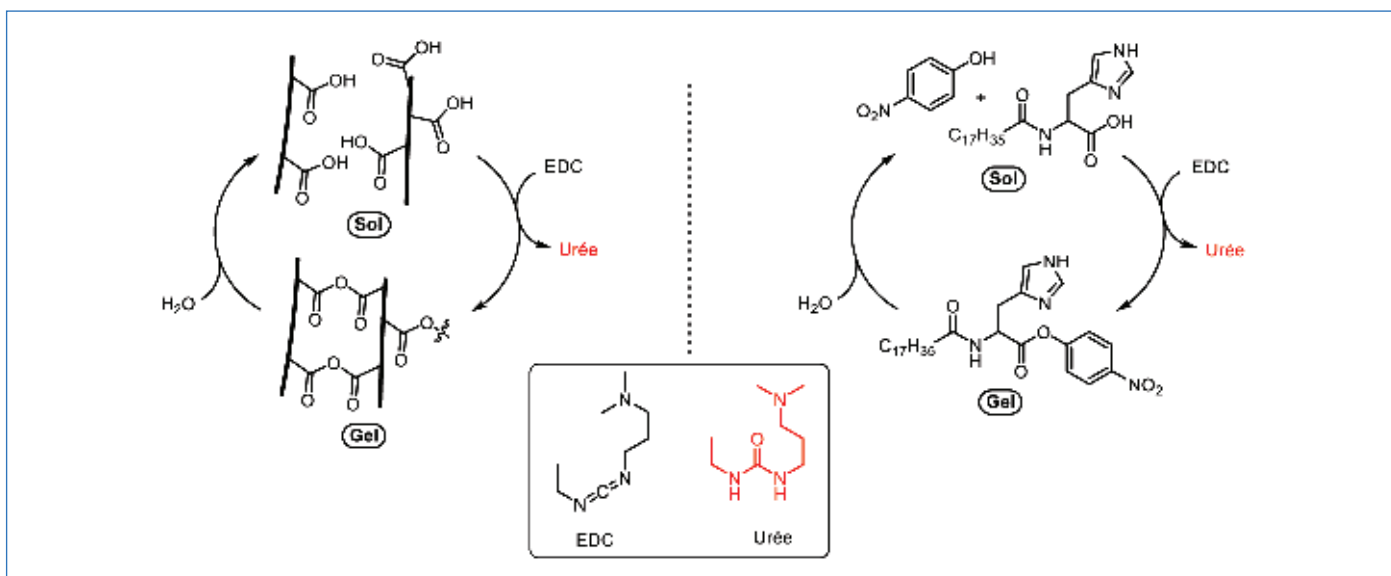


Figure 3 - Utilisation de carbodiimide pour alimenter des cycles sol-gel-sol. Le carbodiimide active l'acide carboxylique pour permettre l'estérification. L'hydrolyse permet le retour à l'état initial.

des systèmes organogels sur plusieurs cycles mais demandent en revanche la mise en œuvre de moyens techniques plus complexes ou l'intervention d'un manipulateur [11].

Le problème d'accumulation de déchets représente donc un des défis actuels majeurs dans le domaine des matériaux dissipatifs, et de manière plus générale pour tous les systèmes chimiques comme les machines moléculaires [16]. Afin de trouver des solutions, une analogie peut être réalisée avec le domaine de la chimie de synthèse où les chimistes s'attachent à diminuer la quantité de déchets générés afin de diminuer les coûts ainsi que l'empreinte environnementale des procédés de synthèse. Comme pour le domaine de la chimie organique de synthèse, il pourrait donc être judicieux d'appliquer des carburants chimiques (réactifs) limitant la génération de déchets. De même, l'utilisation de la catalyse pourrait permettre d'améliorer les sélectivités des transformations mises en œuvre, tout en limitant la formation de sous-produits.

### L'acide trichloroacétique comme carburant

En chimie de synthèse, de nombreuses transformations impliquant une activation par des réactions de décarboxylation, notamment organocatalysées, ont été développées [17-22]. Elles permettent l'activation de divers pro-électrophiles dans des conditions particulièrement douces, tout en ne générant comme déchet que un équivalent de  $\text{CO}_2$ . Dans ce contexte, notre groupe de recherche a notamment pu mettre au point différentes synthèses de molécules d'intérêt via des réactions de décarboxylation catalysées [23-30]. L'acide trichloroacétique (TCA) est un acide courant pouvant être décomposé en deux composés volatils, le  $\text{CO}_2$  et le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) (figure 4), par une activation thermique ou en présence de base [31]. Grâce à cette propriété, le TCA permet la variation d'acidité du milieu au cours du temps, en passant d'un acide fort à deux composés neutres.

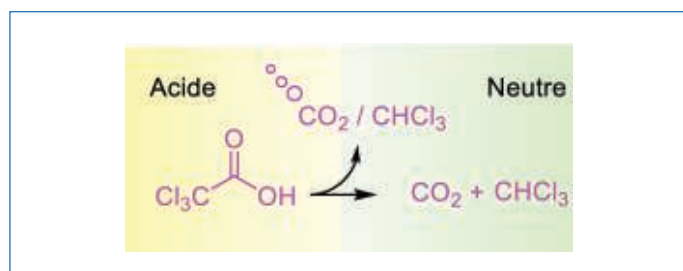


Figure 4 - Principe de la décarboxylation de l'acide trichloroacétique (TCA).

Cette propriété du TCA est extrêmement intéressante car la variation d'acidité du milieu au cours du temps permet une alternative à une addition séquentielle d'un couple acide/base. De plus, la décarboxylation du TCA génère des déchets volatils, évitant ainsi leur accumulation dans le système. Prenant avantage de ces réactions de décarboxylation, le TCA a surtout été appliqué avec succès à l'alimentation de systèmes chimiques comme des rotaxanes, évoluant entre différentes conformations en fonction de l'état du système [32-37]. Le TCA y joue le rôle de carburant, produisant des déchets volatils évacués de manière autonome du milieu et permettant ainsi d'obtenir des systèmes chimiques extrêmement robustes. Utilisant ces propriétés, notre groupe a aussi récemment développé une nouvelle méthodologie pour la purification d'amines, limitant la génération de déchets et les

opérations. Elle est basée sur la formation d'un précipité TCA.amine qui, après séparation des impuretés, est rapidement décarboxylé pour donner directement l'amine pure [38]. Dans ce contexte et étant donné notre intérêt pour les réactions de décarboxylation mais aussi pour les matériaux basés sur des assemblages supramoléculaires [8], nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation du TCA comme carburant pour générer des matériaux changeant de propriétés au cours du temps. L'utilisation de TCA devrait pouvoir permettre de résoudre le problème de la désactivation de ces systèmes chimiques dû à l'accumulation de déchets, et ainsi permettre d'alimenter les systèmes sur un grand nombre de cycles.

### Matériaux dissipatifs avec transition gel-sol-gel [39]

Pour alimenter par du TCA un matériau modifiant ses propriétés en fonction du temps, l'organogélateur doit être capable de changer d'état en fonction de l'acidité du milieu. Dans un premier temps, nous avons cherché à développer un système évoluant de manière réversible de l'état de gel à une solution temporaire (gel-sol-gel). En effet, dans ces systèmes, il n'existe pas de compétition entre cinétiques de formation et de destruction du gel. Afin de développer un premier système gel-sol-gel, le choix s'est porté sur l'octadécylamine (**1**). Cette molécule simple et peu onéreuse est connue pour s'auto-assembler et former un organogel dans le DMSO [40-41]. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'adduit TCA.amine pourrait être soluble dans le DMSO et que cet adduit se décarboxylerait au cours du temps pour reformer le gel neutre. La preuve de concept a pu être réalisée à partir d'un gel de l'octadécylamine dans le DMSO (figure 5). L'ajout de TCA au milieu permet effectivement de solubiliser l'organogélateur sous sa forme ammonium. Finalement, la décarboxylation du TCA catalysée par l'amine permet de reformer un gel de résistance moyenne ( $G'$  autour de 800 Pa).

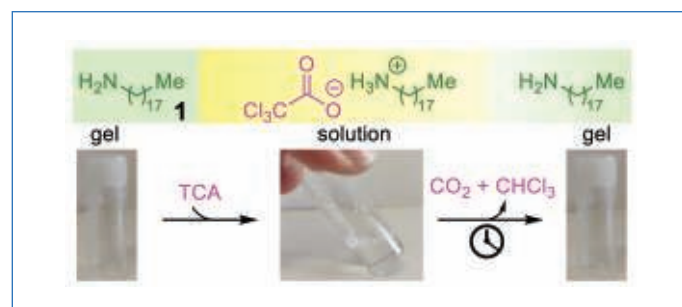


Figure 5 - Système gel-sol-gel à l'octadécylamine alimenté au TCA. L'acide carboxylique protone l'amine et la décarboxylation du TCA libérant du  $\text{CO}_2$  et du chloroforme permet de revenir à l'état initial.

Une seconde addition de TCA permet de redissoudre le gel pour reformer une solution, puis la décarboxylation du TCA permet à nouveau un retour à l'état gel. Comparé aux systèmes dissipatifs précédents qui étaient souvent limités à quelques cycles de fonctionnement, ce système est fonctionnel sur douze cycles gel-sol-gel consécutifs. De plus, la cinétique de gélification est facilement contrôlable en fonction de la quantité de TCA injecté dans le milieu. En effet, la variation de la quantité de TCA de 1,3 à 5 équivalents permet de différer la formation du gel de 5 à 25 minutes. Avec cette preuve de concept utilisant une amine simple, nous avons cherché à étendre le potentiel de cette approche à d'autres organogélateurs, notamment afin d'obtenir des



Figure 6 - Système gel-sol-gel à la O-tert-butyl-L-tyrosine alimenté au TCA.

matériaux aux propriétés différentes. Pour cela, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de la O-tert-butyl-L-tyrosine (**2**), un dérivé d'acide aminé simple et bon marché connu pour ses propriétés organogélifiantes en milieu neutre [42]. Dans un premier temps, la capacité à protoner l'amine neutre puis à reformer un gel de O-tert-butyl-L-tyrosine dans un solvant organique suite à l'addition de TCA a été explorée (figure 6).

Dans le cas des solvants fortement polaires tels que le DMSO et le DMF, une gélification du milieu réactionnel est observée après seulement 1 minute. Ce résultat est lié à la cinétique de décarboxylation du TCA, largement favorisée dans les solvants polaires aprotiques. En diminuant la polarité du solvant de l'acétonitrile (ACN) au tétrahydrofurane (THF) et finalement au dichlorométhane (DCM), les cinétiques de gélification s'allongent progressivement, passant de 1 h à environ 72 h (figure 6). Les propriétés mécaniques du système ont été analysées en utilisant le DMF et indiquent une transition d'une solution à un gel très résistant ( $G' > 10\,000$  Pa). À partir de ce gel, il est possible de réaliser une nouvelle addition de TCA qui permet la génération d'un nouveau cycle gel-sol-gel.

L'utilisation d'indicateurs colorés sensibles aux variations d'acidité permet de suivre les étapes chimiques liées à la transition gel-sol-gel (figure 7). À partir du gel (vert), l'addition de TCA augmente l'acidité du milieu qui devient jaune. La décarboxylation de l'excès de TCA et de l'adduit TCA.2 est observée par le passage d'une solution jaune à vert. Finalement, lorsque le milieu atteint une concentration critique en O-tert-butyl-L-tyrosine sous forme neutre, un gel fort est formé en quelques secondes via l'auto-assemblage de l'acide aminé sous forme de fibres piégeant le solvant. Le TCA formant des déchets ne s'accumulant que faiblement dans le milieu, quinze cycles gel-sol-gel consécutifs ont pu être réalisés, démontrant clairement l'intérêt de cette approche.

Cette nouvelle méthodologie d'utilisation du TCA pour alimenter les systèmes gel-sol-gel a ainsi permis d'apporter une haute fiabilité à ces systèmes, qui sont de plus très peu onéreux et faciles d'utilisation. De plus, cette méthodologie est applicable à divers organogélateurs possédant une fonction basique.

### Système sol-gel-sol [43]

Ayant développé des systèmes gel-sol-gel, il a ensuite été envisagé de transposer l'usage du TCA à un système permettant une transition sol-gel-sol. Ces systèmes sont plus difficiles à développer car ils mettent en œuvre deux réactions



Figure 7 - Cycle gel-sol-gel avec la O-tert-butyl-L-tyrosine dans le DMF. Utilisation de bleu de bromothymol (BTB) et bleu de bromophénol (BPB) comme indicateurs colorés. (Reproduit de [39] avec autorisation, © 2022 American Chemical Society).

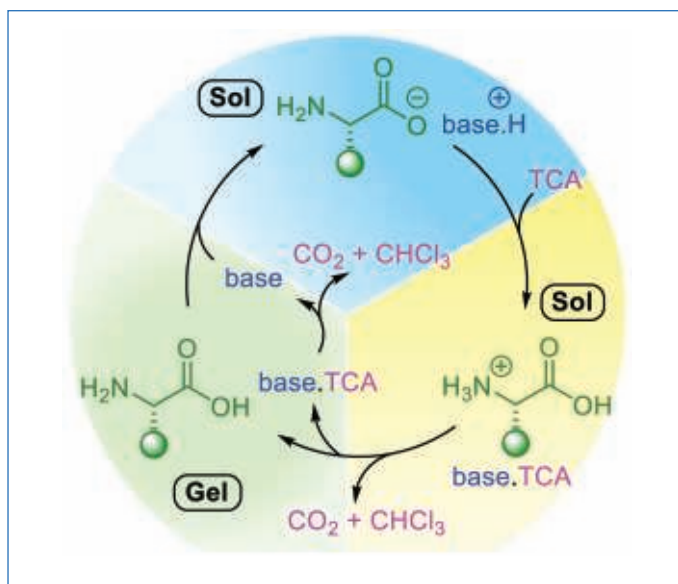


Figure 8 - Hypothèse d'un système d'alimentation au TCA à trois états en présence d'une base supplémentaire permettant de stabiliser un état anionique stable.

antagonistes de formation du gel et la destruction concomitante des fibres. Afin de développer un tel système, nous avons émis l'hypothèse que la présence d'une base supplémentaire dans le milieu pourrait permettre d'élargir la gamme de variations d'acidité à trois états distincts (figure 8). En effet, en partant d'une amine possédant une fonction acide carboxylique comme un aminoacide, l'ajout de TCA devrait conduire à la protonation de l'amine et de la base supplémentaire. Après décarboxylation partielle du TCA, seule la base forte serait protonée et l'acide aminé serait sous sa forme neutre, conduisant à la gélification. Finalement, la décomposition du TCA restant conduirait à la libération de la base, venant piéger l'acide aminé sous forme d'ion carboxylate. Une telle approche pourrait permettre d'obtenir une réponse plus complexe à un stimulus simple et de développer un système sol-gel-sol.

La preuve d'un tel concept a été obtenue en utilisant la O-tert-butyl-L-tyrosine comme gélateur du DMF et en y ajoutant un léger excès de diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) comme base forte additionnelle. Une nouvelle fois, l'ajout d'indicateurs colorés permet de facilement visualiser l'état du système. En présence de la base forte, à l'état de repos, l'acide aminé forme un adduit stable avec le DBU conduisant à une solution bleue (figure 9 ;  $t = 0$ ). L'ajout de TCA conduit instantanément à une solution jaune, évoluant vers le vert au bout de 2 minutes avec formation du gel, puis retournant après 1 minute à la solution initiale. Une nouvelle addition de TCA permet de relancer un nouveau cycle sol-gel-sol. Le système est extrêmement robuste et une succession de



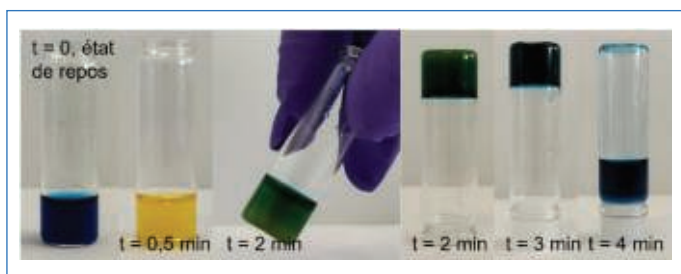


Figure 9 - Cycle sol-gel-sol alimenté au TCA. Utilisation de bleu de bromothymol (BTB) et bleu de bromophénol (BPB) comme indicateurs colorés. (Reproduit de [43] avec autorisation, © 2021 American Chemical Society).

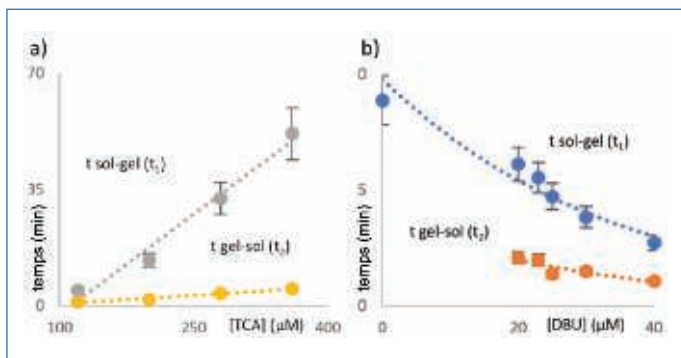


Figure 10 - Cinétique de gélification et de dégélification du système sol-gel-sol. (Reproduit de [43] avec autorisation, © 2021 American Chemical Society).

vingt-cinq cycles consécutifs a été réalisée avec succès avant de devoir régénérer le système par évaporation des traces de chloroforme résiduel.

La réaction de décarboxylation étant catalysée par le DBU, le suivi cinétique par mesure de l'absorbance permet de corrélérer directement la concentration en carburant et en DBU avec la vitesse de formation du gel ( $t_{\text{sol-gel}}$ ) (figure 10). De plus, le DBU et le TCA influent aussi directement sur la cinétique de destruction du gel ( $t_{\text{gel-sol}}$ ). Les concentrations de ces deux espèces permettent ainsi de moduler facilement les deux paramètres clés du système.

Une analyse poussée du système, notamment par RMN du  $^1\text{H}$ , IR et dichroïsme circulaire électronique (ECD), a permis de déterminer le mécanisme permettant d'obtenir le cycle sol-gel-sol (figure 11). Il est intéressant de noter que de manière originale, à l'état de repos, le système est composé d'un adduit carbamate entre l'acide aminé et le DBU provenant du piégeage d'un équivalent de  $\text{CO}_2$  (Sol A). L'ajout de TCA rend le milieu acide et induit une décarboxylation instantanée de l'espèce carbamate et la protonation des bases pour donner la solution B. La décarboxylation du TCA au cours du temps entraîne l'apparition de l'acide aminé neutre en solution et la gélification rapide du milieu réactionnel (gel C). Après libération du DBU dans le milieu, le cycle se termine par la formation du carbamate de départ (Sol A) (figure 11).

### Propriétés chiroptiques et applications des systèmes développés

Ayant développé des matériaux simples à mettre en œuvre, robustes et efficaces, leurs propriétés et applications potentielles ont été étudiées. Notamment, les propriétés chiroptiques des matériaux obtenus en utilisant la O-tert-butyl-L-tyrosine énantio pure pourraient être intéressantes en vue de développer de nouvelles approches pour des systèmes de

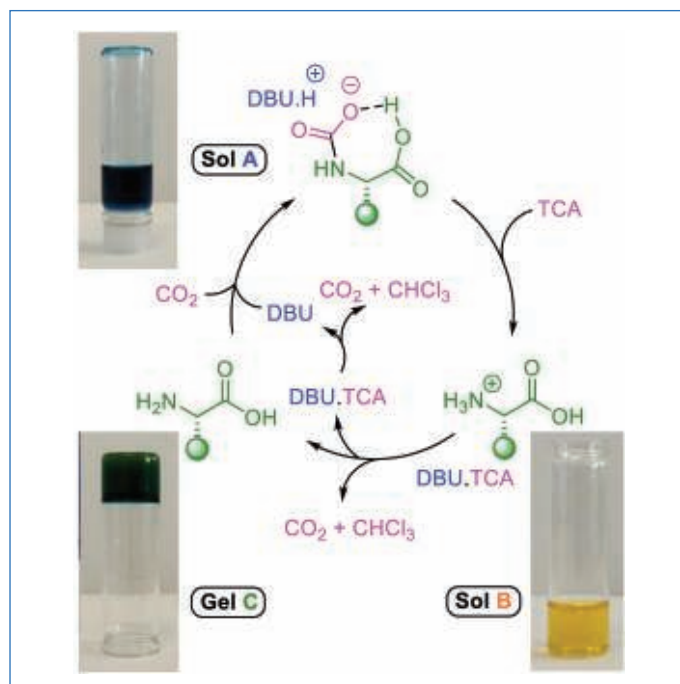


Figure 11 - Mécanisme du système sol-gel-sol. À partir de l'état initial où un carbamate est stabilisé par le DBU, le TCA ajouté protone les amines. La libération de l'amine neutre après décarboxylation partielle du TCA permet de former le gel. Après décarboxylation totale du TCA, le DBU libéré vient piéger une molécule de  $\text{CO}_2$  et reformer le carbamate de départ.

portes logiques, du stockage d'informations ou en cryptologie. Avec le système gel-sol-gel (absence de DBU), le spectre ECD passe d'un signal négatif (vert) à l'état gel, à un signal positif (jaune) après ajout de TCA, avant de revenir à l'état initial négatif (vert) lors de la reformation du gel (figure 12, haut). Dix cycles successifs ont pu être réalisés sans perte des propriétés chiroptiques. En présence de DBU, le système présente trois états bien distincts en ECD (-1, 0, 1) (figure 12, bas). À partir de la solution possédant un signal proche de zéro (bleu), l'ajout de TCA induit la transition par une nouvelle solution possédant un signal positif (jaune), au gel avec un signal négatif (vert), avant de revenir à la solution initiale (bleu). Une nouvelle fois, la grande robustesse du système a permis d'enchaîner vingt-cinq cycles sol-gel-sol consécutif sans perte des propriétés chiroptiques. Précédemment, un seul exemple de système dissipatif chiroptique ternaire avait été décrit dans la littérature, mais ce système ne formant pas de matériaux présentait des signaux très faibles et perdait les propriétés après seulement quelques cycles [44]. Le système développé représente donc une avancée notable dans le domaine.

Les organogels formés à partir de la O-tert-butyl-L-tyrosine sont très résistants. Grâce à cela, ces gels peuvent être moulés pour former des objets de manière temporaire. Par exemple, une figurine de bonhomme en pain d'épice (60 ml) a été obtenue via un cycle gel-sol-gel (figure 13). Cette figurine peut être recyclée grâce à un simple ajout de TCA et la solution résultante est utilisée afin de générer deux gels en forme de sucre d'orge (2 x 30 ml). Les gels obtenus après recyclage conservent les mêmes propriétés mécaniques que l'objet initial et deux cycles de recyclage supplémentaires ont pu être réalisés pour former d'autres objets, et cela sans dégradation du système.

Ces matériaux ont aussi pu être appliqués de manière innovante pour réaliser des soudures électriques souples, facilement recyclables et possédant un contrôle temporel

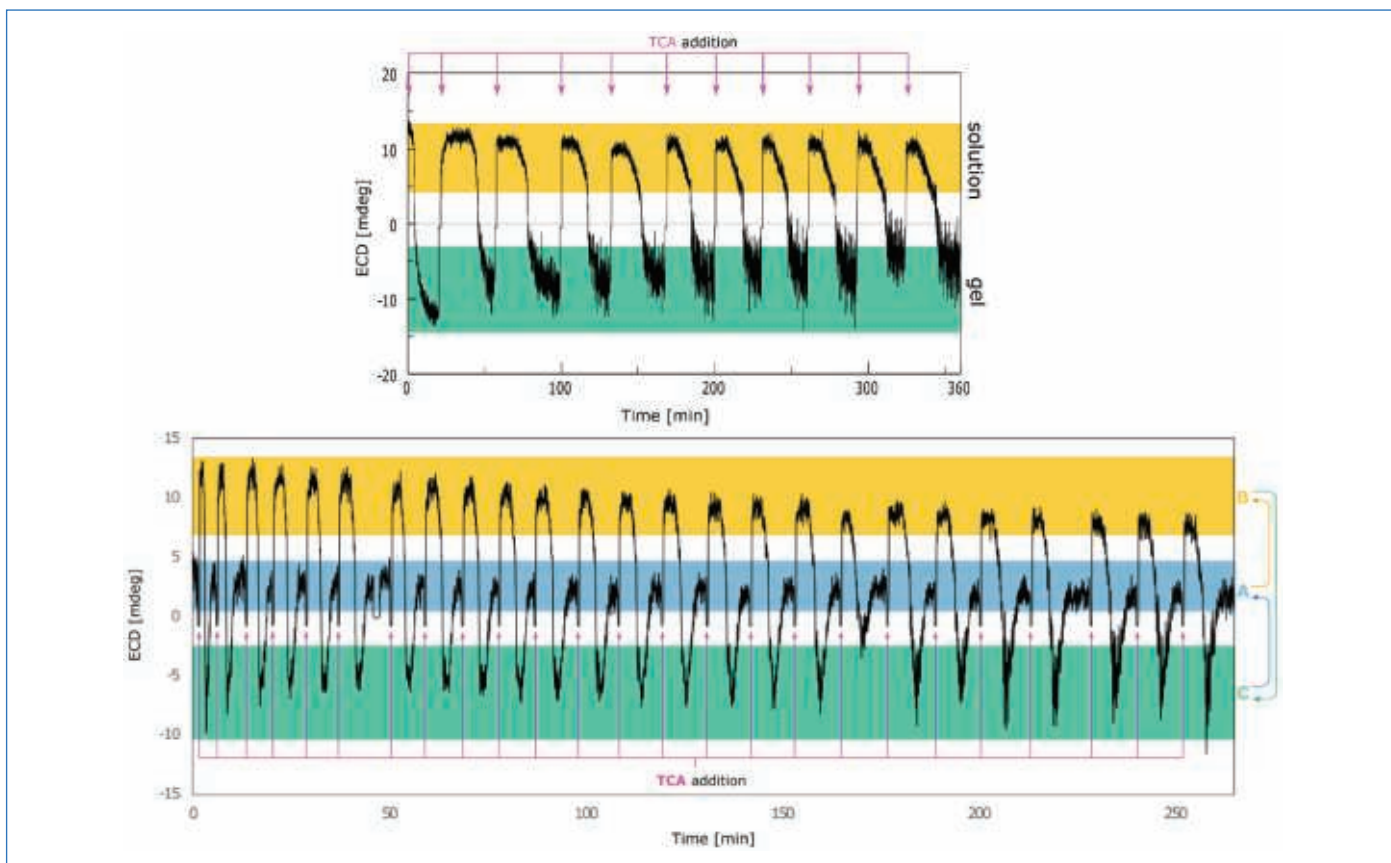


Figure 12 - Évolution du dichroïsme circulaire électronique au cours de plusieurs cycles après ajout de TCA. En haut : cycle gel-sol-gel. (Reproduit de [39] avec autorisation, © 2022 American Chemical Society). En bas : cycle sol-gel-sol. (Reproduit de [43] avec autorisation, © 2021 American Chemical Society).



Figure 13 - Application du système gel-sol-gel à des moulages d'objets recyclables. Utilisation de rouge Congo comme colorant. (Reproduit de [39] avec autorisation, © 2022 American Chemical Society).

[45-46]. Par exemple, parmi les systèmes développés, en utilisant des cycles sol-gel-sol, un système électrique comportant en parallèle deux vials connectés à une LED peut être alimenté de manière temporaire (figure 14). Le cycle sol-gel-sol peut être réalisé successivement dans chacun des vials (1 et 2), construisant un système électrique recyclable et dépendant du temps pour l'alimentation temporaire des DEL 1 ou 2.

### Les matériaux alimentés au TCA : des propriétés remarquables et des applications prometteuses

L'utilisation de TCA pour alimenter des systèmes chimiques dissipatifs permet de résoudre les problèmes d'accumulation de déchets au sein du milieu. Cette stratégie permet de créer des matériaux changeant de propriétés de manière réversible

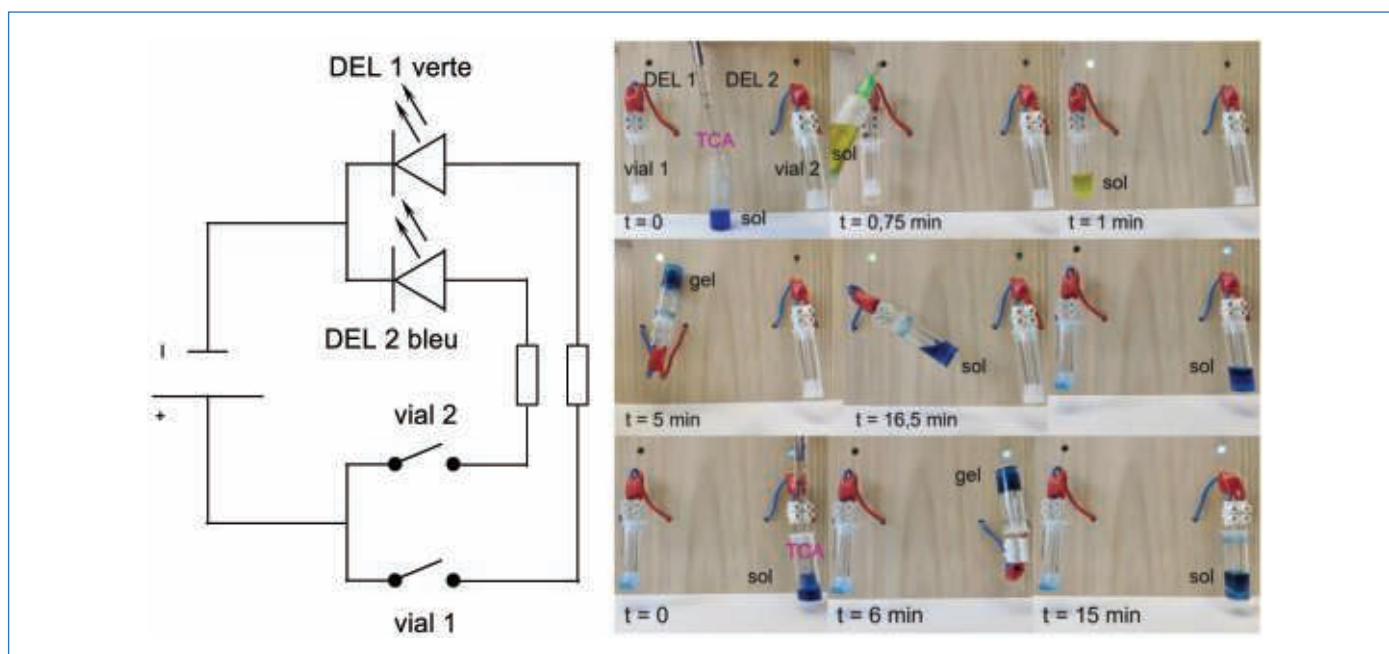


Figure 14 - Développement d'un système électrique recyclable possédant un contrôle temporel par des cycles sol-gel-sol. (Reproduit de [39] avec autorisation, © 2022 American Chemical Society).

au cours du temps en réponse à ce stimulus avec la possibilité de former des systèmes gel-sol-gel ou sol-gel-sol. Grâce à une faible accumulation de déchets, ces différents cycles peuvent être réalisés jusqu'à vingt-cinq fois en réponse à l'ajout de TCA. Les propriétés des matériaux obtenus sont intéressantes, que ce soit dans des applications chiroptiques, pour des objets recyclables, ou encore pour de nouveaux systèmes électriques. Étant donné la nouveauté de tels matériaux et des propriétés qui en découlent, le futur devrait connaître un fort engouement autour du développement de matériaux similaires et de leurs applications qui n'en sont qu'à leurs prémises.

[1] T. Mitchison, M. Kirschner, Dynamic instability of microtubule growth, *Nature*, **1984**, *312*, p. 237-242.  
 [2] G. Ashkenasy, T.M. Hermans, S. Otto, A.F. Taylor, Systems chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, p. 2543-54.  
 [3] R. Ou *et al.*, A sunlight-responsive metal-organic framework system for sustainable water desalination, *Nat. Sustain.*, **2020**, *3*, p. 1052-58.  
 [4] G.J. Brouhard, L.M. Rice, Microtubule dynamics: an interplay of biochemistry and mechanics, *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, **2018**, *19*, p. 451-463.  
 [5] S. Bhattacharya, Y. Krishnan-Ghosh, First report of phase selective gelation of oil from oil/water mixtures. Possible implications toward containing oil spills, *Chem. Commun.*, **2001**, p. 185-186.  
 [6] A.R. Hirst, B. Escuder, J.F. Miravet, D.K. Smith, High-tech applications of self-assembling supramolecular nanostructured gel-phase materials: from regenerative medicine to electronic devices, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, p. 8002-18.  
 [7] B.O. Okesola, D.K. Smith, Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – Self-assembled gels as smart materials for pollutant removal, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, p. 4226-51.  
 [8] C. Sperandio *et al.*, Strategic stereoselective halogen (F, Cl) insertion: a tool to enhance supramolecular properties in polyols, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, p. 15098-105.  
 [9] J. Boekhoven *et al.*, Dissipative self-assembly of a molecular gelator by using a chemical fuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 4825-28.  
 [10] J. Boekhoven, W.E. Hendriksen, G.J.M. Koper, R. Eelkema, J.H. van Esch, Transient assembly of active materials fueled by a chemical reaction, *Science*, **2015**, *349*, p. 1075-79.  
 [11] N. Singh, G.J.M. Formon, S. De Piccoli, T.M. Hermans, Devising synthetic reaction cycles for dissipative nonequilibrium self-assembly, *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 1906834.  
 [12] B. Zhang *et al.*, Chemically fueled covalent crosslinking of polymer materials, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, p. 2086-89.  
 [13] S. Bal, K. Das, S. Ahmed, D. Das, Chemically fueled dissipative self-assembly that exploits cooperative catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 244-247.

[14] A. Sorrenti, J. Leira-Iglesias, A. Sato, T.M. Hermans, Non-equilibrium steady states in supramolecular polymerization, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, art. 15899.  
 [15] N. Singh, B. Lainer, G.J.M. Formon, S. De Piccoli, T.M. Hermans, Re-programming hydrogel properties using a fuel-driven reaction cycle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, p. 4083-87.  
 [16] L.S. Kariyawasam, C.S. Hartley, Dissipative assembly of aqueous carboxylic acid anhydrides fueled by carbodiimides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 11949-955.  
 [17] Z.-L. Wang, Recent advances in catalytic asymmetric decarboxylative addition reactions, *Advan. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, p. 2745-55.  
 [18] Y. Pan, C.-H. Tan, Catalytic decarboxylative reactions: biomimetic approaches inspired by polyketide biosynthesis, *Synthesis*, **2011**, *13*, p. 2044-53.  
 [19] S. Nakamura, Catalytic enantioselective decarboxylative reactions using organocatalysts, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *12*, p. 394-405.  
 [20] J. Lubkoll, H. Wennemers, Mimicry of polyketide synthases-enantioselective 1,4-addition reactions of malonic acid half-thioesters to nitroolefins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 6841-44.  
 [21] H. Brunner, J. Müller, J. Spitzer, Enantioselective catalysis, C. Decarboxylation of malonic acids in the presence of copper(I) compounds - Not a copper(I) catalysis but a base effect, *Monatsh. Chem.*, **1996**, *127*, p. 845-858.  
 [22] J. Blanchet, J. Baudoux, M. Amere, M.-C. Lasne, J. Rouden, Asymmetric malonic and acetoacetic acid syntheses – A century of enantioselective decarboxylative protonations, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, *33*, p. 5493-506.  
 [23] A. Quintard, J. Rodriguez, Synergistic Cu-amine catalysis for the enantioselective synthesis of chiral cyclohexenones, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 9523-26.  
 [24] A. Quintard, Copper catalyzed decarboxylative functionalization of ketoacids, *Chem. Rec.*, **2021**, *21*, p. 3382-93.  
 [25] A. Quintard, J. Rodriguez, Didecarboxylative iron-catalyzed bidirectional aldolization towards diversity-oriented ketodiols synthesis, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 14717-722.  
 [26] A. Quintard, J. Rodriguez, Bicyclic three-component stereoselective decarboxylative fluoro-aldolization for the construction of elongated fluorohydrins, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, p. 5513-17.  
 [27] A. Quintard, C. Sperandio, J. Rodriguez, Modular enantioselective synthesis of an advanced pentahydroxy intermediate of antimalarial bastimolide A and of fluorinated and chlorinated analogues, *Org. Lett.*, **2018**, *20*, p. 5274-77.  
 [28] N. Shao *et al.*, Multi-catalytic enantioselective synthesis of 1,3-diols containing a tetrasubstituted fluorinated stereocenter, *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, e202200031.  
 [29] C. Sperandio, J. Rodriguez, A. Quintard, Development of copper-catalyzed enantioselective decarboxylative aldolization for the preparation of perfluorinated 1,3,5-triols featuring supramolecular recognition properties, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, p. 1629-35.  
 [30] C. Sperandio, J. Rodriguez, A. Quintard, Three-component multi-catalytic enantioselective oxa-Michael/aldolization sequence and application to (+)-yashabushitriol synthesis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, p. 2493-96.  
 [31] B.R. Brown, The mechanism of thermal decarboxylation, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1951**, *5*, p. 131-146.



- [32] Y. Abe *et al.*, Thermoresponsive shuttling of rotaxane containing trichloroacetate ion, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, p. 4122-25.
- [33] N. Zhu, K. Nakazono, T. Takata, Solid-state rotaxane switch: synthesis of thermoresponsive rotaxane shuttle utilizing a thermally decomposable acid, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, p. 445-447.
- [34] S. Erbas-Cakmak *et al.*, Rotary and linear molecular motors driven by pulses of a chemical fuel, *Science*, **2017**, *358*, p. 340-343.
- [35] C. Biagini *et al.*, Dissipative catalysis with a molecular machine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 9876-80.
- [36] S. Choi *et al.*, Fuel-driven transient crystallization of a cucurbit[8]uril-based host-guest complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 16850-853.
- [37] O. Borodin, Y. Shchukin, C.C. Robertson, S. Richter, M. von Delius, Self-assembly of stimuli-responsive [2]rotaxanes by amidinium exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, p. 16448-457.
- [38] A. Thomas, B. Gasch, E. Olivieri, A. Quintard, Trichloroacetic acid fueled practical amine purifications, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2022**, *18*, p. 225-231.
- [39] E. Olivieri, B. Gasch, G. Quintard, J.-V. Naubron, A. Quintard, Dissipative acid-fueled reprogrammable supramolecular materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, p. 24720-728.
- [40] M. George, R.G. Weiss, Chemically reversible organogels: aliphatic amines as "latent" gelators with carbon dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 10393-394.
- [41] M. George, R.G. Weiss, Chemically reversible organogels via "latent" gelators. Aliphatic amines with carbon dioxide and their ammonium carbamates, *Langmuir*, **2002**, *18*, p. 7124-35.
- [42] G. Aykent, C. Zeytun, A. Marion, S. Özçubukçu, Simple tyrosine derivatives act as low molecular weight organogelators, *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, p. 4893.
- [43] E. Olivieri, G. Quintard, J.-V. Naubron, A. Quintard, Chemically fueled three-state chiroptical switching supramolecular gel with temporal control, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, p. 12650-657.
- [44] S. Dhiman, A. Jain, M. Kumar, S.J. George, Adenosine-phosphate-fueled, temporally programmed supramolecular polymers with multiple transient states, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, p. 16568-575.
- [45] D. Chen *et al.*, Self-healing materials for next-generation energy harvesting and storage devices, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1700890.
- [46] Z. Deng, H. Wang, P.X. Ma, B. Guo, Self-healing conductive hydrogels: preparation, properties and applications, *Nanoscale*, **2020**, *12*, p. 1224-46.

**Enzo OLIVIERI**, chercheur postdoctorant, Ludwig-Maximilians University, Didier Research Group, Munich (All.), et **Adrien QUINTARD\***, chargé de recherche, Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (iSm2), Marseille.



A. Quintard

**Adrien QUINTARD a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2021.**

\* adrien.quintard@cnr.fr

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

Your research is important  
and needs to be shared with the world

Articles published open access have higher readership  
Articles are cited more often than comparable subscription-based articles  
All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org