

Chimie intégrative

Structurer chimiquement l'espace pour la synthèse rationnelle de matériaux avancés

Rénal Backov

Résumé

Les sciences chimiques sont en perpétuelle évolution avec des stratégies de synthèse de plus en plus complexes à vocation émergente inter- et transdisciplinaire. Dans cette configuration, cet article démontre comment la chimie intégrative parvient à positionner les réacteurs chimiques dans l'espace géométrique au travers de réactions chimiques déclenchées aux interfaces huile/eau d'émulsions diluées (réacteurs chimiques discrets) et concentrées (réacteurs chimiques percolés). En illustration, quelques exemples non exhaustifs de morphosynthèse de matériaux fonctionnels avancés sont donnés dans les domaines de la biocatalyse hétérogène, de la conversion d'énergie et du relargage thermostimulé de substances d'intérêt encapsulées.

Mots-clés

Chimie douce, chimie supramoléculaire, chimie intégrative, fluides complexes, matériaux hybrides, émulsions.

Abstract

Integrative chemistry: structuring space toward the rational synthesis of advanced materials

Chemical sciences are on continuous evolution offering more and more complex synthetic strategies that rely on emerging inter- and transdisciplinary vocation. In this context, this article demonstrates how the integrative chemistry allows positioning chemical reactors within the geometric space, by taking the basic examples of biliquid foam oil/water interfaces acting as discrete chemical reactors (when diluted) and percolated ones (when concentrated). As illustrations, non-exhaustive morphosyntheses of advanced functional materials are proposed when dedicated either to heterogeneous biocatalysts, energy conversion system or thermo-stimulated delivery of encapsulated substance.

Keywords

Soft chemistry, supramolecular chemistry, integrative chemistry, complex fluids, hybrid materials, biliquid foams.

Nos sociétés sont aujourd'hui confrontées à un certain nombre de problématiques vitales qui se déclinent autour d'une demande énergétique croissante, d'un tarissement des énergies fossiles, d'une demande alimentaire corrélée à une pression démographique. Cette divergence entre « nécessité vitale » et « possibilité de ressources » semble incontournable, et des solutions devront être trouvées et mises en place rapidement. À son niveau, la chimie a toujours pris en compte, ou bien même anticipé les maux et besoins sociétaux, tout en souffrant d'un déficit d'image pour le moins immérité. De ce fait, au cours du temps, à la fois actrice et spectatrice des mutations sociétales, notre science chimique évolue elle aussi vers des modes opératoires de plus en plus complexes à vocations de plus en plus inter- et transdisciplinaires, se traduisant par des démarches conceptuelles en perpétuelle évolution. En ce sens, elle réalise au quotidien sa « révolution permanente » [1].

Ainsi, en science de la matière, nous avons proposé le concept de « chimie intégrative » [2] comme une évolution naturelle [3] des concepts de chimie douce [4] et de chimie supramoléculaire [5]. Toutes les définitions conceptuelle, philosophique et didactique caractérisant la chimie intégrative données dans le dossier de *L'Actualité Chimique* publié en 2009 [3] restent vraies. Il est sans doute un point qui mérite démonstration et éclaircissement. En effet, si la chimie intégrative se différencie et extrapole les compétences associées

à la chimie douce et à la chimie supramoléculaire, c'est qu'en intégrant la physico-chimie des fluides complexes, elle permet de positionner les réacteurs chimiques dans l'espace géométrique. Quelle est l'essence de la phrase précédente et comment se traduit-elle au quotidien expérimentalement ? C'est à cette question que nous allons essayer de répondre simplement dans cet article, à l'aide de quelques applications concrètes. Ainsi, exploitant cette capacité à définir une répartition macroscopique des sites réactionnels, nous montrerons comment la chimie intégrative cisèle à façon des matériaux fonctionnels avancés. Nous focaliserons nos exemples sur des matériaux essayant de répondre à certaines demandes socio-économiques, comme la production enzymatique de biodiesel (biocatalyse hétérogène), la bioconversion d'énergie (biopiles), ou encore la délivrance thermostimulée de principes actifs (capsules thermosensibles).

Définition et postulats

Prenons l'exemple de réactions chimiques (polymérisation ou polycondensation) combinées à un des aspects physico-chimiques les plus documentés des fluides complexes : les émulsions. Avant de préciser le postulat permettant de spatialiser une réaction chimique par le biais des émulsions, revenons brièvement sur ce qu'est une **émulsion** (de très bons ouvrages traitant des émulsions de

manière spécifique et approfondie sont disponibles par ailleurs [6]). Une émulsion est une dispersion de deux fluides immiscibles, typiquement de l'huile et de l'eau. Lorsque le système a été émulsionné, de l'énergie mécanique a été utilisée pour créer des interfaces huile/eau associées. Typiquement, on estime que l'énergie interfaciale d'une émulsion de $1\ 000\text{ cm}^3$ (développant une surface huile/eau de 160 m^2) est de l'ordre de 4 joules, soit l'énergie nécessaire pour faire fonctionner une ampoule de 40 W pendant un dixième de seconde. Le système émulsionné est dit thermodynamiquement « métastable » par abus de langage, le terme « instable » est plus approprié. Avec le temps, des processus physico-chimiques (mûrissement d'Ostwald, coalescence, drainage) vont induire une séparation macroscopique entre l'huile et l'eau. Pour retarder cette séparation, des molécules tensioactives (le terme surfactant est maintenant autorisé) vont venir à l'interface huile/eau (ancrage réversible) et réduire l'énergie interfaciale. On notera qu'au-delà d'une concentration micellaire critique (CMC), ces molécules tensioactives sont susceptibles de s'auto-organiser, *via* des liaisons faibles, pour former des assemblages supramoléculaires que sont les micelles (figure 1). Si la concentration des micelles augmente encore, elles structurent le système en mésophase ou cristal liquide lyotrope. En mettant en jeu de la chimie sol-gel dans ces milieux confinés, on crée, après traitement thermique, des mésopores, qui ont donné leur nom aux fameux matériaux mésoporeux, importants *a priori* pour la catalyse supportée [7].

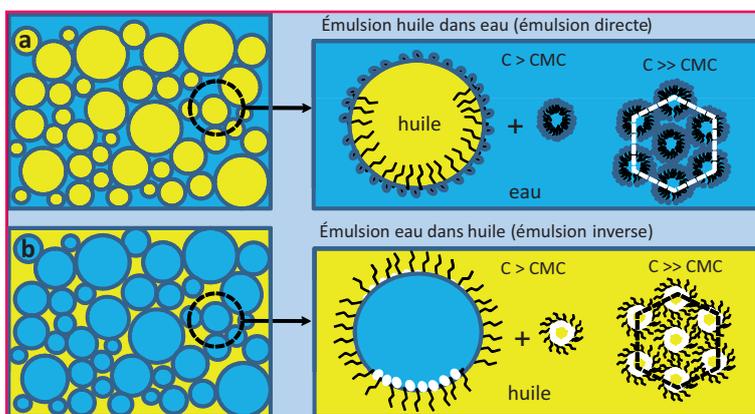


Figure 1 - a) Émulsion huile dans eau où les gouttes d'huile sont dispersées dans la phase continue aqueuse ; b) émulsion eau dans huile où des gouttelettes d'eau sont dispersées au sein de la phase continue huileuse. Dans ces deux cas, la phase continue hydrophile ou hydrophobe contient respectivement des micelles directes ou inverses. Une micelle est un assemblage supramoléculaire de molécules tensioactives. Pour les fortes concentrations micellaires, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), des mésophases organisées apparaissent (mésophases lyotropes ou cristaux liquides lyotropes) ; ces systèmes micellaires sont des phases stables thermodynamiquement, contrairement aux émulsions.

Revenons aux émulsions. Elles sont classées en deux grandes familles : les émulsions huile dans eau (émulsions directes) et les émulsions eau dans huile (émulsions inverses). C'est la propension du tensioactif – quantifiée par

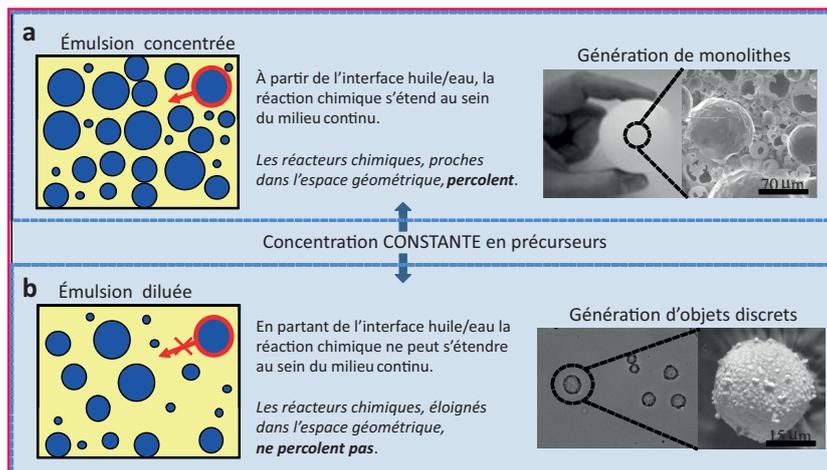


Figure 2 - Représentation des deux voies de morphosynthèse où les interfaces huile/eau d'une émulsion quelconque sont considérées comme des réacteurs chimiques. a) L'émulsion est concentrée, les réacteurs chimiques sont mitoyens au sein de l'espace géométrique (percolation), la réaction chimique se déploie dans tout le milieu continu, la morphosynthèse donne lieu à un monolithe ; b) l'émulsion de départ est diluée, les réacteurs chimiques sont éloignés spatialement, la réaction chimique reste confinée à l'interface huile/eau, la morphosynthèse donne lieu ici à un objet discret non monolithique.

l'équilibre (balance) hydrophobe-hydrophile (ou HLB) [8] – à se solubiliser dans l'une des deux phases qui va induire la nature de l'émulsion : la plus grande solubilité du tensioactif dans une phase comparée à l'autre fera de celle-ci la phase continue (règle de Bancroft) [9]. En apportant maintenant le point de vue du chimiste, nous proposons une autre subdivision, fondée sur deux *postulats empiriques*, en faisant le distinguo entre émulsions diluées et émulsions concentrées (figure 2) :

- **Postulat premier.** En réalisant une réaction chimique dans une émulsion, celle-ci sera toujours initiée à l'interface huile/eau. Nous justifions cette affirmation par deux raisons essentielles. Premièrement, l'interface huile/eau possède une haute densité de charge ionique propre à compenser les gradients de charges locales créés lors d'une réaction chimique. Deuxièmement, cette interface huile/eau joue le rôle de défaut macroscopique où l'enthalpie libre de nucléation sera minimisée car considérée alors comme une nucléation hétérogène. En résumé, nous considérons l'interface huile/eau comme un véritable réacteur chimique où la réaction chimique s'exercera de manière privilégiée. Comme indiqué sur la figure 2, nous établissons un second postulat.

- **Postulat second.** Dans une émulsion concentrée, les interfaces huile/eau, et donc les réacteurs chimiques, sont spatialement proches les uns des autres. De ce fait, une réaction chimique pourra se propager d'un réacteur chimique à l'autre, générant ainsi *in fine* un matériau monolithique (un objet dont la plus petite des dimensions est supérieure à quelques millimètres) (figure 2a). À concentration en précurseurs constante, une émulsion diluée est telle que l'espacement entre les réacteurs confine la réaction aux interfaces huile/eau. Dans cette configuration, nous obtenons *in fine* des objets discrets (au sens mathématique du terme) c'est-à-dire ici des coques ou capsules de quelques micromètres de diamètre (figure 2b).

Nous montrons dans les lignes suivantes que ces postulats reposent sur des faits expérimentaux et qu'ils sont d'une application pratique pour la morphosynthèse rationnelle de matériaux fonctionnels avancés.

Applications

Première application : monolithes biohybrides macrocellulaires et bioproduction de biodiesel

La production d'agroc carburants offre une alternative intéressante aux carburants d'origine fossile. Les biodiesels sont des produits transformés à base d'huiles de plantes oléagineuses comme le colza, le palmier à huile, le tournesol ou le soja. Ils résultent généralement d'une réaction chimique, catalysée en milieu acide ou préférentiellement en milieu basique, entre de l'huile végétale (90 %) et de l'alcool (10 %). Cette réaction dite de transestérification convertit le mélange en ester méthylique (principal constituant du biodiesel) et en glycérol. Une réaction de saponification parasite (transformation de l'ester méthylique en sel de l'acide correspondant) limite le rendement réactionnel en ester méthylique. Pour améliorer le taux de conversion, il est donc nécessaire de développer d'autres catalyseurs qui se conforment à la conjoncture de « chimie verte » des modes opératoires en limitant la consommation d'atomes et de solvant et l'utilisation de métaux [10-11].

Ainsi, certains catalyseurs enzymatiques comme ceux appartenant à la famille des lipases (hydrolases triglycériques) sont particulièrement efficaces et sélectifs envers ces réactions de transestérification. Cependant, leur coût élevé et leur faible stabilité conformationnelle limitent leur utilisation industrielle. Il est donc important de parvenir à les confiner, de manière irréversible et en optimisant leur activité catalytique, au sein de matrices poreuses, assurant à la fois une bonne accessibilité et un transport de masse efficace, conditions indispensables à une catalyse hétérogène performante.

La synthèse de matériaux purement inorganiques macro-mésocellulaires a été reportée par F. Carn *et coll.* Ces matériaux ont été nommés Si(HIPE), HIPE étant l'acronyme anglais de « high internal phase emulsion » [12] que nous avons adopté. Cette synthèse utilise une émulsion directe (huile dans eau) concentrée, stabilisée par des molécules

tensioactives dissoutes au sein de la phase aqueuse qui de plus vont la structurer *via* la formation de micelles géantes. L'émulsion est versée dans un tube en téflon confiné dans une colonne chromatographique en acier inoxydable (*figure 3*), puis laissée vieillir une semaine afin de permettre la polycondensation du squelette inorganique. La colonne est alors connectée au circuit de la pompe *via* des canules métalliques. Le monolithe est ensuite rincé et fonctionnalisé par du 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane (Glymo) et rendu actif par infiltration de solutions aqueuses enzymatiques [13-14].

Des réactions d'estérification et d'hydrolyse ont été testées avec succès pour ces catalyseurs biohybrides. Afin d'élargir le domaine d'application de ces matériaux hybrides poreux en biocatalyse hétérogène, la transestérification d'un triglycéride pour la production d'un biodiesel, le linoléate d'éthyle, a également été étudiée (*figure 4*). Ici, la lipase utilisée pour générer la colonne Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) biocatalytique est extraite d'une souche de *Thermomyces lanuginosus* (TL) (*figure 5*), largement documentée dans la littérature pour la production de biodiesel [15].

La réaction décrite concerne donc la transestérification d'une huile végétale brute, l'huile de carthame. Il est important de préciser que, compte tenu des conditions utilisées en chromatographie en phase liquide, seule la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryle a pu être suivie. Néanmoins, ce triglycéride représente 71 % massique de l'ensemble de l'huile végétale brute. En outre, afin de limiter les effets néfastes induits par l'éthanol en excès (dénaturation des enzymes), le rapport molaire triglycéride/éthanol a été fixé à 1/6. Les résultats sont reportés dans la *figure 6*.

Dans un premier temps, près de sept jours sont nécessaires à la mise en équilibre du système. Cependant, une stabilité du taux de conversion autour de 28 % est progressivement atteinte. L'activité enzymatique diminue ensuite de 22 % entre le dixième et le trentième jour. Par ailleurs, une stabilisation de la conformation active macromoléculaire, générée par la formation d'agrégats *via* des ponts glutaraldéhydes, peut également expliquer le bon équilibre de l'activité

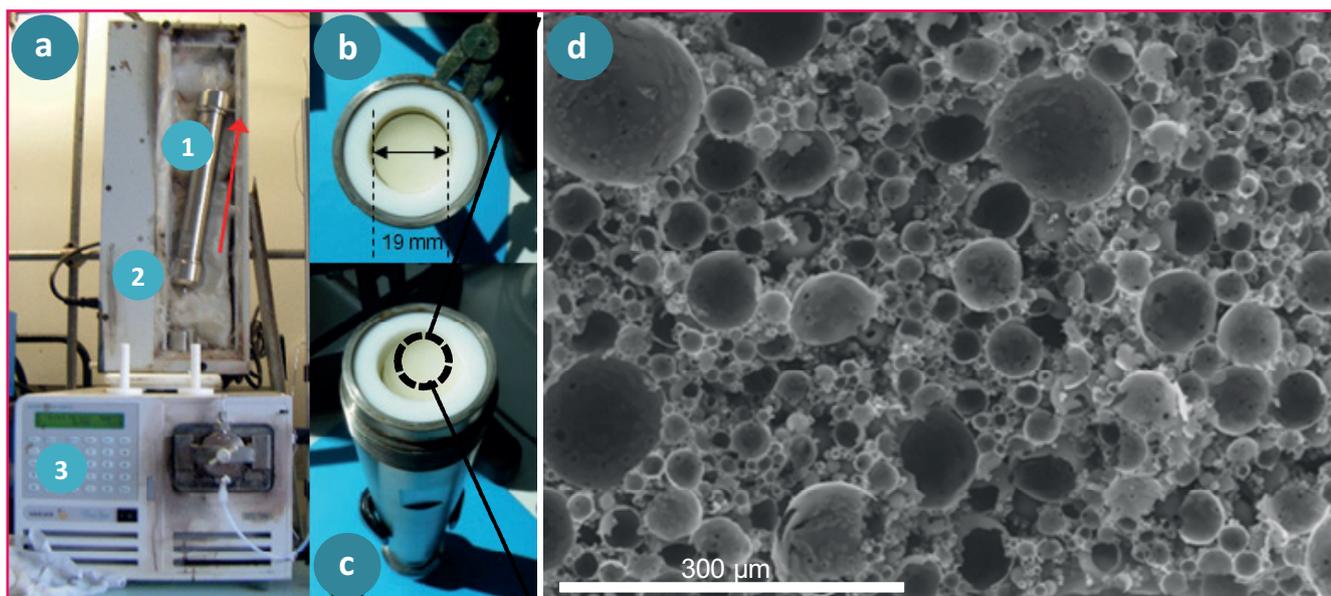


Figure 3 - (a) Photographies du montage expérimental – (1) colonne, (2) enceinte du four, (3) pompe – et (b-c) du matériau macrocellulaire biohybride à base de silice, confiné au sein d'un tube en téflon d'une colonne de chromatographie en acier inoxydable. La flèche rouge représente le sens de l'écoulement au sein de la colonne siliceuse. (d) Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de l'échantillon après lyophilisation, Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) [14].

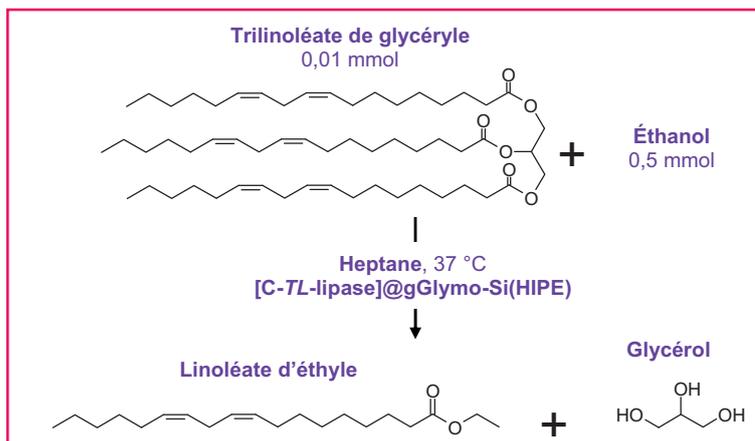


Figure 4 - Réaction de transestérification d'un triglycéride, le trilinoléate de glycérile, par l'éthanol à 37 °C dans l'heptane en présence d'un matériau macrocellulaire [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE).

Les produits intermédiaires (i.e. mono- et diglycérides d'acide linoléique) ne sont pas représentés [14]. © RSC.

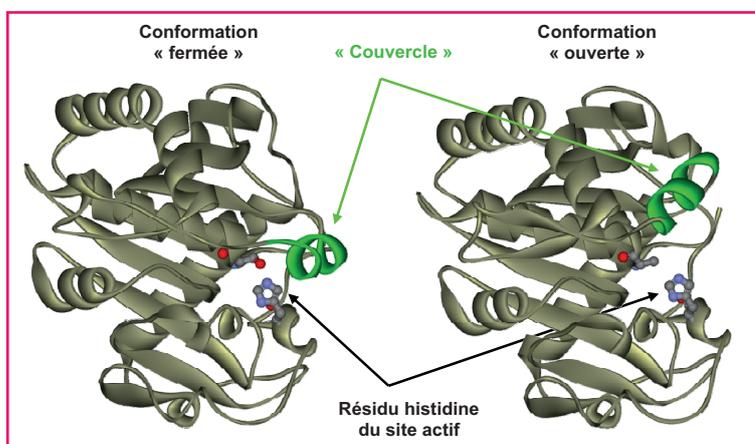


Figure 5 - Représentations de la structure de la lipase extraite de *Thermomyces lanuginosus* (TL) en conformation « fermée » (pdb-1dt3) et « ouverte » (pdb-1gt6). Le « couvercle » est une hélice α mobile, indiquée en vert sur le schéma. La conformation fermée est inactive.

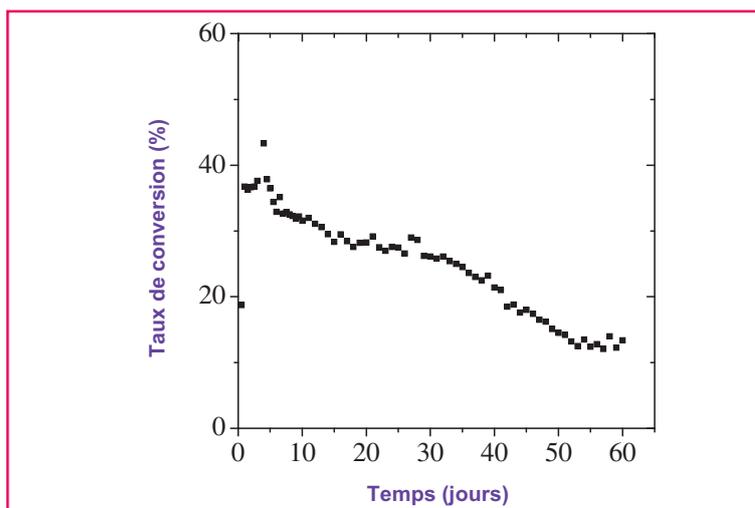


Figure 6 - Propriétés catalytiques en flux continu de la colonne Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), relevées pour la réaction de transestérification du trilinoléate de glycérile par l'éthanol, à 40 °C dans de l'heptane.

La courbe représente l'évolution du taux de conversion du trilinoléate d'éthyle en fonction du temps, à un débit de 0,1 mL.min⁻¹ [14].

enzymatique. Néanmoins, la dénaturation des biocatalyseurs, induite notamment par la présence d'éthanol en excès, semble toujours être effective. L'hypothèse d'un lessivage des enzymes peut également être envisagée. De plus, à partir du trentième jour, l'activité enzymatique décroît plus rapidement. Ainsi, une baisse de 50 % est enregistrée entre le trentième et le soixantième jour de catalyse en flux continu.

Dans ces systèmes biocatalytiques, les enzymes se déploient seulement en surface des macropores (4 à 100 μ m). Ceci offre un quadruple avantage :

- toutes les enzymes en surface des macropores sont facilement accessibles sans effet bouchon, tout en étant stabilisées ;
- leur greffage assure une conformation active des enzymes – nous avons montré que l'activité enzymatique était vingt fois supérieure à celle d'enzymes non confinées ;
- l'hydrodynamique des fluides au sein des macropores est basée sur de la convection (écoulement de Poiseuille pour des fluides newtonien), la diffusion et les faibles cinétiques de migration associées devenant négligeables ;
- à l'interface solvant/macropores, la réactivité moléculaire est assurée par un transport de masse dispersif (convection lente associée à de la diffusion) de type Taylor-Aris.

À ces avantages se rajoutent en outre les caractéristiques inhérentes au réseau hôte siliceux et aux enzymes. En effet, la silice possède une hydratation naturelle qui joue un rôle lubrifiant envers l'enzyme, ce qui aide au maintien de son activité. De plus, les enzymes utilisées ici ne sont pas purifiées, ce qui offre le double avantage de minimiser le coût tout en optimisant leur stabilité.

Néanmoins, de nombreuses optimisations de ces systèmes biocatalytiques restent à atteindre, en dépit de propriétés catalytiques séduisantes. Sur un plan technique, une optimisation des conditions expérimentales, en particulier pour les systèmes en flux continu, sont nécessaires. L'utilisation d'un solvant plus judicieux, notamment pour la réaction de transestérification, pourrait garantir une élimination aisée des sous-produits (le glycérol), tout en assurant la solubilisation des réactifs et du produit désiré. Sur un plan sociétal, il serait intéressant de transférer les réactions de transestérification vers des huiles usagées (huiles de fritures ou graisses animales d'équarrissage par exemple), tout en limitant tant que faire se peut l'utilisation de solvant.

Deuxième application : des monolithes macrocellulaires siliceux aux architectures carbonées et bioélectrodes

Précédemment, nous avons souligné le rôle important des macropores pour la catalyse hétérogène, en soi une petite révolution, car nous n'avons pas affaire ici aux classiques supports mésoporeux. Le rôle de la convection au sein des macropores nous semble important, sans négliger le comportement du fluide qui, en surface des macropores, est associé à de la dispersion, configuration propre aux mésopores. Si ceci est vrai pour des architectures macroporeuses siliceuses, ce comportement doit être vrai pour d'autres natures de matrices d'accueil. C'est ce que nous allons voir ici avec la morphosynthèse de biopiles carbonées.

Comme signifié en introduction, le tarissement des énergies fossiles nous oblige à concevoir des systèmes innovants dédiés à la conversion de l'énergie. Une alternative, parmi d'autres, est proposée par les biopiles microbiennes

ou enzymatiques qui présentent les avantages d'une utilisation de substrats d'origine biologique dans des conditions « douces » (20-40 °C et pH neutre) [16] et d'une spécificité réactionnelle indéniable. Ces biopiles offrent ainsi la possibilité d'une ingénierie et d'une miniaturisation simple et peu coûteuse, laissant entrevoir des applications *in vivo* prometteuses, comme stimulateurs cardiaques ou capteurs de glucose pour diabétiques. Néanmoins, les biopiles souffrent d'une densité de courant – et donc d'une densité de puissance – faible [17]. Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes poreuses tridimensionnelles, combinant une surface réactive développée et un transport de masse optimisé, se présente comme une solution attractive.

Tout d'abord s'agissant d'électrodes, il faut que la matrice poreuse soit conductrice. La silice étant un isolant, nous avons développé des modes de synthèse de matrices carbonées alvéolaires en utilisant les matrices siliceuses comme empreintes dures. La méthodologie globale est décrite à la figure 7.

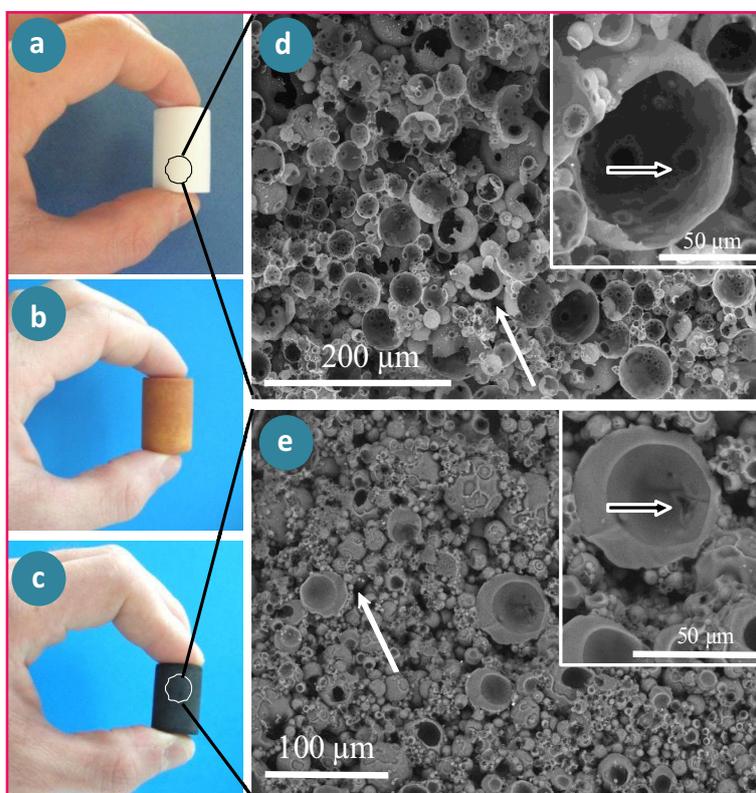


Figure 7 - Morphosynthèse globale décrivant la synthèse de mousses de carbone partiellement graphitées présentant des conductivités de l'ordre de 2 S.cm^{-1} . a) Mousse siliceuse servant d'empreinte dure ; b) mousse siliceuse imprégnée de résine phénolique pré-polymérisée ; c) mousse de carbone obtenue *in fine* après pyrolyse et lavage à l'acide fluorhydrique ; d) macropores de la mousse siliceuse de départ ; e) macropores de la mousse de carbone obtenue en fin de synthèse [18a]. © Wiley-VCH.

Ces systèmes alvéolaires monolithiques carbonés ont été utilisés comme matériaux d'électrodes pour les batteries Li-ion et comme capacitance électrochimiques [18]. En outre, par modification chimique (nucléation hétérogène de $\text{Li}(\text{BH}_4)$), nous nous sommes servis de ces matériaux pour le stockage de l'hydrogène où les températures de déshydrogénation dépendent de la balance nucléation/croissance du $\text{Li}(\text{BH}_4)$, elle-même contrôlée par le taux de micropores présents au sein des murs de carbone [19]. Nous ne nous étendrons pas sur ces travaux dans cet article. En revenant

aux enzymes, il est possible de les confiner au sein de ces architectures macrocellulaires carbonées. Les enzymes de tailles colloïdales (quelques nanomètres) seront présentes exclusivement en surface des macropores. Par exemple pour la formation d'une bioanode, nous avons utilisé la glucose oxydase (GOx) extraite d'*Aspergillus niger*, qui est une glycoprotéine fongique contenant un centre redox d'oxydo-réduction, la flavine adénine dinucléotide (FAD) [20]. La GOx catalyse donc spécifiquement l'oxydation du β -D-glucose en glucono- δ -lactone. Les transferts électroniques entre l'enzyme et l'électrode sont encore mal compris et sont exaltés par l'utilisation d'un médiateur, en général un hydrogel polyélectrolyte d'osmium ($\text{Os}^{2+/3+}$).

Les tests d'efficacité électrochimique ont été effectués parallèlement sur des électrodes de carbone commerciales non poreuses (carbone vitreux, Pine Instruments, E.-U.) et sur des monolithes de carbone macroporeux. Les électrodes non poreuses, de 5 mm de diamètre, ont été utilisées à la fois comme électrodes de contrôle et comme supports pour les carbones macroporeux. Typiquement, un disque de monolithe de carbone poreux de 1 mm d'épaisseur et de 5 mm de diamètre est collé à une électrode commerciale, le tout séché à l'air pendant deux semaines. Les électrodes poreuses ont alors été rendues superficiellement hydrophiles par un traitement plasma oxygène (1 torr, 15 min) avant fonctionnalisation enzymatique. Le comportement électrocatalytique de la GOx au sein de ces systèmes bioanodiques a ainsi été évalué par voltampérométrie cyclique en présence de β -D-glucose, à différentes vitesses de rotation (figure 8).

La première observation concerne la sensible augmentation du courant catalytique pour l'électrode macrocellulaire par rapport à son analogue non poreuse. Au-delà des améliorations d'accessibilité et de connectivité des enzymes redox, liées à une couche d'hydrogel plus mince, il semblerait que la structure poreuse des carbones macrocellulaires induise une conformation enzymatique et polymère plus favorable et plus flexible. En effet, à vitesse de balayage similaire (5 mV.s^{-1}), l'électrode poreuse dévoile près de sept fois plus de centres redox actifs que son analogue non poreuse, tandis que le courant catalytique enregistré en présence de glucose peut être jusqu'à treize fois supérieur (figure 8). Une optimisation de la connexion électronique semble être obtenue à tous les niveaux de la couche mince d'hydrogel adsorbée, à savoir entre l'enzyme et les sites Os, entre les sites Os adjacents, et entre les sites Os et

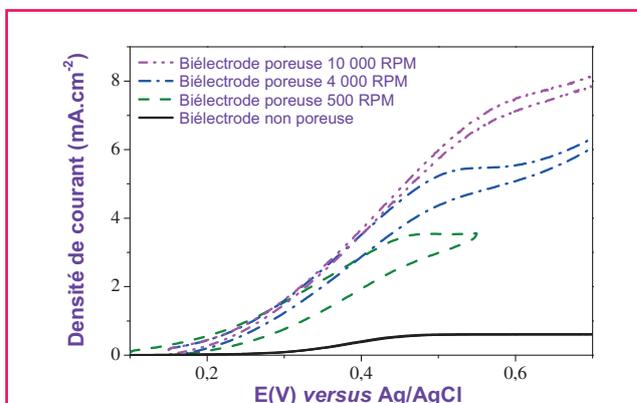


Figure 8 - Electro-oxydation du glucose (100 mM) pour une charge en mélange catalytique de $2\,190 \mu\text{g.cm}^{-2}$ et à une vitesse de balayage en potentiel de 5 mV.s^{-1} [20]. RPM : rotations par minute. © RSC.

l'électrode. Par ailleurs, le courant catalytique relevé pour la bioanode poreuse augmente progressivement avec la vitesse de rotation de l'électrode. Ainsi, alors qu'il est environ six fois plus important que l'électrode non poreuse à 500 RPM (rotations par minute), il devient près de treize fois plus intense à 10 000 RPM [20]. Ce comportement est intrinsèquement lié au transport de masse (convection) ayant lieu au sein de systèmes macroporeux.

Au-delà de cette étude, nous avons également constitué une biocathode mettant en jeu une autre enzyme, la bilirubine oxydase (BOD), cette fois sans médiateur et avec succès [21]. La biopile est en cours de confection. Nous retrouvons ici le rôle de la convection où le courant électrocatalytique augmente avec le nombre de rotations par minute de l'électrode tournante utilisée. Des améliorations sont en cours, car il faudrait en fait obtenir les mêmes fortes densités de courant à faibles RPM que celles obtenues à hautes RPM. Dans cette optique, la première idée est d'augmenter la taille des macropores pour exalter la convection à faibles RPM, avec la problématique émergente de la tenue mécanique d'un tel monolithe.

Troisième application : objets discrets et capsules cœur-écorce à délivrance thermostimulée

Avec ce troisième cas, nous passons des émulsions concentrées aux émulsions diluées comme systèmes de mise en forme aux grandes échelles, et donc nous traitons de la morphosynthèse d'objets discrets, de capsules cœur-écorce, capables en l'occurrence de réagir à une élévation de température.

Nos premières études sur ce sujet mettaient en jeu des émulsions inverses diluées où nous formions des coques de

silice à parois mésoporeuses et au cœur aqueux [22]. Nous avons montré une relation linéaire entre le diamètre des coques obtenus et l'épaisseur de leur paroi. Nous pensions contrôler ainsi la diffusion de substances actives mais, même avec les parois les plus fines, le relargage, contrôlé par la diffusion au sein des mésopores, restait long et mal régulé. Nous avons donc changé notre stratégie de morphosynthèse en réalisant des objets cœur(cire)-écorces(silice) (cire@SiO₂) [23]. L'idée était simple : en augmentant la température au-dessus du point de fusion du cœur de cire, l'expansion de volume associée à la fusion allait mécaniquement rompre l'enveloppe en silice, traduisant ainsi un relargage thermostimulé de la cire fondue et de l'éventuel principe actif préalablement adjoind. La première étape était d'émulsionner à chaud la cire fondue. Pour stabiliser l'interface cire fondue/eau de cette émulsion directe, nous avons utilisé des colloïdes tensioactifs, typiquement des nanoparticules de silice modifiées. Ce type d'émulsion est connu sous le nom d'émulsion « de Pickering » [24]. Pour ces émulsions, l'ancrage des nanoparticules à l'interface huile/eau est irréversible ; de ce fait, la coalescence se poursuit jusqu'au recouvrement optimal des interfaces huile/eau par les nanoparticules tensioactives. À ce stade, la coalescence est stoppée ; on parle alors de coalescence limitée [25]. L'avantage est double : premièrement la coalescence limitée induit un caractère très monodisperse du diamètre des gouttes d'huile de l'émulsion qui est conservé lorsque la cire est cristallisée et les capsules cœur-écorce minéralisées par chimie sol-gel (figure 9). Deuxièmement, la quantité de nanoparticules utilisée contrôle le diamètre final des gouttes (figure 9a-b). Typiquement, plus la quantité de nanoparticules utilisées sera grande, plus nous pourrons recouvrir d'interface, et donc plus le diamètre des objets obtenus sera petit.

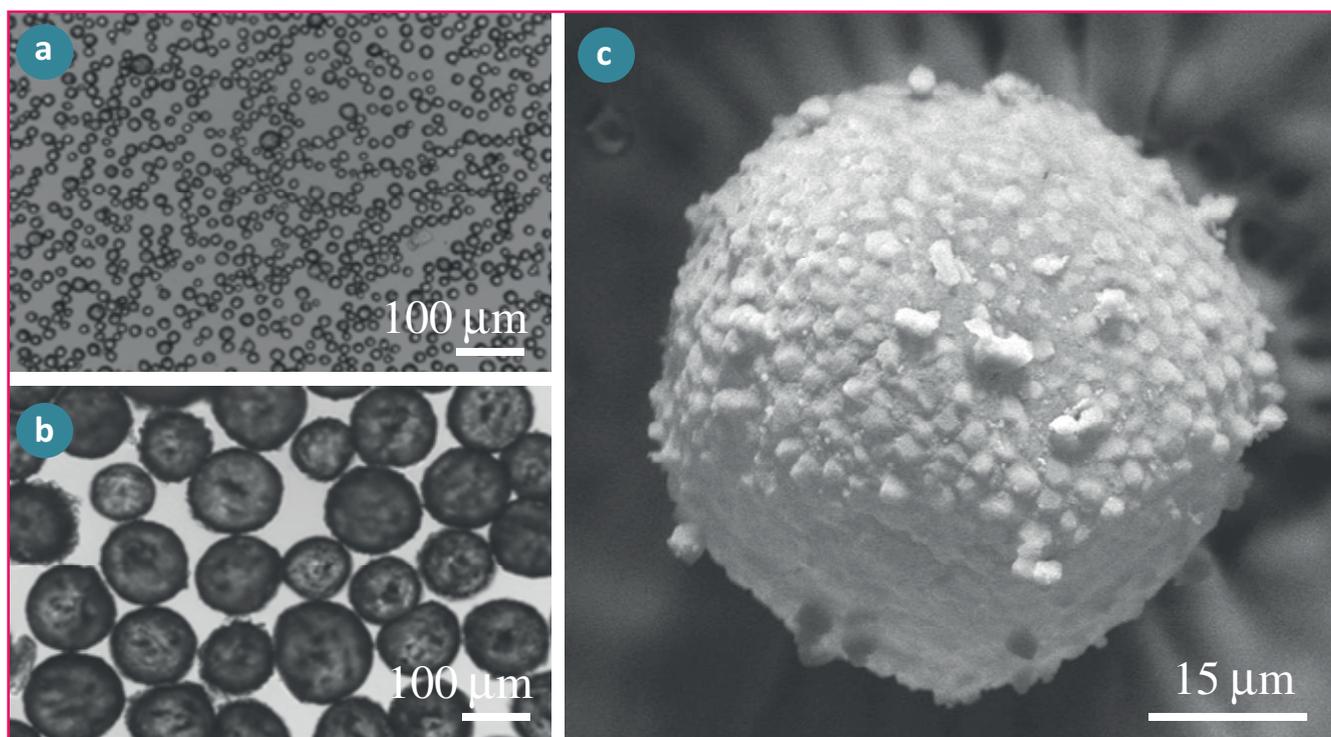


Figure 9 - Images en microscopie optique de capsules cœur-écorces éicosane@SiO₂ obtenues par émulsification de la cire fondue avec un pourcentage massique en nanoparticules (par rapport à la cire fondue) de SiO₂ de 0,14 % (a) et 1,17 % (b). Image en microscopie électronique à balayage montrant la texture externe d'une capsule après séchage (c).

Le relargage thermostimulé du cœur est proposé à la figure 10a, la température de relargage dépendant du type de cire utilisé par sa température de fusion. La figure 10b met en évidence des gouttes d'huile post-fusion ayant démoillié à l'extérieur des coques siliceuses. Nous avons également incorporé des adjuvants au sein de la cire, comme de la rhodamine, pour appréhender le relargage par imagerie en microscopie confocale. Le cœur solide en cire permet *a priori* d'atteindre des concentrations en adjuvant élevées (sans que celui-ci ne cristallise dans le cas de protéines), ce que ne pourraient supporter des vésicules lipidiques soumises à une trop forte pression osmotique. En outre, le démoillage de la cire fondue en dehors de la coque siliceuse peut être contrôlé. La figure 10 décrit des relargages en une seule étape ; une goutte unique est expulsée de la capsule. En modifiant la composition du milieu continu, nous pouvons obtenir un démoillage séquentiel en train de goutte [23].

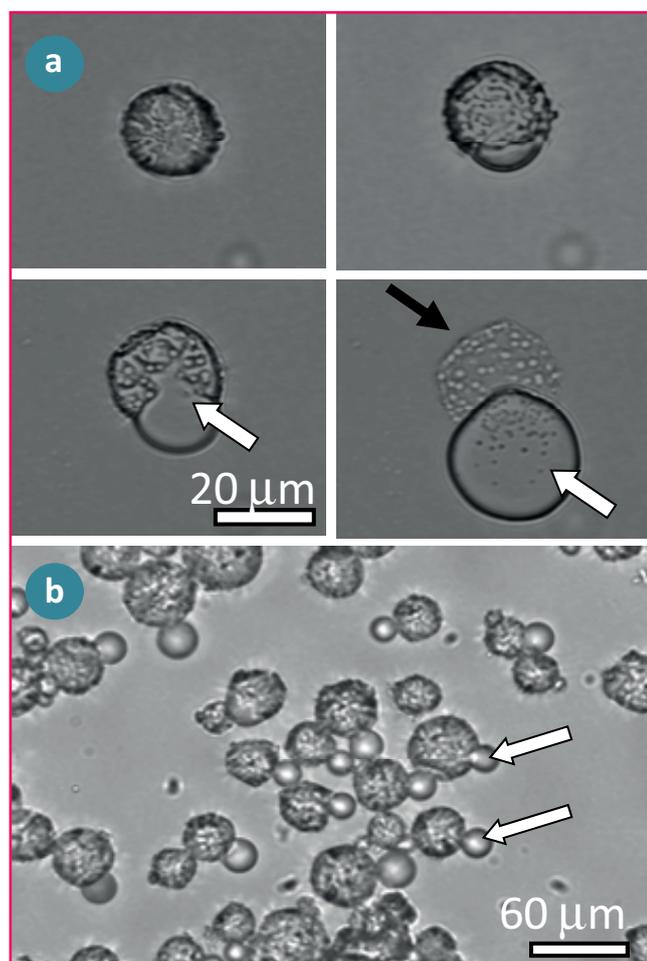


Figure 10 - a) Images séquences par microscopie optique d'une capsule relargant sa cire fondue ($T_{\text{fusion}} = 42-44\text{ }^{\circ}\text{C}$). En haut à gauche : capsule à une température au-dessous du point de fusion de la cire. En haut à droite, la température est maintenant supérieure à celle de la fusion de la cire ; la coque siliceuse externe se casse. En bas à gauche, nous observons une propagation de la fissure de la coque siliceuse corrélée à l'expansion de la cire en fusion. En bas à droite : une capsule vide ; la goutte de cire fondue démoille la coque siliceuse complètement. Les flèches blanches indiquent la cire fondue relarguée des capsules ; la flèche noire indique une capsule de silice vide. b) Effet de relargage global à $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des objets cœur-écorces de type éicosane@SiO₂ ($T_{\text{fusion}} = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$) [23]. © ACS.

Quatrième application : objets discrets et capsules cœur-écorces multi-cargos à délivrance thermostimulée

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la possibilité d'induire un relargage thermostimulé avec des capsules simples de type cœur-écorces cire@SiO₂. Dans le but d'encapsuler et de relarguer à la fois une phase hydrophobe (cire fondue) et hydrophile (phase aqueuse), nous avons utilisé une méthode de synthèse un peu plus complexe avec des émulsions doubles eau/cire/eau et cire/eau/huile. La minéralisation de la surface externe par chimie sol-gel donne naissance à des cargos multi-compartimentés de types eau@cire@SiO₂ [26] ou cire@eau@SiO₂ [27]. Par exemple, dans le cas des capsules multicœurs cire@eau@SiO₂, il fallait bien déterminer la position de la phase aqueuse entre la cire de cœur et la paroi siliceuse externe. Pour ceci, nous avons utilisé l'imagerie confocale à fluorescence (figure 11) avec comme chromophore fluorescent la rhodamine-6G solubilisée en phase aqueuse à 0,02 % massique. La figure 11a montre une vue large de l'échantillonnage, qui ne peut être de géométrie confocale (la

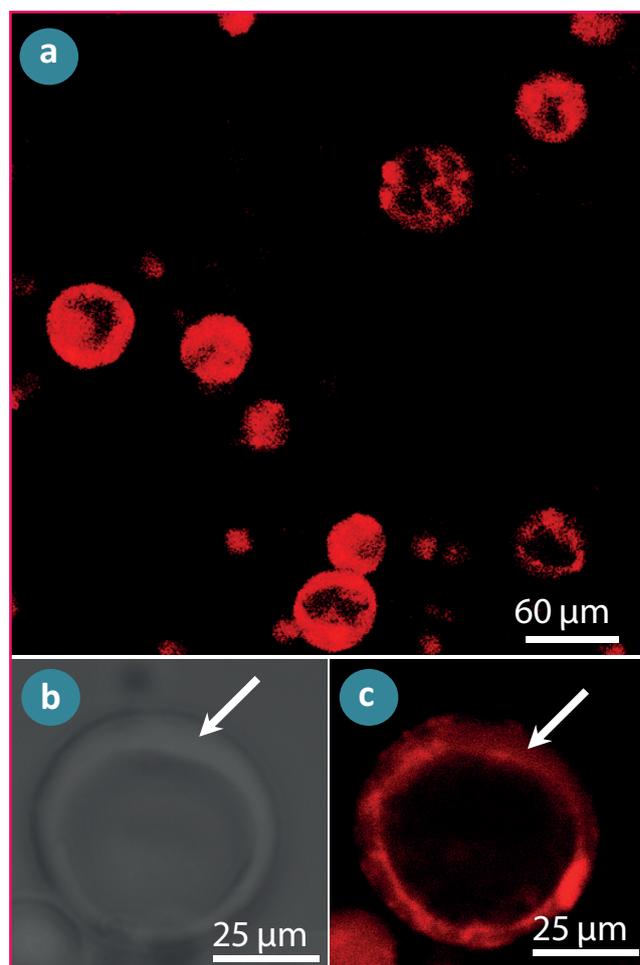


Figure 11 - a) Microscopie confocale à fluorescence. La fluorescence est observée à 610 nm, pour une excitation à 543 nm. Les flèches blanches signalent la présence de matière à indice de réfractivité plus faible que la silice externe et plus faible que la cire de cœur. Image confocale sans (b) et avec (c) expression de la fluorescence, (rhodamine-6G présente en phase aqueuse des capsules cire@eau@SiO₂) [27]. © Wiley-VCH.

plupart des objets sont hors plans confocaux), et met en avant l'homogénéité de la dispersion en adjuvant (la rhodamine-6G ici) d'une capsule à l'autre. Les figures 11b et 11c sont prises en géométrie confocale, sans et avec détection de la fluorescence.

Il est important de noter que le cœur cire (environ 50 μm de diamètre) est en un seul bloc, alors que l'émulsion directe de départ était constituée de particules monodisperses de cire d'un diamètre moyen d'une vingtaine de 20 μm . Lors de la seconde émulsification, il y a donc coalescence interne à froid des petites particules de cire. Sur la figure 11b en plan confocal sans détecteur de fluorescence, on remarque bien une différence de réfractivité entre le bord en silice, le cœur en cire et une zone mitoyenne correspondant *a priori* à la phase aqueuse. La présence de fluorescence, exclusivement dans cette zone (figure 11c), démontre qu'elle correspond à la phase aqueuse où avait été dissoute préalablement la rhodamine-6G. Globalement, nous avons bien une architecture hiérarchisée où un cœur de cire est englobé dans une phase aqueuse, le tout encapsulé dans une coque siliceuse, ce qui justifie la nomenclature proposée cire@eau@SiO_2 (figure 12). Dans cette étude, nous avons modulé les épaisseurs des coques siliceuses en jouant sur le pourcentage massique de TEOS (tétraéthoxyorthosilane)

introduit lors de la minéralisation. Pour certaines concentrations massiques en TEOS par rapport à la phase huileuse, le relargage de la cire fondue est séquentiel, ceci sans ajout de tensioactif dans la phase huileuse externe. Nous avons remarqué que lorsque la coque de silice est assez épaisse, l'éjection d'une première goutte de cire fondue (figure 12c) ne suffit pas à rompre la coque de silice. À ce stade, la pression de Laplace diminue et la coque de silice s'autorépare (figure 12d), et ainsi de suite jusqu'à ce que la fissure de la coque se propage de manière irréversible, provoquant alors la rupture définitive de la coque (figure 12f).

Toutes les capsules mono-compartmentées, cire@SiO_2 , et multi-cargos, eau@cire@SiO_2 ou cire@eau@SiO_2 , sont stables plusieurs mois à température ambiante et au-delà si elles sont conservées à une température de 4 °C. Elles peuvent être extraites de leur phase externe (huileuse ou aqueuse) et redispersées à souhait. En particulier, une étude par spectroscopie infrarouge réalisée sur des coques multi-cargos cire@eau@SiO_2 montre que, filtrées sur Büchner et lavées avec de l'éthanol, elles peuvent être redispersées dans de l'eau à pH 7 et même dans de l'éthanol absolu pendant une semaine sans perdre leurs propriétés physico-chimiques. Cette étude met en avant l'imperméabilité de la coque siliceuse à certains solvants comme l'eau ou l'éthanol absolu. Par contre, une dispersion dans le tétrahydrofurane (THF) altère leur contenu ; le THF diffuse à travers la coque siliceuse et dissout complètement la cire confinée. Ceci est en fait attendu car le THF est le solvant de choix que l'on emploie pour laver les monolithes macrocellulaires utilisant comme macro-empreintes des émulsions directes concentrées huile dans eau (dodécane ou PDMS).

En outre, et en utilisant des émulsions concentrées de Pickering directes (huile dans eau), le postulat d'un positionnement spatial des réacteurs chimiques reste vrai et révèle ainsi sa réciprocity. C'est-à-dire que les réacteurs chimiques redeviennent mitoyens dans l'espace géométrique et percolent. Nous obtenons alors des monolithes siliceux inorganiques macrocellulaires Si-PHIPE (« Pickering-based high internal phase emulsion »), avec l'avantage de la coalescence limitée qui confère à ces matériaux des diamètres de cellules extrêmement monodisperses où les diamètres des jonctions inter-cellules peuvent être également contrôlés à façon, et ceci indépendamment des dimensions des cellules elles-mêmes [28].

Conclusion et perspectives

Nous avons explicité, à travers quelques exemples, comment la chimie intégrative parvient à positionner les réacteurs chimiques au sein de l'espace géométrique, comme extension des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, et, au-delà, à instaurer un design rationnel de matériaux fonctionnels avancés. Nous avons focalisé le propos sur les émulsions comme système de mise en forme aux grandes échelles, mais d'autres outils sont disponibles comme les extrusions en fluides coaxiaux, l'extrusion sous champ électrique, le dip coating, le spin coating, les décompositions spinodales, les inversions de phases, etc. S'agissant des objets cœur-écorce décrits ici, qui répondent à une élévation de température, nous y voyons une manifestation de dynamique colloïdale induite par un champ externe. Nous allons chercher à minimiser leur taille tout en augmentant leur complexité avec les outils milli- et microfluidiques. Par ailleurs, nous cherchons à localiser la chauffe sur les capsules elles-mêmes et non plus sur tout le

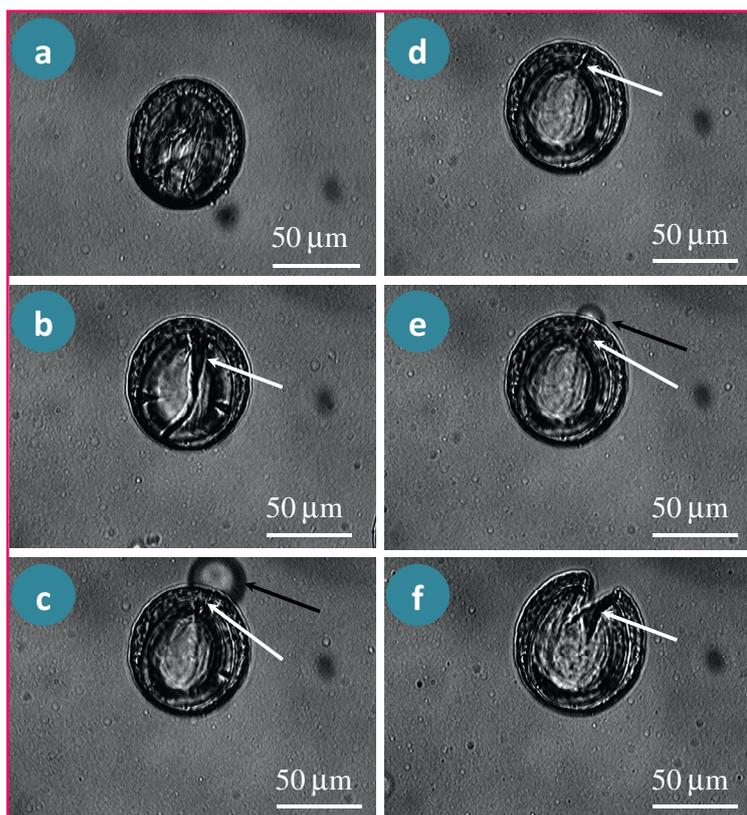


Figure 12 - Image en microscopie optique du système $\text{cire@eau@huile@SiO}_2$. Capsules obtenues pour une concentration massique en TEOS de 5 % par rapport à la phase continue huileuse (polydiméthylsiloxane : PDMS) de l'émulsion double cire/eau/huile (PDMS). a-f) Images séquencées en chauffe jusqu'à une température de 44 °C (température de fusion de la cire utilisée ici). La cire fondue éjectée se dissout au fur et à mesure dans la phase externe de PDMS. Les flèches noires indiquent la cire fondue qui démouille la coque siliceuse, les flèches blanches indiquent la cassure de la coque siliceuse provoquée par une première expansion de volume de la cire fondue (b, c), qui se répare (d) et à partir de laquelle une seconde goutte de cire fondue est expulsée (e), ainsi de suite jusqu'à rupture définitive de la coque inorganique (f) [27]. © Wiley-VCH.

milieu environnant en incluant des nanoparticules d'oxyde de fer, espérant dès lors un relargage magnéto-thermostimulé (hyperthermie). En ce qui concerne les matériaux monolithiques, nous commençons à tirer profit du confinement et de l'activité de systèmes protéiniques spécifiques, les enzymes, avec leur extension vers des réactions poly-enzymatiques (en cascade). En outre, nous travaillons actuellement sur l'intégration d'entités biologiques plus complexes, comme des procaryotes (bactéries) et autres eucaryotes (ostéoblastes) au sein d'édifices à porosités hiérarchisées. Mais d'autres applications liées à la photonique sont en cours comme la synthèse à façon de lasers aléatoires, de cellules photovoltaïques hybrides ou bien encore de réacteurs photocatalytiques.

Comme à notre habitude, nous abordons ces recherches avec une certaine naïveté (tout au moins au départ) et surtout avec la plus grande curiosité, en partant du principe que nous ne savons pas grand-chose et que, par conséquent, nous avons tout à apprendre. Ceci est sans doute la source d'une certaine innovation avec une dizaine de brevets déposés lors des quatre dernières années sur les quelques applications décrites dans cet article [12-14, 19-20, 23, 26-28]. En revenant sur la chimie intégrative, elle est associée à la notion forte de « design rationnel », mais nous aimerions souligner qu'elle n'exclut pas pour autant l'étonnement et le plaisir du résultat inattendu. Globalement, nous ressentons à travers ce document l'interdisciplinarité qu'elle implique et dont elle se nourrit au quotidien. Elle propose de nouvelles pratiques de synthèse orientées vers la confection de matériaux fonctionnels avancés, ceci avec une efficacité de mieux en mieux maîtrisée. Cette chimie intégrative a donc, *a priori*, le mérite d'exister en s'affirmant jour après jour au sein de notre communauté des sciences chimiques [29], tout en créant des ponts avec des disciplines mitoyennes comme la physique et la biologie.

Remerciements

Les travaux décrits ici sont réalisés au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) tout en bénéficiant de collaborations extérieures. Au sein du CRPP, Nicolas Mano (chargé de recherche CNRS-CRPP) et Véronique Schmitt (directrice de recherche CNRS-CRPP) ont contribué à ce travail. Nos collaborations extérieures se font essentiellement avec Hervé Deleuze (maître de conférences, ISM Université de Bordeaux), Clément Sanchez (professeur, Collège de France, LCMC UPMC). En outre, au cours de nos études sur les matériaux dédiés aux électrodes Li-ions et au stockage de l'hydrogène, nous bénéficions de collaborations avec Mathieu Morcrette (ingénieur de recherche CNRS, LRCS Université d'Amiens) et de Raphaël Janot (chargé de recherche CNRS, LRCS Université d'Amiens) avec l'avantage de la plateforme de prototypage du LRCS mise à la disposition des laboratoires du CNRS. Je remercie également Gilles Sigaud (professeur, CRPP-Université de Bordeaux) qui par sa relecture attentive a certainement amélioré la qualité didactique de cet article.

Références

- Quiret M., La révolution permanente de la chimie, *Les Échos*, 30 novembre 2007.
- a) Backov R., Combining soft matter and soft chemistry: "Integrative Chemistry" toward designing novel and complex architectures, *Soft Matter*, 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.
- Backov R., La chimie intégrative : une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire, *L'Act. Chim.*, 2009, 329, p. III.
- a) Livage J., *Chimie douce*: from shake-and-bake processing to wet chemistry, *New J. Chem.*, 2001, 25, p. 1 ; 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., Tournoux M., *Chimie douce* with solid precursors, past and present, *Solid State Ionics*, 1996, 84, p. 141.
- 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.
- a) Leal-Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science. Basic Principles*, 2nd ed., Springer, 2007 ; b) *Modern Aspects of Emulsion Science*, B.P. Binks (ed.), RSC, 1998.
- Kleitiz F., Ordered mesoporous materials, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., G. Ertl, H. Knözinger, F. Schülth, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, 2008, 1, p. 168.
- Griffin W.J., Classification of surface active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1949, 1, p. 311.
- Bancroft W.D., Theory of emulsification, *J. Phys. Chem.*, 1913, 17, p. 501.
- Livage J., Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole, *Le Monde*, 26 oct. 1977.
- Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- a) Cameron N.R., Sherrington D.C., High internal phase emulsions (HIPEs)-structure, properties and use in polymer preparation, *Adv. Polym. Sci.*, 1996, 126, p. 163 ; b) Barby D., Haq Z., Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation, *Eur. Patent Appl.* 60138, 1982 ; c) Cam 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 ; d) Procédé de préparation de monolithes silico-aluminiques macroporeux, monolithes silico-aluminiques macroporeux obtenus selon ce procédé, et leur utilisation à titre de catalyseur acide, C. Boissière, D. Debecker, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR12-57233, 2012 ; e) Monolithes macrocellulaires de dioxyde de titane, procédé de préparation, utilisation à titre de photocatalyseur et procédé de décontamination, S. Lacombe, R. Mouawiyah, T. Pigot, R. Backov, Brevet français FR11-54375, 2011.
- a) Brun N., Babeau-Garcia A., Deleuze H., Duran F., Sanchez C., Ostreicher V., Backov R., Enzyme-based hybrid macroporous foams as highly efficient biocatalysts obtained through integrative chemistry, *Chem. Mater.*, 2010, 22, p. 4555 ; b) Catalyseurs supportés enzymatiques hybrides macrocellulaires et applications, N. Brun, A. Babeau-Garcia, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR09-54634, 2009, Extension internationale PCT/FR10/051413, 2010.
- a) Brun N., Babeau-Garcia A., Achard M.-F., Sanchez C., Durand F., Guillaume L., Birot M., Deleuze H., Backov R., Enzyme-based biohybrid foams designed for continuous flow heterogeneous catalysis and biodiesel production, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, p. 2840 ; b) Catalyseur enzymatique hétérogène, procédé de préparation et utilisation pour la catalyse enzymatique en flux continu, N. Brun, H. Deleuze, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR10-56099, 2010, Extension internationale PCT/FR11/051785, 2011.
- Shah S., Sharma S., Gupta M.N., Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil, *Energy & Fuels*, 2004, 18, p. 154.
- Mano N., Mao F., Heller A., Characteristics of a miniature compartmentless glucose-O₂ biofuel cell and its operation in a living plant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 6588.
- Cooney M.J., Lau C., Windmeisser M., Liaw B.Y., Klotzbach T., Shelley D., Design of chitosan gel pore structure: towards enzyme catalyzed flow-through electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, p. 667.
- a) Brun N., Prabahan S.R.S., Birot M., Sanchez C., Morcrette M., Pécastaing G., Soum A., Deleuze H., Backov R., Hard silica macrocellular foams "Si(HIPE)" templating micro-macroporous carbonaceous monoliths: Applications as lithium-ion battery negative electrodes and electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(3), p. 136 ; b) Brun N., Prabahan S.R.S., Sanchez C., Morcrette M., Deleuze H., Birot M., Babet O., Achard M.-F., Surcin C., Backov R., Design of hierarchically porous carbonaceous foams from a dual template approach and their use as electrochemical capacitor and Li-ion battery negative electrodes, *J. Chem. Phys. C*, 2012, 116, p. 1408.
- a) Brun N., Janot R., Gervais C., Morcrette M., Deleuze H., Sanchez C., Backov R., Generation of LiBH₄@Carbon-HIPE micro-macrocellular foams: Tuning hydrogen release through varying microporosity, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, p. 824 ; b) Procédé de stockage de l'hydrogène dans un matériau monolithique poreux, matériau composite obtenu et applications, N. Brun, R. Janot, C. Sanchez, R. Backov, Brevet français FR09-55224, 2009, Extension internationale PCT/FR09/052084, 2009.
- a) Flexer V., Brun N., Backov R., Mano N., Designing enzyme-based carbonaceous foam electrodes for unprecedented glucose electrooxidation, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, p. 1302 ; b) Modifications enzymatiques d'un carbone monolithique alvéolaire et applications, N. Mano, V. Flexer, N. Brun, R. Backov, Brevet français FR10-50361, 2010, Extension internationale PCT/FR11/050093, 2011.
- Flexer V., Brun N., Courgean O., Backov R., Mano N., Porous mediator-free enzyme carbonaceous electrodes obtained through integrative chemistry for biofuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, p. 2097.
- Fornasieri G., Badaire S., Backov R., Mondain-Monval O., Zakri C., Poulin P., Mesoporous and homotetic capsules in reverse emulsion micro-reactors, *Adv. Mat.*, 2004, 16, p. 1094.

- [23] a) Destribats M., Schmitt V., Backov R., Thermo-stimulable wax@SiO₂ core shell particles, *Langmuir*, **2010**, 26, p. 1734 ; b) Matériau cœur-écorce, son procédé de préparation et utilisation pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, Brevet français FR09-55417, **2009**, Extension internationale PCT/FR10/051604, **2010**.
- [24] a) Pickering S.U., Emulsions, *J. Chem. Soc.*, **1907**, 91, p. 2001 ; b) Binks B.P., Particles as surfactants-similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid; Interface Sci.*, **2002**, 7, p. 21.
- [25] Arditty S., Whitby C., Schmitt V., Binks B.P., Leal-Calderon F., Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions? *Eur. Phys. J. E (Soft Matter)*, **2003**, 11, p. 273.
- [26] a) Benoît M., Depardieu M., Destribats M., Backov R., Schmitt V., Thermo-responsive multi-cargo core shell particles, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2013**, 30, p. 62 ; b) Matériau multicompartimenté pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, procédé de préparation, applications, V. Schmitt, M. Nollet, M. Depardieu, R. Backov, Brevet français FR12-55844, **2012**.
- [27] a) Depardieu M., Nollet M., Destribats M., Schmitt V., Backov R., Multicore capsules : Thermo-stimulable wax@water@SiO₂ multicore-shell capsules, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2013**, 30, p. 185 ; b) Matériau multicompartimenté pour la délivrance thermostimulée de substances d'intérêt, procédé de préparation, applications, V. Schmitt, M. Depardieu, M. Nollet, R. Backov, Brevet français FR12-55846, **2012**.
- [28] a) Destribats M., Faure B., Birot M., Babot O., Schmitt V., Backov R., Rational design of silica macrocellular foams through combining Pickering emulsion and sol-gel chemistry, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, p. 2642 ; b) Procédé de préparation de matériaux monolithiques alvéolaires et utilisations de ces matériaux, V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, Brevet français FR10-58247, **2010**, Extension internationale PCT/FR11/052359, **2011**.
- [29] Stratégies national de recherches et d'innovation, Rapport du groupe de travail Sciences et technologies innovantes autour de la matière et des matériaux (SNRI), Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, **2009**.



Rénal Backov

est professeur des universités à l'Université de Bordeaux*. Il effectue ses recherches au Centre de Recherche Paul Pascal (Unité Propre de Recherche CNRS, UPR-8641) où fluides complexes et chimie sont couplés pour proposer de nouvelles synthèses rationnelles de matériaux fonctionnels avancés. Sur ce principe, il formalisa le concept de « chimie intégrative » en 2006 [2a].

* Université de Bordeaux, CRPP-UPR CNRS 8641, F-33600 Pessac.
Courriel : backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr



L'Actualité Chimique

SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63

redaction@lactualitechimie.org

www.lactualitechimie.org