

## Bourse de thèse CNRS cofinancée par le CEA

Début 1<sup>er</sup> octobre 2009

### « Complexation Electrostatique dans les Mélanges de Polyélectrolytes d'Origine Naturelle : Flexibilité, Associations et Dynamique »

Date limite de candidature : 24 avril 2009

(dossier à télécharger sur le site du CNRS, Offre INC 72 :

<https://www2.cnrs.fr/DRH/doctorants-09/>)

#### Etude par diffusion du rayonnement (neutrons, RX, lumière) de la complexation dans les mélanges de polyélectrolytes macromoléculaires et supramoléculaires : flexibilité, association et dynamique

☞ Dans le vivant il y a très souvent entre les différents types de polyélectrolytes macromoléculaires (ADN, protéines) coexistence d'interactions Hydrogène et électrostatiques. Nous proposons un dosage contrôlé - par association supramoléculaire de différentes briques - qui permettrait d'obtenir une reconnaissance moléculaire choisie et des systèmes « manipulables » imitant la nature.

De nombreuses études montrent que l'on peut utiliser les interactions moléculaires (électrostatiques, liaisons hydrogène etc.) afin d'obtenir des complexes présentant des propriétés spécifiques. Cependant ces systèmes sont souvent mal compris au niveau moléculaire et les effets sont principalement étudiés à des échelles macroscopiques. Les complexations utilisant les chaînes vermiformes sont peu (voir ne sont pas) étudiées. L'originalité du projet résulte dans l'utilisant de systèmes macromoléculaires et supramoléculaires originaux permettant de contrôler l'effet de la rigidité des chaînes vermiformes sur la complexation avec des protéines, par exemple, ou des particules chargées : le but étant d'avoir une reconnaissance moléculaire choisie et contrôlée. De plus nous proposons d'étudier ces phénomènes à des échelles comprises entre 1 nm et 200 nm (**couplage de la diffusion des neutrons et de la lumière**), ce qui constitue une approche unique pour ce type de systèmes. Plusieurs cas d'étude sont envisagés : (i) interaction entre des polyélectrolytes semiflexibles et flexibles de même signe de charge ; de signe de charge opposé (exemple du cas polyélectrolyte flexible-polyélectrolyte globulaire-(protéine), cf. ADN-histones). (ii) Nous étendrons ensuite ce sujet en remplaçant les deux partenaires modèles par des nouveaux objets :

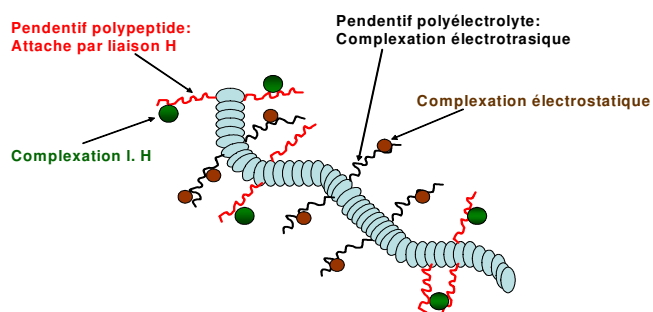
-en collaboration avec N. Giuseppone (Institut Charles Sadron de Strasbourg : <http://www-ics.u-strasbg.fr/spip.php?rubrique49>) les chaînes polyélectrolytes covalentes figées seront remplacées par un autoassemblage supramoléculaire, qui forme un objet en équilibre « dynamique ». De telles chaînes peuvent également présenter des blocs polyélectrolytes, ou polypeptides, et donc interagir avec des particules chargées.

-avec F. Carn, les protéines chargées pourront être remplacées par des nanoparticules d'oxyde modèles.

L'assemblage supramoléculaire que nous proposons est « colonnaire » ; il résulte de l'association en solution aqueuse de plateaux composés de groupements aromatiques. Ces groupements « benzéniques » peuvent être décorés par des pendentifs polyélectrolytes et/ou polypeptides avec un taux de greffage choisi. Le but est d'obtenir suivant la décoration et la fonctionnalisation des nanoparticules une reconnaissance moléculaire :

-par liaison hydrogène (décoration polypeptide)

-ou par complexation électrostatique (décoration polyélectrolyte). **Le dosage contrôlé -liaison hydrogène/complexation électrostatique- de ces systèmes uniques permettront d'obtenir une reconnaissance moléculaire choisie et des systèmes « manipulables » imitant la nature.**



Assemblage supramoléculaire dynamique (plateaux-décorations mobiles)

Les protéines sont capables des deux types d'interaction (Hydrogène et/ou électrostatique); les nanoparticules modèles peuvent également être fonctionnalisées pour obtenir un taux connu d'une ou l'autre des liaisons. L'effet de la longueur de persistance des chaînes supramoléculaires centrales et/ou des pendentifs de complexation ainsi que de la taille des nanoparticules sera étudié. Le signal neutron de l'assemblage supramoléculaire semiflexible central pouvant être isolé (« éteint »).

☞ Les techniques utilisées seront, entre autre, la diffusion des neutrons (notamment par variation de contraste afin d'éteindre le signal d'une population (l'assemblage supramoléculaire ou une chaîne macromoléculaire) et de déterminer la distribution des protéines ou des nanoparticules), les différentes nouvelles méthodes de diffusion de la lumière (élastique, quasiélastique, corrélation croisée, diffusion multiple) permettant d'obtenir des domaines d'échelle d'observation complémentaires et d'extraire les propriétés dynamiques (fonction de corrélation, microrhéologie) des systèmes complexes dilués, concentrés ou après séparation de phase.

☞ Activité du doctorant : Détermination des diagrammes de phases, participation à la synthèse et à la caractérisation des nanoparticules fonctionnalisées ; caractérisation des autoassemblages supramoléculaires et macromoléculaires ; études des propriétés structurales et dynamiques des systèmes mixtes par diffusion du rayonnement (manips, traitement et analyse) : nouvelles méthodes de diffusion de la lumière, neutrons en variation de contraste et RX (Synchrotron).

### **Profil recherché :**

Cette thèse est expérimentale mais de bonnes connaissances générales sont nécessaires notamment pour assimiler les différentes techniques employées (diffusion du rayonnement, grands instruments, synchrotron, corrélation croisée, diffusion multiple).

Profil : Master Physique, physique de la matière condensée, chimie et nanosciences, chimie-physique, polymères, matière molle, fluides complexes, matériaux, physico-chimie ; Grandes Ecoles, ENSI de chimie ou de physique etc...

### **Contacts :**

**Eric Buhler**, Professeur Paris 7-Directeur de thèse :  
Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057  
Université Paris Diderot-Paris 7, Bâtiment Condorcet, 75205 Paris cedex 13  
[eric.buhler@univ-paris-diderot.fr](mailto:eric.buhler@univ-paris-diderot.fr); 0157276297  
[florent.carn@univ-paris-diderot.fr](mailto:florent.carn@univ-paris-diderot.fr); 0157276253

**François Boué**, Directeur de Recherche au CNRS-Co-directeur :  
CEA Saclay, Laboratoire Léon Brillouin  
[francois.boue@cea.fr](mailto:francois.boue@cea.fr); 0169086210

***Les conditions à remplir ainsi que le dossier de candidature sont disponibles sur le site du CNRS. Cependant les candidats sont invités à contacter directement E. Buhler ou F. Boué le plus rapidement possible.***