

## SUJET DE THESE

**Titre de la thèse :** Etude d'assemblages supramoléculaires en phases homogène et hétérogène

Directeur de thèse : C. Bonal et A. Ghoufi

Unité de rattachement : ICCF

Equipe :TIM

Etablissement de rattachement : UCA

Courriel et téléphone : [christine.bonal@uca.fr](mailto:christine.bonal@uca.fr), 04 73 40 71 65

Co-encadrant éventuel : A. Ghoufi

Unité de rattachement : Institut de Physique de Rennes

Etablissement de rattachement : Rennes

### Résumé :

Pour diverses applications et notamment l'élaboration de matériaux « intelligents » et de biosenseurs, des films minces constitués de monocouches organisées sur des surfaces sont élaborés. Des adsorbats se fixent alors sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus qui peuvent mettre en jeu différents types de liaisons (physisorption ou chimisorption).

La formation de complexes d'inclusion sur une surface par chimie supramoléculaire permet alors l'immobilisation de nombreuses molécules sur des surfaces. Les molécules hôtes ou récepteurs les plus utilisés sont des macrocycles modifiés par l'introduction de groupements thiols. Elles peuvent alors s'assembler sur une surface d'or pour former une monocouche. Nous nous sommes récemment intéressés à la thermodynamique de structures supramoléculaires immobilisées sur une surface. En calculant par le biais de techniques de simulations moléculaires avancées, le profil de l'énergie libre le long de la coordonnée de réaction entre le host et le guest durant le processus d'association, il est possible d'obtenir les grandeurs thermodynamiques d'association en phase hétérogène (l'hôte et/ou l'invité sont greffés sur une surface) et les comparer avec celles obtenues en phase homogène (les espèces sont libres en solution). Cette méthodologie de simulation des systèmes hétérogènes a été développée récemment sur des systèmes modèles (les complexes d'inclusion formés entre le 4-aminoazobenzène et les cyclodextrines et calixarènes greffés sur des surfaces d'or) pour lequel nous avons pu expliquer, d'un point de vue microscopique, les différences entre l'association en phase homogène et hétérogène. Cette étude a permis de mieux appréhender le processus d'association dans le cas particulier de la capture du 4-aminoazobenzène.

## Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

Afin de compléter cette étude et de rationaliser ces processus d'auto-associations nous avons pour objectif d'étudier le greffage des cucurbituriles sur différents types de surface, ceci afin de comparer les affinités et les sélectivités des différentes cages hydrophobes en phase hétérogène. En effet, en phase homogène les cucurbituriles s'associent mieux que les cyclodextrines et les calixarènes. Nous étudierons ce comportement en phase hétérogène. L'effet de la nature de la surface sera également examiné. Ainsi les nanotubes de carbone avec leurs propriétés électriques, mécaniques et thermiques exceptionnelles laissent entrevoir de nombreuses applications dans le domaine des biocapteurs. Différents types de fonctionnalisation covalente ou non-covalente basée sur l'adsorption de composés sont envisageables pour permettre l'ancrage de protéines.

Enfin, nous proposons de nous intéresser à ces systèmes en utilisant une approche multi-échelle. En effet, pour diverses applications dans le biomédical ou les biotechnologies, il est nécessaire d'immobiliser des biomolécules telles que des protéines, des enzymes, de l'ADN sur des surfaces. Pour étudier ces systèmes complexes type « biomatériaux », une nouvelle méthodologie de simulation sera mise au point. En effet, leurs tailles nécessitent d'utiliser des descriptions « gros grain » de la matière.

L'objectif de cette thèse est donc de mieux comprendre les comportements et les interactions moléculaires aux interfaces. Afin de valider les paramètres de nos simulations, ce travail sera combiné à des mesures d'XPS (densité surfacique de greffage), de RMN à gradient de champ pulsé (dynamique des systèmes étudiés) et de diffraction X (facteur de structure). Les mesures expérimentales seront menées à l'institut de physique de Rennes.