



ED3MPL

Proposition de thèse ministère 2016

Titre : Nanocylindres supramoléculaires de Janus en milieu aqueux	
Contacts :	Prénoms – Noms : Olivier Colombani / Erwan Nicol Tel : 02 43 83 33 15 / 02 43 83 33 62 Mail : olivier.colombani@univ-lemans.fr / erwan.nicol@univ-lemans.fr
Description :	
<p>La nature est capable d’élaborer des structures fonctionnelles très complexes de l’échelle nanométrique à l’échelle macroscopique en utilisant des interactions non covalentes pour guider l’auto-assemblage hiérarchique de briques élémentaires plus simples. Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons utiliser une telle approche supramoléculaire pour élaborer en milieu aqueux des nanocylindres de Janus ; particules complexes et difficiles à obtenir autrement¹, présentant une anisotropie morphologique et deux faces de natures chimiques différentes.²⁻³ Cet objectif est avant tout un défi fondamental. En effet, à ce jour, un seul exemple⁴ d’obtention de ces particules complexes par voie supramoléculaire a été rapporté et cela a été fait en milieu organique. Au-delà de l’aspect fondamental, des nanocylindres de Janus compatibles avec un milieu aqueux pourraient trouver des applications comme agents de stabilisation d’émulsions⁵ ou comme gélifiants stimulables.⁶</p> <p>L’approche supramoléculaire développée en parallèle par le groupe de Perrier⁴ avec des oligopeptides cycliques et le notre⁷⁻⁹ avec des tris(urées) se base sur l’auto-assemblage spontané, en solution, de molécules contenant un cœur associatif promoteur de liaisons hydrogène décoré de part et d’autre de deux bras polymères incompatibles. En milieu organique, il a été montré que l’établissement monodirectionnel de liaisons hydrogène assurait la formation de particules cylindriques, tandis que l’incompatibilité entre les deux bras polymères menait à leur ségrégation de phases plus ou moins marquée pouvant aller jusqu’à un caractère Janus (Figure 1). Afin de maintenir ces liaisons hydrogène en milieu aqueux, un prérequis pour cette thèse, il sera nécessaire de les protéger de l’eau. Ceci peut se faire grâce à l’utilisation d’un espaceur alkyle hydrophobe entre les bras polymères et l’unité associative centrale.¹⁰⁻¹¹</p>	
<p>Figure 1. Principe de l’association supramoléculaire de molécules contenant un cœur promoteur de liaisons hydrogène assurant la formation de structures cylindriques décorés de deux bras polymères dont l’incompatibilité mène à un caractère Janus.</p>	
<p>Des structures qui devraient permettre d’obtenir des nanocylindres de Janus par voie</p>	

supramoléculaire en milieu aqueux ont pu être identifiées grâce à la littérature. La synthèse de ces molécules sera réalisée par une combinaison de techniques de chimie organique et de polymérisation radicalaire contrôlée établies au laboratoire ; ce qui permettra si nécessaire de faire varier la structure chimique du motif central ainsi que la longueur et la nature des bras polymères afin de favoriser une incompatibilité la plus grande possible entre les bras polymères tout en maintenant des longueurs de cylindres de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. L'auto-association en solution sera ensuite étudiée par diffusion de rayonnement et titration calorimétrique isotherme dans des conditions de solvant sélectif ou non sélectifs des bras polymères. Le caractère Janus des particules sera sondé par RMN (NOESY et mesure de dynamique segmentaire). Enfin les propriétés de stabilisation interfaciales des particules pourront être étudiées par des tests de stabilité dans le temps d'émulsions eau-huile.

Bibliographie

1. Y. Liu; V. Abetz; A. H. E. Müller. *Macromolecules*, 2003, **36**, 7894.
2. A. Walther; A. H. E. Müller. *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5194–5261.
3. A. Perro; S. Reculosa; S. Ravaine; E. Bourgeat-Lami; E. Duguet. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3745.
4. M. Danial; C. M.-N. Tran; P. G. Young; S. Perrier; K. A. Jolliffe. *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2780.
5. T. M. Ruhland; A. H. Gröschel; A. Walther; A. H. E. Müller. *Langmuir*, 2011, **27**, 9807.
6. A. Walther; M. Drechsler; S. Rosenfeldt; L. Harnau; M. Ballauff; V. Abetz; A. H. E. Müller. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4720.
7. S. Catrouillet; L. Bouteiller; O. Boyron; C. Lorthioir; E. Nicol; S. Pensec; O. Colombani. Soumise.
8. S. Catrouillet; L. Bouteiller; E. Nicol; T. Nicolai; S. Pensec; B. Jacquette; M. I. L. Bohec; O. Colombani. *Macromolecules*, 2015, **48**, 1364–1370.
9. S. Catrouillet; C. Fonteneau; L. Bouteiller; N. Delorme; E. Nicol; T. Nicolai; S. Pensec; O. Colombani. *Macromolecules*, 2013, **46**, 7911–7919.
10. N. Chebotareva; P. H. H. Bomans; P. M. Frederik; N. A. J. M. Sommerdijk; R. P. Sijbesma. *Chem. Commun.*, 2005, 4967.
11. E. Obert; M. Bellot; L. Bouteiller; F. Andrioletti; C. Lehen-Ferrenbach; F. Boué. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15601.

Outils/techniques principales utilisés : modification chimique de polymères, polymérisation radicalaire contrôlée, diffusion de la lumière, ITC, RMN NOESY.