







Offre de thèse Université de Bordeaux (2022/2025)

Elaboration d'hélices oligomériques fonctionnelles comme nouveaux outils pour sonder la chiralité moléculaire et supramoléculaire de surfaces et interfaces chirales

Contexte scientifique : Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR *NLOChiraMat* (2021-2025) qui regroupe deux laboratoires de l'Université de Bordeaux et un laboratoire de l'Université de Namur en Belgique.

Résumé du projet ANR NLOChiraMat: La chiralité joue un rôle crucial à l'échelle moléculaire dans de nombreux domaines tels que la biochimie, la biologie, la catalyse, la pharmacologie, etc. Afin de sonder la chiralité, des techniques bien établies telles que le dichroïsme circulaire électronique (ECD) ou la luminescence circulairement polarisée (CPL) sont employées. Cependant, ces techniques connaissent certaines limitations dans la détection directe de la chiralité de monocouches supportées de molécules ou de surfaces chirales, pour lesquelles le développement d'une technique chiroptique alternative est souhaitable. Par ailleurs, certaines techniques d'optiques non linéaires (ONL) sont particulièrement bien adaptées à la caractérisation des surfaces et interfaces et offrent une sensibilité supérieure à celle de leurs homologues linéaires.

Récemment, en utilisant des *foldamères d'oligoamides aromatiques* comme *modèle moléculaire chiral*, nous avons démontré que la diffusion hyper-Rayleigh (HRS), une technique ONL de 2nd ordre, peut être une méthode chiroptique complémentaire puissante, parfaitement adaptée à l'analyse des systèmes moléculaires et supramoléculaires chiraux en solution.^[1] Nous souhaitons maintenant appliquer cette technique à la détection de chiralité moléculaire sur surface.

Les foldamères oligoamides aromatiques sont des hélices moléculaires auto-organisées qui possèdent une chiralité intrinsèque, et leur modularité exceptionnelle permet un ajustement des propriétés optoélectroniques afin d'amplifier leurs réponses chiro-optiques et ONL.

Objectifs de la thèse: i) la synthèse de monomères amino-acides pour les inclure dans des séquences oligoamides; ii) la synthèse des hélices oligoamides aromatiques fonctionnalisées; iii) le greffage de ces oligoamides sur des substrats dédiés pour obtenir des surfaces chirales; iv) la caractérisation de ces surfaces chirales par différentes techniques spectroscopiques. Les études en optique non-linéaire se feront en collaboration à l'ISM.

Les différentes tâches seront effectuées entre deux laboratoires de l'Université de Bordeaux : l'Institut des Sciences Moléculaires a) O_2N $N = CO_2Me$ O_2N O_2N O_3NO_2 O_4NO_2 O_4NO_2

a) Principe de repliement des oligoamides de quinoline par liaisons hydrogènes, répulsions électroniques et empilement aromatique; b) Formule des oligomères de quinoline fonctionnalisés et structure de l'inducteur camphanique chiral; c) Structure cristallographique d'un octamère de quinoline replié en hélice (Q8). Les boules rouges indiquent les positions disponibles pour les substituants sur l'hélice.

(ISM) et le Laboratoire de Chimie et Biologie des Membranes et Nanoobjets (CBMN).



Ce travail de thèse sera dirigé conjointement par Dr. Céline OLIVIER (CR CNRS), groupe NEO de l'ISM, et Dr. Yann FERRAND (DR CNRS), groupe BISE de CBMN localisé à l'IECB. Les études d'optiques non-linéaires seront effectuées en collaboration avec Pr. Vincent RODRIGUEZ et son équipe, groupe GSM de l'ISM.

Compétences requises : Il est attendu du candidat des compétences en synthèse organique principalement, ainsi qu'une expérience dans l'utilisation des outils et méthodes de caractérisation et d'analyse classiques (spectro RMN, masse, etc). Un intérêt pour la chimie de synthèse et l'étude de systèmes supramoléculaires est indispensable pour ce projet. De plus un intérêt pour le domaine de la chiralité (supra)moléculaire et l'analyse des propriétés optiques et chiro-optiques sera apprécié.

Les candidatures (CV + lettre de motivation) peuvent être adressés à :

Céline OLIVIER (celine.olivier@u-bordeaux.fr) et Yann FERRAND (yann.ferrand@u-bordeaux.fr)

Références:

^[1] «Hyper-Rayleigh Scattering as a New Chiroptical Method: Uncovering the Nonlinear Optical Activity of Aromatic Oligoamide Foldamers » D. Verreault, K. Moreno, E. Merlet, F. Adamietz, B. Kauffmann, Y. Ferrand, C. Olivier and V. Rodriguez, J. Am. Chem. Soc. **2020**, 142, 257.

Voir aussi:

« Iterative evolution of an abiotic foldamer sequence for the recognition of guest molecules with atomic precision » G. Lautrette, B. Wicher, B. Kauffmann, Y. Ferrand, I. Huc J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 10314.

