



MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2
Proposition de stage 2020-21
Internship Proposal 2020-21

Parcours / Specialty(ies) :

- Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
 Matériaux / *Materials* :
 Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering* :

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)

Adresse / *Address* : 4 Place Jussieu, 75252 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot

Tél / *Tel* : + 33 (0)1 44 27 25 77

E-mail : helene.pernot@sorbonne-universite.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : Thème : Biointerfaces

Adresse / *Address* : 4 Place Jussieu, 75252 Paris

Responsable équipe / *Team leader* : Le laboratoire n'est pas organisé en équipes

Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Jean-François Lambert ; Jessem Landoulsi,

Fonction / *Position* : PU et MCU

Tél / *Tel* : +33 (0)1 44 27 54 52

E-mail : jean-francois.lambert@upmc.fr ; jessem.landoulsi@sorbonne-universite.fr

Période de stage / *Internship period* * : Février - Juillet

Les origines géochimiques de la vie élucidées à l'échelle de la molécule unique : acides aminés sur supports minéraux

Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):

Depuis quelques années, des techniques nouvelles permettent d'observer la matière à son échelon le plus fondamental, celui de la molécule unique, ce qui naguère n'était qu'un rêve lointain pour le chimiste. Le but de ce stage est d'appliquer une de ces techniques, la microscopie à force atomique (AFM), à un système particulier (acides aminés sur silice) choisi pour sa pertinence par rapport aux origines de la vie. En effet, ces systèmes montrent une réactivité particulièrement intéressante aboutissant à la polymérisation en petites protéines (oligopeptides linéaires), qui sont parmi les premières molécules du vivant. C'est une des nombreuses raisons d'essayer de comprendre les réactions de surface de ces petites molécules (parmi d'autres raisons d'un intérêt plus appliqué !).

Or pour comprendre comment une surface affecte la réactivité de molécules organiques (catalyse hétérogène), il faut savoir comment les deux partenaires s'associent (adsorption). Des informations intéressantes ont été obtenues au LRS sur des systèmes très proches par spectroscopies infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire, mais ces techniques concernent surtout les surfaces « sèches », alors que l'adsorption se fait à partir de la phase aqueuse (1). Pour reconstituer les scénarios prébiotiques plausibles, il faut bénéficier d'une technique capable d'observer l'adsorption des acides aminés en temps réel à l'interface oxyde/solution aqueuse.

* 5 mois à partir du 13 janv 2020 / 5 months not earlier than January, 13th 2020.

Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons la microscopie à force atomique (AFM) en modes imagerie et spectroscopie de force. Le premier mode permettra de suivre l'adsorption ainsi que l'organisation supramoléculaire des acides aminés sur la surface minérale (2). Le second mode sera réalisé en immobilisant l'AA d'intérêt sur la pointe de manière à sonder une interaction avec la surface à l'échelle de la molécule unique. Des résultats prometteurs ont déjà été obtenus sur l'interaction entre petits peptides individuels et surfaces inorganiques (3,4).

Les acides aminés en solution peuvent-ils donner lieu à une adsorption spécifique sur une surface oxydée ? Cela dépend sans doute du mécanisme d'adsorption, et donc de la nature de la surface. On sait que sur alumine ou dioxyde de titane, une adsorption par liaison de coordination est possible (5,6) tandis que sur silice, les interactions faibles par liaison hydrogène prédominent. Dans ce cas, en présence d'une phase aqueuse, la compétition avec les molécules d'eau est souvent défavorable à l'adsorption des acides aminés. Toutefois, il existe certains indices de l'existence sur silice de sites minoritaires donnant une adsorption plus forte (7), et la résolution moléculaire de la spectroscopie de force pourrait les mettre en évidence.

Nous étudierons donc l'adsorption d'analogues de l'acide glutamique et de l'alanine, greffées sur des pointes AFM, sur des surfaces planes de Si, Al et Ti préalablement oxydées. Les données de spectroscopie de force seront combinées avec des données vibrationnelles sur ces mêmes surfaces (GA-ATR), et sur des nanoparticules (NP) des oxydes correspondants (IR en mode ATR). Pour les NP de silice, de nombreuses données sont déjà disponibles.

Nous comparerons l'adsorption sur ces surfaces hydroxylées, et sur des surfaces exhibant uniquement des fonctions siloxanes comme le mica ou la pyrophyllite. Enfin, nous explorerons l'adsorption et la cartographie par AFM sur des surfaces clivées de chlorite (8) connues pour exposer alternativement des « zones hydroxylées » (feuillet brucitiques) et des « zones siloxanes » (feuillet T-O-T).

Une extension logique de ce projet, au-delà du M2, consisterait en une étude de l'adsorption des mêmes acides aminés dans une enceinte UHV avec dépôt des acides aminés par électro-spray, ce qui permettrait d'élargir notre étude à des conditions de faible activité de l'eau – et au thésard d'acquérir une compétence dans plusieurs techniques d'analyse des surfaces.

Techniques utilisées :

Caractérisation de surfaces planes : Microscopies de champ proche (AFM, pointe fonctionnalisée) ; GA-ATR ; XPS.

Caractérisation de la matière divisée : IR (transmission, ATR) ; ATG ; RMN du solide.

Ces techniques peuvent être valorisées dans les domaines de la science des surfaces, de la catalyse hétérogène et des biotechnologies.

References

- (1) Sakhno, Y. et al. One step up the ladder of prebiotic complexity: Formation of non-random linear polypeptides from binary systems of amino acids on silica. *Chem. Eur. J.* 25, 1275-1285 (2019).
- (2) Landoulsi, J. & Dupres, V. Direct AFM force mapping of surface nanoscale organization and protein adsorption on aluminum substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 8429 - 8440 (2013).
- (3) Landoulsi, J. & Dupres, V. Probing Peptide–Inorganic Surface Interaction at the Single Molecule Level Using Force Spectroscopy. *ChemPhysChem* 12, 1310 – 1316 (2011).
- (4) Steffenhagen, M. Spectroscopies à l'échelle de la molécule individuelle : dynamique de force pour l'interaction d'oligopeptides sur or et diffusion Raman exaltée par effet de pointe sur rotaxanes. UPMC, (2016).
- (5) Greiner, E. et al. Adsorption of L-glutamic acid and L-aspartic acid to γ -Al₂O₃. *Geochim. Cosmochim. Acta* 133, 142-155 (2014).
- (6) Roddick-Lanzilotta, A. D. & McQuillan, A. J. An in situ Infrared Spectroscopic Study of Glutamic Acid and of Aspartic Acid Adsorbed on TiO₂: Implications for the Biocompatibility of Titanium. *J. Coll. Interf. Sci.* 227, 48-54 (2000).
- (7) Abadian, H. Organisation prébiotique des molécules du vivant sur des surfaces minérales, Sorbonne Université, (thèse en cours).
- (8) Moro, D., Ulian, G. & Valdrè, G. Single Molecule Investigation of Glycine–Chlorite Interaction by Cross-Correlated Scanning Probe Microscopy and Quantum Mechanics Simulations. *Langmuir*, (2015).