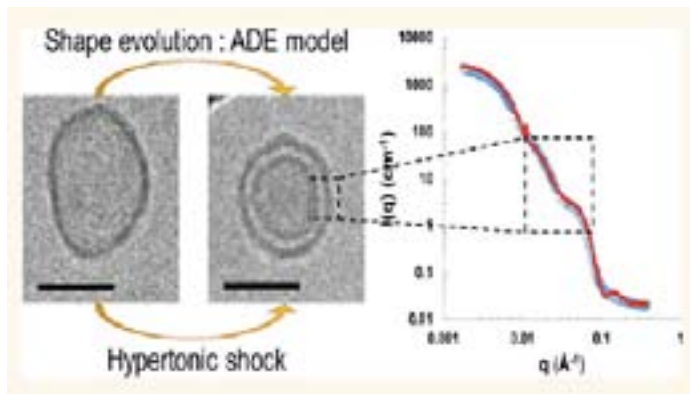




Transformations aux échelles nanométriques de vésicules de copolymères lors de chocs osmotiques

Patrick Guenoun (NIMBE) : tél : 01 69 08 /74 33 ; patrick.guenoun@cea.fr
Annie Brûlet (LLB) : tél : 01 69 08 /66 69 ; annie.brulet@cea.fr

Les vésicules de polymères, appelés polymersomes, sont à cause de leur stabilité, leur diversité chimique et leur sensibilité à des stimuli physico-chimiques, des candidats précieux pour le transport et la libération de principes actifs (en médecine), ou comme nano-réacteurs (en chimie). Dans un milieu physiologique, elles sont soumises à un déséquilibre osmotique conduisant à des changements morphologiques. La forme de la vésicule influe fortement sa distribution dans le corps humain, sa capacité d'internalisation cellulaire ou de libération de principes actifs. Plusieurs nano-vésicules préparées soit à partir d'un copolymère greffé, le poly(diméthylsiloxane)-g-poly(oxyde d'éthylène) (PDMS-g-PEO) soit avec un copolymère tribloc PEO b-PDMS-b-PEO ont été soumises à des chocs osmotiques et observées par diffusion de lumière et de neutrons aux petits angles, et par cryo-microscopie électronique en transmission. Un choc hypotonique dans une solution aqueuse de glucose (intérieur de la vésicule plus concentré que le milieu externe) conduit à un gonflement des vésicules sans



A gauche : Lors d'un choc osmotique hypertonique, la forme du polymersome évolue vers deux polymersomes imbriqués. A droite : Intensité de diffusion de neutrons aux petits angles. La forme du signal porte la signature, au niveau du carré en pointillé, de la formation de vésicules imbriquées.

changement de l'épaisseur des membranes. Un choc hypertonique (milieu externe concentré) conduit par contre à des structures effondrées telles que des stomatocytes. Les expériences ont toutefois montré l'importance de la structure de la membrane, du rayon et de la courbure sur le comportement de ces polymersomes en condition hypertonique. L'évolution de la forme de la vésicule n'obéit aux prédictions théoriques que lorsque les rayons des vésicules sont au-dessus d'une valeur seuil d'environ quatre fois l'épaisseur de la membrane. Pour le polymère greffé, la structure des stomatocytes évolue vers des vésicules doubles. Ces observations ouvrent la voie à des manipulations des polymersomes, jusqu'à la formation de vésicules à paroi double pour de futures applications. Ce travail

a été effectué en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de Bordeaux et l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

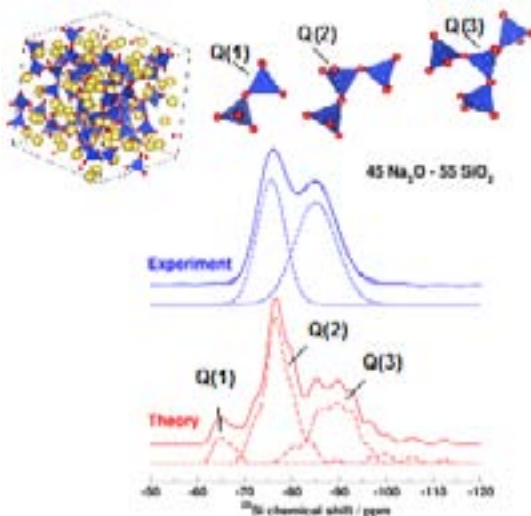


RMN et Verres

Thibault Charpentier : tél : 01 69 08 /23 56 ; thibault.charpentier@cea.fr

La résonance magnétique nucléaire dispose aujourd'hui d'une gamme impressionnante de méthodes pour étudier la structure et la dynamique à l'échelle atomique de nombreux types de matériaux (organiques, inorganiques, hybrides, biologiques...), qu'ils soient cristallins ou amorphes. Dans le domaine des verres d'oxydes, elle est devenue la technique de référence dès qu'il s'agit d'identifier les motifs structuraux élémentaires et leur organisation jusqu'à des échelles de 10 Å. Toutefois, l'interprétation des spectres n'est pas aisée : elle se fait par référence à des phases cristallines connues, lorsque ces données existent et sont bien comprises. L'introduction récente de la méthode DFT-GIPAW de calculs des paramètres RMN dans des solides a permis de s'affranchir de ces difficultés. Elle a même ouvert un nouveau champ scientifique (RMN cristallogra-

phique) actuellement en pleine émergence. Pour les verres, le couplage direct de simulations par dynamique moléculaire et de données expérimentales est devenu accessible pour la première fois. Ce couplage offre un formidable tremplin pour l'élaboration de nouvelles stratégies pour comprendre encore mieux la structure des verres via la RMN. Cette méthodologie offre aussi un nouveau regard – encore plus exigeant – pour juger de la qualité des simulations qui bénéficient continuellement de moyens toujours plus importants.



En Haut : Modèle de structure d'un verre et des différents environnements du silicium (les atomes d'oxygène sont en rouge et les atomes de silicium sont au centre des tétraèdres en bleu). En bas : Comparaison entre les spectres RMN MAS (Magic Angle Spinning) du silicium-29, mesurés et calculés.

