

Spécialité : / CHIMIE

[Laboratoire : /NIMBE/LIONS](#)

Déshydratation de l'intermédiaire amorphe : une étape-clé de la cristallisation biologique du CaCO₃

Responsable de stage : CHEVALLARD Corinne

corinne.chevallard@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 52 23

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 5 mois

Résumé:

La cristallisation biologique du carbonate de calcium, qui permet l'élaboration de tissus durs chez nombre d'invertébrés, s'effectue à partir d'un matériau amorphe qui subit une déshydratation avant d'acquies un ordre cristallin. Des synthèses modèles seront conduites pour préciser ces mécanismes.

Sujet :

Le carbonate de calcium est le matériau le plus largement utilisé par les invertébrés pour construire leurs tissus durs (coquilles de mollusques et gastéropodes, spicules d'éponges ou de coraux, dard d'amour des gastéropodes, etc.) Des centaines de millions d'année d'évolution ont abouti à des stratégies de synthèse extrêmement performantes qui permettent de façonner ce matériau à volonté, et que nous commençons tout juste à déchiffrer. L'appropriation de ces stratégies par l'homme est un enjeu énorme car elle permettrait de réaliser des synthèses respectueuses de l'environnement, sans apport d'énergie, tout en conduisant à des structures aux morphologies et propriétés mécaniques finement contrôlées.

Nous développons au laboratoire des synthèses modèles de co-précipitation d'ions calcium et carbonate faisant intervenir un intermédiaire amorphe, mimant ainsi ce qu'il se passe lors de l'élaboration de la coquille par l'huître perlière. L'étude de ces synthèses-modèles doit permettre à terme de comprendre les mécanismes de biocristallisation en reliant la structure finale du cristal au chemin de cristallisation emprunté.

L'objectif de ce stage est de préciser, d'une part, les mécanismes d'apparition de l'intermédiaire amorphe et, d'autre part, son chemin de cristallisation. Un intérêt particulier sera porté à la cinétique de déshydratation de l'amorphe, avant cristallisation, sous différentes conditions environnementales (humidité relative, température). Celle-ci pourra notamment être étudiée par microscopie optique (rotors moléculaires fluorescents permettant de sonder la viscosité locale), spectroscopie Raman, ou encore par analyse thermogravimétrique couplée à de la calorimétrie différentielle (ATG-DSC).

Références :

1. L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, Adv. Mater. 2003, 15, 959-970.
2. H. Du et E. Amstad, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 1798-1816.
3. F. Mastropietro, et al., Nature 2017, 16, 946-953.

Compétences recherchées : de bonnes compétences en expérimentation, analyse de données et écriture de rapports sont indispensables.

Amorphous intermediate dehydration: a key step in CaCO₃ biological crystallisation

Abstract:

The biological crystallization of calcium carbonate, which allows the development of hard tissues in many invertebrates, takes place from an amorphous material which undergoes dehydration before acquiring a crystalline order. Model syntheses will be conducted in order to specify these mechanisms.

Subject :

Calcium carbonate is the material that is most widely used by invertebrates to build their hard tissues (shell of molluscs and gastropods, spicules of sponges or corals, love dart of gastropods, etc.) Hundreds of millions of years of evolution have resulted in extremely powerful synthesis strategies, which allow this material to be shaped at will, and which we are just beginning to decipher. The appropriation of these strategies by humans is a huge stake because it would make it possible to carry out environmentally friendly syntheses, without large input of energy, while leading to structures with finely controlled morphologies and mechanical properties.

In the laboratory, we are developing model syntheses of calcium and carbonate ion co-precipitation involving an amorphous intermediate, thus mimicking what happens during the production of the shell by the pearl oyster. The study of these model syntheses should ultimately make it possible to understand the mechanisms of biomineralization by connecting the final structure of the crystal to a path of crystallization.

The aim of this internship is to specify, on the one hand, the mechanisms of appearance of the amorphous intermediate and, on the other hand, its path of crystallization. Particular interest will be paid to the kinetics of dehydration of the amorphous before crystallization, under different environmental conditions (relative humidity, temperature). This will in particular be studied by optical microscopy (fluorescent molecular rotors for probing the local viscosity), Raman spectroscopy or using thermogravimetric analysis coupled with differential calorimetry (ATG-DSC).

References:

1. L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* 2003, 15, 959-970.
2. H. Du et E. Amstad, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 1798-1816.
3. F. Mastropietro, et al., *Nature* 2017, 16, 946-953.

Skills required: good experimental, analysis and reporting skills are mandatory.
