

Chimie des interactions moléculaires

M. Jean-Marie LEHN, membre de l'Institut
(Académie des Sciences), professeur

Le cours de l'année 1990-1991 a porté sur le thème : « Reconnaissance moléculaire : récepteurs de substrats moléculaires », traitant notamment des sujets suivants : définitions, interactions élémentaires ; sites de reconnaissance moléculaire ; type de récepteurs moléculaires ; formation des complexes moléculaires, supermolécules ; modèles bio-organiques.

Trois cours portant sur le même thème ont été donnés à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et plusieurs séminaires y ont été organisés.

Récepteurs moléculaires, types, méthodes d'étude

On peut distinguer plusieurs types de récepteurs moléculaires capables de lier un substrat pour former une espèce supramoléculaire :

- récepteurs acycliques ;
- macrohétérocycles ;
- cyclophanes, calixarènes ;
- polycyclophanes, cavitands ;
- cyclodextrines ;
- récepteurs polytopiques, récepteurs en cascade.

Le cours 1990-1991 a principalement porté sur les récepteurs macrohétérocycliques et leurs complexes avec des substrats moléculaires.

La liaison des substrats se fait à l'aide d'interactions diverses : électrostatiques, Van der Waals, liaisons H, donneur-accepteur, effets hydrophobes, qui ont des intensités et des directivités diverses.

Les *méthodes d'étude* de la formation et de la nature des espèces supramoléculaires comprennent la cristallographie par diffraction des rayons X, les méthodes spectroscopiques (UV-Vis, fluorescence, RMS) électrochimiques et potentiométriques, la calorimétrie, l'extraction sélective, etc.

Un complexe moléculaire, une supermolécule R_mS_n est caractérisé par sa stoechiométrie, sa structure, sa stabilité K_s , sa cinétique de formation et de dissociation. En plus de ces propriétés classiques, une espèce supramoléculaire possède aussi une *dynamique interne*. La dynamique moléculaire des supermolécules se définit ainsi par la durée de vie de l'espèce formée et par sa *cohésion*. Cette dernière concerne la mobilité des espèces associées au sein du complexe. L'étude des temps de relaxation nucléaire des espèces libres et associées permet de déterminer les mobilités internes et de distinguer les complexes rigides (isodynamiques, fort couplage dynamique) et les complexes mobiles (anisodynamiques, faible couplage dynamique) dans lesquels les parties, tout en restant associées en une espèce supramoléculaire, bougent les unes par rapport aux autres.

Récepteurs macrohétérocycliques

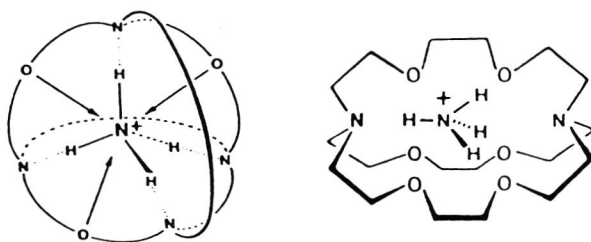
Les récepteurs *macrohétérocycliques* contiennent des sites de liaison dont la disposition dans l'espace, assurée par l'architecture du récepteur, détermine la stabilité, la sélectivité et la dynamique des complexes formés.

Lorsque les sites de liaison sont riches en électrons (oxygène, azote, sites anioniques), les molécules complexantes sont des récepteurs d'espèces cationiques et/ou de substrats liés par liaison H. Les substrats moléculaires cationiques se fixent principalement par des groupes d'ancrage de type ammonium, mais des groupes guanidinium, imidazolium, diazonium, peuvent aussi servir à la fixation. Il serait intéressant d'étudier de même le groupe nitrilium $R-C \equiv N-R'$.

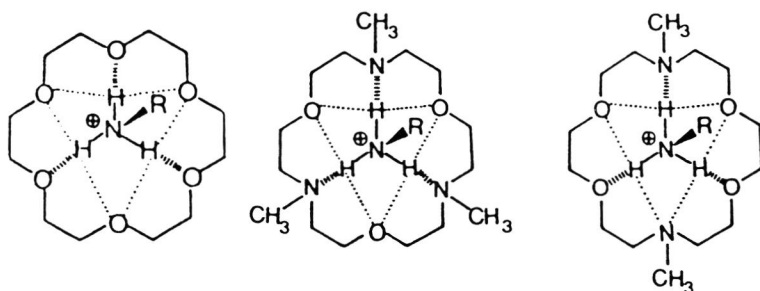
Macrocycliques polyéthers, éthers-couronne, cryptants

Les polyéthers macrocycliques forment des complexes avec une grande variété de *cations moléculaires*. Depuis la mise en évidence par C. PEDERSEN dès 1967 de l'interaction des cations $R-NH_3^+$ avec des éthers-couronne, comme le macrocyclique 18-O₆, de très nombreuses études ont porté sur ces espèces.

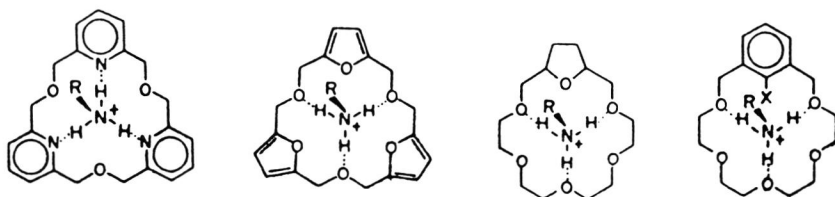
Le substrat cationique moléculaire le plus petit est le cation ammonium NH_4^+ . Le récepteur optimal pour cette espèce est un cryptant macrotricyclique sphérique contenant un site de reconnaissance tétraédrique, qui possède une double complémentarité de géométrie (taille, forme) et d'interaction avec NH_4^+ . Une supermolécule très stable et très sélective est ainsi obtenue par inclusion de NH_4^+ dans la cavité intramoléculaire. Une espèce de même type est formée avec le cryptant macrobicyclique (2.2.2.). Mais, alors que la première supermolécule est isodynamique, dans la seconde le substrat tourne à l'intérieur de la cavité par rapport au récepteur.



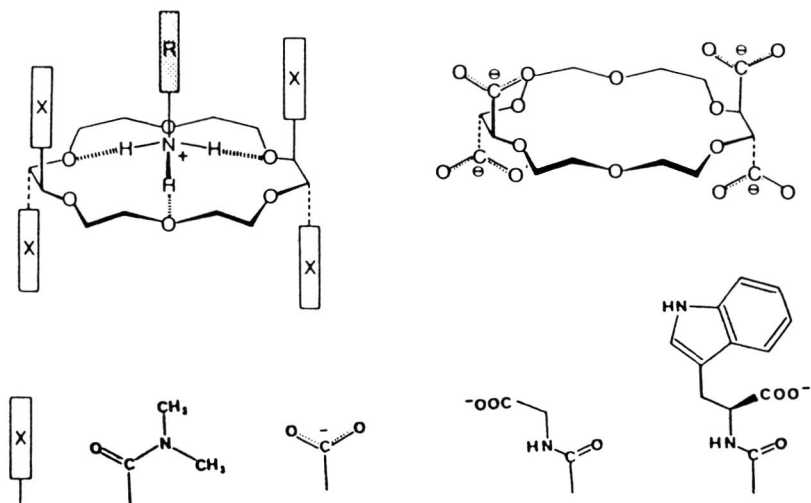
Le site récepteur complémentaire du groupe ammonium primaire $R-NH_3^+$ est un macrocyclo à 18 atomes contenant 6 hétéroatomes O ou une combinaison O et N. Le groupe $R-NH_3^+$ fixe par trois liaisons H et est lié principalement par des forces de type électrostatique.



L'introduction de divers groupes dans le système 18- X_6 conduit à une modification des propriétés complexantes. La plupart des variations structurales produit une diminution de la stabilité des complexes.

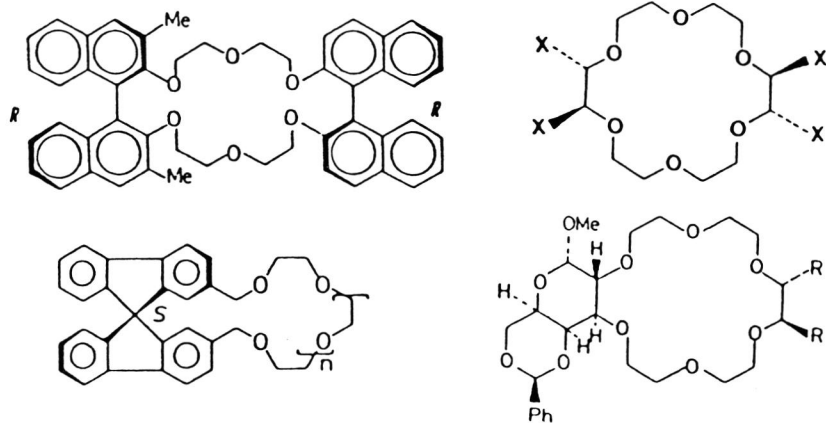


Cependant, des complexes très stables, même en milieu aqueux, sont obtenus avec un macrocyclo tétracarboxylate dérivé de l'acide tartrique, dont les quatre fonctions permettent aussi l'introduction d'une grande variété de substituants latéraux. Ainsi des résidus amino-acides ont été greffés sur le site macrocyclique et divers effets (électrostatiques, hydrophobes, donneur-accepteur) ont pu être mis en évidence.

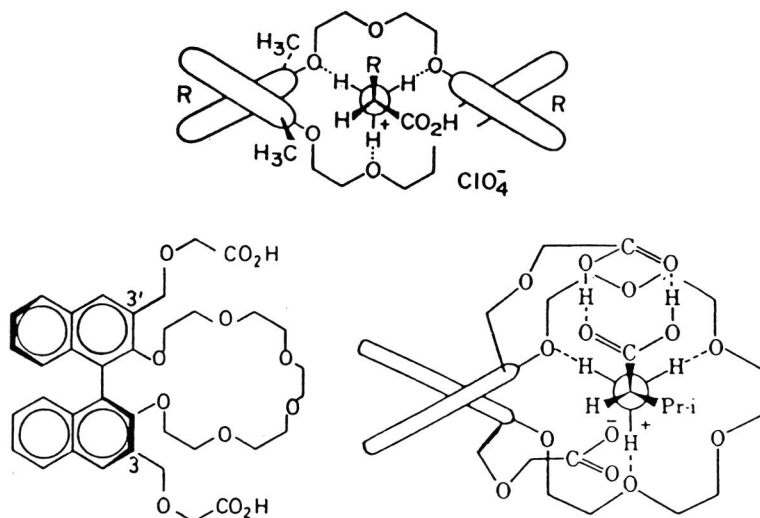


Macrohétérocycles chiraux

De nombreux macrohétérocycles rendus chiraux par l'introduction de groupe(s) asymétrique(s) ont été synthétisés. Les premières et les plus nombreuses études ont été effectuées par D.J. CRAM et ses collaborateurs qui ont utilisé principalement le groupe chiral binaphthyle.



Celui-ci conduit à une diminution notable de la stabilité des complexes formés, mais permet d'effectuer la *reconnaissance chirale* de substrats asymétriques et de disposer latéralement divers groupes qui peuvent intervenir dans la reconnaissance.



Il est ainsi possible d'effectuer le dédoublement partiel de sels d'ammoniums primaires racémiques par extraction entre une phase aqueuse et une phase organique. Un dédoublement total a pu être obtenu par chromatographie sur des phases solides sur lesquelles des macrocycles de ce type avaient été greffés. L'efficacité varie beaucoup avec la nature du substrat.

Les travaux portant sur la complexation de substrats moléculaires cationiques par des macrohétérocyles ont montré comment la combinaison d'un site d'ancrage donné avec divers groupes structuraux permet de manipuler les propriétés complexantes et d'opérer des discriminations prononcées entre divers substrats. La mise en œuvre d'autres unités réceptrices de base et d'autres types d'espèces supramoléculaires fera l'objet du cours 1991-1992.

J.-M. L.

SEMINAIRES

J.L. SESSLER (University of Texas at Austin), *Expanded Porphyrins : Large Texas Size Porphyrin-like Macrocycles* (20 novembre 1990, à Strasbourg).

J. PERRICHON (Université Paris XII - Laboratoire C.N.R.S. - Thiais), *Progrès récents en électrosynthèse organique* (22 novembre 1990).

H. RINGSDORF (Université Johannes Gutenberg - Mayence), *Interaction of Proteins with Functional Monolayers : Specific Recognition, 2D-Crystallization and Function* (7 décembre 1990).

W. METCALF (Smith Kline Beecham Pharmaceuticals), *The Inhibition of Steroid 5- α Reductase - The Design of Uncompetitive Inhibitors* (14 décembre 1990, à Strasbourg).

J. LHOMME (Université Joseph Fourier - Grenoble), *Molécules hybrides intercalants-bases nucléiques : interactions moléculaires et réactivité* (21 décembre 1990).

R. SETTON (C.N.R.S., Centre de Recherche sur les Solides - Orléans), *Modification de la réactivité par contrainte physique et stérique en phase solide* (11 janvier 1991).

P. BENVENISTE (Université Louis Pasteur - Strasbourg), *Inhibition de la biosynthèse des stérols par des analogues d'intermédiaires à haute énergie et applications* (25 janvier 1991).

R. CORRIU (Université Montpellier II), *Chimie moléculaire pour matériaux : quelques exemples* (8 février 1991).

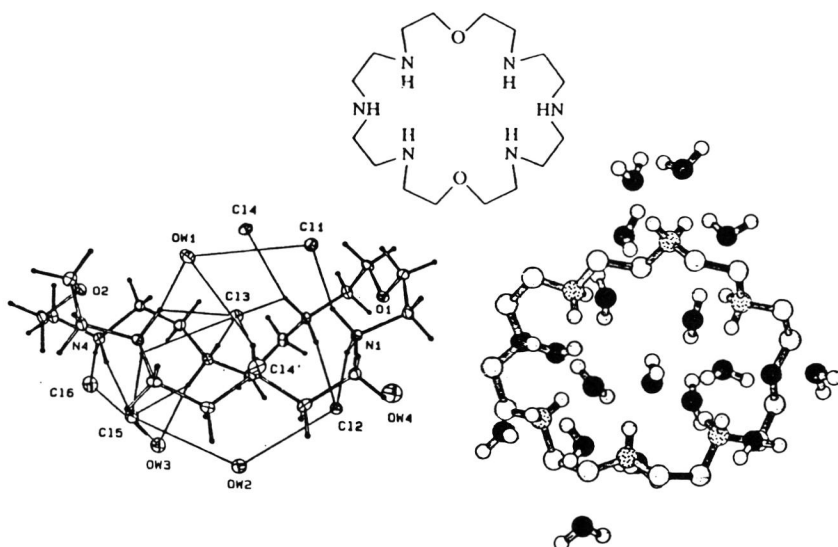
E. GRELL (Max-Planck-Institut für Biophysik - Frankfurt am Main), *Chemical Tools for the Investigation of Cation Transport in Membranes* (18 janvier 1991, à Strasbourg).

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

A) LABORATOIRE DE CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE
(Université Louis Pasteur, Strasbourg et URA 422 du C.N.R.S.)

I. - Chimie organique théorique

Une étude approfondie de la dynamique moléculaire a été effectuée sur les formes hexaprotonées des hexachlorhydrates de deux hexaazamacrocycles dans un environnement de 600 molécules d'eau, utilisant comme point de départ les structures cristallines déterminées par diffraction des rayons X. Elle révèle les différences de comportement des deux espèces en phase solide et en solution (1).



Diverses études de mécanique et de dynamique moléculaires ont été effectuées sur des substances synthétisées dans le laboratoire (récepteurs et cryptates, hélicates) par des membres de l'équipe de Modélisation Moléculaire (Prof. G. WIPFF).

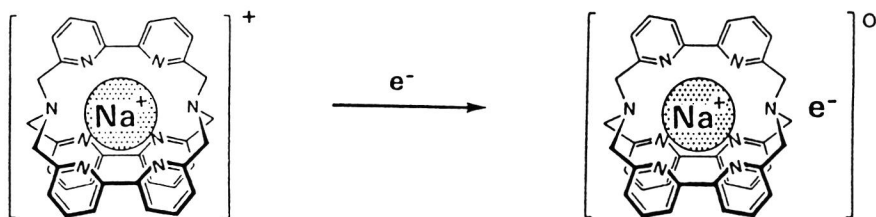
II. - Cryptates - Ligands et Complexes macropolycycliques

1) Ligands acycliques et macrocycliques

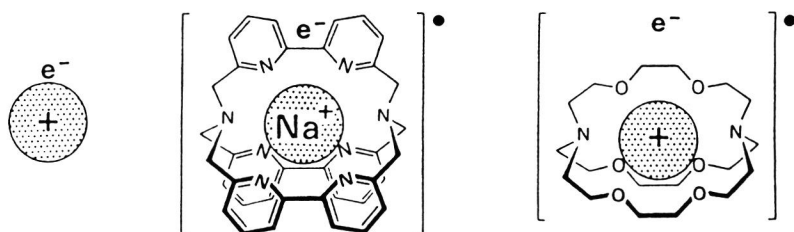
La synthèse et l'étude des propriétés complexantes envers des ions métalliques de ligands polybipyridine acycliques et macrocycliques a été publiée (2). Un macrocycle à 27 atomes contenant trois unités 2,2'-bipyridine (bpy) 27-(bpy)₃O₃ a été obtenu (K. KWEK). Des essais de formation de complexes dinucléaires acycliques susceptibles d'être des catalyseurs de l'oxydation de l'eau, ont été menés (R. THUMMEL).

2) Cryptatium

Entre l'atome et l'électrone, sel d'électron où l'électron est l'anion d'un sel dont le cation est un gros ion cryptate, on peut imaginer l'existence d'espèces neutres dans lesquelles un électron est localisé sur des groupes accepteurs incorporés dans un cryptant dont la cavité contient un cation métallique. Une telle espèce a pu être obtenue par électrocrystallisation réductrice du cryptate de sodium du ligand macrobicyclique [bpy.bpy.bpy].



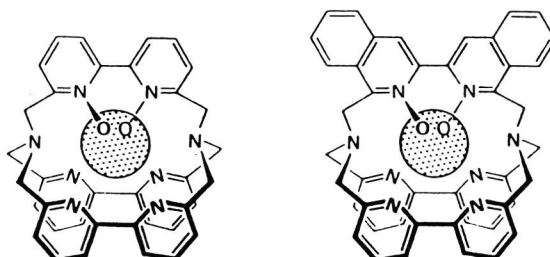
Sa structure a été déterminée par radiocristallographie (en collaboration avec A. DECIAN et J. FISCHER, Laboratoire de cristallographie, Université Louis Pasteur, Strasbourg). La substance obtenue est neutre et contient un électron localisé sur l'un des groupes bpy dans l'état solide. Il s'agit donc d'une espèce qui peut être considérée soit comme une paire d'ion radicalaire soit, comme une sorte d'« atome moléculaire » éclaté. Elle représente le premier membre d'une nouvelle classe de substances que nous avons dénommée « Cryptatium » et peut être désignée elle-même sous le nom de *sodio-cryptatium*. Le passage de l'atome au cryptatium et à l'électrure représente en quelque sorte une expansion de l'atome métallique, un ou plusieurs électrons externes étant progressivement écartés de plus en plus loin du centre cationique (L. ECHEGOYEN).



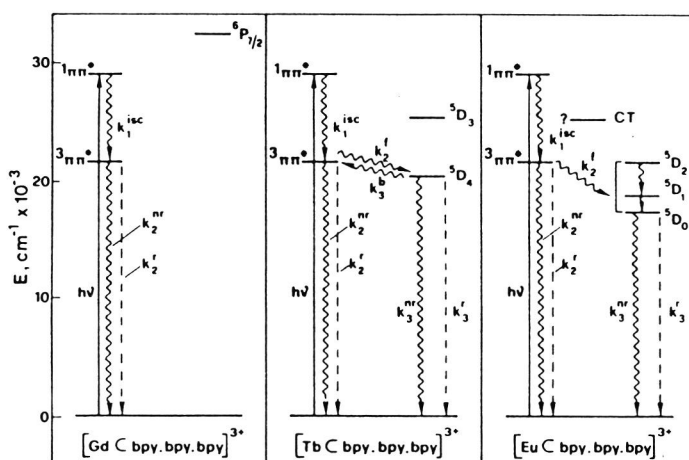
3) Cryptates photoactifs

Les propriétés photophysiques des complexes Eu(III) et/ou Tb(III) de ligands polybipyridine acycliques polypodes (3) et macrocycliques (4) ont été étudiées. Parmi ces derniers certains complexes présentent un rendement quantique de luminescence élevé du fait d'une bonne protection du cation complexé par quatre unités bpy. Une très bonne protection du cation inclus est aussi obtenue avec le cryptant macrobicyclique [bpy.bpy.bpyO₂] contenant un groupe bipyridine-N,N'-dioxyde, bpyO₂. Le cryptate d'Eu(III) correspon-

dant est fortement luminescent (5). Une étude photophysique plus détaillée a confirmé les premières observations (C.O. ROTH, en collaboration avec L. PRODI, M. MAESTRI et V. BALZANI, Université de Bologne).

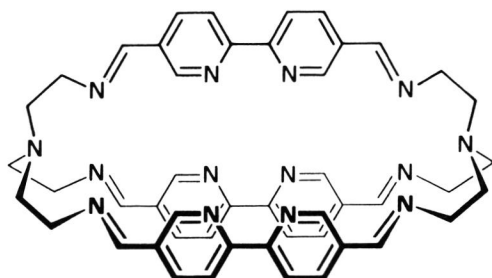


Une étude photophysique générale de l'effet d'antenne (ou de collecteur) présent dans les cryptates photoactifs de lanthanides a été publiée (5) et leurs propriétés ont été comparées à celles d'autres espèces supramoléculaires luminescentes (7).

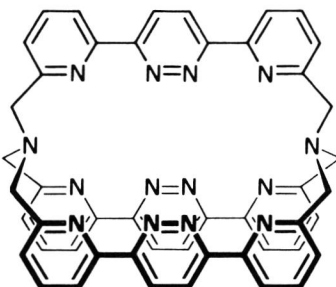


4) Cryptates polynucléaires

La condensation de la tetramine tren $N(CH_2CH_2CH_2)_3$ avec la diformyl-5,5'-bpy fournit en une seule étape un ligand macrobicyclique susceptible de former un cryptate trinuéclaire par inclusion de trois ions métalliques (D. LIENBAUM, R. ZIESSEL). Des travaux sur le même thème ont été réalisés simultanément dans d'autres laboratoires (J. DE MENDOZA, E. MESA, J.C. RODRIGUEZ-UBIS, P. VAZQUEZ, Université Autonome de Madrid ; F. VÖGTLE, P.-M. WINDSCHEIF, Université de Bonn ; K. RISSANEN, Université de Jyväskylä).



La synthèse de la bis-pyridine-3,6-pyridazine fonctionnalisées a été menée à bien, permettant de réaliser le couplage de trois unités en un cryptant macrobicyclique par l'intermédiaire du macrocycle correspondant. Ces composés devraient former des complexes métalliques dinucléaires. En particulier, les cryptates contenant deux ions lanthanides devraient présenter des propriétés luminescentes intéressantes. Des études de complexation sont en cours. La condensation de trois unités diformyl du même type avec deux unités tren fournit un macrobicycle qui pourrait former les premiers cryptates tétranucléaires (K. WATSON).



5) Complexes macrocycliques et cryptates d'anions

L'étude de la stabilité des cryptates d'anions formés par des ligands octaaza macrobicycliques décrits précédemment est en cours (B. DIETRICH).

Les structures cristallines des hexachlorhydrates d'hexaazamacrocycles révèlent que l'un d'entre eux forme un complexe dinucléaire avec deux ions chlorure en accord avec les études de RMN ^{35}Cl (1). La synthèse de polyamines macrocycliques pouvant servir de transporteurs d'anions est en cours (H. FENNIRI).

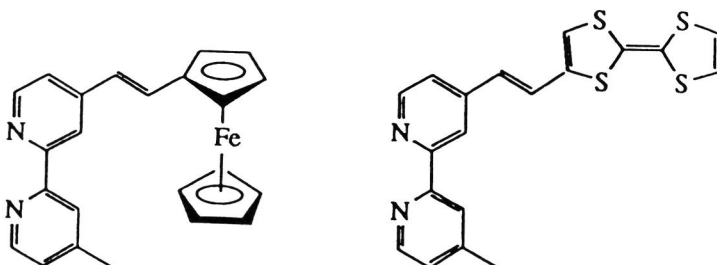
III. - Sémiochimie

Plusieurs études sur la génération et le traitement de *signaux chimiques*, un domaine que l'on peut dénommer *sémiochimie*. Ces phénomènes entrent dans

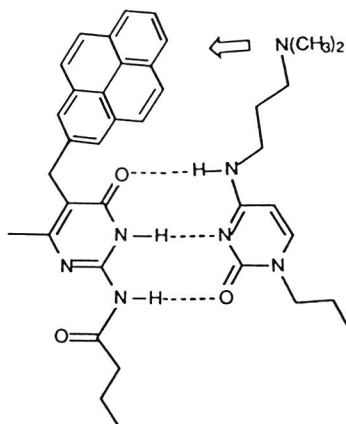
le cadre de la *photonique*, de l'*électronique* et l'*ionique moléculaires* suivant que le signal est porté par des photons, des électrons ou des ions.

1) Effets et signaux optiques

Lorsqu'un groupe électroactif est greffé sur un centre luminescent, on peut espérer réaliser le pilotage électrochimique des propriétés optiques, le passage entre états oxydé et réduit pouvant conduire à une extinction ou à une levée de l'extinction de l'émission. On disposerait ainsi d'un *interrupteur électro-optique moléculaire*. Lorsqu'un groupe ferrocényle ou tétrathiafulvalène est greffé sur un complexe tris-bipyridine du ruthénium, la luminescence intense bien connue de ce centre est éteinte. L'oxydation du groupe électroactif conduit à l'apparition d'une fluorescence. Les phénomènes sont cependant compliqués par l'instabilité des espèces oxydées formées. L'obtention de systèmes plus stables est à l'étude (V. GOULLE).



La formation d'une unité associée par interaction entre deux composants complémentaires portant des groupes de reconnaissance adéquats, peut conduire à une modification notable des propriétés optiques par rapport à celles des espèces libres. Il en résulte une sorte de *lecture optique de la reconnaissance moléculaire*. Des effets de ce type ont été observés dans le cas de l'extinction de fluorescence du pyrène par une amine tertiaire (M. ONAKA).



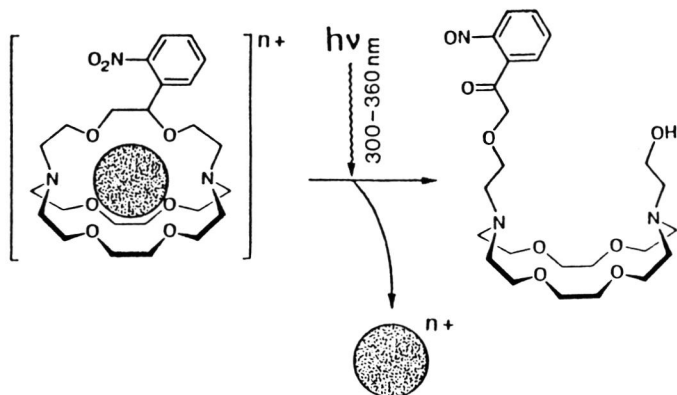
2) Effets électroniques

La synthèse de polyènes portant des groupes bpy en bout de chaîne a été réalisée et des complexes métalliques ont été obtenus ; ils représentent des fils moléculaires de type métalcaroténates (V. GOULLE).

Des essais d'introduction d'un interrupteur photo-activé sur un composé électroactif sont en cours (N. LUI).

3) Signaux ioniques

Les travaux portant sur la réalisation de cryptates susceptibles de subir une photo coupure ont été poursuivis (8). Des résultats positifs ont été obtenus, mettant en évidence la production d'un signal ionique par irradiation du cryptate du fait de la libération du cation complexé (R. WARMUTH, en collaboration avec E. GRELL, Institut Max Planck, Francfort).



La synthèse de cryptants macrobicycles portant des groupes donneur-accepteur colorés et fortement polarisables est en cours ; leurs propriétés optiques devraient dépendre des ions complexés.

La réalisation de cryptants permettant la complexation et la décomplexation réversible de cations à l'aide de séquences photocyclisation-photoouverture est à l'étude (N. LUI).

IV. - Autoorganisation moléculaire

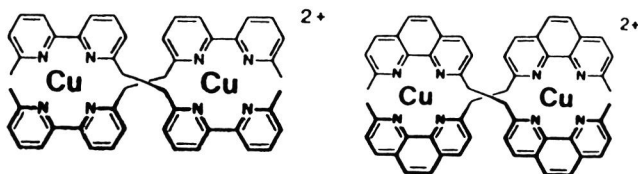
La mise au point de systèmes moléculaires programmés capables de s'auto-organiser s'étend sur trois domaines : les hélicates, les systèmes inorganiques nouveaux et les systèmes organiques.

Il s'y rajoute la confirmation récente de résultats obtenus au laboratoire il y a une vingtaine d'années (!) portant sur la présence d'un point d'inflexion

(vers 15°) dans la variation des temps de relaxation nucléaire de la quinoléine liquide en fonction de la température. Ce phénomène peu ordinaire peut indiquer la présence d'une organisation supramoléculaire à courte distance dans la quinoléine liquide (R. ZINSIUS, J.-P. KINTZINGER, en collaboration avec D. JALABERT, J.-B. ROBERT, H. ROUX-BUISSON, S.N.C.I.-C.N.R.S., Grenoble ; D. CANET, P. TEKELY, Université de Nancy).

1) Hélicates - Complexes métalliques en double hélice

Des ligands acycliques contenant deux unités bipy ou 9,10-phénanthroline (phen) séparées par un groupe CH₂-CH₂ ont été synthétisés. Ils forment des dihélicates par complexation de deux ions Cu(I), démontrant que le groupe phen d'une part et la séquence CH₂-CH₂ d'autre part, permettent aussi l'établissement de la structure en double hélice (9, 10).

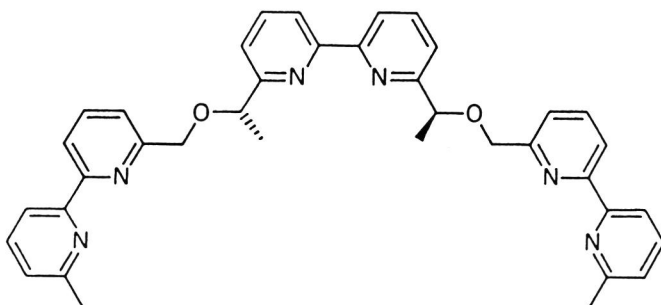


La synthèse de brins oligobipyridines non-substitués et disubstitués en 4,4' conduisant à la formation des hélicates par complexation d'ions Cu(I) ou Ag(I), a été publiée (11). La formation et la caractérisation des tri- et penta-deoxyribonucléohélicates DNH portant respectivement huit et douze nucléosides de type thymidine ont été décrites (12).

Les hélicates sont obtenus sous forme racémique, mélange des composés à hélicité gauche et droite. Il serait très intéressant d'arriver à produire une *induction d'hélicité* à l'aide d'un élément asymétrique. Une induction partielle a été obtenue par un résidu α -phényléthylamine optiquement actif greffé en positions 4,4' d'un dihélicate (U. KOERT).

Un ligand chiral bis(dihydrooxazole) susceptible d'être introduit dans un brin oligobpy a été synthétisé (13).

Par ailleurs, l'introduction au milieu d'un brin tris-bpy, d'une unité bpy rendue chirale par deux groupes méthyle (C. BOLM, Université de Bâle) a permis d'obtenir un complexe de Cu(I) présentant un dichroïsme circulaire très intense et dont les propriétés spectrales sont en accord avec la formation d'un trihélicate avec une *induction totale d'hélicité* (W. ZARGES).



La synthèse multi-étape de quantités suffisantes de brins di-, tri-, tétra- et penta-bipy portant des substituants CONEt_2 en 4,4' a été menée à bien, ainsi que leur hydrolyse en acides et leur conversion en esters $-\text{CO}_2\text{Et}$ (A. MARQUIS-RIGAULT).

Des études physico-chimiques détaillées sur la formation des hélicates a permis de confirmer deux propriétés de grand intérêt :

- 1) une *coopérativité positive* marquée (A. PFEIL) ;
- 2) une *auto-reconnaissance*, un mélange de brins différents donnant lieu à la formation préférentielle d'hélicates à brins identiques plutôt que d'hélicates mixtes (A. MARQUIS-RIGAULT).

La cinétique de formation des hélicates est aussi à l'étude (A. PFEIL).

2) Autoorganisation de systèmes inorganiques

Deux études ont été engagées, portant :

- 1) sur la possibilité de formation spontanée de complexes en forme de carré ou de cube à partir de polycarboxylates organiques et d'un élément de jonction dinucléaire de type $\text{M}_2(\text{R CO}_2)_4$ (G. HANAN) ;
- 2) sur l'assemblage spontané d'une structure en forme de cylindre à partir d'éléments organiques adéquats et d'ions Cu(I) (P. BAXTER).

3) Autoorganisation de systèmes organiques

L'utilisation de liaisons hydrogène entre bases hétérocycliques complémentaires au lieu d'ions métalliques, comme interaction de base, peut en principe permettre de mieux diriger l'autoorganisation d'une espèce supramoléculaire sous contrôle de la reconnaissance moléculaire entre éléments adéquats.

Trois projets dans cette direction ont été entrepris qui pourraient conduire à l'assemblage spontané :

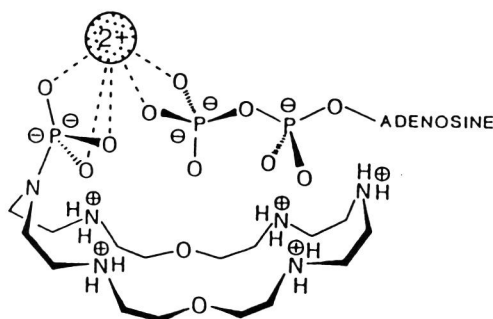
- 1) d'une structure cyclique supramoléculaire à partir de deux composants hétérocomplémentaires (M. CHORGHADÉ, E. NOLEN) ;

2) d'une structure cyclique semblable à partir d'un seul composant auto-complémentaire (Y. TANAKA) ;

3) de porphyrines dans lesquelles des bases hétérocycliques ont été introduites (R. FISCHER).

V. - Catalyse Supramoléculaire

L'addition d'ions Mg^{2+} permet de réaliser en solution aqueuse la catalyse supramoléculaire de la *formation d'ATP* par phosphorylation de l'ADP à partir de l'acétylphosphate et du récepteur macrocyclique [24]- N_6O_2 (14).



VI. - Interactions Bioorganiques

La synthèse de deux dérivés du macrocycle [24]- N_6O_2 portant une ou deux unités acridine a été réalisée en vue de la complexation d'espèces nucléotidiques (H. FENNIRI), et de l'étude de leur interaction avec les acides nucléiques (B. CARTER).

Les travaux sur l'interaction des hélicates avec les acides nucléiques ont été poursuivis. La fixation des hélicates conduit à une augmentation de la température de fusion et augmente avec le nombre de charges. Par ailleurs, elle semble se faire dans le grand sillon de l'ADN, comme l'indique l'inhibition de la coupure par l'enzyme de restriction Eco-R5. On obtient ainsi une sorte d'hélice quadruple mixte : double hélice de l'ADN + double hélice de l'hélicate (B. SCHOENTJES).

La réaction du cis-platinum avec l'ADN en présence du cation intercalant N-méthyl-2,7-diazapyrénium étudié précédemment, conduit à l'établissement d'un pont entre l'intercalant et une base plutôt qu'entre deux bases (16).

VII. - Divers

Un article général expose les perspectives en chimie supramoléculaire, notamment sous l'angle du passage de la reconnaissance moléculaire vers le

traitement de l'information et l'autoorganisation moléculaires (17, 18). Le point de vue sur le rôle et l'utilisation des langues dans les sciences a été exprimé au cours d'un colloque (19).

Un texte intitulé « *Alchimères* » présente la chimie comme un art du réel, en accompagnement d'un recueil de photographies de Tromeur (20).

PUBLICATIONS

1. S. BOUDON, A. DECIAN, J. FISCHER, M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, G. WIPFF, *Structural and anion coordination features of macrocyclic polyammonium cations in the solid, solution and computational phases* (J. Coord. Chem., 23, 113, 1991).
2. R. ZIESSEL, J.-M. LEHN, *Synthesis and metal-binding properties of polybipyridine ligands derived from acyclic and macrocyclic polyamines* (Helv. Chim. Acta, 73, 1149, 1990).
3. V. BALZANI, E. BERGHMANS, J.-M. LEHN, N. SABBATINI, R. TERÖRDE, R. ZIESSEL, *Luminescence properties of Eu³⁺ complexes of tripode and tetrapode ligands containing 2,2'-bipyridine units* (Helv. Chim. Acta, 73, 2083, 1990).
4. V. BALZANI, J.-M. LEHN, J. VAN DE LOOSDRECHT, A. MECATI, N. SABBATINI, R. ZIESSEL, *Luminescence properties of Eu³⁺ and Tb³⁺ complexes of branched macrocyclic ligands containing four 2,2'-bipyridine units* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 190, 1991).
5. J.-M. LEHN, C.O. ROTH, *Synthesis and properties of sodium and europium(III) cryptates incorporating the 2,2'-bipyridine 1,1'-dioxide and 3,3'-biisoquinoline 2,2'-dioxide units* (Helv. Chim. Acta, 74, 572, 1991).
6. B. ALPHA, R. BALLARDINI, V. BALZANI, J.-M. LEHN, S. PERATHONER, N. SABBATINI, *Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: A photophysical study* (Photochemistry and Photobiology, 52, 299, 1990).
7. N. SABBATINI, A. MECATI, M. GUARDIGLI, V. BALZANI, J.-M. LEHN, R. ZIESSEL, R. UNGARO, *Lanthanide luminescence in supramolecular species* (J. of Luminescence, 48 & 49, 463, 1991).
8. R. WARMUTH, E. GRELL, J.-M. LEHN, J.W. BATS, G. QUINKERT, *Photo-Cleavable Cryptands: Synthesis and Structure* (Helv. Chim. Acta, 74, 671, 1991).
9. Y. HE, J.-M. LEHN, *Complexation properties and synthesis of 1,2-bis(2,2'-bipyridinyl)ethylene and 1,2-bis(2,2'-bipyridinyl)ethane ligands with Cu(I)* (Chem. J. Chinese Univ. (English Edition), 6, 183, 1990).
10. M.-T. YOUINOU, R. ZIESSEL, J.-M. LEHN, *Formation of dihelicate and mononuclear complexes from ethane-bridged dimeric bipyridine or phenan-*

- throline ligands with copper(I), cobalt(II), and iron(II) cations* (Inorg. Chem., 30, 2144, 1991).
11. M.M. HARDING, U. KOERT, J.-M. LEHN, A. MARQUIS-RIGAUT, C. PI-GUET, J. SIEGEL, *Synthesis of unsubstituted and 4,4'-substituted oligobipyridines as ligand strands for helicate self-assembly* (Helv. Chim. Acta, 74, 594, 1991).
 12. U. KOERT, M.M. HARDING, J.-M. LEHN, *DNH deoxyribonucleohelicates : self-assembly of oligonucleosidic double-helical metal complexes* (Nature, 346, 339, 1990).
 13. J. HALL, J.-M. LEHN, A. DECIAN, J. FISCHER, *Synthesis and structure of the copper(II) complex of a chiral bis(dihydrooxazole) ligand* (Helv. Chim. Acta, 74, 1, 1991).
 14. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Supramolecular catalysis of adenosine triphosphate synthesis in aqueous solution mediated by a macrocyclic polyamine and divalent metal cations* (J. Chem. Soc. Chem. Commun., 451, 1991).
 15. D. CORDIER, M.W. HOSSEINI, *Binding of ATP and ADP by polymer supported anion receptor molecules* (New. J. Chem., 14, 611, 1990).
 16. J.-M. MALINGE, M. SIP, A.J. BLACKER, J.-M. LEHN, M. LENG, *Formation of a DNA monofunctional cis-platinum adduct cross-linking the intercalating drug N-methyl-2,7-diazapyrenium* (Nucleic Acids Research, 18, 3887, 1990).
 17. J.-M. LEHN, *Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 1304, 1990).
 18. J.-M. LEHN, *From molecular recognition towards information and signal processing at the supramolecular level, dans Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Eds. H.-J. Schneider, H. Dürr, VCH Verlagsgesellschaft, pp. 1-28, 1991).
 19. J.-M. LEHN, *Le devoir de communiquer, dans Quelles langues pour la science* (Editions La Découverte, 31, 1990).
 20. J.-M. LEHN, *Alchimères* (Editions Rémanences, Strasbourg, 1991).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— 40. Tagung der Nobelpreisträger, Lindau (Bodensee), 2-6 juillet 1990, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— 8th International Conference on Organic Synthesis (IUPAC), Helsinki, 23-27 juillet 1990, *Supramolecular Reactivity and Catalysis*.

— XXVII International Conference on Coordination Chemistry, Gera, 13-18 août 1990, *Coordination Compounds as Molecular Devices : Light Conversion, Electron-Transfer and Self-Assembling*.

— Polish School on Supramolecular Chemistry, Polish Academy of Sciences and Technical University of Gdansk, 20-30 août 1990, 6 conférences sur le thème : *Chimie Supramoléculaire : Fondements et Perspectives*.

— VII International Symposium on Homogeneous Catalysis, Lyon-Villeurbanne, 3-7 septembre 1990, *Advances in Supramolecular Reactivity and Catalysis*.

— CIS Biointernational, Marcoule, 4 septembre 1990, *Chimie Supramoléculaire : Fondements et Perspectives*.

— 6th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Berlin, 10-14 septembre 1990, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization*.

— NATO Advanced Research Workshop, Houthalen-Helchteren, 18-21 septembre 1990, *Supramolecular Catalysis and Phosphoryl Transfer*.

— Scientific Jubilee Symposium, BASF, Ludwigshafen, 24-26 septembre 1990, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Molecular Devices and Self-Organization*.

— First International Summer School of Supramolecular Chemistry, Strasbourg, 16-28 septembre 1990, 3 conférences sur le thème : *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— Institut Heyrovsky, Prague, 2 octobre 1990, *Supramolecular Chemistry : 1) Molecular Devices ; 2) Self-Organization*.

— J. Clarence Karcher Lecture, The University of Oklahoma, Norman, 17 octobre 1990, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Cliff S. Hamilton Award in Organic Chemistry, University of Nebraska, Lincoln, 18 octobre 1990, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Department of Chemistry, Arizona State University, Tempe, 22 octobre 1990, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Molecular Devices and Self-Organization*.

— Marvel/Monsanto Lectures, The University of Arizona, Tucson, 22-24 octobre 1990, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives : 1) Molecular Recognition ; 2) Supramolecular Catalysis and Enzyme Models ; 3) Transport Processes and Molecular Devices ; 4) Molecular Information and Self-Organization*.

— Beckman Lecture, California Institute of Technology, Pasadena, 26 octobre 1990, *Supramolecular Chemistry : Molecular Information and Self-Organization*.

— Commission of the European Communities, Bruxelles, Esprit Conference, 12-15 novembre 1990, *Towards Molecular Devices*.

— Milan Welcomes the Nobel Laureates, Citta' della Scienza e della Tecnica, Milan, 11-13 novembre 1990, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— European Congress, Engineering a Better World with Chemistry, The Hague, 21-23 novembre 1990, *Supramolecular Chemistry - Strategies towards a Molecular Information Science*.

— European Materials Research Society, 1990 Fall Conference, Strasbourg, 27-30 novembre 1990, *Supramolecular Materials - Molecular Information and the Design of « Intelligent » Materials*.

— Esprit Conference, Bruxelles, 12-15 novembre 1990, *Perspectives in Supramolecular Chemistry - Towards Molecular Devices*.

— Société Française de Chimie, Division de Chimie Organique, Paris, 5 décembre 1990, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire : Information Moléculaire et autoorganisation*.

— Workshop on Frontiers of the Chemistry of Metal Ions Approaching the Year 2000, Florence, 29-31 décembre 1990, *Coordination Compounds as Molecular Devices*.

— 4^e Colloque I.N.S.E.R.M. d'Ingénierie des Protéines, Mont Sainte-Odile, 3-6 février 1991, *Chimie Supramoléculaire : De la Reconnaissance au Traitement Moléculaire de l'Information et à l'Autoorganisation*.

— Annual Chemical Congress, 150th Anniversary, Royal Society of Chemistry, Imperial College, Londres, 10 avril 1991, Education Division : *Supramolecular Chemistry* ; 11 avril 1991, Perkin Division : *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— University College, Dublin, 12 avril 1991, *Supramolecular Chemistry*.

— Meeting « Selection - Natural and Unnatural Biotechnology », Göttingen, 18-20 avril 1991, *Synthetic Selforganizing Systems*.

— 26th Bürgenstock Conference on Stereochemistry, 28 avril-4 mai 1991, *Helicate Self-Organisation - A Doubly Twisted Stereochemistry*.

— 6^e Symposium International sur les Composés d'Intercalation (ISIC 6), Orléans, 27-31 mai 1991, *Supramolecular Chemistry : From Molecular recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization*.

— III International Symposium on Chemical Physics, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, Moscou, 16-23 juin 1991, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— Lensoviet Institute of Technology, Leningrad, 20 juin 1991, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

CONFÉRENCIERS INVITÉS À L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR, STRASBOURG

- Luis ECHEGOYEN (University of Miami, U.S.A.), *Lipophilic crown ethers : aggregation, cation binding and transport* (6 juillet 1990).
- Johannes DALE (University of Oslo, Norvège), *The design and synthesis of novel ligands for small cations* (28 septembre 1990).
- Jonathan L. SESSLER (University of Texas, Austin, U.S.A.), *Expanded porphyrins : Large Texas size porphyrin-like macrocycles* (20 novembre 1990).
- T. SHIMIZU (Université de Tokyo, Japon), *Functional molecular materials toward Molecular Devices* (14 décembre 1990).
- Brian W. METCALF (SmithKline Beecham Pharmaceuticals, U.S.A.), *The Inhibition of Steroid 5- β Reductase - The Design of uncompetitive inhibitors* (14 décembre 1990).
- Ernst GRELL (Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main, Allemagne), *Chemical Tools for the Investigation of Cation Transport in Membranes* (18 janvier 1991).
- Dietrich HAARER (Universität Bayreuth, Allemagne), *Light-induced proton transfer reactions as model systems for molecular optical information storage* (1^{er} mars 1991).
- William J. JORGENSEN (Yale University, New Haven, U.S.A.), *Insights on molecular recognition from solution modeling* (8 mars 1991).
- Randolph P. THUMMEL (University of Houston, U.S.A.), *Polyaza cavity-shaped molecules or new ligands that really bite* (22 mars 1991).
- Mukund S. CHORGHADÉ (Dow Chemical, Freeport, U.S.A.), *Synthetic aspects of complex carbohydrates and enzyme inhibitors* (19 avril 1991).
- Enrico CLEMENTI (IBM, Kingston, New York, U.S.A.), *Ab-initio techniques from nuclei and electrons, to atoms and molecules, from interaction potentials to solvents and solutions, with an attempt to point out present and future limitations* (5 to 10 years from now) (26 avril 1991).
- Richard A. LERNER (The Scripps Research Institute, La Jolla, U.S.A.), *Catalytic antibodies* (24 mai 1991).
- Kazuhiko SAIGO (The University of Tokyo, Japon), *Synthesis, properties, and chiral recognition ability of optically active artificial polyamides* (3 juin 1991).

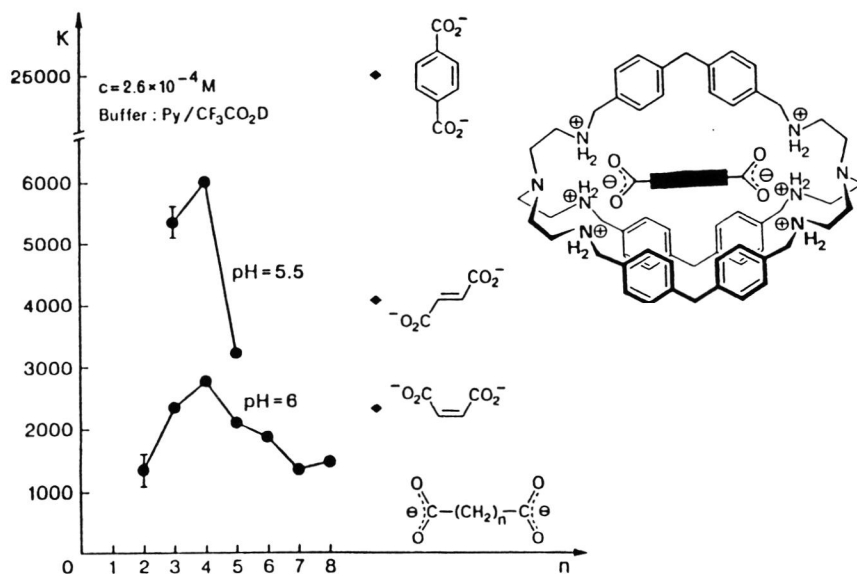
B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

B 1) Equipe « Interactions Moléculaires » dirigée par J.-M. LEHN
(U.P.R. 285 du C.N.R.S.)

I. - Récepteurs moléculaires - Reconnaissance moléculaire

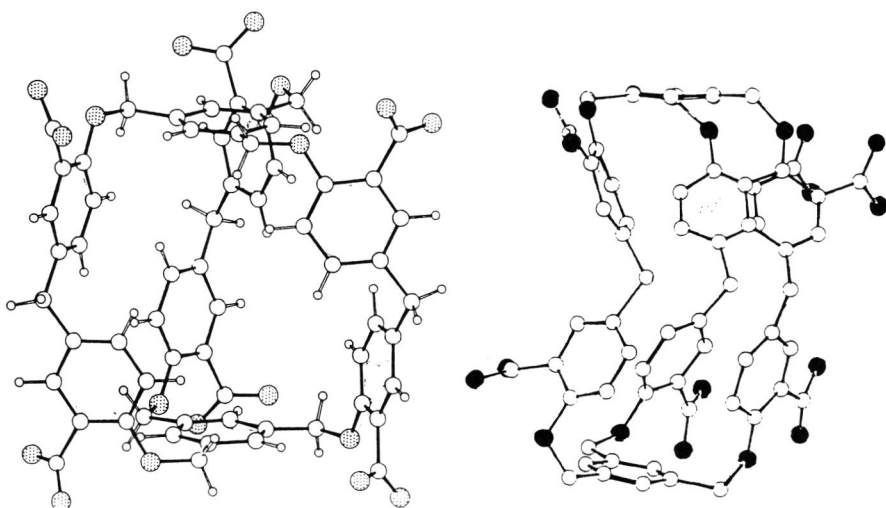
1) Récepteurs moléculaires de type cyclophane

La complexation de substrats dicarboxylates par un récepteur macrobicyclique polyammonium conduit à des cryptates supramoléculaires et présente à la fois des stabilités et des sélectivités élevées. Les résultats obtenus ont été publiés (21).



Le récepteur macrobicyclique hexacarboxylique obtenu précédemment a pu être cristallisé sous deux formes et les structures correspondantes ont été obtenues. Dans l'un des cas, la cage moléculaire est « ouverte » et présente une cavité interne. Dans le deuxième cas, la molécule est « écrasée et ne contient pas de cavité » ; dans le cristal des couches de molécules hexacarboxy-

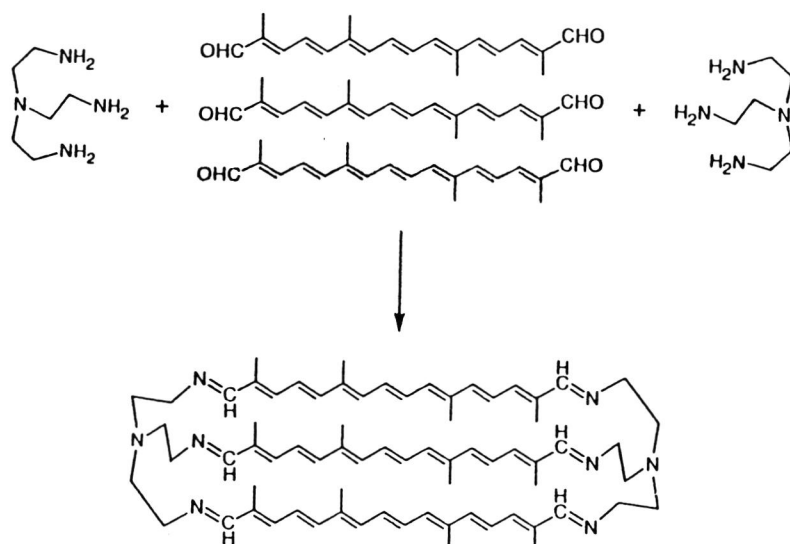
lates alternent avec des couches contenant 31 molécules d'eau pour 12 cations Na^+ et qui correspondent à une solution saline concentrée (environ 20 M en Na^+). Ces observations sont très intéressantes car on peut considérer qu'elles représentent la première observation structurale directe des effets hydrophobes sur la forme d'une molécule, l'écrasement observé dans le deuxième cas pouvant leur être attribué au moins en partie (MERIC, J. P. VIGNERON, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



Ce récepteur hexacarboxylate forme des complexes stables et sélectifs avec divers cations ammonium quaternaires (R. MERIC, J.-P. VIGNERON).

Des travaux de synthèse d'un récepteur artificiel de l'acétylcholine ont été entrepris (J. KOTZYBA, J.-P. VIGNERON).

La condensation du composé $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ avec des dialdéhydes polyéniques fournit en une étape et avec de bons rendements des molécules macrobicycliques formées par un triple brin polyconjugué et qui donnent des complexes dinucléaires avec l'ion $\text{Cu}(\text{I})$. En plus de l'intérêt de leur structure, ces systèmes pourraient présenter des propriétés électroniques et optiques nouvelles (J.-P. VIGNERON).



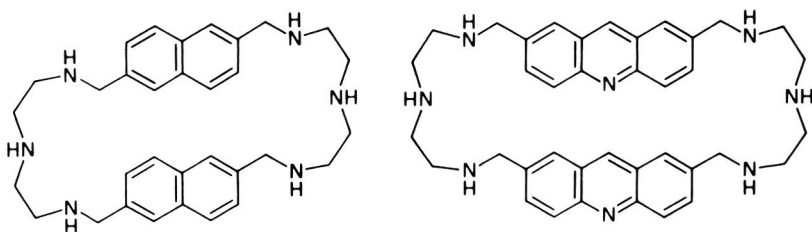
2) Récepteurs de type cyclointercalant

La préparation et les propriétés de dérivés de la phénazine ont été publiées (22).

L'étude de la complexation de diverses molécules anioniques planes par les récepteurs bicyclo-bis-intercalants décrits précédemment a été achevée et l'interaction de ces molécules avec des polynucléotides a été observée (S. CLAUDE, F. SCHMIDT).

Etant donné les propriétés complexantes très prononcées présentées par le macrobicyclic ci-dessus, il est apparu qu'un accès facile à des récepteurs bis-intercalants intéressants pourrait consister dans la condensation de molécules dialdéhydiques planes avec la triamine $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ suivie de la réduction de la tétramine obtenue. Effectivement, avec le naphthalène -2,6-dicarboxaldéhyde, on obtient ainsi un récepteur soluble dans l'eau sous forme tétraprotonée, qui complexe fortement et sélectivement de nombreuses molécules anioniques planes, probablement par intercalation entre les deux parois (M. DHAENENS, J.-P. VIGNERON).

Ces résultats très prometteurs ont été étendus à la synthèse par la même voie de récepteurs présentant comme parois des unités intercalantes de type acridine, ainsi que des systèmes hétéropolycycliques plus étendus (M.-P. TEULADE-FICHO).

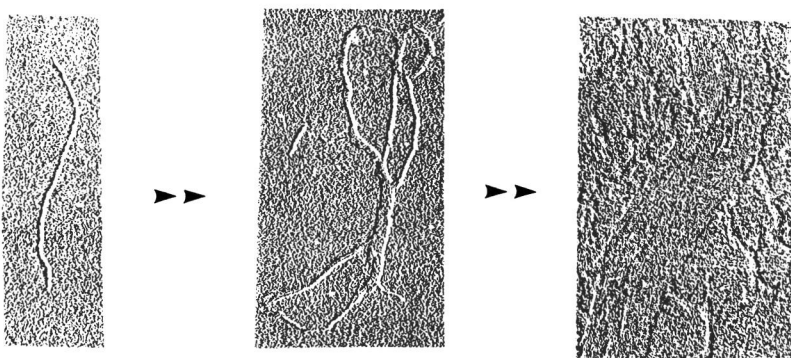


L'étude de macrocycles contenant une ou plusieurs unités anthracéniques a été poursuivie ; la structure cristalline d'un composé a été déterminée (Y.H. JACQUET, en collaboration avec H. BOUAS-LAURENT, P. MARSAU, Université de Bordeaux).

Les résultats de l'étude photophysique de l'interaction d'un macrotricyclic contenant un groupe porphyrine avec des polynucléotides ont été publiés (23).

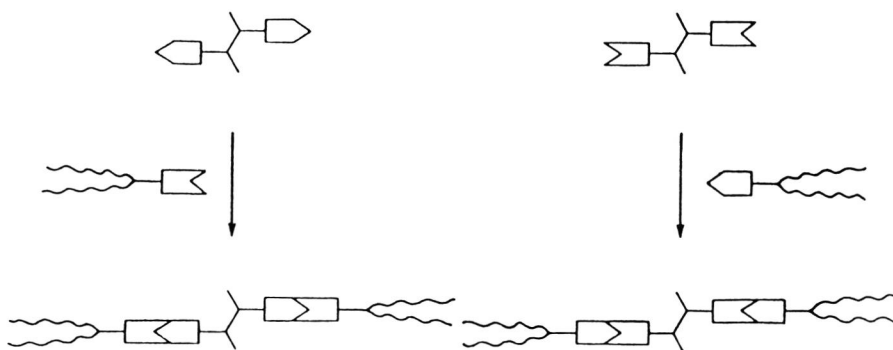
II. - Phases organisées supramoléculaires « informées »

Les phases mésomorphes polymériques supramoléculaires obtenues précédemment ont été caractérisées par microscopie électronique. Les dimensions des espèces formées sont en accord avec les résultats antérieurs. On observe le passage progressif d'un noyau à un brin par élongation, puis à un « arbre » par association latérale partielle de plusieurs brins et, enfin, à une fibre par association latérale multiple (C. FOUQUEY, en collaboration avec T. GULIK, Institut de Génétique Moléculaire, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette).

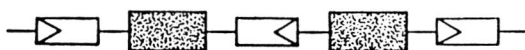


Ces résultats permettent d'envisager le développement d'une chimie des *polymères supramoléculaires* sur la base de phénomènes de reconnaissance moléculaire. En particulier, la synthèse de composants à sites d'interaction multiples a été entreprise afin d'étudier les phénomènes de *réticulation supramoléculaire*.

La synthèse d'unités de reconnaissance susceptibles d'être greffées sur des silicones a été effectuée (J. GABARD). La combinaison de composants à deux groupes de reconnaissance avec leurs complémentaires à groupe unique fournit aussi des phases mésomorphes par association (J. BRIENNE, C. FOUQUEY).



La synthèse d'éléments permettant l'autoassemblage de barres rigides supramoléculaires (de type « polymères en échelle », « ladder polymers ») a été entreprise (M. KOTERA).



La synthèse d'une molécule bis-lactame de type bicyclo [2.2.2] octane est en cours. Les formes racémique et optiquement actives d'un tel système devraient donner lieu à l'auto-assemblage de structures différentes (J. BRIENNE).

III. - Chimionique

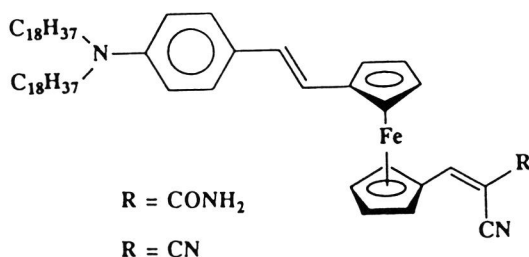
1) *Electronique moléculaire - Fils et interrupteurs moléculaires*

Les études sur les fils électriques moléculaires ont porté sur :

- la synthèse d'un analogue saturé, fil isolant devant servir de référence dans les mesures en couche BLM ;
- les polyènes α , ω -bisferrocényles ;
- les propriétés redox de la canthaxanthine ;
- la fourniture de polyènes donneur-accepteur à plusieurs laboratoires désirant effectuer diverses mesures physiques ;
- la synthèse de nouveaux composés bis-pyridinium (M. BLANCHARD-DESCE).

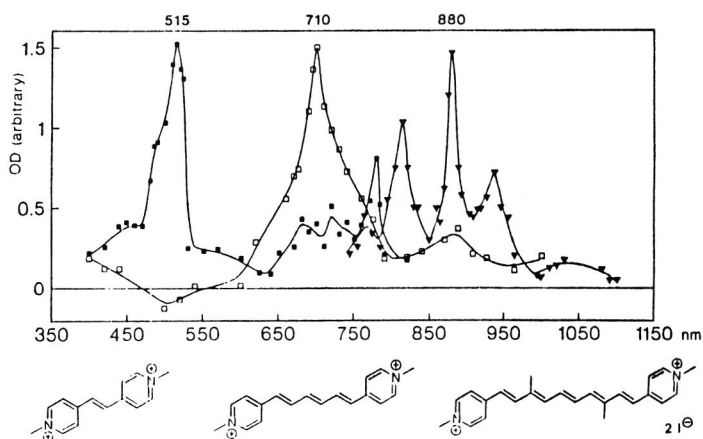
Des composés lipophiles conjugués portant un groupe donneur et un groupe accepteur en bout de chaîne et incorporant un groupe électroactif ferrocényle

ont été synthétisés. Ces composés pourraient former des couches moléculaires sur une électrode, permettant ainsi le pilotage redox des propriétés du film obtenu par oxidation/réduction électrochimique (X.D. CHAI).



Les fils polyéniques bis-pyridinium forment des complexes d'inclusion très stables avec des dérivés polyanioniques de la β -cyclodextrine (voir ci-dessous) ; on obtient ainsi des fils électriques moléculaires entourés par une gaine isolante qui devrait les stabiliser et en modifier les propriétés électroniques (Y. IHARA).

La réduction des fils bis-pyridinium par radiolyse pulsée a permis de produire les espèces monoréduites qui sont les intermédiaires « actifs » dans le processus de conduction transmembranaire (en collaboration avec A. SLAMASCHWOK, université de Jérusalem).

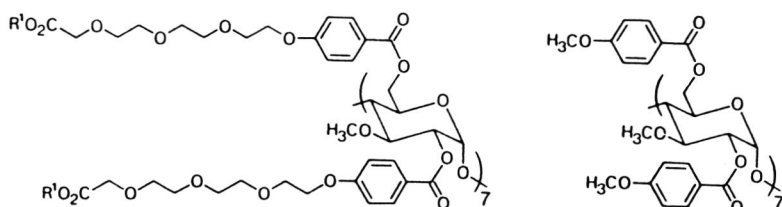


2) Ionique moléculaire - Canaux ioniques

La synthèse de divers dérivés fonctionnalisés de la β -cyclodextrine a été réalisée (J. CANCEILL) :

— des dérivées à longues chaînes représentant des « *gerbes (ou bouquets) moléculaires* » ;

— des dérivés portant des groupes naphthoyles et destinés à des études photophysiques de propagation d'excitation (en collaboration avec B. VALEUR, C.N.A.M.).



L'incorporation de ces composés dans des vésicules et l'étude de leur éventuelle aptitude à fonctionner comme canal ionique transmembranaire ont été poursuivies. Les mesures de RMN n'ont pas permis pour l'instant de mettre un tel phénomène en évidence (M. PREGEL).

3) Effets optiques

L'étude des propriétés photophysiques de molécules polyéniques donneur-accepteur a été publiée (24).

Les effets optiques non-linéaires de composés donneur-accepteur aromatiques non-centrosymétriques de type 1,3,5-triamine-2,4,6-trinitrobenzène ont été décrits (25).

Une présentation générale des travaux du Laboratoire portant sur les effets optiques non-linéaires et sur leurs rapports avec l'organisation supramoléculaire a été faite (26).

PUBLICATIONS

21. J.-M. LEHN, R. MERIC, J.-P. VIGNERON, I. BKOUICHE-WAKMAN, C. PASCARD, *Molecular Recognition of Anionic Substrates. Binding of Carboxylates by a Macrobicyclic Coreceptor and Crystal Structure of its Supramolecular Cryptate with the Terephthalate Dianion* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 62, 1991).
22. J.-M. LEHN, F. SCHMIDT, J.-P. VIGNERON, *Préparation and Reactivity of Polyfunctional Phenazine Derivatives* (J. Heterocyclic Chem., 27, 1633, 1990).
23. A. SLAMA-SCHWOK, J.-M. LEHN, *Interaction of a Porphyrin-Containing Macrotetracyclic Receptor Molecule with Single Stranded and Double Stranded Polynucleotides. A Photophysical Study* (Biochemistry, 29, 1633, 1991).
24. A. SLAMA-SCHWOK, M. BLANCHARD-DESCE, J.-M. LEHN, *Intramolecular Charge Transfer in Donor-Acceptor Molecules* (J. Phys. Chem., 94, 3894, 1990).
25. I. LEDOUX, J. ZYSS, J.S. SIEGEL, J. BRIENNE, J.-M. LEHN, *Second harmonic generation from non-dipolar non-centrosymmetric aromatic charge-transfer molecules* (Chem. Phys. Let., 172, 440, 1990).
26. J.-M. LEHN, *From Molecular to Supramolecular Nonlinear Optical Properties*, in ACS Symposium Series 455, *Materials for Nonlinear Optics* (Chemical Perspectives ; Eds. S.R. Marder, J.E. Sohn, G.S. Stucky, 1991, p. 436).
27. P. HOLY, W.E. MORF, K. SEILER, W. SIMON, J.-P. VIGNERON, *Enantioselective Optode Membranes with Enantiomer Selectivity for (R)- and (S)-l-Phenylethylammonium Ions* (Helv. Chim. Acta, 73, 1171, 1991).

THÈSE

Thèse de Doctorat ès Sciences

S. CLAUDE, *Etude de récepteurs bicyclo-bis-intercalants* (Université Pierre et Marie Curie, 21 décembre 1990).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— Les conférences présentées (voir ci-dessus) ont portées à la fois sur les travaux réalisés au Collège de France et à l'Université Louis Pasteur.

Docteur Mireille BLANCHARD-DESCE, CR1, C.N.R.S.

— Lozari (Corse), 5 septembre 1990, GECO 31, *Molécules polyéniques électroactives : modèles de fil moléculaire conducteur*.

— Strasbourg, Institut Le Bel, Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, 11 décembre 1990, *Approches de fils moléculaires conducteurs*.

— Orsay, Université Paris Sud, 23 janvier 1991, *Molécules polyéniques électroactives : des composés pour l'électronique moléculaire ?*

— Paris, Ecole Normale Supérieure, 14 février 1991, *Molécules conjuguées électroactives : une voie pour la réalisation de fils moléculaires conducteurs*.

— Paris, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 9 mars 1991, Journée de printemps de la division de Chimie organique de la Société Française de Chimie : *Un modèle de fil moléculaire conducteur : les caroviologènes*.

— Paris, Séminaire *Les composants électroniques moléculaires* organisé par l'Institut d'Expertise et de Prospective de l'Ecole Normale Supérieure, 16 mai 1991, *Modèles de fils moléculaires conducteurs*.

— Oléron, Journées du Groupement de Recherche Electronique Moléculaire, 23 mai 1991, *Quelques modèles de commutateurs moléculaires*.

AFFECTATIONS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES
DES CHERCHEURS AYANT QUITTÉ LES LABORATOIRES EN 1990/1991

- Xiang-Dong CHAI, chercheur, Université Jilin, Changchun (Chine).
- Sylvain CLAUDE, chercheur, Hexachimie (Rueil-Malmaison).
- Luis ECHEGOYEN, Professeur, Université de Miami (U.S.A.).
- Jonathan HALL, chercheur, Université Harvard (U.S.A.).
- Mir Wais HOSSEINI, nommé Professeur, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Yasuji IHARA, Professeur, Université de Yamaguchi (Japon).
- Ludovic JULLIEN, chercheur, Université de Mayence (R.F.A.).

- Karen KWEK, Ministère de l'Intérieur, Service de criminologie (Canada).
- Claude FIGUET, Maître Assistant, Université de Genève (Suisse).
- Frédéric SCHMIDT, chercheur, UMR 26, C.N.R.S./Roussel-Uclaf.
- Raymond ZIESEL, nommé Directeur de Recherche 2 au C.N.R.S., Institut de Physique et de Chimie des Matériaux, C.N.R.S., Strasbourg.

B 2) *Equipe de « Chimie Macromoléculaire »* (appartenant à l'URA 24 du C.N.R.S.) dirigée par S. BOILEAU, DR1, C.N.R.S.

I. - *Polymérisation anionique des hétérocycles*

Des études cinétiques de la polymérisation des cyclosiloxanes D₃ et D₄, en solution dans le benzène ou le toluène avec le contre-ion crypté Li⁺ +[211], ont montré qu'il n'existe qu'un seul type d'espèces actives : les paires d'ions à cations cryptés. De ce fait, il est possible de déterminer des constantes de vitesse de propagation et de reformation des cycles qui sont significatives et comparables d'un monomère à l'autre. Il a été possible de préparer des polymères « vivants » à partir de l'hexaéthylcyclotrisiloxane en utilisant le t-butyllithium comme amorceur, dans le toluène à 20° C. Il est nécessaire d'opérer à 50 °C avec des temps plus longs pour l'hexapropylcyclotrisiloxane.

La distribution des masses molaires de ces polydi-n-alkylsiloxanes, -(SiR₂O)_n, est relativement étroite (I_p = 1,3). De plus, ces polymères présentent des phases mésomorphes colonnaires alors qu'ils ne comportent aucun groupement mésogène dans le squelette macromoléculaire ou dans les chaînes latérales. Leur structure à l'état solide est actuellement examinée par le P^r MÖLLER à l'Université de Twente (Pays-Bas), dans le cadre d'une collaboration.

Par ailleurs, il est possible de suivre quantitativement la cinétique de propagation de l'hexaéthylcyclotrisiloxane, par RMN du ¹³C et du ²⁹Si, car les vitesses réactionnelles sont suffisamment lentes pour être compatibles avec l'échelle de temps des mesures de RMN. Cette technique est particulièrement bien adaptée au cas de la polymérisation anionique de cyclosiloxanes du type -(SiCH₃RO)_x dont le temps de demi-réaction est supérieur à 24 h.

Enfin, les conditions d'obtention de polycarbosilanes par polymérisation du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilacyclobutane, avec le t-butyllithium en présence de [211] et avec des composés solubles de métaux de transition comme amorceurs, ont été examinées. Des études des mécanismes mis en jeu sont en cours.

II. - *Modification chimique de polymères. Réseaux*

Les recherches effectuées dans ce domaine sont centrées sur la modification de polysiloxanes porteurs de fonctions SiH par hydrosilylation de composés allyliques mésomorphes, hydrophiles (oligomères de l'oxyde d'éthylène) et lipophobes (composés perfluoroalkylés), dans le but de préparer des polymères bien définis qui possèdent des propriétés spécifiques. Dans quelques cas, des réactions secondaires ont été observées telles que l'hydrogénation des doubles liaisons allyliques, la transposition vinylique de ces doubles liaisons ainsi que des additions en α et β en proportions variables avec la nature du substituant.

L'hydrosilylation des carbonates allyliques $\text{ROCO}_2\text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ conduit de plus à la formation de liaisons SiOR avec libération de CO_2 et de propène à côté des produits attendus d'addition (dans des proportions 50 :50). Cette réaction parasite s'explique par le fait que les fonctions carboxyallyle, qui jouent le rôle de groupes protecteurs pour les alcools et les phénols, sont éliminées en partie par chauffage en présence de dérivés de métaux de transition (ici le catalyseur d'hydrosilylation) et d'un réducteur. Ce phénomène n'est pas observé lorsqu'un groupe méthylène supplémentaire est introduit entre la double liaison vinylique et la fonction carbonate.

Toutes ces réactions secondaires ont été étudiées sur des composés modèles, par RMN du ^1H , du ^{13}C et du ^{29}Si .

Des réseaux bien définis ont été préparés par réaction du tétraméthyltétrahydrocyclotétrasiloxane avec des polyoxydes d'éthylène α , ω -diallyliques. Ces études ont été poursuivies en faisant varier la longueur des segments polyoxyde d'éthylène ainsi que la nature de l'agent de réticulation organosilicié. Le but est de préparer des membranes à conduction ionique par complexation du perchlorate de lithium. La conductivité des membranes chargées en sel de lithium dépend entre autres de la flexibilité des nœuds. Des mesures de la mobilité des motifs $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ au voisinage des nœuds ont été réalisées par RMN du ^{13}C (mesures des temps de relaxation T_1), à différentes températures et fréquences, en l'absence et en présence de sel de lithium. L'emploi d'agents de réticulation organosiliciés conduit à des nœuds peu polaires, très souples, alors que les nœuds uréthane obtenus avec des tri ou tétraisocyanates sont polaires et rigides. Ceci peut expliquer les différences trouvées entre les deux types de réseaux pour les relations entre conductivité et concentration en sel. Ces travaux sont menés en collaboration avec le P^r H. CHERADAME à Grenoble.

Des réseaux interpénétrés PDMS-polycarbonate ont été préparés par polycondensation de PDMS α , ω -dihydroxylés avec un tétra ou trialkoxysilane, en présence de bis-carbonate d'allyle et d'éthylène glycol. La polymérisation de ce dernier monomère est provoquée par chauffage en présence d'un amorceur

radicalaire. L'influence de divers paramètres tels que la fonctionnalité des nœuds, la concentration en monomère et en catalyseur etc. sur la formation des réseaux est en cours d'étude.

III. - *Polycondensation par catalyse par transfert de phase*

L'application de la catalyse par transfert de phase aux réactions de polycondensation permet de préparer des oligomères α , ω -difonctionnels bien définis, dont la distribution des masses molaires est étroite. Des recherches ont été poursuivies dans le domaine de polymères contenant des noyaux pyridine et bipyridine. Des polythioéthers ont été préparés par réaction de dérivés dibromés avec le sulfure de sodium, en présence d'un éther-couronne comme catalyseur de transfert de phase solide/liquide. L'emploi de sulfure de sodium extrêmement sec conduit à un trimère cyclique avec d'excellents rendements alors que la présence de traces d'eau favorise la formation d'oligomères linéaires α , ω -dibromés. Ceux-ci servent de précurseurs dans la synthèse de réseaux thermostables susceptibles de présenter des propriétés complexantes intéressantes. Les propriétés du macrocycle obtenu à partir de la 2,6-dibromopyridine et de Na_2S sont examinées en collaboration avec B. DIETRICH (Laboratoire du P^r J.-M. LEHN à Strasbourg). Par ailleurs, des polyéthers ont été obtenus par réaction de la 2,6-dibromométhylpyridine avec divers bisphénols et avec la 2,6-dihydroxyméthylpyridine. L'extension de ces réactions aux dérivés analogues de la bipyridine a été entreprise afin de préparer des « hélicates » téléchéliques. La formation de réseaux par polymérisation thermique d'oligomères α , ω -diacétyléniques est suivie par IRTF et par analyse calorimétrique, en collaboration avec M. BARTHOLIN et B. SILLION au CE-MOTA.

PUBLICATIONS

- R. DORIGO, D. TEYSSIE, J.M. YU, S. BOILEAU, New polysiloxanes obtained by chemical modification using hydrosilylation : synthesis and properties (Polymer Preprint, **31** (2), 420, 1990).
- H. BEN ROMDHANE, M. BARTHOLIN, B. SILLION, S. BOILEAU, Polythioéthers à base de motifs 2,6-pyridinediyle, préparés par polycondensation par catalyse par transfert de phase (C.R. Acad. Sci. Paris, **311**, 525, 1990).
- L. LESTEL, S. BOILEAU, H. CHERADAME, Transport properties of poly(ethylene oxide)-siloxane networks containing lithium perchlorate (Second International Symposium on Polymer Electrolytes, Ed. B. SCROSATI, Elsevier Applied Sciences, 143-150, 1990).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Docteur Sylvie BOILEAU, DR1, C.N.R.S

— Pennsylvania State University, State College, U.S.A., 23 août 1990, New polysiloxanes obtained by chemical modification : synthesis and properties.

— du Pont de Nemours, Wilmington, U.S.A., 24 août 1990, Phase transfer catalyzed polycondensations : new results.

— 2nd International Symposium on Chemical Reactions on Polymers, American Chemical Society, Washington, U.S.A., 29 août 1990, New polysiloxanes obtained by chemical modification : synthesis and properties.

— Dow Corning, Barry, Royaume-Uni, 10 octobre 1990, Fluorinated and water-soluble polysiloxanes : synthesis and properties.

— 2nd International Topical Workshop : Advances in Silicon-Based Polymer Science, Hawaiï, U.S.A., 17 décembre 1990, Synthesis and properties of liquid crystalline polysiloxanes.

— University of Cambridge, Royaume-Uni, 28 février 1991, Synthesis and properties of new polysiloxanes prepared by hydrosilylation.

— Flamel Technologies, Vénissieux, 3 avril 1991, Nouveaux polysiloxanes obtenus par modification chimique : Synthèse et propriétés.

— Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 30 mai 1991, Synthèse et propriétés des polysiloxanes cristaux liquides.

— Reunion Nacional de Materiales Polimeros, Valencia, Espagne, 24 juin 1991, New polysiloxanes prepared by chemical modification using hydrosilylation : synthesis and properties.

Docteur Dominique TEYSSIE, CR1, C.N.R.S.

— 33rd IUPAC International Symposium on Macromolecules, Montréal, Canada, 11 juillet 1990, Side-chain liquid crystal polymers : tacticity and mesomorphic properties.

DISTINCTIONS, PRIX, NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé Docteur Honoris Causa de l'Université Charles de Prague, membre d'honneur étranger de l'Indian Academy of Sciences et de l'Académie Polonaise des Sciences.

M.-W. HOSSEINI a reçu le Prix de la Division de Chimie de coordination de la Société Chimique de France (avec Angela MARINETTI).

Mireille BLANCHARD-DESCE a reçu la médaille de Bronze du C.N.R.S.