

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1992-93 a porté sur le thème : *Catalyse supramoléculaire*, traitant notamment des sujets suivants : définitions et rapports avec la catalyse enzymatique, réactifs et catalyseurs macrocycliques, catalyse supramoléculaire de réactions de coupure et de transfert. Trois cours portant sur le même thème ont été donnés à l'université Louis Pasteur de Strasbourg et plusieurs séminaires y ont été organisés. Une série de neuf heures de cours environ a été effectuée à l'université Charles de Prague.

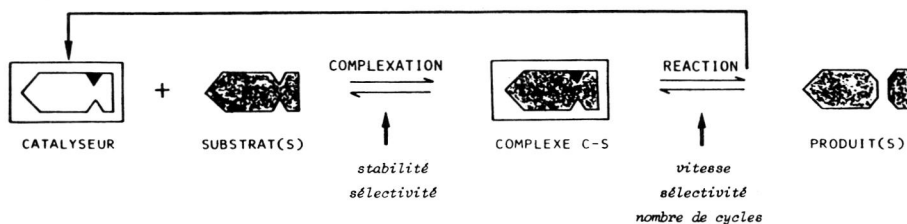
La catalyse supramoléculaire — Définition, caractéristiques

La catalyse supramoléculaire comprend trois étapes (voir figure ci-dessous) :

— une étape de reconnaissance moléculaire consistant dans la fixation du (des) substrat(s) par un récepteur portant des groupes réactifs ; elle s'effectue avec une certaine stabilité et sélectivité et conduit à l'espèce C-S ;

— une réaction intra-complexe s'effectuant avec une vitesse, une sélectivité et un nombre de cycles donnés par unité de temps et conduisant au(x) produit(s) lié(s) au catalyseur ;

— la dissociation du (des) produit(s) avec régénération du catalyseur pour un nouveau cycle.



Deux types de processus peuvent être distingués :

- des réactions de dégradation conduisant à la coupure de liaisons ;
- des réactions de synthèse conduisant à la formation de liaisons et mettant en œuvre des cocatalyseurs.

A la fin du XIX^e siècle, Emil Fischer avait déjà pressenti la possibilité de mettre au point des enzymes artificiels et Friedrich Cramer avait étudié des modèles utilisant des cyclodextrines fonctionnalisées vers les années 1950.

La cinétique des réactions de catalyse supramoléculaire est de type enzymatique et suit une équation de Henri-Michaelis-Menten. Parmi les facteurs contribuant à la réactivité enzymatique des contributions particulièrement importantes sont apportées par :

- 1) un effet thermodynamique, la stabilité du complexe formé, forçant le substrat contre les groupes réactifs ;
- 2) un effet électronique, la fixation du substrat pouvant donner lieu à une augmentation de la réactivité des groupes fonctionnels ;
- 3) un effet stérique, la fixation de substrat pouvant conduire à son activation par déformation vers l'état de transition (ET) de la réaction.

L'origine commune de ces effets est l'énergie d'interaction entre substrat et site récepteur. On peut ainsi proposer une notion d'*activation réciproque* induite par la fixation du substrat au catalyseur (enzyme), si les forces d'interactions sont suffisamment grandes pour :

- 1) déformer le substrat lié vers l'ET ainsi que le catalyseur vers une disposition active des groupes fonctionnels du site actif ;
- 2) activer ces groupes fonctionnels du catalyseur (et éventuellement du substrat) par modification de leurs propriétés physico-chimiques (acido-basiques, polarité, etc.), du fait d'une perturbation notable de la nature électrique du catalyseur et du substrat dans la supermolécule (CS) par rapport aux distributions électroniques et protoniques dans le catalyseur et le substrat isolés ; il s'agit en quelque sorte d'une activation du catalyseur par le substrat par une sorte d'*effet suicide*.

L'idée que la catalyse d'une réaction requiert une *stabilisation de l'état de transition* (ET), formulée par Pauling (1946), suit le concept de Haldane (1930) d'activation du substrat par une tension (déformation) du substrat. Comme l'état de transition est un état d'énergie élevée, de fortes interactions sont requises

- pour lier le substrat,
- pour le déformer,
- et pour l'amener à distance de liaison des sites catalytiques le long du chemin réactionnel vers l'ET.

Il en résulte l'idée que des anticorps contre des analogues de l'ET pourrait être des catalyseurs efficaces de la réaction concernée car ils devraient induire l'évolution du substrat vers l'ET. De tels anticorps catalytiques pressentis déjà par Jencks (1969) ont été développés surtout par Lerner et Schultz. Un domaine de recherche actif s'est ainsi installé au cours des dix dernières années, portant sur la mise au point de catalyseurs appelés aussi *abzymes*, par induction d'anticorps monoclonaux contre des analogues de l'ET de la réaction qu'il s'agit de catalyser.

Analogues (ET-X). Cependant une remarque importante est à faire. En effet le site actif d'un anticorps dirigé contre un analogue de l'ET est complémentaire de cet ET dans sa totalité, alors que l'on devrait en fait essayer d'induire aussi la mise en place dans ce site de la(des) fonction(s) réactive(s) destinée(s) à agir sur le substrat. On peut donc proposer qu'il s'agit de fabriquer des anticorps non pas contre l'ET mais *contre (ET-X)*, contre l'ET *moins X*, contre l'ET diminuée de l'atome ou du groupe X qui doit réagir avec le substrat et le transformer.

La face de l'analogue portant la *lacune (-X)* devrait être choisie de sorte à présenter des propriétés susceptibles d'induire le positionnement du groupe réactif adéquat dans le site de l'anticorps à l'emplacement X précisément. En somme, afin de produire des anticorps réellement catalytiques, présentant non seulement une complémentarité stérique envers l'ET mais aussi les groupes réactifs adéquats dans une disposition appropriée, il s'agit de mettre au point des *anticorps contre (ET-X)* (ou TS-X, transition strate minus X).

Remarque. La méthodologie, suivie aussi dans la mise au point d'anticorps catalytiques, qui consiste à produire une *bibliothèque de substances*, mélange de molécules différentes, et à sélectionner celle(s) qui possède(nt) la propriété désirée, mérite quelques commentaires. On pourrait dire que l'on assiste à un *changement de paradigme* puisqu'au lieu de tendre vers le composé pur, on recherche un mélange très varié et l'on met en œuvre des sondes présentant une sélectivité très élevée pour isoler les composés désirés. Des méthodes biotechnologiques développées récemment sont basées sur trois étapes :

- 1) produire le mélange le plus riche en constitutants variés, la bibliothèque de composés la plus vaste ;
- 2) trier la (les) molécule(s) active(s) à l'aide d'interactions de reconnaissance hautement sélective ;
- 3) amplifier la molécule active isolée via son code nucléique (ou toute autre méthode) à l'aide de la technique PCR (polymerase chain reaction). Il s'agit d'une sorte de combinatoire chimique codée.

Les progrès de la chimie de la reconnaissance moléculaire et du contrôle des interactions supramoléculaires mettent le chimiste à même d'utiliser le même mode de pensée. Des récepteurs hautement sélectifs, faits sur mesure,

devraient permettre d'effectuer le triage de molécules d'un mélange. Leur amplification reste un problème à résoudre !

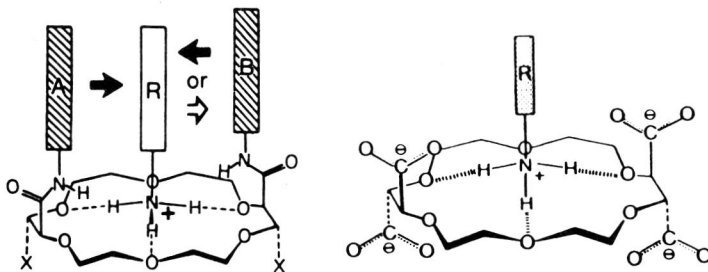
Les critères des réactions de catalyse supramoléculaires sont la saturation cinétique, l'inhibition compétitive, la reconnaissance moléculaire. La sélectivité de la réaction supramoléculaire combine les effets de la reconnaissance du substrat et de la réactivité intrinsèque résultant de la disposition relative des groupes réactifs du catalyseur et du substrat dans l'espèce supramoléculaire CS formée.

Divers types de réactifs et de catalyseurs supramoléculaires ont été développés à partir de plusieurs classes de substances : cyclodextrines, macrocycles et cyclophanes fonctionnalisés, métallo-récepteurs, récepteurs à liaisons hydrogène, catalyseurs solides à empreintes catalytiques (zéolithes, surfaces), systèmes à réplication, etc.

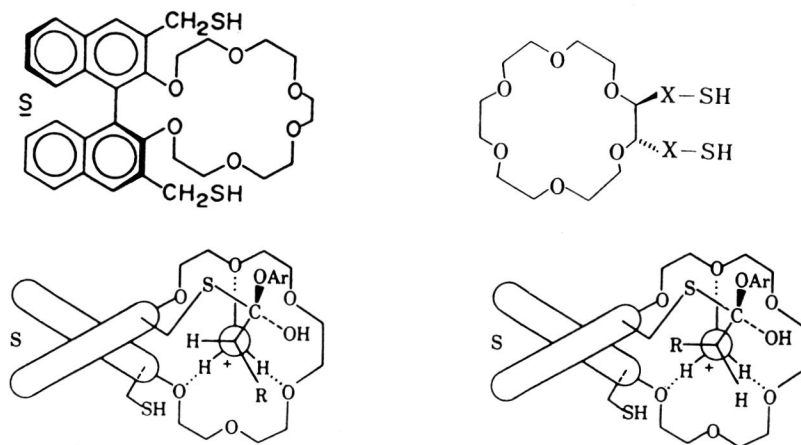
Réactifs et catalyseurs supramoléculaires macrocycliques

Réactions d'hydrolyse et analogues

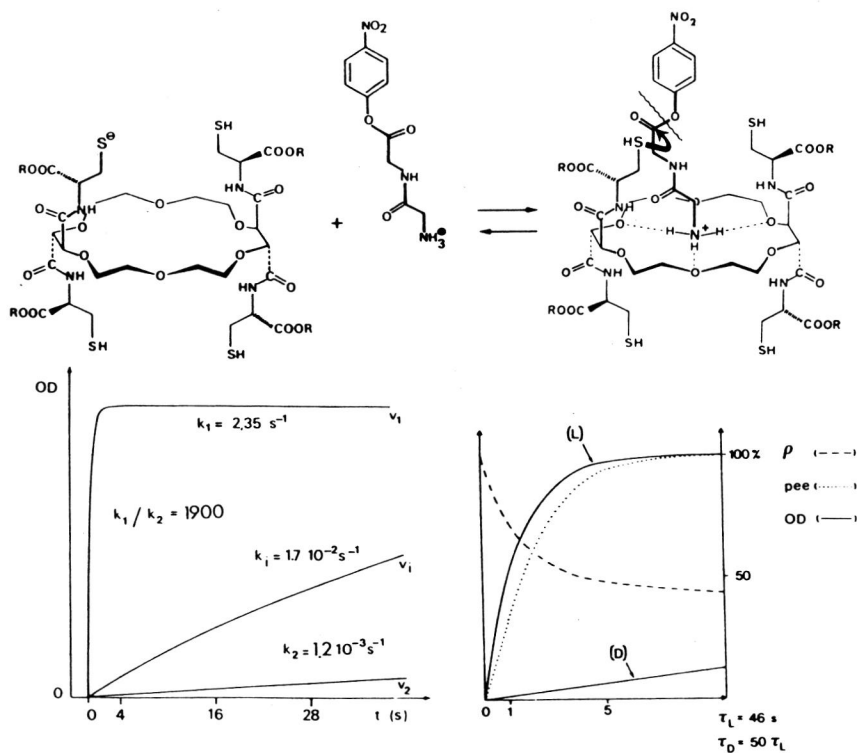
Le cours de cette année a porté principalement sur les macrocycles polyéther fonctionnalisés. Ces récepteurs servent de point d'ancrage de fonctions ammonium primaires et peuvent réagir sur le substrat fixé par des groupes fonctionnels latéraux.



La fixation du substrat à elle seule peut conduire à une activation et à une orientation de la réaction. C'est le cas de la O-acétylhydroxylamine dont la réaction est accélérée d'un facteur de l'ordre de 30 et orientée vers l'hydrolyse en présence de macrocycle tétracarboxylate, par rapport à la réaction en présence d'ions K^+ qui empêchent la fixation du substrat. Une catalyse de transacylation d'esters activés présentant une reconnaissance chirale est obtenue à l'aide de macrocycles portant des groupes réactifs -SH. Elle se fait avec une accélération notable.



La réaction de thiolysé d'esters activés d'amino-acides et de dipeptides à l'aide d'un macrocyle chiral portant quatre unités cystéine présente les caractéristiques d'une réaction de type enzymatique ou protoenzymatique :

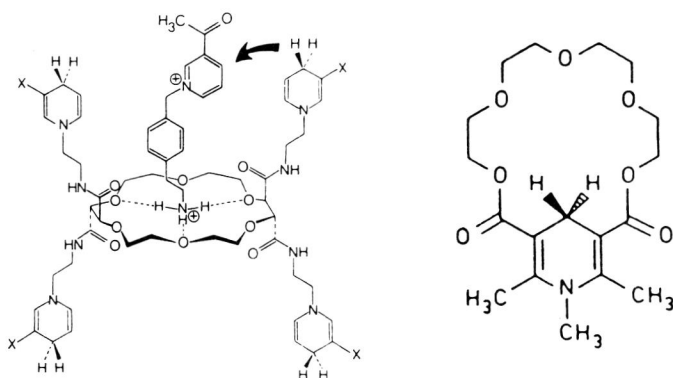


- fixation du substrat,
- sélectivité structurale en faveur des dipeptides,
- fortes accélérations (de l'ordre de 10^4), saturation cinétique et inhibition compétitive,
- reconnaissance chirale élevée, l'ester de Gly-L-Phe réagissant environ 60 à 80 fois plus vite que celui de Gly-D-Phe.

Un modèle partiel de transacylase a aussi été mis au point ; il contient à la fois le site récepteur, la fonction nucléophile -OH et le groupe imidazole pour le transfert de protons.

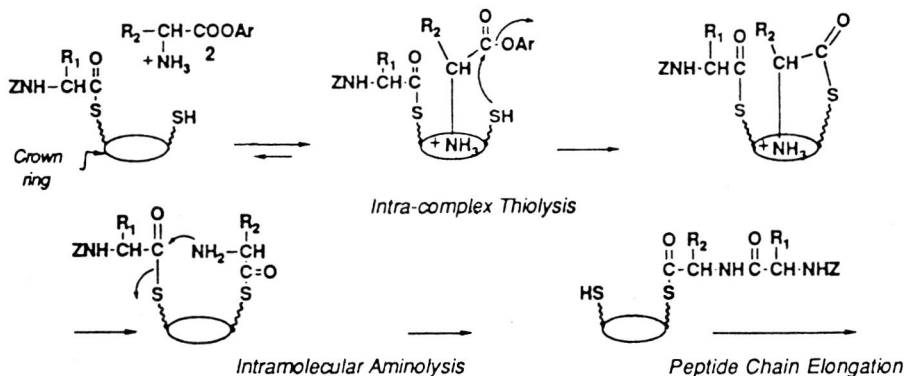
Réactions de transfert d'hydrure

La catalyse de réactions de transfert d'hydrure entre un groupe dihydropyridine fixé sur un récepteur macrocyclique et des substrats pyridinium, sulfonium et cétone a été réalisée.



La catalyse d'addition de Michael à l'aide de macrocycles chiraux fournit des produits avec rendements optiques élevés.

Finalement, un modèle de réactif supramoléculaire réalisant la synthèse de peptides par étapes successives a été décrit.



Les systèmes étudiés ici présentent un certain nombre de propriétés caractérisant les réactions enzymatiques et peuvent donc être considérés comme des réactifs supramoléculaires, modèles de processus enzymatiques. Cependant des problèmes subsistent, en particulier l'inhibition par le produit et l'absence d'une catalyse complète de tout le cycle réactionnel. Ainsi la forte catalyse des transacylations se réduit à la première étape et non au cycle complet. Ces questions seront reprises et approfondies par l'analyse d'autres réactions supramoléculaires dans le cadre du cours de l'année prochaine.

J.-M. L.

SÉMINAIRES

M. LAHAV (Weizmann Institute of Science, Rehovot), *Chiral and molecular recognition at crystal interfaces* (23 octobre 1992, à Strasbourg).

H. A. STAAB (Max-Planck Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg), *Porphyrin-quinone cyclophanes : syntheses, structures and photoinduced electron-transfer reactions* (6 novembre 1992, à Strasbourg).

A COLLET (Ecole Normale Supérieure — Lyon), *Reconnaissance moléculaire d'espèces tétraédriques* (13 novembre 1992).

P. SETA (CNRS — Montpellier), *Les membranes lipidiques ultra-minces : un pont entre photobiologie et électronique moléculaire* (27 novembre 1992).

A. RASSAT (Ecole Normale Supérieure — Paris), *Ferromagnétisme de radicaux libres purement organiques* (11 décembre 1992).

L. ECHEGOYEN (University of Miami), *Redox properties of macrocyclic and macrobicyclic compounds* (17 décembre 1992, à Strasbourg).

J. NORMANT (Université Paris VI), *Emploi d'organo-gemdimétalliques en synthèse : réactions diastéréosélectives* (21 janvier 1993).

Y. CHAUVIN (Institut Français du Pétrole), *Quelques aspects de l'activation de la double liaison oléfinique en catalyse de coordination hétérogène, homogène et biphasique* (4 février 1993).

J.-M. LEHN, neuf heures de cours-séminaires à l'université Charles-Prague (28, 29, 30 avril 1993).

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

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

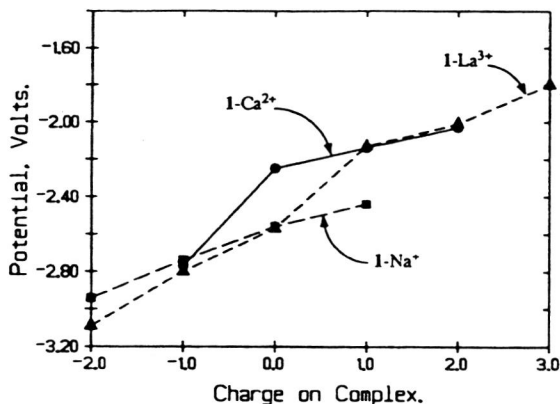
I. - Chimie organique théorique

La modélisation moléculaire de divers systèmes supramoléculaires et leur étude par les méthodes de la dynamique moléculaire ont porté notamment sur les phases organisées par interactions à liaison hydrogène et les hélicates (A. VARNEK, Laboratoire de Modélisation et Simulations Moléculaires, Prof. G. WIPFF).

II. - Cryptates — Ligands et complexes macropolycycliques

1) Cryptatium

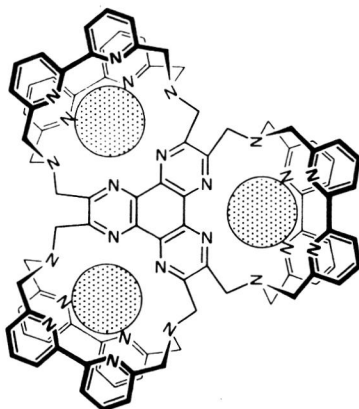
Les études sur les espèces de type « métal éclaté » ou « atome moléculaire » ont été poursuivies. La réduction électrochimique des cryptates de Na^+ , Ca^{2+} et La^{3+} du ligand macrobicyclique [bpy.bpy.bpy] ont montré la formation de complexes résultant de l'addition successive de plusieurs électrons au complexe initial, jusqu'à six dans le cas de La^{3+} , formant un complexe trianionique $[\text{La}^{3+}(\text{bpy})_3]^{6-}$. Une variation régulière des potentiels de réduction en fonction de la charge du complexe est obtenue (1).



L'électrocrystallisation des espèces $M(\text{bpy})_3^0$ avec $M = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$, a été réalisée (en collaboration avec le laboratoire du Prof. L. Echegoyen, Université de Miami). Ces complexes neutres et leurs analogues représentent des espèces très intéressantes. Des cryptates d'autres ligands macrobicycliques ont été préparés en vue d'étudier leur électroréduction et leur électrocrystallisation (S. SCHÖMENAUER). L'extension vers des complexes multinucléaires est en cours (C. ARANA).

2) Cryptates photoactifs

En vue d'améliorer les propriétés photophysiques des cryptates luminescents d'euprium(III) destinés au marquage de substances biologiques, la synthèse de nouveaux ligands a été poursuivie. En particulier une espèce trinuéclaire, comportant trois sous-unités cryptates de type $[\text{Na}^+ \subset \text{bpy.bpy.bpy}]$ a été obtenue. L'introduction d'ions Eu(III) est à l'étude (C.O. ROTH).



Les propriétés photophysiques des complexes luminescents de lanthanides ont été présentées sous l'aspect de leur comportement comme composants photochimiques supramoléculaires (2).

3) Cryptates d'anions et autres

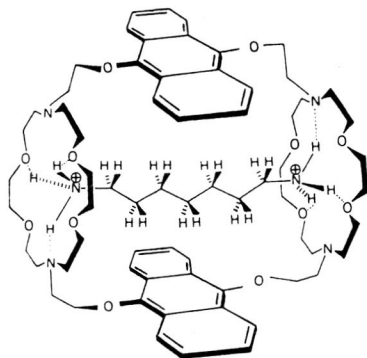
Des ligands macrobicycliques polyazotés ont été synthétisés en vue d'étudier leur aptitude à complexer divers anions (B. DIETRICH).

La possibilité de stabiliser diverses espèces à l'intérieur de cryptants macrobicycliques polyazotés a été étudiée. En particulier, il pourrait être possible de former des groupes de type $(\text{NR}_2)_3 \text{C-C} (\text{NR}_2)_3$ ou $(\text{NR}_2)_3\text{P}$ au sein d'une cavité (T. LANGE).

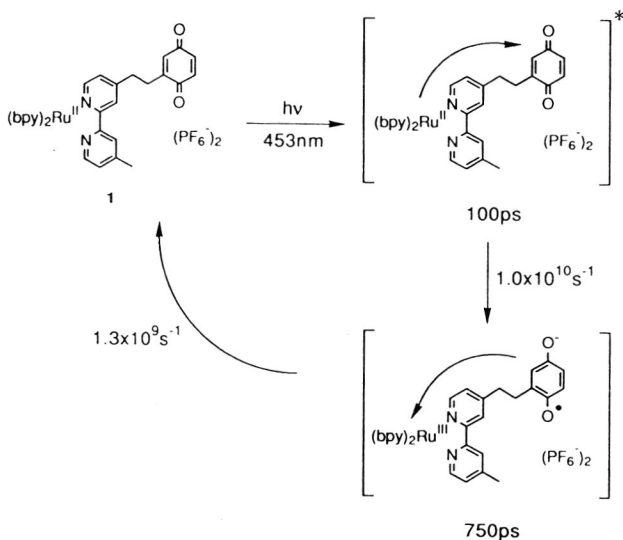
III. - Sémiochimie — Composants supramoléculaires

1) Effets et signaux optiques

L'inclusion de substrats diammonium au sein d'un cryptant macrotricyclique contenant deux unités anthracényles, donne lieu à des effets photophysiques caractéristiques. Il s'agit en quelque sorte de la détection d'une reconnaissance linéaire par la modification des propriétés de fluorescence (3).



L'étude photophysique du commutateur électro-photonique obtenu précédemment a mis en évidence des durées de vie très différentes pour l'espèce lumineuse (forme hydroquinone, 0,98 ms) et l'espèce non-lumineuse (forme quinone, 100 ps) (V. GOULLE, en collaboration avec A. HARRIMAN, Université du Texas, Austin).



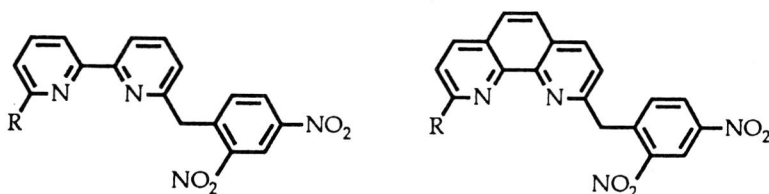
2) Signaux ioniques

L'introduction d'un groupement photosensible ortho-nitro-phényle dans l'un des ponts du cryptant macrobicyclique polyazoté [2_N.2_N.2_N] devrait permettre d'effectuer la coupure photochimique de cette chaîne, libérant ainsi un anion qui serait contenu dans la cavité. Il serait ainsi possible de produire des photo-flux d'anions par irradiation lumineuse. La synthèse d'un tel ligand est en cours (J.-P. SOUCHEZ).

Les travaux sur l'utilisation du système thioindigo dans la mise au point de ligands à propriétés complexantes photo-réversibles ont été poursuivis et ont rencontré des difficultés à la fois synthétiques et physicochimiques (H.-J. BISTER).

3) Systèmes photo-protoniques

La réalisation de l'éjection ou de la fixation réversible ou irréversible de protons par irradiation lumineuse, présente un grand intérêt à la fois fondamental et appliqué. En particulier, il devrait être possible de créer des photopotentiels protoniques d'une part et d'effectuer d'autre part le stockage d'information dans les bandes d'absorption par la méthode du « hole-burning » photochimique. L'exploration de divers systèmes présentant de fortes modifications de leurs propriétés acido-basiques par excitation lumineuse a été entreprise (Y. EICHEN).

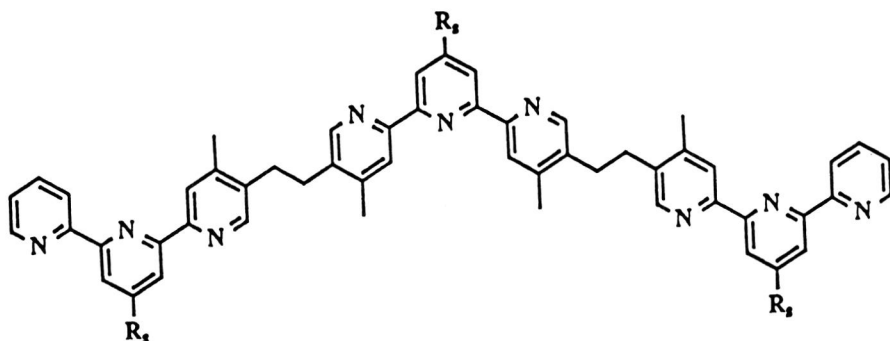


IV. - Autoorganisation moléculaire

1) Hélicates — Complexes métalliques hélicoïdaux

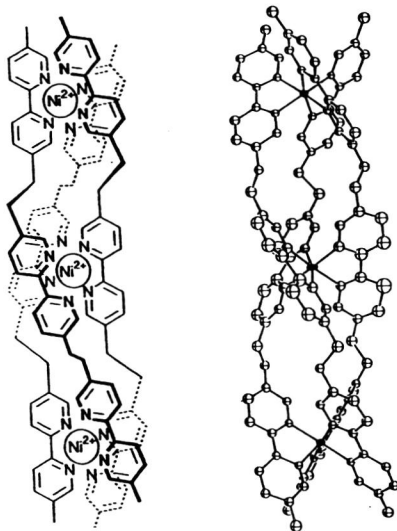
L'étude spectroscopique et potentiométrique de la complexation de trois ions Ag(I) par deux brins tris-bipyridine a montré que la formation du complexe en double hélice résultant s'effectue avec une coopérativité positive (4).

La synthèse de brins contenant deux ou trois groupes complexants de type terpyridine est en cours. Ces ligands devraient permettre la formation spontanée d'hélicates par complexation d'ions métalliques à coordination octaédrique (B. HASENKNOFF, J. HALL).

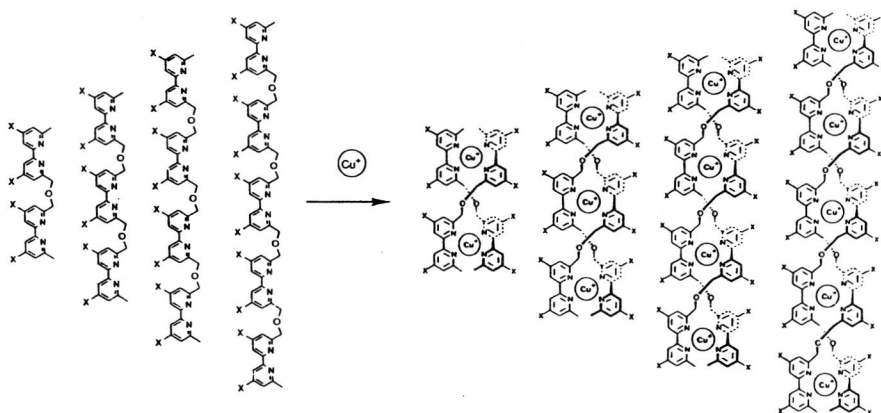


Des ligands formés de deux brins complexants séparés par une unité non-complexante pourraient conduire à la formation de complexes métalliques en double hélice de deux types : « duplex » ou « épingle à cheveux » (hairpin). De tels processus existent dans le cas des acides nucléiques (D. FUNERIU).

La programmation moléculaire conduisant à la formation des hélicates à double brin repose sur un programme linéaire contenant des unités bipyridine disubstituées en 6,6' et dont l'information structurale est lue par une coordination tétraédrique. Si le programme est modifié en employant des groupes bipyridine disubstitués en 5,5' et si un algorithme de lecture octaédrique est utilisé, des hélicates triple brin devraient être formés par autoassemblage. Effectivement, le ligand tris-bpy ci-dessous conduit spontanément à une *triple hélice* trinuécléaire par complexation de trois cations Ni(II) par trois brins. Les cristaux obtenus présentent de plus un dédoublement spontané partiel (5).



Une autre propriété très importante présentée par l'autoassemblage des hélicates peut être appelée « *autoreconnaissance* ». En effet, le mélange de ligands de longueurs différentes conduit après addition d'ions Cu(I) à la formation d'un mélange des hélicates ayant deux brins de même longueur. De même, le mélange de brins de type tris-bpy (6,6') et tris-bpy (5,5'), d'ions Cu(I) et Ni(II) fournit un mélange des complexes en double hélice tris-Cu(I) et en triple hélice tris-Ni(II) (R. KRÄMER, A. MARQUIS-RIGAUT).



Le mélange de deux ligands contenant des ponts différents entre les unités bpy donne aussi lieu à une autoreconnaissance partielle (H.-J. BISTER).

De manière plus générale et plus profonde, ces résultats indiquent aussi un changement de paradigme de « composés purs » vers des « mélanges instruits », de la notion de « pureté » vers celle de « multiplicité + information ». Cela représente une évolution de la recherche de la pureté chimique vers la conception de systèmes moléculaires programmés et la mise au point de composants instruits qui, en mélange, seraient capables par autoassemblage de former spontanément et sélectivement les structures supramoléculaires désirées.

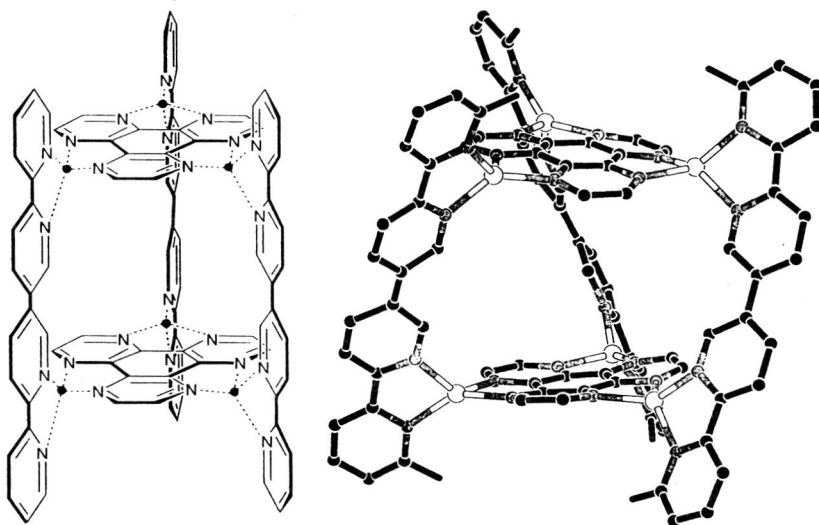
Une étape supplémentaire consiste dans la formation des éléments de ces superstructures par répllication autocatalytique. Des essais dans ce sens concernant des brins oligobpy sont en cours (R. STILLER).

2) Autoorganisation de superstructures inorganiques

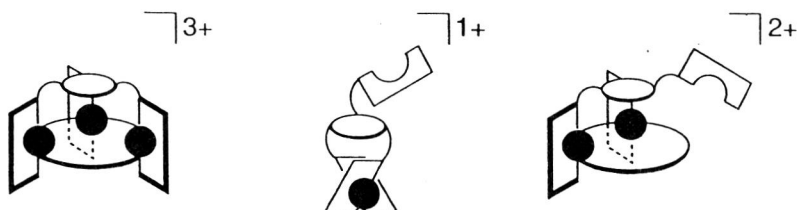
Les études portant sur l'autoassemblage de plusieurs ligands de types différents ont été poursuivies dans plusieurs directions.

Une espèce en forme de cage cylindrique est obtenue spontanément à partir de deux molécules d'hexaazatriphénylène (HAT, avec R = Ph), de trois

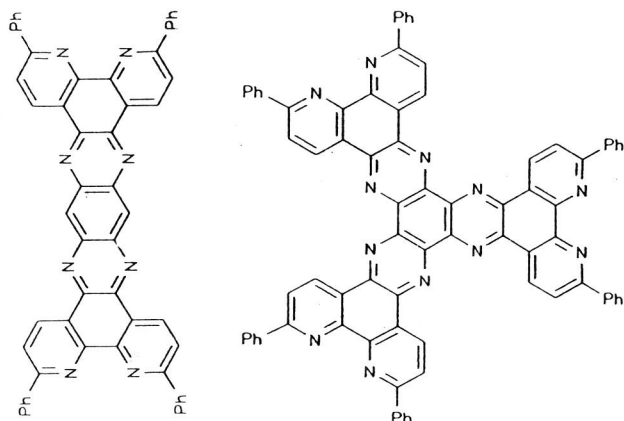
molécules de quaterpyridine ($X = \text{Me}$) et de six ions Cu(I) , soit en tout l'autoassemblage de 11 particules en une superstructure unique (6). Une superstructure en double cage a été obtenue à partir de trois unités HAT, de trois molécules de sexipyridine et de neuf ions Cu(I) (P. BAXTER).



L'autoassemblage d'une structure en dôme à partir d'une unité tripode, d'une molécule de HAT et de trois ions Cu(I) a été suivi par spectroscopie d'absorption électronique et spectrométrie de masse. Cette dernière méthode employant la technique dite « electro spray » permet d'observer directement la nature des espèces présentes en solution. Ceci représente un progrès important dans l'étude des mélanges complexes et de l'autoassemblage (R. KRÄMER, en collaboration avec E. LEIZE et A. VAN DORSELAER, Laboratoire de Spectrométrie de Masse, Strasbourg).



De nouveaux ligands représentant des extensions du système HAT ont été synthétisés et leurs propriétés de complexation et d'autoorganisation sont à l'étude (O. HEYKE).



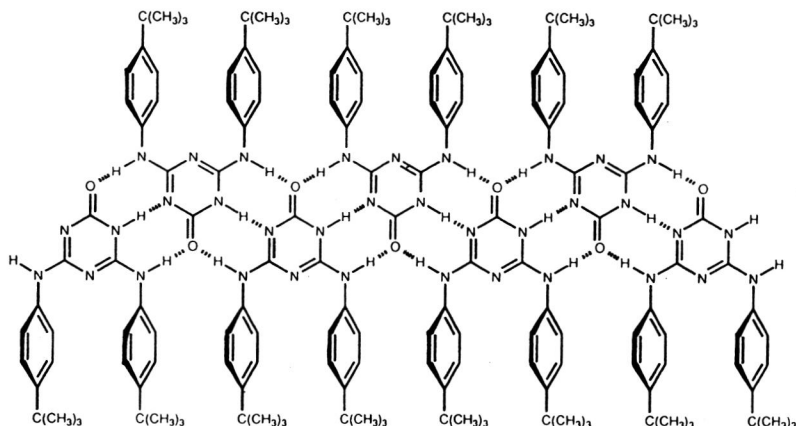
De même, des superstructures polymétalliques en forme d'échelle ou de grille ont été obtenues par complexation d'ions Cu(I) avec une combinaison d'unités bis-pyrimidine et d'unités quater- ou sexipyridine (G. HANAN, P. BAXTER). La traduction de ces processus de la coordination tétraédrique à la coordination octaédrique peut être réalisée à l'aide de ligands incorporant des sites ter-pyridine (G. HANAN).

L'exploration des propriétés complexantes de ces nouveaux ligands envers d'autres ions métalliques et l'étude photochimique et électrochimique des complexes résultant sont en cours (C. ARANA).

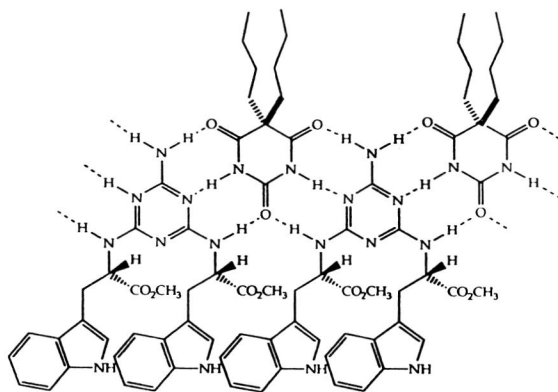
3) Autoorganisation de systèmes organiques

Les travaux portant sur l'autoorganisation de superstructures organiques par formation de liaisons hydrogènes multiples entre bases hétérocycliques complémentaires, ont été poursuivis dans trois directions principales.

1) La synthèse de molécules *Janus* possédant deux faces à sites de reconnaissance identiques ou différents ; ces études ont nécessité l'exploration des aspects variés de la réactivité de molécules hétérocycliques contenant de nombreux hétéroatomes ; un objectif majeur est la synthèse d'une molécule biface autocomplémentaire (A. MARSH ; M. SILVESTRI).



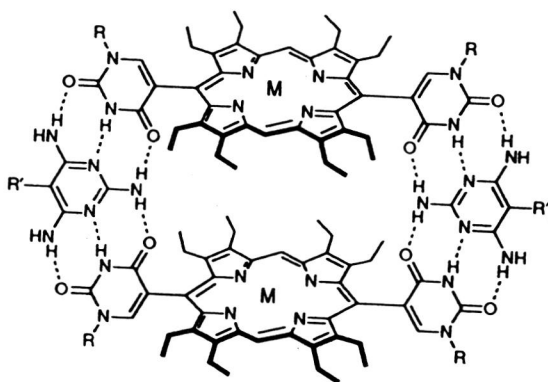
2) Dans le but d'obtenir des structures autoassemblées fonctionnelles, le greffage de deux groupes chiraux ou complexants sur des unités triaminotriazine a été exploré ; dans le cas de groupes tryptophane, la possibilité d'induire le dédoublement d'un mélange racémique lors de l'autoassemblage est à l'étude ; l'introduction d'unités polyéther macrocycliques pourrait permettre l'autoassemblage d'un canal ionique (K.C. RUSSELL) ; le greffage de deux groupes porphyriniques a été réalisé (M.C. DRAIN, K.C. RUSSELL).



3) La nature physico-chimique de la complémentarité peut en principe être étudiée à partir de l'interaction entre deux surfaces recouvertes d'un film moléculaire formé d'éléments complémentaires d'une surface à l'autre ; dans ce but, la synthèse d'unités dérivées de la diamino-triazine et de l'acide barbiturique et portant des chaînes $-(CN)_n-SH$ a été entreprise (H. KOYANO). L'étude de l'interaction entre des surfaces complémentaires, en particulier par

microscopie à force atomique est envisagée (en collaboration avec T. KUNITAKE, Université de Kyushu, Fukuoka).

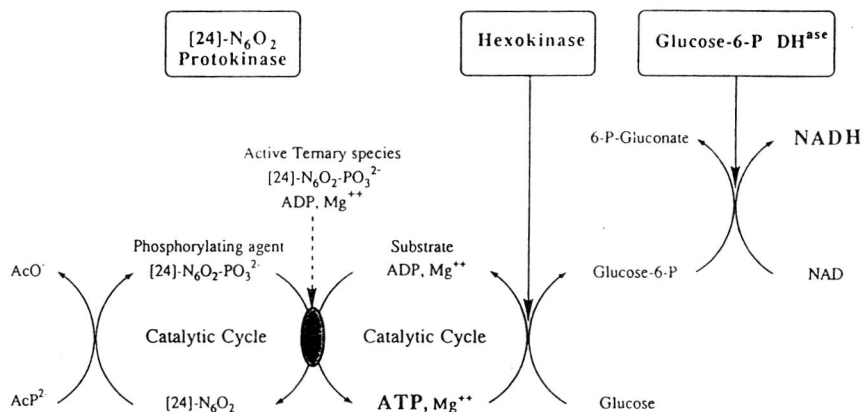
Une autre direction concerne la mise au point de composants moléculaires susceptibles de former spontanément des cages moléculaires par autoassociation. Ainsi, l'autoassemblage d'une cage supramoléculaire contenant deux porphyrines portant des groupes de reconnaissance a été réalisé ($M = Zn$; $R =$ décyle ; $R' =$ octyle ou décyle) (7).



La mise au point de composants autocomplémentaires en forme de dôme susceptibles de former des superstructures fermées, sphéroïdales est à l'étude (H. KOYANO).

V. - Catalyse supramoléculaire

Les travaux portant sur le couplage du système artificiel de synthèse de l'ATP (à l'aide du macrocycle $24-N_6O_2$) mis au point précédemment, avec un ensemble d'enzymes naturelles utilisant l'ATP ont été complétés. Des rendements élevés en produit final de l'ensemble des processus couplés, le NADH, ont été obtenus et les paramètres physico-chimiques ont été étudiés. Le diagramme suivant résume l'ensemble des réactions mises en jeu dans ce couplage entre une protokinase artificielle et deux enzymes naturelles d'hexokinase et la glucose-6-phosphate deshydrogénase (H. FENNIRI).



Les polyamines macrocycliques effectuent la catalyse de l'échange H/D dans le malonate et le pyruvate, révélant ainsi qu'elles possèdent aussi une fonction de proto-énolase (H. FENNIRI).

Les essais portant sur la catalyse du réarrangement du chorismate en préphénate n'ayant pas été positifs, un projet portant sur la réalisation de polycondensations au sein d'une superstructure autoassemblée a été initié. Il a débuté par la synthèse de composants formés d'une unité triaminotriazine portant des groupes réactifs adéquats. Les essais initiaux ont porté sur des réactions de polymérisation d'un diène et de polycondensation entre fonctions amine et aldéhyde. Le but est d'effectuer ces polycondensation après autoassemblage préalable. Ce serait aussi une manière de fixer l'empreinte de reconnaissance par formation de liaisons covalentes et représenterait une approche vers une sorte de transcription du message supramoléculaire (C. DALLAIRE).

Un article général sur les relations entre la chimie supramoléculaire et la chimie de coordination a été publié à l'occasion du centenaire de la fondation de la chimie de coordination par Alfred Werner ; deux points de vue complémentaires ont été considérés : — la chimie supramoléculaire en tant que chimie de coordination généralisée, et — la chimie de coordination vue à la lumière des concepts de la chimie supramoléculaire (8).

Un article général sur les récepteurs d'anions (9) et la version en anglais d'un ouvrage sur la chimie macrocyclique (10) ont été publiés.

Un panorama général de la chimie supramoléculaire a été présenté (11).

PUBLICATIONS

1. L. ECHEGOYEN, E. PÉREZ-CORDERO, J.-B. REGNOUF DE VAINS, C. ROTH, J.-M. LEHN, « *Formation of cryptatium series in solution : Electrochemistry of bipyridyl-, bipyrimidyl-, and bithiazole-based cryptates* » (Inorg. Chem., 32, 572, 1993).
2. N. SABBATINI, M. GUARDIGLI, J.-M. LEHN, « *Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices* » (Coord. Chem. Rev., 123, 201, 1993).
3. F. FAGES, J.-P. DESVERGNE, K. KAMPKE, H. BOUAS-LAURENT, J.-M. LEHN, M. MEYER, A.-M. ALBRECHT-GARY, « *Linear molecular recognition : Spectroscopic, photophysical, and complexation studies on α , ω -Ralkane-diyldiammonium ions binding to a bisanthracenyl macrotricyclic receptor* » (J. Am. Chem. Soc., 115, 3658, 1993).
4. T.M. GARRETT, U. KOERT, J.-M. LEHN, « *Binding cooperativity in the self-assembly of double stranded silver(I) trihelicates* » (J. Phys. Org. Chem., 5, 529, 1992).
5. R. KRÄMER, J.-M. LEHN, A. DE CIAN, J. FISCHER, « *Self-Assembly, Structure and Spontaneous Resolution of a Trinuclear Triple Helix from an Oligobipyridine Ligand and Ni^{II} Ions* » (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 703-706, 1993).
6. P. BAXTER, J.-M. LEHN, A. DECIAN, J. FISCHER, « *Multicomponent self-assembly : spontaneous formation of a cylindrical complex from five ligands and six metal ions* » (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 69, 1993).
7. C.M. DRAIN, R. FISCHER, E.G. NOLEN, J.-M. LEHN, « *Self-assembly of a bisporphyrin supramolecular cage induced by molecular recognition between complementary hydrogen bonding sites* » (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 243, 1993).
8. J.-M. LEHN, « *From coordination chemistry to supramolecular chemistry* » (in Perspectives in Coordination Chemistry ; Eds. A.F. WILLIAMS, C. FLORIANI, A.E. MERBACH, Verlag Helvetica Chimica Acta, 1992) p. 447.
9. B. DIETRICH, « *Design of Anion Receptors — Applications* » (Pure and Applied Chemistry, 65, 1457, 1993).
10. B. DIETRICH, P. VIOUT, J.-M. LEHN, « *Macrocyclic Chemistry — Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry* » (V.C.H. 1993).
11. J.-M. LEHN, « *Supramolecular Chemistry* » (Science, 260, 1762, 1993).

THÈSES

Thèses de doctorat de l'Université Louis Pasteur

Daniel LILIENBAUM, *Etudes de ligands macrocycliques – Application à la complexation de l'uranium* (Université Louis Pasteur, 23 Septembre 1992).

Christine O. ROTH, *Cryptates luminescents de ligands N-oxydes* (Université Louis Pasteur, 4 décembre 1992).

Véronique GOULLE, *Interrupteurs et fils moléculaires : Synthèses et propriétés* (Université Louis Pasteur, 16 décembre 1992).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— XIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, CNRS, Toulouse, 6-10 juillet 1992, *Supramolecular Catalysis of Phosphoryl Transfer*.

— 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Prague, 13-18 juillet 1992, *Supramolecular Chemistry – Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials*.

— 29th International Conference on Coordination Chemistry, Lausanne, 19-24 juillet 1992, *Supramolecular Chemistry as a Generalised Coordination Chemistry : From Recognition to Self-Organisation*.

— F. Hoffmann-La Roche AG, Bâle, 18 août 1992, *Von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.

— European Conference on Molecular Electronics, Padua, 24-28 août 1992, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Molecular Devices and Self-Organization*.

— The Second IS³C, Le Bischenberg, 11-18 septembre 1992, *Supramolecular Chemistry : 1) Molecular and Supramolecular Devices ; 2) Self-Organisation*.

— Semaine de la Pharmacie Mondiale et du Médicament, Lyon-Eurexpo, 13-18 septembre 1992, *Supramolecular Chemistry*.

— Société Elf-ATOCHEM, Lyon, 14 septembre 1992, *Fondements et Perspectives de la Chimie Supramoléculaire*.

— 1°Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Pavia, 16-18 septembre 1992, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Rencontre Chimie Strasbourg-Weizmann, Mendel-Cohen Memorial Meeting, Strasbourg, 21-23 septembre 1992, *From Molecular Recognition to Self-Organization*.

— 4th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials, Baden-Baden, 27 septembre-2 octobre 1992, *Supramolecular Chemistry – Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials*.

— Fondation Erasme, 10^e Anniversaire, Université Libre de Bruxelles, 1^{er} octobre 1992, *La Recherche Fondamentale, Clé du Progrès Médical. Un exemple : La chimie Supramoléculaire, des Concepts aux Applications*.

— 10^e Anniversaire de l'Ecole de Doctorat en Biochimie « Structure et Catalyse », Université de Liège, 1^{er} octobre 1992, *La Chimie Supramoléculaire. Concepts et Perspectives*.

— J.T. Baker Nobel Laureate Lecture, Vrije Universiteit, Amsterdam, 2 octobre 1992, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular Information Processing and Self-Organisation*.

— Journée Scientifique Christian Hirth, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 8 octobre 1992, *Semiochimie : Reconnaissance, Canaux et Signaux Ioniques*.

— The 1992 Leo H. Sternbach Lectures, Yale University, New Haven, 12-13 octobre 1992, *Molecular Devices and Signal Processing ; From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— Purdue University, Lafayette, 15 octobre 1992, *Perspectives in Supramolecular Chemistry – From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— John C. Bailar Lectures, University of Illinois, Urbana-Champaign, 15-17 octobre 1992, *Molecular Devices and Signal Processing ; From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Abbott Laboratories, North Chicago, 19 octobre 1992, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— College of Engineering Trull Lectureship, University of Texas, Austin, 20 octobre 1992, *Molecular Devices and Signal Processing through Supramolecular Chemistry*.

— Distinguished Visiting Lecturer, Organic Division Seminar, University of Texas, Austin, 21, 22 octobre 1992, *Molecular Recognition, Catalysis and Transport ; From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Journée Scientifique Honorifique dédiée à Marc Julia, Grand Amphithéâtre de la Sorbonne, Paris, 4 novembre 1992, *Perspectives de la Chimie Supramoléculaire. De la Reconnaissance Moléculaire à l'Autoorganisation*.

— Elf-Atochem, Centre de Recherche Rhône-Alpes, Pierre-Bénite, 25 novembre 1992, *Fondements et Perspectives de la Chimie Supramoléculaire*.

— Cercle Européen de Strasbourg, 7 décembre 1992, *La Grande Europe de la Science*.

— Rencontre National du Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France, Paris, 12 décembre 1992, *Réflexions sur l'Environnement et l'Ecologie*.

— Second International Conference Solar Energy Storage and Applied Photochemistry, Cairo, 6-11 janvier 1993, *Supramolecular Photochemistry : Light-Triggered Molecular and Supramolecular Devices*.

— University of Alexandria, Chemistry Department, Alexandrie, 7 janvier 1993, *From Molecular to Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*.

— Centre Culturel Français, Alexandrie, 7 janvier 1993, *Chimie et Création – Science, Art et Industrie*.

— Séminaire sur « la culture scientifique et technique des enseignants des écoles », Cité des Sciences et de l'Industrie, Paris, 18-20 janvier 1993, *La Chimie, Art du Réel. Les liens entre la Formation et la Recherche*.

— Lycée Louis Armand, Mulhouse, 11 février 1993, *De la Matière à la Vie – La chimie Supramoléculaire*.

— 2nd International Meeting, Young Scientist's View of Molecular Biotechnology, Strasbourg'93, 1^{er} mars 1993, *Molecular Recognition from a Chemist's View*.

— Loudon Lecture, Chemistry Department, University of Glasgow, 22 mars 1993, *Perspectives in Supramolecular Chemistry. From Molecular Recognition to Self-Organisation*.

— Robert Robinson Memorial Lectures, The Dyson Perrins Laboratory, University of Oxford, 23-25 mars 1993, 1) *Molecular Recognition and Supramolecular Catalysis* ; 2) *Supramolecular Devices* ; 3) *Self-Organisation Processes*.

— The SmithKline Beecham Research Symposium on Organometallic Reagents in Organic Synthesis (OROS), Robinson College, Cambridge, UK, 25-26 mars 1993, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular Information Processing and Self-Organisation*.

— E-MRS 1993 Spring Meeting, Strasbourg, 4-7 mai 1993, *From Molecular Recognition towards Molecular Devices*.

— 20^e anniversaire du Centre de Recherche et de Développement Marion Merrell Dow, Strasbourg, 13-15 mai 1993, *Molecular Recognition by Artificial Receptor Molecules*.

— Chemisches Kolloquium der Technischen Universität Braunschweig, 17 mai 1993, *Perspektiven supramolekularer Chemie : von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.

— Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, 18 mai 1993, *Perspektiven supramolekularer Chemie : von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.

— Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, 19 mai 1993, *Perspektiven der supramolekularer Chemie : von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.

— Université de Rennes 1, Ecole Doctorale Vie-Chimie-Santé, 27 mai 1993, *Chimie Supramoléculaire : Concepts et Perspectives. De la Chimie à la Biologie*.

— Université de Bretagne Occidentale, Brest, 28 mai 1993, *Chimie Supramoléculaire : Concepts et Perspectives. De la Molécule aux Matériaux*.

— Gordon Research Conference on Bioorganic Chemistry, Proctor Academy, Andover, 14 juin 1993, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— 33rd National Organic Chemistry Symposium of the American Chemical Society, Bozeman, Montana, 16 juin 1993, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— Gordon Research Conference on Physical Organic Chemistry, Holderness School, Plymouth, 21 juin 1993, *Advances in Supramolecular Chemistry*.

— Workshop on the Future of Catalysis, Amsterdam, 28 juin 1993, *Supramolecular Reactivity and Catalysis*.

— XVIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry, University of Twente, Enschede, 29 juin 1993, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular Information Processing and Self-Organisation*.

Docteur Bernard DIETRICH, DR2 CNRS

— International Symposium on « Macrocyclic Ligands for the Design of New Materials », University of Surrey, Guildford (Angleterre), le 14 septembre 1992, *Design of Anion Receptors — Applications*.

— Université de Grenoble, le 9 octobre 1992, *La Complexation des Anions et ses Applications*.

— I.P.S.O.I. Marseille, Cycle d'Actualisation des Connaissances, 3 juin 1993, *Complexes Macrocycliques — Applications des Ethers-Couronnes et Cryptates — Complexes d'Anions*.

CONFÉRENCIERS INVITÉS À L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR, STRASBOURG

— Yitzhak TOR (California Institute of Technology), *RNA affinity cleavage* (16 avril 1993).

— Jonathan L. SESSLER (The University of Texas at Austin), *Synthesis and applications of expanded porphyrins* (13 mai 1993).

— Joseph P. KONOPELSKI (University of California, Santa Cruz), *Adventures in synthesis with chiral acetals* (24 juin 1993).

B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

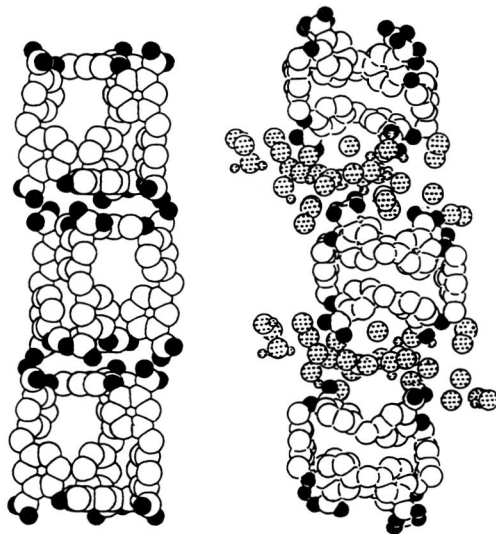
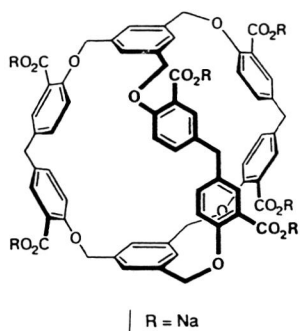
B1) *Equipe « Interactions Moléculaires »* dirigée par J.-M. LEHN
(U.P.R. 285 du C.N.R.S.)

I. - Récepteurs moléculaires - Reconnaissance moléculaire

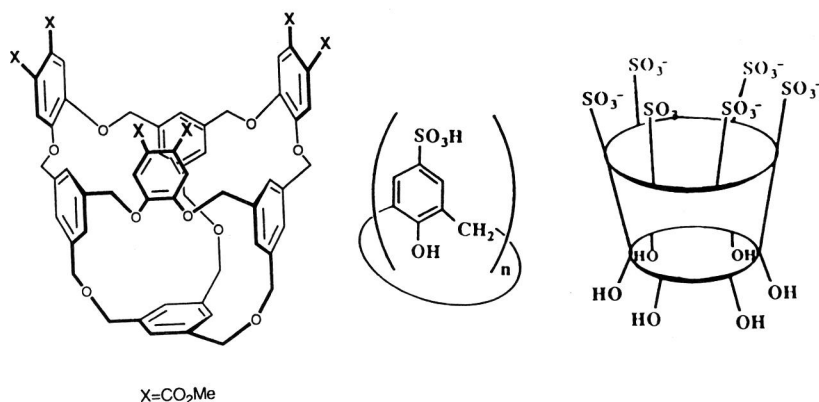
1) Récepteurs moléculaires de type cyclophane

Le récepteur macrobicyclique portant six fonctions carboxylates complexe fortement des cations ammonium quaternaires en solution aqueuse (12).

La structure de deux formes cristallines, « ouverte » et « fermée », de ce récepteur a été publiée. Elles visualisent les effets du milieu sur la forme moléculaire (13).



Afin de continuer l'exploration des facteurs structuraux contribuant à une forte complexation de l'acétylcholine, un récepteur moléculaire en forme de « corbeille » a été synthétisé. Il porte une couronne de fonctions carboxylates qui le rend soluble dans l'eau. Une complexation notable et assez sélective de l'acétylcholine a été observée (R. MÉRIC, J.-P. VIGNERON).



La très forte complexation de l'acétylcholine en solution aqueuse par les calixarènes -[4] et -[6] polysulfonés a été confirmée, les constantes de stabilité mesurées étant respectivement de l'ordre de $2 \cdot 10^4$ et de 10^5 M^{-1} (R. MÉRIC, J.-P. VIGNERON). La structure du complexe du calixarène -[4] avec la choline a été déterminée (en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.S.S.N., Gif-sur-Yvette).

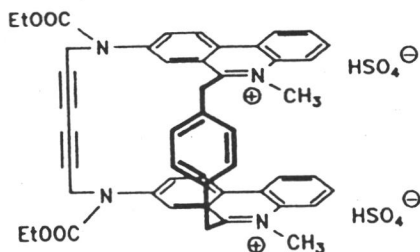
2) Récepteurs de type cyclointercalant

La synthèse d'un récepteur macrocyclique renfermant deux unités diéthylènetriamine et deux groupes acridine a été mise au point. Elle permet un accès à ce composé avec un bon rendement et a conduit notamment à une réaction d'oxydation de groupes -CH₃ en -CHO qui sera très utile pour d'autres synthèses (J.-P. VIGNERON, M. DHAENENS).

L'étude de l'interaction de ces cyclo-bis-intercalants avec des acides nucléiques est en cours (en collaboration avec A. Slama-Schwok, université de Paris XIII).

L'étude de la complexation de substrats anioniques par un récepteur binaphthalénique a été achevée (M. DHAENENS, J.-P. VIGNERON).

La synthèse de récepteurs incorporant deux sous-unités de type phénanthridine a été publiée (14).



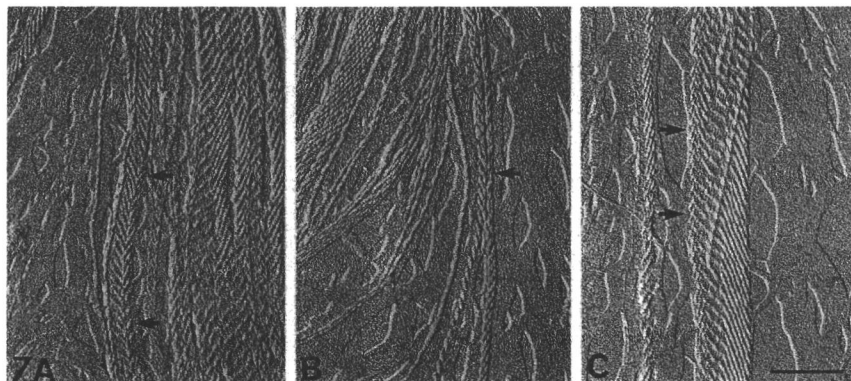
La synthèse de sous-unités planes hétérocycliques de plus grande taille, destinées à être incorporées dans des récepteurs cyclo-bis-intercalants, a été poursuivie (A. MINATO, L. SPORTOUCH, J.-P. VIGNERON).

Les résultats obtenus sur la synthèse et les propriétés d'un macrocyclo anthracénique sont en cours de rédaction (Y. H. JACQUET).

II. - Phases organisées supramoléculaires « informées »

La formation de mésophases tubulaires sur la base de l'organisation axiale de dérivées macrocycliques a été confirmée par des expériences de diffraction des rayons X (15).

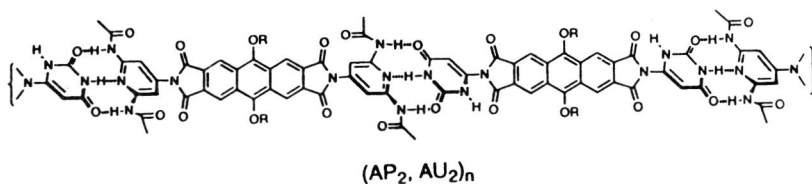
Les résultats obtenus sur la caractérisation par microscopie électronique des phases mésomorphes polymériques supramoléculaires formées, à partir de composants complémentaires (dérivant de l'acide tartrique, de l'uracile et de la diamino-2,6-pyridine) ont été publiés. Ils confirment d'une part l'expression de la chiralité moléculaire par une hélicité supramoléculaire ainsi que le dédoublement spontané, à l'échelle supramoléculaire, d'un mélange racémique. Ce dernier phénomène est révélé par la présence de superstructures d'hélicité gauche et droite dans les échantillons (16).



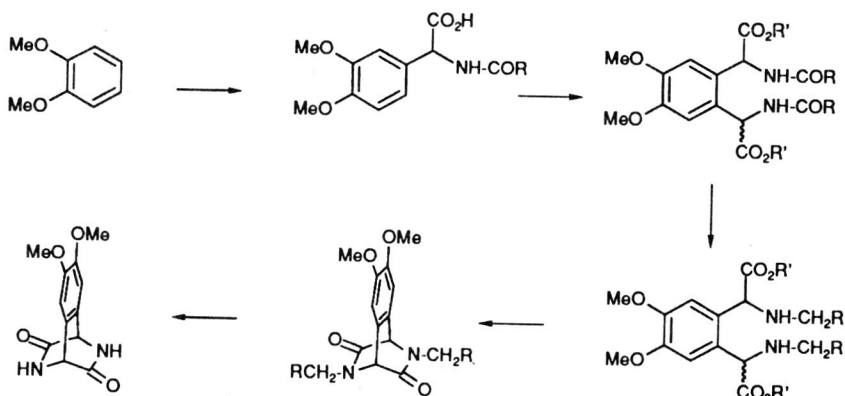
Les essais de réticulation supramoléculaire à l'aide de composants moléculaires à trois sites de reconnaissance ont conduit à la formation de substances solides, non mésomorphes (Cl. FOUQUEY).

Dans le but d'étendre la formation de phases mésomorphes supramoléculaires au domaine inorganique, des composés dérivés de l'acide tartarique et contenant deux groupes bipyridine ont été synthétisés (Cl. FOUQUEY). Ils forment avec les ions cuivre (I) des complexes qui présentent d'intéressantes propriétés structurales révélées par microscopie électronique (en collaboration avec T. GULIK-KRZYWICKI, Institut de génétique moléculaire, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette).

De nouvelles phases mésomorphes supramoléculaires ont été obtenues par auto-assemblage d'unités rigides complémentaires AP_2 et AU_2 en une espèce $(AP_2, AU_2)_n$. Ce sont des phases lyotropes dans un domaine de température s'étendant de $\leq 25^\circ$ à environ $90-100^\circ$. Leur structure est à l'étude. La formation de $(AP_2, AU_2)_n$ représente aussi l'auto-assemblage de barres rigides supramoléculaires (M. KOTERA).



La synthèse d'une molécule bis-lactame de type bicyclo [2.2.2] octane a été poursuivie. Une voie efficace a été mise au point pour l'obtention du dérivé N,N'-dibenzyle. De nombreux essais de protection ont finalement été couronnés de succès et ont conduit au produit final désiré (J. BRIENNE, J. GABARD, M. LECLERCO).



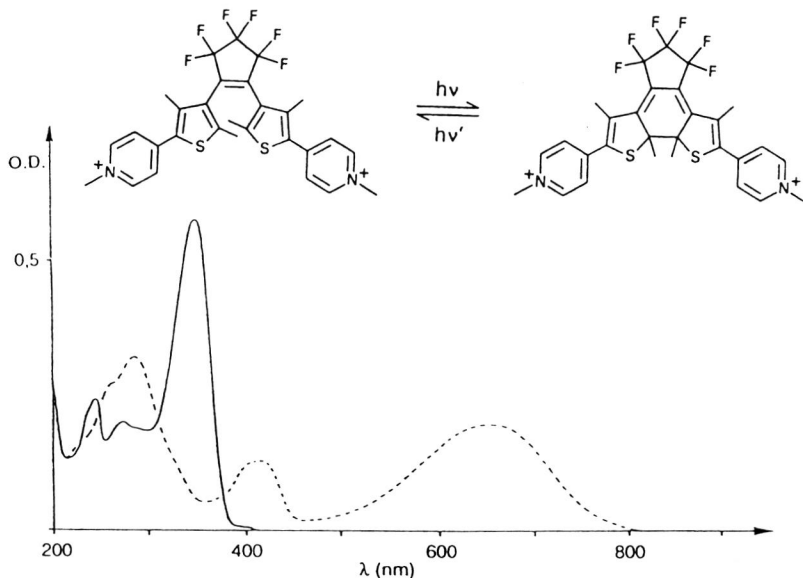
III. - Chimionique

1) *Electronique moléculaire - Fils et commutateurs moléculaires*

Le transfert d'électrons par des fils moléculaires de type caroviologène CV^{2+} doit se faire par l'intermédiaire monoréduit CV^+ . De tels espèces transitoires ont été obtenues par radiolyse pulsée et leurs transformations ont été étudiées (17).

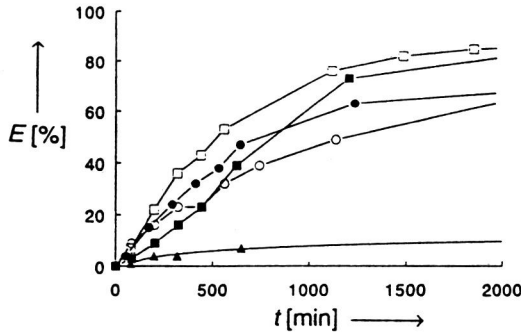
Des présentations générales des caroviologènes en tant que fils moléculaires ont été faites (18, 19).

Un composant particulièrement important pour l'élaboration de circuits électroniques moléculaires est un interrupteur permettant d'établir ou de couper un flux d'électrons. Une telle espèce a été mise au point sous la forme d'une unité de fil moléculaire de type caroviologène comportant un groupe photosensible dithiophène-1,2-éthylène. Ainsi, le dérivé bis-pyridinium ci-dessous présente une interconversion réversible entre un état non-conjugué non-conducteur et un état conjugué conducteur par irradiation à deux longueurs d'ondes bien distinctes. Ces deux formes possèdent un spectre d'absorption électronique bien caractéristique avec des maxima d'absorption à 352 nm et à 662 nm respectivement. Un tel dispositif doit permettre une commutation efficace entre un état ouvert et un état fermé à l'aide d'un facteur physique externe. On peut s'attendre à ce que ces deux états aient des propriétés électrochimiques très différentes. Le système ainsi obtenu représente un prototype d'interrupteur photo-électronique (S. GILAT, S. KAWAI).



2) Ionique moléculaire - Canaux ioniques

L'incorporation de « bouquets » moléculaires (élaborés précédemment) dans des vésicules phospholipidiques a été étudiée en détail, notamment du point de vue de la disposition de ces molécules dans les membranes (20). Elle conduit à une très forte augmentation du flux d'ions Na^+ et Li^+ à travers la membrane (figure ci-dessous courbes supérieures ; référence : courbe inférieure). Ce passage facilité a été mis en évidence par RMN des noyaux ^{23}Na et ^7Li . Il se produit avec une vitesse comparable dans les états fluide et gel de la membrane, alors que le transporteur par un mécanisme de navette par la monensine est fortement inhibé dans l'état gel. Ces résultats permettent de conclure que les molécules « bouquets » agissent comme canal ou pore sans cependant pouvoir établir si les ions passent effectivement par le conduit défini par l'intérieur de la structure (21).



Le greffage de groupes possédant soit une charge positive (ammoniums), soit une charge négative (carboxylates), respectivement sur la face primaire et la face secondaire de la β -cyclodextrine, est à l'étude. De telles substances pourraient former par autoassemblage des ensembles organisés possédant un canal interne (J. CANCEILL, F. GUILLO, L. JULLIEN).

La formation de phases organisées présentant des propriétés physiques caractéristiques à l'aide de cyclodextrines substituées est à l'étude (L. JULLIEN).

3) Effets optiques

Les polyènes donneur-accepteur décrits précédemment présentent des propriétés intéressantes qui font l'objet de collaborations avec plusieurs laboratoires. Il a fallu de ce fait resynthétiser diverses substances (M. BLANCHARD-DESCE, V. BLOY).

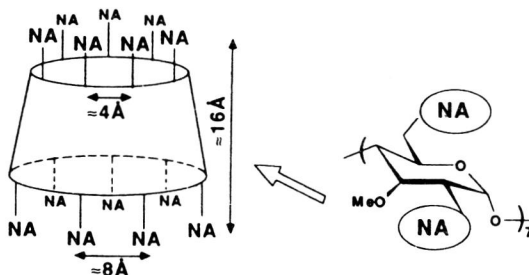
La variation des susceptibilités optiques de deuxième (β) et de troisième (γ) ordre en fonction de la longueur de chaîne de polyènes donneur-

accepteur a été étudiée. Une dépendance grossièrement quadratique et cubique a été trouvée respectivement pour les termes β et γ (22, 23).

L'obtention de nouveaux systèmes polyéniques possédant d'autres groupes terminaux, dérivés notamment de l'acide barbiturique, est envisagée (M. BLANCHARD-DESCE).

Des analogues non-symétriques donneur-accepteur des molécules bis-thio-phéniques mentionnées ci-dessus ont été obtenus. Ils devraient permettre une photocommutation entre deux états présentant des propriétés optiques non-linéaires très différentes (S. GILAT, S. KAWAI).

Les dérivés des cyclodextrines portant plusieurs noyaux naphthaléniques présentent d'intéressantes propriétés optiques, en particulier de formation d'excimère et de migration d'énergie (23).



D'autres molécules sont à l'étude dans le but d'analyser ces phénomènes plus en détail. Ces travaux ont aussi conduit à la mise en évidence des processus d'inclusion de groupes greffés sur les faces dans la cavité centrale des cyclodextrines, permettant ainsi d'expliquer diverses observations effectuées antérieurement (J. CANCEILL, L. JULLIEN).

PUBLICATIONS

12. R. MÉRIC, J. VIGNERON and J.-M. LEHN, *Efficient Complexation of Quaternary Ammonium Compounds by a New Water-soluble Macrobicyclic Receptor Molecule*, (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 129, 1993).
13. M. CESARIO, J. GUILHEM, J.-M. LEHN, R. MÉRIC, Cl. PASCARD and J.-P. VIGNERON, *Medium Effects in Action, Visualized by the Crystal Structures of Open and Closed Forms of a Molecular Receptor*, (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 540, 1993).
14. M. ZINIC, P. CUDIC, V. SKARIE, J.-P. VIGNERON and J.-M. LEHN, *Cyclobis-intercaland Receptors with Phenanthridine Subunits*, (Tetrahedron Letters, 33, 7417, 1992).

15. J. MALTHÊTE, A.-M. LEVELUT and J.-M. LEHN, *Tubular Mesophases : a Structural Analysis*, (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1434, 1992).
16. T. GULIK-KRZYWICKI, Cl. FOUQUEY and J.-M. LEHN, *Electron microscopic study of supramolecular liquid crystalline polymers formed by molecular-recognition-directed self-assembly from complementary chiral components*, (Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 90, 163, 1993).
17. A. SLAMA-SCHWOK, M. BLANCHARD-DESCE and J.-M. LEHN, *Caroviologen Molecular Wires. Pulse Radiolysis of Bis(pyridinium) Polyenes*, (J. Phys. Chem., 96, 10559, 1992)
18. M. BLANCHARD-DESCE, T.S. ARRHENIUS, M. DVOLAITZKY, S.-I. KUGIMIYA, T. LAZRAC and J.-M. LEHN, *Caroviologens : towards Molecular Wires in Molecular Electronics Science and Technology*, AIP Conference Proceedings 262, (A. Aviram Ed., American Institute of Physics, New York, 1992, p. 48).
19. M. BLANCHARD-DESCE, *Vers la réalisation de fils moléculaires conducteurs. Les caroviologènes : un modèle de canal à électrons transmembranaire*, Bull. Soc. Franç. Phys., n° 89, p. 3, 1993.
20. L. JULLIEN, T. LAZRAC, J. CANCEILL, L. LACOMBE and J.-M. LEHN, *An Approach to Channel-type Molecular Structures. Part 3. Incorporation Studies of the Bouquet-shaped B_M and B_{CD} in Phosphatidylcholine Vesicles.*, (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, p. 1011, 1993).
21. M.-J. PREGEL, L. JULLIEN and J.-M. LEHN, *Towards Artificial Ion Channels ; Transport of Alkali Metal Ions across Liposomal Membranes by « Bouquet » Molecules*, (Angew. Chem. int. Ed. Engl., 31, 1637, 1992).
22. J. MESSIER, F. KAJZAR, C. SENTEN, M. BARZOUKAS, J. ZYSS, M. BLANCHARD-DESCE and J.-M. LEHN, *Chainlength Dependence of the Quadratic and Cubic Nonlinear Optical Susceptibilities of Asymmetric Push-Pull Polyenes*, (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. - Sec. B, 2, 53, 1992).
23. M. BLANCHARD-DESCE, *Functionalized Polyenic Oligomers and Carotenoids with Enhanced Optical Nonlinear Responses*, (Condensed Matters News, 2, 3, p. 12, 1993).
24. M. N. BERBERAN-SANTOS, J. CANCEILL, J.-C. BROCHON, L. JULLIEN, J.-M. LEHN, J. POUGET, P. TAUC and B. VALEUR, *Multichromophoric Cyclodextrins. 1. Synthesis of O-Naphthoyl- β -cyclodextrins and Investigation of Excimer Formation and Energy Hopping*, J. Am. Chem. Soc., 114, 6427, 1992.
25. A. COLLET, J.-P. DUTASTA, B. LOZACH and J. CANCEILL, *Cyclotrivenylenes and Cryptophanes : Their Synthesis and Applications to Host-Guest Chemistry and to the Design of New Materials*, (Topics in Current Chemistry, 165, 103, 1993).

26. J. LAVERGNE, M. BLANCHARD-DESCE et F. RAPPOPORT, *Oxidation and Deprotonation Reactions in the Kok Cycle*, (Research in Photosynthesis II, N. Murata Ed., Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, p. 273, 1992.
27. J. JACQUES, *Homéopathie et Chimie*, Plein Sud, n° 7, avril 1992, p. 9.
28. J. JACQUES, *Hormones sur mesure in L'invention de la pilule*, Les Cahiers de Science et Vie, n° 10, août 1992.
29. J. JACQUES, *Un test de la popularité de Bethelot : son nom dans la géographie urbaine*, Actes du Colloque Marcelin Berthelot, Saint-Maur, décembre 1992.
30. J. JACQUES, *La molécule et son double*, Coll. Questions de science, Hachette 1992.
31. J. JACQUES, *Les outils du chimiste d'hier et d'aujourd'hui*, Revue du Palais de la Découverte, n° 204, janvier 1993.

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

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

Docteur Jean-Pierre VIGNERON, DR2, C.N.R.S.

— INSA de Rouen, 12 janvier 1993, *Résultats récents en chimie supramoléculaire*.

Docteur Jean JACQUES, Directeur de recherche émérite, C.N.R.S.

— Indo-French Seminar on the History of Science in India and in France, Madras, October 1992, *Last fifty Years of Chemistry in France : an Overview*.

— C.N.R.S., Paris, 24 mars 1993, *Chimie et alchimie*.

— Université tous âges, Vannes, 20 février 1993, *Histoire et problèmes de la vulgarisation scientifique*.

AFFECTATIONS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES DES CHERCHEURS AYANT QUITTÉ LES LABORATOIRES EN 1992/1993

- Hans Jürgen BISTER, chercheur, EC Erdölchemie, Cologne (Allemagne).
- Daniel BOURGIN, chercheur, Bachem Feinchemikalien AG, Bubendorf (Suisse).

- Véronique GOULLE, chercheur, Ciba Geigy, Marly (Suisse).
- John B. GRUTZNER, Professeur, Université Purdue, Lafayette, Indiana (U.S.A.).
- Jonathan HALL, chercheur, Ciba Geigy, Bâle (Suisse).
- Roland KRÄMER, habilitation, Université Münster (Allemagne).
- Marko J. PREGEL, chercheur, Institut de Recherche en Biotechnologie (NRC), Montreal (Québec).
- Christine O. ROTH, chercheur post-doctoral, Université de Californie, Berkeley (U.S.A.).
- Sten SCHÖMENAUER, Hambourg (Allemagne)
- Ken-ichi SOMEKAWA, Professeur, Université de Kagoshima (Japon).
- Marie-Paule TEULADE-FICHO, DR2, C.N.R.S., Institut of Physical and Chemical Research, Tokio (Japon).

B2) *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*

La polymérisation anionique du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilacyclobutane (TMDSCB) amorcée par les organolithiens, la potasse ou le triméthylsilanoate de potassium permet d'obtenir, en présence de cryptands appropriés, des polymères dont les masses molaires sont relativement faibles ($300 < M_n < 14\,000$), avec des rendements compris entre 10 et 50 %. La présence de groupements CH_2 situés entre deux atomes de silicium dans la chaîne $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2-$ ou dans le monomère est à l'origine de réactions de transfert au polymère et au monomère. Celles-ci donnent des carbanions du type $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}^-\text{M}^+$ qui sont inactifs vis-vis du monomère de sorte que la propagation s'arrête. Par ailleurs, en solution dans le toluène, des réactions de transfert au solvant ont été identifiées qui génèrent des oligomères avec des extrémités phényle. Toutes ces réactions ont pu être mises en évidence par RMN du proton, du ^{13}C , du ^{29}Si et du ^7Li ainsi que par chromatographie d'exclusion stérique.

L'étude de la polymérisation anionique du TMDSCB a nécessité l'examen du (triméthylsilyl)méthyllithium en tant que modèle des centres actifs. Cet organolithien a été utilisé avec succès pour amorcer la polymérisation anionique des cyclosiloxanes D_3 , D_4 et D_4Vi (1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinylcyclo-tétrasiloxane). L'étude par RMN des réactions d'amorçage dans le cas de D_3 et de D_4 dans le toluène ou le benzène, a en effet montré que cet organolithien réagit de la même manière que le butyllithium et forme quanti-

tativement le silanolate de lithium $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OLi}$. L'introduction d'un excès de cryptand [211] par rapport aux cations Li^+ provoque la polymérisation des cyclosiloxanes qui s'effectue par l'intermédiaire d'un seul type d'espèces actives : les paires d'ions à cations cryptés. Le fait que la complexation des ions Li^+ soit quantitative dans ces conditions a été clairement mis en évidence par RMN du ^7Li . Contrairement au cas du butyllithium, le triméthylsilylméthyllithium ne réagit pas avec les doubles liaisons vinyliques de D_4Vi , ce qui permet de l'utiliser directement pour amorcer la polymérisation de ce monomère. De plus, la distribution des masses molaires des polysiloxanes préparés à partir de D_3 , D_4 et D_4Vi est monomodale et relativement étroite.

II. - Réseaux

La synthèse de réseaux par hydrosilylation de polyoxydes d'éthylène (POE) a,w-diallyliques de masses molaires variables ($M_n=400, 600, 1000$ et 2000) par le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétrahydrocyclotétrasiloxane (D_4H), par $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ et $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ a été effectuée en vue de leur utilisation potentielle comme électrolytes solides. Des membranes d'épaisseur contrôlée (1mm) dont le taux d'extractibles est inférieur à 5 % ont été préparées. L'examen du comportement thermique de ces réseaux montre qu'ils possèdent des températures de transition vitreuse (T_v) très voisines de celle d'un POE libre voire même plus basses que celle-ci. Les nœuds siloxane peu polaires et très flexibles ne perturbent donc quasiment pas la mobilité des chaînes de POE ainsi que l'ont confirmé les mesures des temps de relaxation T_1 des carbones situés au voisinage des nœuds et au milieu des chaînes.

L'introduction de LiClO_4 dans ces réseaux a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse T_v du système par suite de la complexation des ions Li^+ par les chaînes de POE. Les valeurs de la conductivité s observées pour ces systèmes sont parmi les plus élevées jamais obtenues dans le domaine des membranes organiques sans solvant, à la température ordinaire. Une augmentation de s avec la masse molaire du POE est observée dans le cas des nœuds cycliques. Toutefois celle-ci ne doit pas être trop élevée pour éviter la cristallisation des chaînes de POE. L'utilisation d'agents réticulants tels que $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ et $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ a permis de préparer des réseaux dont la conductivité est deux fois plus élevée que celle des réseaux équivalents formés à partir de D_4H . Ce phénomène est lié au fait que la T_v des réseaux obtenus avec ces agents de réticulation est un peu plus faible que celle des réseaux à nœuds cyclosiloxane.

Les variations de s avec la concentration en sel de lithium obéissent à la relation suivante :

$$\log s = K + 1/2 \log [\text{LiClO}_4]$$

Ce comportement est très différent de celui des réseaux à nœuds uréthane formés par réaction de POE α,ω -dihydroxylés avec des tri ou tétraisocyanates. En effet la température de transition vitreuse de ces réseaux est nettement plus élevée que celle des réseaux contenant des nœuds siloxane car les fonctions uréthane sont polaires et rigides. De plus, le sel de lithium interagit non seulement avec les chaînes de POE mais aussi avec les fonctions uréthane pour former des agrégats au voisinage des nœuds ainsi que l'ont montré des études de RMN. De ce fait, la loi de conductivité est différente : $\log s = K + \log [\text{LiClO}_4]$ et la conductivité de ces réseaux chargés est plus faible que celle des réseaux à nœuds siloxane.

Des réseaux interpénétrés polysiloxane-polycarbonate ont été obtenus en formant, dans un premier temps, un réseau polysiloxane en présence de bisallylcarbonate de diéthylèneglycol. Les polysiloxanes précurseurs du premier réseau ont été préparés par modification chimique de polymères porteurs de fonctions SiH. Ils contiennent des groupements $\text{Si}(\text{OEt})_3$ qui servent à former le réseau par hydrolyse à la température ordinaire, en présence de dilaurate de dibutyl étain (selon le procédé « sol-gel ») ainsi que des greffons porteurs de fonctions carbonate destinés à assurer la compatibilisation entre les deux réseaux. Le réseau polycarbonate est ensuite synthétisé par polymérisation radicalaire du carbonate insaturé à 100°C, avec le peroxyde de benzoyle comme amorceur. Il est possible de préparer des matériaux transparents grâce à l'optimisation de différents paramètres (composition des polysiloxanes précurseurs, rapports des motifs siloxane/carbonate ...). L'étude des propriétés physiques de ces matériaux est en cours.

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

La polycondensation de la 2,6-dibromopyridine avec le sulfure de sodium, en présence d'un éther-couronne comme catalyseur de transfert de phase solide/liquide, conduit soit à un trimère cyclique, soit à des oligomères linéaires α,ω -dibromés, avec d'excellents rendements. Le degré d'hydratation du sulfure de sodium joue un rôle primordial car il permet d'orienter la réaction vers la formation de dérivés cycliques ou linéaires. Des études cinétiques par chromatographie sur colonne capillaire ont montré que l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en dibromopyridine est égal à 1 et que le mécanisme de formation des oligomères linéaires semble voisin de celui proposé pour la réaction de polycondensation du p-dichlorobenzène avec le sulfure de sodium. Quant à la formation du cycle, elle se produirait par une réaction de dépolymérisation (selon un équilibre cycle-chaîne) ou par effet template.

Les oligomères linéaires sont d'excellents ligands pour un grand nombre de sels métalliques. Par ailleurs, bien que ces dérivés linéaires ne soient pas conducteurs, l'existence d'une conjugaison le long des chaînes a été mise en évidence grâce à des études par spectroscopie UV.

De nouveaux polyéthers ont été obtenus par polycondensation de la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine avec divers bisphénols. Une nouvelle voie de synthèse par électrochimie des dérivés de la bipyridine a été mise au point. Elle permet d'effectuer le couplage de dérivés pyridiniques avec un excellent rendement. La 6,6'-bis(bromométhyl)-2,2'-bipyridine forme des polyéthers avec le bisphénol A fluoré (BPA-F) dans les conditions de catalyse par transfert de phase liquide/liquide mises au point avec le dérivé pyridinique correspondant.

PUBLICATIONS

1. J.-M. YU, D. TEYSSIE, S. BOILEAU, *Hydrosilylation of allyl carbonates by polymethylhydrosiloxane and related side-reactions*, (Polym. Bull., 28, 435, 1992).
2. M.-P. TARAZONA, S. BOILEAU, A. DE LEUZE, E. SAIZ, E. SANCHEZ, R. DIAZ-CALLEJA, E. RIANDE, *Conformational and dielectric studies on polysulfides with pyridine groups in the main chain* (Macromolecules, 25, 5020, 1992)
3. L. LESTEL, P. GUEGAN, S. BOILEAU, H. CHERADAME, F. LAUPRETRE, *Influence of the chemical nature of cross-links on the local dynamics of bulk poly(ethylene oxide) networks as studied by carbon-13 NMR at temperatures well above the glass-transition temperature* (Macromolecules, 25, 6024, 1992)
4. P. GUEGAN, L. LESTEL, D. TEYSSIE, S. BOILEAU, H. CHERADAME, *Transport properties of poly(ethylene oxide)-siloxane networks containing lithium perchlorate* (Polymer Preprints, 34 (1), 209, 1993)
5. T. ZUNDEL, L. LESTEL, D. TEYSSIE, J.-M. YU, S. BOILEAU, *Anionic polymerization of cyclic organosilicon compounds initiated by trimethylsilylmethylithium* (Polymer Preprints, 34 (1), 225, 1993).

THÈSES

Thèses de doctorat de l'Université Paris VI

P. GUEGAN, *Synthèse et propriétés de membranes à base de polyéthers et de dérivés organosiliciés* (Université Pierre et Marie Curie, 30 octobre 1992).

A. DE LEUZE, *Oligomères fonctionnels à base de pyridines et de bipyridines, obtenus par polycondensation par catalyse par transfert de phase* (Université Pierre et Marie Curie, 12 mars 1993).

T. ZUNDEL, *Polymérisation anionique du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilacyclobutane et de cyclosiloxanes amorcée par le triméthylsilylmé-thyllithium en présence de cryptand* (Université Pierre et Marie Curie, 28 juin 1993).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

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

— IUPAC Symposium on Ring-Opening Polymerization, Varsovie, Pologne, 8 juillet 1992, *Ring-opening polymerization of cyclic organosilicon compounds : recent progress*.

— 3M, Anvers, Belgique, 16 octobre 1992, *Synthesis and properties of new functional polysiloxanes*.

— Temple University, Philadelphie, U.S.A., 22 mars 1993, *Telechelic polycarbosilanes : synthesis and properties*.

— Hercules Materials Company, Wilmington, U.S.A., 23 mars 1993, *Telechelic polycarbosilanes : applications to the preparation of well-defined block polymers and networks*.

— Symposium on Inorganic and Organometallic Polymers, American Chemical Society, Denver, U.S.A., 29 mars 1993, *Anionic polymerization of cyclic organosilicon compounds initiated by trimethylsilylmethylithium*.

— 3 M Center, Saint Paul, U.S.A., 2 avril 1993, *Synthesis and properties of poly(ethylene oxide)-silicone networks containing lithium salts*.

— Bayer, Leverkusen, Allemagne, 1^{er} juin 1993, *New polysiloxanes containing hydrophilic and lipophobic grafts*.

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

— Carnegie Mellon University, Pittsburgh, U.S.A., 25 mars 1993, *New polysiloxanes prepared by chemical modification : synthesis and properties*.

— Symposium on New Macromolecular Architectures and Supramolecular Polymers, American Chemical Society, Denver, U.S.A., 1^{er} avril 1993, *Transport properties of poly(ethylene oxide)-siloxane networks containing lithium perchlorate*.

— University of Toronto, Toronto, Canada, 5 avril 1993, *Synthesis and properties of poly(ethylene oxide)-silicone networks containing lithium perchlorate*.

DISTINCTIONS - PRIX - NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé Officier dans l'Ordre National du Mérite (1993), Membre Etranger de la Royal Society (1993) et a reçu le Grand Bretzel d'Or, Institut des Arts et Traditions Populaires d'Alsace (1992).