

Chimie des interactions moléculaires

M. Jean-Marie LEHN, professeur

Le cours de l'année 1980-1981 a porté sur la chimie des molécules complexantes non-cycliques, soit synthétiques, soit naturelles, et de leurs complexes avec les cations métalliques. L'étude de cette classe de composés a été menée des substances les plus simples, qui ne portent qu'un seul site de complexation, aux plus compliquées comportant de multiples sites, des branches, des sous-unités cycliques, des stéréochimies variées. Les enseignements tirés de l'analyse des résultats synthétiques, structuraux, physico-chimiques et réactionnels ont été prolongés ici et là (\Rightarrow) par des propositions indiquant quelques développements possibles de recherches futures.

Complexants à site unique

La formation d'une association entre une molécule ne portant qu'un seul site d'interaction et un cation métallique s'apparente à la solvation dans un milieu donné, solvation qui devient spécifique lorsqu'il s'agit d'un mélange de molécules.

L'interaction d'un cation avec des molécules monodentées est caractérisée par la stoechiométrie, la structure et la stabilité de l'association formée. Les données calorimétriques, potentiométriques, spectroscopiques permettent de les préciser. Dans le cas des cations alcalins et alcalino-terreux, la polarité du site et de la taille de la molécule jouent un rôle prépondérant. Ainsi Li^+ est tétracoordiné dans $[\text{Li}(\text{Ph}_3\text{PO})_4]^+\text{I}^-$, alors que Na^+ se lie à six molécules d'acétone.

Un cas particulier spécialement intéressant est celui des molécules susceptibles d'une part de se fixer à un cation par leur site donneur, tout en se liant d'autre part entre elles par des liaisons hydrogènes. Il en résulte un assemblage spontané, une auto-structuration, dans laquelle liaison du cation et liaisons hydrogènes au sein de la couche de complexation produisent un effet *synergique* : l'interaction avec le cation polarise les molécules et renforce les liaisons hydrogènes qui maintiennent l'arrangement supramoléculaire, ce

qui, en retour, renforce la fixation du cation. De tels cas d'autoassemblage ont été mis en évidence par exemple dans la complexation de cations alcalins par un tétramère du monophosphate de la guanosine et dans la complexation de Ca^{2+} dans la cavité délimitée par l'association de quatre molécules d'urée. L'intérêt général de ce genre de structuration spontanée est évident ; elle peut notamment avoir joué un rôle dans les premières phases de l'évolution vers les êtres vivants.

Chélatants neutres ou polyanioniques. Complexones

La présence de deux sites d'interaction situés près l'un de l'autre conduit à des complexants qui maintiennent le cation par une « pince » intermoléculaire constituant en général un cycle à cinq ou six chaînons. Les chélates ainsi formés sont connus depuis longtemps et ont été très étudiés. Les complexones polycarboxyliques (EDTA, NTA, etc.) en représentent un cas particulier et sont utilisés dans de nombreuses applications. En général, la stabilité des complexes formés suit l'ordre des interactions électrostatiques.

Complexants multisites linéaires

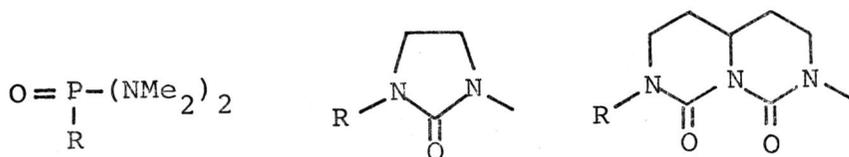
La disposition de plusieurs sites d'interaction le long d'une chaîne ou à l'intérieur d'une chaîne conduit à des molécules capables de lier des substrats cationiques par interaction multiple, en s'enroulant autour du cation.

Ainsi les *polyéthers linéaires*, les « glymes » $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$, sont de très bons solvants et forment de nombreux complexes. La souplesse conformationnelle du motif O-C-C-O, par comparaison à C-C-C-C, rend accessible des conformations hélicoïdales permettant un enroulement autour du cation comme, par exemple, dans le complexe décadentate $\text{Rb}^+[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3]_2$. La stabilité des complexes augmente avec le nombre d'unités oxyéthylène, les chaînes longues favorisant les gros cations.

L'attachement de groupes rigides aux deux bouts d'une chaîne polyéther conduit à des *hétéroglymes*, qui forment de nombreux complexes dans lesquels les groupes terminaux servent de point d'ancrage aux cations. Il est souvent possible d'isoler des complexes cristallisés de stoechiométrie bien définie mais variable suivant la paire ligand-cation considérée. Lorsque la chaîne augmente en longueur, elle s'enroule progressivement autour du substrat de façon hélicoïdale, disposant par exemple tous les sites sur une sphère dans le complexe décadenté de Rb^+ avec $\text{GO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7-\text{G}$ où $\text{G} = 8\text{-oxyquinoline}$. La présence de tels groupes G augmente notablement la stabilité des complexes par rapport à $\text{G} = \text{CH}_3$ (facteur de l'ordre de 10). Les sélectivités sont faibles, l'effet prédominant est électrostatique plutôt que structural, la flexibilité des chaînes permettant une adaptation du récepteur au substrat.

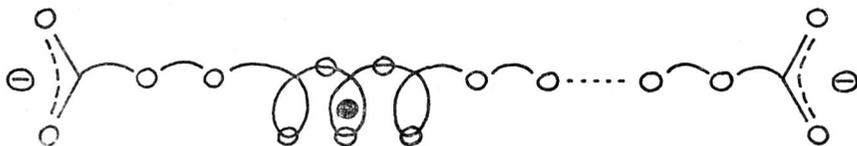
Un autre type de complexant linéaire est formé par les *chaînes mixtes* éthers-amides, qui combinent des sites O intrachaîne, avec des groupes amides en bout de chaîne. Ces molécules se préparent facilement et, bien que formant des complexes peu stables, montrent néanmoins une sélectivité prononcée, ce qui les rend intéressantes comme porteurs dans la mise au point d'électrodes à membrane pour la détection sélective des cations. Ces électrodes, qui permettent la détermination rapide de concentrations en cations (par exemple dans les fluides biologiques ou dans l'environnement) peuvent avoir de nombreuses applications. L'introduction de groupes carbocycliques en bout de chaîne, donne des complexants polyéthers ionisables, modèles des antibiotiques carboxyliques du type de la nigéricine.

⇒ Diverses extensions et modifications peuvent être envisagées, par exemple l'utilisation comme groupes terminaux de sulfoxydes ou de phosphinoxydes, ou encore de groupes très polaires comme des urées ou des biurées. L'introduction de plusieurs de ces groupes conduirait à des substances comme des poly-HMPT ou des poly-DMSO. Des groupes terminaux lourds devraient encore diminuer les mouvements de la chaîne et des groupes intercalaires rigides et orienteurs devraient en limiter les degrés de liberté conformationnels.



⇒ La complexation sélective du magnésium reste un problème important. Il faudrait réaliser la synthèse d'un complexant de petite taille, à sites très polaires et très polarisables (par exemple des biurées) et offrant un entourage octaédrique. Une structure cyclique, plus rigide que les molécules acycliques, est sans doute requise.

⇒ Des polyéthylènes glycols très longs portant un groupe chargé $-\text{CO}_2^-$ à chaque extrémité pourraient être capables de former un canal transmembranaire, en établissant le long de la chaîne des domaines hélicoïdaux polaires à l'intérieur et lipophiles à l'extérieur. Un cation contenu dans un de ces domaines pourrait traverser une membrane par propagation du domaine le long de la chaîne.



Un exemple récent de formation d'un polymère stéréorégulier du tétrahydrofuranne illustre bien cette possibilité de rendre les membranes perméables par des molécules-canaux artificiels.

Complexants linéaires à sites N,S,P

Les molécules polychélatantes à sites N,S,P complexent les cations de transition. Leur chimie de coordination a fait l'objet de très nombreux travaux. Une sélection de quelques résultats a été discutée, afin d'illustrer les traits généraux du domaine. De façon générale, la nature des sites influence les propriétés des cations liés qui, inversement, imposent la géométrie de coordination. La stabilité de ces complexes augmente avec le nombre de sites par molécule. Les ligands polypyridines forment des complexes très intéressants par leurs propriétés photophysiques, photochimiques et aussi catalytiques. Par exemple, de très nombreuses études ont été consacrées à $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, utilisé notamment dans les réactions de photolyse de l'eau.

Complexants branchés ; polypodes à sites oxygènes

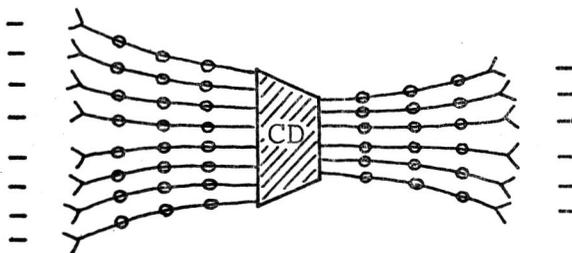
Cette classe de complexants se définit par l'attachement à un atome ou à un groupe, de branches linéaires contenant chacune un ou plusieurs sites de coordination.

Le cas le plus simple est celui des *tripodes*, dans lesquels trois chaînes par exemple sont attachées à un atome, comme l'azote dans le triéthanolamine (TEOA) ou dans tren, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$. De façon générale, ces ligands favorisent une géométrie de coordination de bipyramide trigonale. Ils forment des complexes dans lesquels les cations sont contenus dans une sorte de « coupe », comme dans Na^+ , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$. Avec les ions divalents Sr^{2+} et Ba^{2+} , on obtient des complexes contenant deux molécules de TEOA, qui forment une « coque » autour du cation en une sorte de « pro-cryptate » dans lequel manqueraient les jonctions entre les deux demi-coques. Les tripodes à chaînes polyéthers terminées par des groupes rigides forment des complexes de stabilité moyenne, comparable à celle des complexes des chaînes linéaires correspondantes.

Des *hexapodes* où des chaînes polyéthers sont attachées à un noyau benzénique hexasubstitué ou à un noyau cyclotrivéatrylène, ont été obtenus. Leurs propriétés complexantes ne sont pas spécialement fortes, mais ce sont de bons extractants pour la catalyse par transfert de phase.

De façon générale, les molécules polypodes oxygénées étudiées sont plus intéressantes par les propriétés structurales que par les stabilités ou sélectivités des complexes qu'elles forment.

⇒ Des multipodes à nombre élevé de bras complexants pourraient être obtenus en greffant des chaînes polyéthers sur les multiples fonctions alcool des cyclodextrines. Avec des chaînes suffisamment longues, portant par exemple un groupe $-\text{CO}_2^-$ à leur extrémité, on pourrait ainsi obtenir un canal transmembranaire délimité par un faisceau de chaînes s'appuyant sur le cône macrocyclique des cyclodextrines. De telles substances seraient susceptibles de rendre les membranes perméables à des ions et à des molécules, et peut-être de posséder des propriétés antibiotiques.



Polypodes à sites N, P, As, etc.

Les tripodes polyazotés, tren et son dérivé hexaméthylé, offrent des illustrations de l'importance des effets stériques et géométriques dus au complexant. L'encombrement à proximité des sites de complexation favorise en général les degrés de coordination bas et les géométries permettant un éloignement maximum des groupes. Ainsi, $\text{tren}(\text{Me})_6$ impose une géométrie de bipyramide trigonale quand tren forme un complexe octaédrique. On peut espérer moduler les propriétés de l'ion complexé par les contraintes géométriques dues à la structure du complexant. Le pincement des angles de coordination dans les complexes du tri-(4)-imidazolecarbinol a été mis à profit dans l'élaboration d'un modèle de l'anhydrase carbonique.

L'introduction de sites P et As, comme dans $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, conduit à des complexes de forme bipyramide trigonale avec des cations de bas degré d'oxydation (Co(I), Ni(O)). Il est important de noter que, les angles C-P-C étant plus petits que CNC, les cations complexés sont plus dégagés, plus accessibles à l'approche d'un substrat externe, une propriété qui peut avoir son rôle en catalyse.

⇒ Il devrait être possible d'utiliser les complexants polypodes pour induire l'assemblage de plusieurs cations métalliques en un agrégat, une grappe (« cluster »), dont la structure serait déterminée par la structure du complexant et maintenue par elle. Là-dessus peut se greffer toute une chimie des grappes d'ions, de géométrie contrôlable par la molécule qui leur sert en quelque

sorte de matrice et de support. Dans cette direction, il a été montré récemment que la molécule tripode $L = HC(PPh_2)_3$ réagit avec $M_4(CO)_{12}$ ($M = Co, Rh, Ir$) en se fixant sur une face triangulaire des tétraèdres M_4 pour donner $[M_4L(CO)_9]$; par ailleurs, mise en présence de $Ni(CO)_4$, elle assemble trois atomes de nickel en une grappe triangulaire $[L Ni_3(CO)_6]$.

Complexants polyoxygénés naturels. Ionophores acycliques

Les ionophores naturels acycliques du type de la nigéricine, première substance de ce type à être découverte, sont des polyéthers linéaires portant un groupe carboxylique en bout de chaîne, ce qui leur permet de former des complexes électriquement neutres. Ils forment des pseudo-cycles, définissant une cavité, par formation de liaisons hydrogènes entre les deux extrémités de la molécule. Les sites éthers font en général partie d'un cycle tetrahydrofuranique ou tetrahydropyranique, qui rendent la structure plus rigide et imposent des conformations. Deux sous-classes peuvent être distinguées : les ionophores complexant de préférence les cations alcalins (nigéricine, monensine, dianemycine, par exemple) et ceux sélectionnant les cations alcalino-terreux (X-537A ou lasalocide, A-23187). Les premiers forment des complexes de stoechiométrie 1/1 dans lesquels le cation est contenu à l'intérieur du pseudo-cycle ; ces complexes ont une stabilité remarquable, et une sélectivité soit $Na^+ < K^+$ (nigéricine), soit $K^+ < Na^+$ (monensine). X-537A et A-23187 complexent préférentiellement les cations divalents, avec formation d'espèces neutres contenant deux molécules par cation, et avec une sélectivité $Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ pour X-537A et une séquence inverse pour A-23187.

Les propriétés ionophores de ces substances ont été mises en évidence *in vitro* et *in vivo*. La nigéricine et la monensine rendent des membranes artificielles perméables aux cations alcalins, mais non aux alcalino-terreux, en un processus antiport M^+/H^+ . Par contre X-537A et A-23187 transportent de préférence Ca^{2+} . Du fait du rôle extrêmement important joué par le calcium dans une multitude de processus biologiques, les effets biologiques de ces ionophores, qui rendent les membranes perméables à ce cation, ont donné lieu à de nombreux travaux portant sur des processus biologiques très variés (sécrétion, contraction, parthénogénèse, perméabilité des mitochondries, transformation des lymphocytes, mobilité des spermatozoïdes, aggrégation et fusion cellulaire, chimiotactisme, morphogénèse, etc.).

⇒ On peut imaginer de multiples autres expériences utilisant les ionophores naturels. Par exemple, la mise en évidence d'un complexe du calcium, la blepharismone, comme l'une des deux gamones induisant les processus de conjugaison cellulaire chez le cilié *Blepharisma intermedium*, rend intéressant un essai d'induction utilisant par exemple la substance A-23187. Une telle expérience est à rapprocher de la fusion des érythrocytes observée en présence

de A-23187. On pourrait de cette façon étudier aussi l'effet de divers transporteurs synthétiques du calcium sur un comportement à l'échelle unicellulaire. Il y a là un domaine d'interaction très intéressant entre la chimie des récepteurs synthétiques et la biologie cellulaire. Notamment, les triples relations structure-reconnaissance-effet bénéficieraient de la combinaison, par synthèse, d'un groupe de reconnaissance (sucre par exemple) avec un groupe de complexation et de transport.

J.-M. L.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX DU LABORATOIRE

Le laboratoire de « Chimie des Interactions Moléculaires » comprend :

A) d'une part le « Laboratoire de Chimie Organique Physique ERA 265 » du C.N.R.S., Université Louis Pasteur, Strasbourg, dirigé par M. Jean-Marie LEHN ;

B) d'autre part trois équipes de recherche au Collège de France, celles dirigées par MM. LEHN et Jean JACQUES formant le Groupe de Recherche 20 du C.N.R.S. « Interactions Moléculaires et Stéréochimie », et l'équipe de « Chimie Macromoléculaire » dirigée par M^{lle} Sylvie BOILEAU, qui fait aussi partie du Laboratoire associé au C.N.R.S. LA 24.

A. LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE

I. - Chimie organique théorique

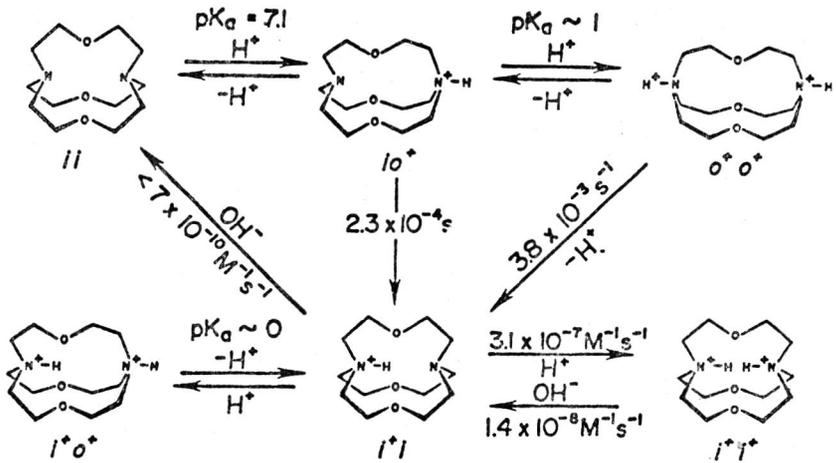
1) L'étude théorique des *effets stéréoelectroniques* en chimie organique s'est poursuivie par le calcul d'anions portant un substituant électronégatif en β $-X-C-C-Y$; elle a révélé l'existence d'effets stéréoelectroniques à *longue distance* se transmettant préférentiellement à travers une conformation W du système (G. WIPFF).

2) Le calcul d'hydroxydes métalliques comme $Zn(OH)_4^{2-}$ et $Al(OH)_4^-$ a montré qu'ils présentent aussi des effets stéréoelectroniques dépendant des conformations de rotation autour des liaisons Zn-O ; ces effets sont qualitativement semblables à ceux trouvés antérieurement pour $C(OH)_4$, mais sont plus faibles. La conformation autour des liaisons de coordination peut donc contribuer au contrôle des potentiels rédox d'un ion métallique dans un complexe (G. WIPFF).

II. - Cryptates - Complexes d'inclusion macropolycycliques

1) Cryptates macrobicycliques

— *Cryptates de protons.* La macrobicyclic [1.1.1] peut se protoner soit à l'extérieur, soit à l'intérieur de la cavité moléculaire, formant dans ce dernier cas des cryptates de proton qui présentent d'extraordinaires propriétés cinétiques et thermodynamiques, notamment un échange extrêmement lent avec les protons du milieu (J. CHENEY, en collaboration avec P.B. SMITH et J.L. DYE, Michigan).



— Un ligand polyaza macrobicyclique [2_N.1_N.1_N] a été synthétisé en vue d'une part de l'étude d'électrides par complexation de Li⁰, d'autre part de la complexation d'ions métalliques comme l'indium ou le gallium (P. PLUMÉRÉ).

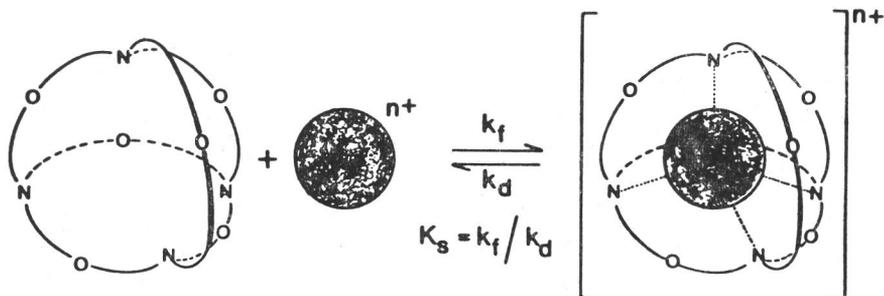
— Les spectres ESCA de divers cryptates alcalins ne montrent qu'une faible variation des niveaux N(1s) et O(1s) par complexation (en collaboration avec P. AHLBERG et K. SIEGBAHN, Uppsala).

— Une présentation générale des travaux portant sur l'utilisation des cryptates dans l'étude des interactions soluté-soluté et soluté-solvant et de la réactivité chimique a été faite.

2) Cryptates macrotricycliques sphériques

La formation de complexes par les nouveaux cryptands sphériques synthétisés antérieurement a été étudiée. Les complexes les plus stables sont ceux des gros cations Rb⁺ et Cs⁺, dont par ailleurs l'échange est très lent. Les résultats

démontrent l'existence d'un « effet cryptate sphérique » résultant de l'architecture hautement connectée de ces ligands E. GRAF).

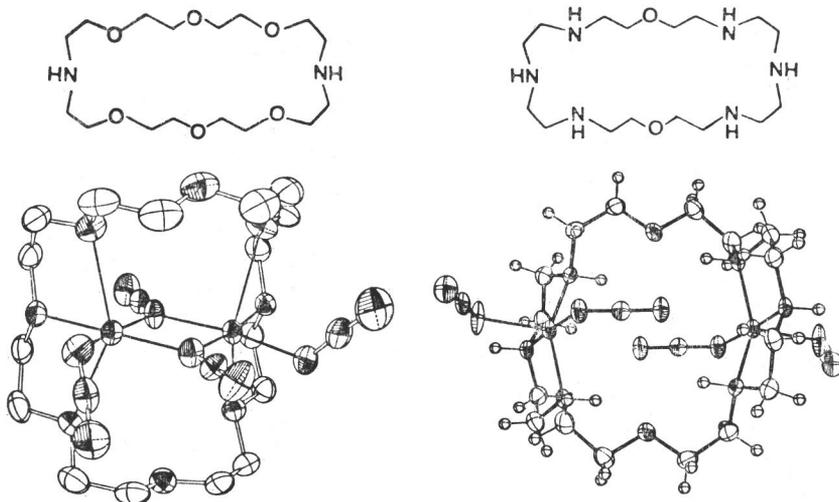


Ces ligands forment également des complexes très stables et à cinétique d'échange lente avec le cation NH_4^+ et avec la molécule d'eau lorsque le ligand est diprotoné (J.P. KINTZINGER).

3) Cryptates di- et polynucléaires

Les macropolycycles comportant deux sites de complexation forment des cryptates dinucléaires par inclusion de deux cations métalliques ; la fixation ultérieure d'une espèce chimique pontant les deux cations conduit à des complexes de type « cascade ».

Les cryptates dinucléaires du cuivre (II) de deux ligands *macrocycliques* fixent des anions azides en donnant des complexes, dont la structure a été déterminée et dont l'un présente un couplage ferromagnétique (J. COMARMOND, P. PLUMERÉ, en collaboration avec Y. AGNUS, R. LOUIS et R. WEISS, Strasbourg, O. KAHN et I. MORGENSTERN, Orsay).



La synthèse d'un macrocycle *dissymétrique* qui devrait permettre de complexer deux cations différents, et l'étude de la complexation de Zn(II) et de Cu(II) par le *macrobicycle latéral*, précédemment synthétisé, ont été entreprises (J. COMARMOND).

Dans le domaine des systèmes *tricycliques cylindriques* de nouveaux complexes dinucléaires ont été obtenus avec le composé comportant comme unité de base le macrocycle [12]-N₂S₂, dont des complexes ont aussi été préparés. Le but est d'explorer l'influence des sites de liaison N₂S₂ sur les propriétés des cations (D. PARKER).

D'autres ligands capables de former des cryptates dinucléaires et polynucléaires sont à l'étude ; ils contiennent notamment des sites de complexation bipyridyle (A.D. HAMILTON, J.P. LECOMTE).

Un nouveau travail porte sur le *greffage de chaînes latérales* CH₂CH₂PPh₂ ou -(CH₂)₃-PPh₂ sur les sites N d'azamacrocycles ; les ligands résultants devraient pouvoir complexer un ou plusieurs cations en utilisant à la fois la base macrocyclique et les sites P greffés (A. CARROY, D. PARKER).

Une présentation générale de la chimie des cryptates dinucléaires (concepts, voies d'élaboration, propriétés, prospective) a été faite.

III. - *Cryptates d'anions - Chimie de coordination des anions*

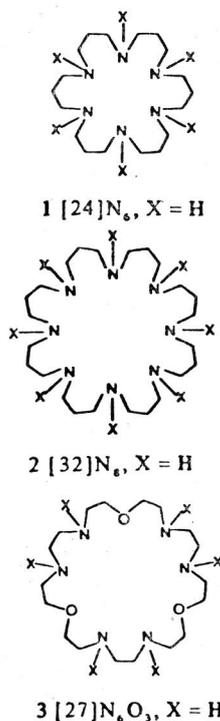
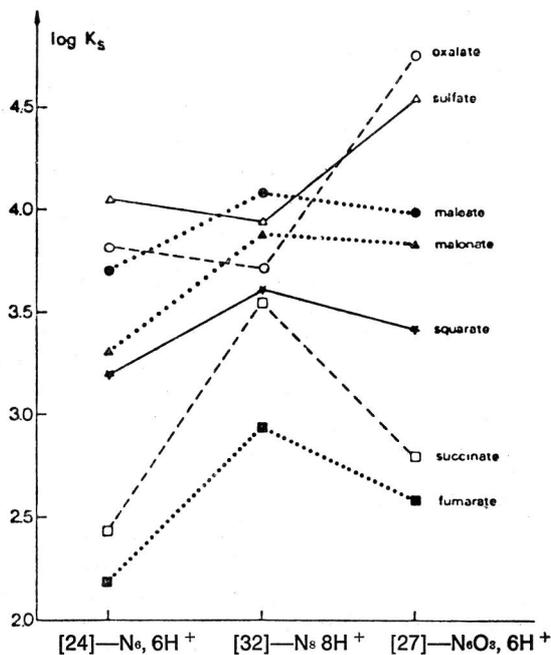
1) *Macrocycles polyammoniums*

La formation de complexes entre des ligands organiques et divers anions organiques ou inorganiques a été étudiée principalement avec deux types de systèmes :

- des macrocycles contenant des groupes guanidiniums comme sites de liaison ;
- des macrocycles polyammoniums dont la synthèse avait été réalisée précédemment.

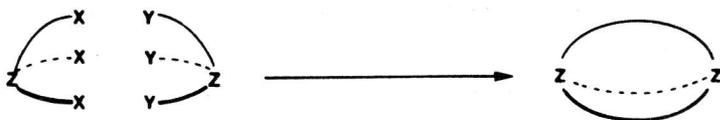
Les constantes de stabilité de ces derniers avec de nombreux anions ont été déterminées par pH-métrie. Elles sont très élevées pour les polyanions. Les sélectivités observées indiquent l'importance des interactions électrostatiques mais montrent aussi que les facteurs structuraux interviennent de façon notable. Les courbes ci-dessous représentent graphiquement les variations des stabilités pour les trois macrocycles et les anions indiqués (B. DIETRICH, W. HOSSEINI, R.B. SESSIONS).

Les propriétés rédox d'anions comme Fe(CN)₆⁻ et Ru(CN)₆⁴⁻ sont *notamment affectées* par la complexation, leur potentiel rédox 3-/4- étant déplacé vers les valeurs plus positives du fait de la complexation la plus forte de l'espèce la plus chargée (en collaboration avec M. GROSS et F. PETER, Strasbourg).

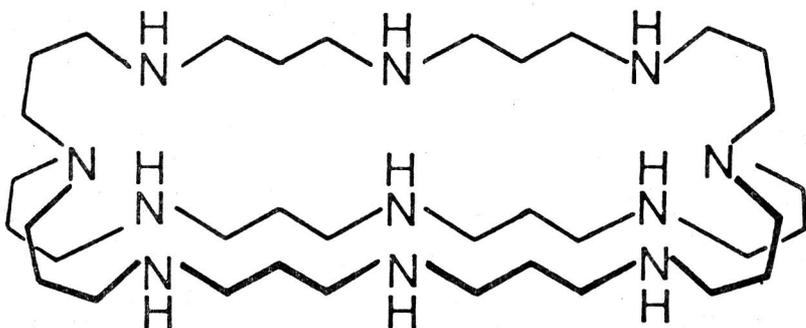


2) Macrobicycles polyammoniums

Une nouvelle méthode de synthèse de composés macrobicycliques par couplage triple de deux unités tripodes en haute dilution, a été mise au point. Elle donne plus directement accès à ces systèmes et avec de meilleurs rendements.



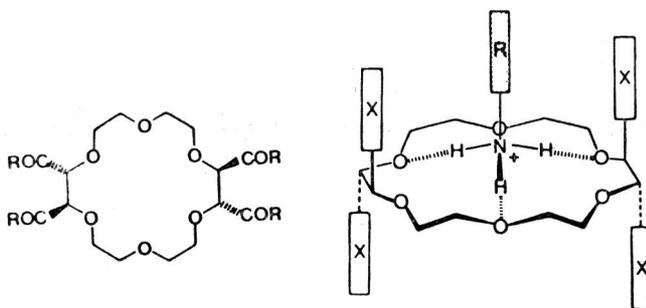
Elle a été appliquée à la synthèse de trois macrobicycles contenant de multiples atomes d'azote qui peuvent servir de sites de complexation d'anions après protonation en ammonium. Une de ces molécules est représentée ci-dessous (B. DIETRICH, W. HOSSEINI, R.B. SESSIONS).



IV. - Méso-molécules

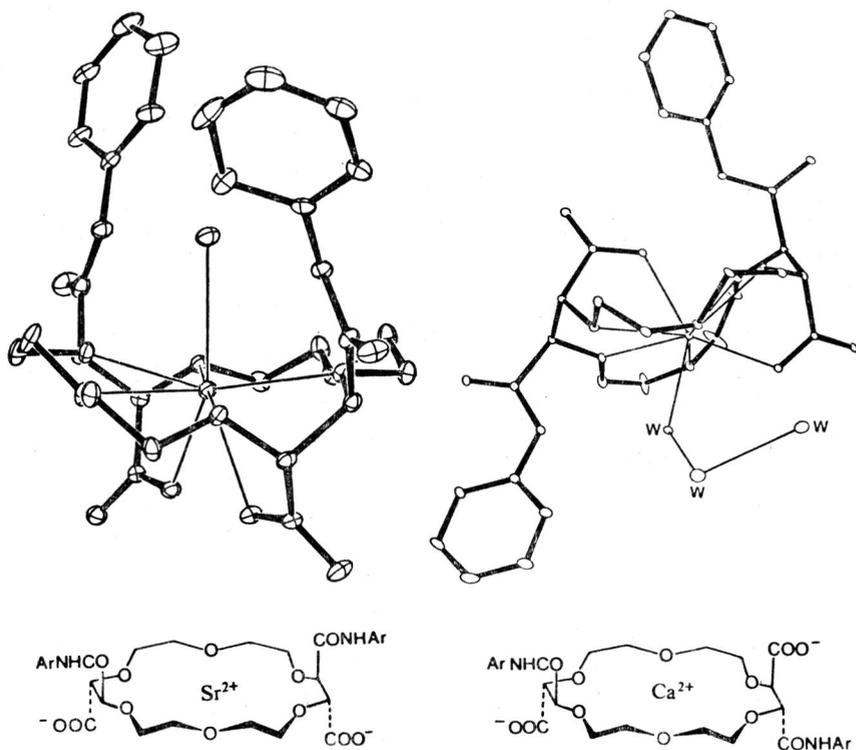
1) Récepteurs moléculaires macrocycliques

Le système macrocyclique [18]-O₆ tétracarboxylique, dérivé de l'acide tartrique et synthétisé antérieurement, permet l'étude des *interactions intermoléculaires élémentaires* qui s'exercent entre les résidus X greffés sur le macrocycle et le groupe R porté par le substrat. On peut en principe mettre au point des modèles des interactions présentes dans les paires récepteur-substrat biologiques. Ainsi, lorsque X est un résidu tryptophanate, la complexation d'un sel de pyridinium donne naissance à une bande d'absorption résultant de l'interaction donneur-accepteur entre le ligand et le substrat (J.P. BEHR).



La détermination de la structure cristallographique du complexe du cation éthylènediammonium avec le tétracarboxylate [18]-O₆(CO₂⁻)₄ a confirmé la géométrie du complexe, dans lequel un groupe -NH₃⁺ du substrat est effectivement ancré dans la cavité macrocyclique (J.P. BEHR, en collaboration avec J.J. DALY et P. SCHONHOLZER, Bâle).

Un progrès majeur a été l'obtention des **dérivés** disubstitués *syn* et *anti*, dont la structure moléculaire a été établie par détermination des structures cristallines de deux complexes. Cette étude a été achevée, réglant définitivement le problème de l'obtention de macrocycles à « faces distinguées » (*syn*) et à « côtés distingués » (*anti*).



Sur la base de ces résultats, il a été possible de lancer deux programmes qui en dépendaient entièrement :

— d'une part la synthèse d'un composé *syn* portant à la fois deux groupes carboxyliques et deux groupes amines ; le couplage peptidique de ces groupes devrait permettre, par des séquences protection-déprotection-activation-couplage de réaliser l'empilement de motifs macrocycliques séparés par des chaînes, de sorte à aboutir à un *canal moléculaire* entièrement synthétique et susceptible d'être incorporé dans une membrane bicouche (J.P. BEHR, R. HENG, K. SHIMOKAWA) ;

— d'autre part, le couplage de deux macrocycles par l'intermédiaire de branches rigides, de sorte à définir une cavité pouvant inclure deux substrats

$R-NH_3^+$, chacun étant fixé de part et d'autre dans les cycles ; un tel ligand est un *corécepteur à deux sites* (voir ci-après) (R. CHARNAS).

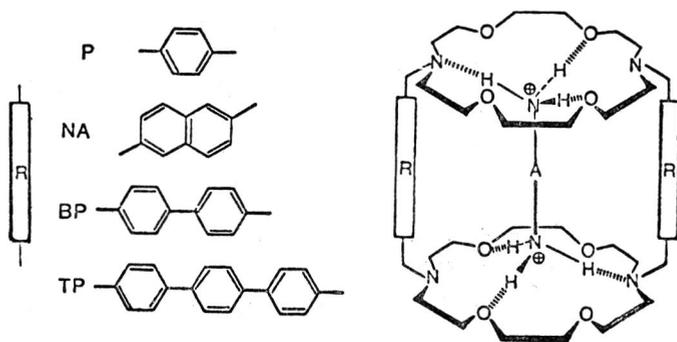
2) Co-systèmes

Les récepteurs ditopiques, obtenus antérieurement, forment des cryptates avec les cations ammoniums primaires. L'étude de ces complexes a conduit à quatre résultats majeurs :

— la structure cristalline d'un ligand et de son complexe avec le substrat $+H_3N-(CH_2)_5-NH_3^+$ a été déterminée, confirmant l'inclusion dans la cavité intramoléculaire et le double ancrage par chaque groupe $-NH_3^+$ dans deux macrocycles formant la molécule tricyclique (F. KOTZYBA-HIBERT, en collaboration avec B. ARNOUX, M. CESARIO et C. PASCARD, Gif-sur-Yvette) ;

— une série de molécules comportant des ponts de longueurs différentes ont été synthétisées de sorte à augmenter progressivement la distance des deux macrocycles servant de sites d'ancrage du substrat ; on obtient ainsi une série de complexes sélectifs correspondant à la complémentarité entre la taille de la cavité et la longueur du substrat $H_3^+N-(CH_2)_n-NH_3^+$ (F. KOTZYBA-HIBERT, K. SAIGO) ;

— la mesure des temps de relaxation C-13 de ces complexes a permis d'analyser leur *dynamique moléculaire*, montrant que la complémentarité structurale entre récepteur et substrat conduit à des complexes rigides, où récepteur et substrat ont les mêmes mouvements (iso-dynamiques ; complémentarité dynamique) (J.P. KINTZINGER, A. PAGELOT) ;



— des macrotricycles contenant des branches latérales susceptibles de complexer des cations ont été synthétisés ; l'un d'entre eux contient une unité porphyrine ; ces substances ouvrent la voie à la formation de complexes polynucléaires à substrats mixtes organiques et inorganiques, et à des réactions sélectives entre ions métalliques et molécules organiques liées (A.D. HAMILTON).

3) *Catalyse moléculaire*

Des réactions sélectives entre groupes latéraux X et résidu R du substrat lié sont en cours d'étude ; elles pourraient permettre la *fonctionnalisation sélective* de grosses molécules (stéroïdes par exemple) (J.P. KONOPELSKI).

L'étude de la réaction de *déacylation*, la deuxième étape des processus de thiolysse effectués par un macrocycle (tetra-cystéinyle), a mis en évidence une accélération par rapport à la réaction en absence de ligand, indiquant que le processus global est catalytique (C. SIRLIN).

V. - *Phénomènes de transport*

1) *Membranes chiroselectives*

L'incorporation d'un dérivé lipophile du macrocycle tétracarboxamide [18]-O₆(CONR₂)₄ dans des membranes polymériques a permis la mise au point d'électrodes montrant à la fois une sélectivité structurale marquée et une nette *sélectivité chirale* entre les deux énantiomères du cation α -phényléthylammonium (P. PLUMERÉ, en collaboration avec W. BUSSMANN, U. OESCH, W. SIMON, Zurich).

2) *Transport de cations métalliques*

Les aza-macrocycles [18]-N₂O₄ lipophiles induisent un transport sélectif de *cations toxiques* (plomb, mercure) à travers une membrane liquide, permettant d'entrevoir la mise au point de systèmes de détoxification (E. BACON).

Les changements de pH et d'anions modifient les vitesses de transport des cations alcalins par des cryptands macrobicycliques, rendant possible la *régulation* du processus de transport (M. KIRCH).

L'utilisation de transporteurs dicarboxyliques permet d'envisager le transport sélectif de cations divalents (A. HRICIGA).

3) *Transport d'anions*

La lipophilisation des macrocycles polyammoniums complexant les anions, les transforme en porteurs d'anions montrant une extraction sélective de molécules anioniques dans une phase organique ; la mise au point de membranes sélectives à anions peut être tentée (A. HRICIGA).

VI. - Photochimie

1) Photoproduction d'hydrogène ou d'oxygène à partir de l'eau

Nos résultats antérieurs sur la production photoinduite d'hydrogène ou d'oxygène respectivement par réduction ou oxydation de l'eau, ont été complétés par des études sur l'amélioration des catalyseurs hétérogènes dont l'efficacité est cruciale pour réaliser un système complet produisant simultanément H_2 et O_2 . Le dépôt d'un métal (Pt^0 , Rh^0) sur rapport semi-conducteur (TiO_2) fournit un catalyseur très efficace pour la production d'hydrogène. En ce qui concerne l'oxydation, le dépôt de RuOx sur support solide augmente aussi l'efficacité par rapport à la quantité de métal utilisée (J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL).

Une étude détaillée de l'oxydation de l'eau par $M(bipy)_3^{3+}$ ($M = Fe, Ru, Os$) a confirmé qu'il n'y avait production d'oxygène qu'en présence d'un catalyseur (RuOx) *uniquement* (J.P. COLLIN, R. ZIESSEL).

2) Photolyse de l'eau

Le mélange des deux types de catalyseurs utilisés pour produire *séparément* H_2 ou O_2 pourrait évidemment permettre la formation simultanée de ces deux gaz, si les cinétiques des réactions en retour ne sont pas défavorables. En fait toutes nos expériences dans ce sens sont restées négatives à ce jour.

Nous nous sommes alors tournés vers d'autres voies d'approche à la réalisation d'un système produisant simultanément H_2 et O_2 par photolyse de l'eau. Notamment les améliorations apportées à l'efficacité des catalyseurs par le dépôt sur support solide, nous ont conduits à considérer l'utilisation d'un solide photosensible associé à un dépôt catalytique, en l'occurrence un catalyseur métallique déposé sur un semi-conducteur en poudre. Le semi-conducteur sert à la fois de substance photosensible absorbant la lumière et de support au dépôt métallique qui facilite les réactions du semi-conducteur excité par la lumière avec l'eau.

L'excitation lumineuse du semi-conducteur éjecte un électron dans la bande de conduction, et crée un trou positif dans la bande de valence. Les réactions de cet électron et de ce trou avec l'eau sont facilitées par le dépôt catalytique. Elles donnent lieu respectivement à une réduction, libérant de l'hydrogène, et à une oxydation, formant de l'oxygène.

Ainsi, par dépôt de métaux, principalement le rhodium, sur un matériau semi-conducteur, le titanate de strontium, nous avons obtenu un composé capable de produire simultanément et de façon continue, de l'hydrogène et de l'oxygène, par action des rayons ultra-violet sur une suspension de la poudre catalytique dans l'eau. Les rendements de ce cycle sont plus élevés

d'un facteur 10^3 à 10^4 à ceux obtenus avec le semi-conducteur non traité (J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL).

Il reste encore bien des problèmes à résoudre avant que ce procédé soit exploitable. Il faudrait par exemple, pouvoir utiliser non plus les rayons U.V., mais de la lumière visible, afin de pouvoir tirer parti d'une plus grande fraction du spectre solaire. Cela peut se faire soit par l'utilisation de semi-conducteurs à faible largeur de bande (chalcogénures par exemple) ou par photosensibilisation utilisant soit des ions métalliques colorés ou des colorants organiques.

Nous avons montré, simultanément avec d'autres chercheurs, que le dépôt de rhodium sur CdS en présence d'un donneur d'électrons (triéthanolamine, ions sulfures) permet une photoproduction efficace d'hydrogène en lumière visible (D. PARKER, R. ZIESSEL). Nos travaux actuels portent sur ces diverses modifications du système initial.

Une présentation générale de nos résultats a été faite.

LISTE DES PUBLICATIONS PARUES EN 1980-1981

E. KAUFFMANN, J.L. DYE, J.M. LEHN et A.I. POPOV, *A study of the inclusive and exclusive cesium cryptates in nonaqueous solvents by ^{133}Cs NMR* (*J. of Amer. Chem. Soc.*, 102, 2274, 1980).

J.P. GISSELBRECHT, M. GROSS, A.H. ALBERTS et J.M. LEHN, *Redox behavior of a dinuclear copper cryptate : a dielectronic receptor site* (*Inorg. Chem.*, 19, 1386, 1980).

J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL, *Zeolite supported metal oxide catalysts for the photoinduced oxygen generation from water* (*Nouv. J. Chim.*, 4, 355, 1980).

J.M. LEHN, *Cryptate inclusion complexes. Effects on solute-solute and solute-solvent interactions and on ionic reactivity* (*Pure & Appl. Chem.*, 52, 2303, 1980).

O. KAHN, I. MORGENSTERN-BADARAU, J.P. AUDIERE, J.M. LEHN, S.A. SULLIVAN, *Exchange elasticity in copper (II) dinuclear cryptates* (*J. of Amer. Chem. Soc.*, 102, 5935, 1980).

J.M. LEHN, *Dinuclear cryptates : dimetallic macropolycyclic inclusion complexes. Concepts - Design - Prospects* (*Pure & Appl. Chem.*, 52, 2441, 1980).

J.P. BEHR, J.M. GIRODEAU, R.C. HAYWARD, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, *Molecular receptors. Functionalized and chiral macrocyclic polyethers derived from tartaric acid* (*Helv. Chim. Acta*, 63, 2096, 1980).

J.P. BEHR, J.M. LEHN, *A model for nicotinamide-tryptophane charge-transfer interactions : the complexation of nicotinamide-ammonium salts by a macrocyclic receptor molecule bearing tryptophane side chains* (*Helv. Chim. Acta*, 63, 2112, 1980).

J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL, *Photochemical water splitting. Continuous generation of hydrogen and oxygen by irradiation of aqueous suspensions of metal loaded strontium titanate* (*Nouv. J. Chim.*, 4, 623, 1980).

J.M. LEHN, G. WIPFF, J. DEMUYNCK, *An ab initio study of stereoelectronic effects in $Zn(OH)_4^{2-}$ and $Zn(OH)_2$ model complexes* (*Chem. Phys. Letters*, 76, 344, 1980).

J.P. BEHR, J.M. LEHN, D. MORAS, J.C. THIERRY, *Chiral and functionalized face-discriminated and side-discriminated macrocyclic polyethers, syntheses and crystal structures* (*J. of Amer. Chem. Soc.*, 103, 701, 1981).

B. DIETRICH, M.W. HOSSEINI, J.M. LEHN, R.B. SESSIONS, *Anion receptor molecules. Synthesis and anion binding properties of polyammonium macrocycles* (*J. of Amer. Chem. Soc.*, 103, 1282, 1981).

W. BUSSMANN, J.M. LEHN, U. OESCH, P. PLUMERE, W. SIMON, *Enantiomer-selectivity for phenylethylammonium ion of membranes based on a chiral macrocyclic polyether* (*Helv. Chim. Acta*, 64, 657, 1981).

G. WIPFF, K. MOROKUMA, *Nonplanarity of π systems. An ab initio study of norbornene and norbornadiene* (*Tetrahedron Letters*, 21, 4445, 1980).

CHAPITRES DE LIVRES

J.P. BEHR, *Selective complexation of ammonium and guanidinium salts by synthetic receptor molecules* (dans *Bioenergetics and Thermodynamics : Model Systems*, édit. A. Braibanti, D. Reidel, Boston, 425, 1980).

J.P. SAUVAGE, *Design and Synthesis of Ligands*, 33, 1980.

— *Testing of Ligands*, 63, 1980 (dans *Bioenergetics and Thermodynamics : Model Systems*, édit. A. Braibanti, D. Reidel, Boston).

— *Stockage chimique de l'énergie lumineuse : réduction photochimique de l'eau* (*La Bioconversion de l'Energie Solaire*, édit. Masson, Paris, 176, 1981).

J.P. KINTZINGER, *Oxygen NMR characteristic parameters and applications* (dans *NMR Basic Principles and Progress*, édit. Springer-Verley, Berlin, Heidelberg, 17, 1981).

THÈSES

Thèses de Doctorat d'Etat

Michèle KIRCH, *Transport de cations alcalins par l'intermédiaire de cryptates* (17 septembre 1980).

Pierre VITALI, *Synthèse et cryptates de complexones macropolycycliques* (9 octobre 1980).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN :

— Synthelabo, Laboratoires d'Etudes et de Recherches Scientifiques, 75013 Paris, 20 mai 1980, *Récepteurs et Catalyseurs Moléculaires*.

— Symposium on Macrocyclic Ligands, Bâle, Suisse, 2-4 juillet 1980, *Macropolycyclic Receptors for Several Substrates Concepts - Design - Prospects*.

— Universität Kaiserslautern, R.F.A., 15 juillet 1980, *Der Aufbau von Molekül-Rezeptoren und Co-Rezeptoren*.

— Third International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Boulder, Colorado, U.S.A., 3-8 août 1980, *Photochemical H₂ and O₂ Production in Metal Complex Systems*.

— Fourth Symposium on Macrocyclic Compounds, Provo, Utah, U.S.A., 11-13 août 1980, *Macrocyclic Receptors for Several Substrates : Concepts - Design - Prospects*.

— Groupe d'Etude de Chimie Organique (GECO XXI), Saint-Maximin, 1-5 septembre 1980, *Réactions Photoinduites de l'Eau. Une Voie de Stockage de l'Energie Solaire*.

— Colloquium on Energy, Royal Tropical Institute, Amsterdam, Pays-Bas, 9-10 septembre 1980, *Photochemical Approaches to Solar Energy Storage*.

— Mission au Japon, 19 octobre - 6 novembre 1980 ; deux thèmes de conférences :

A) *Chemistry Beyond the Molecule. Design of Molecular Receptors, Carriers and Catalysts,*

B) *Water Photolysis. An approach to the Conversion and Storage of Solar Energy,*

présentées dans le Département de Chimie des Institutions suivantes : Université de Tokyo, Société Chimique Japonaise ; Université Saitama, Urawa ; Institut des Sciences Moléculaires, Okazaki ; Université de Kyoto ; Université d'Osaka ; Université de Kyushu, Fukuoka ; Université de Nagasaki ; Université de Hokkaido, Sapporo ; Université Tohoku, Sendai ; Maison Franco-Japonaise, Université de Tokyo.

— Mission en Chine, 7 novembre - 17 novembre 1980 :

Institut de Chimie Organique de l'Académie des Sciences de Chine, Shanghai : *Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers* ; Université Fudan, Shanghai ; Université de Wuhan, Province de Houbai : 12 heures de conférences : 9 heures sur le thème A) (voir Japon) ; 3 heures sur le thème B) (voir Japon) ; Université de Formation des Enseignants, Pékin.

— Division de Chimie Organique de la Société Chimique de Belgique, Université Libre de Bruxelles, 24 novembre 1980, *Photoinduced Generation of Hydrogen and Oxygen from Water. Approaches to the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy.*

— E.S.P.C.I., Paris, 9 janvier 1981, *Vers la photolyse de l'Eau : Stockage et Conversion de l'Energie Solaire.*

— Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, R.F.A., 15 janvier 1981, *Auf dem Wege zur photochemischen Wasser spaltung.*

— Centenary Lecture Tour-Royal Society of Chemistry, 3-13 mars 1981, *Chemistry beyond the Molecule* ; University College, Dublin ; University of Dundee ; University of East Anglia, Norwich ; Aston University, Birmingham ; Aberystwyth University ; University College, London ; University of Reading.

— Frontiers in Chemical Research, Chemistry Department, Texas A & M University, College Station, U.S.A. : 5 conférences : *Chemistry beyond the Molecule. Design of Molecular Receptors, Catalyst and Carriers* ; 1) *Cryptates : Macropolycyclic Cation Inclusion Complexes.* 2) *Dinuclear Cation Cryptates.* 3) *Molecular Receptors and Co-Systems.* 4) *Anion Coordination Chemistry and Anion Cryptates.* 5) *Molecular Catalysts and Carriers.*

— The University of Texas at Austin, Austin, Texas, U.S.A., 16 avril 1981, *Chemistry Beyond the Molecule. Design of Organic Receptors, Carriers and Catalysts.*

— Dreyfuss Lecturer, Chemistry Department, University of Southern California, Los Angeles, Ca. 90007, U.S.A., 20-29 avril 1981, 6 conférences : *Chemistry Beyond the Molecule. Design of Molecular Receptors, Catalysts*

and Carriers : 1) *Cryptates : Macropolycyclic Cation, Inclusion Complexes*. 2) *Dinuclear Cation Cryptates*. 3) *Molecular Receptors and Co-Systems*. 4) *Anion Coordination Chemistry and Anion Cryptates*. 5) *Molecular Receptors and Catalysts*. 6) *Macrocyclic Carrier Molecules and Transport Processes*.

— California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A., 23 avril 1981, *Photoinduced Generation of Hydrogen and Oxygen from Water*.

— Frontiers in Chemistry Lecture, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 30 avril 1981, *Photoinduced Generation of Hydrogen and Oxygen from Water*. Approaches to the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy.

D^r J.P. BEHR, Chargé de Recherches, C.N.R.S. :

— Institut de Chimie, Strasbourg, 5 décembre 1980, *Complexes moléculaires formés par les polyéthers macrocycliques*.

— 32^e Mosbach Colloquium on Structural and Functional Aspects on Enzyme Catalysis, Mosbach, Allemagne, 23-25 avril 1981, *Design of Synthetic Molecular Receptors and Catalysts*.

D^r B. DIETRICH, Chargé de Recherches, C.N.R.S. :

— Cycles d'Actualisation des Connaissances de l'I.P.S.O.I., Marseille, 3-5 juin 1980, *Complexes Macrocycliques. Applications. Complexes d'Anions*.

— Colloque : Activation Anionique, Vert-Le-Petit, 25-26 Septembre 1980, *Complexation des Anions*.

— Institut de Chimie, Strasbourg, 10 octobre 1980, *Les Complexes d'Anions*.

— Cycles d'Actualisation des Connaissances de l'I.P.S.O.I., Marseille, 12-14 mai 1981, *Complexes Macrocycliques. Applications. Complexes d'Anions*.

D^r J.P. SAUVAGE, Maître de Recherches, C.N.R.S. :

— Carry-le-Rouet, GECOM VIII (Groupe d'Etude de Chimie Organométallique), le 20-25 avril 1980, *Vers la Photolyse de l'Eau, Source d'Hydrogène*.

— Paris, C.N.R.S.-P.I.R.D.E.S., le 12 juin 1980, *Stockage Chimique de l'Energie Solaire : Vers la Photodissociation de l'Eau*.

— Paris, Atelier sur la Photochimie des Complexes de Coordination, 19 et 20 juin 1980, *Utilisation des Métaux et des Oxydes métalliques Finement Divisés comme Catalyseurs de Réduction et d'Oxydation de l'Eau* (J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL).

— Nancy, Colloque d'ATP, 13 et 14 octobre 1980, *Production d'Hydrogène par Irradiation de Complexes Métalliques*.

— Pau, XI^e Congrès des Chimistes Théoriciens d'Expression Latine, 8-11 septembre 1980, *Vers la Dissociation Photochimique de l'Eau*.

— Paris, Ecole Normale Supérieure, le 4 novembre 1980, *La Photodissociation de l'Eau : Stockage de l'Energie Lumineuse*.

— Paris, Photochimie en Milieux Organisés (S.C.F.), 6 et 7 novembre 1980, *La Dissociation Photochimique de l'Eau : Différentes Approches*.

— Grenoble, C.E.N.G., le 14 novembre 1980, *Stockage de l'Energie Lumineuse, Différentes Approches*.

— Marseille, Ecole Supérieure de Chimie, Journée sur le Stockage Chimique de l'Energie, le 21 novembre 1980, *Vers la Photolyse Catalysée de l'Eau*.

— Strasbourg, Centre de Recherche sur les Macromolécules, le 27 novembre 1980, *Catalyseurs et Photocatalyseurs Hétérogènes : Applications à la Photolyse de l'Eau*.

— C.N.R.S., Thiais, le 20 janvier 1981, *La Photolyse de l'Eau*.

— Table Ronde de l'ATP, Matériaux et Mécanismes de la Conversion Photochimique de l'Energie Solaire 1979, Lille, 19 et 20 février 1981, *Processus de Photolyse de l'Eau*.

— Séminaire d'Etude de Chimie Organique, Brest, 3-9 mai 1981, *La Dissociation Photochimique de l'Eau : Différentes Approches*.

— Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, le 11 mai 1981, *Photolyse de l'Eau par l'Intermédiaire de Catalyseurs Homogènes et Hétérogènes*.

M. R. ZIESSEL, B.D.I., C.N.R.S. :

— Atelier de Photochimie de Coordination, Paris, 19-20 juin 1980, *Utilisation de Métaux et d'Oxyde Métalliques Finement divisés, pour la Réduction et l'Oxydation Photochimique de l'Eau*.

CONFÉRENCIERS INVITÉS PAR LE LABORATOIRE

P^r Thomas MEYER, Chapel Hill, North-Carolina, U.S.A. :

— *The Redox Chemistry of Metal Complex Excited States*, le 28 mai 1980.

P^r Iwao TABUSHI, Kyoto University, Japon :

— *Cyclodextrins and Functionalized Cyclodextrins as Catalyst of Hydrophobic Recognition*, le 11 juin 1980.

P^r BO MALMSTROM, Chalmers University of Technology, Göteborg, Suède :

— *Mechanism of Dioxygen Reduction of Oxidases*, le 12 juin 1980.

P^r J.L. DYE, Michigan State University, East Lansing, U.S.A. :

— *Recent Developments in the Chemistry of Alkalide and Electride Salts*, le 19 juin 1980.

P^r Harold KWART, University of Delaware, U.S.A. :

— *Transition State Geometries in Hydrogen Transfer Reactions*, le 19 juin 1980.

P^r John ROSS, Stanford University, U.S.A. :

— *Efficiency and Regulation of Chemical Reactions with Application to Glycolysis*.

P^r Yoshito KISHI, Harvard University, U.S.A. :

— *Recent Developments in the total Synthesis of Natural Products*, le 30 juin 1980.

P^r C. Dale POULTER, The University of Utah, U.S.A. :

— *Farnesyl Pyrophosphate Synthetase, The Mechanism of the Head-To-Tail Condensation Reaction*, le 10 juillet 1980.

P^r R. GORDON, Harvard University, U.S.A. :

— *Intermolecular Forces and Structures of Molecules and Solids*, le 18 juillet 1980.

P^r Arie WARSHEL, University of Southern California, Los Angeles, U.S.A. :

— *How do Enzymes Really Work ?*, le 24 juillet 1980.

P^r W. SIMON, E.T.H., Zürich, Suisse :

— *Synthetic Neutral Carriers and their Use in Ion Selective Electrodes*, le 17 septembre 1980.

P^r Th. KADEN, Universität Basel, Suisse :

— *Synthesis and Metal Complexes of Functionalized Tetraazamacrocycles*, le 9 octobre 1980.

P^r Lars ERNSTER, University of Stockholm, Suède :

— *Mitochondrial Bioenergetics : An Overview of Current Problem*, le 24 septembre 1980.

P^r David REINHOUDT, Twente University of Technology, Enschede, Pays-Bas :

— *Thermal (2 + 2)-Cycloaddition Reactions as a Tool in the Synthesis of Heterocyclic Compounds*, le 24 octobre 1980.

P^r E.A. HALEVI, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel :

— *Orbital Symmetry Conservation in Retrospect and Prospect*, le 23 janvier 1981.

P^r P.A. BARTLETT, University of California, Berkeley, U.S.A. :

— *Stereocontrol Via Cyclization Reactions*, le 13 février 1981.

P^r A. SHANZER, The Weizmann Institute of Technology, Israel :

— *Synthesis of Macrocyclic Compounds Via Metalloid Templates*, le 23 mars 1981.

B. LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

B1) *Equipe « Interactions Moléculaires »* dirigée par J.M. LEHN

Trois sujets de recherche ont été mis à l'étude récemment au Collège de France :

— la synthèse d'un complexant macrocycle portant une *sonde fluorescente* qui pourrait permettre de détecter les ions présents dans un milieu par des modifications de la fluorescence du ligand après complexation (Y.H. JACQUET, J.P. VIGNERON) ;

— la synthèse de récepteurs macrocycles lipophiles, rigides et chiraux portant des groupes carboxyliques dérivés de l'acide tartrique ; ces molécules pourraient être d'une part des récepteurs de cations moléculaires autres que les ammoniums primaires, d'autre part des supports pour la formation d'agrégats du type « clusters » (M. DHAENENS, J.P. VIGNERON) ;

— la synthèse de macrotétracycles constitués par un dérivé chiral du cyclo-trivératrylène et un macrocycle [18]-N₃O₃ reliés par trois ponts ; ces molécules contiennent une cavité de taille variable en fonction de la longueur des ponts et susceptible d'inclure des substrats cationiques R-NH₃⁺ (A. COLLET, F. KOTZYBA-HIBERT à Strasbourg).

Préparation de phéromones optiquement actives par synthèse asymétrique (J.P. VIGNERON, V. BLOY, M. DHAENENS, Y.H. JACQUET et R. MÉRIC)

Après avoir décrit la synthèse de plusieurs lactones naturelles optiquement pures ainsi que celle du méthyl-4-heptanol-3 (phéromone d'agrégation du

petit scolyte européen de l'orme), une méthode de préparation d'époxydes optiquement purs a été mise au point. L'objectif est la préparation de la phéromone de l'écaille fileuse, défoliateur de nombreux arbres dans la région bordelaise. Un autre travail porte sur la synthèse d'un aphrodisiaque extrait des glandes alaires de la pyrale de la canne à sucre.

PUBLICATIONS

J.P. VIGNERON, *Substances antiappétantes naturelles (Actualité Chimique, 15, 1981).*

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATIONS

D^r J.P. VIGNERON, Chargé de Recherches, C.N.R.S. :

- C.N.A.M., dans le cadre de la formation permanente, juin 1980.
- GECO XXI, Saint-Maximin, 30 août - 6 septembre 1980.
- P^r SINAY, Orléans, 24 octobre 1980.
- Centre de Recherche Delalande, Rueil-Malmaison, 23 novembre 1980.
- Ecole Normale Supérieure, 13 janvier 1981.
- Institut Le Bel, Laboratoire de Chimie Organique Physique, Strasbourg, 6 avril 1981.
- P^r GORÉ, Lyon, 9 juin 1981.

sur le thème suivant :

Réductions asymétriques de l'aide d'hydrures mixtes chiraux. Application à la synthèse de produits naturels.

SÉMINAIRES

J. HALPERN (Université de Chicago, Illinois), *Some aspects of the mechanism of asymmetric catalysis* (12 février 1980).

O. KAHN (Université Paris-Sud, Orsay), *Interactions orbitales dans les complexes polymétalliques* (9 janvier 1981).

H.G. VIEHE (Université de Louvain-la-Neuve, Belgique), *Réactions rédox du soufre en chimie aliphatique* (30 janvier 1981).

K. RAYMOND (Département de Chimie, Université de Californie, Berkeley), *Specific sequestering agents for iron and the actinides* (20 février 1981).

M. JUNG (Département de Chimie, Université de Californie, Los Angeles), *New approaches to the total synthesis of biologically active natural products* (20 mars 1981).

G. SPACH (Centre de Biophysique Moléculaire du C.N.R.S., Orléans), *Peptides linéaires ionophores* (3 avril 1981).

M. JULIA (Laboratoire de Chimie, E.N.S.), *Réactions de prénylation biomimétiques* (15 mai 1981).

D.H.R. BARTON (I.C.S.N., Gif-sur-Yvette), *La chimie inattendue du bismuth V* (5 juin 1981).

P. LASZLO (Institut de Chimie, Université de Liège), *Du rôle des ions dans les auto-assemblages supramoléculaires* (26 juin 1981).

B2) *Equipe de « Stéréochimie »*, dirigée par J. JACQUES (Directeur de Recherche au C.N.R.S.)

Les travaux poursuivis portent sur les trois sujets principaux explorés depuis plusieurs années.

Dans le domaine des substances possédant des propriétés hormonales ou anti-hormonales, cette activité s'est traduite par la découverte, en collaboration avec les Laboratoires Roussel-Uclaf, d'une nouvelle série de composés doués d'intéressantes propriétés anti-androgènes.

La préparation et l'étude de nouveaux « cristaux liquides » ont été également activement menées : en particulier de molécules en forme de « disques » possédant des propriétés optiques particulières du fait de leurs modes d'empilement dans l'état « mésomorphe » (« colonnes »).

Par ailleurs, l'étude des méthodes de dédoublement des racémiques, et d'une façon plus générale les problèmes de stéréochimie fondamentale, sont restés au centre des préoccupations de plusieurs chercheurs.

PUBLICATIONS

A. COLLET, M.J. BRIENNE et J. JACQUES, *Optical resolution by direct crystallisation of enantiomer mixtures* (*Chemical Reviews*, 80, 215, 1980).

J. JACQUES, *Gay-Lussac : Les lois des volumes et la naissance de la théorie atomique* (*Colloque Gay-Lussac, Ecole Polytechnique*, 149-163, 1980).

C. DESTRADE, NGUYEN Huu Tinh, J. MALTHETE et J. JACQUES, *On a « cholesteric » phase in disc-like mesogens (Physics Letters, 79A, 189, 1980).*

J. CANCEILL et J. JACQUES, *Nouveaux dérivés du A-nor(5 α)estrane substitués en position 2 et 16 (Bulletin de la Société Chimique, II, 468, 1980).*

J. JACQUES, *Les confessions d'un chimiste ordinaire (Collection Science Ouverte, Le Seuil, 1981).*

J. JACQUES, *Hommage au Professeur Alain Horeau (L'Actualité Chimique, 63, mai 1981).*

A. COLLET et G. GOTTARELLI, *Circular dichroism and absolute configuration of C₃-chiral derivatives of cyclotriveratrylene (J. Amer. Chem. Soc., 103, 204, 1981).*

A. COLLET et J. GABARD, *Optically active C₃-cyclotriveratrylene-d₉. Energy barrier for the « crown to crown » conformational interconversion of its nine-membered-ring system (J. Org. Chem., 45, 5400, 1980).*

M. BERTAULT, A. COLLET et M. SCHOTT, *A calorimetric study of pTS (bis-p-toluenesulphonate of 2,4-hexadiyne 1,6-diol) and its phase transitions as a function of polymerization (J. Physique Lettres, 42, L-131, 1981).*

M. BERTAULT, A. COLLET et M. SCHOTT, *Etude calorimétrique du bis-p-toluène-sulfonate de hexadiyne-2,4 diol-1,6 et de ses transitions de phase en fonction de la polymérisation (C.R. Acad. Sc. Paris, 292, Série II, 493, 1981).*

C. DESTRADE, J. MALTHETE, NGUYEN Huu Tinh et H. GASPAROUX, *Truxene derivatives : temperature inverted nematic-columnar sequence in disc-like mesogens (Physics Letters, 78A, 82, 1980).*

J. MALTHETE, C. DESTRADE, NGUYEN Huu Tinh et J. JACQUES, *A pure disc-like molecule with cholesteric properties (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters, 64, 233, 1981).*

THÈSES

Thèse de Doctorat d'Etat :

Jacques MALTHETE, *Structure moléculaire et propriétés mésomorphes (Paris, février 1980).*

Thèse de 3^e cycle :

Hilda MORALES ALANIS, *A-des stéroïdes apparentés aux hormones androgènes (Paris, juin 1981).*

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATIONS

D^r J. JACQUES, Directeur de Recherches au C.N.R.S. :

— Faculté de Chimie Industrielle, Université de Bologne, Italie, 30 octobre 1980.

— Ecole Normale Supérieure, le 16 décembre 1980.

— Ecole de Physique et Chimie Industrielle, le 6 avril 1981.

sur les : *Problèmes de sociologie moléculaire dans les cristaux et les cristaux liquides.*

— Consiglio Nazionale delle Ricerche, Ozzano Emilia, Bologne, Italie, le 28 octobre 1980, *Des hormones aux anti-hormones en passant par la pilule du lendemain.*

D^r A. COLLET, Chargé de Recherches au C.N.R.S. :

— Faculté de Chimie Industrielle, Université de Bologne, Italie, le 7 juin 1980, *Rationalisation des dédoublements classiques.*

B3) *Equipe de « Chimie Macromoléculaire »*, dirigée par S. BOILEAU (Maître de Recherches au C.N.R.S.)

Les recherches poursuivies sont orientées vers l'étude du mécanisme et de la cinétique des polymérisations anioniques ainsi que vers la préparation de polymères nouveaux. Une partie de ces travaux est menée en collaboration avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Les thèmes suivants sont développés :

— Polymérisation anionique des hétérocycles : cyclosiloxanes, lactones, oxyde d'éthylène, en présence d'éther-couronne et de cryptates - Préparation d'homopolymères et de copolymères séquencés bien définis.

— Application de la catalyse par transfert de phase à la modification chimique de polymères chlorométhylés et à la synthèse de polycondensats nouveaux.

— Polymérisation et copolymérisation du chloroformiate de vinyle et de ses dérivés.

PUBLICATIONS

P. HEMERY, V. WARZELHAN et S. BOILEAU, *Kinetics of ring opening of propylene sulphide : 1. Alkali metal and cryptated alkali metal carbazyl salts* (*Polymer*, 21, 77, 1980).

P. GUERIN, S. BOILEAU et P. SIGWALT, *Polymérisation stéréosélective en homogène du méthyl-2 thiirane amorcée par les thiolates de cadmium et de zinc. Influence des interactions monomère-métal sur la stéréorégularité des polymères* (*Eur. Pol. J.*, 16, 121, 1980).

P. GUERIN, S. BOILEAU et P. SIGWALT, *Polymérisation stéréosélective en phase homogène du méthyl-2 thiirane amorcée par des semences optiquement actives* (*Eur. Pol. J.*, 16, 129, 1980).

S. BOILEAU, *Use of cryptates in anionic polymerization of heterocyclic compounds* (*Polymer Preprints*, 21 (1), 25, 1980).

A. DEFFIEUX, E. GRAF et S. BOILEAU, *Anionic polymerization of ethylene oxide with cryptates as counterions : 2* (*Polymer*, 22, 549, 1981).

B. NYSTRÖM, S. BOILEAU, P. HEMERY et J. ROOTS, *Cooperative phenomena in semi-dilute solutions of poly(oxyethylene)* (*Eur. Pol. J.*, 17, 249, 1981).

THÈSES

Thèses de Docteur-Ingénieur :

H. PORTE, *Polymérisation anionique de l'octaméthylcyclotétrasiloxane en présence d'agents complexants des cations alcalins* (7 mars 1980).

G. MEUNIER, *Polymérisation et copolymérisation du chloroformiate de vinyle et de ses dérivés* (21 janvier 1981).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATIONS

D^r S. BOILEAU, Maître de Recherches, C.N.R.S. :

— American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, Houston Meeting, Houston, Texas, U.S.A., 23 mars 1980.

— Dow Chemical Co., Midland Division, Midland, Michigan, U.S.A., 24 juin 1980 sur : *Use of Cryptates in Anionic Polymerization of Heterocyclic Compounds*.

— Michigan State University, East Lansing, Michigan, U.S.A., 23 juin 1980, *Reactivities of Ions and Cryptated Ion Pairs for the Ring Opening of Epoxides and Episulfides*.

— Michigan Molecular Institute, Midland, Michigan, U.S.A., 25 juin 1980, *Phase Transfer Catalysis in the Chemical Modification of Polymers and in Polycondensation Reactions*.

— University of Toronto, Toronto, Canada, 27 juin 1980, *Anionic Polymerization of Ethylene Oxide with Cryptates as Counterions*.

— General Electric Co., Schenectady, New York, U.S.A., 30 juin 1980, *Use of Cryptates for the Anionic Polymerization of Cyclosiloxanes*.

— Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, U.S.A., 1^{er} juillet 1980, *Polymerization of Vinyl Chloroformate and of its Derivatives*.

— Polymer Gordon Conference, New London, New Hampshire, U.S.A., 9 juillet 1980, *Recent Progress in the Use of Cryptates for the Anionic Polymerization of Heterocyclic Monomers*.

— C.R.M., Strasbourg, 16 décembre 1980, *Utilisation des Cryptates en Polymérisation anionique : Progrès Récents*.

DISTINCTIONS, NOMINATIONS

M. J.M. LEHN a reçu la Médaille d'Or de l'Académie Pontificale des Sciences (1981).

M. J.P. SAUVAGE a eu le prix Jean-Baptiste Dumas de l'Académie des Sciences (1980).