

Chimie des interactions moléculaires

M. Jean-Marie LEHN, professeur

Le cours de l'année 1983-1984 a porté sur « Activation anionique et transfert de phase » traitant notamment des thèmes suivants : concepts et méthodologie de l'activation anionique ; anions métalliques, radicaux anions ; anions mono- et polyatomiques ; propriétés physico-chimiques, mécanismes réactionnels et applications synthétiques ; transfert de phase, principes ; transfert solide-liquide et réactions. Les enseignements tirés de l'analyse des résultats synthétiques, structuraux, physico-chimiques et réactionnels ont été prolongés ici et là ($\Rightarrow$) par la discussion de problèmes mis en lumière et des suggestions de développements possibles.

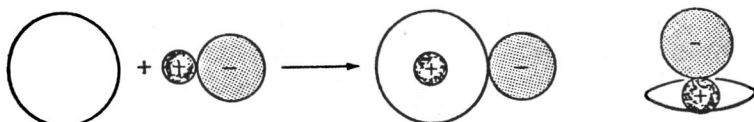
Réactivité anionique - Principes et concepts

En phase condensée, les anions sont stabilisés par interaction avec l'environnement, le solvant, les cations ou d'autres substances présentes dans le milieu. L'activation anionique en phase condensée requiert donc : 1) la solvation minimale, 2) la séparation de l'anion du cation, de sorte à s'approcher le plus des propriétés en phase gazeuse. En conséquence, le cation doit être choisi : i) très volumineux afin de le séparer efficacement de l'anion, ii) très liposoluble de sorte à permettre la dissolution dans le milieu le moins solvantant possible pour l'anion. D'où la difficulté : plus la séparation de A^- et de C^+ et la désolvatation de A^- sont marquées, moindre est la solubilité en milieu peu polaire.

Heureusement, taille du cation et liposolubilité sont compatibles, les gros cations organiques facilitant la dissolution. La réalisation d'une séparation efficace repose sur la substitution de cations minéraux par des cations quaternaires (ammoniums, phosphoniums) ou sur l'inclusion d'un cation minéral dans la cavité d'un ligand macrocyclique ou macropolycyclique (polyéthers couronne, cryptants). Une telle inclusion donne lieu à la fois à une *protection* du cation et à une *activation* de l'anion.

Protection du cation

La formation d'un cryptate par inclusion d'un cation métallique dans une cavité moléculaire tridimensionnelle présente un intérêt à la fois par le *processus* (transformation d'un cation métallique en un très gros cation organique) et par le produit (cation très volumineux à peu près sphérique). Cette inclusion a pour conséquence une protection du cation inclus, dont les interactions avec l'environnement sont très fortement réduites, d'où des propriétés nouvelles caractéristiques. Un facteur très important est la structure polycyclique des cryptants. Pour les ligands macrocycliques, le cation est entouré de manière circulaire (complexation bidimensionnelle) et reste accessible par les faces du « haut » et du « bas ». Par contre, ceci est beaucoup plus difficile avec les cations bien encagés des cryptates. Une telle différence dans l'accessibilité à l'environnement, qui résulte de l'interposition d'une « peau organique » plus ou moins complète, devrait avoir (et a) des conséquences importantes pour toutes les propriétés associées avec l'anion qui accompagne le cation complexé.



Le cation *cryptate* peut être considéré comme une extrapolation des cations alcalins vers les très grandes tailles, c'est en quelque sorte un cation alcalin hyper-lourd, de forme sphérique et de rayon d'environ 5 Å. Sa densité de charge est très faible et ses interactions avec l'environnement sont très réduites. A l'état solide, les sels de cryptates alcalins $[M^+ \subset \text{cryptant}] A^-$ sont formés d'ions séparés tandis que dans le cas des complexes macrocycliques, il y a souvent formation de paires d'ions complexées. Cependant, dans les cryptates de cations M^{2+} ou M^{3+} , le champ électrostatique est si fort que des interactions avec des molécules de solvant et les anions ont lieu par les faces du macropolycycle. L'isolement du cation crypté se traduit notamment par l'insensibilité de la raie de RMN du cation et de la vibration du cation dans la cavité au changement de milieu.

La formation d'un cryptate conduit à un ensemble de nouvelles propriétés physico-chimiques : modification des potentiels redox et des vitesses de transfert d'électrons, forte augmentation de la luminescence du cation inclus, grandeurs thermodynamiques et cinétiques caractéristiques des cryptates, contrôle de la sélectivité de complexation, etc. L'étude du gradient de champ dû au ligand par analyse des effets quadrupolaires du cation $^{23}\text{Na}^+$ a permis d'établir

une relation entre le déplacement chimique et la symétrie de la couche de solvation.

⇒ On peut envisager de généraliser ces relations à d'autres cations et de les mettre en œuvre pour l'étude *in situ* des cations dans les milieux biologiques (cellules, tissus, sites spécifiques comme dans le canal à sodium, protéines, etc.).

Cette protection du cation fait partie des propriétés considérées comme caractéristiques de l'« effet cryptate », et est reliée aux stabilités et sélectivités de complexation élevées, aux vitesses d'échange très lentes, aux entropies de complexation négatives, etc. L'autre volet, le plus important pour nos pré-occupations présentes, concerne les effets sur le contre-anion accompagnant le cation crypté.

Activation anionique ; électrons et anions métalliques *Electrures et alcalures*

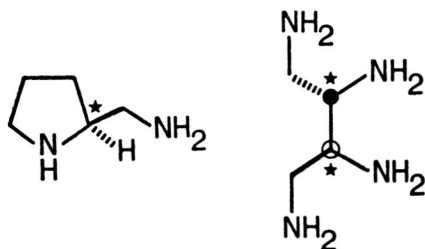
Si l'anion associé est un *électron*, l'espèce formée peut être considérée comme un métal alcalin hyperlourd de très faible potentiel d'ionisation (de l'ordre d'un eV ou plus petit) et très réducteur, du « cryptatium » {[cryptate]⁺e⁻} en quelque sorte, qui peut être soit un métal ou un sel à électron localisé, un « électrure ». De telles espèces peuvent s'obtenir par réduction électrochimique des cryptates, qui requiert un potentiel beaucoup plus négatif (d'environ 1 volt, à — 2,8 V pour un cryptate de potassium) que la réduction du cation libre (— 1,8 V pour K⁺) ; comme la surtension requise est proportionnelle à la stabilité du cryptate, il s'agit aussi d'une méthode d'analyse électrochimique des cations via leurs cryptates.

Les espèces cryptatium ou électrure sont aussi formées par réaction du ligand avec un équivalent de métal alcalin. Celles qui ont été obtenues pour l'instant n'ont pas de propriétés métalliques, mais peuvent être considérées comme des électrons localisés associés aux gros cations. D'autres variations sont à l'étude. Ces travaux représentent une contribution notable de la chimie organique à la chimie et à la physique des métaux. On peut espérer qu'il sera possible de trouver des substances se situant aux alentours de la transition de l'état métallique et de l'état non-métallique et permettant de passer de l'un à l'autre par modification structurale (cf. les travaux de Sienko et al. sur Li(NH₃)₄ et ses dérivés).

Les complexants macrocycliques ont rendu possible un renouveau des études des solutions de métaux alcalins dont ils accroissent très fortement la solubilité dans de nombreux milieux. Plusieurs espèces sont formées comprenant des électrons solvatés et des anions métalliques. Ces derniers ont pu être isolés

sous forme d'*alcalures* de cryptates, par exemple dans $[\text{Na}^+ \subset 2.2.2] \text{Na}^-$, permettant ainsi de caractériser un nouveau degré d'oxydation des métaux alcalins, le degré -1 , et de confirmer la présence de M^- dans les solutions. La proportion e^-/M^- obtenue dans un certain milieu dépend de la stabilité du cryptate de M^+ et de la quantité de métal dissoute ; les propriétés de ces solutions sont caractéristiques des espèces en présence (e^- , Na^- , K^- , Rb^- , Cs^-).

⇒ Il serait intéressant d'étudier la dissolution de métaux alcalins dans des solvants optiquement actifs ; des mesures de dichroïsme circulaire ou de dispersion rotatoire optique dans l'I.R. pourraient permettre de mettre en évidence la présence d'une espèce « *électron chiral* », c'est-à-dire électron solvaté par un ensemble de molécules chirales. De même on peut imaginer des phénomènes liés à un anion M^- chiral. Des polyamines optiquement actives dérivées de la proline ou de l'acide tartrique pourraient représenter un milieu adéquat.



L'électron peut aussi être stabilisé dans des agrégats anioniques polyatomiques tels que ceux formés à partir d'alliages de sodium et de métaux lourds post-transition ; des espèces telles que Pb_9^{4-} , Sb_7^{3-} , Ge_9^{4-} , Pb_5^{2-} ont ainsi pu être isolées en présence de cryptate de Na^+ , le pouvoir complexant du cryptant étant suffisant pour éviter la reformation de l'alliage métallique.

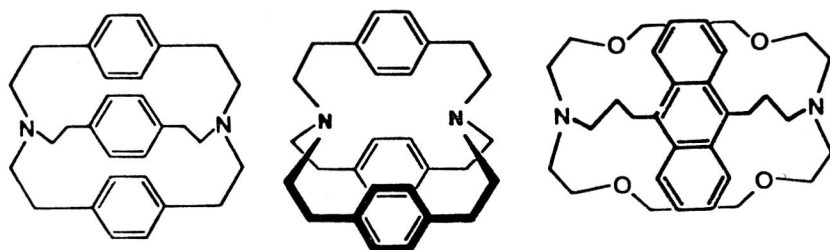
⇒ Les solutions contenant e^- ou M^- pourraient présenter des propriétés réductrices caractéristiques, les deux espèces effectuant respectivement une réduction monoélectronique ou diélectronique.

⇒ La formation de cryptates d'électron et d'anion métallique peut s'envisager à l'aide de ligands neutres ou cationiques, par exemple des polyamines macropolycycliques contenant une grande cavité intramoléculaire. On peut aussi se demander si par analogie aux amalgames $\text{R}_4\text{N}/\text{Hg}$, il serait possible de développer une chimie d'*alliages hybrides* entre espèces organiques et métalliques.

Anions radicaux

La stabilisation de l'électron par transfert dans une orbitale moléculaire vide conduit à des anions radicaux, formés notamment par les systèmes conjugués, aromatiques. Les espèces telles que (toluène)^{-•} sont moins associées, leur électron est plus actif et s'échange plus vite, quand le contre-cation est un cryptate, que quand il s'agit d'un complexe macrocyclique qui donne une paire d'ions (cf. les spectres de RPE).

Des cryptants à sites π aromatiques pourraient former des « métaux élatés » par inclusion d'un cation métallique et transfert d'un électron sur le système conjugué (cf. par exemple les cryptants ci-dessous).



Activation anionique ; anions polyatomiques

La vitesse globale de réaction d'un anion A_i^- , présent sous les formes i , avec un substrat S s'écrit :

$$v = \sum k_i [S] [A_i^-]$$

↗	↑	↘
<i>Vitesse</i>	<i>Activation</i>	<i>Dissolution-extraction</i>
rendement sélectivité synthèse industrie énergie	réactivité intrinsèque perturbation séparation	concentration proportion des A_i^- transfert de phase

L'addition d'un agent complexant le cation associé aux A_i^- , ou plus généralement l'échange d'un petit cation inorganique contre un gros cation organique (R_4N^+ , complexe, etc.) peut agir sur la vitesse de réaction de trois manières : 1) en augmentant la *concentration* totale des anions en réaction (dissolution, extraction) $\sum [A_i^-]$; 2) en modifiant la *distribution* des différentes espèces $[A_i^-]$ en présence ; 3) en accroissant la *réactivité* intrinsèque des espèces A_i^- .

Les complexants macrocycliques permettent d'augmenter très fortement la solubilité de sels très variés dans des milieux dans lesquels ils sont insolubles ou peu solubles. Il devient donc possible d'effectuer de nombreuses réactions qui étaient impossibles dans ces milieux. De plus, les anions étant peu stabilisés par solvatation et/ou interaction avec le gros cation, deviennent en général très réactifs. La formation d'anions entièrement « nus », notamment dans le cas d'anions durs (F^- , OH^-) est cependant très peu probable en milieu apolaire, la dissolution ne se faisant pas dans ce cas.

De multiples espèces différentes (ions libres, paires d'ions lâches, paires d'ions intimes, paires d'ions séparées ou complexées, etc.) peuvent coexister en solution ionique. Leur nature et les équilibres ioniques correspondants dépendent de multiples facteurs chimiques et physiques, internes et externes : nature et concentration des ions, nature du solvant, présence d'agents complexants, température, pression. L'interaction avec le solvant est en équilibre avec l'interaction des ions entre eux ; les ions « durs », la localisation des charges et les milieux peu polaires conduisent à l'association des ions ; les ions « mous », la délocalisation des charges, les milieux polaires solvants, la complexation des ions favorisent la dissociation.

Des mesures physiques variées (diverses spectrophotométries, conductimétrie) permettent d'étudier les équilibres ioniques, notamment la nature et la concentration des espèces en présence. En particulier l'addition de complexants puissants conduit vers les ions dissociés, les effets les plus marqués étant donnés par les cryptants ainsi que l'ont démontré de nombreuses études par diverses méthodes (conductimétrie, spectroscopie UV, RPE, etc.).

L'activation anionique par complexation du cation a été effectuée pour de multiples espèces et réactions donnant souvent lieu à de fortes augmentations de vitesse et dans de nombreux cas à des modifications notables de la nature de la réaction et des produits (régio et stéréosélectivités) :

- la production de *bases fortes* par activation d'hydroxydes, d'alcoolates, d'amidures, d'hydrures et d'alkyles alcalins ;
- des réactions de *substitution* par dissolution de sels ou par échange en transfert de phase solide/solution, faisant intervenir des anions très variés (F^- , Br^- , CN^- , SCN^- , $R\ CO_2^-$, CH_3O^- , O_2^- , etc.) ;
- des réactions d'*alkylation* (alcoxydes, phénates...) ; pour les anions ambidents, l'addition d'un complexant oriente la réaction vers le centre de plus haute densité électronique (O dans les énolates) ;
- des réactions d'*oxydation* ($KMnO_4$, KIO_4 , K_2CrO_4) ;
- la formation de *carbènes* ;
- des *réarrangements* dont le cours peut être modifié et la vitesse fortement augmentée (carbanions, réaction oxy-Cope) ;

- des réactions de *décarboxylation* qui sont fortement accélérées.
- des réactions de *polymérisation anionique* (polystyrène, silicones, etc.).

Participation du cation

Toutes les réactions ne sont cependant pas activées par complexation du cation d'un sel dont l'anion est le réactif. En effet dans de nombreux cas le cation assiste, facilite la réaction par une catalyse électrophile (électrostatique) en s'associant plus fortement avec l'état de transition et les produits qu'avec les réactifs.

Dans ces cas, la complexation du cation conduit à une nette *diminution* de la vitesse de réaction, l'effet étant en général d'autant plus net que le cation donne lieu à de plus fortes interactions. Ceci est notamment le cas pour Li^+ , dont le remplacement par K^+ ou Cs^+ ou la complexation ralentit très fortement des réactions comme l'ouverture de l'oxyde d'éthylène, les réductions de groupes carbonyles par les hydrures de lithium, l'addition de RLi sur les cétones, esters, etc., démontrant ainsi que Li^+ participe et est nécessaire à la réaction. La régiosélectivité et la stéréochimie des réactions sont aussi affectées, par exemple dans la réduction d'étones ou les éliminations. L'utilisation de complexants chiraux peut donner lieu à une induction asymétrique élevée, lorsque le réactif reste lié au cation complexé.

De façon générale, l'addition d'un agent complexant donne lieu à une *activation anionique* quand le cation complexé est en interaction plus forte avec les réactifs qu'avec les produits, et à une inhibition dans le cas opposé lorsqu'il y a *assistance cationique*. L'utilisation des cryptants, des composés couronne et d'autres ligands représente donc un moyen puissant d'étude et de mise en œuvre des réactions ioniques autant en solution qu'en phase hétérogène.

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 » (faisant partie de l'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. Jean-Marie LEHN et Jean JACQUES formant l'Equipe de

Recherche 285 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*

L'adaptation de programmes de mécanique moléculaire de représentation graphique et de calculs de type Monte-Carlo a été poursuivie. Par ailleurs, l'installation et la mise en service au laboratoire d'un terminal léger, relié au Centre de Calcul du C.N.R.S. de Cronenbourg et à l'ordinateur du Laboratoire de Cristallographie Biologique, ont été entreprises. Ce système permet aussi d'effectuer directement à partir du laboratoire les divers calculs thermodynamiques, cinétiques et spectroscopiques nécessaires aux autres projets en cours.

Le programme d'étude reste celui indiqué dans le rapport 1982-1983. Les travaux effectués ont principalement porté sur l'étude, à l'aide de calculs de Monte-Carlo, de la solvation du polyéther macrocyclique 18-couronne-6 en phase aqueuse, mettant en évidence les effets du solvant sur les différentes conformations en présence. Une partie des travaux se fait en collaboration avec le Professeur P. KOLMAN (San Francisco), (G. WIPFF ; G. RANGHINO, Montecatini).

II. - *Cryptates - Complexes macropolycycliques*

1) *Cryptates macrobicycliques*

La synthèse d'un cryptant macrobicyclique contenant un groupe photosensible a été achevée. Les premiers résultats confirment l'idée initiale que les cryptates de ce type pourraient présenter des propriétés protophysiques et photochimiques nouvelles (D. PLANCHEREL, B. ALPHA).

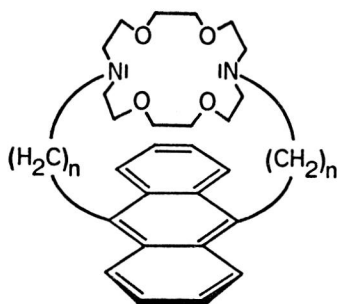
La synthèse de ligands contenant plusieurs groupes photosensibles est en cours ; ces systèmes devraient exalter les propriétés déjà observées (B. ALPHA, J.C. RODRIGUEZ).

Le cryptate de l'ion ammonium [$222 \subset \text{NH}_4^+$] a été cristallisé et sa structure cristalline a été déterminée ; l'ion ammonium est inclus dans la cavité

intramoléculaire orienté selon l'axe polaire du système macrobicyclique et maintenu par quatre liaisons hydrogène. Stabilité et sélectivité en fonction du pH sont à l'étude (B. DIETRICH, en collaboration avec R. LOUIS et B. METZ).

L'existence d'un couplage spin-spin avec le noyau de l'ion Ag^+ a été mise en évidence dans les cryptates d'argent (J.P. KINTZINGER, A. ZAHIDI).

Des macrobicycles portant un groupe anthracénique montrent d'intéressantes modifications de leurs propriétés spectroscopiques lors de la complexation d'un substrat. En particulier, la fluorescence de ces récepteurs est fortement affectée, donnant notamment lieu à une inhibition de la formation d'un exciplexe interne (F. KOTZYBA-HIBERT, J.C. RODRIGUEZ en collaboration avec le laboratoire de H. BOUAS-LAURENT, Université de Bordeaux I).



2) Cryptates dinucléaires macrocycliques

La synthèse et la structure cristallographique d'un cryptate dinucléaire du Cuivre (II) comportant un pont imidazolate, ont été publiées (1).

Des essais de formation de cryptates d'un type nouveau, contenant deux centres métalloïdes (Ti, Sn), ont été effectués mais n'ont pas abouti pour l'instant (M.E. MEYER).

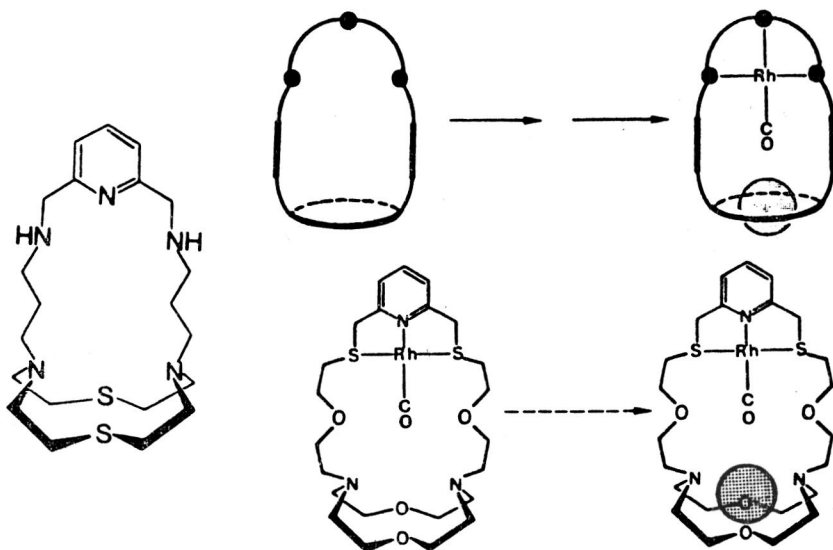
3) Cryptates dinucléaires dissymétriques

Les propriétés spéciales que pourraient présenter ce type de complexes (notamment formation de complexes hétéronucléaires et activation dimétallique), ont été soulignées antérieurement. Les travaux ont principalement porté sur la synthèse de plusieurs ligands du type « cryptant macrobicyclique latéral », et sur l'étude de leurs complexes.

Un système comprenant une sous-unité 2,6-di (aminométhyl)pyridine et un macrocycle $[12]\text{-N}_2\text{S}_2$ a été obtenu (2).

Trois ligands contenant la sous-unité 2,6-di(thiométhyl)pyridine et un ma-

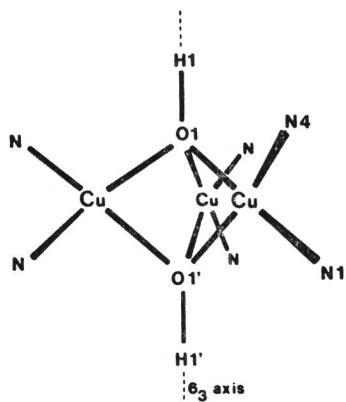
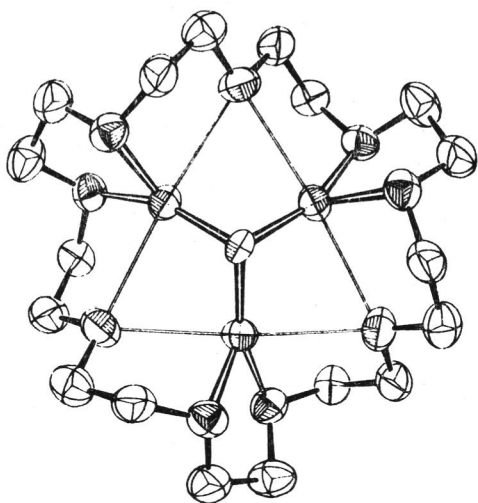
crocycle [12]-N₂O₂, [15]-N₂O₃ ou [18]-N₂O₄ ont été synthétisés. Ils forment des complexes mononucléaires et dinucléaires avec des cations métalliques contenant notamment le groupe Rh(I)-CO fixé dans l'unité chélatante. Des études spectroscopiques indiquent que l'insertion d'un deuxième cation métallique est possible. L'effet de cet ion sur les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble est en cours d'étude (A. CARROY).



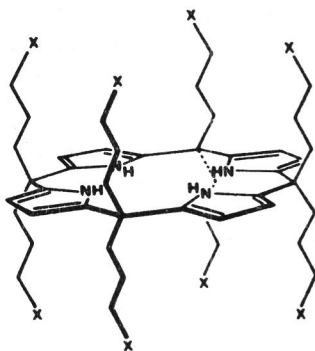
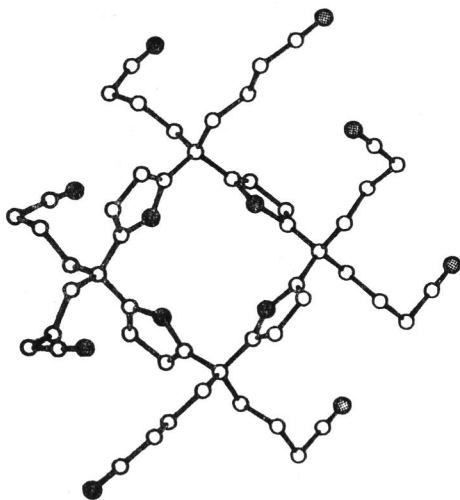
4) Réactions d'assemblage - Cryptates polynucléaires

La possibilité de contrôler, à l'aide d'un ligand macrocyclique contenant plusieurs sites de complexation (ligand polytopique), l'assemblage de plusieurs ions métalliques et de substrats, a été démontrée par la formation de deux *cryptates d'agrégats (clusters)*. L'inclusion d'une unité [Rh(CO)₃Rh]²⁺ dans le macrocycle ditopique [24]-N₆O₂ a été décrite antérieurement. Le macrocycle tritopique [27]-N₆O₃ forme un complexe trinuécléaire avec le cuivre (II) ; la détermination de la structure cristalline de cette espèce a montré qu'elle peut être considérée comme un cryptate dans lequel un groupe [Cu₃(OH)₂]⁴⁺ est inclus dans la cavité du macrocycle, chaque ion Cu(II) étant maintenu par l'une des trois sous-unités éthylène-diamine contenues dans le ligand. L'analyse des courbes de titrage pH-métriques a montré que ce complexe est remarquablement stable (B. DIETRICH, J. COMARMOND, en collaboration avec R. LOUIS).

La synthèse d'un macrocycle tétratopique susceptible de complexer quatre cations métalliques, est en cours (A. RIGAULT, B. DIETRICH).



Une série de molécules macrocycliques comportant huit chaînes latérales accrochées à un groupement tétrapyrrolique (octopodes), avaient été obtenues précédemment. Ces ensembles peuvent servir d'unité structurale pour la construction de systèmes macropolycycliques. Afin d'en préciser la géométrie, la structure du dérivé octacyano ($X = \text{CN}$) a été déterminée par radiocristallographie (J.C. LALLOZ, en collaboration avec M. CESARIO et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



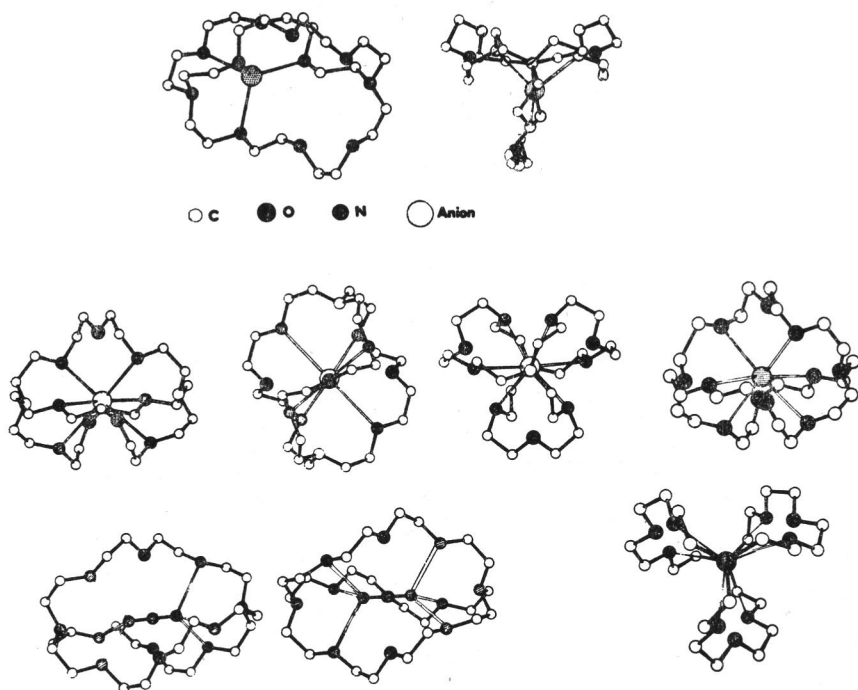
III. - Chimie de coordination des anions - Cryptates d'anions

1) Macrocycles polyammoniums

Les « supercomplexes » formés par les anions $(M(CN)_6)^{n-}$ possèdent à la fois des propriétés électrochimiques et photochimiques nouvelles. Ainsi, l'irradiation du complexe formé par $Co(CN)_6^{3-}$ avec le macrocycle polyammonium [32]- $N_8H_8^{8+}$ indique que la réaction de photolabilisation et de photoaquation est partiellement inhibée, le rendement quantique n'étant que le tiers de celui observé pour l'anion libre, comme on peut s'y attendre si quatre groupes CN sont liés aux sites ammoniums du macrocycle. Ceci indique qu'il pourrait être possible en général de contrôler les réactions de photo-substitution des substrats complexés à l'aide de molécules réceptrices appropriées (3).

Les corécepteurs de substrats anioniques seront discutés ci-dessous.

2) Macrobicycles polyammoniums



La complémentarité récepteur-substrat dans la première série homogène de complexes d'anions a été étudiée à l'aide des structures cristallines et des

constantes de stabilité des cryptates formés par le ligand *Bis-Tren-6H⁺* avec quatre anions : F⁻, Cl⁻, Br⁻ et N₃⁻. Les anions sphériques F⁻, Cl⁻ et Br⁻ ne sont pas complémentaires de la cavité ellipsoïdale du ligand qui est par suite notablement déformé dans les complexes. Par contre, l'anion linéaire N₃⁻ présente une bonne complémentarité, se traduisant par une structure non déformée du ligand et par une constante de stabilité particulièrement élevée (4).

Une nouvelle classe de récepteurs d'anions est en cours de synthèse. Il s'agit de ligands macrobicycliques obtenus par condensation d'une sous-unité tripode avec un groupe benzène-1,3,5-trisubstitué. Ces composés devraient fournir des cryptates d'anions notamment avec les espèces tétraédriques de type XO₄ⁿ⁻ (D. HEYER).

La première étude RMN d'anions complexés a été réalisée par RMN ³⁵Cl, sur les cryptates formés par l'anion Cl⁻ avec plusieurs ligands macrobicycliques et macrotricycliques (5).

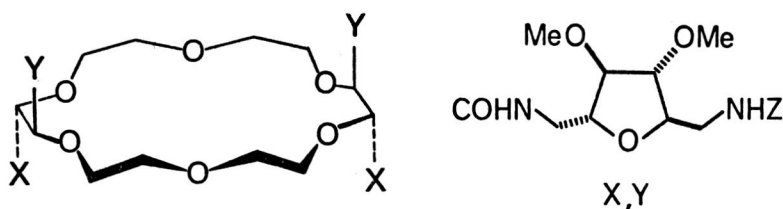
IV. - Récepteurs et corécepteurs moléculaires

1) Récepteurs moléculaires macrocycliques

— Deux unités contenant un groupe phénolique ont été synthétisées. Elles sont destinées à être incorporées dans le macrocycle bis-tartro-18-O₆, de sorte à fournir un système macrobicyclique (X,X = pont ; Y = CO₂R) capable d'une part de servir de site d'ancrage spatiosélectif d'un groupe ammonium primaire -NH₃, et d'autre part de groupe indicateur coloré pour la mise au point de réactifs analytiques pour les cations. Des essais de condensation sont en cours (J.P. BEHR, R. HENG).

— Le pontage du réactif SYN (X = COCl ; Y = CO₂Me) par des diamines conduit à un nouveau type de cryptant macrobicyclique (X,X = CONH-R-CONH ; Y = CO₂R) ne possédant pas de groupes amine protonables (comme les cryptants initiaux) mais pouvant utiliser deux groupes carboxylates pour fortement renforcer la stabilité des complexes. Une nouvelle méthode, plus efficace, d'accès à un réactif de type SYN (X = COOCH₂-αnaphthyl ; Y = CO₂H) est en cours de mise au point (J.P. BEHR, R. HENG, P. POTVIN).

— L'unité centrale qui doit servir à la synthèse d'un premier élément (contenant trois macrocycles superposés) d'un canal moléculaire, a été obtenue ; il s'agit d'un macrocycle 18-O₆ portant quatre bras latéraux X, Y à groupe amine terminal momentanément protégé (P. POTVIN) :



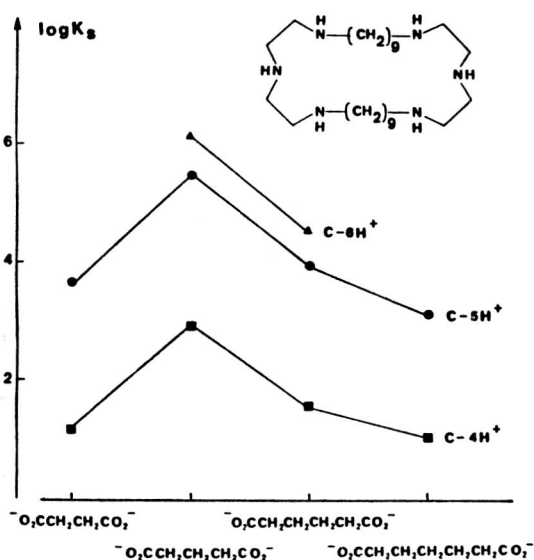
Une description détaillée de la structure du complexe dimérique formé par le macrocycle tétramide $X = Y = \text{CONMe}_2$ avec KBr a été publiée ; elle représente un modèle, à l'état solide, d'un canal moléculaire basé sur l'unité 18-O_6 (6).

2) Cosystèmes

CORÉCEPTEURS DE SUBSTRATS DICATIONIQUES

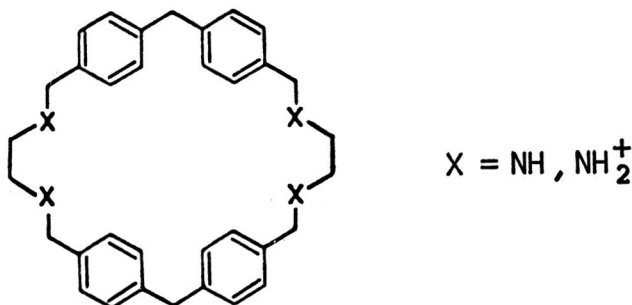
La formation de cryptates avec des substrats cationiques modifie les propriétés électrochimiques de ligands macrotricycliques et certains de leurs complexes dinucléaires présentent des processus d'échange polyélectronique intéressants (F. KOTZYBA-HIBERT, en collaboration avec les laboratoires M. GROSS, Strasbourg).

CORÉCEPTEURS DE SUBSTRATS DIANIONIQUES



— Un macrocycle ditopique contenant deux sous-unités diéthylène triammonium a été synthétisé et les constantes de stabilité des complexes formés avec les acides dicarboxyliques $^-O_2-(CH_2)_n-CO_2^-$ ont été déterminées. Ce composé montre une meilleure sélectivité de complexation que les deux macrocycles étudiés antérieurement mais forme une quantité plus faible du complexe le plus stable. Les résultats illustrent clairement les avantages et inconvénients respectifs des sous-unités diéthylène/dipropylène triammonium (M.W. HOSSEINI).

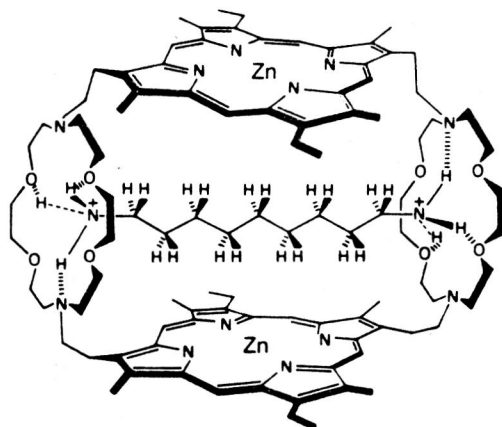
— Des récepteurs ditopiques d'un type nouveau sont en cours de synthèse. Leur structure combine deux sous-unités complexantes chargées (éthylènediammonium et diéthylènetriammonium) avec deux groupes rigides apolaires de type diphénylméthane. De ce fait, ces ligands appartiennent en principe à la classe des spéléants (J. JAZWINSKI).



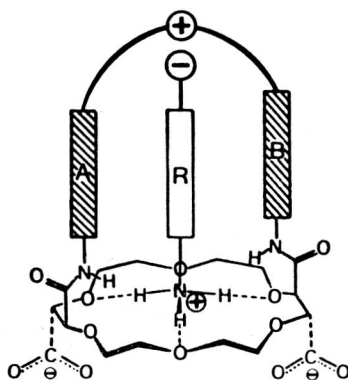
— Les macrocycles polyammonium se comportent comme des « superpolyamines » augmentant très fortement l'efficacité et la vitesse de polymérisation, beaucoup plus notamment que les polyamines naturelles (M.W. HOSSEINI, en collaboration avec C. ORIOL-AUDIT, Collège de France).

CORÉCEPTEURS HÉTÉROTOPIQUES

— *Métallorécepteurs.* Les macropolycycles contenant à la fois deux sous-unités $18-N_2O_4$ et un ou deux cycles porphyriniques forment des supermolécules à substrats mixtes, par complexation simultanée d'un substrat organique diammonium et de cations métalliques. Il s'agit donc de métallorécepteurs amenant à proximité l'un de l'autre substrat organique et cation métallique. La formation de ces complexes a été mise en évidence par des effets caractéristiques en spectroscopie UV-Visible et RMN, notamment de très forts déplacements vers les champs élevés, des signaux RMN du substrat organique (7). Les propriétés physiques et chimiques de ces espèces supramoléculaires, notamment les interactions entre les substrats liés, sont en cours d'étude (M. GUBELMANN, J. SESSLER).



— *Corécepteurs de substrats zwitterioniques.* La complexation d'un substrat zwitterionique représente un problème nouveau dans la mise au point de corécepteurs moléculaires. En effet, elle requiert la présence simultanée dans le corécepteur de deux sous-unités capables, l'une de lier un groupe fonctionnel positif et l'autre un groupe négatif du substrat. De plus, le corécepteur doit posséder une rigidité suffisante pour maintenir à la distance appropriée les deux sous-unités complexantes et empêcher un écrasement de la cavité intramoléculaire par interaction directe des deux sous-unités l'une avec l'autre. Un modèle schématique d'un corécepteur de ce type est représenté ci-après. La synthèse d'un tel système est en cours (J.C. RODRIGUEZ).

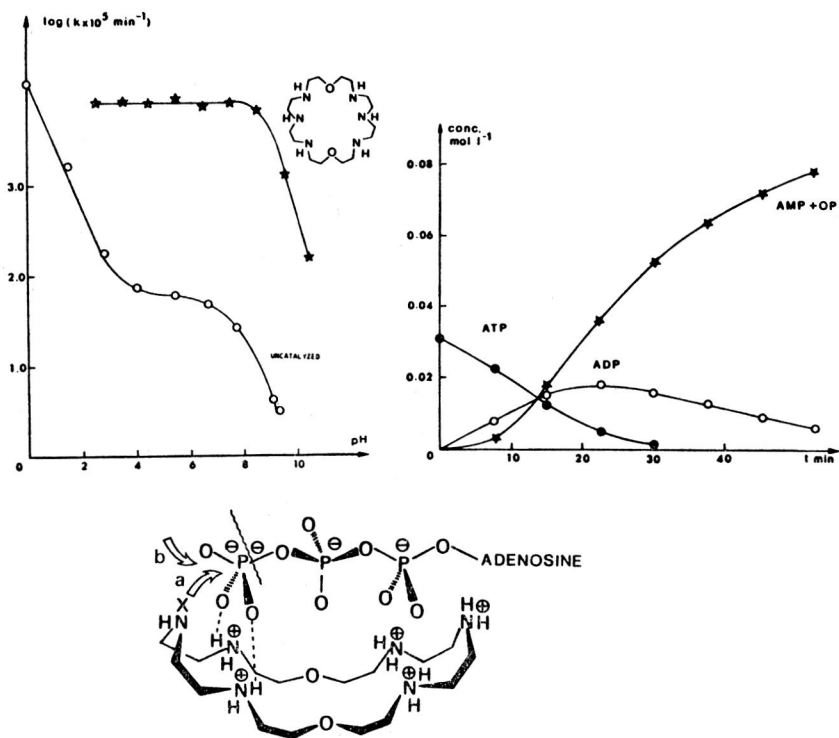


V. - Catalyse supramoléculaire - Processus de transport

1) Catalyse et cocatalyse supramoléculaires

— La catalyse de l'hydrolyse de l'ATP par diverses polyamines macro-

cycliques a été mise en évidence. Le catalyseur le plus efficace est le système [24]-N₆O₂ dont les formes protonées complexent très fortement la molécule d'ATP ; la réaction d'hydrolyse est accélérée d'un facteur 10³ à pH = 8,5 et est à ce pH aussi rapide que pour l'ATP non complexé à pH = 0,5, l'effet du macrocycle correspondant ainsi à un changement de l'acidité effective du milieu d'un facteur d'environ 10⁸. La réaction produit du phosphate inorganique P_i et de l'ADP, qui est lui-même hydrolysé plus lentement en AMP et P_i. Le mécanisme de la réaction repose probablement sur une contribution variable en fonction du pH d'une catalyse électrostatique combinée à une catalyse acide et à une catalyse nucléophile. Ce dernier processus a été mis en évidence par la détection d'un intermédiaire, le macrocycle phosphorylé, et représente un modèle de la réaction enzymatique catalysée par l'ATPase, comprenant les étapes : — complexation de l'ATP ; — transfert intracomplexe d'un groupe phosphoryle sur le macrocycle ; — dissociation de l'ADP ; — hydrolyse du phosphoramidate formé avec régénération du catalyseur. Le macrocycle [24]-N₆O₂ effectue ainsi un processus de catalyse supramoléculaire (réaction catalytique au sein d'un complexe supramoléculaire) de type *protoATPase* (8).

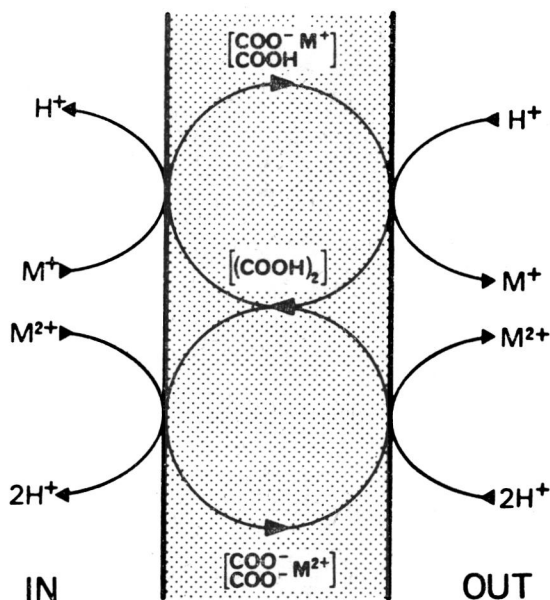


— Des résultats obtenus récemment indiquent que l'hydrolyse de l'acétylphosphate est aussi catalysée par le même macrocycle [24]-N₆O₂. Cependant la réaction produit non seulement de l'acétate et P_i mais aussi du *pyrophosphate* inorganique PP_i. Un tel processus est d'un grand intérêt car il représente un premier cas de cocatalyse conduisant à la formation d'une liaison et non à sa coupure. Le processus passe aussi par un intermédiaire phosphorylé du macrocycle et représente une catalyse supramoléculaire du type *proto-kinase* (M.W. HOSSEINI).

— En présence du macrocycle bistartro-18-O₆ (X = Y = CO₂⁻) l'O-acétylhydroxylamine est complexée sous forme protonnée CH₃COONH₃⁺ ; en conséquence son hydrolyse est accélérée et fournit uniquement de l'acétate et de l'hydroxylamine et non de la N-acétylhydroxylamine, produit normal de la réaction non catalysée. La complexation donne donc lieu à une orientation et à une accélération de la réaction (T. NISHIYA).

— Les macrocycles polyammoniums catalysent l'échange de protons dans les acides carboxyliques (D. HEYER).

2) Processus de transport



— Un transporteur lipophile dicarboxylique dérivé du macrocycle bistartro-18-O₆ (X = CO₂H ; Y = groupe lipophile) permet la *régulation du transport* des cations Ca²⁺ et K⁺ en fonction du pH par l'intermédiaire des formes

(CO_2^-)₂ et (CO_2^- , CO_2H) respectivement. Le processus ainsi catalysé est un symport compétitif M^{2+}/M^+ couplé à un antiport de protons $\text{M}^{2+}/2\text{H}^+$ et M^+/H^+ dans un gradient de pH, suivant le schéma ci-dessous. Ces résultats démontrent comment la vitesse et la sélectivité d'un processus de transport peuvent être régulées et couplées à un potentiel chimique (« pompe à protons ») à l'aide d'un transporteur adéquat (9).

— L'utilisation de transporteurs macrocycliques neutres ou ionisables (COOH) permet d'induire dans des vésicules phospholipidiques une perméabilité au sodium présentant les caractéristiques de celle produite respectivement par la valinomycine et la nigrécine (10).

— L'étude du transport sélectif de l'ion chlorure et de l'ATP par des polyamines macrocycliques est à l'étude. La réalisation de ces deux processus peut conduire à des essais intéressants dans des systèmes biologiques (G. BIZZIGOTTI).

VI. - Photochimie

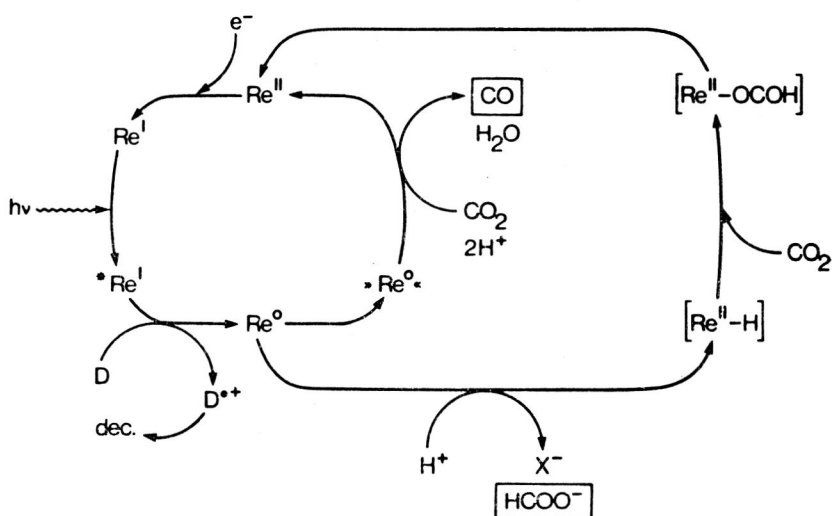
1) Photolyse de l'eau

— Des essais de photolyse de l'eau à l'aide de semi-conducteurs en poudre, hafnate de strontium avec ou sans dopage au rhodium, ont conduit à des résultats négatifs ; les propriétés physiques de ces substances sont à l'étude (R. ZIESSEL, en collaboration avec A. HELLER, Laboratoires Bell, Murray Hill).

— La synthèse d'un ligand quaterpyridine et la structure cristallographique de son complexe dinucléaire avec le cuivre (I) ont été décrites. Ce composé peut être intéressant pour la mise au point de catalyseurs homogènes d'oxydation de l'eau (II).

2) Photoréduction du gaz carbonique

— Le mécanisme de la photoréduction du gaz carbonique par le complexe du rhénium $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ en oxyde de carbone et en formiate a été étudié en détail, notamment par spectroscopie de RMN du carbone-13 en utilisant du gaz carbonique enrichi en ^{13}C . Les résultats obtenus permettent de formuler un processus catalytique à deux cycles, représenté ci-dessous. De nombreux essais d'optimisation de la réaction et d'étude des espèces catalytiques ont été effectués (J. HAWECKER, R. ZIESSEL).



— Le complexe $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ est aussi un excellent *électrocatalyseur* permettant de réduire efficacement et sélectivement CO_2 en CO par voie électrochimique à un potentiel beaucoup plus faible que celui requis pour la réduction non catalysée de CO_2 (12).

— Une réduction photocatalytique très efficace du CO_2 en *formiate* à l'aide d'un système formé à partir du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ a été mis au point récemment. Des essais portant sur l'optimisation et sur le mécanisme de cette réaction sont en cours (J. HAWECKER, R. ZIESSEL).

VII. - Chimionique

La continuation des études effectuées antérieurement dans ce domaine a été transférée en grande partie dans le laboratoire du Collège de France.

Les travaux effectués à Strasbourg ont porté sur la synthèse de ligands bipyridine substitués par des groupes électroattracteurs *ou* électrodonneurs. Ceux-ci sont destinés à être incorporés dans des complexes métalliques photosensibles et pourraient stabiliser notamment la séparation de charge produite à l'état excité. La combinaison avec des ligands susceptibles de former des complexes à centres métalliques séparés pourrait permettre de réaliser des séparations de charge sur de grandes distances. De tels complexes sont intéressants par leurs propriétés potentielles de semi-conducteurs organométalliques et de photodiodes, ainsi que comme catalyseurs dans des réactions de photoréduction et de photooxydation (C. O'CONNELL).

LISTE DES PUBLICATIONS PARUES ENTRE JUIN 1983 ET JUIN 1984

1. P.K. COUGHLIN, A.E. MARTIN, J.C. DEWAN, E.I. WATANABE, J.E. BULKOWSKI, J.M. LEHN, S.J. LIPPARD, *Synthesis and structure of the imidazolate-bridged dicopper (II) ion in two binucleating macrocycles (Inor. Chem., 23, 1004, 1984).*
2. J.M. LEHN, C.T. WU, P. PLUMERE, *Synthesis of lateral macrobicyclic cryptand (Acta Chimica Sinica, 1, 67, 1983).*
3. M.F. MANFRIN, N. SABBATINI, L. MOGGI, V. BALZANI, M.W. HOSSEINI, J.M. LEHN, *Photochemistry of the supercomplex obtained on complexation of the hexacyanocobaltate (III) anion by a polyammonium macrocyclic receptor (J.C.S. Chem. Commun., 555, 1984).*
4. B. DIETRICH, J. GUILHEM, J.M. LEHN, C. PASCARD, E. SONVEAUX, *Structure, binding constants and receptor-substrate complementarity of a series of anion cryptates of a macrobicyclic receptor molecule (Helv. Chim. Acta, 67, 91, 1984).*
5. J.P. KINTZINGER, J.M. LEHN, E. KAUFFMANN, J.L. DYE, A.I. POPOV, *Anion coordination chemistry. ³⁵Cl NMR studies of chloride anion cryptates (J. Am. Chem. Soc., 105, 7549, 1983).*
6. A.C. DOCK, D. MORAS, J.P. BEHR, J.M. LEHN, *Structure du complexe dimérique formé par un polyéther macrocyclique tétrafonctionnel avec l'ion potassium, 2C₂₄H₄₄N₄O₁₀. 3KBr.7H₂O : un modèle de canal transmembranaire (Acta Cryst., C 39, 1001, 1983).*
7. A.D. HAMILTON, J.M. LEHN, J.L. SESSLER, *Mixed substrate supermolecules : binding of organic substrates and of metal ions to heterotopic co-receptors containing porphyrin subunits (J.C.S. Chem. Commun., 311, 1984).*
8. M.W. HOSSEINI, J.M. LEHN, M.P. MERTES, *Efficient molecular catalysis of ATP-hydrolysis by protonated macrocyclic polyamines (Helv. Chim. Acta, 66, 2454, 1983).*
9. A. HRICIGA, J.M. LEHN, *pH regulation of divalent/monovalent Ca/K cation transport selectivity by a macrocyclic carrier molecule (Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 80, 6426, 1983).*
10. C. THOMAS, C. SAUTEREY, M. CASTAING, C.M. GARY-BOBO, J.M. LEHN, P. PLUMERE, *Cation permeability induced by two 15-O₅ macrocyclic polyether carriers in phospholipidic large unilamellar vesicles (Biochem. and Biophys. Res. Comm., 116, 981, 1983).*

11. J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, J. SIMON, R. ZIESSEL, C. PICCINNI-LEOPARDI, G. GERMAIN, J.P. DECLERCQ, M. VAN MEERSSCHE, *Synthesis and metal complexes of a conformationally restricted quaterpyridine. Crystal structure of its dimeric dinuclear Cu(I) complex $(Cu_2(pQP)_2)^{2+}$* (Nouv. J. Chim., 7, 413, 1983).
12. J. HAWECKER, J.M. LEHN, R. ZIESSEL, *Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by $Re(bipy)(CO)_3Cl$ (bipy-2,2'-bipyridine)* (J.C.S. Chem., Commun., 328, 1984).
13. R. ZIESSEL, *Chimie de coordination de la molécule de dioxyde de carbone : activation biologique, chimique, électrochimique et photochimique* (Nouv. J. Chim., 7, 613, 1983).
14. C. SIRLIN, *Catalyse moléculaire en séries cyclodextrine et polyéther macrocyclique* (Bull. Soc. Chim. France, 1-2, 11-5, 1984).
15. D. PARKER, *Alkali and alkaline-earth metal cryptates* (Ard. in Inorg. Chem. and Radiochem., 27, 1, 1983).

THÈSE

Thèse de Doctorat d'Etat

— Mir Wais HOSSEINI, *Macrocycles polyammonium, récepteurs d'anions* (17 décembre 1983).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN :

— Section Main Lecturer, 29th I.U.P.A.C. Congress, Köln, 5-10 juin 1983.
Section 1 : New Advances in Inorganic Chemistry : *Macrocyclic Structures and Cryptate Complexes for Bio- and Abio- Inorganic Chemistry*. Section 2 : New Advances in Organic Chemistry : *Supramolecular Organic Chemistry. From Molecular Receptors to Coreceptors*.

— Convener of the Microsymposium on Artificial Ion Carriers Molecules and Transport Processes, 1st International Conference on Bioinorganic Chemistry, Firenze, 13-17 juin 1983, *Artificial Transport Processes and Design of Synthetic Carrier Molecules*.

— Institut de Chimie Physique et Institut de Chimie organique de l'Académie Polonaise des Sciences, Varsovie, Pologne, 12-15 juillet 1983. Titre général : *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule. Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers*. 1) *Cryptates : Macrocyclic Cation Inclusion Complexes* ; 2) *Anion Coordination Chemistry and Anion Cryptates* ; 3) *Co-Systems - Dinuclear Cation Cryptates* ; 4) *Co-Systems - Molecular Receptors and Coreceptors* ; 5) *Molecular Receptors and Catalysts* ; 6) *Macrocyclic Carrier Molecules and Transport Processes* ; 7) *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion. Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction*.

— Institut de Chimie, Université de Wrocław, Pologne, 19 Juillet 1983, 1) *Molecular Receptors and Catalysis* ; 2) *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion. Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction*.

— Deuxième Symposium International de Chimie Organométallique appliquée en Synthèse Organique, Dijon, 28 août - 1^{er} septembre 1983, *Macrocyclic Ligands in Organometallic Systems*.

— Third European Symposium on Organic Chemistry (ESOC III), University of Kent at Canterbury, 5-9 septembre 1983, *Supramolecular Organic Chemistry From Molecular Receptors to Coreceptors*.

— International Symposium on Models of Enzyme Action, University of Sussex, Brighton, 12-15 septembre 1983, *Molecular Coreceptors, Structure and Functions*.

— PFIZER, Central Research, Sandwich, 16 septembre 1983, *Molecular Receptors and Coreceptors*.

— 1983 RCS Autumn Faraday Meeting, University College of Swansea, 20-22 septembre 1983, *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction*.

— Congrès de la Société Française de Physique, Grenoble, 13-23 septembre 1983, *Par delà la Molécule : Une Chimie Supramoléculaire ; Architecture, Interaction et Sélection*.

— IX^e Colloque de Chimie Hétérocyclique, Université Libre de Bruxelles, 26-28 septembre 1983, *Organic Supramolecular Structures - From Molecular Receptors to Coreceptors*.

— Gesellschaft Deutscher Chemiker-Kolloquium, Ortsverband Darmstadt, 1^{er} novembre 1983, *Supramolekulare Chemie - Von Molekülrezeptoren nach Korezeptoren*.

— XVIIIth International Solvay Conference, Université Libre de Bruxelles, 28 novembre - 1^{er} décembre 1983, *Molecular Receptors, Carriers and Catalysts*.

— Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 12 janvier 1984, *Supramolekulare Chemie - Von Molekülrezeptoren zu Korezeptoren*.

— Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Université de Lausanne, Faculté des Sciences, Lausanne, 22 février 1984, *Structures Supramoléculaires : Récepteurs et Corécepteurs*.

— Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Madrid, 16-21 mars 1984. Titre général : *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule. Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers*. 1) *Cryptates : Macropolycyclic Cation Inclusion Complexes* ; 2) *Anion Coordination Chemistry and Anion Cryptates* ; 3) *Dinuclear Cation Cryptates* ; 4) *Molecular Receptors and Coreceptors* ; 5) *Molecular Receptors and Catalysts*.

— Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, 20 mars 1984, *Chimie à l'Horizon 2000, Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Universités de Strasbourg - Commission de Liaison Université - Economie de l'A.D.I.R.A., 28 mars 1984, *Reconnaissance Moléculaire. La Clé et la Serrure*.

— Hebrew University, Medical School, Jerusalem, 8 avril 1984, *Supramolecular Functions : Models of Enzyme Reactions and of Transport Processes*.

— The Weizmann Institute of Science, Rehovot, 9 avril 1984, *Supramolecular Functions. Molecular Catalysis and Transport Processes*.

— The 50th Anniversary Meeting of the Israel Chemical Society, The Hebrew University of Jerusalem, 11 avril 1984, *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule*.

— F.M.C. Lecturer, Princeton University, Princeton, 23-25 avril 1984. Titre général : *Supramolecular Chemistry*. 1) *Design of Molecular Receptors - Cryptates : Cation and Anion Inclusion Complexes* ; 2) *Coreceptors and Polynuclear Cryptates* ; 3) *Molecular Catalysis and Transport Processes : Design of Catalysts and Carriers* ; 4) *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion. Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction*.

— General Research Colloquium, Bell Laboratories, Murray Hill, 26 avril 1984. *Supramolecular Chemistry : Recognition, Catalysis and Transport*.

— Monsanto Lecturer, Saint-Louis, 27 avril 1984. *Supramolecular Chemistry - Molecular Recognition, Catalysis and Transport Processes*.

— Washington University, Saint-Louis, 28 avril 1984. *Supramolecular Chemistry - Molecular Recognition, Catalysis and Transport Processes*.

— The Camille and Henry Dreyfus Lecture, The University of Kansas, Lawrence, 30 avril 1984. *Supramolecular Chemistry - Molecular Recognition, Catalysis and Transport*.

— Third Annual Monsanto Berkeley Lectures, University of California, Berkeley, 1^{er}-3 mai 1984. Titre général : *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition, Catalysis and Transport Processes*. 1) *Design of Receptor Molecules*; 2) a) *Design of Coreceptor Molecules*; b) *Design of Catalyst and Carrier Molecules*. 3) *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion. Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction*.

D^r Bernard DIETRICH, Chargé de Recherche, C.N.R.S. :

— Université de Brest, 10 juin 1983, *Complexes et Cryptates d'Anions*.

D^r Jean-Pierre KINTZINGER, Maître de Recherche, C.N.R.S. :

— Université de Constantine, Algérie, 25-27 avril 1983, *RMN de Noyaux Quadrapolaires*.

— Institut de Chimie, Strasbourg, 24 juin 1983, *RMN 2 D. Possibilités et Limitations à l'U.L.P.*

— Université Libre de Bruxelles, Belgique, 5-6 décembre 1983. *RMN de Métallo-Caténanes : Des Courants d'Anneau à la RMN 2 D*.

D^r Georges WIPFF, Maître-Assistant :

— Laboratoire Biellmann, Strasbourg, 4 janvier 1983, *Hydrolyse Stéréosélective de Peptides Catalysée par la Chymotrypsine. Etude Théorique avec un Système Graphique Interactif*.

— « Ecole de Chimie Quantique » (U.N.E.S.C.O. et F.N.R.S.), Louvain-la-Neuve, Belgique, 18 mai 1983, *Chimie des Récepteurs Macrocycliques : Etudes Expérimentales et Chimiques sur la Reconnaissance Moléculaire*.

— Institut de Chimie, Strasbourg, 21 octobre 1983, *Modélisation Moléculaire en Chimie et Biologie : Utilisation d'un Système Graphique Interactif Couplé à un Ordinateur*.

D^r Raymond ZIESSEL, Chargé de Recherche, C.N.R.S. :

— Centenaire de l'Ecole Supérieure de Physique-Chimie de Paris, Paris, 30-31 août 1983, *Stockage Chimique de l'Energie Solaire : Réduction Photochimique des Molécules d'Eau et de Dioxyde de Carbone*.

— Centre de Recherche Elf-Aquitaine, Pau, 13 octobre 1983, *Stockage de l'énergie solaire : Photolyse de l'Eau et Photoréduction de la Molécule de CO₂*.

— ATP Matériaux et Mécanismes de la Conversion Photochimique de l'Energie Solaire, Orléans, 28-29 novembre 1983, *Activation Photochimique de la Molécule de CO₂*.

CONFÉRENCIERS INVITÉS PAR LE LABORATOIRE

Conférences Le Bel, 1983, P^r Teruaki MUKAIYAMA, Tokyo University, Japon, du 27 juin au 8 juillet 1983 :

— *Oxidation - Reduction condensation and the chemistry of the onium salts of azaaromatics*.

— *Cross-aldol reactions based on titanium, boron and tin (II) compounds*.

— *Synthetic control - Asymmetric synthesis*.

— *Recent advances in organic synthesis - Synthesis of carbohydrates*.

P^r J.P. COLLMAN, Stanford University, U.S.A. :

— *New developments in porphyrin chemistry*, le 16 septembre 1983.

P^r SAREL, The Hebrew University of Jerusalem, Israel :

— *Pyridoxal-based siderophores as electron sink*, le 5 décembre 1983.

Conférences Le Bel, 1984, P^r A. ESCHENMOSER, E.T.H., Zürich, Suisse :

— *Chemistry of coenzyme F 430, a corphinoid nickel complex from methanogenic bacteria*, le 19 janvier 1984.

— *Towards a chemical rationalization of the vitamin B₁₂ structure*, le 20 janvier 1984.

P^r J. JURCZAK, Institut de Chimie Organique de l'Académie des Sciences de Pologne, Varsovie :

— *Application of high pressure to stereocontrolled organic synthesis. High-pressure approach to the synthesis of cryptands*, le 24 mai 1984.

P^r R. HOFFMANN, Cornell University, U.S.A. :

— *Moving from discrete molecules to extended structure.*

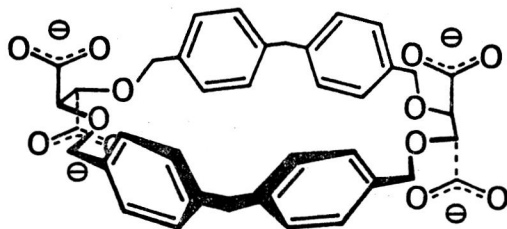
B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

B 1) *Equipe « Interactions Moléculaires »* dirigée par J.M. LEHN

RÉCEPTEURS MOLÉCULAIRES - SPÉLÉANTS

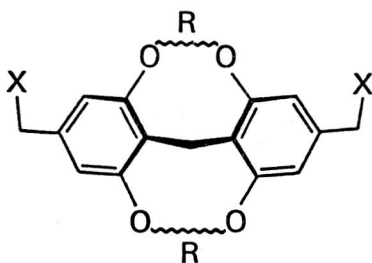
1) *Récepteurs de substrats cationiques organiques*

Une étude plus détaillée des propriétés complexantes remarquables du macrocycle (TDPM)₂, (bis-tartrique, bis-diphénylméthane) décrit précédemment, a été réalisée en suivant par RMN les déplacements des signaux des substrats liés. Les résultats obtenus confirment et précisent les expériences préliminaires. Sous forme tétracarboxylate et en solution aqueuse, cette molécule réceptrice complexe fortement des substrats organiques cationiques, probablement par inclusion dans sa cavité intramoléculaire. Des constantes de stabilité très élevées ont été obtenues non seulement avec des cations diammonium primaires mais aussi avec des dications ammonium quaternaires $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ (\text{CH}_2)_n \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ($n = 2, 3$). La molécule (TDPM)₂⁴⁻ est le premier récepteur moléculaire artificiel capable de complexer notablement des cations quaternaires de ce type. Cette propriété est particulièrement intéressante dans deux cas : — la très forte complexation du méthylviologène (utilisé de façon très fréquente dans des expériences de photoproduction d'hydrogène) ; — la complexation moins forte mais néanmoins notable, de l'acétylcholine, médiateur nerveux dont les récepteurs naturels sont étudiés très activement. Les propriétés complexantes de (TDPM)₂⁴⁻ peuvent être attribuées à la coopération de deux types d'effets électrostatique et hydrophobe, pour la liaison du substrat. Cela confirme l'idée de base de l'élaboration des récepteurs de type spéleants, à savoir que la combinaison de sous-unités polaires et apolaires dans une même molécule réceptrice devrait conduire à des propriétés complexantes particulièrement marquées (M. DHAENENS, L. LACOMBE et J.P. VIGNERON).



La poursuite de ces travaux, dans le but d'obtenir des complexes encore plus stables (notamment envers l'acétylcholine) requiert la mise au point de nouvelles sous-unités structurales :

- un nouveau groupe protecteur pour l'acide tartrique ;
- un groupe diphenylméthane (DPM) portant des substituants permettant l'édification d'une paroi moléculaire plus étendue à sorte à augmenter la profondeur de la cavité interne du macrocycle ;



- une unité de jonction dérivée de l'acide tartrique et permettant d'effectuer la macrocyclisation par formation de liaisons amides.

De telles études sont en cours (V. BLOY, R. MERIC, J.P. VIGNERON).

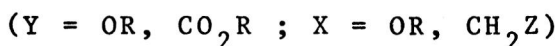
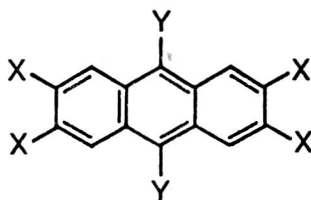
2) Récepteurs de molécules organiques planes

La complexation de molécules organiques planes requiert la construction de récepteurs contenant une cavité à parois planes et suffisamment rigides pour empêcher l'écrasement de la cavité par leur rapprochement (par suite d'effets hydrophobes, par exemple).

De telles molécules réceptrices pourraient complexer des substrats organiques plats, aromatiques et hétérocycliques, notamment des bases nucléiques ; de nombreux développements vers l'interaction avec des substances biologiques pourraient en résulter.

Les études en cours portent sur la synthèse de molécules anthracéniques pourvues de fonctions multiples destinées à être utilisées à plusieurs fins :

- comme sites de fermeture d'un macrocycle à double brin de jonction ;
- pour la dissolution de la molécule en milieu organique ou aqueux ;
- pour le greffage ultérieur de groupes structuraux supplémentaires ou de fonctions réactives permettant la mise au point de catalyseurs moléculaires :



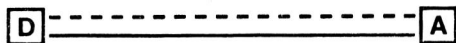
La condensation de sous-unités de ce type devrait conduire à des molécules rigides ayant une forme de cage parallélépipédique à double brin de jonction (F. SCHMIDT, Y.H. JACQUET, J.P. VIGNERON).

CHIMIONIQUE - ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE

Reprenant et élargissant des essais antérieurs portant sur l'élaboration de conducteurs organiques, des recherches sont en cours dans le domaine général de la mise au point de matériaux moléculaires à propriétés physiques (électroniques, optiques, magnétiques) nouvelles. Il est significatif de l'intérêt croissant porté à ce champ de recherche, que soit projetée la création d'un journal spécialisé en électronique moléculaire.

Nous avons engagé des travaux dans quatre directions principales :

- l'élaboration de molécules conjuguées photosensibles fortement polarisées par la présence d'un groupe donneur et d'un groupe accepteur aux extrémités de la chaîne. De tels systèmes :



subissent une très forte exaltation de la polarisation sous excitation lumineuse. Elles pourraient présenter des propriétés optiques non linéaires intéressantes et/ou jouer le rôle de semi-conducteurs à l'échelle moléculaire, de « diodes moléculaires » ;

- la mise au point de molécules susceptibles de permettre une conduction électronique à travers une membrane, de fonctionner comme « fil conducteur

moléculaire » ; les systèmes à l'étude comportent deux groupes accepteurs situés aux extrémités d'une chaîne polyénique ;

— l'incorporation en phase nématique des propriétés des molécules précédentes par des modifications structurales appropriées ; l'élaboration d'un canal moléculaire de type discotique est aussi en cours ; elle repose sur la synthèse d'une unité macrocyclique portant des chaînes latérales adéquates ;

— la synthèse de dérivés nouveaux de couples accepteur-donneur dont les propriétés de conduction électrique ont déjà été établies, dans le but d'introduire des groupes structuraux qui pourraient permettre une interaction interchaîne, conférant ainsi un caractère bidimensionnel à des conducteurs unidimensionnels ; les essais actuels portent sur des dérivés bis-tetrathiafulvalène et leurs analogues. Les études portant sur ces types de matériaux sont dans une phase exploratoire ; les développements ultérieurs dépendront de l'expérience et des résultats acquis au cours des travaux (M. BLANCHARD, V. GIONIS, J. MALTHETE).

CONFÉRENCE PRÉSENTÉE SUR INVITATION

D^r J.P. VIGNERON, Maître de Recherche au C.N.R.S. :

— Université de Paris VI, 10 octobre 1983, *Application de la synthèse asymétrique d'alcools α -acétyléniques à la préparation de phéromones chirales.*

SÉMINAIRES

T.J. MEYER (Université de Caroline du Nord, Chapel Hill), *Redox chemistry. Applications in catalysis* (4 novembre 1983).

J. DUNITZ (Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich), *From crystal statics towards chemical dynamics* (25 novembre 1983).

J.P. SAUVAGE (Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg), *Des complexes à coordinats encastrés aux caténands* (16 décembre 1983).

L. GHOSEZ (Université de Louvain-la-Neuve), *Synthèses stéréo- et énantio-sélectives avec les sels d'iminiums* (6 janvier 1984).

D. SEEBACH (Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich), *Structure and reactivity of organolithium compounds* (27 janvier 1984).

G. BRAM (Université de Paris-Sud, Orsay), *Catalyse par transfert de phase solide-liquide « sans solvant »* (10 février 1984).

D. MANSUY (Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure), *Elaboration de catalyseurs modèles de métaloenzymes* (2 mars 1984).

S. BOILEAU (Collège de France), *Activation anionique et transfert de phase en polymérisation* (23 mars 1984).

R.V. BENSASSON (Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire Naturelle), *Supramolécules biomimétiques en photomédecine et en photosynthèse* (22 juin 1984).

B 2) Travaux des équipes « Interactions Moléculaires et Stéréochimie »

1) Equipe animée par A. Collet, Maître de Recherche

L'étude des dérivés cyclovératryléniques a été poursuivie dans deux directions principales :

a) L'analyse du dichroïsme circulaire de ces composés, en collaboration avec le Professeur Gottarelli (Bologne) parvient dans son stade terminal. L'influence des substituants sur la direction de polarisation des transitions électroniques des cycles benzéniques est désormais bien comprise, et, à partir de ces éléments, il est maintenant possible de calculer directement les spectres de dichroïsme. La figure 1 montre à titre d'exemple le spectre calculé (ligne continue) à côté du spectre expérimental (pointillés) du composé 1. De même, le dichroïsme exceptionnellement intense de 2 (chiralité isotopique) a pu être analysé, et met en évidence de manière particulièrement nette les perturbations vibroniques induites par les atomes de deuterium sur les transitions électroniques des groupes benzéniques (fig. 2).

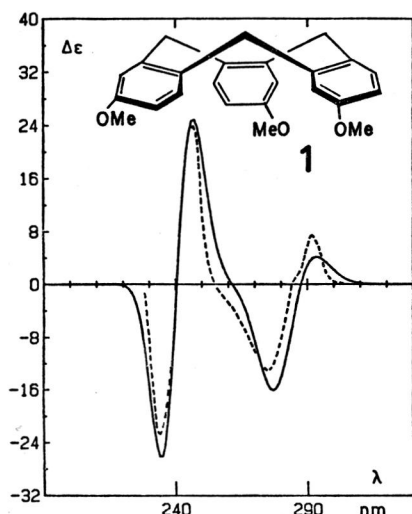


Fig. 1

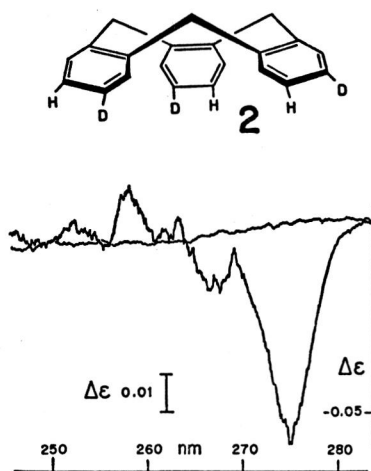


Fig. 2

b) Les cavitands 3 et 4 ont été synthétisés à l'état racémique et optiquement actif, et leurs propriétés complexantes vis-à-vis de petites molécules neutres ont été étudiées par RMN. Ainsi, l'une de ces cages forme avec CH_2Cl_2 , CH_2ClBr , CH_2Br_2 , CH_3I , et CH_3CN des complexes d'inclusion intramoléculaire en solution dans CHCl_3 . Dans le cas de CH_2Cl_2 , la constante de stabilité du complexe formé est de 1,8 L/mole à 223 K, tandis que pour CH_2Br_2 elle est seulement de 0.15 L/mole. La figure 3 met en évidence le phénomène de complexation de CH_2Cl_2 tel qu'on l'observe par RMN.

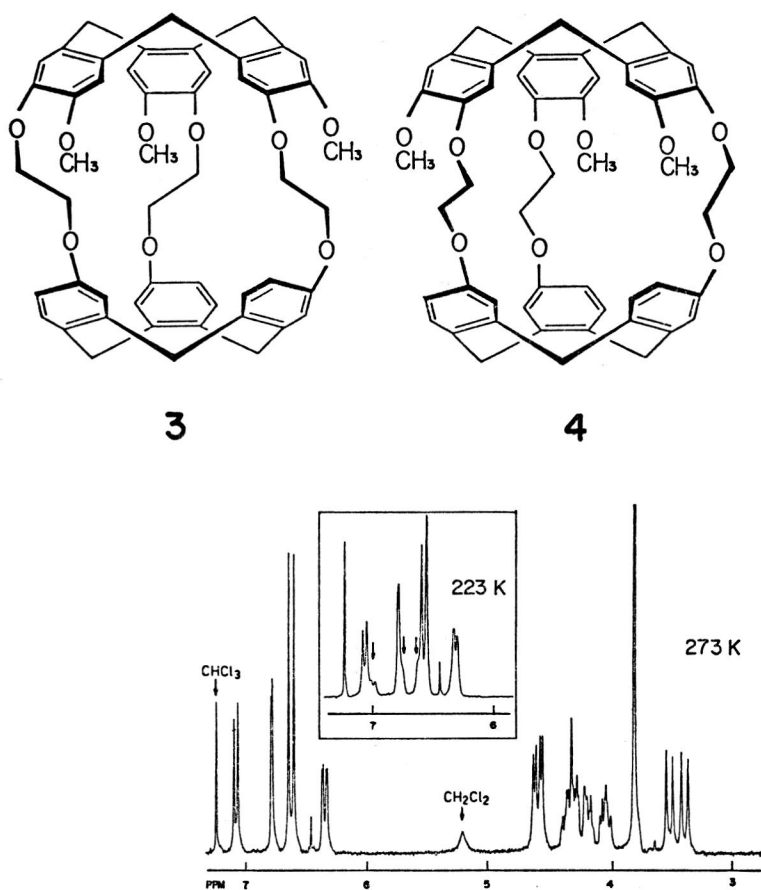


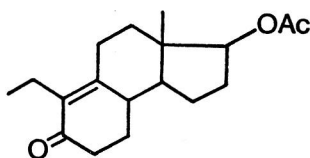
Fig. 3

2) Equipe animée par J. Jacques, Directeur de Recherche

a) Structure moléculaire et activité hormonale et antihormonale

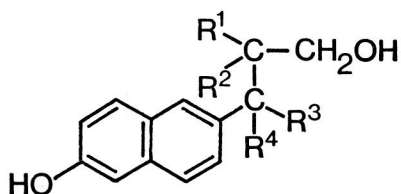
Les propriétés androgènes et/ou anti-androgènes de certains dérivés tricycliques des-A stéroïdes ont été mises en évidence en coopération avec les biologistes des Laboratoires Roussel-Uclaf.

Parmi ces composés (protégés par un brevet), un d'entre eux s'est révélé être un anti-androgène utilisable en thérapeutique, en particulier dans le traitement de l'acné.



Sous forme topique, il présente une forte activité sur la glande sébacée sans exercer d'effet anti-androgène sur les organes sexuels.

Dans un domaine voisin, les mesures systématiques d'affinité sur les récepteurs œstrogènes qui orientent nos recherches, en collaboration avec les Laboratoires Roussel, ont montré que certains alcools appartenant à la série « allénolique » et correspondant à la formule générale :



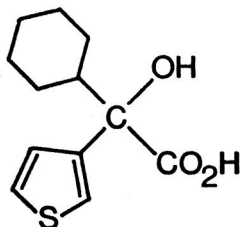
présentent des propriétés biologiques dont l'étude est activement poursuivie.

b) Problèmes relatifs aux méthodes de dédoublement

(J. JACQUES, M.J. BRIENNE, A. COLLET, M. LECLERCQ, C. FOUQUEY)

Après la mise au point d'un procédé de dédoublement de la *carnitine* par cristallisation directe, nous avons publié une nouvelle méthode, très simple, pour le dédoublement du phénylméthylcarbinol, important auxiliaire chiral pour certaines synthèses asymétriques. Notre procédé repose sur le dédoublement par entraînement du 3,5-dinitrobenzoate de cet alcool.

Avec A. Tambuté (Centre d'Etudes du Bouchet), nous avons étudié le problème du dédoublement et de la configuration absolue de l'acide :



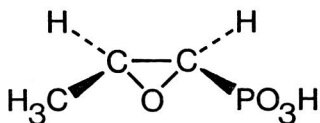
dont certains esters présentent des activités anticholinergiques très intenses.

L'acide « binaphtyl phosphorique », agent de dédoublement mis au point dans notre groupe, est également une source commode de binaphtol optiquement actif. Ces deux réactifs, souvent utilisés en synthèse asymétrique, ont été récemment commercialisés. A la demande de la collection « Organic Syntheses », la mise au point de la préparation codifiée de ces deux produits a été menée à bien.

c) *Essais de chimiothérapie antiparasitaire*
(M.J. BRIENNE, D. VARECH)

En collaboration avec P. GAYRAL (Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry), nous avons poursuivi nos travaux sur les molécules éventuellement douées de propriétés antiparasitaires et, plus particulièrement, actives sur les filaires provoquant des affections telles que l'onchocercose (cécité des rivières).

Ce travail a pour origine l'observation de l'activité *macrofilaricide* d'un antibiotique phosphoré, la phosphonomycine :



Après un certain nombre de tâtonnements, nous avons pu constater que certains époxysulfamides (partiellement isostères de la phosphonomycine) présentent, sur les animaux d'expériences, une activité très supérieure à celle de son modèle. Ce travail est activement poursuivi.

d) *Application de la microcalorimétrie différentielle*
(M.J. BRIENNE et A. COLLET)

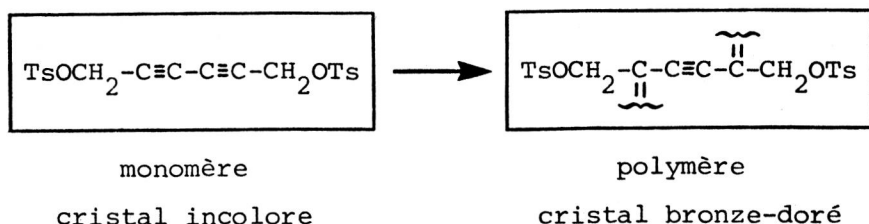
Notre appareillage de microcalorimétrie différentielle connecté à un micro-ordinateur nous permet désormais de traiter des problèmes très variés : mesures

enthalpiques, chaleurs spécifiques, pureté (y compris pureté optique), cinétique isotherme, cinétique en programmation linéaire de température.

A côté de nombreuses applications de routine, ce système fait l'objet d'une utilisation très régulière pour l'étude de problèmes de physique du solide. Avec M. Schott, Directeur de recherche au C.N.R.S. et M. Bertault, Maître assistant (Groupe de Physique du Solide de l'E.N.S.) nous avons étudié un composé diacétylénique qui réunit plusieurs propriétés exceptionnelles :

a) ses cristaux présentent une phase dite « incommensurable » à basse température (150-190 K) ;

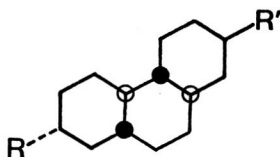
b) cette substance polymérise à l'état solide pour donner un polymère monocristallin, d'aspect métallique.



Dans une perspective plus pratique, plusieurs études microcalorimétriques ont été réalisées « à la demande » ; ces études portent généralement sur la mise en évidence de formes cristallines métastables et sur des dosages de pureté (optique ou chimique).

e) *Structure et propriétés de nouveaux cristaux liquides*

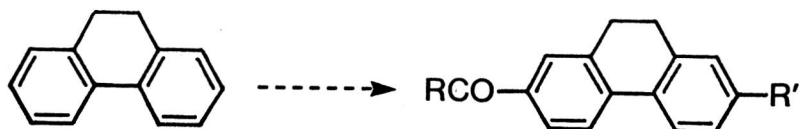
D. Varech a finalement abouti à la synthèse stéréo-contrôlée de perhydro-phénanthrènes du type :



au terme d'une longue synthèse. Nous avons pu constater que plusieurs des hydrocarbures obtenus, conformément à notre attente, présentent d'intéressantes propriétés nématiques.

Ces hydrocarbures ont été essayés avec succès par le P^r Gottarelli (Bologne) pour effectuer des mesures de pouvoir torsadant de solutés chiraux. Leur intérêt dans ce type de recherches nous a incité à chercher une méthode qui rende l'accès de ces composés moins acrobatique.

Partant du dihydrophénanthrène (commercial) par une suite de réactions très simples, on aboutit à des cétones,

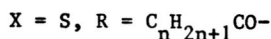
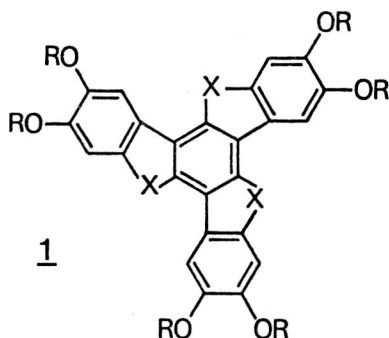


lesquelles, perhydrogénées catalytiquement (Pd/C), sous pression et à 200 °C, fournissent un mélange d'hydrocarbures où le produit cherché (thermodynamiquement le plus stable) est largement prépondérant. Son isolement par cristallisation directe est alors facile. Cette méthode a permis d'obtenir divers représentants de cette série de mésomorphes en quantités de plusieurs grammes.

f) *Molécules discoïdes, mésomorphisme et chiralité*

(J. MALTHÊTE)

L'étude des substances discoïdes mésogènes a été poursuivie, en collaboration avec le Centre de Recherche Paul-Pascal (Talence), le Laboratoire de Physique des Solides (Orsay) et le Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (Villeneuve-d'Ascq). Par exemple, la nouvelle série des trithia-5,10,15 truxènes *1* a été explorée.



Alors que, classiquement, dans l'arrangement des cristaux liquides, l'ordre diminue quand la température s'élève (pour aller de l'ordre cristallin au liquide isotrope), on a pu observer depuis peu des cas de polymorphisme mésomorphe où, aux températures croissantes, des phases ordonnées succèdent à des phases qui le sont moins : c'est ce phénomène de « réentrance » que

J. CANCELL et A. COLLET, *Optical activity due to isotopic substitution. Synthesis and absolute configuration of (+)- and (—)-C₃-[²H₃]-cyclotribenzylene (J.C.S. Chem. Commun., 1145, 1983).*

J. CANCEILL, L. LACOMBE et A. COLLET, *Synthèse de nouveaux cavitands possédant une structure bis-cyclotrivéatrylénique. Application à la complexation sélective du dichlorométhane en présence de chloroforme* (C.R. Acad. Sci. Paris, 298, Série II, 39, 1984).

A. TAMBUTÉ et A. COLLET, *Dédoublément et détermination de la configuration absolue des énantiomères de l'acide (thienyl-3)-2 cyclohexyl-2 hydroxy-2 acétique. Application à la synthèse d'esters anticholinergiques du quinuclidinol-3* (Bull. Soc. Chim. Fr., II-77, 1984).

M. BERTAULT, M. SCHOTT, B.J. BRIENNE et A. COLLET, *Studies on a polymerizable crystal. II. Microcalorimetric study of polymerization and polymorphism of pTS* (Chem. Physics, 85, 481, 1984).

N. ISAERT et J. MALTHÊTE, *Propriétés optiques de la Mésophase torse d'un composé discoïde chiral* (J. Optics Paris, 14, 313, 1983).

PHUONG LAN TRAN et J. MALTHÊTE, *Une sonde fluorescente dérivée du Phorbol* (C.R. Acad. Sc. Paris, 297, 709, 1983).

C. DESTRADE, P. FOUCHER, H. GASPAROUX, NGUYEN HUU TINH, A.M. LEVELUT et J. MALTHÊTE, *Disc-Like Mesogen Polymorphism* (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, 121, 1984).

A.M. LEVELUT, P. OSWALD, A. GHANEM et J. MALTHÊTE, *Structures des deux phases colonnaires d'un ester de triphénylène chiral* (J. de Physique, 45, 745, 1984).

G. SIGAUD, Y. GUICHARD, NGUYEN HUU TINH, F. HARDOUIN et J. MALTHÊTE, *New topology for a N_{re}-SA-Sc multicritical point* (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters, 92, 231, 1983).

S. BORY, J. DUBOIS, M. GAUDRY, A. MARQUET et L. LACOMBE, *Resolution of γ -methyl and γ -fluoroglutamic acids. Lack of stereospecificity of leucine aminopeptidase with l-leucyl-l-erythro- γ -substituted glutamates* (J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 475, 1984).

L. PAZ, J.M. DI MEGLIO, M. DVOLAITZKY, R. OBER et C. TAUPIN, *Highly curved defects in lyotropic (non-ionic). Lamellar phases. Origin and role in hydration process* (J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 475, 1984).

THÈSE

Thèse de Doctorat de 3^e cycle

J.R. GUTIERREZ PEREZ, *Synthèse asymétrique d'acides carboxyliques par hydrogénation catalytique en phase hétérogène en présence d'une base optiquement active* (29 juin 1984).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

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

— Université de Grenoble (Société Chimique de France), 15 décembre 1983, *Problèmes de chiralité dans les cristaux et les cristaux liquides*.

— Université de Lausanne, 19 juin 1984, *L'imprévu et la recherche en chimie*.

D^r A. COLLET, Maître de recherche, C.N.R.S. :

— Université de Paris VI, 8 janvier 1984, *Les dérivés du cyclotrivératrylène ; une nouvelle famille de molécules creuses lipophiles*.

D^r M. DVOLAITZKY, Maître de Recherche, C.N.R.S. :

— G.R.E.C.O., Aussois, février 1984, *Propriétés des phases lamellaires de non-ioniques*.

— I.U.T. d'Orsay, Stage de Formation Permanente « Colloïdes », juin 1982 - février 1983, *La chimie des tensioactifs*.

D^r D. VARECH, Ingénieur 1 A, C.N.R.S. :

— Centro de Investigacion y de Estudiosavanzados del I.P.N., Mexico City, juillet 1983, *Sintesis de hidrocarburos mesomorfos*.

D^r J. MALTHÊTE, Chargé de Recherche, C.N.R.S. :

— Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg, décembre 1983, *Cristaux liquides constitués de molécules discoïdes*.

B 3) Equipe de « Chimie Macromoléculaire »

dirigée par S. BOILEAU (Maître de Recherche au C.N.R.S.)

L'activité de l'équipe est orientée vers l'étude du mécanisme et de la cinétique des polymérisations ainsi que vers la synthèse de polymères « sur mesure » possédant des propriétés spéciales.

La polymérisation anionique des cyclosiloxanes avec des cryptates de lithium comme contre-ions est une méthode de choix pour préparer des polymères exempts d'oligomères cycliques, dont la distribution des masses moléculaires est étroite. Dans le toluène, la propagation s'effectue par l'intermédiaire d'un

seul type d'espèces ioniques, en l'occurrence des paires d'ions à cations cryptés. D'une façon générale, le problème de la nature des espèces ioniques comportant des cryptates de lithium est examiné dans des solvants peu polaires, notamment par RMN du ^7Li , en collaboration avec J.P. KINTZINGER (Laboratoire de Chimie Organique Physique de Strasbourg). Par ailleurs, la polymérisation cationique des cyclosiloxanes amorcée par des sels d'acides forts est étudiée dans des conditions de très grande pureté. Le rôle cocatalytique de traces d'eau a pu être mis en évidence.

La catalyse par transfert de phase a été appliquée avec succès à la modification chimique de polymères dérivés du chloroformiate de vinyle et conduit à toute une gamme de polymères nouveaux. Cette technique a été également utilisée pour les réactions de polycondensation entre un diol ou un bisphénol et un dérivé dihalogéné ainsi qu'entre un diacide et un dérivé dihalogéné. Le mécanisme et la cinétique de ce type de polycondensation interfaciale tout à fait particulier ont été étudiés lors de la réaction du bisphénol A avec le dichloro-1,4 butène-2 et avec le dibromo-1,6 hexane. Une caractéristique très intéressante des polyéthers ainsi préparés est leur faible polydispersité.

Les diverses méthodes de polymérisation citées précédemment ont permis de préparer des polymères parfaitement définis dont les propriétés physiques sont étudiées par d'autres équipes. Ainsi la tension superficielle de polydiméthylsiloxanes et de copolymères séquencés de type AB (A : séquence hydrophile de polyoxyde d'éthylène et B : séquence hydrophobe de polydiméthylsiloxane) est examinée dans de bons solvants et dans des solvants thêta, par le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée. Par ailleurs, de nouveaux polymères cristaux liquides contenant des groupes mésogènes latéraux ou situés dans la chaîne principale ont été préparés et leurs propriétés sont en cours d'étude.

PUBLICATIONS

W. BERGERET, J.C. GAUTIER, S. RAYNAL et S. BOILEAU, *Synthesis of polymers containing tertiary phosphine oxides using complex bases* (Europ. Polym. J., 19, 1113, 1983).

J.M. DI MEGLIO, R. OBER, L. PAZ, C. TAUPIN, P. PINCUS et S. BOILEAU, *Study of the surface tension of polymer solutions : theory and experiments in theta conditions* (J. Physique, 44, 1035, 1983).

G. MEUNIER, S. BOIVIN, P. HEMERY, J.P. SENET et S. BOILEAU, *Chemical modification of poly(vinyl chloroformate)* (Chemical Modification of Polymers, Plenum Press, Eds. C.E. CARRAHER et J. MOORE, 293, 1983).

A. DEFFIEUX, P. SIGWALT et S. BOILEAU, *Reactivities of fluorenyl species as ethylene oxide polymerization initiators, IV - Kinetic studies with cryptated 9-methylfluorenylsodium* (Europ Polym. J., 20, 77, 1984).

T.D. N'GUYEN, J.C. GAUTIER et S. BOILEAU, *Chemical modification of chloromethylated polystyrene with phosphine oxides using phase transfer catalysis* (Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science, Plenum Press, Eds. C.E. CARRAHER et L. MATHIAS, 27, 1984).

T.D. N'GUYEN et S. BOILEAU, *Synthesis of polyethers by phase transfer catalysed polycondensation* (Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science, Plenum Press, Eds. C.E. CARRAHER et L. MATHIAS, 59, 1984).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

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

— Collège de France, 23 mars 1984, *Activation anionique et transfert de phase en polymérisation*.

— Xerox Research Center of Canada, Mississauga, Canada, 6 avril 1984, *Polycondensation and chemical modification of polymers using phase transfer catalysis*.

— International Symposium on Ring Opening Polymerization, American Chemical Society, Saint-Louis, Missouri, U.S.A., 9 avril 1984, *Mechanism and kinetics of cyclosiloxanes polymerizations*.

— Michigan State University, East Lansing, Michigan, U.S.A., 13 avril 1984, *Anionic polymerization of heterocyclic compounds with cryptates as counterions*.

— Li Xiao-Bai Memorial Symposium on Polymer and Organic Photochemistry, Toronto, Canada, 16 avril 1984, *Poly(vinylchloroformate) and its derivatives*.

— P.P.G. Industries, Allison Park Research Center, Pennsylvania, U.S.A., 18 avril 1984, *Anionic polymerization of cyclosiloxanes with cryptates as counterions*.

CONFÉRENCIER INVITÉ PAR LE LABORATOIRE

P^r Eric GOETHALS, Université de Gand :

— *Polymères téléchéliques obtenus par ouverture de cycles*, le 3 mai 1984.

DISTINCTIONS - PRIX

J.M. LEHN a obtenu un Doctorat Honoris Causa de l'Université de Jérusalem.

J. JACQUES a été nommé Chevalier de la Légion d'Honneur.

A. COLLET a reçu le prix de la Division de Chimie Organique de la Société Française de Chimie.

M. HOSSEINI et R. ZIESSEL se sont vu attribuer le prix de Thèse de l'A.D.R.E.R.U.S.