

### Chimie des interactions moléculaires

M. Jean-Marie LEHN, membre de l'Institut

(Académie des Sciences), professeur

Le cours de l'année 1984-1985 a porté sur « Processus de Transfert de Phase et de Transport » traitant notamment des thèmes suivants : types, principes et mécanismes ; efficacité et sélectivité de transfert ; effets physiques et chimiques ; séparation et réaction ; applications analytiques.

Deux cours portant sur la chimie des composés macrocycliques ont été effectués à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et deux séminaires y ont été organisés.

#### *Analyse des composantes*

Dans les systèmes à deux ou plusieurs phases des phénomènes nouveaux apparaissent par rapport à une phase unique. Une substance S va donner lieu à une certaine *distribution* entre les phases, caractérisées par les propriétés thermodynamiques dans chaque phase et éventuellement la cinétique de transfert. Cette distribution conduit à une *extraction*, partielle ou totale d'une phase dans une autre. Elle peut être : *spontanée*, dépendant uniquement des propriétés de S dans chaque phase  $\Phi$  (*distribution*, au sens strict) ; provoquée ou facilitée par adjonction d'un *effecteur* ou médiateur qui, par interaction avec S, l'entraîne sous forme d'une espèce associée (effecteur-substrat) dans la  $\Phi$  préférentielle de l'effecteur (*transfert*).

La modification de la distribution de S qui en résulte dépend évidemment de :

- la distribution de l'effecteur ;
- l'interaction (effecteur-substrat) ;
- les propriétés thermodynamiques de la paire (effecteur-substrat) dans chaque phase.

Le phénomène intéressant dans ces processus de *transfert facilité* réside dans la manière de le contrôler à l'aide des propriétés de l'espèce associée (effecteur-substrat).

Il s'agit donc d'une *fonction supramoléculaire*, dépendant des interactions entre effecteur et substrat. Une question fondamentale consiste dans l'analyse des moyens permettant d'élaborer un effecteur possédant des propriétés données. Les composants des processus de complexation, de transfert, de transport, de réaction et de catalyse peuvent s'analyser schématiquement comme indiqué dans le tableau suivant.

Fonction	Nombre de phases	Effecteur	Site		
			de liaison	lipophile	de réaction
Complexation	1	Ligand	X	—	—
Transfert de phase	2	L.T.P.	X	X	—
Transport	3	Transporteur	X	X	
Réaction catalyse	1 (2)	Catalyseur moléculaire Protoenzyme (protoase)	X	—	X

(L.T.P. : Ligand de transfert de phase)

Le *transport* comprend deux transferts successifs à deux interfaces.

La *sélectivité* d'un processus envers une espèce (substrat) donnée repose sur des paramètres thermodynamiques et cinétiques.

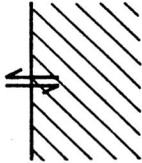
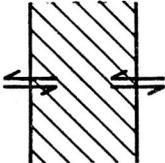
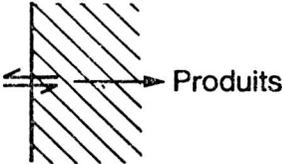
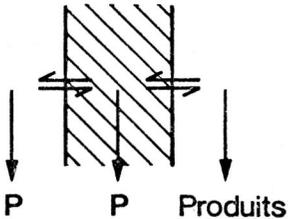
Fonction	Origine	Type
Complexation	Thermodynamique	Constante d'équilibre
Transfert de $\Phi$	Thermodynamique	Constante de distribution
Transport	Thermodynamique	Distribution
	Cinétique	Vitesses d'association et de dissociation aux interfaces, diffusion
Réaction et	Thermodynamique	Liaison du substrat
Catalyse	Cinétique	Vitesses de réaction

*Transfert* et *transport* peuvent être considérés comme étant réaction et catalyse de *translocation physique*, par analogie avec réaction et catalyse de *transformation chimique*.

Les effecteurs du transfert de phase et du transport sont des réactifs et catalyseurs physiques permettant le changement de lieu, de « position », comme les réactifs et catalyseurs chimiques effectuent un changement de composition, de nature chimique.

Transfert et transport peuvent s'accompagner de réactions chimiques dans les diverses phases. Le transfert n'est plus alors une simple distribution (réaction), mais s'effectue catalytiquement. Les *réactions de transfert de phase* comprennent donc catalyse physique (translocation) + réaction chimique.

La chimie organique intervient dans : la mise au point des *effecteurs* de transfert ou de transport ; la nature et les propriétés des *membranes* et des *interfaces* ; les réactions qui peuvent avoir lieu.

Transformation (chimique)	Translocation (physique)	
	Transfert	Transport
sans		
avec	 <p>distribution + réaction = réaction de transfert de <math>\Phi</math></p>	 <p>transport + réaction = réactions polyphasiques couplages ; processus physiques et chimiques</p>

L'analyse des composantes des processus de transfert et de transport porte donc sur :

- 1) le *nombre* de phases ;
- 2) la *nature* des phases ;
- 3) la présence ou non d'un *effecteur*.

De plus ces processus peuvent s'accompagner de réactions chimiques et de couplages à des potentiels chimiques.

Les phases, membranes et interfaces peuvent être plus ou moins organisées suivant qu'il s'agit de : membranes liquides libres, immobilisées ou polymériques ; films et monocouches ; bicouches ; micelles ; liposomes ; micro-émulsions ; émulsions.

#### *Distribution - extraction*

Distribution et extraction peuvent s'effectuer entre deux phases différentes solide, liquide ou gazeuse. La majorité des études concerne le cas de deux phases liquides non miscibles.

Le caractère lipophile d'une substance est difficile à définir de façon rigoureuse. Il a été estimé empiriquement en déterminant la distribution de très nombreuses substances entre l'eau et l'octanol-1. Des incréments de lipophilie (paramètres de Hansch) ont ainsi été établis pour divers fragments structuraux et groupes d'atomes. Ces valeurs sont évidemment très imprécises, surtout si des effets spéciaux (fortes liaisons hydrogène ou charges par exemple) sont présents. Elles permettent néanmoins une estimation rapide des lipophilies relatives, en particulier dans une série homogène de composés. De fait les incréments de Hansch sont beaucoup utilisés en pharmacologie et sont bien adaptés à une estimation automatique (ordinateur) et à l'établissement de relations empiriques structure-activité.

#### *Transfert assisté*

L'utilisation d'un agent extractant permet : d'augmenter l'*efficacité* d'une extraction, le transfert de masse ; d'obtenir des *sélectivités* d'extraction dues aux propriétés complexantes de l'extractant.

La mise au point d'agents de transfert de phase, d'extractants sélectifs est d'une grande importance à de multiples points de vue :

- compréhension et manipulation des aptitudes complexantes (stabilité et sélectivité) en phase homogène ;
- extraction sélective : effet du changement de phase sur la sélectivité ;

- transfert et échanges cellulaires biologiques ;
- applications analytiques : détection sélective, purification... ;
- applications industrielles : extractions, purifications, récupération, dépollution... ;

Les divers *types* de transfert assisté se distinguent par la nature du substrat transféré (cation, anion, molécule neutre) et de l'agent de transfert utilisé (neutre ou chargé ; possédant ou non un site de complexation du substrat).

Si l'effecteur est neutre, l'extraction d'un ion impose la coextraction d'un *contre ion* qui peut fortement influencer la quantité extraite.

Si l'effecteur porte un *site de complexation*, on pourra avoir une extraction sélective déterminée par la sélectivité de complexation ; il y aura sélectivité structurale et non pas simplement sélectivité de solvataion dans les deux milieux (séquence d'énergie d'hydratation).

Ces sites de complexation peuvent être des groupes chélatants ou des complexants macrocycliques. Le développement très marqué de cette dernière classe de complexants pendant ces dernières années s'est accompagné de travaux variés portant sur leur utilisation comme effecteurs de transferts assistés sélectifs.

De très nombreuses études ont été publiées s'attachant à la mise au point d'extractants sélectifs par la manipulation des propriétés moléculaires des complexants et l'analyse des paramètres thermodynamiques du transfert (équilibres de complexation et de distribution des diverses espèces libres et liées). Elles ont porté sur diverses classes d'agents complexants acycliques ou macrocycliques (cyclopeptides ; polyéthers ; éthers-couronne ; cryptants).

Les substrats ont été soit des ions métalliques (terres rares ; cations alcalins) ou organiques (ions ammoniums, par exemple). Des séquences d'extraction très variées, avec des sélectivités plus ou moins prononcées ont été obtenues, pouvant conduire à des applications diverses (isolement, détection, séparation).

#### *Effets de synergie et de régulation*

L'utilisation simultanée d'un échangeur d'ions lipophile et d'un agent complexant permet d'obtenir des effets synergiques augmentant notablement l'efficacité d'extraction.

L'efficacité et la sélectivité du transfert peuvent aussi être régularisées par couplage avec d'autres processus qui affectent le pouvoir complexant de l'effecteur.

Ainsi, diverses études ont porté sur la *régulation* de l'extraction par :

- protonation ou déprotonation d'un site ionisable ;
- *photo-contrôle* : modifications structurales et conformationnelles d'origine photochimique (formes azo, syn et anti ; cyclo additions, etc.) ;
- *électro-contrôle* : modifications structurales et conformationnelles provenant de processus d'oxydo-réduction (interconversion sulfure, disulfure par exemple).

L'utilisation d'extractants optiquement actifs a permis de réaliser des *dédoubléments partiels* par extraction préférentielle d'un des antipodes d'un mélange racémique, par exemple dans le cas de polyéthers macrocycliques chiraux complexant des cations ammonium. De nombreuses études ont été effectuées dans ce domaine notamment par Cram, Prelog, Stoddart et al. L'énantiosélectivité obtenue dépend de paramètres structuraux influençant la complexion des deux énantiomères.

#### *Applications*

Les très nombreux travaux concernant les applications des processus de transfert de phase ont porté notamment sur :

- l'extraction, la purification et la séparation d'ions métalliques ;
- la mise au point d'indicateurs colorés et de méthodes spectrophotométriques d'analyse de cations ;
- la détection potentiométrique à l'aide d'électrodes à membrane contenant un extractant sélectif ;
- la dépollution par extraction sélective de cations toxiques (plomb, cadmium, mercure) ;
- la séparation isotopique ( $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  ;  $^{24}\text{Na}/^{22}\text{Na}$  ;  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ) ;
- la mise au point de résines sélectives.

⇒ La prise en compte des processus de transfert assisté permet d'envisager divers développements d'études réalisées en phase unique, par exemple : la modification des propriétés rédox, spectrales, photophysiques et photochimiques d'une espèce donnée par son transfert dans un autre milieu (complexes métalliques,  $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{X}_2$  ; molécules électroactives, méthylviologène, etc.) ; la régulation des échanges d'électrons et d'ions par transfert entre deux phases ; la chimie de coordination aux interfaces (nature des espèces ; solvataion différentielle ; formation de paires d'ions ; modification des conformations, de l'acidité, des potentiels rédox, des propriétés spectrales et optiques, des propriétés chimiques des complexes).

J.-M. L.

SÉMINAIRES

B. ROQUES (U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université René Descartes), *Oligomères d'intercalation de l'ADN* (26 octobre 1984).

J. ROUXEL (Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Nantes), *Chimie d'intercalation en phase solide : aspects géométriques et électroniques* (23 novembre 1984).

M.P. CAVA (Département de Chimie, Université de Pensylvanie), *Synthèse de polymères organiques conducteurs* (13 décembre 1984).

A. BARRAUD (C.E.A. - Saclay, Département de Physio-Chimie), *Edifices fonctionnels en couches moléculaires* (11 janvier 1985).

G. WILKE (Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim), *Transition metal complexes in homogeneous catalysis* (8 février 1985).

V. BALZANI (Istituto Chimico G. Ciamician, Università di Bologna, Bologna, Italie), *Some recent developments in the photochemistry of coordination compounds : ion-pairs, complexes with cage-type ligands, supercomplexes* (22 février 1985) (à Strasbourg).

A.J. POPOV (Département de Chimie, Michigan State University), *Etude de complexes macrocycliques par RMN multinucléaire* (1<sup>er</sup> mars 1985).

P. SINAY (Université d'Orléans), *Base moléculaire de l'activité anticoagulante de l'héparine* (22 mars 1985).

P. FLORY (Stanford University), *Theory of Liquid Crystals* (31 mai 1985) (à Strasbourg).

S.F. MASON (King's College, Londres), *From molecular dissymmetry to parity non-conservation ; origins of biomolecular handedness* (14 juin 1985).

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'UA 422 du C.N.R.S. ;

B) d'autre part l'ER 285 du C.N.R.S. « Interactions Moléculaires et Stéréochimie » dirigé par M. Jean-Marie LEHN (comprenant l'équipe de « Stéréochimie » dirigée par M. Jean JACQUES) et l'équipe de « Chimie Macromoléculaire » dirigée par M<sup>lle</sup> Sylvie BOILEAU, qui fait partie du LA 24 au C.N.R.S.

#### A) LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE

##### I. - *Chimie organique théorique*

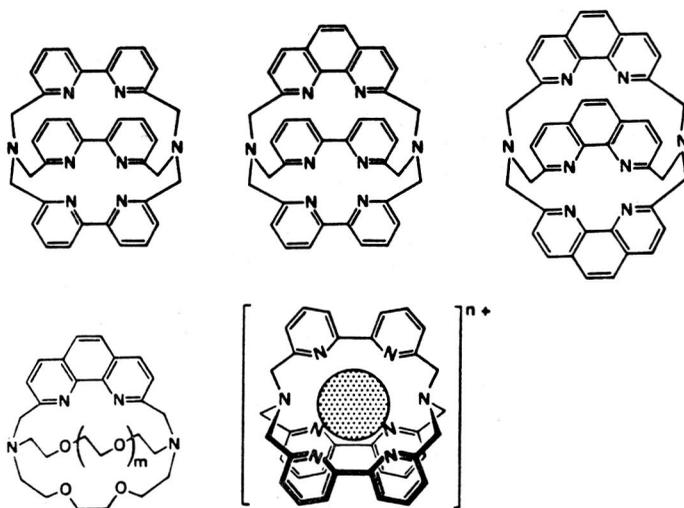
Les programmes de mécanique moléculaire et de représentation graphique mis au point précédemment ont été appliqués à l'étude des formes et des énergies de récepteurs moléculaires macrocycliques et macropolycycliques, notamment du type macrotricyclique sphérique. Les travaux en cours doivent permettre d'analyser les propriétés de complexation sélective que possèdent ces récepteurs, c'est-à-dire l'origine des phénomènes de reconnaissance moléculaire qu'ils présentent. Une importante activité de programmation et d'adaptation a porté sur les représentations graphiques (G. WIPFF, J.M. WURTZ).

##### II. - *Cryptates - Complexes macropolycycliques*

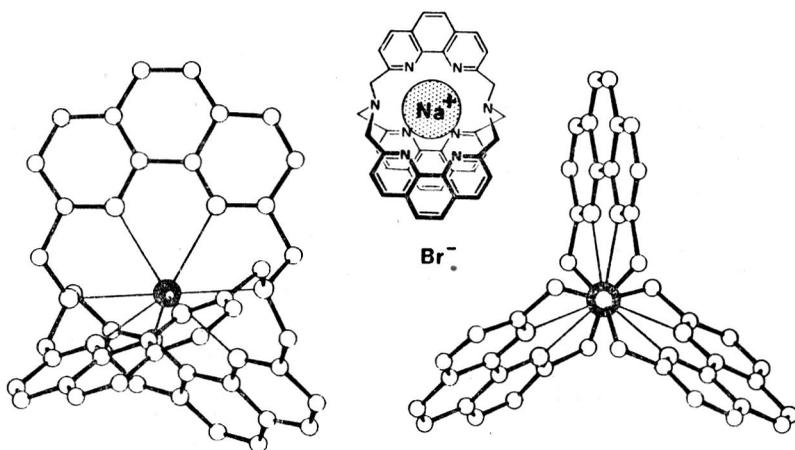
###### 1) *Cryptates macrobicycliques - Cryptates photoactifs*

Une orientation nouvelle des travaux portant sur les cryptants a eu pour but de combiner les propriétés complexantes spéciales de ces substances avec les propriétés photophysiques et photochimiques caractéristiques que pourrait leur conférer l'introduction de groupes photosensibles. Une telle combinaison peut conduire à un ensemble de substances intéressantes autant du point de vue fondamental (photochimie et électrochimie de composés de coordination) que du point de vue d'applications spécifiques (marquage).

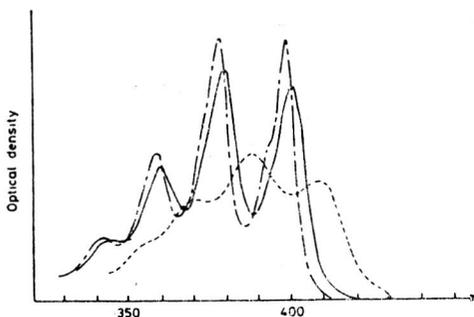
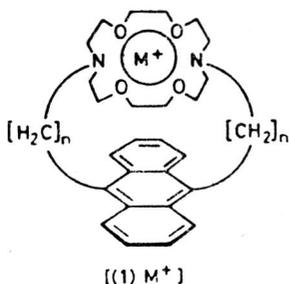
Des méthodes de synthèse efficaces ont été mises au point pour l'obtention de macrobicycles contenant un ou plusieurs groupes  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bipyridine ou 9, 10-phénanthroline (1). L'introduction de diverses modifications structurales de ces groupes devrait permettre de moduler leurs propriétés spectrales. Ces travaux ont donné lieu à un brevet (B. ALPHA, M. PIETRASZKIEWICZ, J.C. RODRIGUEZ-UBIS).



La structure cristalline du cryptate  $[Na^+ \subset (phen-phen-phen)] Br^-$ ,  $2 CHCl_3$  a été déterminée, confirmant la nature de ces complexes (en collaboration avec A. CARON, J. GUILHEM, C. RICHE, C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



Le groupe anthracène est un autre fragment structural photoactif. La synthèse, les propriétés complexantes et les propriétés photophysiques d'anthracéno-cryptands macrobicycliques ont été étudiées (2).



## 2) Cryptates dinucléaires et polynucléaires

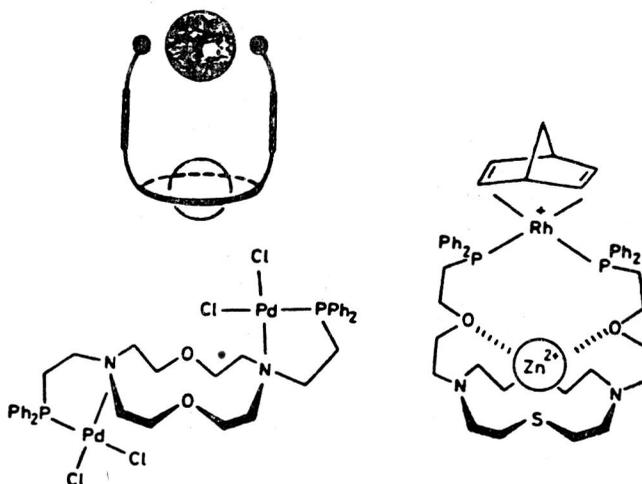
La nature et la stabilité des complexes formés par un cryptant macrotricyclique et son macrocycle constitutif ont été étudiées pour divers cations métalliques (3).

La complexation par des cations Cu (II) déplace les niveaux Sp et NIs d'un aza-thia-macrotricyclone vers les énergies élevées (étude ESCA) (4).

En présence de Cu (II) et de pyrazole, le macrotricyclone ditopique [24]-N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, obtenu précédemment, fournit un complexe dinucléaire dans lequel deux cations Cu (II) sont liés par le macrocycle et pontés par un groupe pyrazolato et un anion chlorure. Les complexes du même macrocycle avec le fer, le cobalt, le nickel et le manganèse sont aussi à l'étude, ainsi que la fixation d'un groupe peroxyde sur le complexe bis-Cu (II). (M. GUBELMANN, J.B. REGNOUF DE VAINS).

Les propriétés physiques et chimiques particulières que confère aux complexes métalliques la combinaison de sites de coordination aza et thia, ont conduit à développer l'étude de macrocycles de ce type (E. ANKLAM) et à s'intéresser aux complexes de ligands acycliques (imidazole, thioéther) (5).

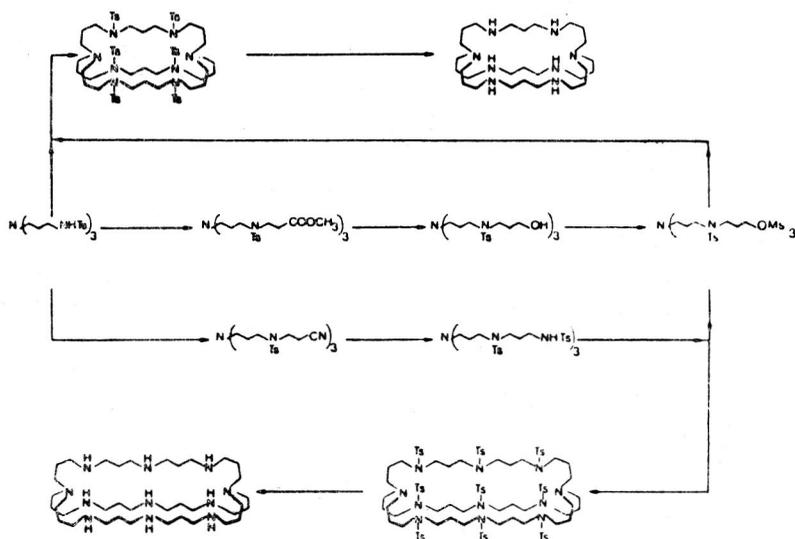
Le greffage de chaînes latérales portant des groupes diphénylphosphine sur des macrocycles fournit des *complexants macrobicycliques hétérotopiques*, dissymétriques par construction. Ceux-ci sont en principe capables de former des complexes dinucléaires comportant un site rédox (cation de transition, électroactif) et un site acide de Lewis (site électrostatique). La complexation préalable d'un cation par le macrocycle favorise la fixation d'un deuxième cation par les groupes P-Ph<sub>2</sub> d'un système dipole (6).



La structure cristalline et les propriétés physico-chimiques d'un *cryptate trinuécléaire* formé par l'assemblage de trois ions Cu (II) dans la cavité du macrocycle tritopique [27]-N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, ont été publiées (7). La synthèse d'un macrocycle tétratopique entreprise antérieurement a été poursuivie (A. RIGAUD, B. DIETRICH).

### III. - Chimie de coordination des anions - Récepteurs et cryptates d'anions

#### 1) Macrobicycles polyammoniums



La synthèse de diverses polyamines macrobicycliques a été réalisée par une méthode de macrobicyclisation directe reposant sur le couplage en une seule opération de deux sous-unités de type tripode (8).

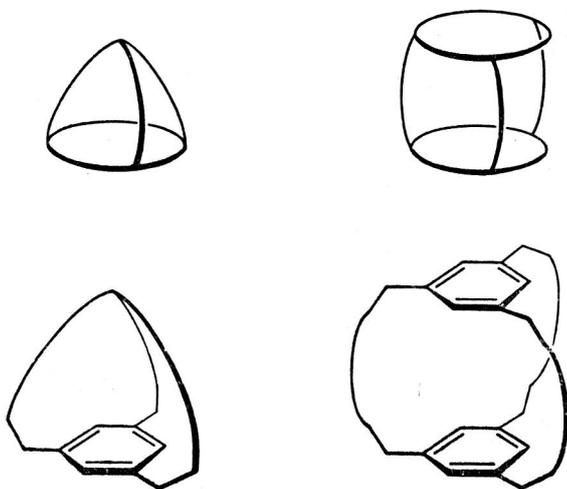
La synthèse de l'analogue hexa-aza  $[2_N2_N2_N]$  du cryptand [2.2.2] initial est en cours. Il devrait complexer soit des métaux de transition, soit, sous forme protonée, des anions de petite taille (B. DIETRICH).

L'étude de complexes d'anions par *RMN hétéronucléaire* a été poursuivie notamment avec le complexe du macrobicyclic bis-tren avec l'anion azoture (J.P. KINTZINGER, A. ZAHIDI).

## 2) Spéléates d'anions

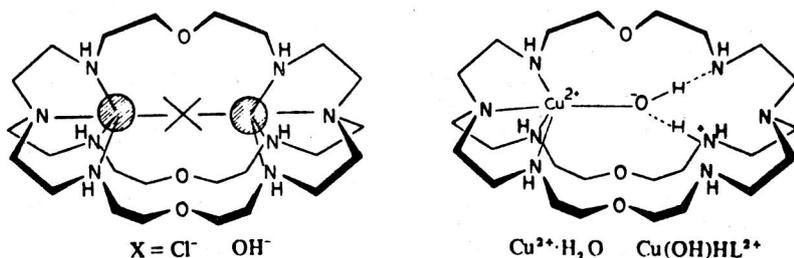
Par analogie avec les spéléants complexant des espèces cationiques, la combinaison de sites polaires déficients électriquement, avec des sites rigides hydrophobes en une structure macropolycyclique, devrait fournir des récepteurs moléculaires amphiphiles capables de complexer fortement des substrats anioniques, formant ainsi des spéléates d'anions.

Plusieurs nouvelles molécules possédant des propriétés de ce type ont été synthétisées par la méthode directe reposant sur le couplage multiple de sous-unités à trois branches. Elles appartiennent à deux types structuraux : conique et cylindrique provenant respectivement de la combinaison d'un motif tripode avec un motif plat et de deux motifs plats (benzène 1, 3, 5-trisubstitué par exemple). Les premières mesures effectuées indiquent que ces molécules sont des récepteurs complexant fortement et sélectivement divers anions (D. HEYER).



### 3) Complexation d'anions en « cascade »

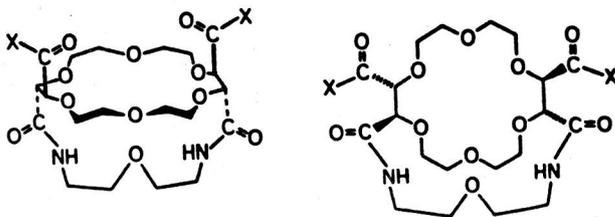
La complexation de cations métalliques par un ligand peut être suivie de la fixation d'un anion sur le (ou les) site(s) métallique(s) du complexe obtenu. Il s'agit donc de deux complexations successives, d'un phénomène de complexation en « cascade ». En principe la fixation de l'espèce anionique est conditionnée par la nature du complexe métallique, elle-même déterminée par le type de ligand, donnant lieu ainsi à un double contrôle de la complexation de l'anion. Un tel phénomène a été observé pour la fixation de  $\text{Cl}^-$  et d' $\text{OH}^-$  sur les sites Cu (II) des complexes mono- et binucléaires du macrobicyclic bis-tren (9).



## IV. - Récepteurs et corécepteurs moléculaires

### 1) Récepteurs moléculaires macrocycliques

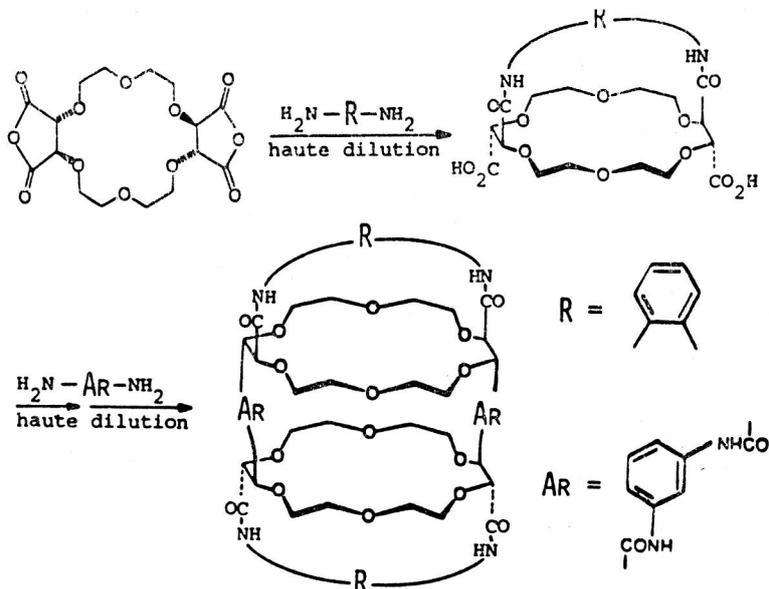
Des chemins synthétiques permettant l'obtention de nouveaux cryptants macrobicycliques polyéthers ont été élaborés. Les composés chiraux *syn* et *anti* suivants ont été obtenus : le premier complexe les cations  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{HONH}_3^+$  beaucoup plus fortement que le second (10).



### 2) Corécepteurs

L'ouverture du bis-tartro-dianhydride conduit sélectivement à un composé macrobicyclique *syn*, qui, après activation et condensation en haute dilution, fournit un nouveau type de structure : un corécepteur ditopique macropenta-

*cyclique*. Les propriétés structurales et complexantes de ce composé sont à l'étude (J.P. BEHR).



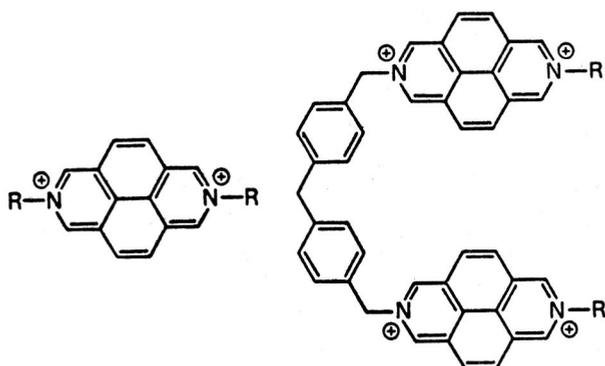
L'étude des propriétés des spéléants ditopiques (diphénylméthane + sites éthylènediammonium ou diéthylènetriammonium) décrits précédemment (Annuaire 1983/1984) a permis de mettre en évidence la complexation de substrats dicarboxylates (J. JAZWINSKI).

### 3) Récepteurs moléculaires plans - Intercalants - Cyclointercalants

La combinaison d'une structure plane hydrophobe avec des sites d'interaction chargés devrait fournir des éléments complexants, pouvant notamment servir de motif de complexation dans la construction de systèmes macrocycliques à parois planes appartenant à la classe des spéléants. Par ailleurs, comme de telles unités formeraient probablement avec des substrats plans des complexes « face à face », elles devraient aussi être capables de s'insérer entre des parois planes, comme les plateaux de bases dans les acides nucléiques, et présenter donc des propriétés d'*intercalant* ; leur incorporation dans des structures macrocycliques fournirait des *cyclointercalants*.

Le dication quaternaire dérivé du diazapyrène est un motif structural possédant les propriétés désirées : charge, lipophilie, planéité. Les premières études ont principalement porté sur le composé (bis-NMe) et sur le dimère (Me-biPh) :

- ces composés forment des complexes avec des anions organiques plats (carboxylates aromatiques) ;
- ces interactions affectent fortement les propriétés spectrales (RMN, fluorescence, absorption) ;
- les complexes formés sont remarquablement stables (J. JAZWINSKI).



De plus, le dication bis-Me-diazapyrenium possède d'intéressantes propriétés photophysiques et photochimiques. Sous irradiation, il effectue la *photooxydation* de diverses molécules organiques (EDTA, glucose, isopropanol, etc.). Il a aussi été montré que ce composé se lie aux acides nucléiques probablement avec intercalation. Grâce à ces propriétés, il a été possible d'effectuer la coupure photochimique de chaînes d'acides nucléiques. On dispose ainsi d'un réactif très intéressant, combinant en une seule molécule les propriétés de (photooxydation + intercalation) qui permettent d'envisager de multiples développements photochimiques et photobiologiques (J. BLACKER).

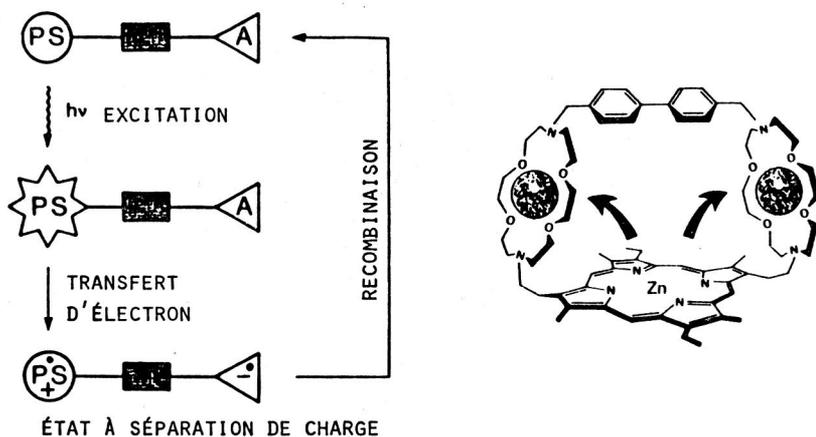
#### 4) Métallorécepteurs

Les métallorécepteurs à site porphyrine (Annuaire 1983-1984) complexent des cations de transition (Cu, CO, Mn, Fe) et fixent une base axiale encombrée à l'extérieur de la cavité moléculaire (M. GUBELMANN).

La synthèse d'un métallorécepteur macrotricyclique à sites  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bipyridine a été améliorée et le complexe contenant deux groupes Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> a été obtenu (I. BIDD). La complexation de deux autres cations dans les macrocycles latéraux devrait influencer les propriétés physiques et chimiques du système.

*Les propriétés photophysiques* des centres métalliques photoactifs sont fortement affectées par la fixation d'ions latéraux comme Ag<sup>+</sup> ou Hg<sup>2+</sup>, qui produisent une forte extinction de la luminescence des sites complexés

porphyrine et bipyridine (M. GUBELMANN, I. BIDD). Cette extinction peut être due à un transfert d'électron photoinduit, entre le centre photosensible (PS) et les cations accepteurs (A), donnant ainsi lieu à une *séparation de charge* par un processus photorédox intramoléculaire. Un tel ensemble représente la partie PS-A d'un système complet D-PS-A de photoséparation de charge (voir ci-dessous).

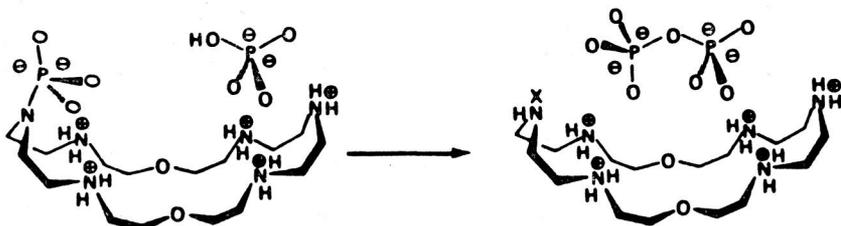


## V. - Catalyse supramoléculaire - Processus de transport

### 1) Cocatalyse supramoléculaire

Les corécepteurs peuvent fixer plusieurs substrats et les amener à réagir entre eux avec formation d'un liaison, effectuant ainsi une cocatalyse. Celle-ci réalise donc une réaction de synthèse alors que les réactions de catalyse moléculaire généralement étudiées sont des réactions de rupture de liaison.

La réaction de l'acétylphosphate avec le macrocycle ditopique [24]-N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> produit catalytiquement du *pyrophosphate*. Le processus comprend plusieurs étapes passant par la formation d'un macrocycle phosphorylé intermédiaire qui produit le pyrophosphate par transfert de son groupe phosphorylé sur un phosphate. Il s'agit donc d'une catalyse qui présente des caractéristiques de *protokinase* (M.W. HOSSEINI).



## 2) Processus de transport

Une étude théorique du transport assisté à travers une membrane épaisse a été effectuée. La simulation sur ordinateur a permis de mettre en lumière les effets des propriétés complexantes et extractantes du transporteur sur la vitesse et la sélectivité du transport. L'ensemble des résultats décrits dans la littérature est compatible avec un modèle de transport limité par la diffusion (11).

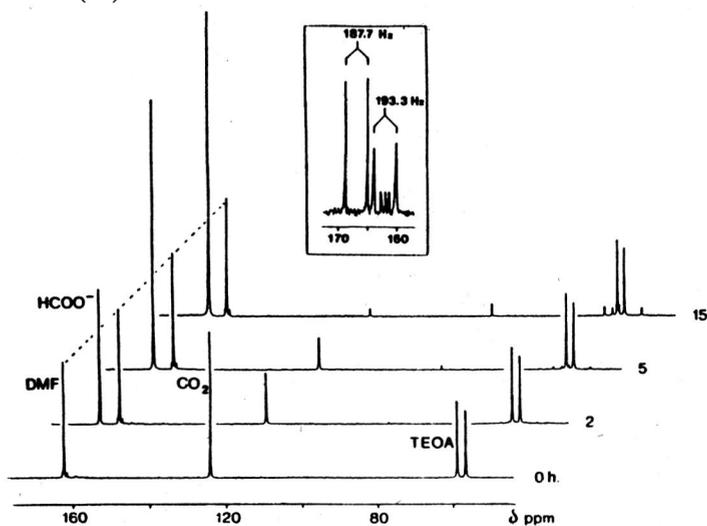
Les bis-macrocycles obtenus par couplage radicalaire de deux polyéthers macrocycliques présentent des propriétés extractantes, envers les cations alcalins, plus sélectives que les monocycles correspondants (12).

Des revues générales sur la *Chimie Supramoléculaire* ont été publiées (13, 14).

## VI. - Photochimie

### Photoréduction du gaz carbonique

L'irradiation en lumière visible de solutions contenant  $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ , de l'éthanolamine et du  $\text{CO}_2$  dans la diméthylformamide conduit à une photoréduction catalytique, efficace et sélective du  $\text{CO}_2$  en formiate. L'étude du mécanisme de cette réaction conduit à penser que le photosensibilisateur  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  subit une photolabilisation partielle formant des espèces «  $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{XY}$  » qui servent de site catalytique à la réduction du  $\text{CO}_2$  probablement via un hydrure métallique. Cette réaction complète les processus de photoréduction du  $\text{CO}_2$  que nous avons décrits précédemment qui fournissaient soit  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  (avec réduction simultanée de  $\text{H}_2\text{O}$ ), soit  $\text{CO}$  préférentiellement (15).



L'étude cristallographique et électrochimique du complexe Cu (II) mono-nucléaire de la p-quaterpyridine a permis de mettre en évidence un processus d'interconversion monomère-dimère lors de la réduction ou de l'oxydation du complexe (16).

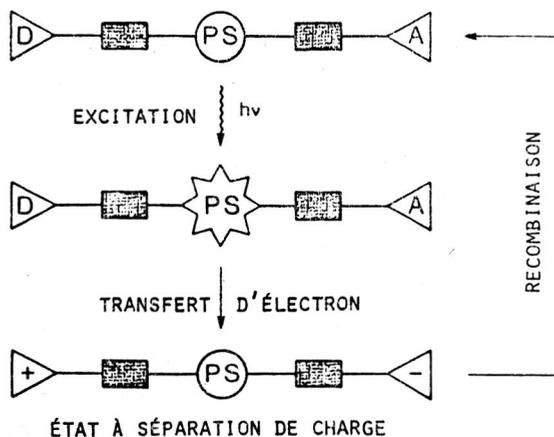
Une revue sur nos travaux de *photosynthèse artificielle* portant sur la photolyse de l'eau et la photoréduction du gaz carbonique a été publiée (17).

### VII. - Photophysique - Chimionique

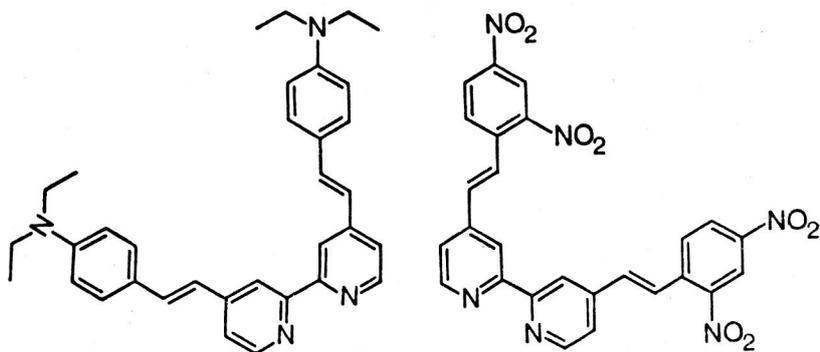
La mise au point de systèmes permettant de réaliser une séparation de charges au sein d'une molécule ou d'un complexe sous irradiation lumineuse, est d'un grand intérêt à plus d'un titre :

- manipulation de la nature et des propriétés (durée de vie, polarité) d'états excités et d'états à charges séparées ;
- propriétés électriques et optiques ; semi-conducteurs organométalliques et photodiodes ;
- transfert de signal à distance ;
- photosensibilisateur de réactions photochimiques et conversion de l'énergie lumineuse ;
- modèle du site primaire de la photosynthèse naturelle.

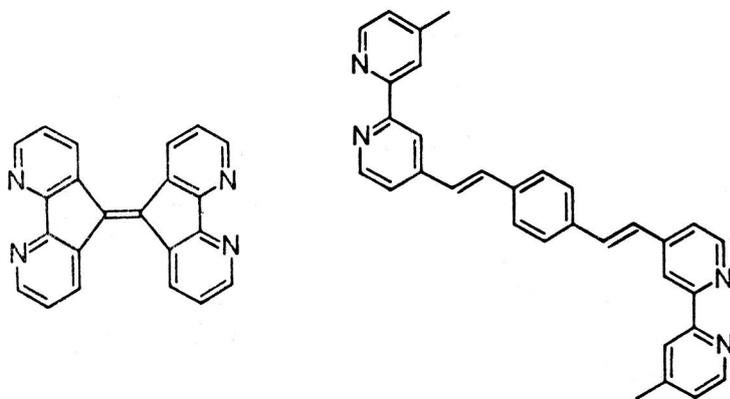
Ceci est en principe réalisable dans une triade donneur-photosensibilisateur-accepteur D-PS-A ou une pentade D-I-PS-I-A (I = isolant) dont les composants ont des propriétés rédox, à l'état fondamental et à l'état excité, sélectionnées de sorte à promouvoir la séparation de charge et à s'opposer à la recombinaison.



Les complexes métalliques de la bipyridine étant spécialement bien adaptés à la réalisation de tels systèmes, des espèces substituées ont été synthétisées, portant soit des groupes donneurs, soit des groupes accepteurs d'électron (I. BIDD, C. O'CONNELL).



Des éléments bis-bipyridine, soit courts (dérivés du bis-diazafluorène), soit longs (greffage sur des groupes aromatiques) ont été synthétisés. Ils sont destinés à être incorporés dans des systèmes mono- et bimétalliques photoactifs (C. O'CONNELL).



LISTE DES PUBLICATIONS PARUES ENTRE JUIN 1984 ET JUIN 1985

1. J.C. RODRIGUEZ-UBIS, B. ALPHA, D. PLANCHEREL, J.M. LEHN, *Photoactive cryptands. Synthesis of the sodium cryptates of macrobicyclic ligands containing bipyridine and phenanthroline groups* (*Helv. Chim. Acta*, 67, 2264, 1984).
2. J.P. KONOPELSKI, F. KOTZYBA-HIBERT, J.M. LEHN, J.P. DESVERGNE, F. FAGES, A. CASTELLAN, H. BOUAS-LAURENT, *Synthesis, cation binding, and photophysical properties of macrobicyclic anthraceno-cryptands* (*J.C.S. Chem. Commun.*, 433, 1985).
3. F. ARNAUD-NEU, M. SANCHEZ, R. YAHYA, M.J. SCHWING-WEILL, J.M. LEHN, *Nature et stabilité des complexes métalliques de cryptands dinucléants en solution. I. Polyazapolyoxa macrotricycle cylindrique et monocycle constitutif* (*Helv. Chim. Acta*, 68, 456, 1985).
4. R. NYHOLM, O. BOHMAN, P. AHLBERG, J.M. LEHN, *Electron spectroscopic (ESCA) studies of some copper (II) cryptates* (*Chemica Scripta*, 23, 212, 1984).
5. J. VAN RIJN, W.L. DRIESSEN, J. REEDIJK, J.M. LEHN, *Synthesis, spectroscopic properties, and X-ray structure of [1,7-Bis (5-methylimidazol-4-yl)-2,6-dithiaheptane] dichlorocopper (II) : A compound with unusually long copper (II) - thioether bonds* (*Inorg. Chem.*, 23, 3584, 1984).
6. B.A. BOYCE, A. CARROY, J.M. LEHN, D. PARKER, *Heterotopic ligands : synthesis and complexation properties of phosphine-functionalized dipodal macrocycles*, (*J.C.S. Chem. Commun.*, 1546, 1984).
7. J. COMARMOND, B. DIETRICH, J.M. LEHN, R. LOUIS, *Cu (II) complexation by a tritopic macrocyclic ligand. A doubly  $\mu_3$ -hydroxo bridged trinuclear copper (II) cryptate* (*J.C.S. Chem. Commun.*, 74, 1985).
8. B. DIETRICH, M.W. HOSSEINI, J.M. LEHN, R.B. SESSIONS, *Synthesis of macrobicyclic polyamines by direct macrobicyclisation via tripod-tripode coupling* (*Helv. Chim. Acta*, 68, 289, 1985).
9. R.J. MOTEKAITIS, A.E. MARTELL, B. DIETRICH, J.M. LEHN, *Anion binding in macrobicyclic metal cryptate complexes : copper (II)-BISTREN* (*Inorg. Chem.*, 23, 1588, 1984).
10. J.P. BEHR, C.J. BURROWS, R. HENG, J.M. LEHN, *Synthesis of novel macrobicyclic polyfunctional cryptands* (*Tet. Letters*, 215, 1985).
11. J.P. BEHR, M. KIRCH, J.M. LEHN, *Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes : dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process* (*J. Am. Chem. Soc.*, 107, 241, 1985).

12. M. BEAUJEAN, S. MIGNANI, R. MERENYL, Z. JANOUSEK, H.G. VIEHE, M. KIRCH, J.M. LEHN, *Captodative substituent effects - Part XXII. Radical dehydrodimerisation and bridged dehydrodimerisation of macrocyclic polyethers (Tetrahedron, 40, 4395, 1984).*
13. J.M. LEHN, *Supramolecular chemistry : Receptors, catalysts and carriers (Science, 227, 849, 1985).*
14. J.M. LEHN, *From molecular to supramolecular chemistry. Science, art and industry (Interdisciplinary Science Reviews, 10, 72, 1985).*
15. J. HAWECKER, J.M. LEHN, R. ZIESSEL, *Photochemical reduction of carbon dioxide to formate mediated by ruthenium bipyridine complexes as homogeneous catalysts (J.C.S. Chem. Commun., 56, 1985).*
16. J.P. GISSELBRECHT, M. GROSS, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, R. ZIESSEL, C. PICCINNI-LEOPARDI, J.M. ARRIETA, G. GERMAIN, M. VAN MEERSSCHE, *p-Quaterpyridine complexes : crystal structure of the mononuclear Cu (II) complex. Electrochemical studies of the monomeric Cu (II) and dimeric Cu (I) complexes, of their interconversion, and of the bis-Ru (II) (bipy)<sub>2</sub> complex (Nouv. J. Chim., 8, 661, 1984).*
17. J.M. LEHN, *Artificial photosynthesis and solar energy conversion. Catalytic photochemical water splitting and carbon dioxide reduction (Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West), 2-6, July 1984, Vol. 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1984).*
18. B. DIETRICH, *Cryptate Complexes (dans Inclusion Compounds, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, eds., Academic Press, Vol. 2, 337, 1984).*
19. J.P. KINTZINGER, *Oxygen-17 NMR (dans NMR of Newly Accessible Nuclei, P. Laszlo ed., Academic Press, New York, 1983).*
20. R. OCAMPO, H.J. CALLOT, P. ALBRECHT, J.P. KINTZINGER, *A novel chlorophyll c related petroporphyrin in oil shale (Tet. Letters, 2589, 1984).*
21. C.O. DIETRICH-BUCHECKER, P.A. MARNOT, J.P. SAUVAGE, J.P. KINTZINGER, P. MALTESE, *Complexes du cuivre (I) ou du ruthénium, (II) à coordinats encastés : synthèse et propriétés spectroscopiques (Nouv. J. Chim., 8, 573, 1984).*
22. P.A. KOLLMAN, G. WIPFF, U.C. SINGH, *Molecular mechanical studies of inclusion of alkali cations into anisole spherands (J. Am. Chem. Soc., 107, 2212, 1985).*
23. A.A. BAHOUN, R. ZIESSEL, *Bis[Rh<sup>I</sup>(6,6'-bis(diphenylphosphino)-2,2'-bipyridine) (COD)]<sup>2+</sup> : a large ring binuclear rhodium complex used to effect homogeneous hydroformylation of hex-1-ene (Nouv. J. Chim., 9, 225, 1985).*

BREVET

G. MATHIS, J.M. LEHN, *Complexes macrocycliques de terres rares et application à titre de marqueurs fluorescents*, Commissariat à l'Energie Atomique. Brevet déposé le 26 septembre 1984. N° 84, 14799.

THÈSES

*Thèse de Doctorat d'Etat*

Elisabeth BACON, *Un système artificiel de transport : Etude de la diffusion facilitée par des macrocycles synthétiques d'amines biogéniques et de métaux toxiques* (10 décembre 1984).

*Thèses de Docteur-Ingénieur*

Annick CARROY-CHALANSONNET, *Elaboration et étude de cryptates homo- et hétéro-dimétalliques* (31 octobre 1984).

Jeannot HAWECKER, *Processus de photoréduction du dioxyde de carbone et de l'eau* (30 novembre 1984).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN :

— Plenary Lecturer, European Symposium on Bio-organic Chemistry, Gregynog, 18-21 mai 1984. *Molecular Recognition in Supramolecular Structures. Design of Receptor Molecules.*

— Alexander Todd Visiting Professorship, Cambridge, Grande-Bretagne, 1984. *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule.* 1) *Molecular Recognition : Design of Receptor Molecules - Cation and Anion Cryptates — Anion Coordination Chemistry.* 2) *Molecular Recognition : Design of Coreceptor Molecules - Polynuclear Cryptates.* 3) *Molecular Catalysis and Membrane Transport Systems : Design of Catalyst and Carrier Molecules - Models of Biological Processes.* 4) *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion. Photochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction.*

— Basler Chemische Gesellschaft, Bâle, 14 juin 1984. *Molekulare Erkennung in Supramolekularen - Entwurf von Rezeptor Molekülen.*

— The Weizmann Institute of Science, Jerusalem, 1<sup>er</sup> juillet 1984. *Artificial Photolysis and Carbon Dioxide Photoreduction.*

— The Hebrew University of Jerusalem, 2 juillet 1984. *Supramolecular Structures and Functions : Catalysis Transport Processes.*

— Plenary Lecturer, 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West), 2-6 juillet 1984. *Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion - Photocatalytic Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction.*

— GECO XXV, Centre de Rencontre Liebfrauenberg, Goersdorf, 2-7 septembre 1984. *Progrès Récents en Chimie Supramoléculaire.*

— Colloque International du C.N.R.S. « Chimie des Substances Naturelles : Etats et Perspectives », Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, 10-11 septembre 1984. *Supramolecular Chemistry : Retrospects and Prospects.*

— 4<sup>e</sup> Symposium Franco-Japonais de Chimie Fine et Thérapeutique, Sophia Antipolis, 16-19 septembre 1984. *Supramolecular Chemistry. The Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers. Biometric Aspects.*

— Congrès International, Intelligence Artificielle : Potentiel d'Applications, La Chartreuse de Villeneuve-lès-Avignon, 1-3 octobre 1984. *Comportements Moléculaires : Reconnaître, Transformer, Transférer.*

— Accademia Nazionale dei Lincei, Convegno sul tema : « Supermolecules : Biological and Chemical Aspects », Rome, 9 novembre 1984. *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition, Catalysis and Transport.*

— XIV<sup>e</sup> Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Rouen, 15 novembre 1984, *Chimie Supramoléculaire - Récepteurs et Corécepteurs.*

— Cinquantenaire de la Maison de la Chimie, Paris, 16 novembre 1984, *Chimie Horizon 2000, Quelques Bilans et Perspectives.*

— Chemische Gesellschaft Zürich, 28 novembre 1984. *Supramolecular Chemistry : Molecular Coreceptors and Catalysts.*

— Humboldt Vorlesungen, 22/1 - 1/2 1985. 1) Universität Hannover, *Supramolekular Chemie : Entwurf von Molekül-Rezeptoren und -Katalysatoren* ; 2) Universität Hamburg (*même thème*) ; 3) Max-Volmer Institut der T.U. Berlin, *Artificial Photosynthesis : approaches to photochemical water splitting and carbon dioxide reduction* ; 4) Technische Universität Berlin, *Supramolekulare Chemie : molekulare Erkennung, Katalyse und Transport Phänomene* ; 5) Technische Universität Braunschweig (*Thème 1*) ; 6) Universität Erlangen-Nürnberg (*Thème 1*) ; 7) Universität Stuttgart (*Thème 1*).

— The University of Newcastle upon Tyne, 25 mars 1985, *Supramolecular Structures and Functions. Recent Progress in the Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers.*

— Annual Chemical Congress, Royal Society of Chemistry, St. Andrews, 25-28 mars 1985, *Supramolecular Structures and Functions. Recent Progress in the Design of Molecular Receptors, Catalysts and Carriers.*

— 2nd International Conference on Bioinorganic Chemistry, Algarve, Portugal, 15-19 avril 1985, *Design of Coreceptor Molecules for Polynuclear and photoactive Metal Ion Complexes.*

— 37th Annual Renaud Lectureship, Michigan State University, East Lansing, 29-30 mai 1985, *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule : 1) Molecular Recognition - Design of Molecular Receptors and Coreceptors ; 2) Molecular Catalysis and Transport Processes - Design of Catalysts and Carriers. Artificial Photosynthesis and Solar Energy Conversion.*

— First Paul J. Flory Lectures, Stanford University, Stanford, 1-3 mai 1985, *Supramolecular Chemistry - Chemistry Beyond the Molecule : 1) Molecular Recognition - Design of Molecular Receptors and Coreceptors ; 2) Molecular Catalysis and Transfer Processes - Design of Effector Molecules.*

— International Symposium on Bio-Organic Chemistry, New York, 6-8 mai 1985, *Recent Advances in Supramolecular Chemistry.*

— Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, 13 mai 1985, *Supramolecular Catalysis and Enzyme Models.*

— Gesellschaft Deutscher Chemiker, Freiburg, 3 juin 1985, *Supramolekulare Chemie. Entwurf von Molekül-Rezeptoren und -Katalysatoren.*

— Gesellschaft Deutscher Chemiker, Göttingen, 6 juin 1985, *Supramolekulare Chemie. Entwurf von Molekül-Rezeptoren und -Katalysatoren.*

D<sup>r</sup> Jean-Paul BEHR, Directeur de Recherche, C.N.R.S. :

— Université de Louvain-La-Neuve, Belgique, 14 décembre 1984, *Récepteurs Moléculaires.*

D<sup>r</sup> Bernard DIETRICH, Chargé de Recherche, C.N.R.S. :

— American Chemical Society Meeting (189th), Miami, Floride, U.S.A., 1st Mai 1985, State of the Art Symposium : Bioinorganic Chemistry. *Coordination Chemistry of Alkali and Alkaline-Earth Cations with Macrocyclic Ligands.*

— State University of New York at Stony Brook, U.S.A., 2 Mai 1985, *Anion Complexation.*

— University of Delaware, U.S.A., 7 mai 1985, *Anion Complexation.*

D<sup>r</sup> Michel GUBELMANN :

— Université de Lausanne (Suisse), Institut de Chimie Minérale et Analytique, 21 février 1985, *Activation de l'Oxygène Moléculaire en Chimie Inorganique et Bioinorganique*.

D<sup>r</sup> Mir Wais HOSSEINI, Chargé de Recherche, C.N.R.S. :

— XXII<sup>e</sup> Semaine d'Etude de Chimie Organique, Strasbourg, 19-25 mai 1985, *Catalyse Supramoléculaire : Modèle d'une Kinase*.

D<sup>r</sup> Jean-Pierre KINTZINGER, Directeur de Recherche, C.N.R.S. :

— Université d'Oran, Algérie, 23 avril 1985, *RMN d'Hétéronoyaux*.

D<sup>r</sup> Georges WIPFF, Maître de Conférences, Université Louis-Pasteur :

— Réunion des Chimistes Théoriciens Français à Orsay, septembre 1984, *Etude Monte Carlo de l'Hydratation d'un Complexe selon sa Conformation*.

— Colloque « Cristallographie de Macromolécules Biologiques et Applications Industrielles », Ecole Polytechnique, Paris, 20 décembre 1984, *Modélisation Moléculaire en Chimie et Biologie*.

— Cours donné à « International School of Crystallography », Erice, Sicile, 3 juin 1985, *The Role of Precise Structural Information in Organic Chemistry*.

— L'Institut G. Donegani, Montedison, Novara, Italie, le 7 juin 1985, *Macrocyclic Receptors : From Complexation to Catalysis. Experimental and Theoretical Approaches*.

— Farmitalia, Milan, Italie, 11 juin 1985. *Modelbuilding Experiments and Energy Calculations on Receptor-Substrate Supermolecules*.

#### CONFÉRENCIERS INVITÉS PAR LE LABORATOIRE

P<sup>r</sup> M. RABINOVITZ, Département de Chimie Organique, Jérusalem :

— *Paratropicity and antiaromaticity of polycyclic dianions*, 24 septembre 1984.

P<sup>r</sup> A.I. POPOV, Michigan State University, East Lansing, Michigan :

— *Multinuclear NMR studies of some macrocyclic complexes*, 8 mars 1985.

P<sup>r</sup> Y. MURAKAMI, Kyushu University, Fukuoka, Japon :

— *Host-guest chemistry of cyclophanes having hydrophobic cavities*, 21 mai 1985.

Organisation du *Symposium « Electronique Moléculaire »*, Palais des Congrès, Strasbourg, 7 et 8 mars 1985.

LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

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

I. - RÉCEPTEURS MOLÉCULAIRES - SPÉLÉANTS

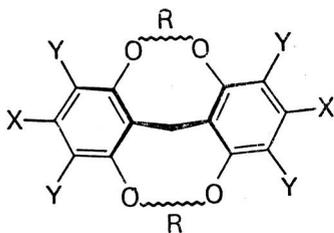
1) Récepteurs de substrats cationiques organiques

Les premiers résultats portant sur la complexation de cations ammonium quaternaire par le récepteur chiral de type spélant, décrits précédemment, ont été publiés (24). Un des aspects les plus intéressants est la formation d'un complexe stable avec le médiateur nerveux, l'acétylcholine. De plus, le cation diméthylidiazapyrénum est aussi lié très fortement par le même spélant macrocyclique ; cependant, du fait de ses propriétés photooxydantes mises en évidence à Strasbourg (voir ci-dessus) il rompt le macrocycle et se libère de la cavité, donnant ainsi lieu à un processus de *complexation photo-suicide*.

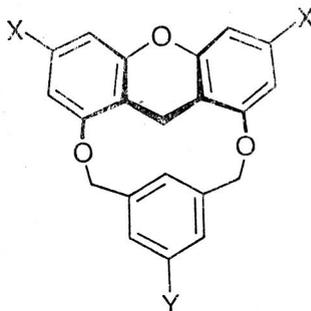
Ces travaux ont été poursuivis dans le but d'élaborer de nouveaux récepteurs dérivés du macrocycle initial, qui seraient susceptibles de former des complexes plus stables et plus sélectifs. L'objectif principal a été de synthétiser des unités structurales conduisant à des récepteurs comportant des cavités plus profondes et de mettre au point de nouvelles méthodes de cyclisation. Ces études ont été menées dans trois directions :

— synthèse d'un groupe diphenylméthane substitué permettant le greffage de parois moléculaires de plus grande surface ;

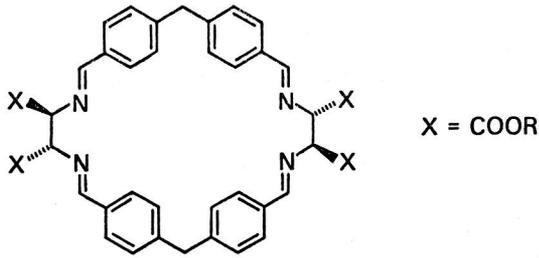
— synthèse d'un groupe polycyclique dérivé du xanthène et pouvant conduire à une cavité profonde et dissymétrique ;



Y = H, Cl, Br

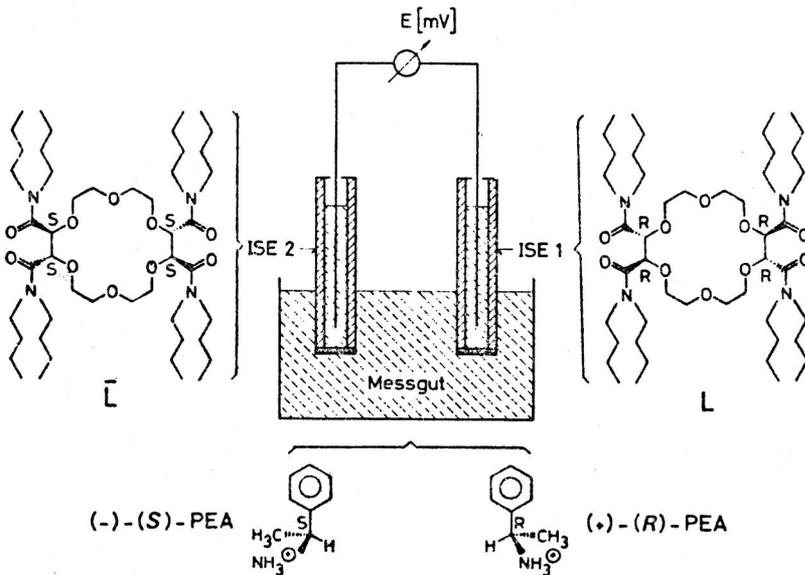


— utilisation de la condensation (aldéhyde + amine) en imine pour effectuer une cyclisation (2 + 2) conduisant avec un bon rendement à un macrocycle contenant les sous-unités diamino-succinate et diphenylméthane.



La combinaison des résultats obtenus devraient bientôt permettre d'obtenir de nouveaux récepteurs très efficaces (J.P. VIGNERON, M. DHAENENS, R. MÉRIC, V. BLOY).

Un macrocycle de type 18-O<sub>6</sub> contenant deux unités (S)-tartrate énantiomères de celles utilisées précédemment, a été synthétisé. L'incorporation des deux macrocycles antipodes dans un système potentiométrique à deux membranes liquides permet de réaliser une chaîne de mesure pour la détermination de l'excès énantiomérique d'un substrat ammonium chiral (25).

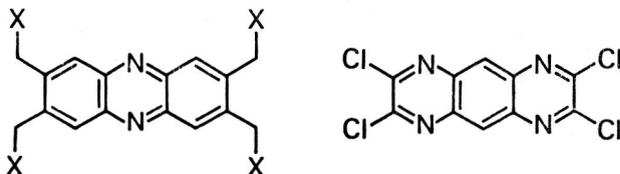


## 2) Récepteurs de molécules organiques planes - Cyclointercalants

L'élaboration de sous-unités planes destinées à la construction de récepteurs macrocycliques à cavités adaptées à la complexation de molécules organiques planes, a été poursuivie dans plusieurs directions. En plus des essais portant

sur des dérivés de l'anthracène, deux autres variantes structurales ont été étudiées (F. SCHMIDT, J.P. VIGNERON, Y.-H. JACQUET) :

— utilisation de sous-unités de la classe des molécules capables de former des complexes d'intercalation avec les acides nucléiques ; divers dérivés de la phénazine et du tétraazaanthracène ont été obtenus ; des essais sont aussi en cours avec des dérivés de l'acridine ;



— incorporation de sous-unités structurales dérivées du trypticène permettrait d'obtenir des cages rigides possédant des parois pliées de géométrie bien définie ; la synthèse de telles molécules est en cours.

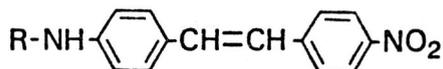
L'introduction de deux ou plusieurs motifs intercalants soit dans un système acyclique, soit dans un système macrocyclique, devrait conduire à des récepteurs moléculaires, *chétrato-intercalants* et *cyclo-intercalants*, capables de complexer fortement des substrats plats, notamment des molécules hétérocycliques comme les bases nucléiques, et par conséquent susceptibles aussi de se lier très fortement (et peut-être sélectivement) aux acides nucléiques eux-mêmes.

## II. - PHASES ORGANISÉES - MOTIFS MÉSOGÈNES, PHASES MÉSOMORPHES

La recherche de nouveaux motifs mésogènes et de nouvelles phases mésomorphes a été poursuivie dans plusieurs directions (J. MALTHÊTE).

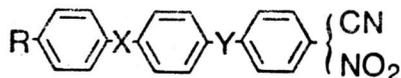
### 1) Phases smectiques et nématiques

Une structure possédant un motif p-amino, p'-nitrostilbène à fort moment dipolaire longitudinal



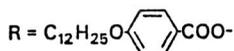
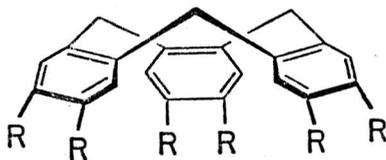
peut, avec un substituant R approprié, devenir mésogène. Par exemple, le dérivé avec  $\text{R} = n \text{ C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \text{---} p \text{ C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2$  fond à 106 °C, pour donner une phase smectique A jusqu'à 179 °C, température à laquelle apparaît le liquide isotrope. Un tel matériau, convenablement orienté, est susceptible de présenter des propriétés optiques non-linéaires intéressantes.

En collaboration avec le Centre de Recherche Paul-Pascal de Talence (C.R.P.P.), nous avons poursuivi l'étude des relations entre la structure moléculaire de mésogènes polaires à trois cycles benzéniques et le polymorphisme mésomorphe qu'ils présentent (27).



### 2) Phases colonnaires

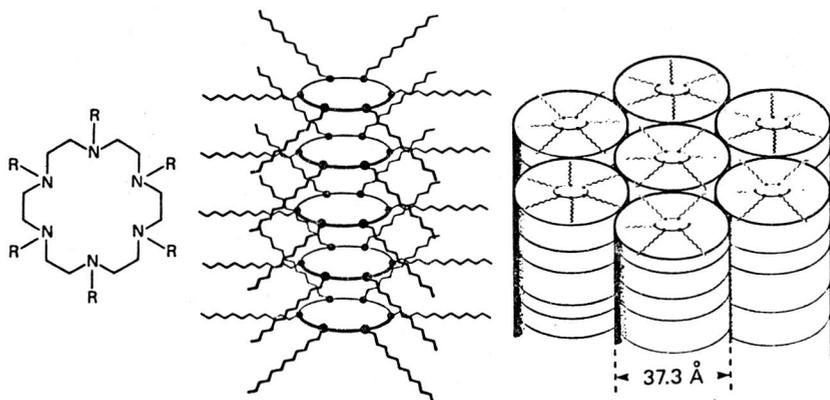
L'étude des dérivés mésogènes du cyclotribenzylène a été reprise. Les substances possédant un motif central non plus plat mais conique peuvent présenter un mésomorphisme colonnaire. L'étude de la structure des mésophases obtenues, par diffraction des rayons X (A.M. LEVELUT, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay) montre qu'il s'agit de phases en colonnes à réseau bidimensionnel hexagonal ou oblique. La mésophase colonnaire « basse température » de l'hexa-ester en  $n$   $C_{12}H_{25}O$  —  $p$   $C_6H_4$ -COO présente une structure quasi-cristalline originale où toutes les chaînes paraffiniques participent à l'ordre tridimensionnel, bien qu'elles soient « fondues » (36).



L'étude des dérivés mésogènes du truxène a été poursuivie, en collaboration avec le C.R.P.P. et le laboratoire de Physique des Solides (Orsay) (28-31).

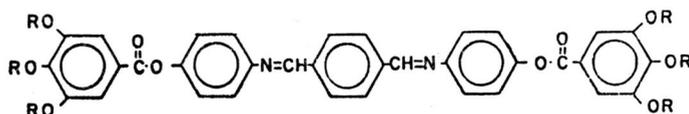
### 3) Phases tubulaires

Des structures macrocycliques telles que l'hexacyclène, ceintes de la couronne paraffinique adéquate, peuvent conduire à un ordre mésomorphe en « colonnes creuses » (mésophases *tubulaires*). Par exemple, l'hexacyclène portant six chaînes  $R = n$   $C_{12}H_{25}O$  —  $p$   $C_6H_4$ -CO, présente une mésophase tubulaire de 121,5 à 141,5 °C, entre le cristal et le liquide isotope. Il reste à associer les propriétés complexantes des composés macrocycliques à l'arrangement tubulaire qu'ils sont susceptibles de présenter pour ouvrir un nouveau domaine de la chimie supramoléculaire fondé sur les *mésophases fonctionnelles*.

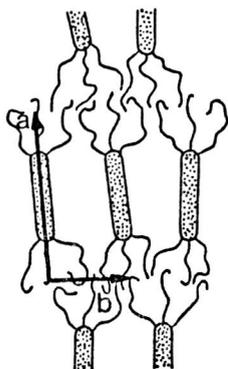


#### 4) *Phasmides*

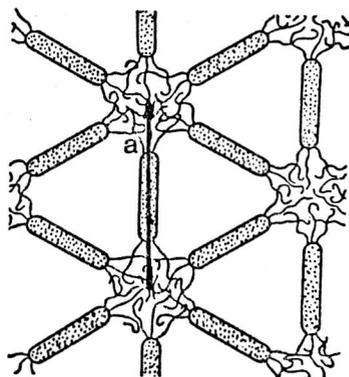
Un nouveau motif mésogène, dérivé de la téréphtal-bis-[(trialoxy-3, 4,5 benzoyloxy)-4 aniline] a été exploré. Sa structure moléculaire hydride,



composée d'une partie centrale allongée, terminée par deux demi-disques porteurs de trois chaînes paraffiniques, permet d'obtenir deux nouveaux types de mésophases : 1) à basse température, un type lamello-colonnaire où les molécules s'organisent en lamelles et, dans chaque lamelle, en colonnes ; 2) à haute température, un type colonnaire où l'ordre moléculaire définit des colonnes paraffiniques semblables à celles de certaines phases hexagonales lyotropes. Nous proposons le terme *phasmide* pour désigner ces nouveaux mésogènes dont la structure rappelle celle d'insectes en forme de bâtons à six pattes appelés phasmes.



*type lamello-colonnaire*



*type colonnaire*

### III. - CHIMIONIQUE - ELECTRONIQUE MOLÉCULAIRE

#### 1) Composants moléculaires

Dans le cadre du projet général dont les lignes directrices ont été exposées précédemment (Annuaire 1981-1982, 1982-1983 et 1983-1984), deux types de molécules pouvant potentiellement jouer le rôle de composants électroniques à l'échelle moléculaire, ont été synthétisées (M. BLANCHARD-DESCE) :

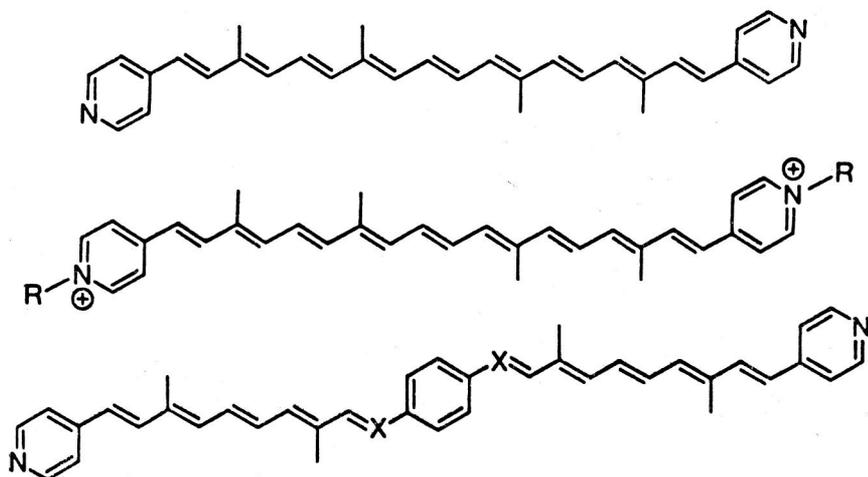
— des *systèmes AA*, molécules polyoléfiniques portant un groupe accepteur d'électrons à chaque extrémité de la chaîne ;

— des *systèmes DA* dans lesquels la chaîne polyoléfinique porte à une extrémité un groupe électrodonneur et à l'autre extrémité un groupe électro-accepteur.

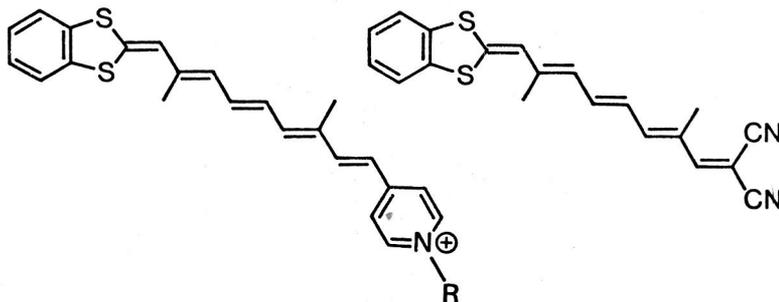
Les systèmes photoactifs à séparation de charge étudiés à Strasbourg (voir ci-dessus) entrent aussi dans le cadre général de ces études. Les recherches poursuivies dans les deux groupes sont organisées de sorte à se renforcer.

Les *systèmes AA* étudiés pour l'instant sont des analogues polyoléfiniques du méthylviologène ; ils combinent des éléments appartenant au domaine des caroténoïdes avec les groupes pyridinium du méthylviologène. Une molécule suffisamment longue pourrait traverser une membrane lipidique bicouche (artificielle ou biologique) et fonctionner comme « fil conducteur moléculaire » en échangeant des électrons de part et d'autre de la membrane.

Des molécules de différentes longueurs ont été synthétisées ; leur obtention et leur purification sont délicates ; elles sont fortement colorées. Les plus longues devraient pouvoir traverser une membrane de part en part.



Les systèmes DA étudiés combinent des éléments polyoléfiniques du type caroténoïde avec des groupes donneurs et accepteurs d'électrons. Le seul groupe donneur utilisé pour l'instant est du type de ceux présents dans les matériaux conducteurs moléculaires. Plusieurs groupes accepteurs ont été introduits (aldéhyde, dicyanométhylène, pyridine, pyridinium). Cette classe de composés pourrait présenter un intérêt à la fois par leurs propriétés électroniques et leurs propriétés optiques non linéaires. Des études dans ce sens sont en cours (en collaboration avec J. Zyss, C.N.E.T.).



Des essais d'incorporation des molécules AA dans les membranes bicouches de vésicules lipidiques sont en cours (M. DVOLAITSKY).

## 2) Matériaux moléculaires conducteurs

On sait qu'une forte polarisabilité du cation des sels radicalaires de TCNQ favorise le transport électronique dans la phase solide. Les sels radicalaires TCNQ/N,N'-bis-(alkyl)-bipyridinium-4,4' et N,N'-bis-(aryl)-bipyridinium-4,4' ont été décrits. On peut donc raisonnablement imaginer que la présence d'un système  $\pi$  conjugué entre les deux pyridiniums doit être susceptible d'améliorer les propriétés de conduction du sel radicalaire en augmentant la polarisabilité du cation.

Il était alors tentant d'explorer des séries de composés fortement polarisables dans les di(pyridyl-4,4')-1,  $\omega$  polyènes obtenus lors du travail ci-dessus. La préparation des sels de TCNQ de ces dérivés de l'iodure de N-méthylpyridinium de même que de l'iodure de N,N'-diméthyl-diazapyrénium, a été entreprise (V. GIONIS).

Finalement des études synthétiques sont en cours ayant pour objectif un système combinant dans une même molécule, une structure macrocyclique conjuguée, des sites donneurs d'électron et des fonctions latérales utilisables pour la formation de phases mésomorphes (V. GIONIS).

PUBLICATIONS

24. M. DHAENENS, L. LACOMBE, J.M. LEHN, J.P. VIGNERON, *Binding of acetylcholine and other molecular cations by a macrocyclic receptor molecule of speleand type (J.C.S. Chem. Commun., 1097, 1984).*
25. W. BUSSMANN, W.E. MORF, J.P. VIGNERON, J.M. LEHN, W. SIMON, *Messkette zur direkten potentiometrischen Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von 1-Phenyläthylammonium-Ionen (Helv. Chim. Acta, 67, 1439, 1984).*
26. J.P. VIGNERON, R. MÉRIC, M. LARCHEVÊQUE, A. DEBAL, J.Y. LALLEMAND, G. KUNESCH et M. GALLOIS, *L'eldanolide, phéromone des glandes alaires de la pyrale de la canne à sucre, eldana saccharina (WLK) : structure et synthèse de ses deux énantiomères (Tetrahedron, 18, 3521, 1984).*
27. NGUYEN HUU TINH, H. GASPAROUX, J. MALTHÊTE et C. DESTRADE, *Molecular aspect and polymorphism in polar rod-like mesogens (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 19, 1984).*
28. P. FOUCHER, C. DESTRADE, NGUYEN HUU TINH et J. MALTHÊTE, *Hexaal-koxytruxenes, a new series of disc-like mesogens (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 108, 219, 1984).*
29. NGUYEN HUU TINH, P. FOUCHER, C. DESTRADE, A.M. LEVELUT et J. MALTHÊTE, *Reentrant mesophases in disc-like liquid crystals (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 111, 277, 1984).*
30. C. DESTRADE, NGUYEN HUU TINH, L. MAMLOK et J. MALTHÊTE, *Trioxatruxenes : a new family of disc-like mesogens with a complex polymorphism (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 139, 1984).*
31. NGUYEN HUU TINH, R. CAYUELA, C. DESTRADE et J. MALTHÊTE, *Trihiatruxenes : a family of disc-like mesogens with a new polymorphism (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 122, 141, 1985).*
32. PHUONG LAN TRAN, J. MALTHÊTE, L. LACOMBE et M.L. CAPMAU, *Synthesis, characterisation and some biological properties of a fluorescent 12-O-tetradecanoylphorbol 13-acetate analog. (Nouv. J. de Chimie, 8, 751, 1984).*

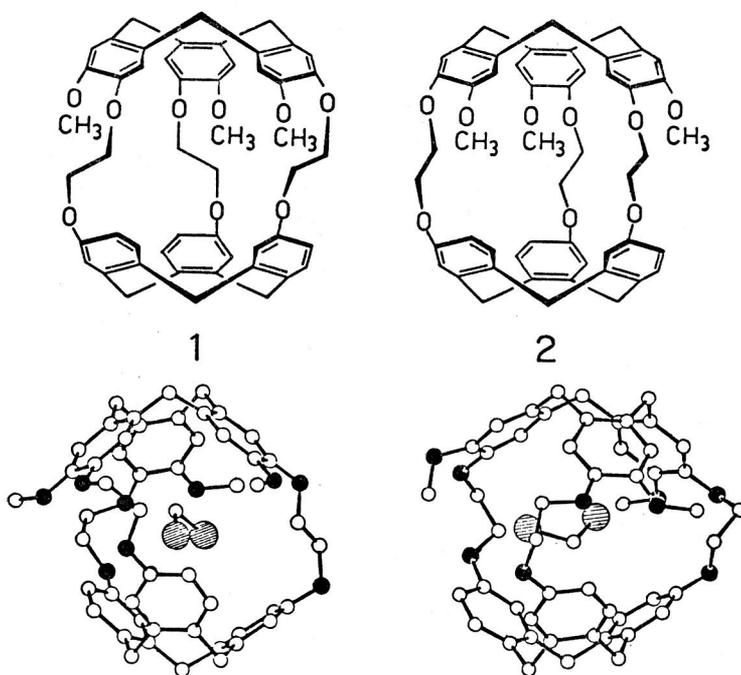
B 2) Travaux des équipes « Interactions Moléculaires et Stéréochimie »

1) Equipe animée par A. Collet, Directeur de Recherche, C.N.R.S.

Les propriétés complexantes des cavitants **1** et **2** (cryptophane-C et -D) vis-à-vis de petites molécules neutres lipophiles de type  $\text{CH}_2\text{XY}$  et  $\text{CHXYZ}$

ont été étudiées en détail en solution et à l'état solide. Le dichlorométhane, en particulier, est complexé par **1** et **2**, et les structures des deux complexes d'inclusion ont pu être déterminées par rayons X (voir figure). Le cryptophane-C (**1**) complexe également le bromochlorofluorométhane (CHFC1Br), la plus simple des molécules chirales. Par complexation énantio-sélective avec le cryptophane-C *optiquement actif*, il a été possible d'effectuer le premier dédoublement analytique de CHFC1Br par RMN, et de déterminer son pouvoir rotatoire maximum :  $[\alpha]_D 1,7^\circ$ .

Les synthèses d'autres cryptophanes, possédant des cavités plus grandes, ont également été réalisées.



#### PUBLICATIONS

33. J. CANCEILL, A. COLLET et G. GOTTARELLI, *Optical activity due to isotopic substitution. Synthesis, stereochemistry, and circular dichroism of (+) and (—) — [2,7,12-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>] -cyclotribenzylène* (*J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5997, 1984).
34. J. CANCEILL, A. COLLET, J. GABARD, G. GOTTARELLI, et G.P. SPADA, *Exciton approach to the optical activity of C<sub>3</sub>-cyclotriveratrylène derivatives* (*J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1299, 1985).

35. J. CANCEILL, M. CESARIO, A. COLLET, J. GUILHEM, et C. PASCARD, *A new bis-cyclotribenzyl cavitand capable of selective inclusion of neutral molecules in solution. Crystal structure of its CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> cavitate* (J.C.S., Chem. Commun., 361, 1985).
36. J. MALTHÊTE et A. COLLET, *Liquid crystals with a cone-shaped cyclo-triveratrylene core* (Nouv. J. Chim., 9, 151, 1985).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Dr. A. COLLET, Directeur de Recherche, C.N.R.S.

— Hokkaido University, Sapporo, Japon, juillet 1984, *Selective complexation of neutral molecules*.

— Engineering Foundation Conferences, Davos, Suisse, octobre 1984, *Chiral separations*.

— Société Chimique de France, Paris, décembre 1984, *Nouvelles perspectives dans le dédoublement de molécules neutres*.

— The Royal Society of Chemistry, Londres, avril 1985, *New perspectives in the optical resolution of neutral molecules using chiral, tailor-made cyclo-triveratrylene hosts*.

— Université de Bologne, Italie, mai 1985, *Strategies in optical resolution* (sept conférences).

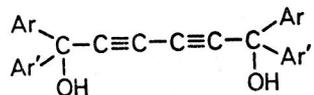
2) Equipe animée par J. Jacques, Directeur de Recherche, C.N.R.S.

a) *Structure moléculaire et activités hormonale ou antihormonale*

Certains alcools de la série « allénolique » préparés par M<sup>me</sup> C. Fouquey ont continué à être étudiés, en collaboration avec les biologistes des Laboratoires Roussel-Uclaf.

b) *Problèmes relatifs aux méthodes de dédoublement des racémiques*

Avec M<sup>me</sup> M. Leclercq des diols diacétyléniques de structure générale



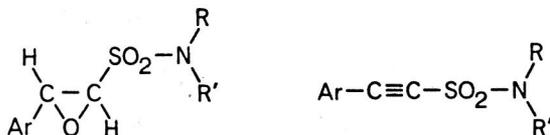
et connus comme capables de fournir des composés d'addition cristallisés avec diverses cétones (Toda et coll.) ont été obtenus sous leur forme *méso*,

DL et D ou L. On a montré que l'aptitude complexante de ces trois espèces peut varier considérablement de l'une à l'autre.

M<sup>lle</sup> M.J. Brienne, en collaboration avec l'équipe du P<sup>r</sup> Seebach (Zürich) a déterminé la configuration absolue des acides 4,4,4-trifluoro 3-hydroxy butanoïques R (+) et S (—) en ayant recours à la méthode des quasi-racémiques.

c) *Essais de chimiothérapie antiparasitaire*

En collaboration avec P. Gayral (Fac. de Pharmacie de Chatenay-Malabry) et de D.A. Denham (London School et Hygiene and tropical Medecine), M<sup>lle</sup> M.J. Brienne et D. Varech ont poursuivi leurs travaux sur les molécules éventuellement filaricides. Un brevet A.N.V.A.R.-C.N.R.S. protège désormais ces structures des composés actifs et répondant aux formules générales



d) *Applications de la microcalorimétrie différentielle*

Notre appareillage très performant de microcalorimétrie différentielle a continué à être très sollicité pour résoudre des problèmes de polymorphisme cristallin, de déterminations de pureté optique, de transition de phases, etc. Des problèmes variés ont été traités, cette année encore, soit pour l'industrie pharmaceutique (Laboratoires Delalande, Pointet-Girard, Carpibem), soit pour des collègues français ou étrangers (Prof. Seebach, Zürich).

PUBLICATIONS

37. F. CASTAN, J. JACQUES, *Sir Alexandre Fleming (L'Argonaute, 11, p. 18, avril 1984).*
38. J. JACQUES, *Deux grands Chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle : J.B. Dumas et C.A. Würtz (L'Actualité chimique, p. 10, juin-juillet 1984).*
39. J. JACQUES, *La Coupe du Roi (L'Argonaute, 14, p. 33, 1984).*
40. J. JACQUES, *L'Imprévu et la Chimie (Fundamenta Scientiae, 1, 5, p. 83, 1984).*
41. J. JACQUES, *Quel Poison ? (L'Argonaute, 17, p. 39, nov. 1984).*
42. J. JACQUES, F. CASTAN, *La Bière qui tue (L'Argonaute, 18, p. 26, déc. 1984).*

43. J.R. GUTIERREZ PEREZ, J. MALTHÊTE et J. JACQUES, *Hydrogénation asymétrique d'acides cinnamiques prochiraux en présence de palladium sur charbon et de bases chirales (C.R. Acad. Sc. Paris, t. 300, série II, p. 169, 1985).*
44. J. JACQUES, *Gaz d'échappement ou comment s'en débarrasser (L'Argonaute, 20, p. 11, fév. 1985).*
45. J. JACQUES, F. CASTAN, *La dernière Expérience de J. Dalton, 20, p. 25, fév. 1985).*
46. J. JACQUES, *Flamme qui es-tu? (L'Argonaute, 21, p. 24, mars 1985).*
47. D. VARECH et J. JACQUES, *Synthèse commode d'hydrocarbures nématiques (Tetrahedron Letters, 26, p. 61, 1985).*
48. D. SEEBACH, P. RENAUD, W. BERND SCHWEIZER, M.F. ZÜGER and M.J. BRIENNE, *Preparation by Yeast Reduction and Determination of the Sense of Chirality of Enantiomerically Pure Ethyl (—)-4,4,4-Trichloro-3-hydroxy-and (+)-4,4,4-Trifluoro-3-hydroxybutanoate (Helvetica Chimica Acta, 67, 1984).*

### B 3) Equipe de « Chimie Macromoléculaire »

dirigée par S. BOILEAU, Directeur de Recherche, C.N.R.S.

La nature des espèces ioniques présentes dans des solutions de sels de lithium complexés par les cryptants a été examinée dans les solvants peu polaires, par RMN du  $^7\text{Li}$  et du proton (en collaboration avec J.P. Kintzinger, Laboratoire de Chimie Organique Physique de Strasbourg) ainsi que par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible. Les ions  $\text{Li}^+$  sont situés à l'intérieur du cryptand [211] et leur déplacement chimique dépend de la structure de l'anion lorsque celui-ci possède des noyaux aromatiques, et du solvant. Les espèces ioniques majoritaires sont des paires d'ions à cations cryptés dans le tétrahydrofurane ou dans le toluène. La séparation très nette des charges dans ces espèces se traduit par un déplacement bathochrome du maximum d'absorption dans l'UV ou le visible lors de l'addition du cryptant.

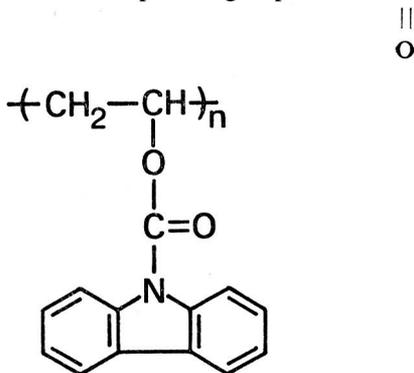
Ces résultats apportent une confirmation de l'interprétation des mesures cinétiques effectuées lors de la polymérisation anionique des cyclosiloxanes dans le toluène, avec le cryptate de lithium  $\text{Li}^+ + [211]$  comme contre-ion. La propagation s'effectue par l'intermédiaire d'un seul type d'espèces ioniques, en l'occurrence des paires d'ions à cations cryptés. La « simplicité » de ce système a permis de faire progresser les études fondamentales des différents phénomènes qui se produisent au cours de ce type de polymérisation. Ainsi les constantes de vitesse de propagation et de reformation des cycles ont été déterminées lors de la polymérisation de tétraméthyltétravinylicyclotétra-

siloxane. Elles sont bien plus élevées que celles observées pour les homologues diméthylés.

Par ailleurs, la polymérisation cationique des cyclosiloxanes amorcée par des sels d'acides forts a été examinée dans des conditions très rigoureuses de pureté. Le rôle cocatalytique de l'eau a clairement été mis en évidence grâce à l'emploi d'une pyridine encombrée (la ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 pyridine) qui sert de « piège à protons ». Aucune polymérisation n'est observée en l'absence de protons. L'un des buts de cette étude est de préparer des polysiloxanes fonctionnels bien définis possédant des teneurs variables en groupements SiH afin de les modifier ultérieurement par hydrosilylation.

La catalyse par transfert de phase a été appliquée avec succès dans trois domaines : la modification chimique des polymères, la polycondensation et la préparation de nouveaux monomères fluorés.

La modification du polychloroformiate de vinyle par le carbazole permet de préparer un nouveau polymère porteur de groupements donneurs qui sont reliés à la chaîne macromoléculaire par un groupement -O-C :



Ce polymère ainsi que le modèle obtenu par réaction du chloroformiate d'éthyle avec le carbazole, forment des complexes de transfert de charge avec des accepteurs tels que le TCNQ et le TCNE. Les constantes de complexation ont été déterminées dans le chlorure de méthylène et l'on observe un « effet polymère » extrêmement important car on note un facteur 70 entre les valeurs obtenues pour le modèle et pour le polymère. Les propriétés de ce polymère sont examinées en collaboration avec d'autres laboratoires.

La catalyse par transfert de phase appliquée aux réactions de polycondensation permet de préparer des oligomères possédant des extrémités fonctionnelle parfaitement définies et dont la distribution des masses moléculaires est remarquablement étroite. L'étude du mécanisme et de la cinétique de la réaction du bisphénol A avec le dibromohexane a été approfondie, puis

étendue à d'autres polycondensats tels que des polycarbonates et des polyesters. Un des buts poursuivis est la synthèse de polymères cristaux liquides et l'examen de l'influence de la polydispersité sur leurs propriétés.

Dans le cadre d'une collaboration avec B. Boutevin (Laboratoire de Chimie Appliquée de Montpellier), divers composés fluorés nouveaux ont été préparés et caractérisés. Certains comme des éthers et thioéthers allyliques ont été utilisés pour la synthèse de silicones fluorés en modifiant des polyméthylhydrosiloxanes par hydrosilylation. D'autres monomères vinyliques ont été également préparés par catalyse par transfert de phase, par réaction du p-chlorométhylstyrène ou du chloroformiate de vinyle avec des alcools ou des thiols fluorés. Des polystyrènes contenant des substituants fluorés ont été obtenus par polymérisation et par copolymérisation des dérivés styréniques. Les propriétés de ces nouveaux matériaux sont en cours d'étude.

#### PUBLICATIONS

49. S. BOIVIN, P. HEMERY, J.P. SENET et S. BOILEAU, *Poly(vinyl chloroformate) and derivatives : 4. Chemical modifications of poly(vinyl chloroformate) by carboxylic acids and their salts under PTC conditions* (Bull. Soc. Chim. Chimie Moléculaire, II, 201, 1984).
50. J. JARRIN, F. DAWANS, E. MARECHAL et S. BOILEAU, *Crown ethers as ligands for stereospecific polymerization by Ziegler-Natta catalysts* (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 2345, 1984).
51. F. KASSIR, S. BOIVIN, S. BOILEAU, H. CHERADAME, G.P. WOODEN et R.A. OLOFSON, *Poly(vinyl chloroformate) and derivatives : 5. New poly(vinyl carbamates) and poly(vinyl thiocarbonates)* (Polymer, 26, 443, 1985).

#### THÈSES

##### *Thèse de Docteur-Ingénieur*

S. HUBERT, *Etude de quelques sels de lithium cryptés en relation avec la polymérisation anionique des cyclosiloxanes* (23 mai 1985).

##### *Thèse de Doctorat de 3<sup>e</sup> cycle*

H. SLEIMAN, *Polycondensation par catalyse par transfert de phase du bisphénol A et de sels d'acides dicarboxyliques avec des dérivés dihalogénés* (15 mars 1985).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

D<sup>r</sup> S. BOILEAU, Directeur de Recherche, C.N.R.S.

— Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Lodz, Pologne, 3-5 septembre 1984, 1) *Anionic polymerization of heterocyclic compounds with cryptates as counterions : recent progress.* 2) *Use of phase transfer catalysis in macromolecular chemistry.*

— Institute of Polymer Chemistry, Zabrze, Pologne, 6 septembre 1984, *Use of cryptates for the anionic polymerization of heterocyclic compounds.*

— Université d'Utrecht, Pays-Bas, 25 septembre 1984, *Use of phase transfer catalysis in macromolecular chemistry.*

— Centre de Recherche Paul Pascal, C.N.R.S., Bordeaux, 8 novembre 1984, *Polymérisation du chloroformiate de vinyle et de ses dérivés : complexes de transfert de charge.*

— Institut National Polytechnique de Grenoble, 17 janvier 1985, *Polymérisation du chloroformiate de vinyle et de ses dérivés : une nouvelle voie d'accès aux complexes de transfert de charge macromoléculaires.*

— Centre d'Etude des Matériaux pour Technologie Avancée, Vernaison, 10 mai 1985, *Application de la catalyse par transfert de phase aux réactions de polycondensation.*

DISTINCTIONS - PRIX

J.M. LEHN a été élu membre de l'Académie des Sciences de l'Institut de France et membre étranger de la Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina et de l'Accademia Nazionale dei Lincei. Il a reçu le Prix du Commissariat à l'Energie Atomique décerné par l'Académie des Sciences.