

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1987-1988 a porté sur le thème « Photoactivation Moléculaire », traitant notamment les sujets suivants : processus de photoactivation moléculaire ; conversion et stockage chimique de l'énergie lumineuse ; transfert de l'électron photoinduit ; complexes métalliques photoactifs ; photosynthèse artificielle ; photogénération d'hydrogène et d'oxygène ; photodécomposition de l'eau.

Trois cours ont été donnés à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et plusieurs séminaires y ont été organisés.

Processus de photoactivation moléculaire

L'activation par absorption de lumière peut s'effectuer sur des espèces soit moléculaires, soit supramoléculaires et présenter des aspects à la fois photophysiques et photochimiques.

On peut distinguer trois types de processus primaires faisant suite à l'absorption initiale de lumière.

1) La *conversion de lumière* comprend trois étapes : l'absorption de lumière à une fréquence donnée, un transfert d'énergie TE de l'absorbeur A à l'émetteur E suivi de l'émission d'une lumière de fréquence inférieure à celle absorbée. Une telle séquence A-TE-E combinant des groupes absorbeurs et émetteurs différents, permet d'agir séparément sur les caractéristiques physiques des deux étapes et dépend de l'efficacité du transfert d'énergie entre A et E.

2) La *photoéjection* et la *photocapture* reposent sur la modification des propriétés physiques de la molécule dans l'état excité par rapport à l'état fondamental suivant que l'excitation produit une modification importante des propriétés rédox, acido-basiques ou complexantes, la molécule peut éjecter ou fixer un électron, un proton ou un ion (cation ou anion). L'absorption de lumière peut ainsi initier des réactions chimiques via un transfert d'électron ou de proton.

3) La *phototransformation* consiste dans le réarrangement des liaisons chimiques présentes dans la molécule initiale, conduisant notamment à des molécules d'énergie plus élevée ou à la rupture de liaison avec formation de nouvelles espèces. Ces processus comprennent l'ensemble des réactions photochimiques, domaine qui ne fait pas l'objet de ce cours.

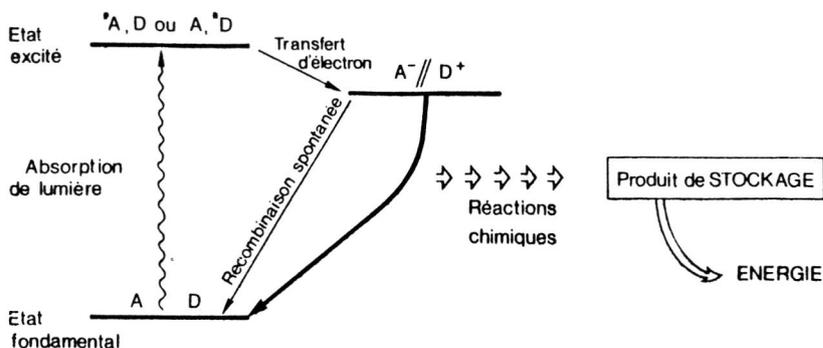
Du point de vue de l'ingénierie moléculaire, les espèces effectuant des processus de conversion de lumière, de photoéjection et de photocapture, représentent des composants moléculaires pour la génération photoinduite de photons, d'électrons, de protons ou d'ions, c'est-à-dire pour la photogénération de signaux photoniques, électroniques, protoniques ou ioniques.

Ainsi, l'ionisation de phénols, l'éjection de groupes hydroxyles, la dissociation de complexes métalliques, peuvent par exemple être induites photochimiquement. A l'échelle supramoléculaire, l'architecture de l'ensemble de l'édifice peut favoriser ou inhiber une réaction donnée.

Les réactions chimiques qui suivent les processus primaires résultant de l'absorption de lumière rendent possible le stockage chimique de l'énergie lumineuse, en particulier de l'énergie solaire.

Un processus de *stockage photochimique de l'énergie solaire* doit : absorber la plus grande partie du rayonnement solaire ; posséder un rendement de stockage et de conversion élevée ; être catalytique ; éviter les réactions parasites (réactions retour) ; fournir un combustible de valeur économique élevée ; être stable ; utiliser des composants bon marché.

Le schéma d'un processus faisant intervenir des réactions rédox photoinduites est donné ci-après :



Les réactions les plus intéressantes à réaliser sont la photodécomposition de l'eau et la photoréduction du gaz carbonique. Il s'agit de réactions de photosynthèse artificielle stockant l'énergie lumineuse dans l'hydrogène et dans les produits de réduction du CO_2 .

Séparation de charge photoinduite

La première étape d'un cycle photorédox consiste à produire par irradiation une séparation de charge capable d'induire des réactions faisant intervenir H_2O et CO_2 .

Une telle séparation de charge a lieu dans le centre photosynthétique bactérien dont la structure a été élucidée par cristallographie RX au cours des dernières années. Les données structurales obtenues sont fondamentales pour la compréhension des étapes de transfert d'électron induites par l'absorption de lumière.

De nombreux systèmes modèles ont été étudiés récemment. Ils font intervenir divers composants du système global qui doit contenir trois éléments au moins : un donneur d'électron D, un photosensibilisateur PS et un accepteur A : D-PS-A, ayant des propriétés rédox adéquates. Des systèmes très variés utilisant divers groupes D, PS et A ont été synthétisés ; la cinétique des transferts d'électron photoinduits ainsi que les propriétés des états à charge séparés obtenus ont été étudiées. L'arrangement le plus complet réalisé est formé d'une triade D-PS-A comprenant un caroténoïde D, une porphyrine PS et une quinone A. Ces différents systèmes sont intéressants non seulement comme modèles de la photosynthèse naturelle, mais aussi pour leur utilisation potentielle dans la transmission de signaux photoinduits.

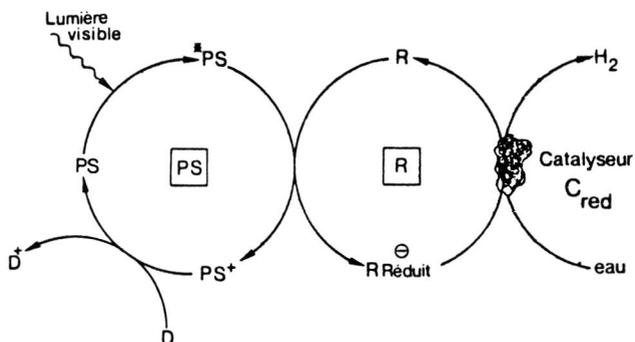
Photogénération d'hydrogène et d'oxygène par photodécomposition de l'eau

La mise au point de systèmes réalisant la photodécomposition de l'eau est d'un grand intérêt chimique et biologique, ainsi que potentiellement pratique.

Suite à la crise pétrolière des années 1970, de nombreux laboratoires se sont intéressés à ce problème dans l'espoir de développer un système qui soit intéressant à la fois fondamentalement et économiquement.

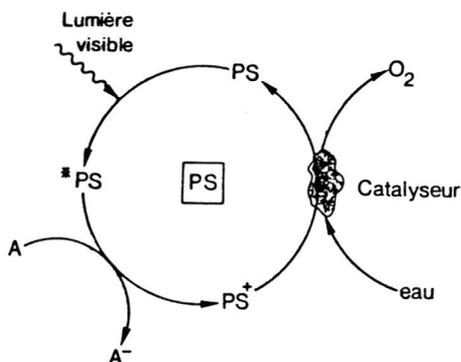
Les résultats obtenus au cours des années ont porté sur trois types de systèmes réalisant :

- 1) La *photoproduction d'hydrogène* à partir de l'eau, au moyen d'un hémisystème consommant un donneur d'électron et utilisant en général un relai R qui transfère un électron du photosensibilisateur excité (PS) vers le catalyseur suivant le schéma général suivant :



Le complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ a été le plus utilisé en tant que PS, le relais étant un complexe métallique ou un viologène, le donneur une amine tertiaire et le catalyseur un métal noble sous forme colloïdale ; de très nombreuses variantes sur ce principe de base ont été étudiées.

2) La *photoproduction d'oxygène* par un hémisystème comprenant un accepteur d'électron (complexe du cobalt) et un catalyseur (oxyde de ruthénium par exemple) en plus du PS $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$:



3) La *photodécomposition de l'eau* simultanément en hydrogène et oxygène (système complet). En fait, malgré de nombreux travaux, il n'a pas été possible d'obtenir pour l'instant des résultats probants sur la photolyse complète de l'eau en H_2 et O_2 en lumière visible ; des ensembles opérant en lumière ultraviolette à l'aide de catalyseurs hétérogènes utilisant des semiconducteurs (TiO_2 , SrTiO_3) dopés par des dépôts métalliques (rhodium notamment) ont fourni simultanément H_2 et O_2 mais dans des conditions qui, tout en étant fondamentalement intéressantes, ne le sont pas pratiquement.

En conclusion, les travaux portant sur la photolyse de l'eau ont conduit à des résultats notables et à des retombées dans des domaines très variés, allant de la physico-chimie des semi-conducteurs et des colloïdes à la photo-coupage des acides nucléiques. Cependant le problème de la photolyse de l'eau en lumière visible (solaire) n'est pas résolu et d'importantes et très intéressantes

questions restent posées, concernant par exemple le développement de catalyseurs de réduction et d'oxydation très actifs, l'accroissement des rendements de transfert et de conversion, la réactivité et la durée de vie des états excités, l'utilisation de semi-conducteurs dopés et stables, etc.

Quel que soit le contexte économique ou géopolitique, la réalisation d'une photolyse efficace de l'eau en hydrogène et en oxygène est d'un très grand intérêt à la fois scientifique et pratique. C'est un problème très important qui a au moins le mérite d'être clairement posé !

J.-M. L.

SÉMINAIRES

J.F. STODDART (Département de Chimie, Université de Sheffield), *The Scope and fascination of extramolecular chemistry* (16 juin 1987, à Strasbourg).

E. KIMURA (Hiroshima University, Hiroshima, Japon), *Chemistry and function of recently developed macrocyclic polyamines* (21 décembre 1987, à Strasbourg).

A. RICH (M.I.T., Cambridge, Massachusetts, U.S.A.), *Left-handed Z-DNA and the mechanism of homologous genetic recombination* (15 janvier 1988, à Strasbourg).

S. HUNIG (Universität Würzburg, Allemagne), *Reversible redox systems — A guiding principle to organic metals* (12 février 1988, à Strasbourg).

K. SCHAFFNER (Max-Planck Institut für Strahlenforschung, Mülheim/Ruhr), *Photophysics and photochemistry of phytochrome* (19 février 1988).

J. REISSE (Université Libre de Bruxelles, Belgique), *La polarité des molécules dites apolaires*, (4 mars 1988).

F.P. SCHMIDTCHEN (Technische Universität, München), *Abiotic receptors for ions* (11 mars 1988, à Strasbourg).

A. I. SCOTT (Texas A AND M University, U.S.A.), *NMR studies of enzyme mechanism*, (18 mars 1988).

M. KARPLUS (Harvard University, Cambridge, U.S.A.), *Dynamique moléculaire appliquée aux macromolécules biologiques* (28 mars 1988, à Strasbourg).

A. HARRIMAN (Royal Institution, Londres, G.B.), *Intramolecular electron transfer reactions in metalloporphyrins* (29 avril 1988).

J.P. LAUNAY (Université Pierre et Marie Curie), *Contrôle du transfert électronique intramoléculaire* (11 mai 1988).

M. KARPLUS (Université Harvard, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.), *La dynamique moléculaire appliquée à la biologie (mutagénèse dirigée, photosynthèse etc.)* (20 mai 1988).

K. SAIGO (Université de Tokyo), *Synthesis and molecular recognition of a macrotricyclic having crown and cyclophane sub-units* (3 juin 1988, à Strasbourg).

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

A) LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE
(Université Louis Pasteur, Strasbourg et UA 422 du C.N.R.S.)

I. - *Chimie organique théorique*

Les travaux poursuivis dans ce domaine se font en collaboration avec des groupes du laboratoire de « Résonance Magnétique et de Modélisation Moléculaire » dirigé par P. GRANGER et qui fait partie de l'UA 422. Ils comprennent :

- l'étude par R.M.N. de l'interaction de cyclointercalants à groupes porphyrines avec des oligonucléotides (avec J.P. KINTZINGER, Ph. LUX) ;
- la modélisation d'un canal moléculaire formé par un empilement d'unités macrocycliques (avec T. MALLIAVIN, G. WIPFF) ;
- le calcul des conformations du tripeptide de reconnaissance et d'adhésion moléculaires et cellulaires RGD (Arg-Gly-Asp) et la recherche de séquences inhibitrices de cette adhésion (avec B. MAIGRET).

II. - CRYPTATES — COMPLEXES MACROPOLYCYCLIQUES

1) *Cryptates de cations*

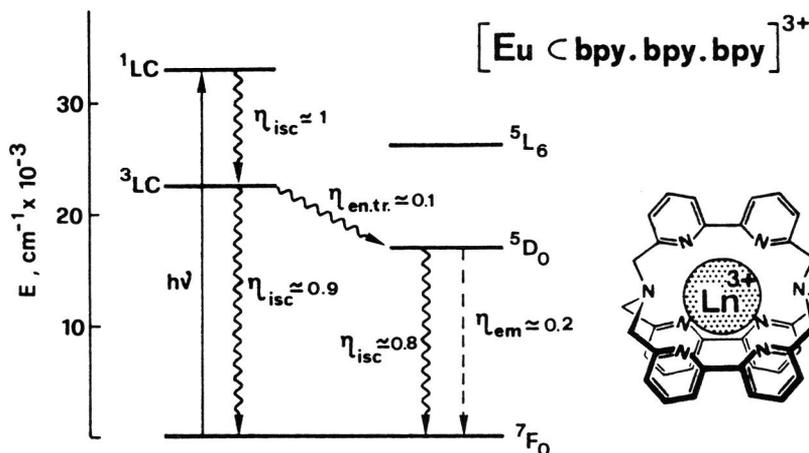
Les études sur la structure et la dynamique moléculaire du cryptate $[\text{NH}_4^+ \text{C}2.2.2]$ ont été publiées (1).

Les travaux sur la structure et les propriétés des cryptates de ligands oxathia ont été poursuivis (B. DIETRICH, en collaboration avec R.W. TAYLOR, Université de l'Oklahoma).

2) *Cryptates photoactifs*

Les cryptates formés par des ligands macrobicycliques contenant des groupes pyridine, polypyridine et leurs analogues, avec des ions lanthanides, tels que Eu(III) et Tb(III), sont des *composants moléculaires*, siège d'un processus de conversion de lumière en trois étapes : absorption - transfert d'énergie - émission, A-TE-E intramoléculaire.

Les groupes bipyridine jouent le rôle d'antenne ou de collecteur absorbant efficacement la lumière UV incidente, qui, après transfert d'énergie sur les ions Eu(III) et Tb(III) est réémise sous forme de lumière visible caractéristique de l'ion crypté. Ainsi, alors que la fraction de lumière absorbée et l'efficacité totale de conversion de lumière ne sont que de 0.007 % et 0.00004 % pour les ions Eu(III) eux-mêmes en solution aqueuse, elles sont respectivement de 44 % et de 0.9 % pour le cryptate $[\text{Eu}(\text{III})\text{C}(\text{bpy})_3]^{3+}$ lui-même (2,3).

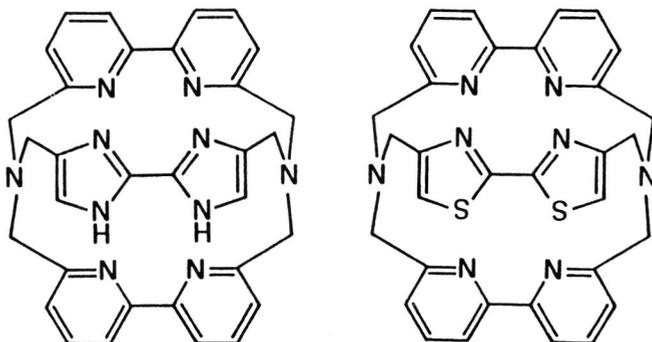


Dans le solide, l'efficacité de conversion de ce cryptate est de 50 % à 300 K et elle augmente lorsque la température s'abaisse (65 % à 4,2 K) (4).

La fonctionnalisation des cryptates d'Eu(III) a été réalisée (R. DESCHE-NAUX), ce qui a permis leur greffage par G. MATHIS et ses collaborateurs (ORIS Industrie) sur des anticorps monoclonaux dans le but de mettre au point des procédés de diagnostic médical. Une collaboration avec un laboratoire de recherche médicale sera aussi mise en place (Prof. G. VALET, Institut Max Planck, Munich).

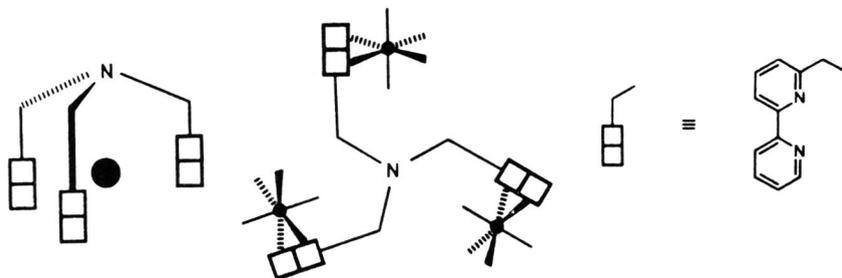
D'autres groupes hétérocycliques ont été introduits dans ces cryptands, et en particulier des cryptates contenant des groupes bithiazole et biimidazole ont été caractérisés pour les ions Na^+ , Ag^+ , Eu^{3+} notamment ; la synthèse d'une unité bipyrimidine a été achevée et l'introduction de groupes NO_2 est en cours (J.B. REGNOUF DE VAINS).

Les cryptates de ligands N-oxyde dérivés des précédents sont à l'étude (M. PIETRASZKIEWICZ) ainsi que l'introduction de diverses chaînes latérales complexantes sur le macrocyclique 18- N_2bpy_2 (D. LILIENBAUM).



3) Cryptates dinucléaires et nouveaux ligands

La synthèse de cryptands par *macrobicyclisation* directe entre l'unité tren $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ et divers dialdéhydes a été explorée avec des dérivés de la pyridine et de l'anisole ; dans le premier cas le macrobicyclic a été obtenu avec un très bon rendement (80 %) (5). D'autres essais sont en cours (D. LILIENBAUM).



Divers complexes des ligands *polyodes* poly-bipyridine obtenus antérieurement avec des ions Ru(II), Re(I) et Fe(II) ont été caractérisés (6). La synthèse de nombreux ligands par couplage oxydant de groupes bipyridine et phénanthroline en diverses positions, a été réalisée (R. ZIESSEL).

III. - CHIMIE DE COORDINATION DES ANIONS - RÉCEPTEURS D'ANIONS

Trois sels de cations macrocycliques polyammoniums ont été cristallisés et leur structure a été déterminée (B. DIETRICH, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette) :

— dans le composé ($[27-N_6O_3, 6HNO_3]$), les ions nitrate pontent les unités macrocycliques, mais ne sont pas directement inclus ;

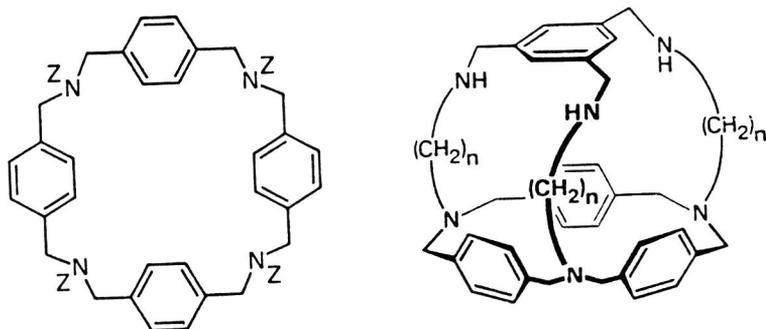
— l'ion fluorure forme un cryptate avec la forme hexaprotonée du macrobicyclic polyaza ($2_N.2_N.2_N$) ;

— dans le composé (bis-tren-6H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , 3PF_6^-), l'anion chlorure est inclus dans la cavité et l'ion sulfate pontre deux unités macrobicycliques.

Les macrocycles polyammoniums complexent fortement les nucléotides AMP, ADP et ATP (7). La comparaison des constantes de stabilité des complexes formés par des ligands polyammoniums d'une série homogène avec divers anions, indique l'existence d'effets macrocycliques et macrobicycliques qui augmentent la stabilité et la sélectivité de complexation (8).

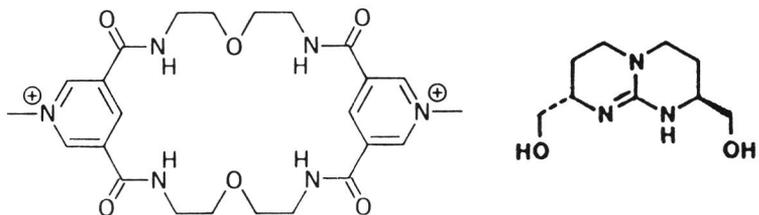
Des complexes stables sont formés entre des anions organiques dicarboxylates et un ligand polyazamacrobicyclique contenant des unités diphénylméthane (5).

La synthèse de récepteurs d'anions macrotricycliques de type cyclophane a été publiée (9) et la complexation d'anions a été mise en évidence par RMN ; les composés avec des ponts suffisamment grands ($n = 4$) forment des complexes stables, probablement avec inclusion. Une tétramine macrocyclique de type cyclophane effectue la complexation sélective avec précipitation des anions possédant un élément géométrique carré (T. FUJITA).



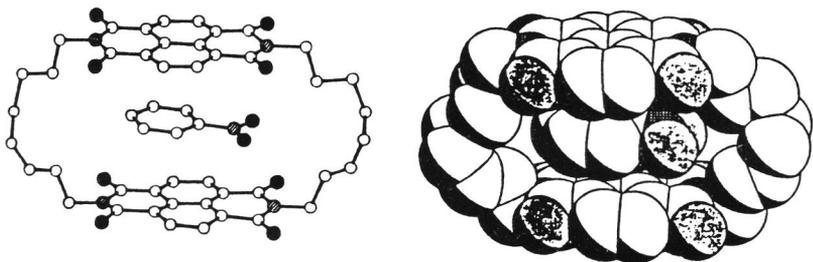
La synthèse de macrocycles contenant des *sites pyridinium* a été réalisée en vue d'étudier l'utilisation de tels groupes pour la complexation d'anions. Ces composés ne semblent pas former des complexes stables. La possibilité de mettre en œuvre des groupes neutres de type amide dans des unités macrobicycliques hexa-amide est à l'étude ; la liaison d'anions par de telles molécules pourrait servir de modèle à certaines protéines réceptrices d'anions (B. DILWORTH).

Une unité structurale nouvelle, un groupe guanidinium bicyclique, chiral et fonctionnalisé a été synthétisé ; il représente un site potentiel de complexation d'anions destiné à être introduit dans des molécules réceptrices (10).



IV. - RÉCEPTEURS MOLÉCULAIRES

Le *cyclointercaland* obtenu précédemment forme, avec une molécule de nitrobenzène, un complexe d'insertion dont la structure cristalline a été déterminée ; il s'agit d'une intercalation de la molécule substrat entre les deux parois planes du récepteur (11). Un complexe de la même molécule réceptrice avec le N-méthyle indole a été cristallisé. La synthèse d'analogues comportant d'autres chaînes entre les unités planes ainsi que celle d'un cyclo-bisintercalant tétracationique ont été entreprises (A.J. BLACKER).



Nous avons montré précédemment que les dications diazapyrénium et encore plus diazaperopyrénium, formaient des complexes stables avec des substrats moléculaires. Afin d'exploiter cette propriété et de l'appliquer à la complexation sélective de bases nucléiques et de leurs analogues, diverses transformations synthétiques ont été entreprises sur le système peropyrénique afin de lui greffer des unités hétérocycliques. Par ailleurs des chaînes hydrocarbonées lipophiles ont été fixées sur des analogues de bases nucléiques dans le but d'étudier leur incorporation en milieu membranaire ou en phase mésomorphe (I. STIBOR).

La structure cristalline du complexe d'un ion hydrazinium $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$ avec le récepteur [18]-O₆ tetracarboxylique obtenu antérieurement, a été déterminée (12).

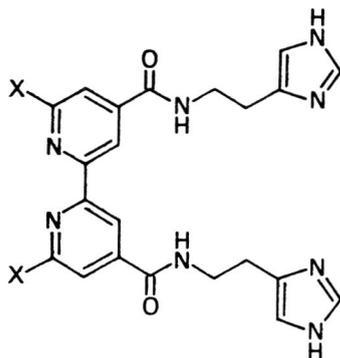
V. - MÉTALLONUCLÉATES ET HÉLICATES

Les principes fondamentaux de la chimie des exo-récepteurs ont été exposés précédemment (Cf. Annuaire 1986-1987, p. 224).

Les travaux récents ont porté sur l'utilisation de sites métalliques comme éléments d'organisation de ligands portant divers groupements structuraux ou réactifs.

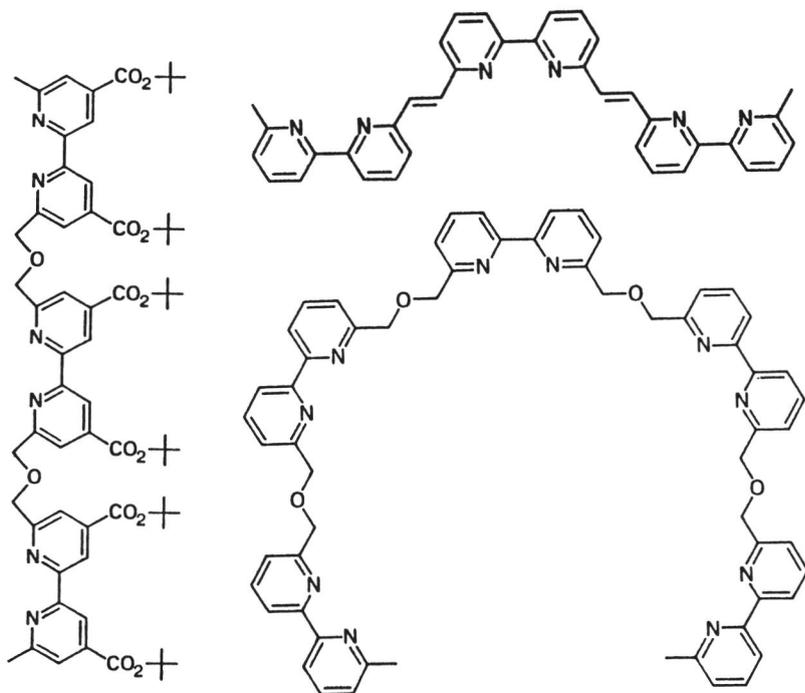
1) *Métallonucléates et analogues*

Des unités bipyridine portant des groupements nucléosidiques ont été obtenues. Leurs complexes avec des ions Cu(I) et Fe(II) forment des *métallonucléates* dans lesquels la disposition des groupes externes est déterminée par la géométrie de coordination de l'ion métallique. Ces complexes ont été caractérisés et leurs propriétés sont à l'étude (M.M. HARDING). L'introduction de groupements réactifs comme le groupe imidazole de l'histamine a été réalisée (K. WATSON).

*Hélicates - Doubles hélices inorganiques. Auto-assemblage.*

La synthèse de ligands acycliques poly(bipyridine) répétitifs a été développée dans trois directions :

- ligands comportant quatre et cinq sous-unités bipyridine (A. RIGAULT) ;
- ligands formés de sous-unités bipyridine fonctionnalisées, possédant une bien meilleure solubilité en permettant d'attacher des groupements variés (M.M. HARDING) ;
- ligands dans lesquels les sous-unités bipyridine sont reliées par différents éléments, en particulier par une double liaison ; dans ce cas elles sont donc conjuguées (Y. HE).



Ces études ont toutes demandé la mise au point de nouvelles séquences synthétiques de sorte à améliorer les rendements et à obtenir des quantités suffisantes malgré le nombre élevé d'étapes.

L'addition d'ions Cu(I) à ces nouveaux ligands conduit à la formation des hélicates correspondants ; sur la base des données spectrales obtenues et par analogie avec les résultats antérieurs une structure de double hélice inorganique peut être attribuée à ces complexes. La possibilité d'obtenir des hélices triples avec des ions octaédriques est aussi à l'étude.



La longueur de la double hélice pentamérique est de l'ordre de 27-28 Å. Il s'agit donc d'une structure de taille nanométrique formée par assemblage spontané et dont l'architecture est déterminée par la géométrie de coordination tétraédrique des ions Cu(I).

Il s'ouvre ainsi un domaine de recherche très intéressant : celui des *nanos-structures organisées et fonctionnelles*, comportant notamment des centres métalliques (électroactifs, photoactifs) et susceptibles de se former par *autoassemblage*. De telles structures représentent des unités importantes pour la mise au point de composants moléculaires pouvant être combinés en nanocircuits.

VI. - CATALYSE ET TRANSPORT SUPRAMOLÉCULAIRES

1) Coupure d'esters activés

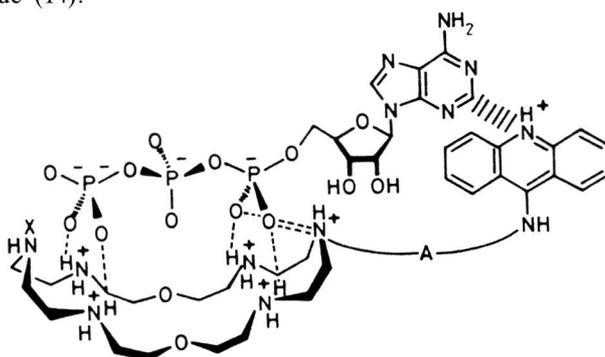
Une publication détaillée décrit la coupure d'aminoesters activés par un récepteur moléculaire comportant un site de complexation $[18]-O_6$ et des chaînes latérales dérivées de la (S)-cystéine. Bien que l'étape de déacylation du réactif soit lente, celui-ci n'en effectue pas moins des cycles catalytiques complets (13).

2) Hydrolyse et synthèse de l'ATP - Phosphorylations

Un récepteur moléculaire polytopique de l'ATP a été synthétisé ; il comprend les sous-unités suivantes :

- des sites ammonium pour la liaison du groupe triphosphate ;
- un site acridine pouvant entrer en interaction avec l'unité adénine ;
- un site catalytique.

Un tel récepteur effectue une *reconnaissance multiple* du substrat ATP et catalyse son hydrolyse avec une *sélectivité* accrue par rapport au macrocycle non substitué (14).



Une publication détaillée décrit le processus de cocatalyse effectué par le macrocycle $[24]-N_6O_2$, qui conduit à la *synthèse de pyrophosphate* à partir d'acétylphosphate. Le macrocycle phosphorylé est l'intermédiaire réactif dont

dépend la réaction de phosphorylation observée (15). Cet intermédiaire s'est révélé être un *réactif de phosphorylation*, capable de transférer un groupe phosphoryle sur les groupes phosphoriques de divers substrats R-OP, R-OPP, et en particulier de former de l'ATP à partir de l'ADP en milieu DMSO-H₂O (16). La synthèse d'autres polyamines macrocycliques ainsi que des essais de phosphorylation sélective sont en cours (M.W. HOSSEINI).

Une brève présentation générale des résultats de catalyse supramoléculaire a été faite (17).

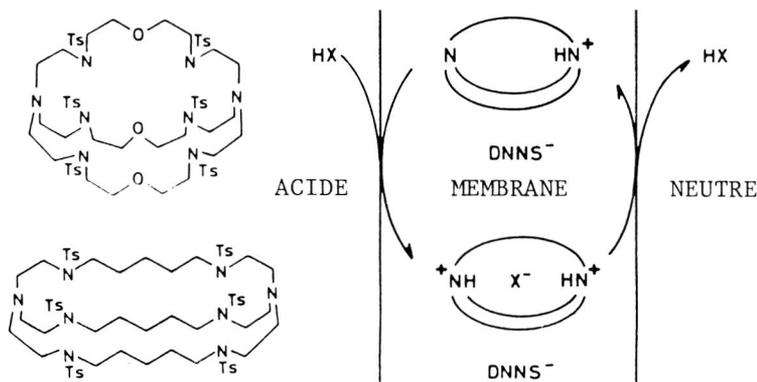
3) Coupure sélective d'acides nucléiques

La coupure photochimique préférentielle d'acides nucléiques simple brin (plasmide M13mp19) par rapport au double brin (plasmide pBR₃₂₂) par un cyclobisintercalant à deux sous-unités porphyriniques, a été confirmée. Cette réaction a été étendue à l'ARN de transfert de l'acide aspartique t-RNA(Asp), dont la structure est connue ; le séquençage a permis de déterminer les positions de coupure révélant ainsi un clivage sélectif dans les boucles en simple brin, plus accessibles au réactif. Ce composé se révèle donc être une sonde de coupure des acides nucléiques, sélective des domaines en simple brin (A.J. BLACKER).

L'utilisation du complexe Fe(II) de la bipyridine portant deux groupes histamine décrite plus haut, a fourni des résultats préliminaires indiquant une coupure très sélective en certains endroits précis du même t-RNA(Asp) (A.J. BLACKER ; K. WATSON).

4) Processus de transport

Les processus de transport d'anions ont été très peu étudiés, malgré leur intérêt fondamental et pratique. Nous avons montré que des diamines macrobicycles effectuent le transport sélectif d'anions bromures ; le processus est couplé à un transport simultané de protons dans le même sens (18).



Des résultats récents ont été obtenus sur la mise au point d'une intéressante méthode de coupure hydrolytique des acides nucléiques (J.P. BEHR).

En ce qui concerne le transport de cations, l'étude théorique de canaux (voir ci-dessus) ainsi que la synthèse d'un nouveau type de molécule-canal (voir plus loin) ont été entreprises.

VII. - PHOTOCHEMIE MOLÉCULAIRE ET SUPRAMOLÉCULAIRE

Une publication générale décrit les divers aspects photophysiques et photochimiques des travaux de chimie supramoléculaire effectués au laboratoire (19).

Une partie des résultats sur la séparation de charge photoinduite dans des cryptates polymétalliques a été publiée ; une coopérativité de complexation et la formation d'un état à charges séparées de longue durée de vie ont été mises en évidence (20).

La structure cristalline de trois complexes du rhenium a été déterminée ; il s'agit d'un hydrure ponté $[\mu\text{H}-(\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3)_2]\text{Cl}$ et de deux complexes monométalliques $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{HCOO})$, $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{NCBH}_3)$. Ces complexes ont été obtenus en rapport avec les études photoréduction du gaz carbonique (R. ZIESEL, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).

Des études électrochimiques et photophysiques sur divers complexes du rhenium ont été effectuées (R. ZIESEL, en collaboration avec V. BALZANI et A. JURIS, Université de Bologne).

Des complexes de l'Iridium(III) catalysent une réaction du gaz à l'eau photochimique (21).

Divers

Une revue sur l'élaboration et les propriétés complexantes des ligands macropolycycliques a été publiée (22).

Les spectres de masse de plusieurs macropolycycles ont été étudiés (23).

La conférence Nobel, prononcée à l'Académie Royale des Sciences de Suède le 8 décembre 1987, porte sur les champs et les perspectives de la chimie supramoléculaire, allant des molécules aux supermolécules et aux composants moléculaires (24).

LISTE DES PUBLICATIONS PARUES ENTRE JUIN 1987 ET JUIN 1988

1. B. DIETRICH, J.-P. KINTZINGER, J.-M. LEHN, B. METZ, A. ZAHIDI, *Stability, molecular dynamics in solution, and X-ray structure of the ammonium cryptate* $[NH_4^+ \subset 2.2.2]PF_6^-$ (J. Phys. Chem., *91*, 6600, 1987).
2. B. ALPHA, V. BALZANI, J.-M. LEHN, S. PERATHONER, N. SABBATINI, *Luminescence probes : The Eu^{3+} and Tb^{3+} -cryptates of polypyridine macrobicyclic ligands* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *26*, 1266, 1987).
3. N. SABBATINI, S. PERATHONER, V. BALZANI, B. ALPHA, J.-M. LEHN, *Antenna effect in Eu^{3+} and Tb^{3+} cryptates* (in Supramolecular Photochemistry, Ed. V. Balzani, D. Reidel Publishing Company, 187, 1987).
4. G. BLASSE, G.J. DIRKSEN, D. VAN DER VOORT, N. SABBATINI, S. PERATHONER, J.-M. LEHN, B. ALPHA, $[Eu \subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$ cryptate : *Luminescence and conformation* (Chem. Phys. Lett. *146*, 347, 1988).
5. J. JAZWINSKI, J.-M. LEHN, D. LILIENBAUM, R. ZIESEL, J. GUILHEM, C. PASCARD, *Polyaza macrobicyclic cryptands : Synthesis, crystal structures of a cyclophane type macrobicyclic cryptand and of its dinuclear copper(I) cryptate, and anion binding features* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1961, 1987).
6. J.-M. LEHN, R. ZIESEL, *Polybipyridine ligands derived from acyclic and macrocyclic polyamines ; synthesis and metal binding studies* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1292, 1987).
7. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Binding of AMP, ADP, and ATP nucleotides by polyammonium macrocycles* (Helv. Chim. Acta, *70*, 1312, 1987).
8. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Anion receptor molecules - Macrocyclic and macrobicyclic effects on anion binding by polyammonium receptor molecules* (Helv. Chim. Acta, *71*, 749, 1988).
9. T. FUJITA, J.-M. LEHN, *Synthesis of dome-shaped cyclophane type macrotricyclic anion receptor molecules* (Tetrahedron Lett., *29*, 1709, 1988).
10. A. ECHAVARREN, A. GALAN, J. DE MENDOZA, A. SALMERON, J.-M. LEHN, *Anion receptor molecules : Synthesis of a chiral and functionalized binding submit, a bicyclic guanidinium group derived from L- or D-asparagine* (Helv. Chim. Acta, *71*, 685, 1988).
11. J. JAZWINSKI, A.J. BLACKER, J.-M. LEHN, M. CESARIO, J. GUILHEM, C. PASCARD, *Cyclo-bisintercalands : Synthesis and structure of an intercalative inclusion complex, and anion binding properties* (Tetrahedron Lett., 6057, 1987).
12. B. CHEVRIER, D. MORAS, J.-P. BEHR, J.-M. LEHN, *Structure of the hydrazinium complex of a tetracarboxy-18-crown-6 receptor molecule* (Acta Cryst. *C43*, 2134, 1987).

13. J.-M. LEHN, C. SIRLIN, *Catalyse supramoléculaire : Coupure des esters activés d'acides liés à un récepteur macrocyclique portant des résidus cystéinyles* (New J. of Chem., 11, 693, 1987).
14. M.W. HOSSEINI, A.J. BLACKER, J.-M. LEHN, *Multiple molecular recognition and catalysis. Nucleotide binding and ATP hydrolysis by a receptor molecule bearing an anion binding site, an intercalator group, and a catalytic site* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 596, 1988).
15. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Supramolecular catalysis of phosphoryl transfer : Pyrophosphate synthesis from acetyl phosphate mediated by macrocyclic polyamines* (J. Am. Chem. Soc., 109, 7047, 1987).
16. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Supramolecular catalysis : Substrate phosphorylations and adenosine triphosphate synthesis with acetylphosphate by a macrocycle polyamine* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 397, 1988).
17. J.-M. LEHN, *Réactivité et catalyse supramoléculaires. Nouvelles réactions chimiques et modèles d'enzymes* (Le Courrier du C.N.R.S., Images de la Chimie 1986/1987 Supp. au N° 68, 3, 1987).
18. B. DIETRICH, T.M. FYLES, M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, K.C. KAYE, *Proton coupled membrane transport of anions mediated by cryptate carriers* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 691, 1988).
19. J.-M. LEHN, *Photophysical and photochemical aspects of supramolecular chemistry* (in Supramolecular Photochemistry, Ed. V. Balzani, D. Reidel Publishing Company, p. 29, 1987).
20. M. GUBELMANN, A. HARRIMAN, J.-M. LEHN, J.L. SESSLER, *Photoinduced charge separation within a polymetallic supramolecular system* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 77, 1988).
21. R. ZIESSEL, *Efficient homogeneous photochemical water gas shift reaction catalysed under extremely mild conditions by novel iridium(III) complexes* (J. Chem. Soc. Chem., Commun., 16, 1988).
22. K.B. MERTES, J.-M. LEHN, *Multidentate macrocyclic and macropolycyclic ligands* (in Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds, Eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Pergamon Press, 21.3, 915, 1987).
23. E. CONSTANTIN, F.H. KOTZYBA-HIBERT, J.-M. LEHN, P. TRALDI, *Electron impact mass spectra of some new macropolycycles* (Organic Mass Spectrometry, 22, 13, 1987).
24. J.-M. LEHN, *Supramolecular chemistry-Scope and perspectives. Molecules, supermolecules, and molecular devices* (Nobel Lecture). (Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 27, 1, 1988).

THÈSE

Thèse de Doctorat d'Etat

Béatrice ALPHA, *Cryptates photoactifs de lanthanides - De nouveaux marqueurs luminescents* (Université Louis Pasteur, 21 décembre 1987).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— STRASCHEM, Université Louis Pasteur, A university-industry meeting, Strasbourg, 2-3 juillet 1987, *Some results and Perspectives in Molecular Science and Engineering*.

— Congrès de la Société Française de Physique, Strasbourg, 6-10 juillet 1987, *Molécules, Supermolécules, Composants Moléculaires : Vers une Electronique et une Ionique Moléculaires*.

— Symposium International Réactivité en Chimie, Itodys, Université de Paris VII, Paris, 6-10 juillet 1987, *Supramolecular Catalysis and Enzyme Models*.

— 44.WEH-Seminar « Physikalische und Chemische Aspekte der Molekularelektronik » im Physikzentrum Bad Honnef, 22-23 septembre 1987, *Von supramolekularer Chemie zu molekularen Elektronik und Ionik*.

— Observatoire Français des Techniques Avancées, Paris, 8 octobre 1987, *De la Chimie Supramoléculaire vers une Electronique et une Ionique Moléculaires*.

— W.S. Johnson Symposium, Stanford University, 16-17 octobre 1987, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Distinguished Visiting Speaker for 1988, The University of Calgary, Alberta, Canada, 19-21 octobre 1987, I) *Molecular Recognition - Design of Receptor and Coreceptor Molecules* ; II) *Catalysts and Transport Properties - Design of Catalysts and Carriers* ; III) *CHEMISTRY 2000 : Some Achievements and Perspectives*.

— Lansdowne Lecturer, University of Victoria, British Columbia, 22-24 octobre 1987, *SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY - CHEMISTRY BEYOND THE MOLECULE* ; I) *Molecular Recognition - Design of Receptor and Coreceptor Molecules* ; II) a) *Catalysis and Transport Processes - Design of Catalysts and Carriers* ; b) *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— Advances in Catalytic Technologies (ACT), Catalytica, San Jose, California, 26-27 octobre 1987, *Supramolecular Catalysis*.

— Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Bruxelles, 18 novembre 1987, *Science et Ingénierie Moléculaires : Quelques bilans et Perspectives à l'Horizon 2000*.

— Académie Royale des Sciences, Stockholm, Conférence Nobel, 8 décembre 1987, *Supramolecular Chemistry - Scope and perspectives : Molecules, Supramolecules, Molecular Devices*.

— Universités d'Uppsala, Göteborg, Lund, Copenhague, 12-16 décembre 1987, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

1988

— The 1st Eurasia Conference on Chemistry of Solution, Bangkok, 4-8 janvier 1988, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives - Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— Université de Chulalongkorn, Bangkok, 7 janvier 1988, *Supramolecular Organic Chemistry*.

— Journée Jean-Marie Lehn, Rhône-Poulenc Lyon, 3 février 1988, *Perspectives en chimie Supramoléculaire*.

— Faculté des Sciences, Université de Nancy, Journée Victor Grignard, 25 février 1988, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— EUCHEM Conference in Inorganic Chemistry - First European Inorganic Chemistry Seminar, Dourdan, 5-9 avril 1988, *Coordination Compounds as Molecular Devices : Light Conversion, Electron Transfer and Self-Assembling*.

— CIBA Foundation 40th Annual Lecture, 11 avril 1988, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— The Fifth Hirst Memorial Lecture, University of St. Andrews, 12 avril 1988, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— Royal Society of Chemistry - Annual Congress, University of Kent at Canterbury, 12-15 avril 1988, *Results and Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— Colloquium on Computer Simulations in Protein Engineering and Drug Design, Alliant Computer, Amsterdam, 22 avril 1988, *Molecular Recognition and Receptor Design*.

— Comité des Applications de l'Académie des Sciences (C.A.D.A.S.), Institut de France, 10 mai 1988.

— Faculté des Sciences de Reims, 18 mai 1988, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Dipartimento di Chimica Organica dell'Università di Pavia, 27 mai 1988, *Metal Ion Binding and Supramolecular Catalysis : A Highly Versatile Macrocyclic Receptor Molecule*.

— Département de Chimie des Universités de Trondheim et d'Oslo, Compagnie Norsk Hydro, Porsgrunn, Norvège, 6-8 juin 1988, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

Docteur Mir Wais HOSSEINI, CR1 C.N.R.S.

— Organisch-Chemisches-Institut der Universität Bonn, RFA, 30 octobre 1987, *Anion Complexation by Macro(Poly)cyclic Polyammonium Receptor Molecules, from Binding to Catalysis*.

— Organisch-Chemisches-Institut, Technische Universität München, RFA, 30 décembre 1987, *Anion Binding by Synthetic Receptors : From Complexation to Supramolecular Catalysis*.

— Faculté de Pharmacie, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 25 janvier 1988, *Catalyse Supramoléculaire : Un pas vers les Enzymes Artificiels*.

— Université Claude Bernard, Lyon, 1 mars 1988, *De la Complexation à la Catalyse Supramoléculaire*.

— Rhône-Poulenc Recherche, Lyon Saint-Fons, 2 mars 1988, *Catalyse Supramoléculaire : Un pas vers les Enzymes Artificiels*.

— Congrès Ionophores, Prague, Tchécoslovaquie, 18-20 avril 1988, *Supramolecular catalysis : A Step towards Artificial Enzymes*.

Docteur Bernard DIETRICH, DR2 C.N.R.S.

— I.P.S.O.I. Marseille, Cycle d'Actualisation des Connaissances, 17 juin 1987, *Complexes Macrocycliques - Applications des Ethers-Couronnes et Cryptates - Complexes d'Anions*.

B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

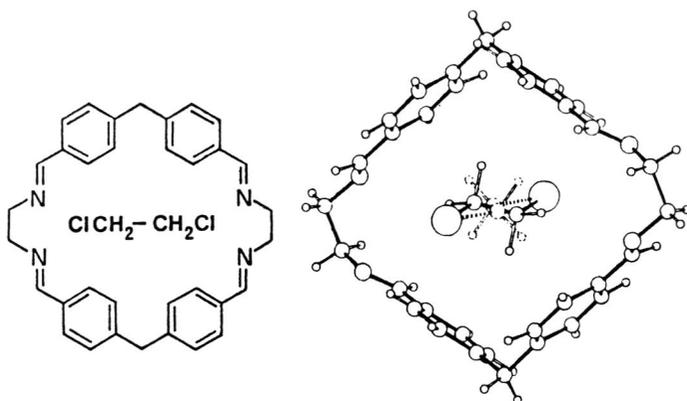
B 1) *Equipe « Interactions Moléculaires »* dirigée par J.M. LEHN (E.R. 285 du C.N.R.S).

I. - RÉCEPTEURS MOLÉCULAIRES - RECONNAISSANCE MOLÉCULAIRE

1) Récepteurs macrocycliques de type cyclophane

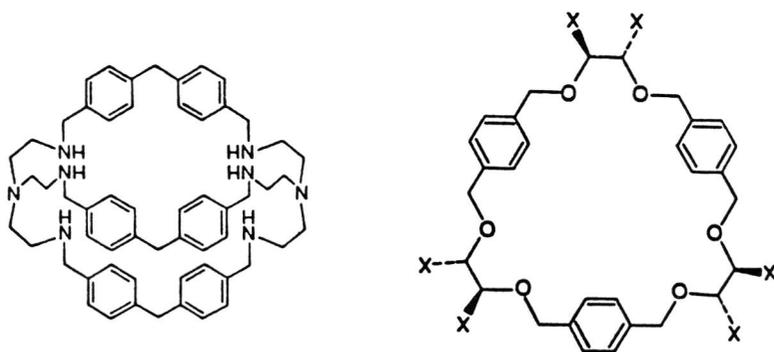
La cristallisation à partir du 1,2 dichloroéthane de la tétraimine macrocyclique contenant deux unités diphénylméthane synthétisée précédemment a per-

mis d'obtenir des cristaux d'un complexe d'inclusion d'une molécule de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$; sa structure a été déterminée (en collaboration avec M. CESARIO, J. GUILHEM et C. PASCARD, ICSN, Gif-sur-Yvette).

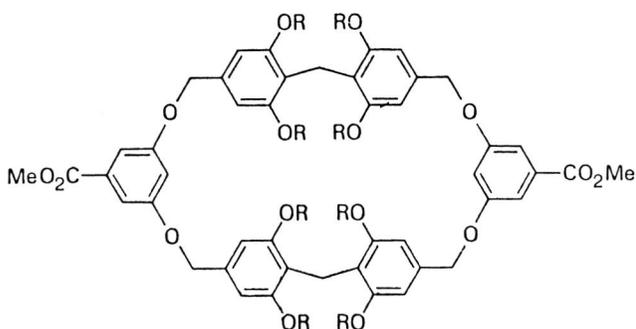


L'hexamine bicyclique obtenue précédemment a fourni des cristaux de complexes moléculaires avec des substrats comme le butyne-1,4-diol, $\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$; dans ce cas une détermination de structure est envisagée. La forme protonée de l'hexamine correspondante a permis l'isolement de cristaux avec le dianion succinate. La détermination des constantes de stabilité des complexes formés par ce récepteur avec divers dianions, est en cours.

La synthèse du trimère hexacarboxylique dérivé de l'acide tartrique et du para-xylène a été reprise. Ce composé est intéressant à la fois comme récepteur potentiel de l'acétylcholine et comme base d'un canal polypode (R. MERIC, J.P. VIGNERON).



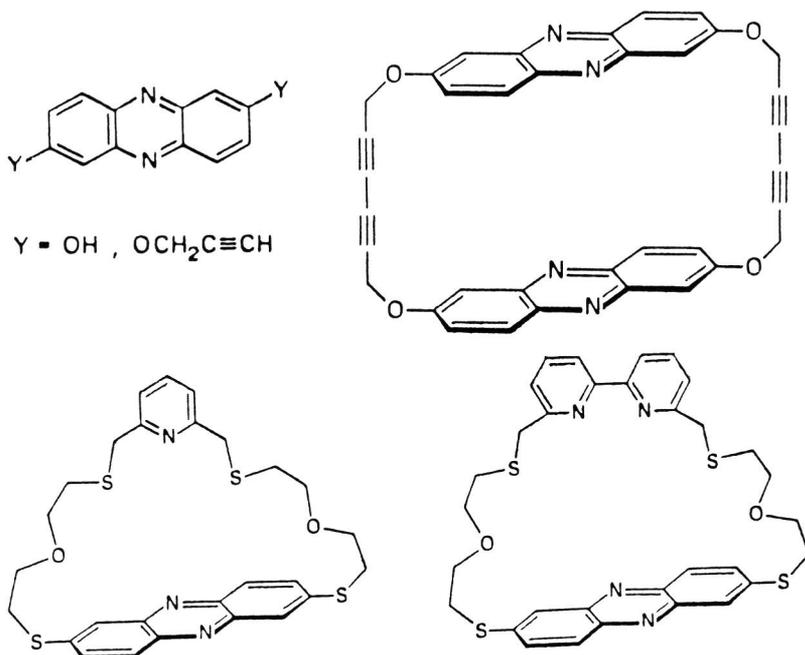
De nouveaux composés macrocycliques comportant des unités diphenylméthane polysubstituée, ont été obtenus. En particulier, en utilisant un groupement protecteur allylique ($R = \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$), la déprotection a pu être effectuée de façon satisfaisante, conduisant à un octaphénol ($R = \text{H}$). Après saponification des groupes ester, cette molécule devient soluble en milieu basique et représente donc une sorte d'analogue des cyclodextrines puisqu'elle contient une cavité hydrophobe portant des groupes phénoliques hydrophiles. La complexation de sels d'ammoniums quaternaires ainsi que celle de molécules neutres est à l'étude (M. DHAENENS, J.-P. VIGNERON).



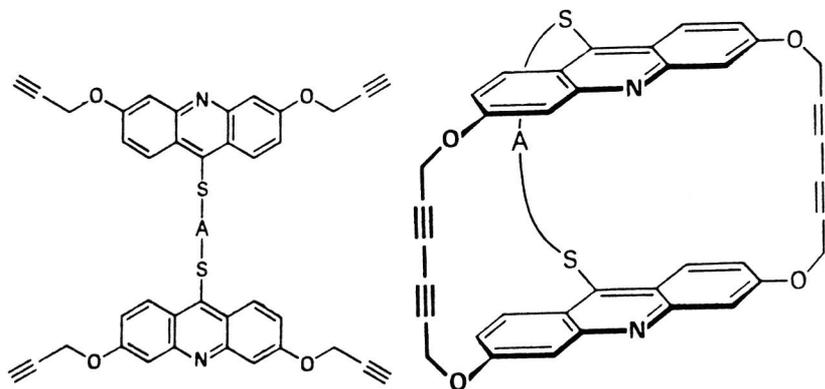
2) Récepteurs de type cyclointercalant

Un *cyclo-bis-intercalant-bis-phénazine*, macrocycle contenant deux groupes phénazine maintenus par deux groupes diacétyléniques, a finalement pu être obtenu par couplage cuivrique de deux sous-unités acétyléniques. La méthylation des deux groupes phénazine conduit à deux isomères mono-N-méthylphénazinium.

Un dérivé de la phénazine portant deux chaînes $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ a été condensé avec la 2,6-dibromométhyle pyridine et la 6,6'-dibromométhyle-2,2'-bypyridine conduisant à deux récepteurs ditopiques à sites mixtes ; ils contiennent à la fois un groupe intercalant et une unité de complexation d'un ion métallique. Effectivement, des études préliminaires ont permis de détecter la complexation d'ions Ag(I) et Cu(I) (F. SCHMIDT).



Après des essais exploratoires, un précurseur contenant deux unités acridine pourvues chacune de deux groupes acétyléniques, a été synthétisé. La cyclisation de ce composé par couplage cuivrique s'effectue avec un bon rendement, conduisant à un récepteur cyclo-bis-intercalant *bis-acridine*. Le triple pontage délimite une cavité intramoléculaire bien définie et maintenue par les ponts diacétyléniques rigides ; des cristaux de bonne qualité ont pu être obtenus. D'autres variations sur cette structure sont à l'étude (S. CLAUDE).

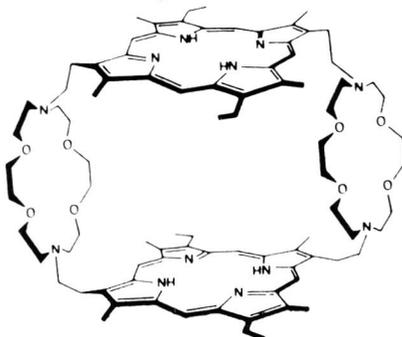


La condensation d'un dérivé 9,10-bisbromométhyle de l'anthracène avec la 2,6-bisthiométhyl-pyridine a conduit préférentiellement au produit (1 + 1) plutôt qu'au macrocycle (2 + 2) souhaité. D'autres essais dans ce sens sont en cours (Y.H. JACQUET).

3) Interaction avec les acides nucléiques

Les études photophysiques d'interaction du dication N,N'-diméthyl-diazapero-pyrénium avec des polynucléotides à simple brin et double brin ont été poursuivies, confirmant les observations précédentes, notamment la fixation préférentielle sur les molécules à simple brin.

Les deux sous-unités porphyriniques du récepteur macropentacyclique obtenu précédemment sont susceptibles d'agir comme éléments intercalants avec les acides nucléiques. Une étude photophysique de cette interaction avec les polynucléotides simple brin et double brin est en cours (A. SCHWOK, en collaboration avec le laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire Naturelle, Professeur HELENE).



II. - PHASES ORGANISÉES : MOTIFS MÉSOGÈNES, PHASES MÉSOMORPHES

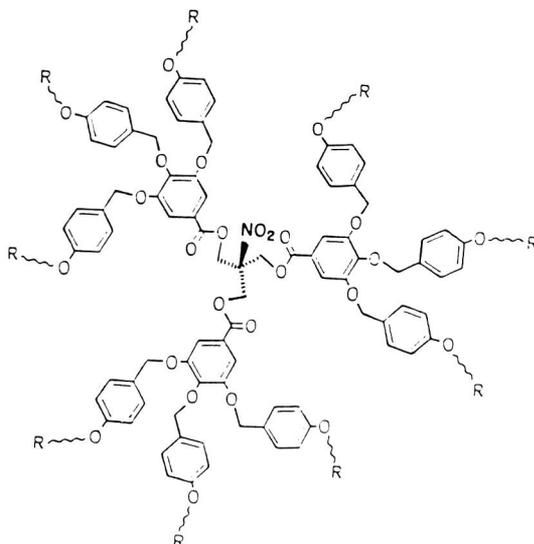
1) Phases tubulaires

La synthèse de nouveaux macrocycles contenant plusieurs 2,2'-bipyridines a été poursuivie, mais les dérivés obtenus, à 6 et 8 chaînes paraffiniques, ne présentent pas de phases tubulaires. D'autres composés macrocycliques sont à l'étude, utilisant notamment des motifs mésogènes dérivés de l'acide gallique (J. MALTHETE).

La formation à l'interface air-eau de monocouches de dérivés mésogènes (Annuaire 1984-1985, pp. 285-286) des macrocycles [18]-N₆ et [30]-N₁₀ a été mise en évidence (D. POUPINET et R. VILANOVE, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée). Il apparaît que les polybenzamide macrocycliques constitutifs de la couche de Langmuir s'organisent de telle sorte que le macrocycle se plaque sur l'eau avec son cortège de benzoyles dont les chaînes paraffiniques se dressent perpendiculairement à la surface de l'eau.

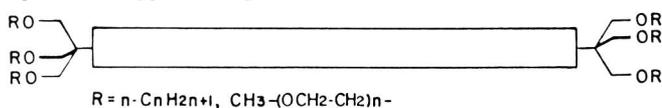
2) Utilisation du motif DOBOB

L'introduction du motif DOBOB (Annuaire 1986-1987, p. 240) dans diverses structures moléculaires nous a permis d'obtenir d'intéressants exemples de phases colonnaires. Par exemple, ce dérivé du tris-(hydroxyméthyl) nitrométhane possède une phase colonnaire depuis la température ambiante jusqu'à 158°C (J. MALTHETE, en collaboration avec A.M. LEVELUT, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay)



3) Bis-tripodes mésogènes

Des composés du type *bis-tripode*

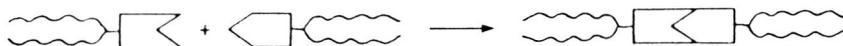


sont en cours d'étude. Lorsque le cœur central est suffisamment long, ils présentent des propriétés mésomorphes. De tels composés doivent permettre d'associer les propriétés complexantes des dérivés où $R = CH_3 - (OCH_2-CH_2)_n-$ à l'arrangement mésomorphe qu'ils sont susceptibles de présenter (J. MALTHETE).

4) Phases mésomorphes supramoléculaires « informées »

Une nouvelle direction a été explorée. Elle repose sur l'idée suivante : l'interaction entre deux sous-unités non mésogènes en elles-mêmes pourrait

conduire à une espèce supramoléculaire mésogène. De plus, si tel est le cas, la sélectivité des interactions intermoléculaires peut être utilisée pour faire en sorte que la supermolécule mésogène ne se forme qu'à partir de composants complémentaires. Ainsi les phénomènes de reconnaissance opérant à l'échelle moléculaire se traduiront à l'échelle macroscopique du matériau par l'apparition d'une phase mésomorphe que l'on peut qualifier de *supramoléculaire* et *informée*, puisqu'elle repose sur des supermolécules dont la formation est conditionnée par l'information moléculaire présente dans les sous-unités mésophiles qui la composent.



Le greffage de motifs propices au mésomorphisme sur des dérivés de bases nucléiques et d'autres éléments hétérocycliques complémentaires est en cours et les propriétés des sous-unités mésophiles obtenues sont à l'étude (J. BRIENNE, I. STIBOR).

5) Composés mésogènes pour l'optique non-linéaire

Les résultats portant sur la synthèse et les propriétés optiques non-linéaires de composés donneur-accepteur DA de type stilbénique et diacétylénique ont été publiés (25). D'autres composés de ce genre sont à l'étude (C. FOUQUEY).

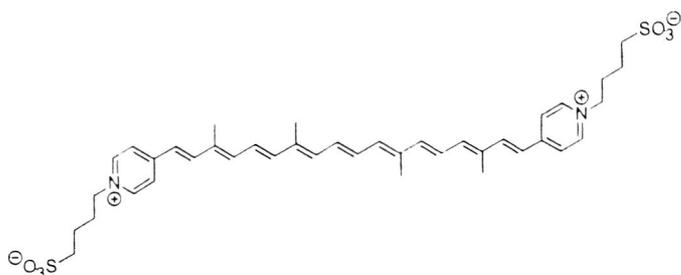
Les résultats obtenus sur l'inversion du cône cyclotribenzylène (26), les propriétés structurales des phasmides (27) et la synthèse de composés aromatiques polyalcoylés (28) ont été publiés.

III. - CHIMIONIQUE

1) Electronique moléculaire - Fils moléculaires

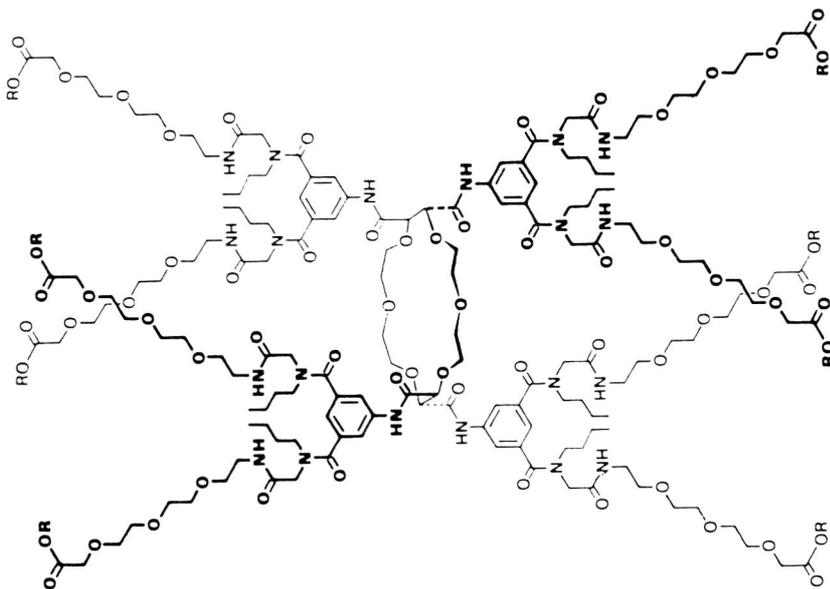
Des *caroviologènes* zwitterioniques ont été préparés (M. BLANCHARD-DESCE). Leur incorporation dans les membranes bicouches phospholipidiques de vésicules a été réalisée. En utilisant un réducteur externe (dithionite de sodium) et un oxydant interne (ferricyanure de potassium), l'aptitude de ces fils moléculaires transmembranaires à transférer des électrons du réducteur externe vers l'oxydant interne a été mise en évidence (S.-I. KUGIMIYA).

Il est aussi possible d'incorporer les *caroviologènes* dicationiques dans des bicouches phospholipidiques dopées en dihexadécylphosphate de sodium ; les propriétés de ce système sont à l'étude (T. LAZRAK).



2) Une nouvelle approche de la mise au point d'un canal ionique transmembranaire a été explorée. Elle repose sur le greffage de chaînes multiples sur un macrocycle de sorte à ce que l'espèce polypode résultante présente les caractéristiques suivantes : — deux faisceaux de chaînes assez longues pour traverser une demi-épaisseur membranaire, contenant des sites d'interaction avec les cations et s'appuyant sur, — un cœur macrocyclique capable de complexer et de sélectionner les cations ; — des fonctions polaires en bout de chaîne permettant d'ancrer la molécule résultante de façon transmembranaire.

Une telle « *gerbe moléculaire* » basée sur un macrocycle 18-O₆ tétrafonctionnalisé, a été synthétisée ; elle possède les propriétés structurales désirées (L. JULLIEN). L'incorporation de l'octacarboxylate correspondant dans des vésicules phospholipidiques, probablement de manière transmembranaire, a été mise en évidence (T. LAZRAC).

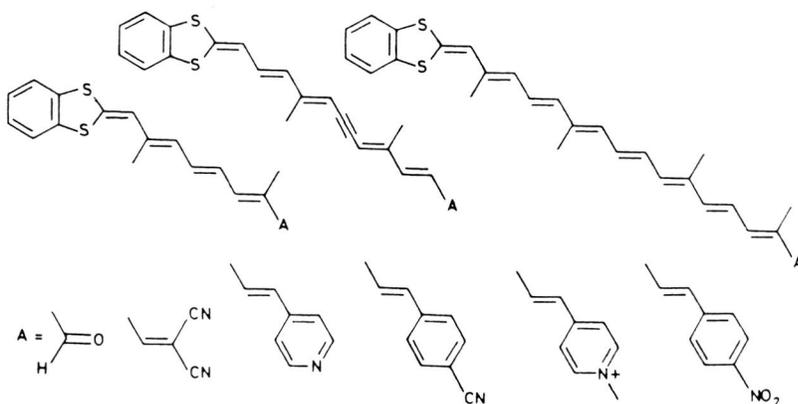


3) Nanostructures

Un développement important de l'ingénierie moléculaire, notamment dans le but de réaliser des composants moléculaires, est la mise au point de molécules de grande taille possédant des architectures et des activités (électro-, iono-, photo-, etc.) définies. Les hélicates, les fils moléculaires et les canaux ioniques en gerbe représentent des approches de telle *nanostuctures fonctionnelles* susceptibles de présenter respectivement des propriétés d'auto-organisation, d'électro-activité et d'iono-activité. L'assemblage ultérieur de tels éléments pourrait conduire à la mise au point de *nanocircuits*.

4) Polyènes donneur-accepteur

Plusieurs séries de polyènes de différentes longueurs portant le même groupe donneur benzodithia et différents groupes accepteurs ont été synthétisés ; certains de ces composés présentent des propriétés optiques non-linéaires marquées (29).



Des polyènes présentant des groupes donneurs diméthylanilino ont été synthétisés. Leur étude photophysique ainsi que celle des polyènes DA précédents est en cours ; la présence de transitions de transfert de charge conduisant à des états fortement polarisés a été mise en évidence (M. BLANCHARD-DESCE, A. SCHWOK).

PUBLICATIONS

25. C. FOUQUEY, J.-M. LEHN, J. MALTHETE, *Liquid crystals for non-linear optics : mesophases formed by push-pull stilbenes and diacetylenes* (J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1424, 1987).

26. J. MALTHETE, A. COLLET, *Inversion of the cyclotribenzylene cone in a columnar mesophase : a potential way to ferroelectric materials* (J. Am. Chem. Soc., 109, 7544, 1987).
27. A.M. LEVELUT, J. MALTHETE, C. DESTRADE, T. NGUYEN HUU, *Structural features of the hexagonal phase of phasmidic liquid crystals* (Liquid Crystals, 2, 877, 1987).
28. H. STRZELECKA, C. JALLABERT, M. VEBER, J. MALTHETE, *Synthèse efficace de composés aromatiques polyalcoxylés* (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 156, 347, 1988).
29. M. BLANCHARD-DESCE, I. LEDOUX, J.-M. LEHN, J. MALTHETE, J. ZYSS, *Push-pull polyenes and carotenoids : synthesis and non-linear optical properties* (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 737, 1988).

THÈSE

Thèse de Doctorat d'Etat

F. SCHMIDT, *Synthèses et propriétés d'un récepteur macrocyclique à parois planes, et d'éléments structuraux plans dérivés de l'anthracène et de la phénazine* (Université Pierre et Marie Curie, Paris, 21 avril 1988).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

— Les conférences présentées par le Professeur J.-M. LEHN (voir ci-dessus) ont porté à la fois sur les travaux réalisés au Collège de France et à l'Université Louis Pasteur.

Docteur Jacques MALTHETE, CR1, C.N.R.S.

— Colloque d'Expression Française sur les Cristaux liquides, Arcachon, septembre 1987, *Relations entre structure moléculaire et propriétés mésomorphes thermotropes : résultats récents*.

— Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, mars 1988, *Relations entre structure moléculaire et propriétés mésomorphes : résultats récents*.

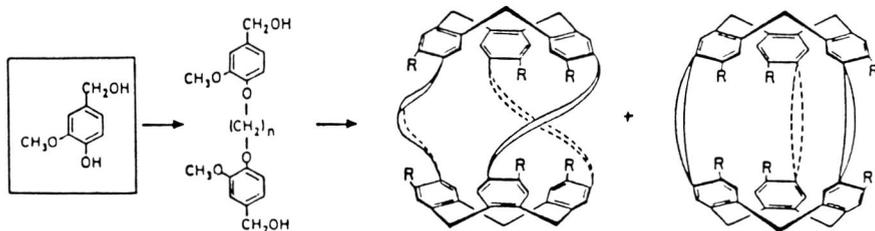
B 2) *Travaux de l'équipe « Interactions moléculaires et Stéréochimie » (ER 285 du C.N.R.S.)*

Equipe animée par A. COLLET, Directeur de recherche, C.N.R.S.

I. - RECONNAISSANCE MOLÉCULAIRE

L'étude des « cryptophanes » et de leurs complexes d'inclusion a fait l'objet de développements dans trois directions principales.

a) Recherche de nouvelles méthodologies dans la synthèse des cryptophanes et leur transformation (J. GABARD et J. CANCEILL). Le résultat le plus marquant est la découverte d'une méthode de synthèse de certains cryptophanes *en seulement deux étapes* à partir de l'alcool vanillique [71] ; cette méthode est résumée dans le schéma ci-dessous :



Cette procédure, qui permet de préparer les cryptophanes dans des quantités jusqu'alors inaccessibles, ouvre des perspectives nouvelles quant à leur utilisation et à leurs applications éventuelles.

b) Etudes des complexes que forment les cryptophanes avec certaines molécules neutres. Ces complexes, très faciles à mettre en évidence et à étudier, permettent une véritable dissection des processus cinétiques et thermodynamiques qui interviennent dans les phénomènes de reconnaissance et déterminent la sélectivité. Un travail concernant l'étude par RMN des complexes des cryptophanes A, C, et E avec des molécules lipophiles de type halogénoalcane est en voie d'achèvement et sera publié prochainement.

Diverses extensions de ces études sont prévues, notamment (i) complexation des gaz rares (Xénon) et mesure calorimétrique des enthalpies de complexation, en collaboration avec J. REISSE (Bruxelle) ; (ii) études des complexes formés par les cryptophanes de grande taille ; (iii) complexation de substrats lipophiles chargés (par ex. Me_4N^+ et analogues) ; (iv) modélisation des phénomènes de complexation par les nouvelles méthodes de dynamique moléculaire.

c) L'observation par Mlle A. RENAULT et M^{me} J. LAJZEROWICZ (Grenoble), en association avec P. BATAIL (Orsay) que certains cryptophanes sont oxyda-

bles de façon réversible par l'iode ou électrochimiquement ouvre la voie à l'obtention de matériaux à *transfert de charge tridimensionnel*. L'électrocrystallisation en présence d'anions tel que PF_6^- ou certains clusters métalliques conduit à des cristaux très fortement colorés dont l'étude est en cours.

Afin de renforcer le caractère donneur d'électrons de ces molécules, la synthèse de *cryptophanes soufrés* a été entreprise par J. CANCEILL qui a pu obtenir, malgré de nombreuses difficultés, les premiers spécimens de cette nouvelle famille.

II. - ASSEMBLAGES MOLÉCULAIRES ORGANISÉS

Ce thème recouvre la recherche de nouvelles phase mésomorphes, la recherche de diacétylènes dissymétriques polymérisables, et l'étude de transitions de phases.

a) Le résultat le plus significatif dans le domaine des cristaux liquides est la description, avec Jacques MALTHETE, d'une nouvelle voie d'accès potentielle à des matériaux ferroélectriques (26). L'idée serait d'utiliser une mésophase colonnaire pourvue d'un noyau central de géométrie conique (cyclotrivéatrylène, calixarène, etc.), et susceptible de s'inverser sous l'influence d'un champ, sans qu'aucun déplacement de l'ensemble de la molécule ne soit nécessaire (voir schéma). Dans le cas de la molécule représentée ci-dessous, qui forme une mésophase colonnaire hexagonale de l'ambiante à 150° C, la mesure de la barrière d'inversion du cône central permet de déterminer les conditions dans lesquelles un dispositif ferroélectrique pourrait être réalisé à partir de matériaux de ce type.

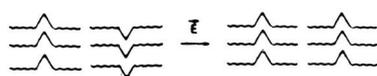


Figure 1. Antiferroelectric-to-ferroelectric transition in a columnar mesophase made of molecules with a cone-shaped core.

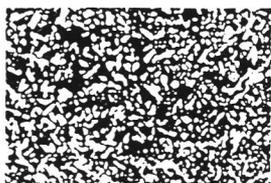
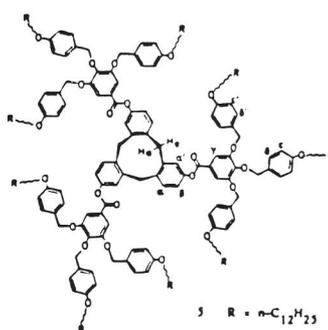


Figure 2. Optical texture of the mesophase of 5 at 146 °C, as observed between crossed Nicol, on cooling from the liquid phase.



mésophases colonnaires ferroélectriques

b) Les efforts portant sur l'obtention de polydiacétylènes monocristallins de structure non centrée (matériaux destinés à l'optique non linéaire (ONL)) ont

commencé à porter leurs fruits. Après avoir décrit le premier diacétylène dissymétrique (pTS-pFBS) cristallisant dans un système non centré (Pc) et polymérisable à 100 % par voie thermique ou photochimique (31), J. CAN-CEILL a découvert un groupement « polymérogénique » ($\text{Ph-CH}_2\text{-NH-CO-}$) qui paraît, dans de nombreux cas, favoriser la polymérisation de diacétylènes non symétriques (37). Les raisons structurales de ce comportement ne sont pas encore parfaitement élucidées.

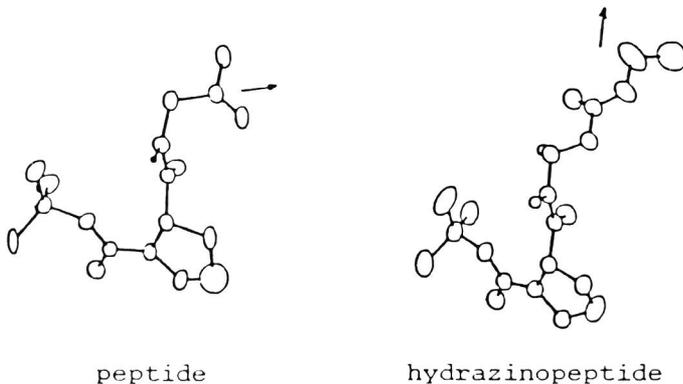
c) En collaboration avec le Groupe de Physique cristalline de Rennes I, divers travaux de microcalorimétrie portant sur les transitions de phases de plusieurs composés organiques ont été effectués (35).

III. - HYDRAZINOACIDES

Une thèse portant sur la synthèse et l'utilisation d' α -hydrazinoacides $\text{R-CH(NHNH}_2\text{)-CO}_2\text{H}$ a été soutenue par Mlle Joëlle VIRET en mars 1988.

L'objectif de ces études était (i) de mettre au point une méthodologie de synthèse simple d' α -hydrazinoacides optiquement actifs, (ii) d'étudier leurs propriétés, (iii) de les utiliser comme substitués d'aminoacides dans des analogues de peptides.

A la suite des résultats obtenus par Mlle VIRET, ce thème devrait maintenant faire l'objet de nouveaux développements, principalement dans la direction des « hydrazinopeptides », dont une première structure cristalline vient d'être déterminée par A. AUBRY à Nancy (38). Il apparaît nettement que l'introduction d'une liaison hydrazinopeptidique -CO-NH-NH- au sein d'un peptide doit entraîner un profond changement conformationnel, et donc une modification de l'activité biologique. Le schéma ci-dessous illustre la différence de conformation existant entre l'hydrazinopeptide modèle Boc-Pro-HGly-OEt (HGly étant l'hydrazinoglycine), et le peptide correspondant Boc-Pro-Gly-OH (38).



IV. - CHIRALITÉ

La réflexion générale de l'équipe, sur la préparation de molécules optiquement actives, s'est poursuivie à des niveaux divers, notamment en fonction de problèmes soumis par l'industrie. La présence de plus de 530 participants au 1^{er} Symposium international sur la séparation des molécules chirales, qui vient de se tenir à Paris, et dont A. COLLET était l'un des organisateurs, atteste s'il en était besoin de l'importance de ce domaine, en particulier pour l'industrie pharmaceutique.

Plusieurs publications nouvelles portant sur la stratégie d'accès aux molécules chirales sont en cours de rédaction et devraient être publiées assez rapidement. Dans le même esprit, A. COLLET a donné une série de cours (9 heures) chez Rhône-Poulenc Santé à Vitry, portant sur la séparation des isomères optiques.

V. - NOUVEAUX COMPOSÉS FILARICIDES

M^{mes} M. LECLERCO et M.-J. BRIENNE ont poursuivi les recherches entreprises par l'équipe de J. JACQUES depuis plusieurs années. D'autres sulfonamides acétyléniques ont été préparés par une méthode originale de synthèse et testés par l'équipe du Pr. P. GAYRAL (Châtenay-Malabry). Certains de ces composés devraient être prochainement essayés contre les filaires de grands animaux. Une publication est parue (39) rassemblant nos premiers résultats, lesquels ont donné lieu, par ailleurs à plusieurs présentations orales.

PUBLICATIONS

30. D'après A. COLLET, *Les cages moléculaires* (Pour la Science, n° 112, février 1987, 8-9).
31. M. BERTAULT, J. CANCEILL, A. COLLET, et L. TOUPET, *Synthesis and polymerization of pTS-pFBS, a dissymmetrical diacetylene. X-ray crystal structure of the monomer and of the polymer at 143 K* (Makromol. Chem., Rapid. Commun., 8, 443-450, 1987).
32. J. CANCEILL, A. COLLET, G. GOTTARELLI et P. PALMIERI, *Synthesis and exciton optical activity of D3 cryptophanes* (J. Am. Chem. Soc., 109, 6454-6464, 1987).
33. J. GABARD, J. CANCEILL, et A. COLLET, *New D3 and C3h cryptophanes with ethylenic bridges* (Tetrahedron, 43, 4531-4538, 1987).

34. A. COLLET, *Cyclotrimeratrylenes and cryptophanes* (Tetrahedron, 43, 5725-5759, 1987) (Tetrahedron Report).
35. C. ECOLIVET, M. BERTAULT, A. MIERZEJWSKI et A. COLLET, *Brillouin scattering and calorimetric studies of structural phase transitions in anthracene-TCNB and p-dichlorobenzophenone* (Dynamics of molecular crystals, J. Lascombe éditeur, Elsevier Science Publ. B.V., Amsterdam 1987, pp. 187-192).
36. M. BERTAULT, J. CANCEILL, A. COLLET et L. TOUPET, *Synthesis and solid-state polymerization properties of symmetrical and unsymmetrical diacetylenes containing a « polymerogenic » side group* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 163-166, 1988).
37. J. CANCEILL et A. COLLET, *Two-step synthesis of D3 and C3h cryptophanes* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 582-584, 1988).
38. J. VIRET, V. PICHON-PESME, A. AUBRY et A. COLLET, *Synthèse et conformation à l'état solide d'un fragment hydrazinopeptidique modèle, Boc-Pro-HGly-OEt* (New. J. Chem., 1988, 1, sous presse).
39. M.-J. BRIENNE, D. VARECH, M. LECLERCO, J. JACQUES, N. RADEMBINO, M.-C. DESSALLES, G. MAHUZIER, C. GUEYOUCHE, C. BORIES, P. LOISEAU et P. GAYRAL, *New Antifilarial Agents. 1. Epoxy Sulfonamides and Ethynesulfonamides* (J. Med. Chem., 30, 2232, 1987).
40. J. JACQUES, *De l'importance de l'eau courante* (Nouv. J. Chim., 11, 747, 1987).
41. J. JACQUES, *Invisible, trop visible, mal vue...* (L'actualité chimique, oct. 1987, p. XI).
42. J. JACQUES, *Berthelot, autopsy d'un mythe*, Belin ed., 1987.

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Docteur A. COLLET, Directeur de recherche, C.N.R.S.

1987

— Lyon, ESCIL. « Problèmes de reconnaissance moléculaire ».

1988

— Vitry, Rhône-Poulenc Santé. « Méthodologie d'accès aux énantiomères » (9 heures).

— Reims, Université. « Problèmes de reconnaissance moléculaire ».

— Bologne, Université. « Strategies in optical resolution » (15 heures).

— Montpellier, USTL. « Problèmes de reconnaissance moléculaire ».

— Paris, 1st International symposium on separation of chiral molecules. « Strategy and practice of resolutions mediated by crystallization techniques ».

— Göteborg, Suède, French-Swedish symposium on selective organic synthesis. « Some surprizing reactions in cryptophane chemistry ».

THÈSE

Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI

Joëlle VIRET, *Contribution à l'étude des α -hydrazinoacides et des hydrazino-peptides.*

B 3) *Equipe de « Chimie Macromoléculaire »* (appartenant à l'UA 24 du C.N.R.S.)

dirigée par S. BOILEAU, DR1, C.N.R.S.

I - POLYMÉRISATION ANIONIQUE

La nature des espèces ioniques présentes dans des solutions de sels de lithium complexés par les cryptands a été examinée dans le THF et dans le toluène, par RMN du ^7Li et du proton et par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible. Le cation Li^+ est situé à l'intérieur du cryptand et le déplacement chimique du Li^+ + [211] dépend de la structure de l'anion dans un solvant donné (THF) et varie avec le solvant pour un anion donné. (Ces travaux ont été effectués en collaboration avec J.P. KINTZINGER, laboratoire de Chimie organique physique, Strasbourg).

Les centres actifs formés lors de la polymérisation anionique de l'isopropé-nyl-2 naphthalène (IP2N) amorcée par le n-BuLi ont été étudiés par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible, dans le THF entre -80° et $+20^\circ\text{C}$. Les carbanions verts observés à basse température subissent, lorsque celle-ci est supérieure à 0°C , une transformation irréversible en nouvelles espèces incapables d'amorcer la polymérisation de l'IP2N. Il est possible d'obtenir des carbanions verts dans le toluène, en ajoutant du [211] à une solution de monomère et de n-BuLi, à basse température. Un mécanisme de la réaction de désactivation a été proposé (travaux effectués en collaboration avec l'Institut de Chimie organique de l'Université de Mayenne, Professeur R.C. SCHULZ et T. RHEIN).

L'effet de l'eau sur la polymérisation anionique de l' α -méthyl- α -n-propyl- β propiolactone a été examiné en collaboration avec M. CAMPS (Université de Saint-Etienne) et avec le Professeur R.W. LENZ (Université d'Amherst). Les mesures cinétiques ont été conduites dans le THF à 38,6°C, avec le contre-ion Et_4N^+ . Les résultats montrent que les paires d'ions hydratés ne contribuent pas à la propagation et que les ions libres sont moins réactifs que les paires d'ions.

II. - POLYSILOXANES FONCTIONNELS

Ces nouveaux polymères sont principalement obtenus par modification chimique de polyméthylhydrosiloxanes avec des composés allyliques, par hydrosilylation en présence de catalyseurs à base de platine.

Le greffage de carbonates allyliques mésomorphes sur des polymères porteurs de fonctions SiH a conduit à des polysiloxanes en peigne qui sont aussi mésomorphes. Cependant, leur texture est quelquefois difficile à caractériser. Ceci peut provenir du fait que l'hydrosilylation s'effectue en α et en β dans un rapport 20/80 ; la présence d'un groupement méthyle sur le carbone en α du silicium empêcherait un bon alignement des groupes mésogènes latéraux.

La modification de polyméthylhydrosiloxanes par des oligooxyéthylènes allyliques et par des carbonates allyliques a permis de préparer des polymères solubles dans l'eau dont les fonctions carbonate sont hydrolysables. Des applications dans le domaine des polymères supports de médicaments peuvent être envisagées.

De nouveaux complexes de transfert de charge macromoléculaires ont été obtenus à partir de polysiloxanes porteurs de fonctions SiH modifiés par le carbonate d'allyle et de carbazole. Le polycarbonate d'allyle et de carbazole a été par ailleurs préparé par polymérisation radicalaire du monomère correspondant. Les constantes de complexation de ces polymères avec le TCNQ ont été mesurées dans le chlorure de méthylène à 20°C. Elles sont beaucoup plus faibles que celle obtenue pour le polycarbamate de vinyle et de carbazole. L'augmentation de la longueur de l'espaceur ou de la flexibilité de la chaîne provoque un découplage important des groupements donneurs et supprime l'effet « polymère » remarquable trouvé pour le polycarbamate de vinyle et de carbazole.

Une série de copolysiloxanes contenant des proportions variables en greffons fluorés et non fluorés a été préparée par cohydrosilylation de mélanges d'éthers allyliques fluorés et non fluorés par du polyméthylhydrosiloxane. Le comportement thermique et les propriétés de tension superficielle de ces polymères ont été examinées en collaboration avec C. TAUPIN.

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

L'influence de divers paramètres sur la polycondensation de bischloroformiates avec des biphénols dans des mélanges : solvant organique/soude aqueuse, en présence d'un sel d'ammonium quaternaire a été examinée. Des essais de préparation de polycarbonates mésomorphes par catalyse par transfert de phase ont été tentés à partir du dihydroxy-4,4' biphényle.

La dynamique de cyclisation des chaînes de polycarbonates obtenus à partir du bisphénol A et du bischloroformiate de diéthylène glycol a été étudiée par fluorescence sur des échantillons possédant des chromophores (dérivés du pyrène) à chaque extrémité. Les mesures ont été effectuées sur des polycarbonates fractionnés possédant une distribution des masses molaires inférieure à 1,2, dans l'acétone, l'acétonitrile et le toluène. Le comportement de ces polymères est en bon accord avec celui du polystyrène. Toutefois, les chaînes de polycarbonate présentent une plus grande tendance à former des cycles que des chaînes de polystyrène ayant le même nombre de liaisons. Ceci peut s'expliquer par la flexibilité notable des enchaînements $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ et par la structure non planaire des unités bisphénol A.

PUBLICATIONS

43. S. HUBERT, C. MONTAZ, P. HEMERY, S. BOILEAU, J.P. KINTZINGER, *Spectroscopic studies of some cryptated lithium carbanions and related species* (in Recent Advances in Anionic Polymerization, Eds. T.E. Hogen-Esch & J. Smid, Elsevier, 49-57, 1987).
44. O. MAHAMAT, M. MAJDOUB, F. MECHIN, H. SLEIMAN, S. BOILEAU, *Recent progress in the use of phase transfer catalysis for polycondensation reactions. Application to the preparation of polyethers, polycarbonates and polyesters* (in Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization, Eds. M. Fontanille & A. Guyot, NATO ASI Series C, Reidel, 191-206, 1987).
45. T. RHEIN, S. BOILEAU, R.C. SCHULZ, *On the polymerization of 2-isopropenyl-naphthalene, 8 : Reactivity and structure of the living species at different temperatures* (Makromol. Chem., 188, 2151, 1987).
46. S. BOIVIN, P. HEMERY, S. BOILEAU, *Chemical modification of poly(vinylchloroformate) by phenol using phase transfer catalysis* (in Chemical Reactions on Polymers, Eds. J.L. Benham & J.F. Kinstle, Am. Chem. Soc. Ser., 364, 37-45, 1988).

47. S. BOILEAU, F. MECHIN, K. SIENICKI, M.A. WINNIK, *Cyclization of poly(bisphenol A-diethylene glycol carbonate) - Intramolecular pyrene excimer formation* (Eur. Polym. J., 24, 307, 1988).
48. M. CAMPS, R. AIT-HAMOUDA, S. BOILEAU, P. HEMERY, R.W. LENZ, *Effect of water on the anionic polymerization of α -methyl- α -n-propyl- β -propiolactone* (Macromolecules, 21, 891, 1988).

THÈSE

Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI

G. DE MARIGNAN, *Polysiloxanes en peigne porteurs de groupements carbonate et carbamate latéraux* (Université Pierre et Marie Curie, 21 juin 1988).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

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

— Institut für Makromolekulare Chemie, Fribourg en Brisgau, R.F.A., 15 décembre 1987, *New fluorinated polysiloxanes*.

— Polymer Research Contact Group, Gand, Belgique, 11 mai 1988, *Phase transfer catalysis in polymer synthesis*.

DISTINCTIONS - PRIX - NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé Docteur Honoris Causa de l'Université Libre de Bruxelles. Il a reçu le prix Nobel de Chimie 1987, avec D. CRAM et C.J. PEDERSEN. Il a été promu au grade d'Officier de la Légion d'Honneur.

B. DIETRICH a été nommé Directeur de Recherches de 2^e classe au C.N.R.S.

A. COLLET a été nommé Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.