

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1988-1989 a porté sur la « Chimie de Coordination des Anions », traitant notamment les sujets suivants : propriétés structurales et électroniques des anions ; étude théorique et expérimentale de l'interaction des anions avec divers types de molécules ; nature des sites de coordination des anions ; géométrie de coordination ; données structurales et thermodynamiques ; éléments de construction de récepteurs d'anions.

Trois cours, portant sur « l'Activation des Anions » ont été donnés à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et trois séminaires y ont été organisés.

Chimie de coordination des anions - Récepteurs d'anions

La chimie de coordination a été d'abord exclusivement celle des cations métalliques (principalement des métaux de transition) et depuis une quinzaine d'années la complexation de cations organiques s'est aussi développée. En contraste total, la coordination des espèces anioniques n'a commencé à être étudiée et considérée comme un domaine propre de la chimie de coordination que depuis une douzaine d'années environ dans le cadre de la chimie supramoléculaire. On peut s'en étonner quand on sait que les substrats biologiques anioniques sont plus nombreux que les substrats cationiques et qu'ils sont fixés par des sites récepteurs, donc qu'il y a bien coordination très efficace et très sélective d'espèces anioniques (chlorure, carbonate, sulfate, transmetteurs nerveux, ATP, ADP, polycarboxylates, etc.) par des protéines.

Il existe ainsi un domaine nouveau de la chimie de coordination, celui de la coordination des anions, qui comprend :

- la nature des interactions entre anions et molécules,
- la géométrie et les propriétés thermodynamiques des complexes formés,
- la fixation de substrats anioniques par les récepteurs biologiques,

- la conception, la synthèse et les propriétés de récepteurs artificiels capables de complexer sélectivement des anions donnés,
- la catalyse de réactions sur substrats anioniques,
- le transport des anions à travers les membranes, etc.

Les cours de 1988-1989 et de 1989-1990 couvriront les aspects de la chimie de coordination des anions.

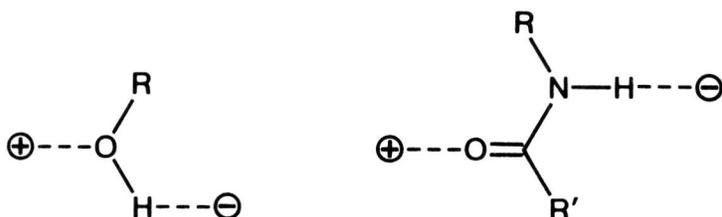
Plusieurs types de sites de fixation d'anions peuvent être distingués ; ce sont en général des sites déficitaires en électrons :

- sites portant une charge positive,
- sites cationiques ou neutres formant des liaisons hydrogène,
- sites moléculaires neutres accepteurs d'électrons,
- sites neutres acides de Lewis et métalloïdes,
- sites métalliques, cations et leurs complexes.

Propriétés des anions

Les *halogénures* F^- , Cl^- , Br^- , I^- sont les anions les plus simples, espèces sphériques chargées négativement. A part F^- , ces anions sont plus gros, plus polarisables et plus ionisables que les cations alcalins, espèces sphériques portant une seule charge positive. A taille égale (par ex. F^- et K^+) l'énergie d'hydratation des anions est plus élevée. Du fait de leur densité de charge plus faible et de la distance aux sites plus grande, la complexation des anions est comparativement plus difficile que celle des cations.

Divers solvants sont capables de former des liaisons hydrogène avec les anions. La présence de sites riches en électrons donne aussi lieu à un effet synergique, les fixations simultanées d'un cation et d'un anion se renforçant l'une l'autre. Il en est ainsi avec les solvants hydroxylés et les amides par exemple.



Les structures de complexes formés par des sels avec des amides révèlent ces liaisons à l'état solide.

Les études théoriques ont permis de préciser les caractéristiques énergétiques, géométriques (mode d'approche, géométrie préférée, flexibilité) et électroniques des interactions de diverses molécules avec les anions, principalement les halogénures qui sont les plus faciles à inclure dans un calcul. Ainsi les énergies et géométries de solvation (hydratation surtout), la position du proton dans une liaison hydrogène, les distances et angles de coordination ont été calculés. De nombreuses études expérimentales, notamment en phase gazeuse, ont fourni les paramètres énergétiques pour l'interaction entre les halogénures et diverses molécules. Les amides donnent des liaisons hydrogènes particulièrement fortes avec les anions.

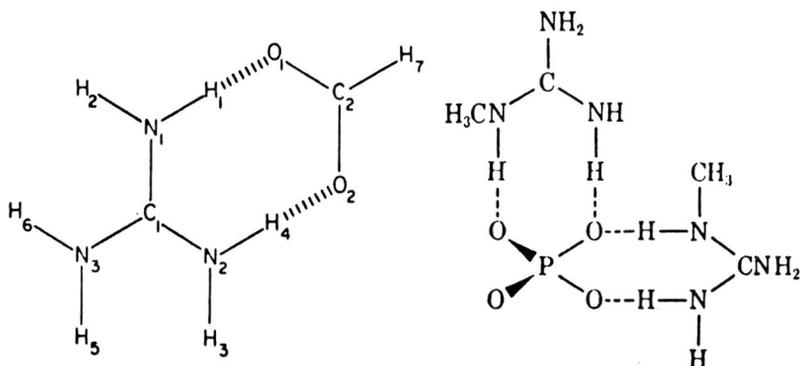
Sites de liaison des anions

La coordination des anions peut mettre en œuvre différents types d'interactions : liaisons hydrogènes fortes dans les espèces XHY^- ; anions complexes comme $H_2F_3^-$, $H_4F_5^-$; polyhalogénures I_3^- , $BrCl_2^-$, IF_4^- , Br_6Cl^- , I_9^- etc.

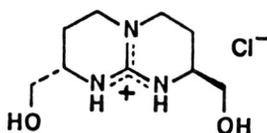
La coordination s'effectue par divers sites dont la combinaison au sein d'une structure moléculaire conduit à des ligands et des récepteurs. La géométrie de coordination dépendra à la fois de la géométrie de l'anion (linéaire, coudé, tétraédrique, octaédrique, etc.) et de la structure du site d'interaction ou de celle du ligand (ammonium, guanidinium, chélate, tripode, macrocycle, cryptant). L'analyse des propriétés des interactions entre sites élémentaires ou groupes et anions fournit des données nécessaires à l'élaboration de récepteurs d'anions.

Les sites *ammonium* forment des liaisons H zwitterioniques $+N - H...X^-$; la combinaison de plusieurs sites ammonium dans une même molécule conduit à des ligands polydentés dont les pK_a de protonation dépendent de la séparation des sites et augmentent fortement pour des séparations plus grandes qu'une unité CH_2CH_2 . De nombreuses structures cristallines fournissent des renseignements structuraux sur les géométries des espèces formées entre divers anions et des unités polyammonium (éthylène et propylène diammonium, diéthylène triammonium, spermine etc.) Ces composés forment des complexes stables avec les polyanions (par ex. AMP, ADP, ATP avec la spermine protonée).

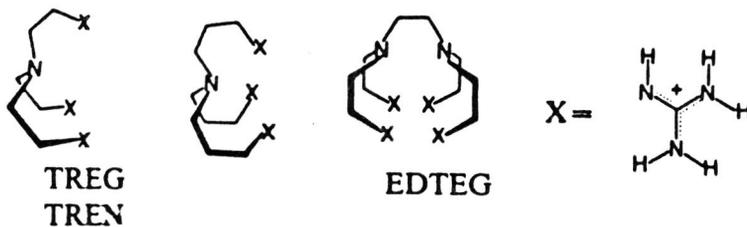
Le site *guanidinium* a un pK_a très élevé, forme deux liaisons H parallèles et possède une densité de charge réduite. Il devrait convenir à la liaison d'anions triangulaires ou tétraédriques par formation de deux liaisons H chélatantes, par ex. avec les groupes carboxylate, phosphate, nitrate, sulfate, etc. Il sert de site de coordination des substrats anioniques dans les protéines par les résidus arginine (ATPases, kinases) et est présent dans le groupe RGD (Arg-Gly-Asp), peptide d'adhésion présent dans différentes protéines intervenant dans l'adhésion cellulaire (fibronectine par ex.).



Du fait de son importance comme site de liaison pour les groupes carboxylate et phosphate, le site guanidinium a été introduit dans une cavité chirale bicyclique afin de permettre son incorporation dans des récepteurs artificiels.



Des *complexones d'anions* ont été synthétisées ; elles portent des groupes guanidinium à la place des carboxylates des complexones de cation et forment des complexes avec des anions carboxylate et phosphate.



Les anions peuvent se fixer sur des *sites métalliques* avec formation d'anions complexes tels que ZnCl_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ou $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$. Les *cations complexés* servent aussi de site de fixation, par exemple Fe(III) dans la fixation de Cl^- sur une ferriporphyrine. Les anions inorganiques et organiques s'associent avec les complexes métalliques de type $\text{M}(\text{bipy})_3^{3+}$.

Divers *sites métalloïdiques* de type acide de Lewis lient des anions par augmentation de leur degré de coordination.

Coordination de divers types d'anions

Les *oxyanions plans* du type nitrate et carboxylate peuvent former plusieurs liaisons H, notamment des liaisons H double de type chélate avec les sites guanidinium.

Les *oxyanions tétraédriques* XO_4^{4-} et leurs dérivés forment de nombreuses liaisons H, par exemple jusqu'à 11 pour SO_4^{2-} dans le monohydrate du sulfate d'hydroxyguanidinium. L'hydratation de l'anion PO_4^{3-} peut être appréciée à l'aide de la structure de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - 22\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle PO_4^{3-} forme des liaisons H avec 12 molécules d'eau. La coordination des anions phosphate et polyphosphates a été spécialement étudiée du fait de leur importance biologique. En particulier les nucléotides forment des complexes avec les catécholamines par une unité chélatante comprenant les liaisons $^+\text{N} - \text{H} \dots \text{O}^-$ et $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}^-$. L'anion phosphate se lie aussi à l'adénine par une double liaison H.

L'ensemble des données expérimentales et théoriques rassemblées fournit une base structurale et énergétique à la mise au point de *récepteurs d'anions* artificiels. L'état actuel de la question sera présenté et discuté dans le cours 1989-1990.

J.-M. L.

SÉMINAIRES

C.J. BURROWS (University of New York at Stony Brook, U.S.A.), *Catalysis of hydrocarbon oxidation by macrocyclic nickel complexes* (4 octobre 1988, à Strasbourg).

E.I. WATANABE (Mitsubishi Kasei Corporation, Yokohama), *Effective hydrogenation of carbon monoxide to ethylene glycol by rhodium/phosphine/amine catalyst* (31 octobre 1988, à Strasbourg).

V. KRISHNAN (Indian Institute of Science, Bangalore), *Recent work on porphyrins and crown-ethers* (3 novembre 1988, à Strasbourg).

G. TSOUCARIS (Faculté de Pharmacie, Université de Paris XI), *Les cyclodextrines en 1988 : Un renouveau de la chimie supramoléculaire — Physico-chimie et réactivité* (25 novembre 1988).

Ch. BREVARD (Bruker-France, Wissembourg), *Résonance magnétique hétéronucléaire. Application à la chimie des métaux de transition* (9 décembre 1988).

R. JACQUIER (Université des Sciences et Techniques, Montpellier), *Une nouvelle stratégie de synthèse asymétrique et de protonation asymétrique utilisant des polymères à pendants chiraux* (22 décembre 1988).

A. BATTERSBY (Université de Cambridge), *Recent biosynthetic and synthetic studies on the pigments of life* (13 janvier 1989).

J.-Cl. CHOTTARD (Université René Descartes, Paris V), *Quels facteurs gouvernent la sélectivité de fixation du complexe antitumoral cis-platine sur l'ADN ?* (27 janvier 1989).

F. VOEGTLE (Université de Bonn) *Molecular recognition of charged and uncharged species inside molecular cavities* (10 février 1989).

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

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

I. - Chimie organique théorique

Les travaux poursuivis dans ce domaine en collaboration avec le laboratoire de « Résonance Magnétique Nucléaire et de Modélisation Moléculaire » (URA 422) ont porté sur la suite :

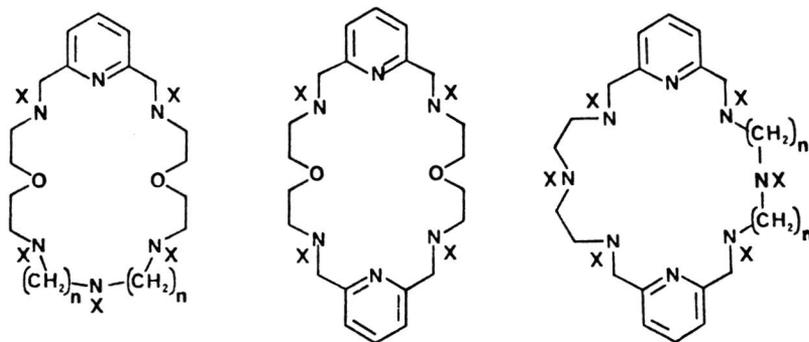
— des études de modélisation d'un canal moléculaire et de récepteurs moléculaires (avec Th. MALLIAVIN, G. WIPFF) ;

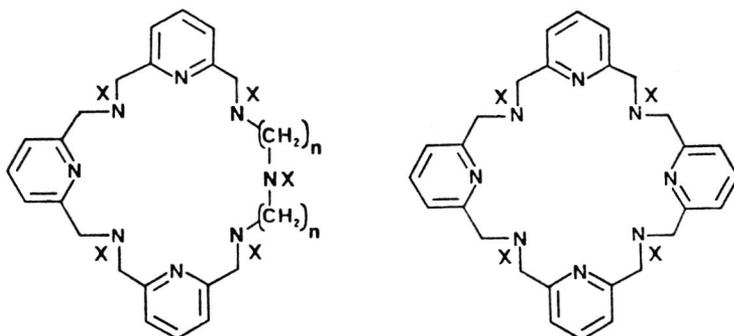
— des calculs relatifs aux interactions et aux conformations caractérisant le peptide d'adhésion cellulaire RGD (Arg-Gly-Asp) (avec S. BOUDON, B. MAIGRET, G. WIPFF).

II. - Cryptates - Ligands et Complexes macropolycycliques

1) Ligands macrocycliques

La structure d'ure dilactame macrocyclique [18]-N₂O₂S₂ a été publiée (1).

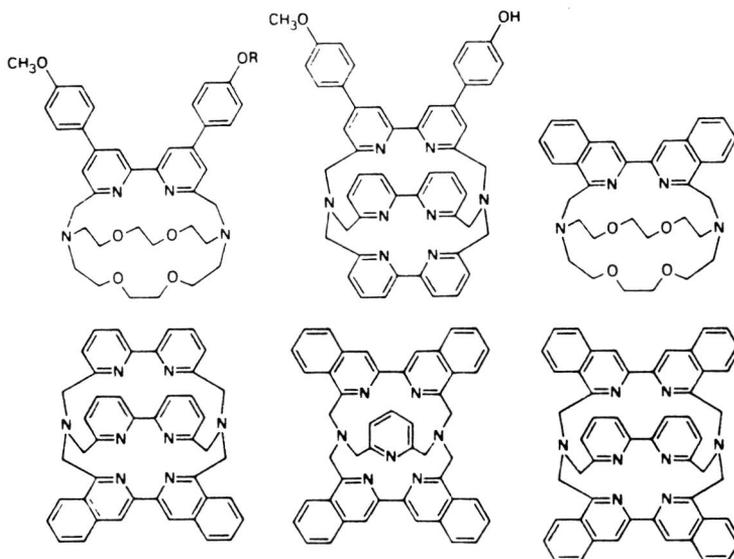




Une série de polyaza-macrocycles contenant des sous-unités de type pyridine ont été synthétisés. Ils sont intéressants à la fois pour leur propriétés de complexation de cations métalliques et leur utilisation comme catalyseurs moléculaires (M.W. HOSSEINI).

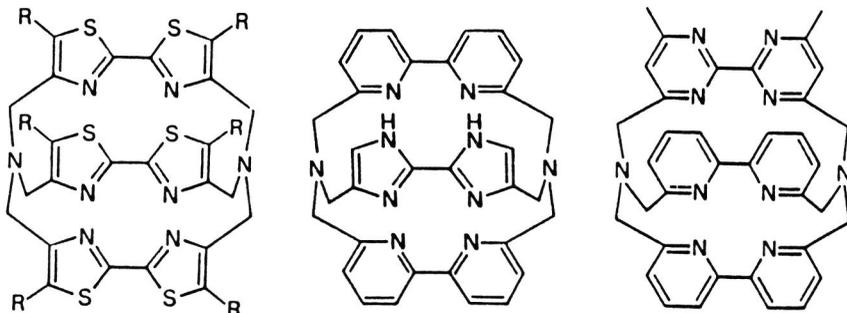
2) Cryptates photoactifs

La synthèse de cryptates macrobicycliques contenant des sous-unités pyridine (py), α,α' -bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen) ou 2,2'-biisoquinoline (biqi) a été publiée (2).

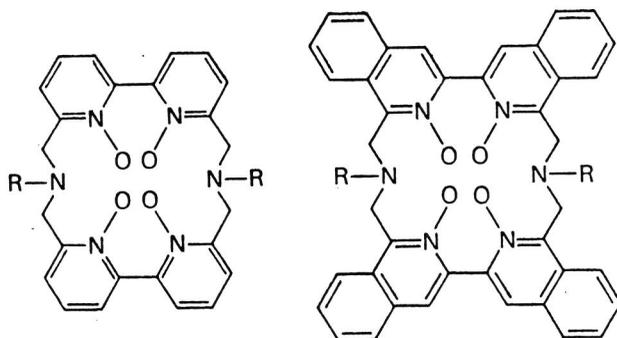


L'exploration de l'effet de diverses autres unités hétérocycliques a été poursuivie par l'introduction d'un groupe bipyrimidine dans un macro-bicycle (3) et l'étude des propriétés lumineuses des complexes Eu^{3+} de divers

cryptates contenant des unités 2,2-bithiazole et 2,2'-biimidazole ; ce dernier groupement donne lieu à une variation de l'émission avec le pH (J.-B. REGNOUF DE VAINS).



Les composés de type pyridine-N-oxyde présentent des propriétés complexantes très marquées envers les ions lanthanides et forment des complexes fortement luminescents. A la suite des études précédentes portant sur les N-oxydes des ligands bipy (M. PIETRASZKIEWICZ), une étude générale des dérivés poly-N-oxyde des macrocycles contenant des groupes bipy a été entreprise (C. ROTH).



Les processus de luminescence du cryptate (Tb C bipy.bipy.bipy)³⁺ ont été étudiés en phase solide à basse température ; l'efficacité de transfert d'énergie est très élevée, proche de 100 % entre 4.2K et 100K. Du fait de la très forte absorption du cryptand, il en résulte une très forte émission de lumière (4).

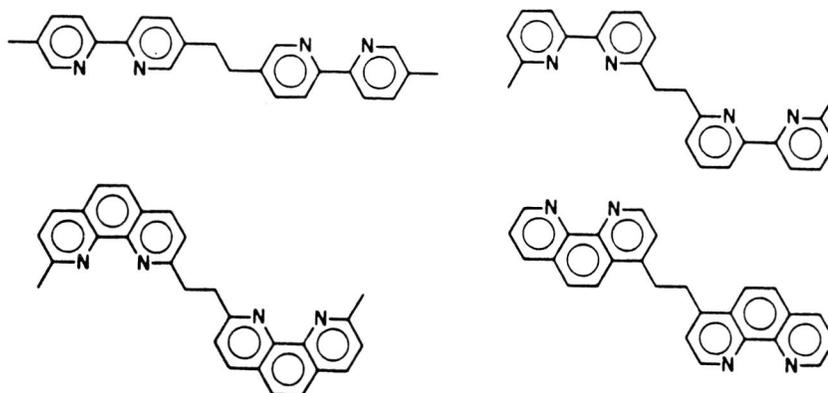
L'application des cryptates luminescents au marquage d'anticorps monoclonaux est poursuivie par G. MATHIS et coll. (ORIS Industrie).

3) Cryptates dinucléaires et nouveaux ligands

Une étude comparative des macrobicycles C-Bistren et O-Bistren montre que les deux forment des cryptates dinucléaires avec divers ions métalliques ;

le cryptate bis-Cu(II)-O-Bistren possède en plus une forte spécificité pour la formation d'un pont hydroxo entre les deux cations (5).

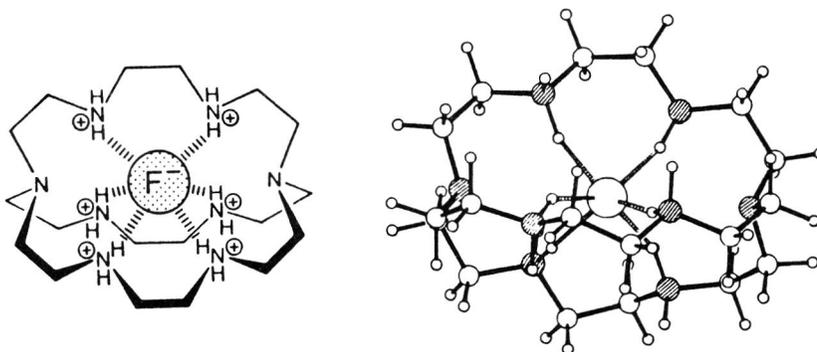
Le couplage oxydant des carbanions dérivés des méthyl-bipy, méthyl-phen et d'analogues substitués a permis d'obtenir de façon très efficace des dérivés 1,2-bis-bipy et 1,2-bis-phen de l'éthane (6).



Divers dérivés N-oxyde des ligands polypodes poly-bipy obtenus antérieurement ont été préparés et leurs propriétés complexantes sont étudiées (R. ZIESSEL).

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

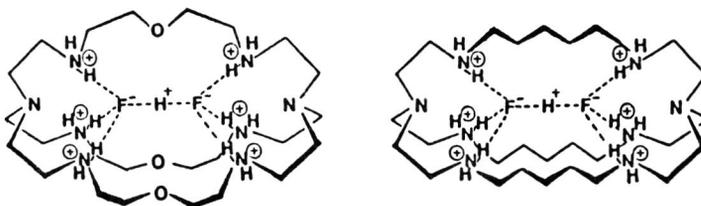
Le macrobicyclic octaaza ($2_N \cdot 2_N \cdot 2_N$) forme avec l'anion fluorure un cryptate dont la structure montre que F^- est lié par six liaisons hydrogènes $F^- \dots H-N^+$ aux sites ammonium secondaire de la forme hexaprotonée du ligand ; le polyèdre de coordination est un prisme trigonal (B. DIETRICH, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



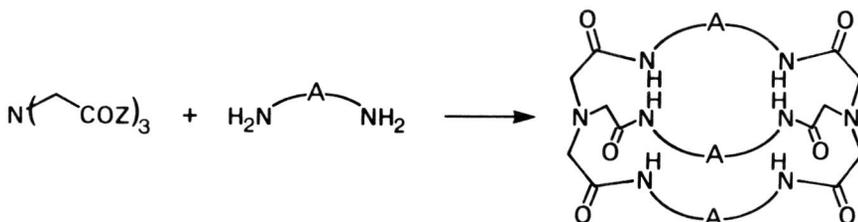
Le rendement quantique de la photoaquation des complexes formés par l'anion $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ avec divers récepteurs macrocycliques polyammonium, dépend de façon critique de la taille mais non de la charge du récepteur ; ces résultats suggèrent que le substrat réside dans ou près de la cavité du récepteur quand sa taille est appropriée (7).

La complexation de l'anion chlorure par divers récepteurs polyammonium a été détectée et étudiée par RMN du chlore-35. Des effets spectraux marqués ont été observés, permettant en particulier l'étude de la stoechiométrie des complexes formés, la mise en évidence d'un complexe dinucléaire de Cl^- et la compétition avec d'autres anions (M.W. HOSSEINI, J.-P. KINTZINGER, A. ZAHIDI).

Une étude potentiométrique des macrobicycles O-Bistren et C-Bistren a mis en évidence la formation de cryptates de l'anion bifluorure HF_2^- (5).



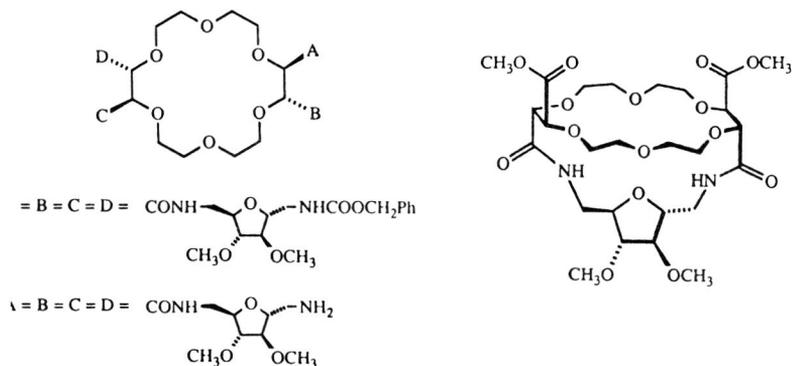
Une synthèse très efficace en une seule étape a permis d'obtenir avec un bon rendement des macrobicycles contenant six groupements amide. Du fait des fortes interactions $\text{X}^-\dots\text{H}-\text{NCO}^-$ présentées par les amides on pouvait s'attendre à la formation de complexes d'anion avec ces ligands *neutres* ; en réalité aucune complexation n'a pu être observée. Ainsi se pose le problème de l'origine d'une part de cette absence de propriétés complexantes et d'autre part de la fixation d'anions par des protéines contenant un site récepteur non chargé (B. DILWORTH).



Le site guanidinium bicyclique et chiral obtenu précédemment a été utilisé pour la reconnaissance chirale de divers substrats anioniques (en collaboration avec A. ECHAVARREN, A. GALAN, J. DE MENDOZA, Université Autonome, Madrid).

IV. - Récepteurs moléculaires

La synthèse d'unités macrocycliques susceptibles d'être utilisées comme éléments de construction d'un canal ionique, a été décrite (8).



Les études sur les récepteurs moléculaires concaves (*endorécepteurs*) se trouvent réorientées partiellement vers l'élaboration de récepteurs convexes (*exorécepteurs*).

V. - Auto-assemblage moléculaire - Hélicates

Les travaux sur la formation spontanée de doubles hélices inorganiques (les hélicates) à partir de brins oligo-bipyridine et d'ions Cu(I) ont été généralisés à la conception de systèmes moléculaires capables de former spontanément, dans des conditions bien définies, une structure donnée par auto-assemblage des éléments. Des systèmes présentant une telle capacité d'auto-organisation peuvent être considérés comme des *systèmes moléculaires programmés* dont les éléments contiennent l'information nécessaire à la mise en œuvre du programme conduisant à la génération d'une superstructure donnée.

1) *Exo-métallorécepteurs*

L'utilisation de sites métalliques pour organiser des groupements structuraux ou réactifs a porté principalement sur la caractérisation des complexes Fe(II) et Cu(I) de bipyridines portant des fonctions imidazole ; ces complexes sont susceptibles de présenter des propriétés catalytiques intéressantes, par exemple pour l'hydrolyse de phosphates (K. WATSON).

2) *Hélicates - Doubles hélices inorganiques*

La synthèse de ligands acycliques poly(bipyridine) pouvant former des hélicates a été développée dans plusieurs directions.

a) *Nouveaux ligands oligobipy et nouveaux hélicates*. Des ligands contenant des groupes CH_2CH_2 comme connecteur entre deux éléments bipy ou phen ont été obtenus. Ainsi des molécules bis-bipy, bis-phen ou tris-bipy de ce type forment des hélicates à double brin par complexation de deux ou trois ions Cu(I) (Y. HE, R. ZIESEL).

Les oligobipy conjuguées obtenues précédemment possèdent des propriétés photophysiques (absorption, émission) très intéressantes ; cependant, bien qu'elles complexent Cu(I) , les espèces obtenues sont difficiles à caractériser, cette différence de comportement par rapport aux ligands saturés provenant sans doute de la rigidité des doubles liaisons reliant les groupes bipy (Y. HE).

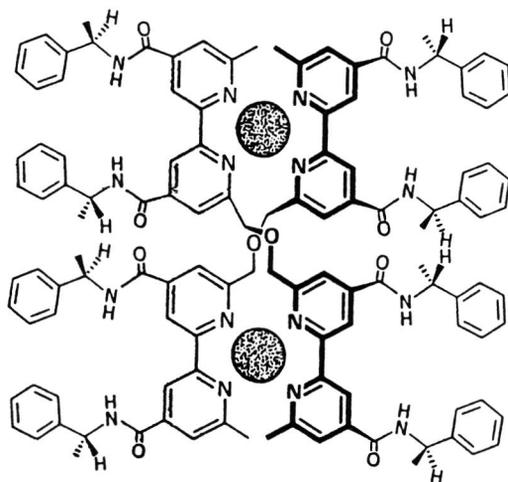
Un trihélicate formé à partir de deux brins de ligand tris-bipy et de trois cations Ag(I) a été obtenu et sa structure a été déterminée. Cela représente la caractérisation du premier hélicate basé sur des ions argent(I) au lieu de cuivre(I). Des essais effectués avec de nombreux autres ions n'ont pas été concluants. Il semble donc que la formation des hélicates requiert *très spécifiquement* des cations Cu(I) ou Ag(I) , une propriété de spécificité moléculaire très prononcée (T. GARRETT).

L'élaboration d'un ligand possédant des *unités terpyridine* (terpy) à la place des groupes bipy pourrait permettre la formation d'hélicates à double brins à l'aide de cations métalliques à coordination octaédrique plutôt que tétraédrique. Ceci ouvrirait aux hélicates un très vaste domaine des ions métalliques de transition. Des modifications notables de la structure des ligands sont requises. Un ligand tris-terpy a été conçu et sa synthèse a été entreprise (J. HALL).

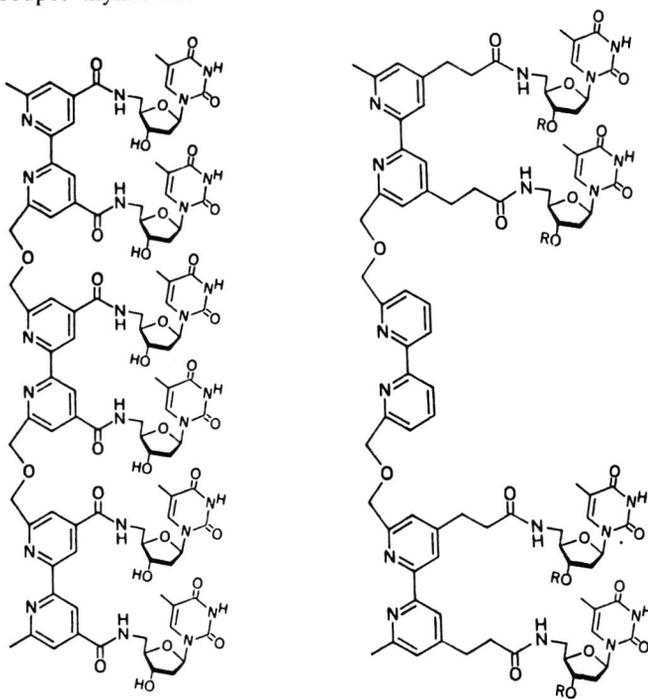
La synthèse et la caractérisation des tétra- et penta-hélicates ont été décrites (9).

b) *Oligobipyridines fonctionnalisées*. La synthèse d'oligobipy portant des fonctions en position 4,4' entreprise antérieurement (M.M. HARDING) a été poursuivie afin d'obtenir toute la série du monomère au pentamère. Diverses modifications synthétiques ont été explorées afin de mener à bien la longue séquence réactionnelle à mettre en œuvre, et notamment augmenter les rendements de couplage. Le but est d'obtenir des ligands solubles permettant d'étudier les propriétés physico-chimiques de la formation des hélicates (A. RIGAUT).

L'introduction de *groupes chiraux* permet d'induire la formation d'un dihélicate donné de préférence (4/1 environ) à celle de son antipode ayant l'hélicité inverse. Le greffage d'une unité stéroïde en bout de chaîne doit permettre d'obtenir des hélicates parallèles et antiparallèles (U. KOERT).



c) *Bio-oligobipyridines et interactions avec les acides nucléiques.* Le greffage de nucléosides sur les ligands oligo-bipy conduit à des oligonucléosides qui par complexation de Cu(I) pourrait ensuite former des nucléo-hélicates. Ceci a été réalisé avec un ligand tris-bipy hexa-fonctionnalisé (M.M. HARDING) et un ligand tris-bipy alterné tétra-fonctionnalisé (U. KOERT) portant respectivement 6 et 4 groupes thymidine.



L'interaction des di- et trihélicates avec l'ADN de thymus de veau conduit à une augmentation très marquée de la température de fusion due à la formation d'un complexe (double hélice ADN + double hélice hélicate) dont la stabilité est en cours d'étude (B. SCHOENTJES).

3) *Autoassemblage moléculaire*

La recherche d'autres systèmes susceptibles de présenter des phénomènes d'assemblage moléculaire a été menée dans trois directions :

— l'assemblage de cages moléculaires à partir d'éléments bis-acétyl-acétonate et d'ions métalliques ; le complexe obtenu à partir d'un groupe benzène-1,3-bis-acétylacétonate et d'ions Cu(II) est à l'étude (T. GARRETT) ;

— la formation spontanée de supermolécules de structure donnée par interaction entre des éléments complémentaires se liant par liaison hydrogène ; un assemblage en chaîne moléculaire a été obtenu sur la base de la formation de six liaisons hydrogène entre groupes barbituriques et 2,4,6-triamino-pyrimidines (M. MASCAL) ;

— l'association de deux chaînes polyfonctionnelles portant des groupes complémentaires et formant une supermolécule à double brin (H. KELLER).

De plus, l'introduction d'éléments photoactifs dans des unités destinées à s'assembler pourrait permettre l'observation macroscopique de cet assemblage et du phénomène de reconnaissance moléculaire qui y conduit, par des modifications des propriétés photophysiques ou électrochimiques. Deux études dans ce sens sont en cours mettant en œuvre les propriétés des porphyrines (M. MASCAL) et du pyrène (H. KELLER).

VI. - *Catalyse supramoléculaire - Transport*

Hydrolyse de l'ATP

Le macrocycle [24]-N₆O₂ catalyse l'échange de position de l'isotope dans [β -¹⁸O₂]ATP en présence de calcium, probablement via un intermédiaire phosphorylé ; il catalyse aussi l'hydrolyse directe de l'ATP γ S avec inversion de configuration sur le phosphore (10).

La catalyse de l'hydrolyse de l'ATP et de la phosphorylation par des macrocycles contenant des groupes pyridine est en cours d'étude (M.W. HOSSEINI).

Réactifs sur support polymérique

La fixation du macrocycle [24]-N₆O₂ fonctionnalisé sur support polymérique a été entreprise ; la résine obtenue pourrait servir à effectuer l'hydrolyse

catalytique des polyphosphates ou, inversement, à phosphoryler divers substrats après conversion du macrocycle en son dérivé phosphoramidate (D. CORDIER).

L'activité catalytique du macrocycle [24]-N₆O₂ et de divers dérivés pour l'hydrolyse de l'ATP présente un certain nombre d'analogies avec les enzymes ATPases naturelles ; les caractéristiques des systèmes artificiels et naturels (K_m , V_{max} , K_i) ont été comparées (M.W. HOSSEINI, en collaboration avec K.C. JONES, K.E. PLUTE, K.B. MERTES, M.P. MERTES, Université du Kansas).

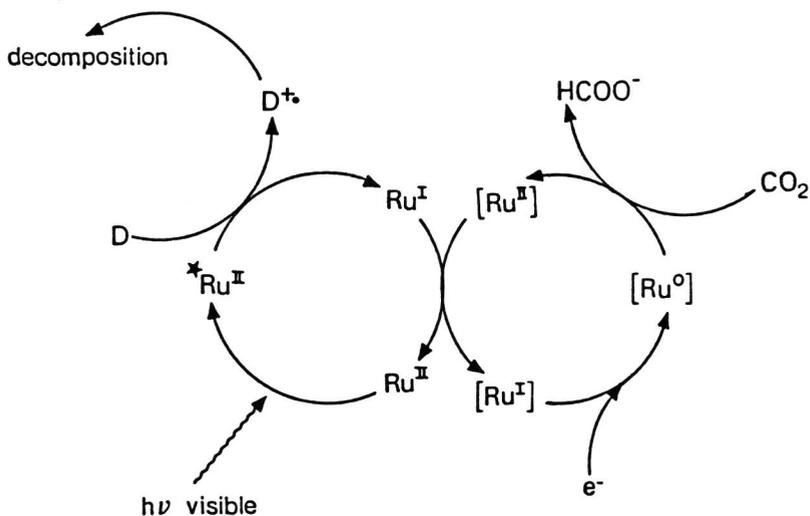
Des réactifs de photohydrolyse efficace de l'ADN ont été mis au point (11).

Un article de revue sur la catalyse supramoléculaire a été publié (12).

Des composés de type *lipopolyamine* rendent possible le transport d'ADN à travers des membranes biologiques et effectuent une *transfection* très efficace de divers gènes dans des cellules endocrines de mammifères (J.-P. BEHR, en collaboration avec B. DEMENEIX, J.-Ph. LOEFFLER, J. PEREZ, Université Louis Pasteur, Strasbourg).

VII. - Photochimie moléculaire et supramoléculaire

Les travaux sur la photoréduction du dioxyde de carbone en formiate catalysée par des complexes du ruthénium(II) ont été achevés. Le mécanisme réactionnel comprend deux cycles catalytiques : un cycle photochimique et un cycle thermique, ce dernier faisant intervenir un catalyseur de type bis(bipy)Ru(II)XY produit dans le milieu par photolyse de Ru(bipy)₃²⁺ (R. ZIESSEL).



Une étude détaillée a été effectuée sur la synthèse et les propriétés photophysiques et électrochimiques d'une série de complexes du rhénium(I) dérivés de $\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Cl}$. En particulier un complexe dinucléaire obtenu avec une quaterpyridine est le premier à présenter une luminescence en solution fluide à température ordinaire (13).

De nouveaux ligands hétérodifonctionnels de type polyimine portant des groupes diphénylphosphine (14) et d'autres hétéroatomes (15) ont été préparés et l'étude de leurs propriétés complexantes a été entreprise. La synthèse et la structure d'une famille de complexes de Ir(III) et Rh(III) ont été décrites (16).

Divers

Les perspectives de la chimie supramoléculaire ont été évoquées (17).

Les travaux ayant conduit au prix Nobel de Chimie 1987 ont été commentés (18).

PUBLICATIONS

1. M.A. KHAN, R.W. TAYLOR, J.-M. LEHN, B. DIETRICH, *Structure of 1,4-dioxo-10,13-dithia-7,16-diazacyclooctadecane-6,17-dione* (Acta Cryst., C44, 1928, 1988).
2. B. ALPHA, E. ANKLAM, R. DESCHENAUX, J.-M. LEHN, M. PIETRASKIEWICZ, *Synthesis and characterization of the sodium and lithium cryptates of macrobicyclic ligands incorporating pyridine, bipyridine, and bisquinoline units* (Helv. Chim. Acta, 1042, 1988).
3. J.M. LEHN, J.B. REGNOUF DE VAINS, *Synthesis of macrobicyclic cryptates incorporating bithiazole, bisimidazole and bipyrimidine binding subunits* (Tetrahedron Letters, 30, 2209, 1988).
4. G. BLASSE, G.J. DIRKSEN, N. SABBATINI, S. PERATHONER, J.-M. LEHN, B. ALPHA, *Luminescence processes in $[\text{Tb} \subset \text{bpy.bpy.bpy}]^{3+}$ cryptate : a low temperature solid-state study* (J. phys. Chem., 92, 2419, 1988).
5. R.J. MOTEKAITIS, A.E. MARTELL, I. MURASE, J.-M. LEHN, M.W. HOSSEINI, *Comparative study of the copper(II) cryptates of C-Bistren and O-Bistren. Protonation constants, formation constants, and secondary anion bridging by fluoride and hydroxide* (Inorg. Chem., 27, 3630, 1988).
6. J.M. LEHN, R. ZIESSEL, *Efficient synthesis of 1,2-bis(2,2'-bipyridinyl) ethane and 1,2-bis(1,10-phenanthrolinyl)ethane ligands by oxidative coupling of the corresponding monomeric methylene carbanions* (Helv. Chim. Acta, 71, 1511, 1988).
7. F. PINA, L. MOGGI, M.F. MANFRIN, V. BALZANI, M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Photochemistry of supramolecular systems. Size and charge effects*

- in the photoaquation of adducts of the hexacyanocobaltate(III)anion with polyammonium macrocyclic receptors* (Gazzetta Chimica Italiana, 119, 65, 1989).
8. J.-M. LEHN, P.G. POTVIN, *Synthesis of rigid, chiral 1,5-diamino-3-oxapentanes and incorporation into chiral macrocyclic polyether ligands* (Can. J. Chem., 66, 195, 1988).
 9. J.M. LEHN, A. RIGAUT, *Helicates : tetra- and pentanuclear double helix complexes of Cu(I) and poly(bipyridine)strands* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 1095, 1988).
 10. R.C. BETHELL, G. LOWE, M.W. HOSSEINI, J.M. LEHN, *Mechanisms of the ATPase-like activity of the macrocyclic polyamine receptor molecule [24]-N₆O₂* (Bioorg. Chem., 16, 418, 1988).
 11. J.P. BEHR, *Photohydrolysis of DNA by polyaminobenzene diazonium salts* (J.C.S. Chem. Commun., 101, 1989).
 12. M.W. HOSSEINI, *La catalyse supramoléculaire* (La Recherche, 20, 25, 1988).
 13. A. JURIS, S. CAMPAGNA, I. BIDD, J.-M. LEHN, R. ZIESEL, *Synthesis and photophysical and electrochemical properties of new halotricarbonyl (polybipyridine)rhenium(I) complexes* (Inorg. Chem., 27, 4007, 1988).
 14. R. ZIESEL, *A new family of aromatic polyimine chelates substituted with two diphenylphosphines* (Tetrahedron Letters, 30, 463, 1989).
 15. J. SUFFERT, R. ZIESEL, *Design, synthesis and heterotrimetallic complexes of functionalized tweezer ligands* (J. of Organometallic Chem., 359, C45, 1989).
 16. M.-T. YOUINOU, R. ZIESEL, *Synthesis and molecular structure of a new family of iridium(III) and rhodium(III) complexes : $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Ir}(\text{LL})\text{X}]^+$ and $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Rh}(\text{LL})\text{Cl}]^+$; LL = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline ; X = Cl or H. Single crystal structures of $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Ir}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ and $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}]\text{ClO}_4$* (J. of Organomet. Chem., 363, 197, 1989).
 17. J.-M. LEHN, *Perspectives en chimie supramoléculaire* (L'Actualité Chimique, 10, 265, 1988).
 18. B. DIETRICH, J.P. SAUVAGE, *In 1987, the Nobel award goes to crownethers, cryptands and other related host-guest molecular systems* (New J. Chem., 12, 725, 1988).

BREVET

J.-P. BEHR, J.-P. LOEFFLER,

Nouvelles lipopolyamines, leur préparation et leur emploi, N° 89 05 037, 17 avril 1989.

THÈSES

Thèses de Doctorat de l'Université Louis Pasteur

Andrew John BLACKER, *Récepteurs cyclointercalants et réactifs de photocou-
pure d'acides nucléiques* (Université Louis Pasteur, 20 septembre 1988).

Terunori FUJITA, *Synthèse et propriétés de récepteurs d'anions de type
polycyclophane* (Université Louis Pasteur, 12 décembre 1988).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— GDCh-Vortrag, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d.
Ruhr, 29 juin 1988, *Perspektiven der supramolekularen Chemie*.

— 600 Jahre Kölner Universität, Chemisches Kolloquium, Köln, 30 juin
1988, *Grundlagen und Perspektiven der supramolekularen Chemie*.

— 14th International Congress of Biochemistry, Prague, 10-15 juillet 1988,
Supramolecular Reactivity and Catalysis.

— XII IUPAC Symposium on Photochemistry, Bologna, 17-22 juillet 1988,
Président, Débat : *Photochimie Supramoléculaire*.

— 9th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Regensburg,
21-26 août 1988, *From Molecules to Supermolecules and Molecular Devices :
Physical Organic Chemistry at the Supramolecular Level*.

— International Symposium : Molecular Recognition : Its role in Chemistry
and Biochemistry, Sopron, 24-27 août 1988, *Molecular Recognition in Super-
molecular Structures*.

— Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of
Sciences, Budapest, 25 août 1988, *Supramolecular Chemistry : From Supermo-
lecules towards Molecular Devices*.

— Eleventh European Crystallographic Meeting, Vienna, 28 août-2 septem-
bre 1988, *Structural Aspects of Molecular Recognition*.

— 13th International Symposium on Macrocyclic Chemistry, Hamburg,
4-8 septembre 1988, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— 3^e Congrès National de la Société Française de Chimie, Palais Acropolis
Nice, 5-8 septembre 1988, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— ORCHEM'88 der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bad Nauheim,
22-24 septembre 1988, *Supramolekulare Chemie - Thema und Variationen*.

— Ischia Advanced School of Organic Chemistry : Organic Chemistry, a Tool for Solving Biological Problems, Ischia Porto (Napoli), 25-30 septembre 1988, *Bioorganic Features of Supramolecular Structures*.

— SAMBAS II (Metal Active Sites in Biology and their Synthetic Analogues), A Bio-Inorganic Chemistry Colloquium, Le Bischenberg, 6-8 octobre 1988, *Coordination Compounds as Molecular Devices : Light Conversion, Electron Transfer and Self-Assembling*.

— Università degli Studi di Ferrara, Ferrara, 7 octobre 1988, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— « BONONIACHEM 88 », XVI Congresso Nazionale di Chimica, Bologna, 9-14 octobre 1988, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— Université du Temps Libre, U3A Strasbourg, 14 octobre 1988, *La Chimie à l'Horizon 2000 - Quelques Résultats et Perspectives*.

— 36^e Journées Nationales, Union des Physiciens, Rouen, 27-30 octobre 1988, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Distinguished Speakers Forum, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, 8 novembre 1988, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Rhône-Poulenc, Agricultural Products, Research Triangle Park, NC, 10 novembre 1988, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Séminaires du Pôle Ingénierie Moléculaire, Strasbourg, 15 novembre 1988, *Chimie Supramoléculaire et Composants Moléculaires*.

— Fondation Européenne de la Science, Strasbourg, 22 novembre 1988, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— 47^e Rencontre entre Physiciens Théoriciens et Mathématiciens, Institut de Recherche Mathématique Avancée de Strasbourg, Université Louis Pasteur, 1-3 décembre 1988, *Chimie Supramoléculaire : Reconnaître, Transférer, Transformer*.

— Ecole Polytechnique, Palaiseau, 9 décembre 1988, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

1989

— Università degli Studi, Accademia delle Scienze di Torino, « Molecules, Crystals and Materials », Turin, 19 janvier 1989, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Istituto Guido Donegani, Novara, 20 janvier 1989, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Biannual Meeting of the Croatian Chemical Society and Society of Chemical Engineers, Zagreb, 13-15 janvier 1989, *Supramolecular Chemistry : Scope and Perspectives*.

— Société Française de Physique et de Chimie, Domaine Universitaire, Saint-Martin-d'Hères, 23 février 1989, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Séminaire Pierre Duhem 1989, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 27 février-3 mars 1989, *Chimie Supramoléculaire*, 7 conférences.

— Mitsubishi Petrochemical Co., Ibaraki, Tsukuba, 31 mars 1989, *Supramolecular Chemistry : Design of Molecular Devices*.

— Chemical Society of Japan Spring Meeting, Doshiha University, Kyoto, 4 avril 1989, *Supramolecular Chemistry : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— Mitsui Petrochemical Industries, Yamaguchi-Ken, 6 avril 1989, *Supramolecular Chemistry : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— Kyushu University, Fukuoka, 8 avril 1989, *Supramolecular Chemistry : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— Distinguished Scholar Program in Korea : Series of Lectures : Korea Advanced Institute of Science and Technology, Séoul : 10 avril 1989, *Chemistry Beyond the Molecule : Perspectives in Supramolecular Chemistry* ; 11 avril 1989 : *Supramolecular Catalysis and Transport Processes*. Science City, Taejon, 12 avril 1989, *Chemistry Beyond the Molecule : Perspectives in Supramolecular Chemistry*. Pohang Institute of Science and Technology, Pohang, 13 avril 1989, *Chemistry Beyond the Molecule : Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, 15 avril 1989, *Supramolecular Catalysis and Transport Processes*.

— Société Française de Chimie/Gesellschaft Deutscher Chemiker : « La Chimie : Une science, des métiers », Strasbourg, 26 avril 1989, *Chimie Supramoléculaire /Supramolekulare Chemie*.

— First Franco-German Chemistry Days, Société Française de Chimie/Gesellschaft Deutscher Chemiker : Contributions of Chemistry to Human Society, Strasbourg, 27-28 avril 1989, *Chemistry : a Science and an Art*.

— 1^o Convegno Internazionale di Chimica « Stanislao Cannizzaro », Enna, 15-17 mai 1989, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— Università degli Studi di Messina, Messina, 19 mai 1989, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— Università di Catania, Catania, 20 mai 1989, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Département de Chimie, Université de Crète, Heraklion, 5 juin 1989, 1) *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition, Catalysis and Transport* ; 2) *Chemistry 2000 - From Molecular to Supramolecular Chemistry - Some Results and Perspectives*.

— National Research Centre « Demokritos », Athènes, 6 juin 1989, *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition, Catalysis and Transport*.

— Université d'Athènes et Fondation Nationale de la Recherche, 6 juin 1989, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Département de Chimie, Université de Patras, 7 juin 1989, *Chemistry 2000 - From Molecular to Supramolecular Chemistry - Some Results and Perspectives*.

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

— University of Sheffield, Department of Chemistry, Sheffield, Grande-Bretagne, 9 janvier 1989, *Anion Coordination Chemistry : Molecular Recognition of Anionic Substrates by Synthetic Receptors*.

— University of Sheffield, Department of Chemistry, Sheffield, Grande-Bretagne, 9 janvier 1989, *Anion Coordination Chemistry : Supramolecular Catalysis of Phosphoryl Transfer Processes*.

— University of Birmingham, Department of Chemistry, Birmingham, Grande-Bretagne, 10 janvier 1989, *Supramolecular Catalysis : A Step Towards Artificial Enzymes*.

— University of Oxford, The Dyson Perrins Laboratory, Oxford, Grande-Bretagne, 12 janvier 1989, *Anion Supramolecular Chemistry : From Complexation to Catalysis*.

— Université de Montpellier, 2 mars 1989, *Catalyse Supramoléculaire : Un Pas Vers les Enzymes Artificielles*.

— BioExpo, Salon des Biotechnologies, Application à la Recherche, l'Industrie et l'Agriculture, Paris, 23-26 mai 1989, *De la Catalyse Supramoléculaire : Un Pas Vers les Enzymes Artificielles*.

Docteur Raymond ZIESEL, CR1 C.N.R.S.

— XII IUPAC Symposium on Photochemistry, Bologne, Italie, 17-22 juillet 1988, *Photophysical and electrochemical properties of new halotricarbonyl (polypyridine) rhenium(I) complexes*.

A. JURIS, S. CAMPAGNA, I. BIDD, J.-M. LEHN, R. ZIESEL.

— Société Chimique de France, Strasbourg, 1^{er} décembre 1988, *Photophysical and electrochemical properties of new halotricarbonyl (polypyridine) rhenium (I) complexes*.

A. JURIS, S. CAMPAGNA, I. BIDD, J.-M. LEHN, R. ZIESEL.

— Journée Leiden sur la chimie des métaux de transition, Strasbourg, 3 octobre 1988, *The use of photochemical reactions for the activation of carbon dioxide and carbon monoxide*.

— O.C.D.E., Paris, 13 avril 1989, *Artificial photochemical and electrochemical systems for the reduction of CO₂ and H₂O. Conversion of solar energy to chemical energy.*

— Hahn-Meitner-Institut, Berlin, 24 avril 1989, *Light-driven activation of CO₂ and CO by the use of soluble transition metal complexes.*

— Hahn-Meitner-Institut, Berlin, 25 avril 1989, *Synthesis and properties of a new family of Ir(III) and Rh(III) complexes.*

— Université de Paris-Sud, Orsay, 19 mai 1989, *Réduction photochimique de CO₂ en CO et HCOO⁻ à l'aide de complexes de rhénium(I) et ruthénium(II).*

— Universität Bonn, 8 juin 1989, *Photochemical activation of small molecules by the use of transition metal complexes.*

— N.A.T.O. Summer School, Bari, 22 juin 1989, *Photochemical reduction of carbon dioxide to formate and photooxidation of carbon monoxide.*

Docteur Jean-Paul BEHR, DR2 C.N.R.S.

— Deuxièmes Journées de Pharmacocinétique Clinique Oncologique, Lille, 20-21 octobre 1988, *La Chimie Supramoléculaire.*

— The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israël, 25 octobre 1988, *Nucleic Acids Binding to Membranes.*

— Institut de Chimie, Strasbourg, 25 novembre 1988, *Transport et Hydrolyse de l'ADN par des Polyamines Modifiées.*

— Université de Nice, 18 avril 1989, *Modifications Structurales et Chimiques d'Acides Nucléiques.*

— Académie des Sciences, Prague, Tchécoslovaquie, 25 avril 1989, *Designed Interactions for Nucleic Acids.*

— 4th Meeting of Bioorganic Chemistry, Liblice, Tchécoslovaquie, 24-27 avril 1989, *Designed Interactions for Nucleic Acids.*

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

— I.P.S.O.I. Marseille, Cycle d'Actualisation des Connaissances, 16 juin 1988, *Complexes Macrocycliques - Applications des Ethers-Couronnes et Cryptates - Complexes d'Anions.*

CONFÉRENCIERS INVITÉS À L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR, STRASBOURG

• D. MOEBIUS (Max-Planck-Institut für Biophys. Chemie, Göttingen), *Organisation et réactivité chimique des monocouches complexes* (24 juin 1988).

- I. STIBOR (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague), *Ag^I complexes of prostaglandines in the synthesis of veterinary drugs ; The synthesis and complexation of crowns with pendant hydroxyl group ; Supermolecules, modelling the recognition of nucleobases* (27 juin 1988).
- G. STORK (Columbia University, U.S.A.), *Synthèse stéréospécifique de la réserpine* (5 juillet 1988).
- F. EFFENBERGER (Stuttgart Universität), *The application of enzymes in organic synthesis* (10 mars 1989).
- J.L. DYE (Michigan State University, East Lansing, U.S.A.), *Electron localization and interactions in crystalline electrides. Where is the electron density ?* (2 juin 1989).

B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

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

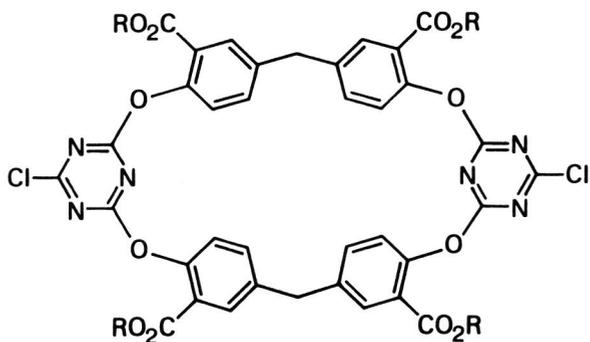
I. - Récepteurs moléculaires - Reconnaissance moléculaire

1) Récepteurs moléculaires de type cyclophane

Les substrats dicarboxylates forment des complexes stables avec la forme hexaprotonnée de l'hexa-amine obtenue précédemment. Les constantes d'association déterminées par RMN, montrent une reconnaissance linéaire, le complexe formé par le dianion adipate ${}^{-}\text{O}_2\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}_2{}^{-}$ étant le plus stable dans la série des α,ω -dicarboxylates aliphatiques ${}^{-}\text{O}_2\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}_2{}^{-}$. On observe aussi une très forte liaison du téréphthalate et une complexation préférentielle du fumarate par rapport au maléate.

Le trimère hexacarboxylique dérivé de trois unités d'acide tartrique et de trois groupes para-xylène a été resynthétisé. Des difficultés ont été rencontrées lors des essais d'activation des groupes carboxyliques (R. MERIC, J.P. VIGNERON).

La condensation d'un dérivé dicarboxylique du 4,4'-dihydroxydiphénylméthane avec le chlorure de cyanuryle fournit un macrocycle sur lequel il n'a pas été possible de brancher un troisième pont. Un composé, triplement ponté, a cependant pu être obtenu avec le trichlorure du mésitylène (J.P. VIGNERON).

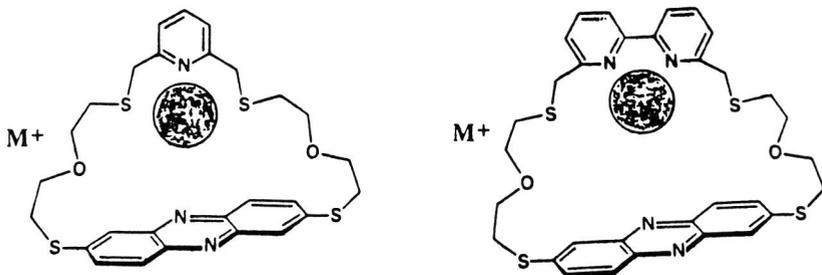


D'autres réactions de polycondensation pouvant conduire à diverses molécules macropolycycliques contenant des cavités lipophiles sont à l'étude (R. FITZI).

Le macrocycle octaphénol-dicarboxylique obtenu précédemment est soluble dans l'eau à un pH suffisamment élevé pour ioniser les groupements phénoliques. Le récepteur moléculaire chargé négativement obtenu de cette manière complexe très fortement des ions monoammonium (comme la choline) et diammonium (tels que $^+Me_3N - (CH_2)_4 - NMe_3^+$) quaternaires. Une étude détaillée des propriétés complexantes est en cours (M. DHAENENS, J.P. VIGNERON).

2) Récepteurs de type cyclointercalant

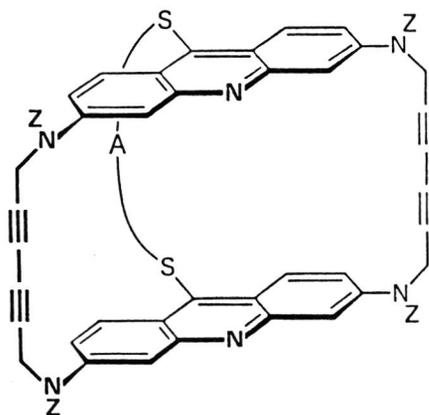
Les récepteurs ditopiques à sites mixtes décrits précédemment possèdent à la fois un groupe intercalant et un groupe de complexation d'un ion métallique. Ils forment des *métallo-intercalants* par fixation d'un cation tel que Ag^+ et Cu^+ (19).



Une synthèse générale et efficace de récepteurs de type *bicyclo-bis-intercalant* a été mise au point. Elle a permis d'obtenir plusieurs molécules contenant deux unités acridine reliées par trois ponts. En plus des groupes 3,6-dihy-

droxy-acridine utilisés précédemment, des unités 3,6-diamino-acridine ont aussi été introduites dans ces molécules et diverses variations sur le pont central ont été effectuées (20). Les propriétés complexantes de ces nouvelles molécules réceptrices sont à l'étude (S. CLAUDE, J.P. VIGNERON).

La structure de ces bisintercalants a été confirmée par radiocristallographie sur un récepteur contenant une molécule de chlorure de méthylène (S. CLAUDE, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).

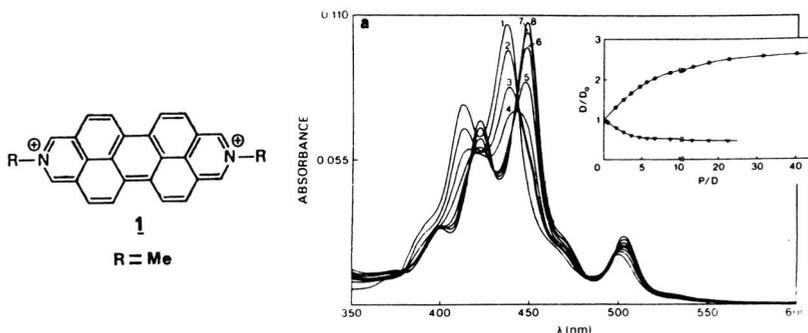


L'introduction de ponts fonctionnalisés entre deux acridines contenues dans un macrocycle permet d'envisager la complexation d'ions métalliques ou le greffage de groupes latéraux, et en particulier d'unités hétérocycliques susceptibles de former des liaisons hydrogène (M.J. PEREZ DE VEGA).

Les essais de synthèse d'un macrocycle contenant deux unités anthracéniques et deux sites de complexation de cations métalliques ont été continués ; une séquence par étape est en cours d'exploration (Y.H. JACQUET).

3) Interaction avec les acides nucléiques

Le dication N,N'-diméthyl-diaza-péropyrénium est un intercalant potentiel. Des études photophysiques détaillées ont été achevées, confirmant que ce composé se lie aux acides nucléiques à simple brin et à double brin ainsi qu'à leurs éléments, nucléosides et nucléotides. Les interactions ont été mises en évidence par spectroscopie d'absorption et d'émission. Ce dication représente aussi une sonde fluorescente potentielle pour les polynucléotides riches en résidus A et/ou T. Il se lie préférentiellement aux acides nucléiques à simple brin et effectue leur photocoupage en lumière visible aux sites guanine, fonctionnant ainsi comme une photonucléase artificielle présentant une sélectivité de séquence (21, 22).

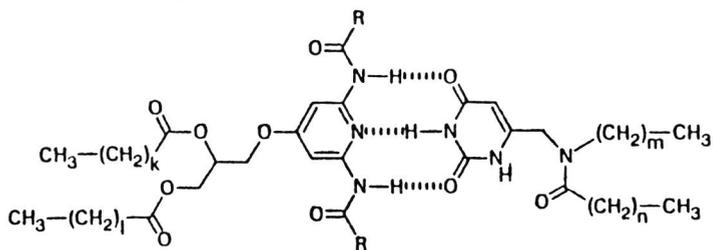


Les études sur l'interaction d'un récepteur macropolycyclique bis-porphyrine avec les acides nucléiques ont été poursuivies. Une sélectivité de fixation sur les polynucléotides à simple brin par rapport à ceux à double brin a été observée (A. SCHWOK).

II. - Phases organisées supramoléculaires

1) Phases mésomorphes supramoléculaires « informées »

L'exploration des propriétés d'une série de molécules comportant d'une part un motif de reconnaissance moléculaire, d'autre part de longues chaînes aliphatiques a permis de mettre en évidence la formation d'une phase mésomorphe lorsqu'on mélange les unités complémentaires, alors que celles-ci ne présentent pas elles-mêmes une telle phase. Il s'agit donc bien de la formation d'une phase mésomorphe *supramoléculaire* et *informée* reposant probablement sur la formation d'une espèce associée par trois liaisons hydrogènes (J. BRIENNE, J. GABARD).

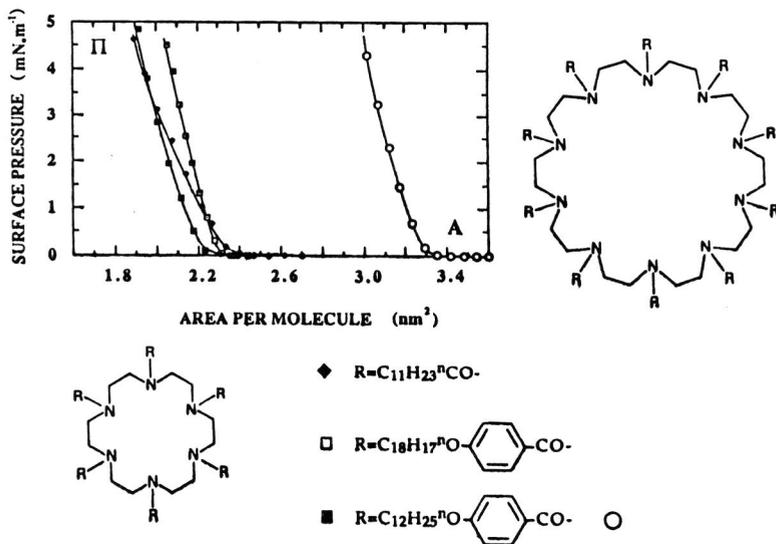


Une étude plus détaillée doit permettre de préciser les conditions dans lesquelles cette traduction macroscopique d'une reconnaissance à l'échelle moléculaire peut avoir lieu. En particulier, un cas très intéressant a été découvert avec des dérivés de l'acide tartrique portant les mêmes groupes complémentaires que ci-dessus. Le mélange des éléments complémentaires conduit à la formation d'une phase mésomorphe très étendue ayant une

structure hélicoïdale. Ces composés ajoutent une propriété supplémentaire à la phase supramoléculaire informée, celle de la chiralité. Une exploration de ces nouvelles phases est en cours (C. FOUQUEY, en collaboration avec A.M. LEVELUT, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay).

2) Films moléculaires

Les dérivés poly-N-acylés des polyamines macrocycliques [18]-N₆ et [30]-N₁₀ forment des couches de Langmuir mono-moléculaires. Les diagrammes pression/surface indiquent que l'unité macrocyclique est disposée « à plat » sur la surface de l'eau, tandis que les chaînes hydrocarbonées prennent une orientation perpendiculaire à celle du film comprimé (J. MALTHETE, en collaboration avec D. POUPINET, R. VILANOVE, Physique de la Matière Condensée, Collège de France).



3) Composés mésogènes et films moléculaires pour l'optique non-linéaire

Certains des composés mésogènes donneur-accepteur de type diacétylénique étudiés précédemment ont pu être utilisés pour la formation de films moléculaires possédant des propriétés optiques non-linéaires. La synthèse de molécules dont les propriétés amphiphiles sont « inversées » est en cours dans le but de pouvoir édifier des films moléculaires multicouche dans lequel tous les éléments D-A seraient orientés dans le même sens afin d'amplifier les effets optiques non-linéaires (C. FOUQUEY, en collaboration avec I. LEDOUX, C.N.E.T., Bagnoux).

III. - Chimionique

1) *Electronique moléculaire - Fils moléculaires - Interrupteurs*

L'incorporation des fils moléculaires de type *caroviologène* dans des vésicules phospholipidiques conduit à un système permettant de tester l'aptitude de ces composés à servir de conducteur électronique à l'échelle moléculaire. L'existence d'une telle conduction entre une phase externe réductrice et une phase interne oxydante a été confirmée (T. LAZRAC).

Des mesures de dichroïsme linéaire ont confirmé que les caroviologènes étaient orientés de façon transmembranaire, perpendiculairement à la surface de la membrane, lorsque leur longueur est supérieure ou comparable à l'épaisseur de la bicouche lipidique (L.B.-A. JOHANSSON, M. ALMGREN, Université d'Umea et d'Uppsala).

De nouvelles approches de fil moléculaire conducteur ont été entreprises, portant notamment sur le greffage de groupes ferrocène aux extrémités d'une chaîne polyoléfinique (M. BLANCHARD-DESCE).

La combinaison avec des groupes de coordination ouvre une nouvelle voie permettant d'exploiter les effets optiques et électroniques de *sites métalliques* ; ainsi la fixation de groupes $\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$, d'unités bipyridine et de leurs dérivés métalliques en bout de chaînes conjuguées est en cours de réalisation (B. MARCZINKE).

L'introduction d'un groupement ferrocène au milieu d'une chaîne symétrique ou dissymétrique donneur-accepteur, représente une approche vers la mise au point d'un *interrupteur* ou d'un *élément de contrôle* des propriétés électroniques et optiques par le biais d'un pilotage redox (K.J. PRZYBILLA).

2) *Ionique moléculaire - Canaux ioniques*

Les premiers résultats sur la réalisation d'un canal ionique fondée sur le principe d'une « *gerbe moléculaire* » ont été publiés (22). Afin d'augmenter le diamètre de l'anneau central d'une telle structure, un macrocycle [27]-O₉ portant six fonctions carboxyliques, provenant de trois unités tartriques, a été synthétisé. Le greffage de chaînes polyether est en cours (L. JULLIEN).

La mise en évidence d'une *conduction ionique* transmembranaire à travers de telles gerbes moléculaires requiert la mise au point de méthodes de détection fiables. Des approches utilisant la RMN et les isotopes radioactifs de cations alcalins sont à l'étude (L. JULLIEN, T. LAZRAC).

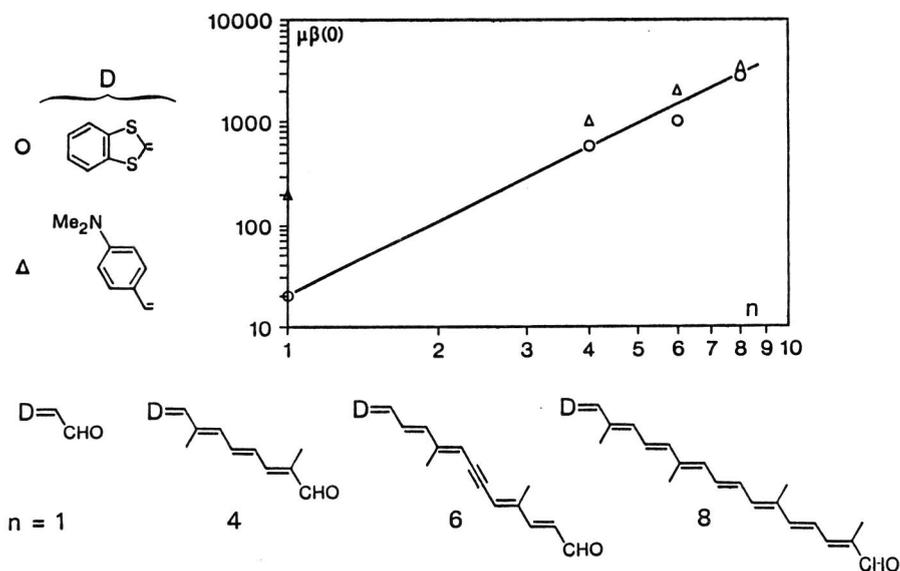
Un autre type de gerbe moléculaire utilisant un élément β -cyclodextrine (β -CD) comme anneau central a été mis à l'étude. Une telle unité possède un cœur beaucoup plus rigide et de diamètre bien plus grand que les molécules

précédentes. Elle pourrait former un canal transmembranaire plus efficace et ayant des analogies avec le canal du récepteur de l'acétylcholine.

Par fonctionnalisation sélective de la β -CD, une gerbe moléculaire comprenant 2×7 chaînes polyéther a été synthétisée. Cette très grosse molécule semble posséder un ensemble de propriétés très particulières. Elle représente une sorte de « vésicule monomoléculaire » et devrait pouvoir inclure divers substrats dans son canal central. Diverses modifications synthétiques et structurales ont été entreprises. Une version portant des groupes plus courts pourrait servir de « gaine » protectrice aux fils moléculaires caroviologènes, permettant notamment de modéliser les échanges d'électron à une interface (J. CANCELL).

3) Polyènes donneur-accepteur - Effets optiques

Deux séries de fils moléculaires polarisés, des polyènes donneur-accepteur, ont été synthétisés. Leurs propriétés optiques non-linéaires ont été mesurées en solution par la méthode EFISH pour des longueurs croissantes de la chaîne conjuguée. Les composés les plus longs (8 doubles liaisons) possèdent des propriétés optiques non-linéaires extrêmement prononcées (23, 24). L'incorporation des polyènes DA longs dans une matrice d'acide ω -tricosénoïque fournit des films monomoléculaires bien organisés qui peuvent être transférés aisément sur des substrats solides (M. BLANCHARD-DESCE, en collaboration avec S. PALACIN et A. BARRAUD, C.E.N., Saclay).



Les propriétés photophysiques de ces composés (absorption, émission, effets de solvant) indiquent qu'ils sont le siège d'un *transfer de charge* intramoléculaire à longue distance, la chaîne polyénique se comportant comme un fil moléculaire (A. SCHWOK, M. BLANCHARD-DESCE).

PUBLICATIONS

19. J.-M. LEHN, F. SCHMIDT, J.-P. VIGNERON, *Cyclointercalands. Incorporation of the phenazine group and of metal binding subunits into macrocyclic receptor molecules* (Tetrahedron Lett., 29, 5255, 1988).
20. S. CLAUDE, J.-M. LEHN, J.-P. VIGNERON, *Bicyclo-bis-intercalands : synthesis of triply bridged bis-intercalands based on acridine subunits* (Tetrahedron Lett., 30, 941, 1989).
21. A. SLAMA-SCHWOK, J. JAZWINSKI, A. BERE, T. MONTENAY-GARESTIER, M. ROUGEE, C. HELENE, J.-M. LEHN, *Interactions of the dimethyldiazaperopyrenium dication with nucleic acids. 1. Binding to nucleic acid components and to single-stranded polynucleotides and photocleavage of single-stranded oligonucleotides* (Biochemistry, 28, 3227, 1989).
22. L. JULLIEN, J.-M. LEHN, *The « chundle » approach to molecular channels synthesis of a macrocycle-based molecular bundle* (Tetrahedron Lett., 29, 3803, 1988).
23. M. BARZOUKAS, M. BLANCHARD-DESCE, D. JOSSE, J.-M. LEHN, J. ZYSS, *Very large quadratic nonlinearities in solution of two push-pull polyene series : effect of the conjugation length and of the end groups* (Chemical Physics, 133, 323-329, 1989).
24. M. BLANCHARD-DESCE, I. LEDOUX, J.-M. LEHN, J. ZYSS, *Push-pull polyenes and carotenoids for non-linear optics* (in Organic Materials for Non-Linear Optics, Eds. R.A. Hann, D. Bloor, Special publication n° 69 of the Royal Society of Chemistry, 170, 1989).

THÈSE

Thèse de Doctorat ès Sciences

M. BLANCHARD-DESCE, *Molécules polyéniques électroactives : modèles de fil moléculaire conducteur* (Université Pierre et Marie Curie, 30 mai 1989).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Docteur Mireille BLANCHARD-DESCE, CR2, C.N.R.S.

— Séminaire du Groupement de Recherche « Electronique Moléculaire », Dourdan, 21 mars 1989, *Approches de fils moléculaires*.

— Groupe d'Optique Appliquée, Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg, 11 mai 1989, *Transfert de charge intramoléculaire dans des composés polyéniques donneur-accepteur*.

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

— Département de Chimie moléculaire et Biotechnologie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, juin 1988, *Synthèse et propriétés de récepteurs moléculaires de cations organiques*.

B 2) *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 cationique

Une étude détaillée du mécanisme de la polymérisation cationique de l'hexaméthylcyclotrisiloxane, D_3 , amorcée par le sesquitriflate de triéthylbore, a montré que l'amorçage « direct » peut se produire en l'absence de donneurs de protons, dans le chlorure de méthylène. Cependant, l'efficacité d'un tel système d'amorçage est bien plus faible que celle d'un acide de Brønsted comme l'acide triflique. L'emploi d'une pyridine encombrée s'est révélé déterminant pour la discrimination entre les deux mécanismes : protonation du monomère ou amorçage direct.

II. - Polymères mésomorphes

Dans le cadre d'une étude sur les polymères mésomorphes en peigne, une nouvelle famille de carbonates insaturés, dérivés de p-benzoates de phénol substitués, a été synthétisée ($R - C_6H_4 - COO - C_6H_4 - O - CO_2 - X$; $X =$ allyle, vinyle). Tous ces composés sont nématiques quelle que soit la nature du substituant R. La polymérisation radicalaire de ces composés a été conduite en masse et les polycarbonates résultants sont mésomorphes sauf pour $R = OCH_3$. Les polymères allyliques, plus stables que leurs homologues vinyliques, présentent des propriétés mésomorphes qui sont indépendantes de la nature de la phase (nématique ou isotope) dans laquelle se trouve le

monomère au cours de la polymérisation. Par contre, ce facteur a une influence sur la vitesse de polymérisation et sur la tacticité du polymère qui sont plus grandes lorsque la polymérisation est conduite en phase nématique.

III. - *Polymères complexants*

La synthèse de polycondensats contenant des composés macrocycliques dans la chaîne principale a été effectuée par réaction de bischloroformiates et du diisocyanato-1,6 hexane avec les diaza-polyoxa macrocycles [2,2] et [2,1]. L'étude de la complexation des cations alcalins et alcalino-terreux par ces polymères dans le chloroforme montre que les constantes de complexation sont très inférieures à celles mesurées pour les ligands micromoléculaires, dans le cas des polyurées. Par contre, elles sont du même ordre de grandeur pour les polycarbamates. Le comportement le plus remarquable est l'augmentation très nette (par un facteur 20) de la sélectivité des macrocycles lorsqu'ils sont incorporés dans les chaînes de polycarbamates.

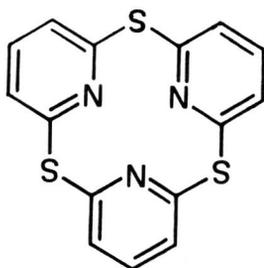
IV. - *Polycondensation par catalyse par transfert de phase*

L'application de la catalyse par transfert de phase aux réactions de polycondensation permet de préparer des polymères téléchéliques possédant des groupements terminaux bien définis et une distribution étroite des masses molaires. Les recherches ont été poursuivies afin d'acquérir une meilleure compréhension du mécanisme de ce type de polycondensation tout à fait particulier et afin de préparer de nouveaux polymères possédant des propriétés spécifiques.

Une étude de la polycondensation du bisphénol-A (BPA) avec la bis (bromométhyl)-2,5 quinoxaline a été effectuée dans un système biphasique : NaOH 3N/toluène, à 50°C, en présence de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$. La cinétique de la première et de la deuxième substitution du dérivé dibromé par le cumyl-4 phénol comme modèle, a été suivie par RMN du proton. La réactivité du deuxième brome est environ trois fois plus élevée que celle du premier. De plus, la seconde substitution s'accompagne d'un effet d'accélération de la vitesse. Celui-ci pourrait être dû à une augmentation de la concentration en espèces actives $\sim \text{O}^-$, M^+ dans la phase organique, consécutive à une extraction additionnelle du cumyl-4 phénate de sodium par le diéther formé (celui-ci jouant le rôle de complexant). Une simulation de la réaction a été réalisée en tenant compte de cet effet. Les courbes cinétiques calculées et expérimentales présentent la même allure, cependant, il semble que le comportement de la réaction ne puisse pas s'interpréter par des lois simples.

Des polythioéthers ont été synthétisés par polycondensation de dihalogéno-2,6 pyridine avec Na_2S et avec le sel dipotassique du dimercaptiothiadiazole. L'étude de l'influence de divers paramètres (solvant, catalyseur...) a permis

d'optimiser la réaction de polycondensation qui s'effectue dans un système solide/liquide. Des oligomères α ω -dihalogénés possédant une distribution très étroite des masses molaires ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1,1$) ont été obtenus. Dans certaines conditions, le trimère macrocyclique suivant a pu être préparé et caractérisé :



Le but de ces recherches est l'obtention de précurseurs de réseaux thermostables, susceptibles de présenter des propriétés intéressantes. Pour ce faire, les extrémités halogénées de ces oligomères linéaires ont été remplacées par des fonctions $-C \equiv CH$. L'étape d'éthynylation a posé quelques problèmes lorsque le nombre de motifs thiopyridyle dans la chaîne est supérieur à 4. Dans ce cas, il se produit une désactivation du catalyseur d'éthynylation ($CuI/PdCl_2$, $(PPh_3)_2/PPh_3$) par suite de la complexation des cations. La cinétique de la polymérisation thermique des modèles α ω -diacétyléniques comportant 1,2 et 3 motifs thiopyridyle a été examinée par spectrophotométrie I.R.T.F. et par analyse enthalpique différentielle en collaboration avec M. BARTHOLIN et B. SILLION (Cemota, Lyon).

PUBLICATIONS

25. G. DE MARIGNAN, D. TEYSSIE, S. BOILEAU, J. MALTHETE, C. NOEL, *Liquid crystalline side-chain polymers. I Polysiloxanes with a carbonate group in the spacer* (Polymer, 29, 1318, 1988).
26. S. BOILEAU, F. MECHIN, J.M.G. MARTINHO, M.A. WINNIK, *End-to-end cyclization dynamics of pyrene end-capped (bisphenol A-diethylene glycol) polycarbonate* (Polymer Preprints, 29 (1), 509, 1988).
27. M. CAMPS, R.W. LENZ, P. HEMERY, S. BOILEAU, *Anionic polymerization of α -methyl- α -n-propyl- β -propiolactone* (Polymer Preprints, 29 (2), 25, 1988).
28. E. JORDAN, L. LESTEL, S. BOILEAU, H. CHERADAME, A. GANDINI, *Can Lewis acids initiate the polymerization of cyclic siloxanes via direct addition ?* (Makromol. Chem., 190, 267, 1989).

29. S. BOILEAU, F. MECHIN, J.M.G. MARTINHO, M.A. WINNIK, *End-to-end cyclization of a pyrene end-capped poly(bis-phenol A-diethylene glycol carbonate)* (Macromolecules, 22, 215, 1989).
30. H. CHERADAME, A. KILLIS, L. LESTEL, S. BOILEAU, *Influence of the nature of crosslinks on the ionic conductivity of salt-containing polyether networks* (Polymer Preprints, 30 (1), 420, 1989).
31. L. LESTEL, S. BOILEAU, H. CHERADAME, *Study of the crosslinking of polyether networks by hydrosilylation and related side reactions* (Polymer Preprints, 30 (1), 133, 1989).
32. S. BOILEAU, *Anionic ring-opening polymerization : Epoxides and Episulfides* (Comprehensive Polymer Science, G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt éditeurs, Pergamon Press, Vol. 3, p. 467-487, 1988).

BREVETS

B. MAZEAUD, S. BOILEAU, R. BLACKBOROW, *Nouveau produit d'addition entre un thiol et un polybutène comportant une double liaison carbone-carbone et procédé de préparation* (Brevet déposé le 26 avril 1988, n° 88, 05725).

H. BEN ROMDHANE, S. BOILEAU, M. BARTHOLIN, B. SILLION, *Compositions d'oligomères polythiopyridines à terminaisons halogénées, leur préparation et leur utilisation pour la fabrication de résines thermostables* (Brevet déposé le 14 juin 1988, n° 88, 08051).

THÈSES

Thèses de Doctorat de l'Université PARIS VI

M. HAAMDJ, *Synthèse de polycondensats contenant des hétérocycles dans la chaîne principale : étude cinétique de la polycondensation par catalyse par transfert de phase* (Université Pierre et Marie Curie, 13 février 1989).

F. MECHIN, *Application de la catalyse par transfert de phase à la synthèse de polycarbonates par polycondensation. Etude des propriétés dynamiques des polymères obtenus* (Université Pierre et Marie Curie, 26 avril 1989).

H. BEN ROMDHANE, *Polythioéthers de pyridine obtenus par polycondensation par catalyse par transfert de phase* (Université Pierre et Marie Curie, 29 mai 1989).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Docteur Sylvie BOILEAU, DR 1, C.N.R.S.

— G.A.F. Chemicals Corporation, Wayne, U.S.A., 19 septembre 1988, *Synthesis and properties of new functional polysiloxanes. Potential applications as biomaterials.*

— Pennsylvania State University, State College, U.S.A., 20 septembre 1988, *Speciality polymers derived from vinyl and allyl carbonates.*

— CALTECH, Pasadena, U.S.A., 22 septembre 1988. *Speciality polymers derived from vinyl and allyl carbonates.*

— Symposium on the synthesis of controlled polymer structures through living polymerization, American Chemical Society, Los Angeles, U.S.A., 28 septembre 1988, *Anionic polymerization of α -methyl- α -n-propyl- β -propio-lactone.*

— Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, U.S.A., 3 octobre 1988, *Kinetics of the anionic polymerization of cyclosiloxanes with cryptates as counterions.*

— Deutsches Wollforschungsinstitut, Aix-la-Chapelle, R.F.A., 2 mars 1989, *Use of phase transfer catalysis for polycondensation reactions : applications to polycarbonates.*

— Symposium on the synthesis of branched polymers, American Chemical Society, Dallas, U.S.A., 11 avril 1989, *Study of the crosslinking of polyether networks by hydrosilylation and related side reactions.*

— Louisiana State University, Baton Rouge, U.S.A., 14 avril 1989, *Use of phase transfer catalysis to polycondensation reactions : applications to polycarbonates.*

— Los Alamos National Laboratory, U.S.A., 17 avril 1989, *Speciality polysiloxanes.*

— Michigan State University, East Lansing, U.S.A., 19 avril 1989, *New polysiloxanes with specific potential applications.*

CONFÉRENCIER INVITÉ PAR LE LABORATOIRE

Professeur M.A. WINNIK, Université de Toronto

— *New approaches to the study of polymer surfaces and interfaces*, le 24 avril 1989.

DISTINCTIONS - PRIX - NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé Docteur Honoris Causa de l'Université d'Héraklion. Il a reçu les distinctions suivantes : Sigillum Magnum, Université de Bologne ; Minnie Rosen Award ; Médail de Vermeil de la Ville de Paris ; Médaille d'Or de la Société d'Encouragement au Progrès. Il a été nommé Président du Comité Recherche du Ministère de l'Education Nationale, de la Jeunesse et des Sports.

M.W. HOSSEINI a reçu le prix « Jeune Chercheur » de la D.R.E.T.