

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1989-1990 a porté sur le thème « Reconnaissance moléculaire et récepteurs d'anions », traitant notamment les sujets suivants : sites d'interaction : ions ammoniums, complexes métalliques, métalloïdes ; étude physico-chimique de la complexation d'anions ; récepteurs macrocycliques ; cryptates d'anions ; récepteurs d'anions biologiques, modèles.

Cinq des six cours présentés à Paris ont fait l'objet d'un enregistrement vidéo par Videoscop (Centre de production vidéo et recherche image de l'université de Nancy II) à la demande du ministère de l'Éducation, de la Jeunesse et des Sports. Trois cours portant sur la « Reconnaissance de substrats anioniques » ont été donnés à l'université Louis Pasteur de Strasbourg et trois séminaires y ont été organisés.

Récepteurs d'anions

La reconnaissance moléculaire de substrats anioniques est effectuée par un grand nombre de récepteurs biologiques. Ainsi, la fixation de diverses espèces par des protéines peut être étudiée sur la base de données cristallographiques, comme par exemple la liaison de l'ion sulfate par la ribonucléase-A ou par une protéine spécifique, des effecteurs allostériques (DPG, IHP) par l'hémoglobine, d'un arabinitol-bisphosphate par la ribulose-bisphosphate carboxylase, etc. Tous ces exemples, et de nombreux autres, démontrent l'importance des phénomènes de reconnaissance de substrats anioniques en biologie. Ils indiquent aussi qu'il doit être possible de développer une chimie de coordination des anions, reposant sur la mise au point d'agents complexants efficaces et sélectifs, des récepteurs artificiels, pour les diverses espèces anioniques.

Ces récepteurs devront être conçus de sorte à être complémentaires à la fois dans leur géométrie et dans leurs sites d'interaction des substrats que l'on désire fixer.

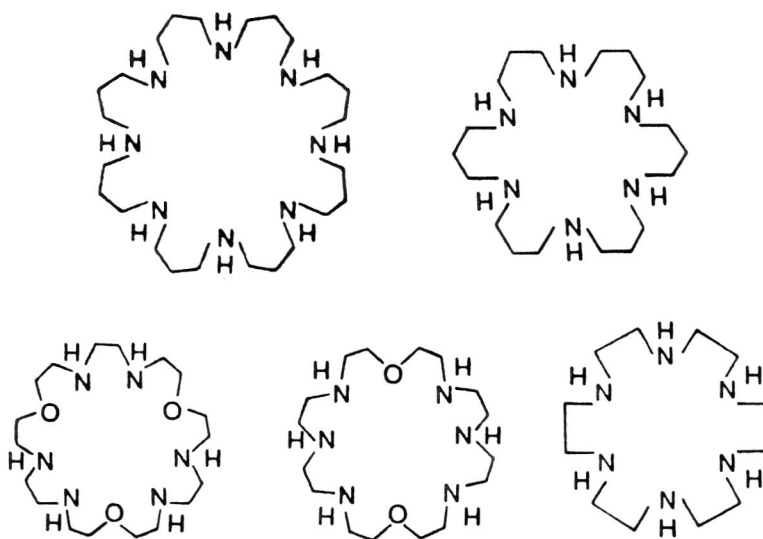
Suivant leur ordre cyclique, et donc leur complexité structurale, on peut classer les récepteurs synthétiques en récepteurs acycliques, macrocycliques, macropolycycliques.

Le cas des *récepteurs acycliques* à sites d'interaction multiples (de type chélatants, complexones d'anions) a été traité dans le cours de l'année précédente.

Récepteurs macrocycliques

L'introduction de plusieurs sites de coordination (ammonium principalement, mais aussi guanidinium) dans des structures cycliques de grande taille conduit à des récepteurs d'anions dont à la fois l'efficacité et la sélectivité de complexation peuvent être manipulées à l'aide de modifications structurales appropriées.

Un grand nombre de *polyamines macrocycliques* ont été synthétisées et les propriétés complexantes de leurs formes protonées envers divers anions ont été étudiées.



La nature des formes protonées présentes à un pH donné dépend de la taille du cycle, de la séparation des groupes amine et des substituants éventuels. Les figures de protonation successives suivent la règle de l'éloignement maximum des sites protonés.

La stabilité des complexes formés augmente en général avec la force des interactions électrostatiques, c'est-à-dire avec le nombre de sites chargés

présents dans le macrocycle récepteur et le nombre de charges portées par le substrat anionique. La taille du macrocycle introduit un facteur géométrique important se superposant aux effets purement électrostatiques. Stabilité et sélectivité de complexation résultent de la combinaison des deux facteurs.

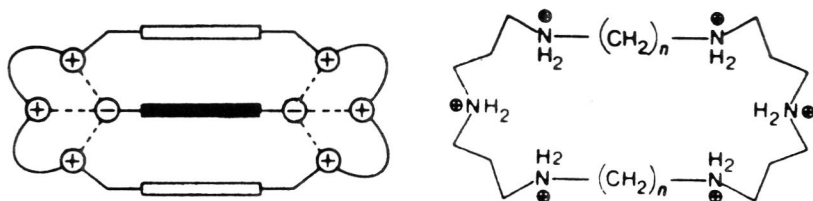
Ainsi la *sélectivité* de complexation suit l'image qualitative d'une complémentarité entre la taille du macrocycle et celle de l'anion. Des récepteurs liant par exemple les ions fluorure, chlorure, sulfate ainsi que divers carboxylates organiques (oxalate, tartrate, maléate, fumarate, citrate, etc.) et des polyanions polyphosphates tels que AMP, ADP, ATP, ont été développés. Du fait de sa charge élevée, l'anion ATP^{4-} forme des complexes particulièrement stables, de l'ordre de $\log K_s \sim 9$. Les complexes obtenus sont en général nettement plus stables que ceux formés par les ligands acycliques correspondants, démontrant ainsi l'existence d'un *effet macrocyclique*, qui s'exprime aussi dans les sélectivités de liaison.

Des macrocycles *polyguanidinium* ont été synthétisés. Leur charge est indépendante du pH.

La complexation des substrats anioniques donne lieu à une modification notable de leurs propriétés spectrales, électrochimiques et photochimiques. Ces phénomènes conduisent à une spectroscopie, une électrochimie et une photochimie supramoléculaires. Par exemple, la complexation de l'anion ferrocyanure rend son oxydation plus difficile et celle de l'hexacyanocobaltate affecte sa réactivité photochimique (photoaquation). Ces nouvelles propriétés caractérisent les espèces supramoléculaires, les « supercomplexes » formés.

Les récepteurs macrocycliques de *type cyclophane* portant des charges positives complexent les anions organiques par une combinaison d'effets électrostatiques et hydrophobes.

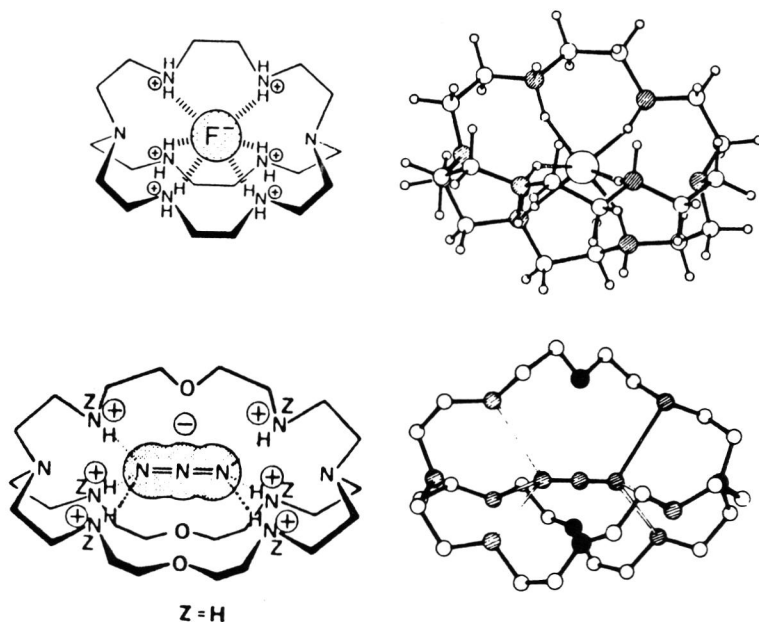
L'introduction de plusieurs sous-unités complexantes dans un récepteur macrocyclique conduit à des *corécepteurs*, susceptibles notamment de lier sélectivement des substrats polyfonctionnels. Ainsi, les récepteurs ditopiques effectuent une reconnaissance linéaire en formant les complexes les plus stables avec les anions dicarboxylates $-\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}_2-$ dont la longueur est compatible avec la distance des sous-unités triammonium.



Récepteurs macropolycycliques

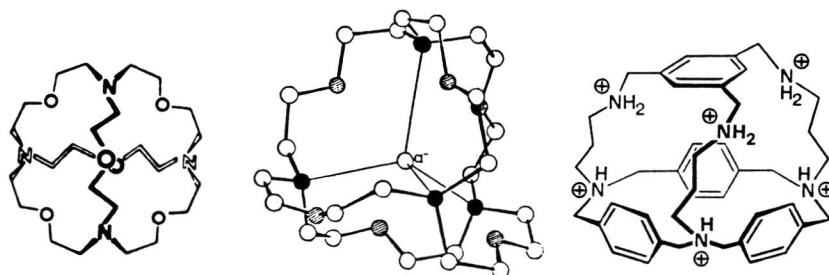
Les structures macropolycycliques permettent de réaliser une plus grande densité de sites d'interaction et un meilleur contrôle de leur disposition, d'où en général une augmentation de stabilité et de sélectivité des complexes formés.

Les récepteurs *polyammonium macrobicycliques* forment des katapinates et des cryptates d'anions par inclusion du substrat au sein de la cavité moléculaire. La complexation des anions fluorure, chlorure, azoture, a par exemple été réalisée. La structure des espèces formées a pu être confirmée et précisée dans certains cas par la détermination de leur structure par radiocristallographie.



Ces récepteurs donnent des complexes très stables et sélectifs avec des anions appropriés. L'inclusion de dicarboxylates a été réalisée à l'aide d'un macrobicyclic de plus grande taille (voir ci-dessous).

Des récepteurs *macrotricycliques* de type sphérique ou cylindrique ont aussi été étudiés. Notamment, un cryptate de stabilité et de sélectivité très élevées a été obtenu avec l'anion chlorure.



Des récepteurs de type cyclophane ont été synthétisés en vue de la complexation d'anions organiques, de symétrie ternaire par exemple.

La présente analyse des résultats obtenus montre que la *chimie de coordination des anions* s'est progressivement et notablement développée depuis une douzaine d'année. Cependant, ce très vaste domaine est encore peu exploré, comparativement à la complexation de cations, et de nombreuses questions restent posées. On peut s'attendre à une riche moisson de résultats autant au cœur de la chimie supramoléculaire des complexes d'anions que dans ses extensions, à la fois fondamentales et appliquées, vers la physico-chimie, la chimie analytique et la biologie notamment.

J.-M. L.

SÉMINAIRES

J.-P. BEHR (C.N.R.S., Université Louis Pasteur - Strasbourg), *Transferts de gènes et photocoupage d'acides nucléiques induits par des polyamines synthétiques* (9 novembre 1989).

J. de MENDOZA (Universidad Autonoma de Madrid, Espagne), *Reconnaissance moléculaire par des récepteurs à sous-unités hétérocycliques* (24 novembre 1989).

A. MARQUET (Université Paris VI), *La biosynthèse de la biotine, un problème actuel* (8 décembre 1989).

D.N. REINHOUTD (University of Twente, Enschede, Pays-Bas), *New Technologies based on Supramolecular Chemistry* (21 décembre 1989).

R. OLOFSON (Pennsylvania State University), *Newer Uses of Novel Haloformates and Related Reagents*, (10 janvier 1990).

P. LÄUGER, (Universität Konstanz, R.F.A.), *Ion Carriers and Ion Channels in Lipid Membranes* (11 janvier 1990).

C. FLORIANI, (Université de Lausanne, Suisse), *Molecular Aggregates ; a Bridge between Homogeneous and Heterogeneous systems* (26 janvier 1990).

A.V. KABANOV (Research Center of Molecular Diagnostics, Ministry of Health USSR, Moscou), *Chemical engineering of biopolymers* (19 janvier 1990).

Sydney M. HECHT (University of Virginia, Charlottesville, U.S.A.), *The chemistry of polynucleotide binding by Fe.Bleomycin* (6 avril 1990).

Robert E. IRELAND (University of Virginia, Charlottesville, U.S.A.), *An approach to the synthesis of FK-506, an immunosuppressant* (9 mai 1990).

RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

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

I. - *Chimie organique théorique*

Les travaux de mécanique et de dynamique moléculaires poursuivis en collaboration avec le groupe de Modélisation Moléculaire (Prof. G. WIPFF) ont porté sur :

- les interactions entre sites de liaison, notamment de type guanidinium (S. BOUDON, G. WIPFF) ;
- la complexation d'ions nitrate par des récepteurs polyammonium de forme cylindrique (Ch. RUBIN, G. WIPFF).

II. - *Cryptates - Ligands et Complexes macropolycycliques*

1) *Ligands macrocycliques*

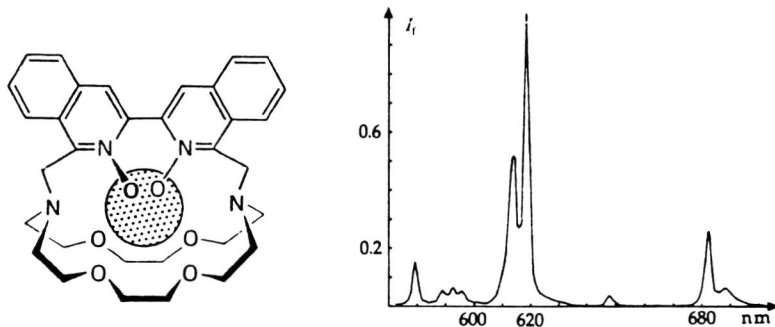
La synthèse de ligands macrocycliques contenant plusieurs groupes pyridine a été publiée (1).

Un macrocycle contenant trois unités a,a'-bipyridine (bipy) a été obtenu et une amélioration de la voie synthétique est en cours d'étude (Y. HE, K. KWEK).

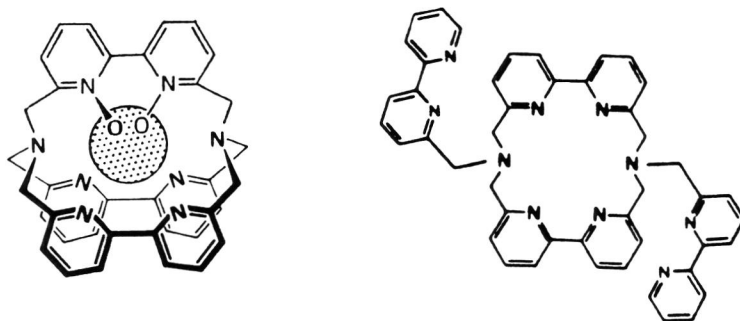
2) *Cryptates photoactifs*

Afin d'améliorer les propriétés complexantes et photophysiques de ligands macrocycliques, la synthèse de composés contenant des sites pyridine-N-oxyle a été poursuivie. L'unité 3,3'-biisoquinoline-2,2'-dioxyde (biqO₂) forme un

complexe luminescent avec Eu (III). Son introduction dans un système macrobicyclique a conduit à des cryptates de sodium et d'euprium (III). Ce dernier présente une forte luminescence par transfert d'énergie entre le groupe photosensible et l'ion complexé (2).



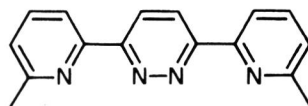
Les macrocycles contenant deux unités bipy-bis-N-oxyde (bipyO₂) forment facilement des complexes luminescents avec Eu (III) (M. PIETRASZKIEWICZ, C. ROTH). Le cryptate d'euprium du macrobicycle [bipy.bipy.bipyO₂] a été synthétisé. Il possède aussi une forte luminescence qui de plus est pratiquement la même en solution dans H₂O et dans D₂O. Cela indique une meilleure protection de l'ion inclus, probablement par les oxygènes des groupes bipyO₂ qui empêchent l'approche de molécules d'eau. Ces observations confirment l'intérêt des unités bipyO₂ pour la mise au point de cryptates luminescents particulièrement efficaces. Une extension vers la synthèse de cryptates contenant le groupe biqO₂ est en cours (C. ROTH).



Le greffage de groupes bipy sur un macrocycle 18-(bipy)₂N₂ conduit à un ligand contenant quatre groupes bipy qui forme aussi un complexe Eu (III) présentant une forte luminescence (R. ZIESEL).

Il serait intéressant de pouvoir former des cryptates dinucléaires avec des cations luminescents, de sorte à pouvoir d'une part augmenter le rendement

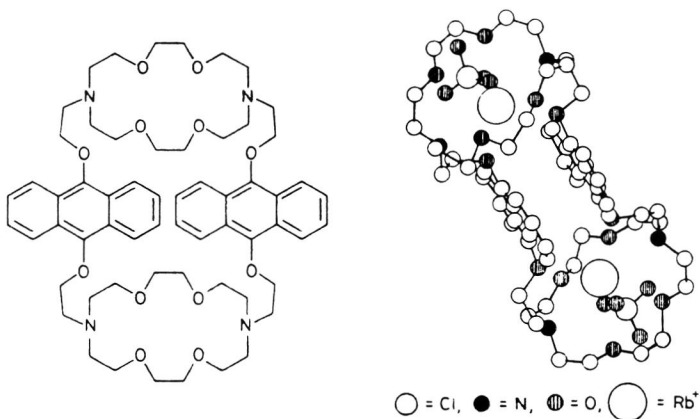
quantique et d'autre part étudier l'effet d'un ion sur l'autre. Dans ce but, la synthèse de ligands contenant l'unité structurale bis-pyridine-3,6-pyridazine a été entreprise (K. WATSON).



3) Cryptates fluorophores

Les *anthracéno-cryptants* macrobicycliques contenant un groupe anthracène comme élément fluorescent, présentent, lors de la complexation d'ions alcalins, des modifications très marquées de leur émission. Celle-ci augmente fortement par suite de la suppression de l'interaction entre les azotes en tête de pont et l'unité anthracène (3).

Un *récepteur ditopique* de type macrotricyclique cylindrique contenant deux unités anthracényles a été synthétisé. Il présente une double émission de types monomère et excimère, qui subit de fortes modifications par complexation : 1) la complexation de deux cations Rb^+ fournit un cryptate dinucléaire présentant uniquement l'émission excimère, en accord avec la structure cristallographique qui indique que les groupes anthracényles sont mis en contact par la fixation de Rb^+ dans les sous-unités macrocycliques ; 2) la complexation du dication heptane-1,7-diammonium conduit à une fluorescence de type monomère, sans doute par suite de l'insertion du substrat entre les deux groupes fluorophores (4).

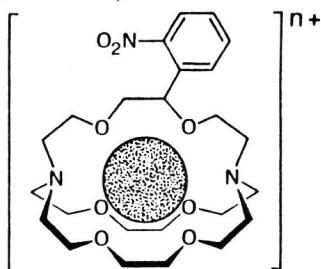


Les deux récepteurs anthracéniques mentionnés ci-dessus représentent des sondes fluorescentes sensibles de façon spécifique à la complexation de cations donnés.

4) Décharges photoioniques

L'introduction dans un cryptant d'un groupe photoréactif capable d'induire la coupure d'un pont du ligand sous irradiation lumineuse, permet d'envisager la mise au point de cryptates qui, sous l'effet de la lumière, pourraient libérer le cation complexé. Cela conduirait à la génération de décharges ioniques photoinduites, intéressantes à la fois pour l'étude des processus ioniques biologiques et pour la mise au point de composants moléculaires de type photoionique.

Un tel cryptant a été synthétisé et des résultats préliminaires indiquent que son irradiation produit effectivement la libération des ions complexés (R. WARMUTH, en collaboration avec le Prof. E. GRELL, Laboratoire de Biophysique, Institut Max-Planck, Francfort).

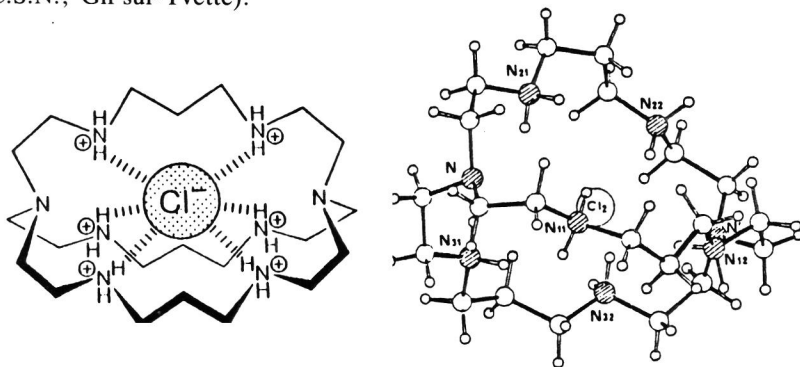


III. - Chimie de Coordination des Anions - Récepteurs d'Anions

1) Cryptates d'anions

La synthèse d'un récepteur macrobicyclique octa-aza et la structure du cryptate qu'il forme avec l'ion fluorure ont été publiées (5).

Un récepteur du même type mais présentant une cavité légèrement plus grande, forme avec l'anion chlorure un cryptate dont la structure a été déterminée (B. DILWORTH, en collaboration avec J. GUILHEM et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



La complexation de l'anion chlorure par divers récepteurs polyammonium donne lieu à des modifications prononcées des signaux de R.M.N., Cl-35. Les effets observés fournissent des informations sur la nature des complexes formés (6).

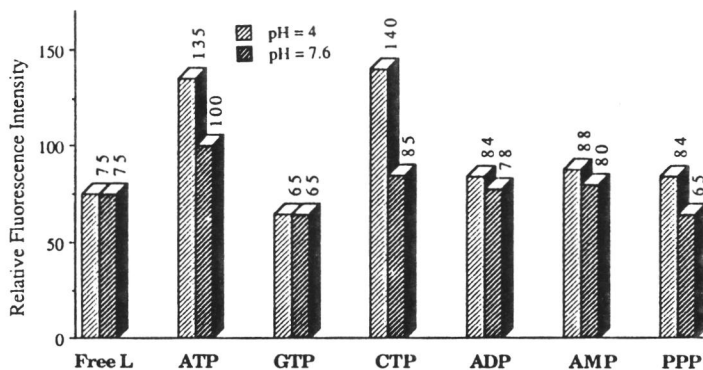
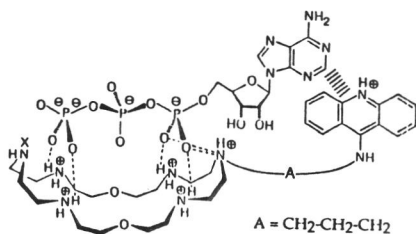
2) Reconnaissance chirale

Le groupe guanidinium bicyclique obtenu précédemment permet la synthèse d'un récepteur optiquement actif effectuant une reconnaissance chirale de substrats possédant un groupe carboxylate, par complexation préférentielle de l'un des énantiomères (7).

3) Sondes fluorescentes

La mise au point de récepteurs fluorescents sensibles aux anions permet d'envisager la détection sélective de substrats anioniques, notamment de nature biologique.

Ainsi, le macrocycle polyammonium portant un groupe acridine obtenu précédemment complexe fortement l'ATP avec une augmentation notable de fluorescence. Il représente ainsi une sonde sensible et sélective de l'ATP (8).



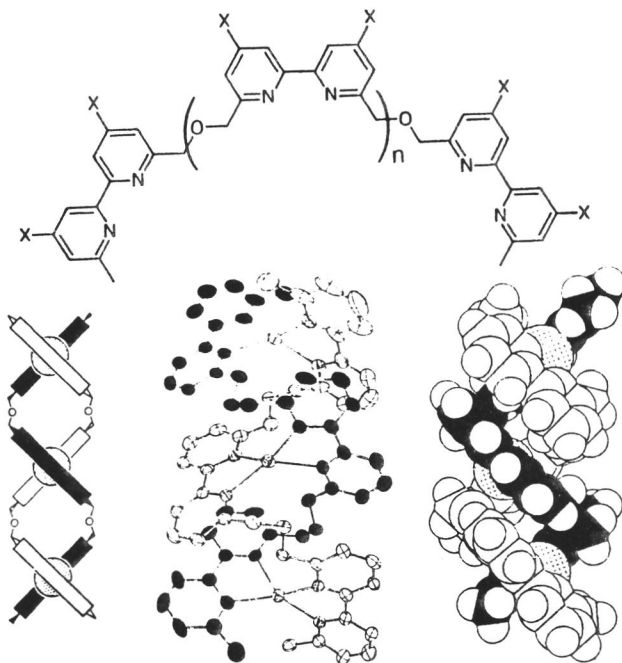
IV. - Auto-organisation moléculaire

La mise au point de systèmes moléculaires programmés capables de s'auto-organiser, c.à.d. donnant lieu à un auto-assemblage dirigé, est devenue une activité importante du laboratoire ; elle se place dans le cadre du traitement de l'information moléculaire et de la recherche de processus « intelligents ». Elle s'est poursuivie indépendamment dans trois directions.

1) Hélicates - Complexes métalliques en double hélice

a) Nouveaux ligands et hélicates

L'autoassemblage d'hélicates d'argent a été étudié et publié (9). Le traitement de ligands linéaires contenant trois, quatre ou cinq groupements bipy ($n = 1,2,3$) par du triflate d'argent conduit respectivement à l'autoassemblage des tri-, tétra- et penta-hélicates contenant trois, quatre ou cinq ions Ag (I) complexés par deux molécules de ligand enroulées en double hélice l'une autour de l'autre.



Une étude détaillée de la complexation des ions Ag (I) a permis de démontrer sur la base de critères rigoureux que la complexation présente une *coopérativité positive* prononcée. La cinétique d'échange des molécules de ligand doit aussi conduire à la caractérisation du mécanisme de formation et de dissociation de la structure en double hélice (T. GARRETT).

b) *Ligands et hélicates fonctionnalisés*

Afin de mettre en œuvre l'organisation hélicoïdale offerte par les hélicates, il est nécessaire de pouvoir attacher des substituants sur les brins oligobipyridine. La synthèse de tels ligands substitués, déjà entreprise antérieurement, présentait des difficultés majeures. L'utilisation de substituants diethylamide ($n = 1,2,3$; $X = \text{CONEt}_2$) a permis d'augmenter très notablement les rendements de sorte à rendre les unités tri-, tetra- et penta-bipy beaucoup plus accessibles. L'hydrolyse de ces groupes amide a aussi été réalisée avec de bons rendements. Une synthèse efficace de ligands oligobipy substitués est ainsi disponible (A. RIGAULT, C. PIGUET). Des essais de formation d'hélicates de Cu (I) avec ces composés ont été entrepris (A. RIGAULT), ainsi que l'introduction de groupes accepteur et donneur (C. PIGUET).

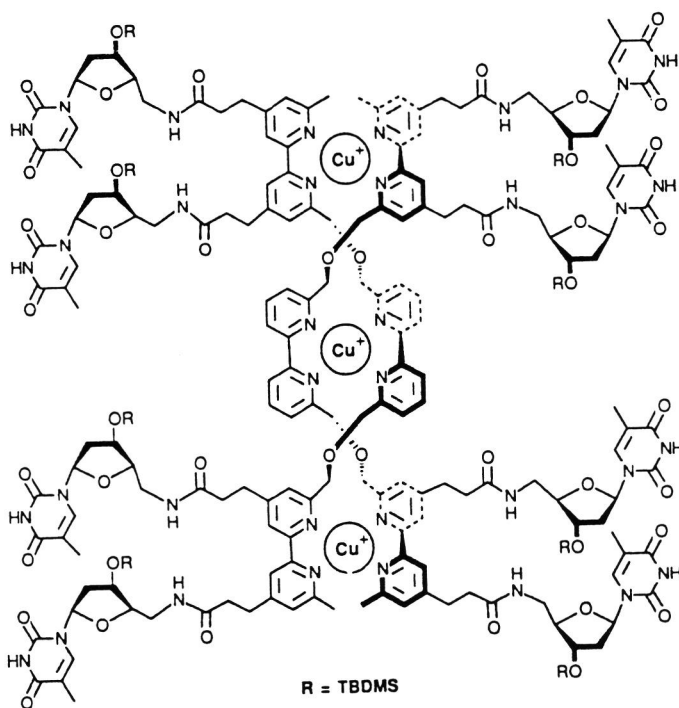
L'élaboration de brins contenant des unités *terpyridine* à la place des bipy a été poursuivie (J. HALL).

Afin d'induire une *hélécité* donnée dans les hélicates à partir d'éléments chiraux, la synthèse d'une unité complexante optiquement active a été réalisée et son introduction dans la chaîne complexante est en cours (J. HALL). Le greffage d'un groupement stéroïde en bout de chaîne a été effectué (U. KOERT).

c) *DNH : Désoxyribonucléohélicates et interactions avec les acides nucléiques*

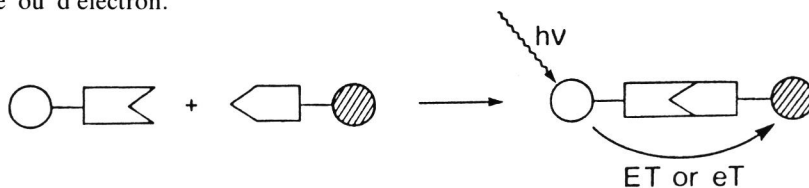
Un ligand tris-bipy et un ligand penta-bipy portant respectivement 4 et 6 unités thymidine sur des unités bipy alternées, ont été synthétisés. Leur traitement par des ions Cu (I) a permis d'obtenir les hélicates, trihélicate octathymidine et pentahélicate dodecathymidine, dont les propriétés spectrales et analytiques sont en accord avec les structures proposées. Il s'agit de *désoxyribonucléohélicates* DNH qui représentent en quelque sorte des analogues « inversés » des acides nucléiques puisque les bases sont à l'extérieur et les charges à l'intérieur de la structure (U. KOERT).

Les hélicates se lient à l'ADN, l'interaction augmentant avec le nombre d'unités de l'hélicate. Des études d'« empreinte » (foot-printing) ont été entreprises, afin de déterminer si les hélicates présentent une sélectivité de fixation (B. SCHOENTJES, B. CARTER).



2) *Assemblage d'unités fonctionnelles. Effets optiques induits par reconnaissance moléculaire*

L'interaction de deux éléments complémentaires portant chacun un groupe photo- ou électro-actif permet d'induire des effets spécifiques sur la base de phénomènes de reconnaissance moléculaire, par exemple un transfert d'énergie ou d'électron.

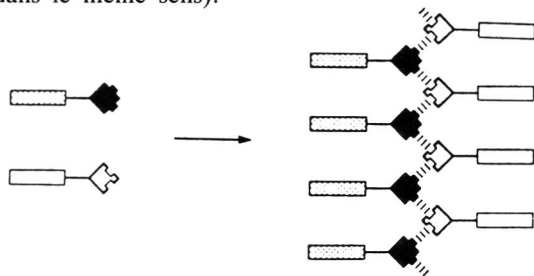


Deux composants formant une paire cytosine/isocytosine et portant un groupe pyrène ou une fonction amine ont été obtenus. Leur interaction spécifique devrait conduire à une extinction de la luminescence du pyrène, qui résulte ainsi de la reconnaissance moléculaire s'effectuant entre les deux unités (H. KELLER).

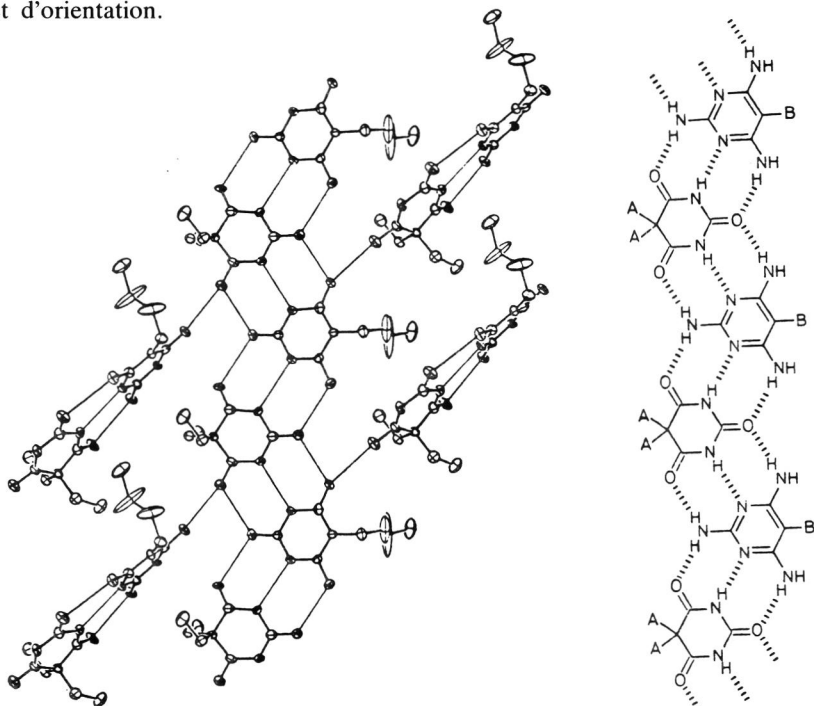
L'assemblage de groupes bipy fonctionnalisés par complexation du Cu (I) pourrait donner lieu à une *amplification* des propriétés des unités séparées (H. FENNIRI).

3) Auto-assemblage de systèmes ordonnés par reconnaissance moléculaire

L'interaction de deux unités complémentaires contenant chacune deux sites de reconnaissance moléculaire identiques devrait conduire à l'auto-assemblage d'ensembles présentant des propriétés : a) de *trriage* moléculaire (toutes les unités du même type sont du même côté du ruban moléculaire formé) ; b) d'*orientation* (tous les groupes portés par les éléments complémentaires sont dirigés dans le même sens).



Ceci a été réalisé à l'aide d'unités triamino-pyrimidine et barbiturique substituées qui possèdent les propriétés requises. Une étude radiocristallographique a confirmé la structure du composé formé. Il s'agit bien de l'auto-assemblage, dirigé par la reconnaissance moléculaire entre les composants, d'un ruban supramoléculaire ordonné, présentant les caractéristiques de triage et d'orientation.



Ainsi la reconnaissance moléculaire conduit à la formation spontanée de systèmes polymoléculaires organisés, dont la structure est déterminée par la nature des éléments complémentaires. Il en résulte la possibilité d'effectuer une *ingénierie supramoléculaire de la phase solide* ou des espèces *en solution*. Ces résultats ont été publiés (10) et brevetés. Le greffage d'unités fonctionnelles et la synthèse d'unités de reconnaissance capables de s'auto-organiser en d'autres architectures sont en cours (M. MASCAL).

V. - *Catalyse Supramoléculaire*

Les macrocycles polyammonium catalysent l'hydrolyse de l'ATP et présentent des caractéristiques enzymatiques dans le processus de transfert de phosphoryle mis en jeu (11).

Une sélectivité accrue d'hydrolyse de l'ATP est observée lorsque le catalyseur macrocyclique effectue une reconnaissance multiple en liant d'une part le groupe triphosphate et d'autre part l'unité adénine (à l'aide d'un site acridine) (8). Des études de phosphorylation par l'acétylphosphate ont montré que l'addition d'ions métalliques (Ca^{2+} , Mg^{2+}) augmente nettement l'efficacité de la réaction (M.W. HOSSEINI).

L'hydrolyse de l'ARN de transfert (Asp) par des complexes métalliques portant des groupes imidazole a été reprise ; le séquençage met en évidence une coupure sélective mais faible (B. CARTER, K. WATSON).

VI. - *Photochimie Moléculaire et Supramoléculaire*

La complexation d'ions Ag (I), accepteurs d'électrons, par des macropolycycles contenant des groupes photoactifs de type porphyrine, produit une extinction de la luminescence ; celle-ci est due à un transfert d'électron photoinduit d'un groupe porphyrine vers un site Ag (I), donnant ainsi lieu à une séparation de charge (12).

Une étude détaillée de la réduction photochimique du gaz carbonique en formiate par des complexes du ruthénium (II) a été publiée (13).

Les structures cristallines de complexes du rhenium (I) intervenant dans le processus de photoréduction du gaz carbonique décrit précédemment, ont été publiés (14). Les propriétés spectrales de nouveaux complexes de l'iridium (III) ont été décrites (15).

VII. - *Divers*

Une revue de la chimie de coordination des cryptates d'ions alcalins, alcalino-terreux et de métaux toxiques a été publiée (16).

Des articles sur la Chimie Supramoléculaire ont paru dans deux encyclopédies (17,18).

Quelques réflexions sur la chimie, notamment supramoléculaire, ont été formulées à l'occasion du cinquantenaire du CNRS (19).

PUBLICATIONS

1. M.W. HOSSEINI, J. COMARMOND, J.-M. LEHN, *Synthesis of polyaza macrocyclic ligands incorporating pyridine units* (Helv. Chim. Acta, 72, 1066, 1989).
2. J.-M. LEHN, M. PIETRASZKIEWICZ, J. KARPIUK, *Synthesis and properties of acyclic and cryptate europium (III) complexes incorporating the 3,3'-biisoquinoline 2,2'-dioxide unit* (Helv. Chim. Acta, 73, 106, 1990).
3. F. FAGES, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, P. MARSAU, J.-M. LEHN, F. KOTZUBA-HIBERT, A.-M. ALBRECHT-GARY M. AL-JOUBBEH, *Anthraceno-cryptands : A new class of cation-complexing macrobicyclic fluorophores* (J. Am. Chem. Soc., 111, 8672, 1989).
4. F. FAGES, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, J.-M. LEHN, J.P. KONOPELSKI, P. MARSAU, Y. BARRANS, *Synthesis and fluorescence emission properties of a bis-anthracenyl macrotricyclic ditopic receptor. Crystal structure of its dinuclear rubidium cryptate* (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1990, 655).
5. B. DIETRICH, J.-M. LEHN, J. GUILHEM, C. PASCARD, *Anion receptor molecules : Synthesis of an Octaaza-cryptand and Structure of its Fluoride Cryptate* (Tet. Letters, 30, 4125, 1989).
6. M.W. HOSSEINI, J.-P. KINTZINGER, J.-M. LEHN, A. ZAHIDI, *Chloride binding by polyammonium receptor molecules : ³⁵Cl-NMR studies* (Helv. Chim. Acta, 72, 1078, 1989).
7. A. ECHAVARREN, A. GALAN, J.-M. LEHN, J. DE MENDOZA, *Chiral recognition of aromatic carboxylate anions by an optically active abiotic receptor containing a rigid guanidinium binding subunit* (J. Am. Chem. Soc., 111, 4994, 1989).
8. M.W. HOSSEINI, A.J. BLACKER, J.-M. LEHN, *Multiple molecular recognition and catalysis. A multifunctional anion receptor bearing an anion binding site, an intercalating group, and a catalytic site for nucleotide binding and hydrolysis* (J. Am. Chem. Soc., 112, 3896, 1990).
9. T.M. GARRETT, U. KOERT, J.-M. LEHN, A. RIGAULT, D. MEYER, J. FISCHER, *Self-assembly of silver (I) helicates* (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1990, 557).

10. J.-M. LEHN, M. MASCAL, A. DECIAN, J. FISCHER, *Molecular recognition directed self-assembly of ordered supramolecular strands by cocrystallization of complementary molecular components* (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1990, 479).
11. M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, K.C. JONES, K.E. PLUTE, K.B. MERTES, M.P. MERTES, *Supramolecular catalysis : Polyammonium macrocycles as enzyme mimics for phosphoryl transfer in ATP hydrolysis* (J. Am. Chem. Soc., 111, 6330, 1989).
12. M. GUBELMANN, A. HARRIMAN, J.-M. LEHN, J.L. SESSLER, *Quenching of porphyrin excited states by silver (I) ions and charge separation in bimolecular systems and in macropolycyclic coreceptors* (J. Phys. Chem., 94, 308, 1990).
13. J.-M. LEHN, R. ZIESEL, *Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium (II) complexes* (J. of Organomet. Chem., 382, 157, 1990).
14. J. GUILHEM, C. PASCARD, J.-M. LEHN, R. ZIESEL, *Crystal and molecular structures of m-hydrido-bis[fac-(2,2'-bipyridine)-tricarbonyl-rhenium (I)] chloride, fac-(2,2'-bipyridine)tricarbonyl-formatorhenium (I), and fac-(2,2'-bipyridine)tricarbonyl (cyanotrihydroborato)rhenium (I)* (J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1989, 1449).
15. D. SANDRINI, M. MAESTRI, R. ZIESEL, *Spectroscopic behavior of a new family of mixed ligand iridium (III) complexes* (Inorg. Chim. Acta, 163, 177, 1989).
16. B. DIETRICH, *Cryptands : coordination chemistry of alkali, alkaline-earth and toxic cations* (dans Metal Ions in Biology and Medicine, Ph. Collery, L.A. Poirier, M. Manfait, J.C. Etienne, eds., John Libbey Eurotext, 1990, 447-451).
17. J.-M. Lehn, *Chimie Supramoléculaire* (Supplément du Dictionnaire Quillet, vol. I, 188-190, 1990).
18. J.-M. LEHN, *Supramoléculaire (Chimie)* (Encyclopaedia Universalis, 855-865, 1990)
19. J.-M. LEHN, *Quelques réflexions sur la chimie, notamment supramoléculaire* (La Recherche, numéro spécial à l'occasion du Cinquantenaire du CNRS, 1989).

BREVET

J.-M. LEHN, M. MASCAL, *Associations polymoléculaires non-centrosymétriques et leurs utilisations, notamment en optique non linéaire*, N° 90 00575, 18 janvier 1990, Rhône-Poulenc Chimie France.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

Jean-Bernard REGNOUF DE VAINS, *Synthèse et propriétés de nouveaux cryptates à sous-unités hétérocycliques* (Université Louis Pasteur, 30 juin 1989).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— International Symposium « Interfaces in Metal Complexes Chemistry - New Trends and Prospects », Université de Rennes, 9-14 juillet 1989, *Coordination Compounds as Molecular Devices : Light Conversion, Electron Transfer and Self-Assembling*.

— French-American Conference on Molecular Recognition, Mavaleix, 18-22 août 1989, *Molecular Recognition and Supramolecular Functions*.

— Workshop on Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 27 août-1 septembre 1989, *From Molecular Recognition towards Information and Signal Processing at the Molecular Level*.

— Institut de Chimie Organique de l'Académie des Sciences, Moscou, 8 septembre 1989, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— Second International Conference, Molecular Electronics and Biocomputers, URSS Academy of Sciences, Moscou, 12 septembre 1989, *From Molecular Recognition towards Information and Signal Processing at the Molecular Level*.

— Fifth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis, Florence, 1-6 octobre 1989, *Coordination Compounds as Molecular Devices*.

— The Russell Marker Lecturer in the Chemical Sciences, The Pennsylvania State University, University Park, 16-18 Octobre 1989, Series title : *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives : 1/ Chemistry Beyond the Molecule - Molecular Recognition ; 2/ Supramolecular Catalysis and Enzyme Models ; 3/ Transport Processes ; 4/ Molecular Information and Self-Organization*.

— Department of Chemistry, University of Pittsburgh, 19 octobre 1989, *Recent Advances in Supramolecular Chemistry*.

— William Lloyd Evans Lecturer, Ohio State University, Columbus, Ohio, 20 octobre 1989, *From Molecular Recognition to Molecular Devices* ; Departmental Colloquium Lecture : *Supramolecular Catalysis and Transport Processes*.

— Kelly Lecturer, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 23-24 octobre 1989, *Molecular Recognition - Catalysis and Transport Processes ; Towards Molecular Devices*.

— Merrell Dow Research Institute, Cincinnati, Ohio, 25 octobre 1989, *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition and Design of Receptor Molecules*.

— John van Geuns Fonds Lecturer, Workshop Homogeneous Catalysis, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, 15-17 novembre 1989, *Supramolecular Catalysis of Phosphoryl Transfer*.

— 50^e Anniversaire du C.N.R.S., Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, C.N.R.S., Mulhouse, 20 novembre 1989, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Forschungslaboratorien der Division Pharma, CIBA-GEIGY, Bâle, 4 décembre 1989, *Perspektiven der supramolekularen Chemie*.

— Le Centenaire, Universitas Friburgensis Helvetiorum, Institut de Chimie, Péroilles, Fribourg, 12 décembre 1989, *Perspectives en Chimie Supramoléculaire*.

— Heinrich-Hertz Gastprofessor, Stiftung der Karlsruher Hochschulvereingung e.V. Universität Karlsruhe, 16-17 novembre, 2 et 15 décembre 1989, *Grundlagen und Perspektiven der Supramolekularen Chemie : 1/ Molekulare Erkennung, 2/ Katalyse und Transportvorgänge : Modelle von biologischen Prozessen, 3/ Molekulare Funktionseinheiten*.

— Forum de la communication scientifique et technique, Quelles langues pour la Science ?, La Villette, 9-10 janvier 1990, *Quelles langues pour la Science ? Le point de vue d'un utilisateur*.

— Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 18 janvier 1990, *Perspektiven der Supramolekularen Chemie*.

— 17th IUPAC International Symposium on the Chemistry of Natural Products, New Delhi, 9 février 1990, *Bioorganic Supramolecular Chemistry*.

— School of Chemistry, University of Hyderabad, 13 février 1990, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, 14 février 1990, *Supramolecular Catalysis - Enzyme Models*.

— Indian Institute of Science, Bangalore, 15 février 1990, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— National Chemical Laboratory, Pune, 19 février 1990, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives : Molecules, Supermolecules, Molecular Devices*.

— University of Bombay, 20 février 1990, *Supramolecular Chemistry : Molecular Recognition. Catalysis and Transport Processes*.

— Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, 21 février 1990, *Supramolecular Chemistry : Molecular Devices and Self-Assembling*.

— Chaire G. Smets Leerstoel, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven-Heverlee, 7-8 mars 1990, *Transport Processes and Molecular Devices ; Molecular Information and Self-Organization*.

— Société Suisse de Chimie, ETH Zürich-Zentrum, Zürich, 16 mars 1990, *Perspektiven der supramolekularen Chemie*.

— Ecole Nationale de Chimie, Physique, Biologie, Paris, 23 mars 1990, *La Chimie Supramoléculaire : Perspectives et Fondements*.

— Chaire G. Smets Leerstoel, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, 29-30 mars 1990, Concepts de la Chimie Supramoléculaire. *Reconnaissance Moléculaire 1 ; Reconnaissance Moléculaire 2. Catalyse Supramoléculaire*.

— Faculté de Pharmacie, Université Louis Pasteur, Illkirch-Graffenstaden, 2 avril 1990, *De la Reconnaissance Moléculaire vers l'Auto-Organisation*.

— 42nd Inaugural Lecture, Werner Chemical Society, Trinity College, Dublin, 9 avril 1990, *Perspectives in Supramolecular Chemistry - Molecular Devices and Self-Organisation*.

— 1990 Robert Robinson Lecture, Annual Chemical Congress of the Royal Society of Chemistry, Queen's University of Belfast, 10-11 avril 1990, *Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives*.

— 199th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, Mass. 22-27 avril 1990, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition to the Design of Self-Assembling Systems ; From Molecular to Supramolecular Non-Linear Optical Properties*.

— 1989/1990 Karl Pfister Visiting Lecturer in Organic Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, 30 avril-1^{er} mai 1990, *Molecular Recognition, Catalysis and Transport Processes ; Molecular Devices and Self-Assembling*.

— Distinguished Lecturer Series 1990, The Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry, University of Waterloo, Ontario, 2-4 mai 1990, *Molecular Recognition, Catalysis and Transport Processes ; Molecular Devices and Self-Assembling*.

— Gutsche Symposium on the Frontiers of Organic Chemistry, Host-Guest Chemical Recognition, Washington University, St. Louis, 5 mai 1990, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.

— 3^e colloque du Groupe Français de Bio-Chromatographie, Université de Bourgogne, Dijon, 22-25 mai 1990, *La Chimie Supramoléculaire : Fondements et Perspectives*.

— Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt/Main, 30 mai 1990, *Neue Entwicklungen der supramolekularen Chemie*.

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

— I.P.S.O.I. Marseille, Cycle d'Actualisation des Connaissances, 15 juin 1989, *Complexes Macrocycliques - Applications des Ethers-Couronnes et Cryptates - Complexes d'Anions*.

— First International Symposium on Metal Ions in Biology and Medicine, Reims, 19 mai 1990, *Cryptands : Coordination Chemistry of Alkali, Alkaline-Earth and Toxic Cations*.

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

— University of Western Australia, Perth, Australie, 14 juillet 1989, *Supramolecular Catalysis : A Step Towards Artificial Enzymes*.

— Workshop on Supramolecular Organic and Photochemistry, Saarbrücken, RFA, 27 août-1^{er} septembre 1989, *Anion Coordination Chemistry : Methods in Association Constant Determination*.

— European Conference on Homogeneous Catalysis, Arles, 17-22 septembre 1989, *Supramolecular Catalysis*.

— Université de Bâle, Département de Chimie, Suisse, 10 novembre 1989, *Anion Coordination Chemistry : From Complexation to Supramolecular Catalysis*.

— Université Louis Pasteur, Strasbourg, 9 décembre 1989, *Les Anions, Enfants Terribles de la Chimie : De la Reconnaissance à la Catalyse Supramoléculaire*.

— Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Strasbourg, 19 janvier 1990, *Reconnaissance des Nucléotides par des Récepteurs Artificiels : de la Complexation Spécifique aux Kinases et ATPases Artificielles*.

— Université de Lille, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, 2 mars 1990, *Catalyse Supramoléculaire*.

— Université de Lyon, 16 mars 1990, *Catalyse Supramoléculaire : Un Pas vers les Enzymes Artificielles*.

— COMETT 3, Aspects Industriels de la Sélectivité en Catalyse par les Métaux, Carry-le-Rouet, 23-27 avril 1990, *Supramolecular Catalysis*.

— Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, Centre Hospitalier Régional et Universitaire d'Angers, Angers, 4 mai 1990, *Les Polyamines : de la Reconnaissance aux Enzymes Artificielles*.

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

— Colloque sur la Maîtrise et les Economies d'Energie, Aussois, 27 septembre 1989, *Photochimie solaire : Nouvelles perspectives en recherche fondamentale ; effet de serre : Pourquoi faut-il réduire le dioxyde de carbone ?*

— Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 16 novembre 1989, *Activation photo- et électrochimique de petites molécules par l'intermédiaire de complexes de métaux de transition : Synthèse de nouveaux ligands polydentates.*

— Université Joseph Fourier, Grenoble 18 janvier 1990, *Activation photochimique des molécules de dioxyde de carbone et monoxyde de carbone.*

— Rhône-Poulenc Recherche, Lyon Saint-Fons, 19 janvier 1990, *Photoréduction du CO₂ et photooxydation du CO par l'intermédiaire de complexes de métaux de transition : Synthèse de nouveaux ligands polydentates.*

CONFÉRENCIERS INVITÉS À L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR STRASBOURG

• R.W. SAALFRANK (Universität Erlangen-Nürnberg, RFA), *From tetradonor-substituted allenes to tetranuclear chelate complexes via spontaneous self-assembly* (5 Avril 1990).

• JOURNÉE STRASBOURG-LEUVEN (Katholieke Universiteit Leuven, Belgique) (29 mai 1990) : F.C. DE SCHRYVER, *Luminescence spectroscopy in the study of inter- and intramolecular interactions* ; A. PERSOONS, *Non linearities in the electric, dielectric and optical properties of organic materials.*

• R.A. RAPHAEL (University Chemical Laboratory, Cambridge, U.K.) (15 juin 1990), *Synthetic approaches to the antileukemic rocaglamide.*

B) LABORATOIRE DU COLLÈGE DE FRANCE

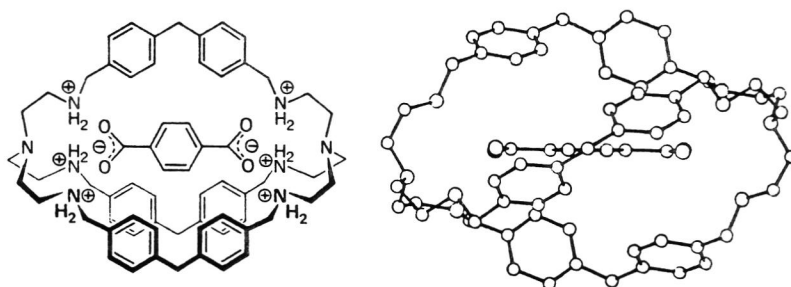
B 1) *Equipe « Interactions Moléculaires »* dirigée par J.-M. LEHN (U.P.R. 285 du C.N.R.S.)

I. - Récepteurs moléculaires - Reconnaissance moléculaire

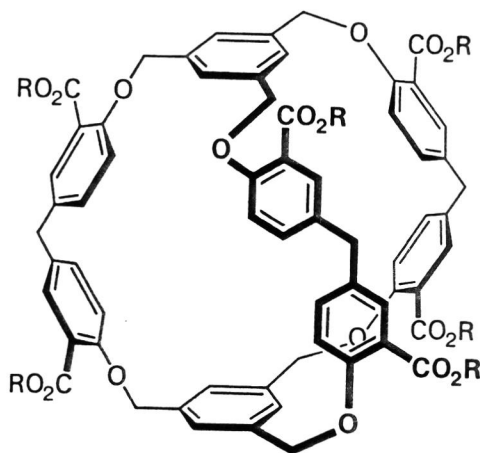
1) Récepteurs moléculaires de type cyclophane

L'étude de la complexation de substrats dicarboxylate par le récepteur macrobicyclique polyammonium obtenu précédemment a été continuée. La

reconnaissance linéaire de l'anion adipate et la très forte complexation de l'anion téréphthalate ont été confirmées. De plus, ce dernier complexe a pu être cristallisé et sa structure cristallographique a été déterminée. Il s'agit bien d'un cryptate, le substrat étant contenu dans la cavité du récepteur et maintenu par un ensemble de liaisons hydrogène. Il représente le premier cas de cryptate moléculaire de substrat anionique dont la structure ait pu être déterminée (R. MERIC, J.-P. VIGNERON, en collaboration avec I. BKOUCHE-WAKSMAN et C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).



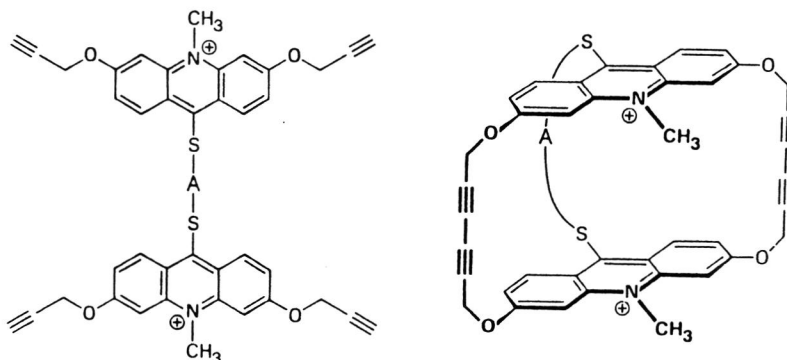
Un récepteur macrobicyclique a été obtenu par condensation d'un dérivé dicarboxylique du 4,4'-dihydroxydiphénylméthane. Il est soluble dans l'eau et présente d'intéressantes propriétés complexantes dont l'étude est en cours (R. MERIC, J.-P. VIGNERON).



Le macrocycle octaphénol-dicarboxylate obtenu précédemment, complexe très fortement des cations ammonium quaternaire en milieu aqueux à pH basique. La difficulté d'obtention et de purification de ce composé pèse sur les mesures physico-chimiques (M. DHAENENS, J.-P. VIGNERON).

2) Récepteurs de type cyclointercalant

La synthèse des récepteurs de type *bicyclo-bis-intercalant* décrits précédemment a été améliorée et les dérivés quaternisés solubles dans l'eau ont été obtenus (S. CLAUDE, J.-P. VIGNERON).



L'interaction de ces récepteurs et de leurs précurseurs non-cyclisés avec divers substrats moléculaires neutres ou anioniques a été étudiée. Des constantes de complexation notables ont été déterminées pour un ensemble de composés, notamment de type biologique (nucléotides); les ligands non-cycliques complexent en général plus fortement que les macrocycles, les deux présentant des sélectivités différentes (S. CLAUDE, F. SCHMIDT).

La synthèse d'un macrocycle bis-anthracénique est poursuivie (Y.H. JACQUET).

3) Interaction avec les acides nucléiques

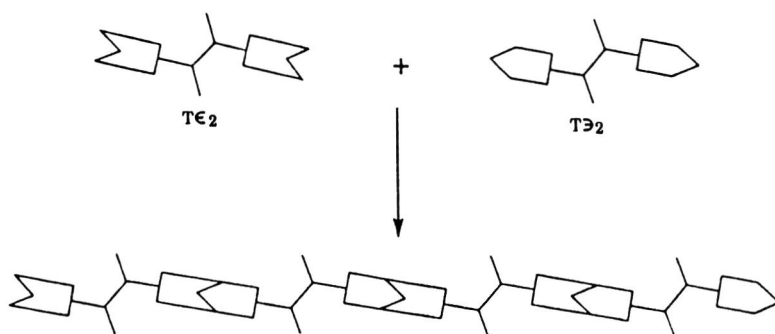
L'étude photophysique de l'interaction d'un macrotétracycle contenant une unité porphyrine avec des polynucléotides à simple brin ou à double brin a été achevée. Elle montre une interaction préférentielle avec les simples brins et une fixation probable dans le grand sillon des espèces à double brin, sans intercalation (A. SLAMA-SCHWOK).

II. - Phases organisées supramoléculaires

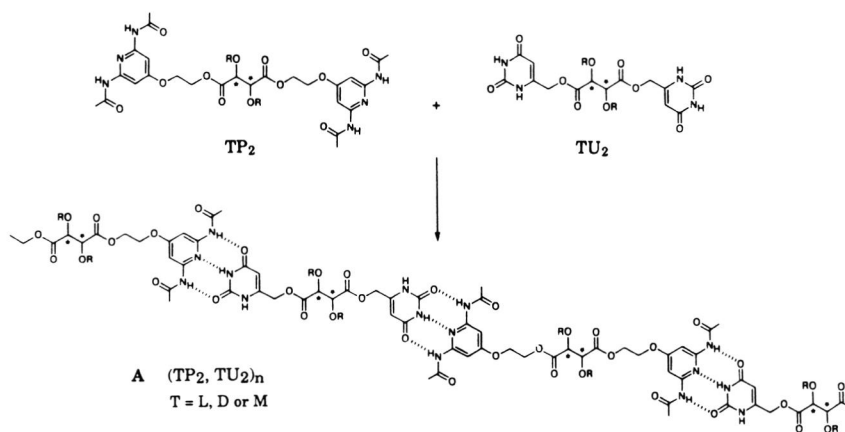
1) Phases mésomorphes supramoléculaires « informées »

Les résultats obtenus sur la formation de *phases mésomorphes supramoléculaires* à partir d'unités moléculaires complémentaires ont été publiés (20) et brevetés.

Si deux unités complémentaires ϵ ou \exists sont greffées sur un support T, le mélange de $T\epsilon_2$ avec $T\exists_2$ peut conduire à l'auto-assemblage d'une espèce supramoléculaire polymérique, résultant de la poly-association des composants par reconnaissance moléculaire entre les unités complémentaires ϵ et \exists .



Ceci a été réalisé par greffage de deux sites dérivés de l'uracile ou de la diamino-2,6-pyridine sur des molécules d'acide tartrique portant des chaînes aliphatiques. Le mélange des deux espèces complémentaires conduit à la formation de phases mésomorphes thermotropes dont le domaine d'existence s'étend de $< 25^\circ$ à plus de 250° . Le processus peut être décrit comme l'auto-assemblage d'un *polymère supramoléculaire mésomorphe* sur la base d'une reconnaissance moléculaire entre composants complémentaires.

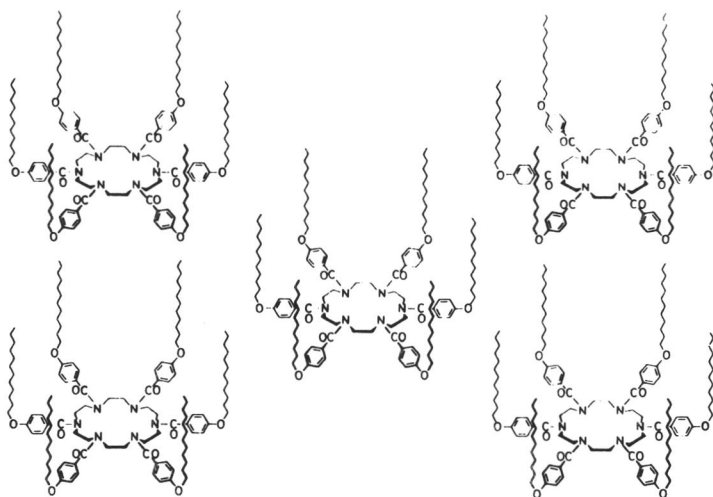


Les diagrammes de diffraction des rayons-X conduisent à attribuer une structure en triple hélice ou en triple sinusoire à la phase obtenue à partir des espèces dérivées de l'acide L(+) ou D(-)-tartrique respectivement. Ces résultats ont été publiés (21) et brevetés.

Ces travaux sur les cristaux liquides « *informés* » se poursuivent par l'exploration d'autres unités structurales permettant d'exprimer à l'échelle macroscopique des phénomènes de reconnaissance qui ont lieu à l'échelle moléculaire (J. BRIENNE, C. FOUQUEY, J. GABARD).

2) Films moléculaires

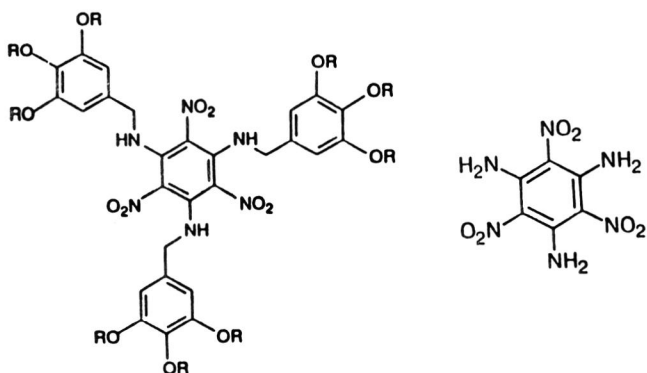
Les résultats sur la formation de couches de Langmuir monomoléculaires par des polyamines macrocycliques poly-N-acylées ont été publiés (22). D'autres dérivés de ce type sont à l'étude (J. MALTHÊTE).



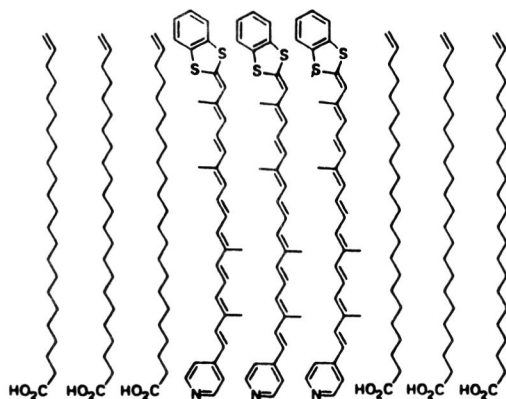
3) Composés mésomorphes et films moléculaires pour l'optique non-linéaire

Le greffage d'unités Donneur-Accepteur (D-A) sur des espèces complémentaires pourrait conduire à la formation spontanée par reconnaissance moléculaire de cristaux liquides supramoléculaires présentant des effets optiques non-linéaires (ONL) (C. FOUQUEY, J. GABARD).

Des dérivés N-alkylés du sym-triamino-trinitrobenzène forment des mésophases colonnaires dépourvues de propriétés ONL alors que le composé parent en possède malgré l'absence de polarité dans l'état fondamental. Les résultats indiquent que des composés non-dipolaires et non-centrosymétriques peuvent être actifs en ONL et une extension à d'autres types de molécules peut s'envisager (J. BRIENNE, en collaboration avec I. LEDOUX, J. ZYSS, C.N.E.T., Bagneux).



Des films de Langmuir-Blodgett bien organisés ont été obtenus à partir de mélanges d'un caroténoïde D-A et d'acide co-tricosénoïque ; les chaînes polyéniques forment des agrégats et sont orientées perpendiculairement au support (23).



III. - Chimionique

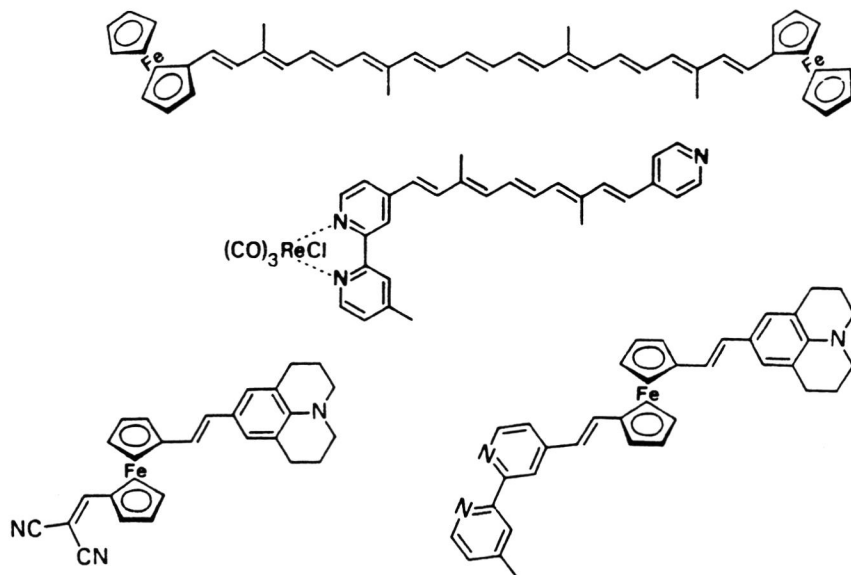
1) Electronique moléculaire - Fils et Interrupteurs moléculaires

L'étude par dichroïsme circulaire de l'orientation transmembranaire des caroviologènes a été publiée (24).

Des résultats préliminaires mettent en évidence une conduction électronique pour des caroviologènes incorporés dans des membranes bicouches de type BLM (M. BLANCHARD-DESCHE, en collaboration avec le Prof. E. BAMBERG, Institut Max Planck, Francfort).

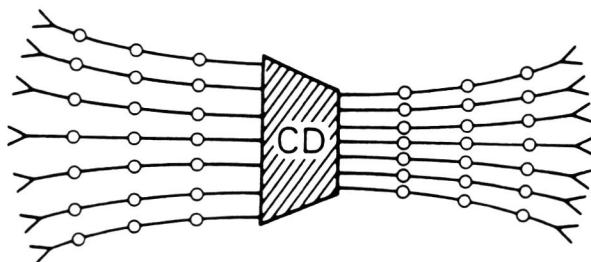
Divers éléments permettant d'accéder à des fils conducteurs moléculaires modifiés sont en cours d'étude dans le but d'explorer des variantes de

caroviologènes. L'introduction de sites contenant des ions métalliques (ferrocène, complexes de la bipyridine, etc.) permet de coupler les fils moléculaires à des groupes photoactifs ou électroactifs, qui représentent *des éléments de contrôle ou des interrupteurs* à l'échelle moléculaire (M. BLANCHARD-DESCE, B. MARCZINKE, K.-J. PRZIBILLA).



2) Ionique moléculaire - Canaux ioniques

La synthèse de différentes variantes des deux types de « *gerbes* (ou *bouquets*) *moléculaires* », utilisant soit le macrocycle polyéther [18]-O₆ ou lab-cyclodextrine comme support, a été achevée. Ces composés représentent à la fois des architectures de canaux ioniques potentiels et des objets moléculaires de type « *vésicule monomoléculaire* » (J. CANCEILL, L. JULLIEN).



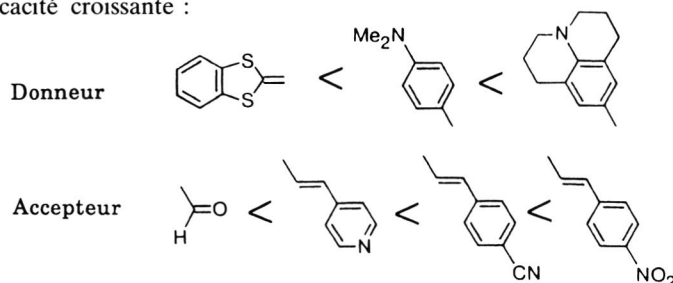
L'incorporation des bouquets moléculaires dans des vésicules de phospholipides a été réalisée et une étude physico-chimique détaillée a été menée afin d'en déterminer l'orientation (L. JULLIEN). La mise en évidence d'une con-

duction ionique peut se faire par observation simultanée des signaux de RMN des ions localisés à l'intérieur et à l'extérieur des vésicules. Une méthodologie a été mise au point pour les ions Li^+ , Na^+ et Cs^+ et a été testée en utilisant un transporteur mobile, la monensine (L. JULLIEN, L. LACOMBE).

3) Polyènes donneur-accepteur - Effets optiques

L'étude des propriétés photophysiques de deux séries de polyènes donneur-accepteur a mis en évidence l'existence d'un transfert de charge intramoléculaire à longue distance (A. SCHWOK, M. BLANCHARD-DESCE).

Ces composés présentent des propriétés optiques non-linéaires (ONL) très prononcées qui augmentent fortement avec la longueur de la chaîne ($\mu\beta(o) \sim n^{2.4}$, n = nombre de doubles liaisons) et avec le pouvoir donneur et accepteur des groupes terminaux (25). Ceux-ci peuvent se classer suivant une séquence d'efficacité croissante :



PUBLICATIONS

20. M.-J. BRIENNE, J. GABARD, J.-M. LEHN, I. STIBOR, *Macroscopic expression of molecular recognition. Supramolecular liquid crystalline phases induced by association of complementary heterocyclic components* (J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1989, 1868).
21. C. FOUQUEY, J.-M. LEHN, A.-M. LEVELUT, *Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components* (Advanced Materials, 2, 254, 1990).
22. J. MALTHETE, D. POUPINET, R. VILANOVE, J.-M. LEHN, *Monolayers of macrocyclic polyamides at the air-water interface* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1016).
23. S. PALACIN, M. BLANCHARD-DESCE, J.-M. LEHN, A. BARRAUD, *Well-organized Langmuir-Blodgett films based on push-pull carotenoids* (Thin Solid Films, 178, 387, 1990).
24. L.B.-Å. JOHANSSON, M. BLANCHARD-DESCE, M. ALMGREN, J.-M. LEHN, *Orientation of caroviologens in model membranes* (J. Phys. Chem., 93, 6751, 1989).

25. M. BARZOUKAS, M. BLANCHARD-DESCE, D. JOSSE, J.-M. LEHN, J. ZYSS, *Very large quadratic non-linearities of push-pull polyenes. Effect of the conjugation path and of the end groups* (Inst. Phys. Conf. Ser. N° 103 : Section 2.6, 239-244, 1989).

BREVETS

M.-J. BRIENNE, J.-M. LEHN, I. STIBOR, *Adducts thermotropes à partir d'espèces non mésogènes liées par liaisons hydrogène et leur procédé de préparation*, N° 89.16751, Rhône-Poulenc Chimie, France.

C. FOUQUEY, J.-M. LEHN, *Associations polymoléculaires éventuellement thermotropes dont les monomères de base sont liés entre eux par des liaisons hydrogène, un procédé servant à les préparer et les monomères de base destinés à la mise en œuvre de ce procédé*, N° 89.16752, Rhône-Poulenc Chimie, France.

THÈSE

Thèse de Doctorat ès Sciences

L. JULLIEN, *Contribution à l'élaboration de canaux ioniques artificiels* (Université Pierre et Marie Curie, 13 juillet 1990).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— Les conférences présentées (voir ci-dessus) ont portées à la fois sur les travaux réalisés au Collège de France et à l'Université Louis Pasteur.

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

— Atelier INSERM, Enregistrement optique du potentiel transmembranaire des cellules excitables, Le Vesinet, France, 14 mars 1990, *Push-Pull Polyenes : New Compounds of Potential Value for Use as Probes of Micropolarity or Membrane Potentials*.

— E.S.P.C.I., 22 mars 1990, *Approches de fils moléculaires conducteurs*.

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

— French-American Conference on Molecular Recognition, Mavaleix, France, 18-22 août 1989, *Synthesis and some properties of macrocyclic and macrobicyclic receptor molecules incorporating intercalating subunits*.

AFFECTATIONS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES
des chercheurs ayant quitté les laboratoires en 1989/90

- B. DILWORTH, Chercheur au Centre de Recherches Exxon, Abingdon, Oxon (G.B.).
- R. DESCHENAUX, Professeur à l'Université de Neuchâtel (Suisse).
- T. GARRETT, Directeur des Recherches de Mission Clay Products Industries (USA).
- M.M. HARDING, Lecturer à l'Université de Sydney (Australie).
- H. KELLER, Chercheur, BASF, Ludwigshafen (RFA).
- U. KOERT, Privat-dozent à l'Université de Marburg (RFA).
- M. MASCAL, Lecturer à l'Université de Loughborough (GB).
- R. FITZI, Chercheur, Sandoz, Bâle (Suisse).
- S.i. KUGIMIYA, Assistant Professeur, Université de Tokushima (Japon).
- T. LAZRAC, Responsable du contrôle financier et technique des industries chimiques, Ministère des Finances, Rabat (Maroc).
- B. MARCZINKE, Centre de recherche, BASF, Ludwigshafen (RFA).
- K.-J. PRZIBILLA, Centre de recherche, Hoechst, Francfort (RFA).

B 2) *Equipe de « Chimie Macromoléculaire »* (appartenant à l'URA 24 du C.N.R.S.) dirigée par S. BOILEAU, DR1, C.N.R.S.

I. - *Polymérisation anionique*

Une étude cinétique de la polymérisation anionique du dodécaméthylcyclohexasiloxane (D_6) a été effectuée dans le toluène à 20°C, avec le cryptate Li^+ + [211] comme contre-ion, dans des appareils en verre entièrement scellés sous vide poussé. Les constantes de vitesse de propagation, k_{p6} , et de reformation des cycles, k_6 , ont été déterminées par analyse chromatographique en phase gazeuse sur des échantillons prélevés au cours du temps. Ces valeurs sont relatives aux paires d'ions silanolate à cations cryptés qui sont les seules espèces actives présentes dans le milieu. Une comparaison de ces résultats avec les données obtenues précédemment au laboratoire pour des cycles plus petits indique l'ordre de réactivité suivant vis-à-vis des paires d'ions à cations cryptés Li^+ + [211] : $D_3 \gg D_4 > D_5 > D_6$.

Dans les mêmes conditions, il a été possible de préparer des polymères « vivants » à partir de l'hexaéthylcyclotrisiloxane. Ces études seront poursuivies sur des cyclosiloxanes porteurs de substituants alkyle plus longs dans le

but de déterminer la structure des polymères correspondants à l'état solide, en collaboration avec le Pr. M. Möller (Université de Twente, Pays Bas).

II. - *Modification chimique de polymères*

Des recherches ont été effectuées essentiellement sur la modification de polysiloxanes porteurs de fonctions SiH, par hydrosilylation de composés allyliques mésomorphes, hydrophiles (oligomères de l'oxyde d'éthylène et de la N-vinylpyrrolidone) et lipophobes (composés perfluoroalkylés). Dans quelques cas, des réactions secondaires ont été observées telles que l'hydrogénation des doubles liaisons allyliques, la transposition vinylique de ces doubles liaisons, des additions en α et β en proportions variables avec la nature du substituant. Ces réactions ont été étudiées sur des composés modèles, par RMN du proton, du ^{13}C et du ^{29}Si .

Des réseaux bien définis ont été préparés par réaction de polyoxydes d'éthylène α , ω -diallyliques avec le tétraméthyltétrahydrogénocyclotétrasiloxane (D_4H). Ces études sont poursuivies en faisant varier la longueur des segments polyoxyde d'éthylène ainsi que la nature de l'agent réticulant organosilicié. Le but est de préparer des membranes à conduction ionique par complexation de perchlorate de lithium. La conductivité des membranes chargées en sel de lithium dépend entre autres de la flexibilité des nœuds. Des mesures de la mobilité des motifs $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ au voisinage des nœuds sont actuellement réalisées par RMN du ^{13}C , à différentes températures et fréquences, en l'absence et en présence de sel de lithium.

Par ailleurs, l'addition radicalaire de thiols sur des polymères porteurs de doubles liaisons vinyliques terminales (polyisobutènes monofonctionnels) ou latérales (polyméthylvinylsiloxane) a été également examinée. Elle s'effectue avec des rendements excellents, sans réactions secondaires, et conduit à la formation de réseaux selon le procédé « sol-gel » lorsque le thiol contient des fonctions alkoxy silane.

Les propriétés physicochimiques de polysiloxanes porteurs de greffons fluorés de longueur variable, reliés à la chaîne macromoléculaire par un espaceur comportant un pont éther, ont été étudiées. Leur comportement thermique a été examiné par analyse enthalpique différentielle et par thermogravimétrie. Ces polymères peuvent être utilisés en tant qu'élastomères dans un très large domaine de températures pouvant aller de -100°C à $+400^\circ\text{C}$. Leur tension superficielle, mesurée par différentes techniques, est remarquablement faible. Une analyse par ESCA sur des films minces a montré une certaine organisation des greffons fluorés qui rend compte du caractère hydrophobe et oléophobe de ces polymères.

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

L'application de la catalyse par transfert de phase aux réactions de polycondensation permet de préparer des oligomères α , ω -difonctionnels bien définis dont la distribution des masses molaires est étroite. Des recherches ont été poursuivies dans le domaine de la synthèse de polymères contenant des motifs pyridine et bipyridine. Des polythioéthers ont été préparés par réaction de dérivés dibromés avec le sulfure de sodium, en présence d'un éther-couronne comme catalyseur de transfert de phase solide/liquide. Ces polymères peuvent présenter des propriétés de conduction électronique intéressantes après dopage. De plus ils servent de précurseurs dans la synthèse de réseaux thermostables. Par ailleurs, des polyéthers ont été obtenus par réaction de la 2,6-dibromométhylpyridine avec divers bisphénols et avec la 2,6-hydroxyméthylpyridine.

Tous ces polymères possèdent des propriétés complexantes intéressantes. Ces recherches sont poursuivies avec les dérivés analogues de la bipyridine dans le but de préparer des « hélicates » α , ω -difonctionnels après complexation avec des sels de cuivre (I). La présence de groupes terminaux fonctionnels bien définis permettra d'introduire ces entités dans des structures plus complexes telles que des copolymères à blocs et des réseaux et d'approfondir les connaissances relatives à la formation de ces complexes. Ces travaux sont effectués en collaboration avec l'équipe du P^r LEHN à Strasbourg.

PUBLICATIONS

26. F. ALARIO, M. BORN, G. PARC, J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, D. PAQUER, S. BOILEAU, *Intérêt de la catalyse par transfert de phase pour la préparation de sulfures* (Sulfur Letters, 9, 265, 1989).
27. L. LESTEL, H. CHERADAME, S. BOILEAU, *Crosslinking of polyether networks by hydrosilylation and related side reactions* (Polymer, 31, 1154, 1990).
28. J. HÖPKEN, M. MÖLLER, S. BOILEAU, *New monomers and polymers with perfluorinated segments - Association and interfacial activity* (Polymer Preprints, 31 (1), 324, 1990).

BREVETS

B. MAZEAUD, S. BOILEAU, R. BLACKBOROW, *Silicon-containing polymers based on polybutene intermediate products and process for the manufacture of these polymers and intermediate products*. (Brevet européen déposé le 10 mai 1990. N° E.P. 90 305054.0).

B. MAZEAUD, S. BOILEAU, R. BLACKBOROW, *Process for the manufacture of new polymers containing chains derived from a polybutene*. (Brevet européen déposé le 17 mai 1990. N° E.P. 90 305374.2).

THÈSE

Thèse de Doctorat de l'Université PARIS VI

R. DORIGO, *Synthèse et caractérisation physico-chimique de tétracyclosiloxanes et de polysiloxanes fluorés* (Université Pierre et Marie Curie, 22 décembre 1989).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

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

— Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, U.S.A., 16 juin 1989, *Use of crown-ethers and cryptates as modifiers for the anionic polymerization*.

— 3M Center, Saint Paul, U.S.A., 21 juin 1989, *New polysiloxanes with specific potential applications*.

— Grace Co., Lexington, U.S.A., 23 juin 1989, *Synthesis and properties of new functional polysiloxanes*.

— L.E.S.O.C. Université de Nancy I, 7 février 1990, *Nouveaux polysiloxanes à greffons fluorés*.

— 6th International Symposium on Ring-Opening and Cyclopolymerization, American Chemical Society, Boston, U.S.A., 24 avril 1990, *Anionic polymerization of dodecamethylcyclohexasiloxane (D_6) with lithium cryptates as counterions: influence of the size of the rings on the kinetics of propagation for cyclosiloxanes*.

— 2nd A.I.M. Conference on advanced topics in polymer science: polycondensation and related reactions, Gargnano, Italie, 14 juin 1990, *Polycondensation using phase transfer catalysis: recent results*.

CONFÉRENCIER INVITÉ PAR LE LABORATOIRE

Professor K. MATYJASZEWSKI, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, U.S.A. :

— *Synthesis and properties of polysilanes*, le 29 juin 1990.

DISTINCTIONS - PRIX - NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé Docteur Honoris Causa de l'Université de Bologne, membre étranger de l'« Ordre pour le Mérite » pour les Sciences et les Arts de la RFA, de l'Académie des Sciences et des Lettres de Mayence, de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Arts, membre correspondant de l'Académie des Sciences de Göttingen.

J.-B. REGNOUF DE VAINS a reçu le Prix de Thèse de l'ADRERUS.

R. ZIESSEL a reçu le Prix de la Division de Chimie de Coordination de la Société Française de Chimie.