

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1995-1996 a porté sur une présentation générale de la *Chimie supramoléculaire — Concepts et perspectives*. La totalité de l'enseignement a été effectué hors Paris, à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (3 h), à l'Université de Rennes I pour l'ensemble des universités du Grand Ouest (5 h) et à l'Université de Montréal (3 h). Une série de séminaires a été organisée à Paris et à Strasbourg sur les progrès récents en chimie moléculaire et supramoléculaire.

Les cours ont décrit les concepts de base de la chimie supramoléculaire, son développement et les résultats obtenus notamment du point de vue de la reconnaissance moléculaire. Les thèmes suivants ont été abordés :

- définition du champ de la chimie supramoléculaire par rapport à celui de la chimie moléculaire ;
- historique ;
- concepts de base ; interactions non-covalentes, supermolécules, assemblées supramoléculaires ;
- reconnaissance et information moléculaires ; récepteurs moléculaires ; reconnaissance de substrats sphériques, tétraédriques, linéaires, cationiques ou anioniques ;
- de la reconnaissance moléculaire vers l'*autoorganisation*.

SÉMINAIRES

- Mordecai RABINOWITZ (Université de Jérusalem), *Sandwiched Tetraanions* (5 octobre 1995).
- Margaret M. HARDING (University of Sydney), *Assembly and recognition properties of chiral and achiral [2+2] metallomacrocycles* (13 octobre 1995, à Strasbourg).

- Christina MOBERG (Royal Institute of Technology, Stockholm), *Design of ligands for selective complexation* (24 octobre 1995, à Strasbourg).
- Michael WARD (University of Minnesota), *Layered materials by molecular design: guanidinium alkylsulfonate hydrogen bonding networks* (10 novembre 1995, à Strasbourg).
- A. SINGH, (Collège de France) *Polymerized phospholipids and their self-organized microstructures. An overview* (23 janvier 1996).
- Bernard et Chantal EHRESMANN (Université Louis Pasteur, Strasbourg), *L'ARN génomique dans le cycle rétroviral de HIV-1, étude de deux étapes clé : l'initiation de la transcription inverse et la dimérisation de l'ARN* (27 février 1996, à Strasbourg).
- Valérie MARCHI-ARTZNER (Collège de France), *Reconnaissance moléculaire entre vésicules* (9 avril 1996, à Strasbourg).
- Craig HILL (Emory University), *Designing « intelligent », combinatorial and multi-tasking cluster catalysts* (5 juin 1996, à Strasbourg).
- Michael FAMULOK (Genzentrum der Ludwig-Maximilians-Universität München), *Functional and Structural Characterization of RNA Aptamers* (21 juin 1996, à Strasbourg).

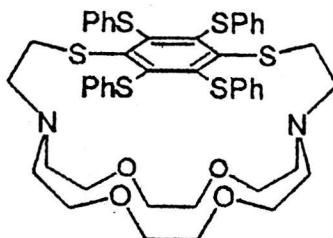
RÉSUMÉ DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

A) LABORATOIRE DE CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE (Université Louis Pasteur, Strasbourg et URA 422 du CNRS)

I. — Cryptates — Propriétés électroniques et optiques

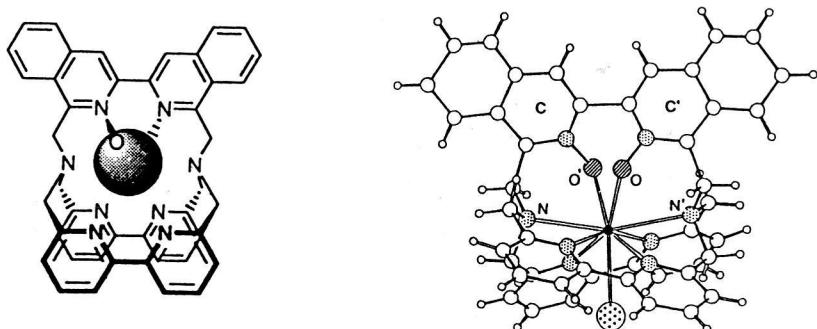
1) Cryptatium

Nous avons montré précédemment que les polythia-arènes étaient des accepteurs d'électron à faible potentiel de réduction. Ils sont donc susceptibles de servir de sites accepteurs dans des espèces de type « métaux moléculaires » de type cryptatium. A cette fin la synthèse d'un ligand macrobicyclique contenant un groupe hexathiabenzène a été réalisée. Ses propriétés physicochimiques sont à l'étude (M. MAYOR).



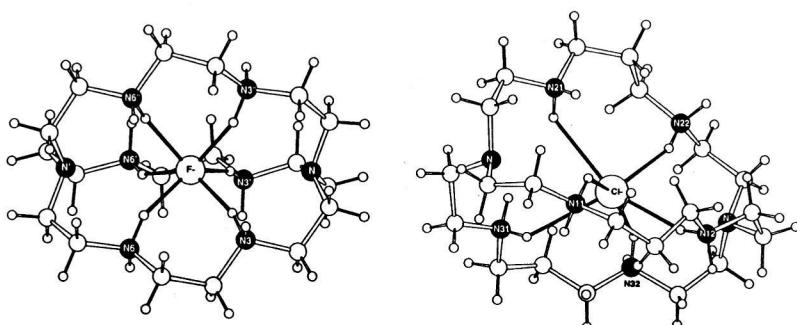
2) Cryptates photoactifs

La synthèse, la caractérisation et les structures de cryptates luminescents d'euroeuropium (III) et de terbium (III) contenant des unités N-oxyde ont été publiées (1). L'efficacité de la luminescence est en relation avec la très bonne protection des cations par le cryptand.



3) Cryptates d'anions

La synthèse, les structures cristallines et les constantes de complexation des cryptates des anions fluorure et chlorure formés par des ligands polyammonium macrobicycliques ont été publiées (2). Ces cryptates possèdent une stabilité et une sélectivité très élevée. Ils peuvent en principe permettre la mise au point de sondes optiques moléculaires pour ces anions (J.-P. SOUCHEZ, D. GRELL, B. DIETRICH).



La synthèse de dibenzo-diaza-tetraoxamacrocycles de faible basicité a été décrite (3).

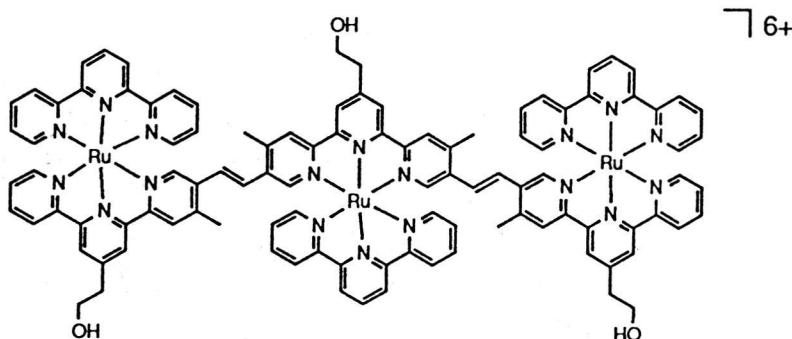
II. — Sémioc Chimie — Composants supramoléculaires

1) Effets photophysiques et signaux optiques

Des complexes trinucléaires consistant en un arrangement linéaire de trois unités $\text{Ru}(\text{terpy})_{2+}$ ont été étudiés en particulier du point de vue de l'interaction

entre les sites métalliques (B. HASEKNOPF, J. HALL, en collaboration avec V. BALZANI, A. CREDI, Université de Bologne et S. CAMPAGNA, Université de Messine).

La synthèse de systèmes à porphyrines multiples est en cours dans le but d'obtenir des groupes pouvant servir d'antenne photonique pour divers composants (T. E. JOHNSON).



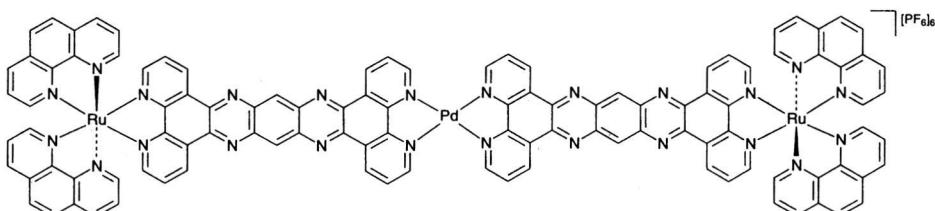
2) Composants électroniques

La synthèse de composés polythia-arènes linéaires, monoconnectés ou en forme de rubans est en cours ; ils pourraient conduire à des sortes de métaux moléculaires linéaires (M. MAYOR, A. WEI).

De même la synthèse de thiols polyoléfiniques est en cours ; ils sont destinés à des études de conductibilité de molécules « fils moléculaires » uniques par microscopie en champ proche (A. WEI, en collaboration avec J. RABE, Université Humboldt, Berlin).

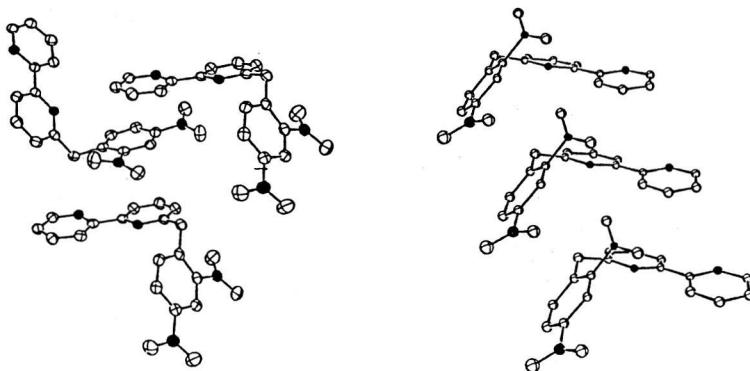
La synthèse de molécules linéaires et cycliques de type oligoaniline a été entreprise dans le but de réaliser des unités moléculaires conductrices de différentes géométries (G. BATES).

Finalement, la construction contrôlée de barres moléculaires ruthénium-palladium de taille nanométrique a été réalisée à partir d'unités Ru(phen)²⁺ énantiométriquement pures (4). L'extension de cette méthodologie à des systèmes en étoile est en cours (K. WÄRNMARK).

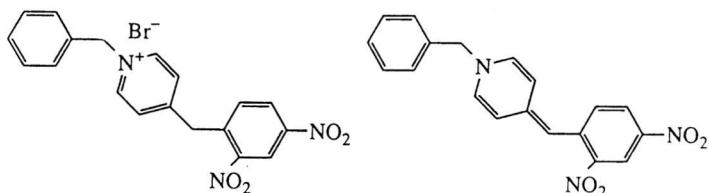


3) Systèmes photo-protoniques

Un cas très intéressant de photochromisme dépendant de l'empilement cristallin a été mis en évidence. Des monocristaux de 6-(2, 4 dinitro)-2,2'-bipyridine obtenus dans des conditions différentes présentent des processus de transfert de proton photoinduit et thermique dépendant fortement du réseau cristallin (5).



La possibilité de moduler les propriétés optiques non-linéaires par transfert de proton photoinduit a été démontrée par le passage d'une forme pyridinium à une forme de type dihydropyridine qui s'accompagne d'une très forte augmentation de l'hyperpolarisabilité (Z. PIKRAMENOU, en collaboration avec S. Houbrechts, K. CLAYS, A. PERSOONS, Université de Louvain).



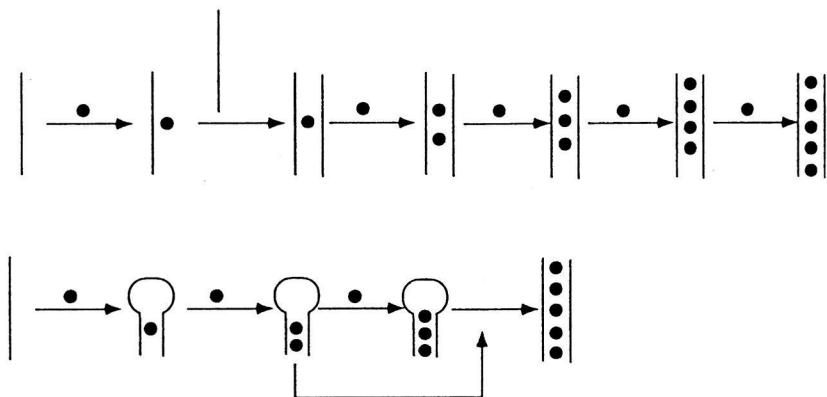
III. — Autoorganisation de systèmes inorganiques

1) Hélicates — Complexes métalliques hélicoïdaux

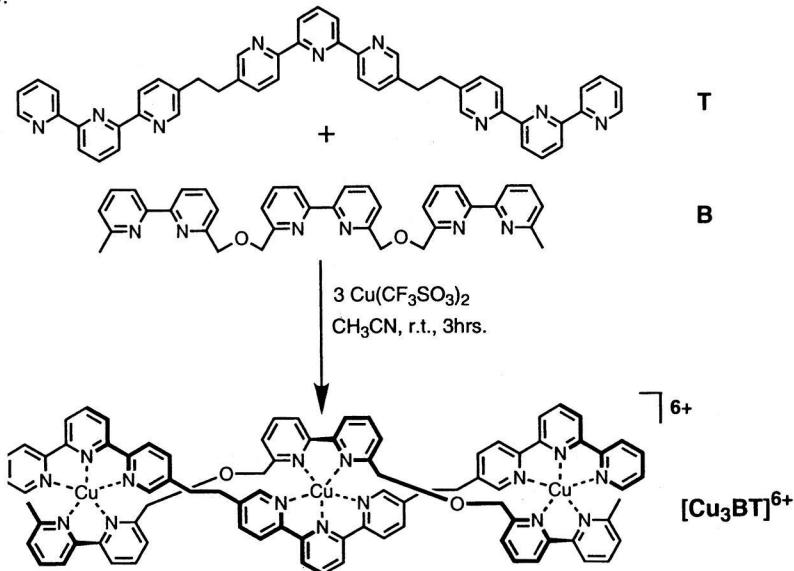
Hélicates linéaires

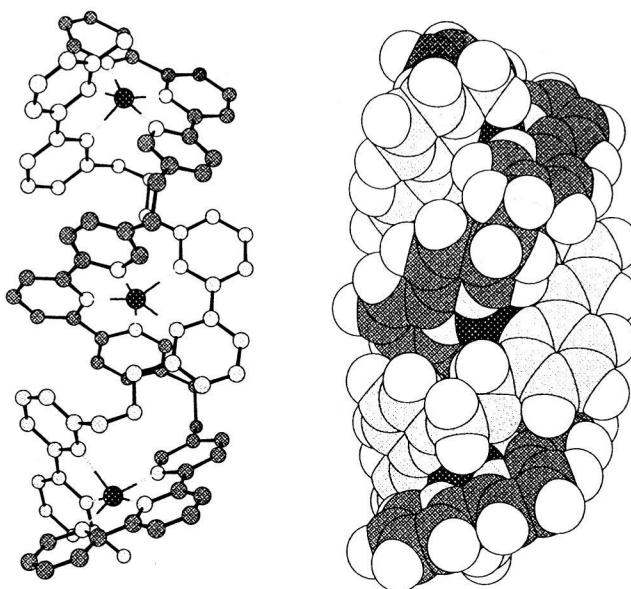
Le mécanisme de l'autoassemblage d'hélicates doubles a été étudié parallèlement par RMN et par spectrométrie de masse en électro-spray (SMES). La vitesse de formation des hélicates à partir des ligands et des ions Cu(I) décroît fortement quand la taille des substituants en position 4,4' des unités bipyridine augmente. Ainsi ces substituants influencent fortement les vitesses d'enroulement et de déroulement de la double hélice. Les résultats de SMES donnent des informations

sur les espèces présentes en solution et permettent ainsi de formuler des chemins mécanistiques conduisant aux hélices. En particulier, des intermédiaires de structure « épingle à cheveux » peuvent intervenir. (A. MARQUIS-RIGAULT, en collaboration avec A. DUPONT-GERVAIS, A. VAN DORSELERAER, Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique, Strasbourg).

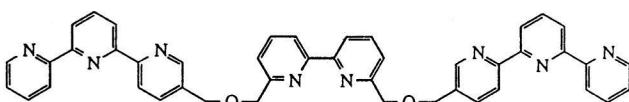
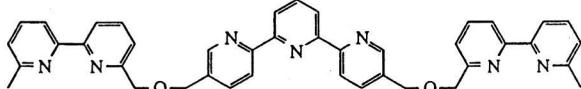


L'utilisation de cations à coordination pentavalente a permis de réaliser l'autossemblage de doubles hélices mixtes. Ainsi un hélicate hétéroduplex est formé spontanément à partir d'ions Cu(II) et de deux brins complexes différents, contenant soit des sites binaires (bipyridine) ou ternaires (terpyridine). La détermination de la structure cristalline a confirmé la nature de l'espèce obtenue (6).





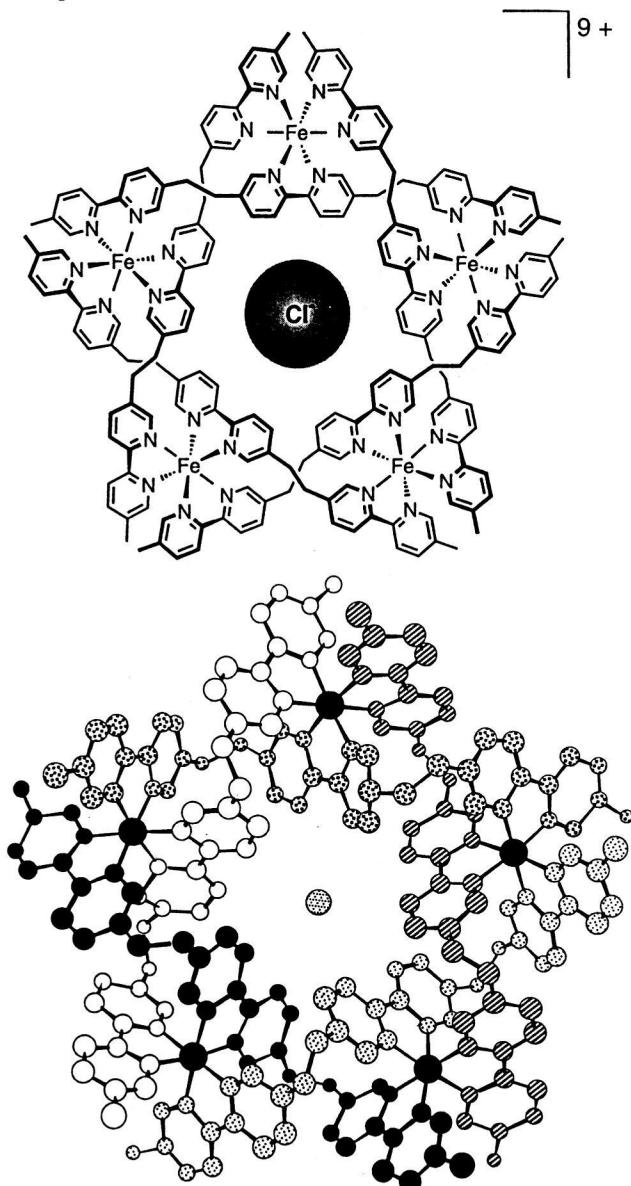
Des brins linéaires à sites de coordination mixtes ont été synthétisés. Par complexation d'ions métalliques appropriés ils forment des hélicates doubles possédant à la fois des sites à coordination tétraédrique et octaédrique. Les résultats représentent un premier pas vers le développement d'un codage et la réalisation de séquences dans le domaine des hélicates (V. SMITH, A. MARQUIS-RIGAULT)



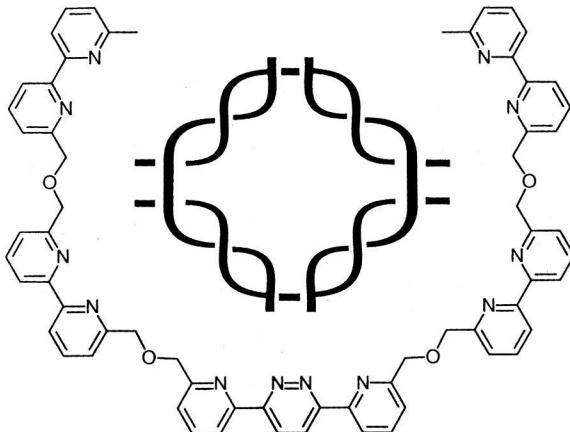
Hélicates circulaires

Le premier exemple d'autoassemblage d'un double hélicate circulaire a été réalisé à partir de cinq brins tris-bipy et de cinq ions Fe(II). La structure en a été confirmée par radiocristallographie qui a aussi révélé la présence d'un ion chlorure complexé au centre. Cette espèce ouvre la voie à la génération d'autres architectures circulaires et représente un analogue des acides nucléiques circulaires des plasmides biologiques (B. HASENKNOPF, en collaboration avec B. O. KNEISEL, D. FENSKE, Université de Karlsruhe).

La nécessité de la présence d'ions chlorure pour l'édification de l'architecture circulaire a conduit, parallèlement à d'autres études (voir ci-dessous), à la formulation du concept de « *bibliothèque combinatoire virtuelle* » : un substrat donné conduit à l'autoassemblage du récepteur optimal à partir des composants présents ; cela revient à la sélection du récepteur optimal au sein de la collection de toutes les architectures virtuellement possibles, auxquelles pourraient conduire les composants disponibles.



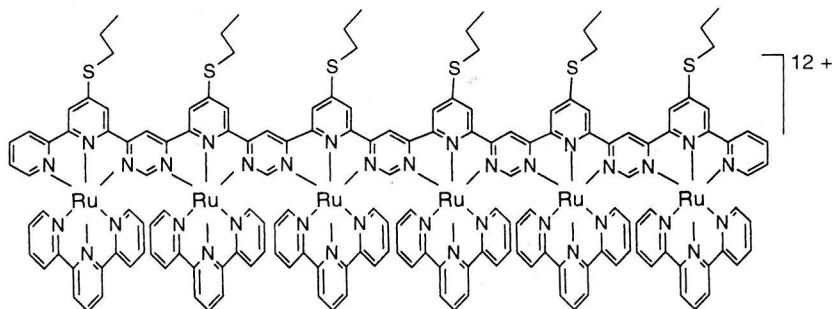
Lorsque le brin complexant contient à la fois une unité bis-pyridine-pyridazine et des chaînes bis-pyridine, l'autoassemblage avec des ions Cu(I) conduit à un hélicate cyclique tétramérique en présence d'ions hexafluorophosphate (D. FUNERIU).



2) Superstructures en « râtelier » et en « échelle »

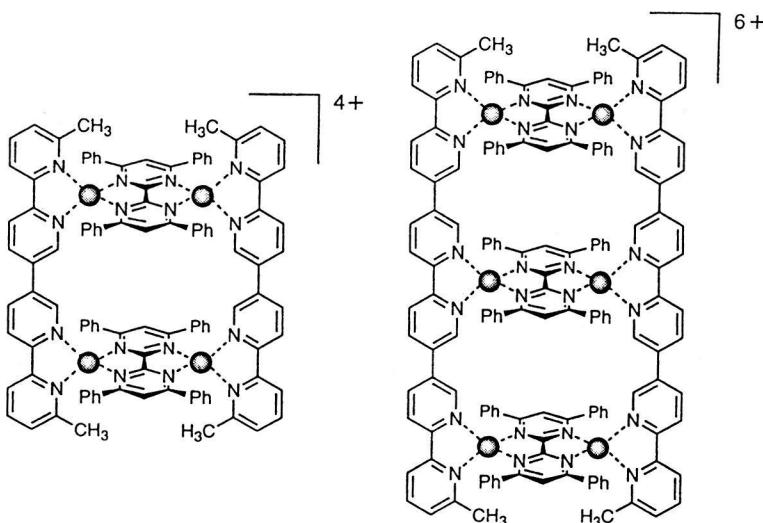
La construction de superstructures en « râtelier » a été poursuivie. les propriétés physicochimiques des espèces [2]R à deux sites Ru(II) ont été étudiées et une espèce à trois sites [3]R a été obtenue (G. HANAN). L'étude photophysique d'un complexe [2]R à deux sites Ru(II) a mis en évidence le flux d'énergie vers l'état excité le plus bas avec une efficacité de 100 % (7).

L'extension à une entité de longueur double [6]R contenant six sites Ru(II) a été entreprise. Le ligand linéaire correspondant doit aussi adopter spontanément une conformation hélicoïdale comprenant plus de deux tours, suivant le principe énoncé antérieurement (D. BASSANI).



L'étude structurale des *rotaxanes inorganiques* a été poursuivie (H. SLEIMAN, en collaboration avec K. RISSANEN, Université de Jyväskylä).

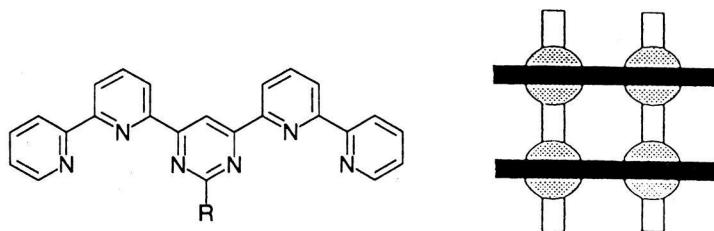
L'autoassemblage de structures en forme d'échelle à deux et trois échelons [2]L et [3]L a été réalisé à l'aide d'ions Cu(I) et de ligands de deux types (P. BAXTER).



3) Superstructures en « grille »

Les essais d'assemblage de grilles carrées $[n \times n]G$ de nucléarité plus élevée ($n > 3$) ont été poursuivis. Une grille rectangulaire $[2 \times 3]G$ a pu être mise en évidence (P. BAXTER).

Des grilles basées sur des sites de type terpyridine et des ions de coordination octaédrique tels que Co(II) et Ni(II), ont été obtenues et une structure a été déterminée par radiocristallographie (G. HANAN, D. VOLKMER, en collaboration avec G. BAUM, D. FENSKE, Université de Karlsruhe).

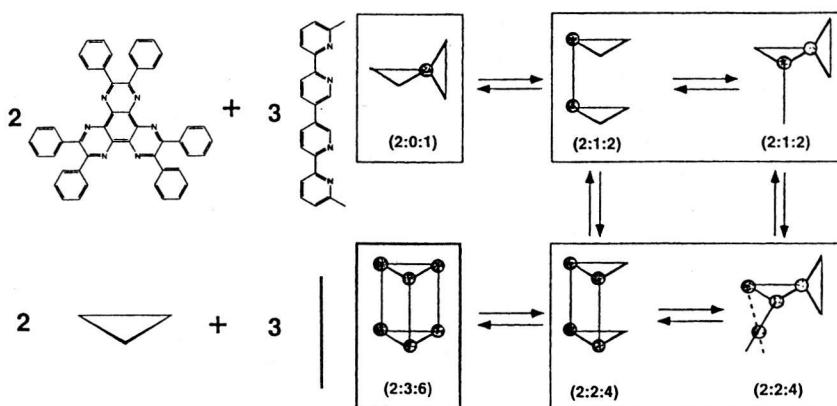


De nouveaux types de ligands multisites utilisant aussi des sous-unités autres que les oligopyridines sont en cours de mise au point en vue de produire des architectures « râtelier », « échelle » et « grille » plus étendues, utilisant d'autres cations et s'étendant dans trois dimensions (J. ROJO, F. ROMERO SALGUERO, U. SCHUBERT, T. TUNTULANI, D. VOLKMER).

4) Superstructures inorganiques cylindriques

L'étude de l'autoassemblage d'architectures cylindriques à partir d'ions Cu(I) et de ligands mixtes a été poursuivie, en particulier dans la direction des espèces à plusieurs plateaux qui ouvrent la voie à des structures d'un type nouveau contenant plusieurs compartiments ou cellules internes (P. BAXTER).

L'étude du mécanisme d'autoassemblage de la superstructure cylindrique à 11 composants (5 ligands et 6 ions Cu(I) a été publiée (8).



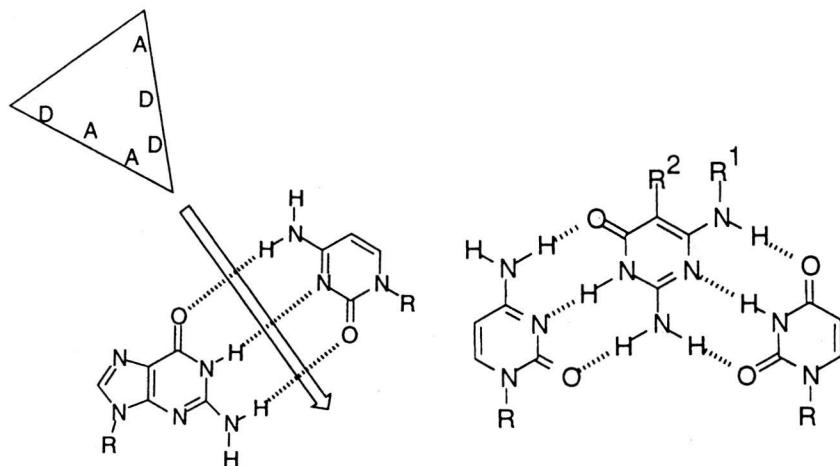
5) Autoassemblage séquentiel

La mise au point de systèmes susceptibles de conduire à un autoassemblage séquentiel a été continuée et la synthèse de ligands destinés à des mesures de coordination métallique par microscopie en champ proche a été entreprise (D. KURTH).

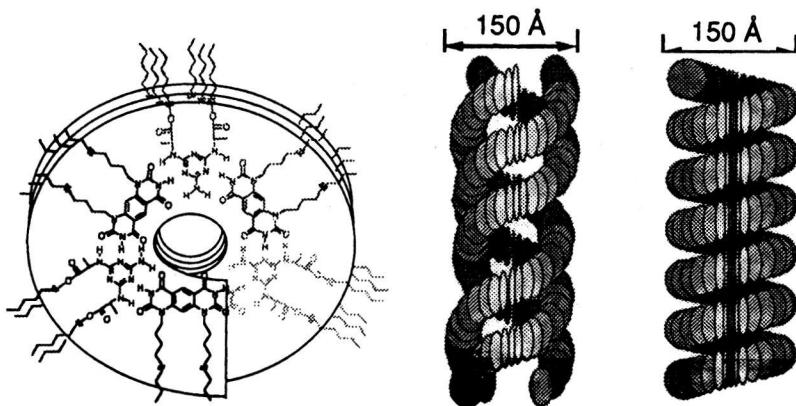
IV. — Autoorganisation de systèmes organiques

1) Molécules Janus

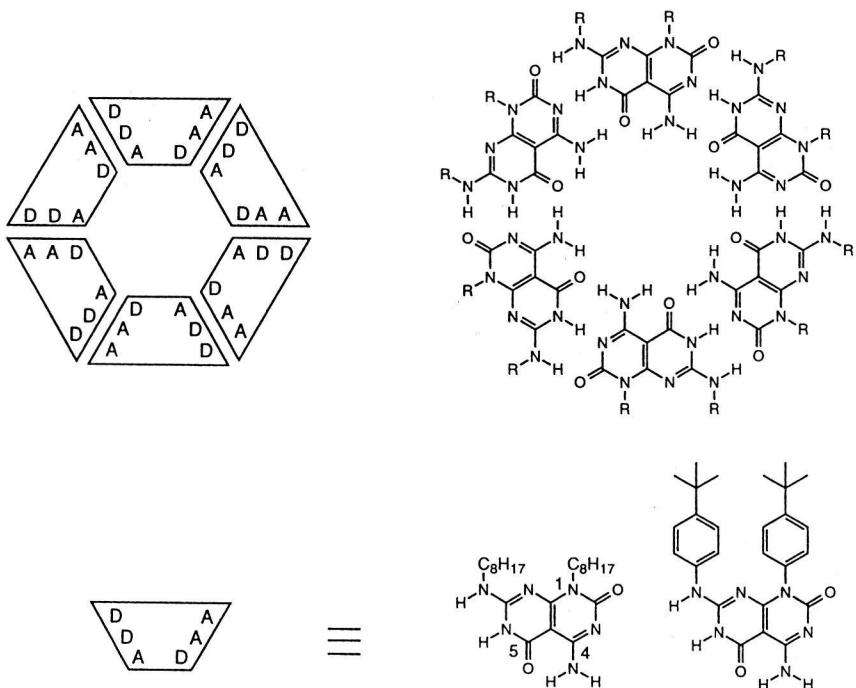
La synthèse et l'étude de molécules en « coin » ont été poursuivies. Ces molécules Janus à double face, possédant deux arrangements de sites à liaisons hydrogène, peuvent présenter un intérêt particulier pour la reconnaissance de bases non-appariées, en plus de celle des paires de bases complémentaires. Ainsi un coin Janus portant les séquences DAA/ADD (A, D : site accepteur, donneur de liaison H) peut en principe s'insérer dans une paire GC, rompant 3 liaisons H et en formant 6 en échange (à gauche, ci-dessous). Par ailleurs un coin Janus ADD/DAD devrait former une triade avec les bases non-complémentaires CU (CU-W, CU « wedge » ; à droite, ci-dessous). La formation de telles triades NWN' (N, N' : nucléobases) a été mise en évidence par diverses mesures spectroscopiques (N. BRANDA, G. KURZ).



La combinaison d'une molécule Janus tricyclique à faces ADA avec un dérivé de la mélamine, qui présente deux faces complémentaires DAD, conduit à la formation d'assemblées supramoléculaires mésoscopiques constituées de colonnes d'environ 150 Å de diamètre (9).

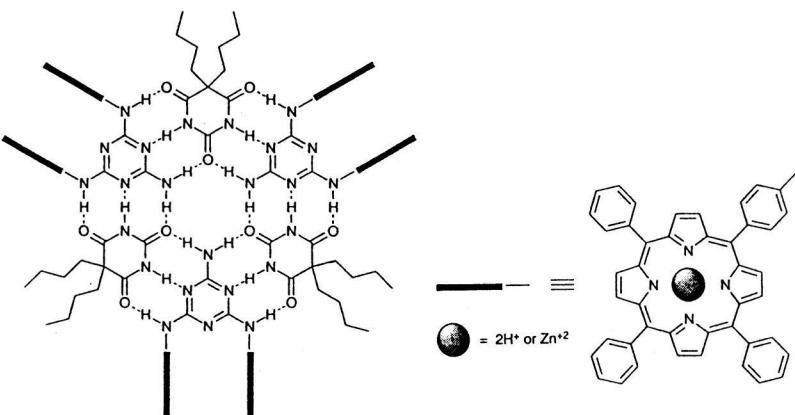


Des molécules Janus autocomplémentaires ont été mises au point. Elles contiennent un code DDA/AAD de liaisons H tel que leur autoassemblage conduit nécessairement et de manière univoque à la formation d'un macrocycle supramoléculaire (A. MARSH, M. SILVESTRI).



2) Autoassemblage d'unités fonctionnelles

L'assemblage d'une entité triamino-triazine portant deux groupes porphyrine par un barbiturate donne lieu à la formation d'un macrocycle supramoléculaire présentant une disposition circulaire de six porphyrines (10).



Les études en vue de l'autoassemblage d'architectures linéaires de porphyrines et de macrocycliques ont été poursuivies (T. E. JOHNSON, J. OTSUKI). De même,

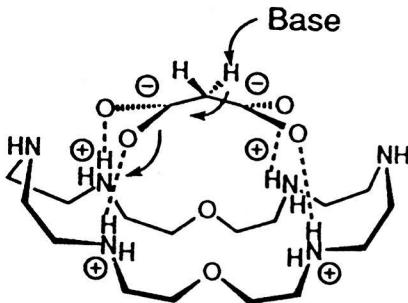
des travaux sont en cours sur la formation de phases mésomorphes à partir de composants mésogènes complémentaires (M. SUAREZ). L'étude de l'induction de la polymérisation de l'actine par des polyamines synthétiques est envisagée (I. HUC).

3) Chiralité supramoléculaire

L'exploration des propriétés de chiralité nouvelles introduites par la formation d'entités supramoléculaires a été poursuivie. Une assemblée racémique de supermolécules énantiomères a été caractérisée. Des essais de formation d'assemblées supramoléculaires homochirales sont en cours. (N. BRANDA, M. SUAREZ).

V. — Réactivité, catalyse et chimie combinatoire supramoléculaires

Les polyamines macrocycliques se sont révélées être des énolases artificielles, catalysant efficacement l'échange H/D dans les anions malonate, avec des facteurs d'accélération de l'ordre de 10^3 à 10^5 par rapport à la réaction non catalysée (11).



L'extension de ces propriétés d'énolase à la catalyse de l'aldolisation est en cours (H. FENNIRI, F. SPADOLA).

L'exploration d'une approche supramoléculaire des méthodologies de chimie combinatoire a été poursuivie. La génération de diversité moléculaire par autoassemblage revient à la constitution d'une bibliothèque combinatoire virtuelle au sein de laquelle le récepteur-cible pourrait sélectionner spontanément le substrat optimal sur la base de la reconnaissance moléculaire entre les deux partenaires.

L'application de ce concept à la formation d'un récepteur inorganique pour la reconnaissance d'un substrat hétérocyclique et à la sélection, au sein d'une collection virtuelle d'inhibiteurs potentiels, d'un inhibiteur optimal d'une enzyme donnée est en cours d'étude (I. HUC, D. FUNERIU).

Des textes généraux concernant les bases de la chimie supramoléculaire (12), la reconnaissance moléculaire (13), la chimie de l'information (14) et la chimie en tant que pont entre la matière inanimée et la vie (15), ont été publiés. Un texte décrivant en détail la synthèse de divers cryptands est paru dans un ouvrage consacré à l'élaboration de macrocycles (16).

PUBLICATIONS

1. C.O. PAUL-ROTH, J.-M. LEHN, J. GUILHEM, C. PASCARD, *Synthesis, Characterization, and Structural Properties of Luminescent Lanthanide Complexes* (Helv. Chim. Acta, 78, 1895, 1995).
2. B. DIETRICH, B. DILWORTH, J.-M. LEHN, J.-P. SOUCHEZ, M. CESARIO, J. GUILHEM, C. PASCARD, *Anion Cryptates : Synthesis, Crystal Structures, and Complexation Constants of Fluoride and Chloride Inclusion Complexes of Polyammonium Macroyclic Ligands* (Helv. Chim. Acta, 79, 569, 1996).
3. B. GERSCH, J.-M. LEHN, E. GRELL, *Synthesis of New Dibenzo-diaza-crown Ethers* (Tetrahedron Lett., 37, 2213, 1996).
4. K. WÄRNMARK, J. A. THOMAS, O. HEYKE, J.-M. LEHN, *Stereoisomerically Controlled Inorganic Architectures : Synthesis of Enantio- and Diastereomerically Pure Ruthenium-Palladium Molecular Rods from Enantiopure Building Blocks* (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 701, 1995).
5. Y. EICHEN, J.-M. LEHN, M. SCHERL, D. HAARER, J. FISCHER, A. DECIAN, A. CORVAL, H. P. TROMMSDORFF, *Photochromism Dependent on Crystal Packing : Photoinduced and Thermal Proton-Transfer Processes in Single Crystals of 6-(2,4-Dinitrobenzyl)-2,2'-Bipyridine* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 2530, 1995).
6. B. HASENKNOPF, J.-M. LEHN, G. BAUM, D. FENSKE, *Self-assembly of a Heteroduplex Helicate from two Different Ligand Strands and Cu(II) Cations* (Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93, 1397, 1996).
7. A. CREDI, V. BALZANI, S. CAMPAGNA, G. S. HANAN, C. R. ARANA, J.-M. LEHN, *Photophysical Properties of a Dinuclear Rack-type Ru(II) Complex and of its Components* (Chem. Phys. Letters, 243, 102, 1995).
8. A. MARQUIS-RIGAULT, A. DUPONT-GERVAIS, P.N.W. BAXTER, A. VAN DORSELAER, J.-M. LEHN, *Self-assembly of an 11-Component Cylindrical Inorganic Architecture : Electrospray Mass Spectrometry and Thermodynamic Studies* (Inorg. Chem., 35, 2307, 1996).
9. N. KIMIZUKA, S. FUJIKAWA, H. KUWAHARA, T. KUNITAKE, A. MARSH, J.-M. LEHN, *Mesoscopic Supramolecular Assembly of a « Janus » Molecule and a Melamine Derivative via Complementary Hydrogen Bonds* (J. Chem. Soc., Chem. Comm. 2103, 1995).
10. C.M. DRAIN, K.C. RUSSELL, J.-M. LEHN, *Self-assembly of a Multi-porphyrin Supramolecular Macrocycle by Hydrogen Bond Molecular Recognition* (Chem. Commun. 337, 1996).
11. H. FENNIRI, J.-M. LEHN, A. MARQUIS-RIGAULT, *Supramolecular Catalysis of H/D Exchange in Malonate Ions by Macroyclic Polyamines : a Model Enzyme with Enolase Activity* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 337, 1996).
12. J.-M. LEHN, *Supramolekulare Chemie — Chemische Grundlagenforschung auf neuen Wegen* (Verhandlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und

Ärzte, 118. Versammlung, Hamburg, 1994 ; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, p. 163, 1995).

13. J.-M. LEHN, *Chemistry — from the Lock and Key to Molecular Recognition and Instructed Chemistry*, (Pharmaceutica Acta Helvetiae, 69, 205, 1995).

14. J.-M. LEHN, *Vers une Chimie de l'Information* (Pour La Science, 38-42, n° spécial, novembre 1995).

15. J.-M. LEHN, *From Matter to Life : Chemistry ? !*, (Rajiv Gandhi Science and Technology Lecture Hyderabad, 22 December 1995).

16. B. DIETRICH, *Cryptands* (in Macrocyclic synthesis : a practical approach, Ed. D. Parker, Oxford University Press, p. 93, 1996).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— Ortsverband Leverkusen der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bayer AG, Leverkusen, 14 juillet 1995, *Perspektiven der supramolekularen Chemie : Von molekularer Erkennung zur Selbst-Organisation*.

— Sonderforschungsbereich 260 — Workshop 1995, Université de Marburg, 14 juillet 1995, *Perspektiven der supramolekularen Chemie : Von molekularer Erkennung zu supramolekularer SelbstOrganisation*.

— XVIIth International Photochemistry Conference, London, 30 juillet - 4 août 1995, *Supramolecular Photochemistry. Light-Triggered Molecular and Supramolecular Devices*.

— Alpbacher Technologie-Gespräche 1995 « Netzwerke », Alpbach, Tirol, 24-26 août 1995, *Der entscheidende Moment der Entdeckung*.

— The First Shipley Distinguished Lectureship, Clarkson University, Postdam, New-York, 11-12 septembre 1995, 1. *From Matter to Life : Chemistry ? !*; 2. *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— International Symposium, The Year of Louis Pasteur, The Rockefeller University and UNESCO, 12-15 septembre 1995, *Supramolecular Chirality and Self-Assembly*.

— NEC Research Institute, Princeton, 15 septembre 1995, *Design of Molecular and Supramolecular Devices*.

— 10th National Convention of the Royal Australian Chemical Institute, Adélaïde, conférence faite par Telelink, 1^{er} octobre 1995. *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organisation*.

— COST Interaction Conference, Basel, 9-11 octobre 1995, *From Matter to Life*.

- 7. Stuttgarter Chemietagen, Chemisches Institut Dr. Flad, Stuttgart, 12 octobre 1995, *Supramolekulare Chemie*.
- H.-J. Bestmann Festsitzung der GDCh, Universität Erlangen-Nürnberg, 12 octobre 1995, *Supramolekulare Chemie — Von Molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.
- 8th Annual Industrial Associates Symposium, Columbia University, New-York, 20 octobre 1995, *From Molecular Recognition to Self-Assembly*.
- 39th Conference on Chemical Research, Welch Foundation, Houston, 23 octobre 1995, *Towards Supramolecular Nanochemistry through Self-Assembly*.
- Illinois Wesleyan University, Bloomington, 24 octobre 1995, 1) *Chemistry : Science and Art* ; 2) Lawrence Lecture, *From Matter to Life : Chemistry ? !*
- Bio-Méga Co., Montréal, 26 octobre 1995, *Supramolecular Catalysis and Enzyme Models*.
- Bio-Méga Lecture, McGill University, Montréal, 27 octobre 1995, *Molecular and Supramolecular Devices*.
- 6th Québec/Ontario Symposium in Synthetic and Bioorganic Chemistry, McGill University, Montréal, 27 octobre 1995, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Self-Organisation*.
- Centenaire des Rayons X, ENSAIS, Strasbourg, 6-10 novembre 1995, *Apport des rayons X en chimie*.
- Emmanuel Merck-Vorlesung, TH Darmstadt, 10 novembre 1995, *Von Materie zum Leben : Chemie ? !*
- Emmanuel Merck-Vorlesung, TH Darmstadt, 14-16 novembre 1995, 1) *Supramolekulare Katalyse* ; 2) *Molekulare und Supramolekulare Funktionseinheiten* ; 3) *Von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.
- 2^e Journées France-Japon, CNRS Paris, 23-24 novembre 1995, *Molecular Electronic and Photonic Devices*.
- Annual Highlights of UK Chemistry Research and R&D by Young Chemists, London, 24 novembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.
- New Frontiers in Computational Chemistry : Impact of Parallel Computing on the Chemical and Pharmaceutical Chemistry, Le Bischoffsheim, Strasbourg, 28-29 novembre 1995, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular Information Processing and Self-Organization*.
- Communication au colloque, Les Visions du Futur, Assemblée Nationale, Paris, 30 novembre 1995.
- Conference « The Future of Hope », Hiroshima, 4-7 décembre 1995, *Chemistry : Hopes for the Future*.
- Mitsui Petrochemicals, Yamaguchi, 7 décembre 1995, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular Information Processing and Self-Organization*.

— Honorable Visiting Program, National Science Council. National Taiwan University, Taipei, 8 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives* ; Academia Sinica, Taipei, 11 décembre 1995, *Molecular and Supramolecular Devices* ; National Tsing Hua University, Hsinchu, 12 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives* ; National Cheng-Kung University, Tainan, 13 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— ACL Distinguished Lectureship in Chemistry. Hong Kong. Public Lecture, 14 décembre 1995, *From Matter to Life* ; Chinese University of Hong Kong, 15 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives* ; Guilin Normal University, 18 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry — An Introduction* ; The University of Hong Kong, 19 décembre 1995, *Molecular and Supramolecular Devices*.

— Rajiv Gandhi Science and Technology Lecture, Hyderabad, 22 décembre 1995, *From Matter to Life*.

— Linus Pauling Lecture, Indian Institute of Science, Bangalore, 23 décembre 1995, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— Conférence Henri Moissan, École Nationale Supérieure de Chimie, Paris, 11 janvier 1996, *Chimie supramoléculaire : concepts et perspectives*.

— Conférence « Berzelius », Société Suédoise de Chimie, Stockholm, 10 février 1996, *From Matter to Life : Chemistry ? !*

— Royal Institute of Technology, Stockholm, 12 février 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Conférence « Celsius », Université d'Uppsala, Uppsala, 14 février 1996, *Supramolecular Chemistry : Chemistry Beyond the Molecule*.

— Académie Royale des Sciences, Stockholm, 14 février 1996, *Bridging Matter and Life : Supramolecular Chemistry*.

— Université de Valence, Centenaire de la Faculté de Chimie, 1^{er} avril 1996, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 16 avril 1996, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— N.N Semenov's Centenary Celebration, Moscow, 17 avril 1996, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— Dean's Lecture, University of Western Australia, Perth, 29 avril 1996, *From Matter to Life : Supramolecular Chemistry*.

— Chemistry Department, University of Melbourne, 30 avril 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Birch Lecture 1, Australian National University (ANU), Canberra, 1^{er} mai 1996, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*.

— Birch Lecture 2, Australian National University (ANU), Canberra, 2 mai 1996, *Molecular and Supramolecular Devices*.

- Science Museum, Canberra, 2 mai 1996, *From Matter to Life : Chemistry ?!*
- Birch Lecture 3, Australian National University (ANU), Canberra, 3 mai 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization.*
- Alliance Française, Sydney, 6 mai 1996, *De la Matière à la Vie : La Chimie ? !*
- CRC Symposium, Howard Lecture 1, University of Sydney, 7 mai 1996, *Molecular and Supramolecular Devices.*
- Howard Lecture 2, University of New South Wales, Sydney, 8 mai 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization.*
- Power Lecture, James Cook University, Townsville, 9 mai 1996, *From Matter to Life : Chemistry ? !*
- James Cook University, Townsville, 10 mai 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization.*
- Ten Nobels for the Future, Milan, conférence faite par Telelink, 6 juin 1996, *Science, Development and Conservation.*
- Macroyclic Chemistry Symposium, Montecatini, 28 juin 1996, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organisation.*

Docteur Bernard DIETRICH

- Tokyo University, Japon, 4 juillet 1995, *Design of Anion Receptors.*
- Tokyo University, Japon, 4 juillet 1995, *Self-Assembly.*
- Rhône-Poulenc Yuka Agro, Tsukuba, Japon, 5 juillet 1995, *Anion Complexation.*

Docteur Ivan HUC

Université de Parlerme, Italie, 26 février 1996, *Reconnaissance moléculaire de l'adénine : de la liaison à la catalyse.*

B) LABORATOIRES DU COLLÈGE DE FRANCE

B1) *Équipe « Interactions Moléculaires » dirigée par J.-M. Lehn*
(UPR 285 du CNRS)

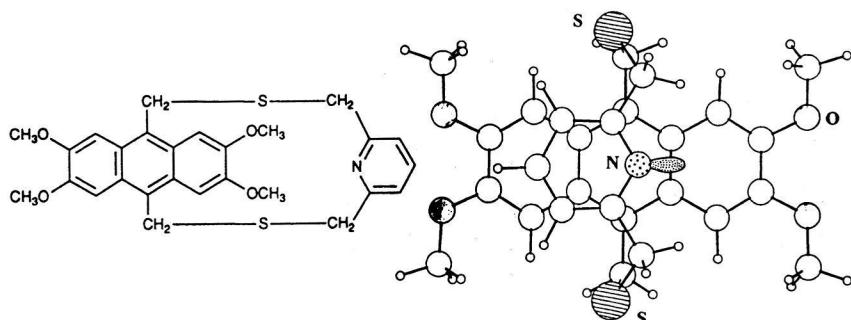
I. — *Récepteurs moléculaires — Reconnaissance moléculaire*

1) *Récepteurs moléculaires de type cyclophane*

La synthèse de composés potentiellement mésogènes, dérivés d'un intermédiaire de la synthèse d'un récepteur de type cyclophane a été entreprise. Par

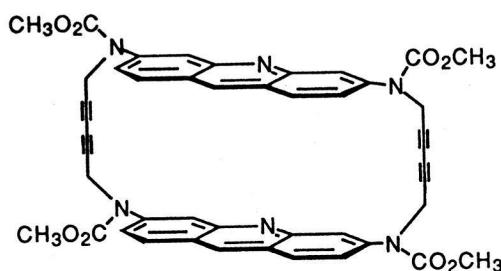
ailleurs, les résultats antérieurs sur la très forte complexation de l'acétylcholine par des sulfocalixarènes ont conduit à entreprendre la synthèse d'un dérivé pouvant servir à la détection optique de l'acétylcholine (R. MERIC, J.-P. VIGNE-
RON)

Les résultats sur la synthèse, la structure cristalline et les propriétés photophysiques d'un pyridino-anthracénophane ont été publiées (17).



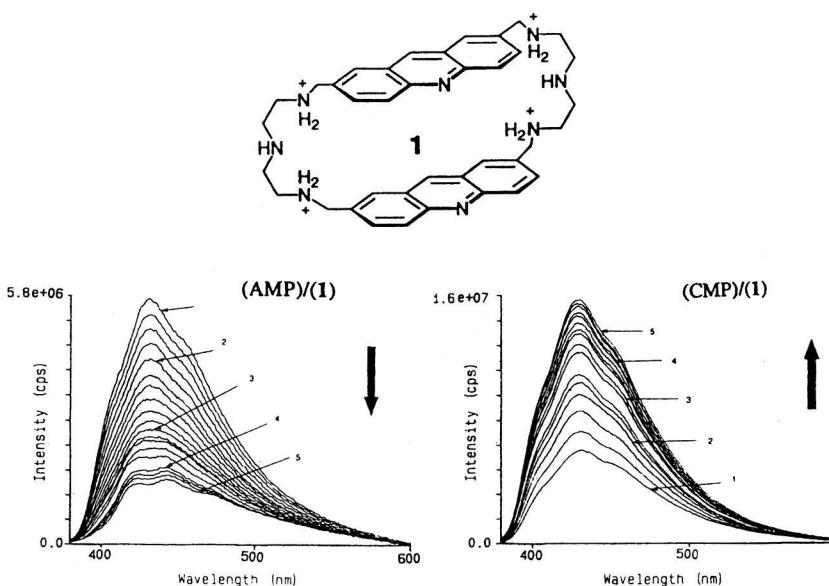
2) Récepteurs de type cyclointercalant

Les travaux portant sur des récepteurs de type cyclobis-intercalants contenant des sous-unités acridines maintenues par des ponts rigides ont été publiés (18, 19).

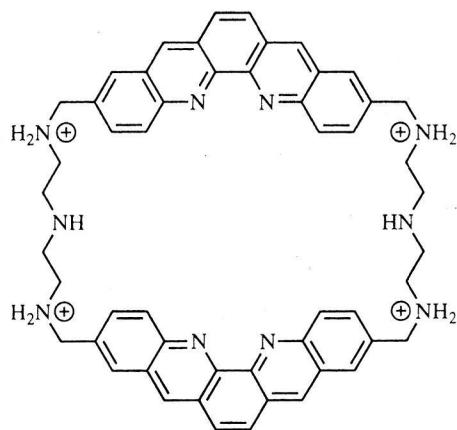


Les résultats portant sur la reconnaissance moléculaire de nucléosides et de nucléotides par un récepteur bis-acridine ont été publiés. Des constantes de stabilité très élevées ont été obtenues ainsi qu'une remarquable sélectivité optique entre nucléotides de type purine (extinction de fluorescence) et de type pyrimidine (exaltation de fluorescence) (20).

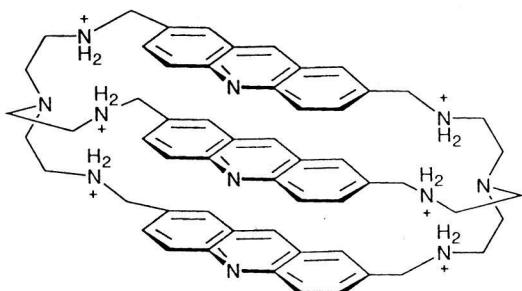
La synthèse d'un cyclobis-intercalant incorporant des unités intercalantes de plus grande taille que l'acridine a été réalisée dans le but de mettre à profit la surface d'interaction plus grande pour induire de nouvelles propriétés complexes. Les premiers résultats sur les propriétés de ce récepteur sont très



prometteurs : il semble d'une part complexer des paires de base et d'autre part interagir fortement avec les triples hélices d'acides nucléiques (O. BAUDOIN, M.-P. TEULADE-FICHOU, en collaboration avec le laboratoire du professeur C. HÉLÈNE, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris).



Les propriétés physico-chimiques du macrobicycle contenant trois sous-unités intercalantes obtenu précédemment ont été étudiées. Ce récepteur présente d'intéressantes propriétés complexes et des modifications prononcées de ses propriétés optiques lors de la liaison de substrats (M.-P. TEULADE-FICHOU).



Des travaux visant à l'introduction de sites réactifs dans des récepteurs cyclointercalants ont été entrepris. Le but poursuivi est de mettre au point des *catalyseurs supramoléculaires* mettant à profit les propriétés de reconnaissance moléculaire de la cavité pour leur conférer une sélectivité de substrat, et utilisant soit des groupements fonctionnels organiques, soit des centres métalliques pour effectuer diverses réactions (M. DHAENENS, Th. PARIS, J.-P. VIGNERON).

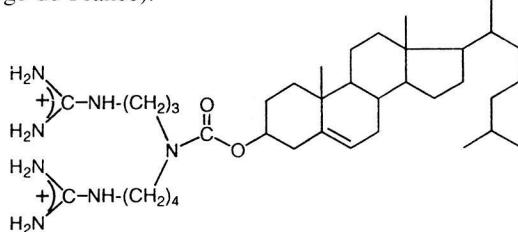
La détermination radiocristallographique RX de la structure d'un complexe dinucléaire bis-Cu(II) d'un cyclobis-intercalant fournit des informations intéressantes à la fois pour la complexation de substrats et pour la réactivité éventuelle de complexes apparentés (M.-P. TEULADE-FICHOU, en collaboration avec M. CESARIO, C. PASCARD, I.C.S.N., Gif-sur-Yvette).

Les résultats portant sur la liaison sélective du macrocycle bis-acridine aux éléments structurels de type en « épingle à cheveux » (*hairpin*) des acides nucléiques ont été publiés (21). D'autres travaux portant sur l'utilisation de ces propriétés dans l'étude de la structure des acides nucléiques sont en cours (en collaboration avec A. SCHWOK, Université Paris XIII).

3) Récepteurs polycationiques et transfert de gènes

L'évaluation de propriétés de diverses polyamines linéaires ou macrocycliques a été poursuivie. De nouvelles activités ont été trouvées dans la stimulation des polymérasées ; d'autres enzymes sont à l'étude (J.-C. BRADLEY, en collaboration avec R. GIÉGÉ, I.B.M.C., Strasbourg).

Par ailleurs, de nouveaux dérivés guanidinium et amidinium du cholestérol ont été synthétisés. Ils se sont révélés être des agents efficaces de transfert de gènes et présentent un intérêt potentiel en thérapie génique (J.-P. VIGNERON, J.-C. BRADLEY, en collaboration avec P. LEHN, Hôpital Robert Debré - Paris, M. FAUQUET, Collège de France).



II. — Phases organisées supramoléculaires

1) Autoassemblage par reconnaissance moléculaire

Les travaux sur les bis-lactames bicycliques ont été achevés. Un nouveau thème de recherche a été abordé. Il concerne la synthèse de dérivés lipidiques acétyléniques des nucléosides, destinés à être incorporés comme groupes de reconnaissance soit dans des couches moléculaires, soit dans des vésicules polymérisables (J. BRIENNE, J. GABARD).

Les études sur la synthèse et les propriétés d'une lactame bicyclique photodimérisable ont été poursuivies (Y.-H. JACQUET).

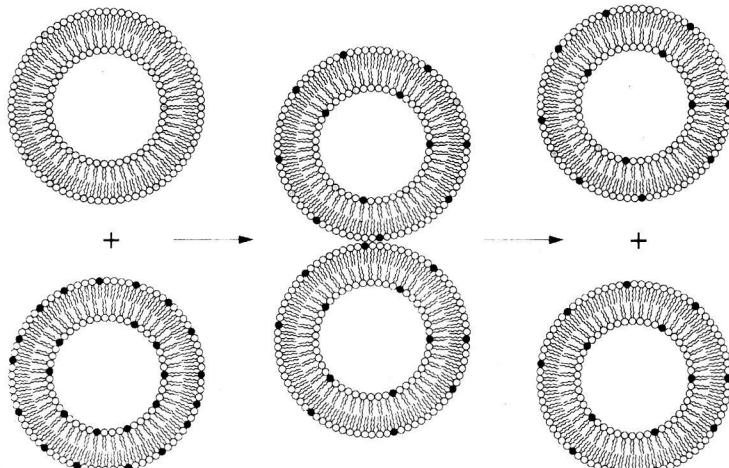
De nouveaux travaux ont été entrepris concernant :

- la synthèse de dérivés 1,2-dithienyl-éthylène susceptibles de former des phases organisées photocommutables (A. SINGH) ;
- la synthèse de composés portant trois groupes de reconnaissance moléculaire dans le but d'induire une réticulation dans les polymères supramoléculaires et de former des dendrimères par autoassemblage (R. GERTZMANN).

2) Vésicules fonctionnalisées

Continuant nos travaux sur l'élaboration et le comportement d'assemblées polymoléculaires pourvues de propriétés de reconnaissance moléculaire, l'interaction et l'échange de lipides entre vésicules chargées, soit positivement, soit négativement, ont été confirmés (V. MARCHI-ARTZNER, L. JULLIEN).

L'introduction dans des vésicules de lipides portant des groupes de reconnaissance par liaisons hydrogène multiples a permis la mise en évidence de phénomènes d'agrégation et de fusion entre vésicules complémentaires, qui ont été confirmées par microscopie électronique (V. MARCHI-ARTZNER, en collaboration avec T. GULIK-ZRZYICKI, Institut de Génétique Moléculaire, CNRS, Gif-sur-Yvette).



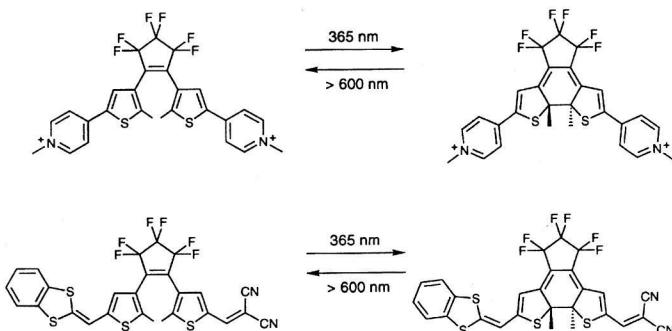
III. — Chimionique

1) Électronique moléculaire — Fils et commutateurs moléculaires

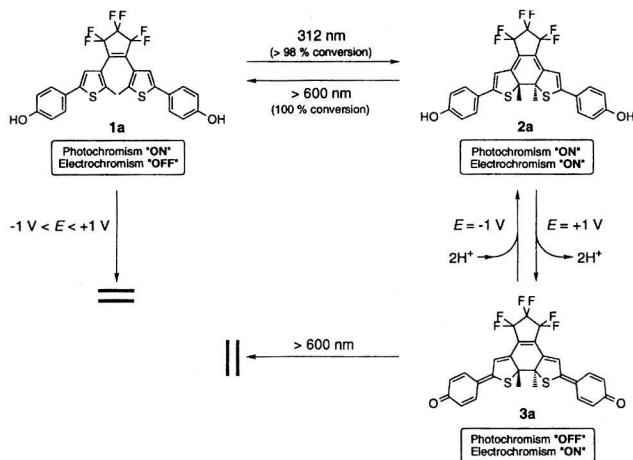
Les essais de synthèse de fils moléculaires capables de s'autoassembler ont été poursuivis (M. BLANCHARD-DESCE, V. BLOY).

Les résultats des travaux sur les *dispositifs moléculaires photocommuntables* dérivés de l'unité dithienyl-1,2-éthylène ont été publiés. Ils concernent :

- la photomodulation des propriétés électrochimiques et optiques non-linéaires (22) ;

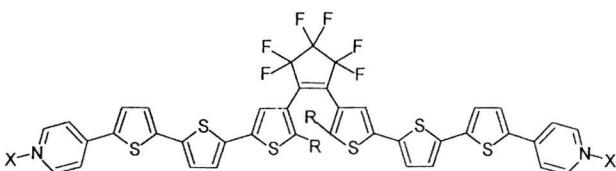


- la double commutation dans un système intégré possédant des propriétés optiques et électrochimiques couplées (23).



Ces études ont été poursuivies dans plusieurs directions :

- synthèse et propriétés photochimiques et électrochimiques de dérivés portant des chaînes de plusieurs groupes thiophènes et représentant de ce fait des oligothiophènes pourvus d'un interrupteur photoactivé (G. TSIVGOULIS) ;



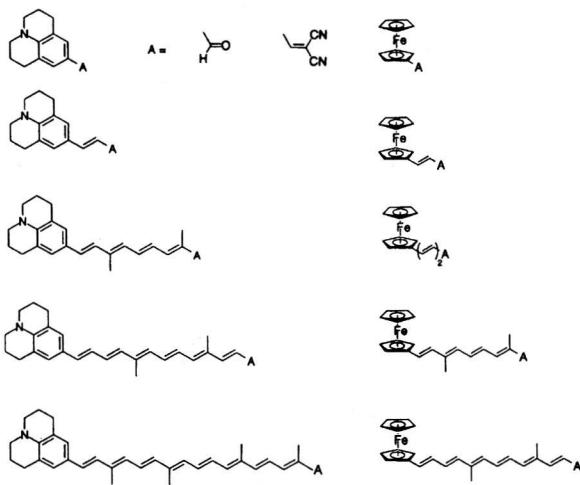
- mise au point de systèmes « multiplex » à plusieurs groupes photocommutables (G. TSIVGOULIS) ;
- essais de photomodulation de propriétés complexes (E. DUJARDIN) ;
- greffage de groupes porphyrine et bipyridine pour la photomodulation de propriétés de transfert d'énergie et d'élection (C. MCCOY).

2) Ionique moléculaire — Vésicules fonctionnalisées

Les travaux sur l'interaction entre dérivés cationiques et anioniques de la β -cyclodextrine ont été achevés (L. JULLIEN, J. CANCEILL).

3) Effets optiques

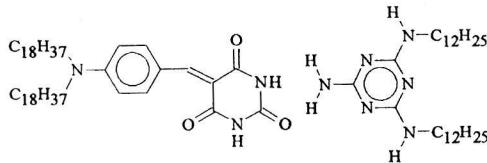
Les résultats des travaux concernant les propriétés optiques non-linéaires (ONL) de polyènes portant des groupes accepteurs et donneurs d'électrons ont été publiés. Ils permettent d'analyser les effets structuraux sur les importantes hyperpolarisabilités mesurées (24, 25).



Des études initiées au Collège de France et terminées à l'Université de Jilin (Chine) ont porté sur la synthèse de lipides accepteur-donneur portant des groupes de reconnaissance moléculaire. Ces composés

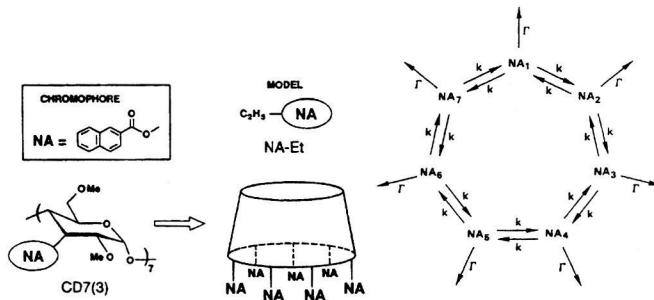
- présentent des propriétés ONL marquées (26) ;

- forment des films moléculaires dont les propriétés ONL sont affectées par l'interaction entre groupes complémentaires (27) ;
- forment des mésophases par autoassemblage entre molécules complémentaires (28).



Les résultats portant sur la solvatochromie de dérivés donneur-accepteur du dithienothiophène ont été publiés (29). Les propriétés ONL de ces composés ont été mesurées (O.-K. KIM, en collaboration avec M. BARZOUKAS, I.P.C.M.S., Strasbourg).

Les résultats des études de la dynamique des transferts d'énergie très rapides entre groupes chromophores d'un dérivé à la β -cyclodextrine portant sept groupes naphtoates ont été publiés (30).



PUBLICATIONS

17. I. JACQUET, J.-M. LEHN, P. MARSAU, H. ANDRIANATOANDRO, Y. BARRANS, J.-P. DESVERGNE, H. BOUAS-LAURENT, *Synthesis, X-Ray Structure and Photophysical Properties of a Pyrido dithia Bridged Anthracenophane* (Bull. Soc. Chim. Fr. 133, 199-204, 1996)
18. A. LORENTE, M. FERNÁNDEZ-SAIZ, J.-F. ESPINOSA, C. JAIME, J.-M. LEHN, J.-P. VIGNERON, *Cyclo-bis-Intercalands with Acridine Subunits Linked by Rigid Spacers* (Tetrahedron Letters, 36, 5261-5264, 1995).
19. A. LORENTE, M. FERNÁNDEZ-SAIZ, J.-M. LEHN, J.-P. VIGNERON, *Cyclo-bis- and Cyclo-tris-Intercalands based on Acridine Subunits* (Tetrahedron Letters, 36, 8279-8282, 1995).

20. M.-P. TEULADE-FICHOU, J.-P. VIGNERON, J.-M. LEHN, *Molecular Recognition of Nucleosides and Nucleotides by a Water-Soluble Cyclo-bis-Intercaland Receptor based on Acridine Subunits* (Supramolecular Chemistry, 5, 139-147, 1995).
21. M.-P. TEULADE-FICHOU, A. SLAMA-SCHWOK, J.-P. VIGNERON E. TAILLANT-DIER, J.-M. LEHN, Selective Binding of a Macroyclic Bisacridine to DNA Hairpins (J. Am. Chem. Soc., 117, 6822, 1995).
22. S.L. GILAT, S.H. KAWAI, J.-L. LEHN, *Light-Triggered Molecular Devices : Photochemical Switching of Optical and Electrical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species* (Chem. Eur. J., 1, 275, 1995).
23. S.L. GILAT, S.H. KAWAI, J.-L. LEHN, *A Dual-Mode Molecular Switching Device : Bisphenolic Diarylethene with Integrated Photochromic and Electrochromic Properties* (Chem. Eur. J., 1, 285, 1995).
24. M. BLANCHARD-DESCE, CL. RUNSER, A. FORT, M. BARZOUKAS, J.-M. LEHN, V. BLOY, V. ALAIN, *Large Quadratic Hyperpolarizabilities with Donor-Acceptor Polyenes Functionalized with Strong Donors. Comparison with Donor-Acceptor Diphenylnaphthalene* (Chem. Phys., 199, 253-261, 1995).
25. M. BLANCHARD-DESCE, J.-M. LEHN, M. BARZOUKAS, CL. RUNSER, A. FORT, G. PUCETTI, I. LEDOUX, J. ZYSS, *Functionalized Polyenes and Carotenoids with Enhanced Nonlinear Optical Responses* (Nonlinear Optics, 10, 23-36, 1995).
26. Y.-W. CAO, X.-D. CHAI, S.-G. CHEN, Y.-S. JIANG, W.-S. YANG, R. LU, Y.-Z. REN, M. BLANCHARD-DESCE, T.-J. LI, J.-M. LEHN, *A New Series of Nonlinear Optical Organic Materials with Molecular Receptor : Design and Synthesis* (Synthetic Metals, 71, 1733-1734, 1995).
27. Y.-Z. REN, S.-G. CHEN, X.-D. CHAI, Y.-W. CAO, W.-S. YANG, R. LU, G.-Li, A.-D. LU, M.-X. GONG, Y.-B. BAI, T.-J. LI, J.-M. LEHN, *Effect of Interlayer Molecular Recognition on the Structural and Non-linear Optical Properties of Alternating Langmuir-Blodgett Films of Two Complementary Molecular Components* (Synthetic Metals, 71, 1709-1710, 1995).
28. W.-S. YANG, S.-G. CHEN, X.-D. CHAI, Y.-W. CAO, R. LU, W.-P. CHAI, Y.-S. JIANG, T.-J. LI, J.-M. LEHN, *Formation of Mesophase by Hydrogen Bond Directed Self-Assembly Between Barbituric Acid and Melamine Derivatives* (Synthetic Metals, 71, 2107-2108, 1995).
29. OH-KIL KIM, J.-M. LEHN, *Solvatochromism of Non-linear Optical Chromophores containing the Dithienothiophene Group in Donor-Acceptor Molecules* (Chem. Phys. Let., 255, 147-150, 1996).
30. M.-N. BERBERAN-SANTOS, J. CANCEILL, E. GRATTON, L. JULLIEN, J.-M. LEHN, P. SO, J. SUTIN, B. VALEUR, *Multichromophoric Cyclodextrins. 3. Investigation of Dynamics of Energy Hopping by Frequency-Domain Fluorometry* (J. Phys. Chem., 100, 15, 1996).

31. P. GAYRAL, P. M. LOISEAU, C. BORIES, M.-J. BRIENNE, M. LECLERCQ et J. JACQUES, *In vitro and in vivo Antifilarial Activity of Ethynesulfonamides, Epoxyethanesulfonamides and Carboxamides Analogues* (Azneim. Forsch./Drug Res., 45 (II), 1122, 1995).
32. J. JACQUES, *Brève préhistoire de la synthèse asymétrique* (Bull. Soc. Chim. Fr., 132, 353, 1995).
33. J. JACQUES, *Histoire de la thermochimie de L. Médard et H. Tachoire*, (L'Actualité Chimique, p. 53, mars 1995).
34. J. JACQUES, *Pasteur et le vin*, Guide Féret 1995 (Bordeaux).
35. J. JACQUES, *L'observation d'un chimiste nommé Pasteur*, (La Recherche, décembre 1995).
36. J. JACQUES, *Interview posthume : Louis Pasteur* (Le grand Journal des Sciences, Plon Éd.), 1995, p. 16).
37. J. JACQUES, *A propos de l'aspirine et de son histoire* (Revue du Palais de la Découverte, N° spécial 46, déc. 1995, p. 5-19).
38. J. JACQUES, *Le hasard trouve bien des choses* in Le Hasard, Dossier Pour la Science, avril 1996, p. 110.
39. J. JACQUES, *De la chimie des hormones à la Pilule* (Pour la Science, mai 1996).
40. J. JACQUES, *La découverte de l'argon et de l'hélium* (C.R. Acad. Sci. Paris 1996, 322, p. 71).
41. J. JACQUES, *Archibald Scott Couper et sa nouvelle théorie chimique* (C.R. Acad. Sci. Paris 1996, 322, p. 255).

THÈSE

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI

— S. GILAT, *Composant moléculaires photocommutables* (Université Pierre et Marie Curie, 6 novembre 1995).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

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

Docteur Gerasimos TSIVGOULIS

— Université de Groningen, 18 avril 1996, *Light-Triggered Molecular Devices : Molecules with an « On-Off » Switch*.

Docteur Jean-Pierre VIGNERON

— Université Paris-Sud (Orsay), 27 février 1996, *Reconnaissance moléculaire de nucléosides, nucléotides et substrats anioniques plans par des molécules de type cyclo-bis-intercalant. Complexation sélective des boucles d'ADN.*

Valérie MARCHI-ARTZNER

— Université de Toulouse, 25-29 septembre 1995, Colloque « Organisation et dynamique fonctionnelles des biomembranes », *Études des interactions entre vésicules de charges opposées en solution aqueuse.*

AFFECTATIONS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES
DES CHERCHEURS AYANT QUITTÉ LES LABORATOIRES EN 1994-1995

- Holger BRAND, Chercheur, CIMM, Santiago, Chili
- Neil BRANDA, Ass. Prof., University of Alberta, Edmonton, Canada
- Sylvain GILAT, chercheur post-doc, Cornell University, Ithaca (New York)
- Marc GINGRAS, Prof., Université de Bruxelles, Belgique
- Zoë PIKRAMENOU, Lecturer, University of Edinburgh, UK
- Virginia SMITH, Chercheur, Rhône-Poulenc Agro, Ongar, UK
- Jean-Paul SOUCHEZ, Chercheur, ELF ATOCHEM, Carling, France
- James TUCKER, Lecturer, University of Exeter, UK
- Dirk VOLKMER, Habilitation, Université Bielefeld, Allemagne
- Kenneth WÄRNMARK, Chercheur, Lund Universitet, Suède

B2) Équipe de « Chimie Macromoléculaire » (appartenant à l'URA 24 du CNRS dirigée par S. BOILEAU, DR1, CNRS).

I. — *Polymérisation des hétérocycles organosiliciés*

L'étude de la copolymérisation anionique des cyclosiloxanes D₃ et V₄ (1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinylcyclotérasiloxane) amorcée par le triméthylsilylméthyllithium dans le toluène, en présence d'agents activants tels que le cryptand [211] ou le DMSO, a été poursuivie. Des copolymères possédant différentes teneurs en motifs méthylvinylsiloxy (V) ont été préparés. L'analyse de la répartition des unités D et V par RMN du ²⁹Si montre la présence de séquences VVVVV et DDDDD, ce qui confirme que les réactions de redistribution intermoléculaires ne se produisent pas de façon importante à condition d'arrêter les polymérisations lorsqu'elles sont encore sous contrôle cinétique. Des copolymères contenant des unités V et D réparties statistiquement le long des chaînes ont été obtenus en arrêtant les copolymérisations de D₃ et V₄ lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Ces différents copolymères ont été modifiés quantitativement par addition radicalaire de la 4-mercaptopoéthylpyridine sur les doubles liaisons. Les propriétés physicochimiques de ces polysiloxanes porteurs de groupes pyridiniques sont en cours d'examen, dans le cadre d'une collaboration franco-polonaise. Une des applications envisagées est leur emploi en tant que catalyseurs.

La polymérisation de disilacyclobutanes substitués, obtenus par métallation suivie d'une substitution du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilacyclobutane est en cours d'étude. Elle doit permettre de préparer des polycarbosilanes du type $-[\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{CHR}]_n$ dont les propriétés seront comparées à celles des polysiloxanes homologues : $-[\text{SiMeR-O}]_n$.

Des polyméthylphénylesiloxanes porteurs de fonctions SiOH terminales, dont la distribution des masses molaires est remarquablement étroite, ont été obtenus par polymérisation anionique en émulsion du trimère ou du tétramère cyclique correspondant. Ceci constitue une nouvelle application de cette méthode de polymérisation dont le mécanisme a été étudié en détail pour D₃ et D₄ par P. HEMERY (Université P. et M. Curie).

II. — Réseaux interpénétrés

Les réseaux interpénétrés constitués d'un réseau polycarbonate et d'un réseau polysiloxane porteur de groupements hydrolysables ont fait l'objet de travaux dans l'équipe, depuis quelques années. Ces matériaux parfaitement transparents sont de bons candidats pour faire des lentilles de contact susceptibles de relarguer des médicaments de façon contrôlée. La structure et la morphologie de ces systèmes ont été examinées de façon plus approfondie. Une étude par analyse mécanique dynamique (DMA) a montré l'existence de deux températures de transition vitreuse T_v alors que l'analyse enthalpique différentielle (DSC) n'indique qu'une seule transition vers les basses températures correspondant à la phase polysiloxane. Ceci prouve la nature biphasique de ces matériaux.

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de M.A. WINNIK (Toronto), des sondes fluorescentes permettant de marquer spécifiquement les deux réseaux ont été synthétisées. Ces marqueurs dérivés de l'anthracène et du phénanthrène permettent de préciser la taille des domaines constituant chacune des phases grâce à des études de transfert d'énergie de fluorescence. L'examen de réseaux interpénétrés non marqués, par RMN du solide, entrepris en collaboration avec F. LAUPRETRE (ESPCI) doit conduire à des résultats tout à fait comparables.

III. — Réseaux conducteurs ioniques

Des réseaux à base de polyoxyde d'éthylène (POE) et de polysiloxane ont été préparés afin d'obtenir des matériaux conducteurs ioniques pour des applications en tant qu'électrolytes solides pour générateurs au lithium, en collaboration avec H. CHERADAME (Thiais). L'intérêt d'introduire des unités siloxane est de limiter

la cristallinité du POE en apportant une souplesse favorable au déplacement des ions. Deux types de réseaux ont été préparés :

- des réseaux semi-interpénétrés (RSIP) formés à partir d'un réseau obtenu par polymérisation radicalaire d' α,ω -bisméthacrylate de polyéthylène glycol ($M_n = 1\,000$) et de chaînes de polyméthylhydrosiloxane (PMHS) modifiées par des greffons de POE compatibilisants.

- des réseaux interpénétrés (RIP) dans lesquels les chaînes de polysiloxane sont réticulées par hydrolyse de greffons $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, à la température ordinaire, en présence de dilaurate de dibutylétain.

L'étude des propriétés thermiques des RSIP montre qu'ils possèdent des températures de transition vitreuse, T_v , faibles (de l'ordre de -60°C) et ce d'autant plus que le pourcentage massique de PMHS est important. A pourcentages de polysiloxane équivalents, la température de transition vitreuse des RIP est supérieure à celle des RSIP car la réticulation du deuxième sous-réseau polysiloxane restreint la mobilité des chaînes.

Les réseaux ont été préparés sous forme de membranes d'épaisseur contrôlée puis chargés en sel de lithium (trifluorométhanesulfonimide de lithium, LiTFSI). La T_v du système augmente avec la concentration en sel par suite de la complexation des ions Li^+ par les chaînes de POE. Les valeurs des conductivités ($3\,10^{-5}\,\text{S/cm}$ à 25°C) sont parmi les meilleures obtenues pour des membranes organiques sans solvant. En particulier, elles sont bien supérieures à celles des réseaux simples préparés à partir du bisméthacrylate de polyéthylène glycol.

Les variations de la conductivité ionique σ avec la concentration en sel de lithium, à mobilité constante ($T - T_v = \text{constante}$), obéissent à la relation :

$$\log \sigma = K + \beta \log [\text{Li TFSI}]$$

Dans le cas de réseaux simples de POE à nœuds uréthane, polaires et rigides, la T_v est élevée et la valeur de β est égale à 1. Ceci s'explique par des interactions du sel de lithium non seulement avec les chaînes de POE mais aussi avec les fonctions uréthane. Pour les réseaux simples à nœuds siloxane, peu polaires et très flexibles, la T_v est plus faible et la valeur de β est égale à 1/2 : le sel interagit essentiellement avec les chaînes de POE. Dans le cas des réseaux étudiés ici, β est proche de 1 lorsque la proportion en polysiloxane est faible et proche de 1/2 quand elle est plus importante. Ceci peut s'expliquer probablement par le fait que le sel de lithium interagit avec les fonctions ester des nœuds du réseau POE.

IV. — Architectures supramoléculaires formées par liaison hydrogène.

L'association par liaisons hydrogène de composés difonctionnels de faible masse molaire conduit, dans certaines conditions, à des matériaux dont les propriétés se rapprochent de celles des macromolécules. Les propriétés physicochimiques de complexes formés à partir de dérivés de l'acide tartrique (préparés par C. FOUQUEY, Équipe « Interactions Moléculaires » du Collège de France), comme

donneurs de liaisons hydrogène et de bipyridines ou de bis-oxydes de phosphine comme accepteurs de liaisons hydrogène, sont examinées en collaboration avec A. C. GRIFFIN (Hattiesburg, USA). La flexibilité de l'espaceur compris entre les deux noyaux pyridine semble jouer un rôle important sur le degré d'organisation de ces structures.

Des systèmes formés à partir de polymères téléchéliques porteurs de fonctions terminales susceptibles de s'associer par liaisons hydrogène ont été synthétisés. Ce type de structure engendre un allongement des chaînes qu'il est possible d'examiner grâce à des études physicochimiques en solution. Ainsi des mesures de masses molaires ont été effectuées par tonométrie sur des solutions dans le cyclohexane de polydiméthylsiloxane téléchérique porteur de fonctions acide benzoïque terminales. Les résultats montrent que ce polymère a une masse apparente supérieure à la masse réelle même en solution diluée, ce qui s'explique par la présence de liaisons hydrogène entre les motifs Ph-COOH terminaux. L'étude de la formation d'architectures supramoléculaires à partir de ces polymères α,ω -dicarboxyliques et de bipyridines ou de bis oxydes de phosphine se poursuit actuellement.

PUBLICATIONS

1. E. BEYOU, B. BENNETAU, J. DUNOGUES, P. BABIN, D. TEYSSIE, S. BOILEAU, J.M. CORPART, *New fluorinated polysiloxanes containing an ester function in the spacer. II. Surface tension studies*, (Polym. Int., **38**, 237, 1995)
2. S. BOILEAU, R. BEN KHALIFA, A. JALLOULI, L. LESTEL, D. TEYSSIE, *New complex macromolecular architectures based on organosilicon chemistry*, (Macromol. Symp., **98**, 687, 1995)
3. A. MOLENBERG, S. SIFFRIN, M. MOLLER, S. BOILEAU, D. TEYSSIE, *Well-defined columnar liquid crystalline polydiethyldisiloxane*, (Macromol. Symp. **102**, 199, 1996).
4. K. ROZGA-WIJAS, J. CHOJNOWSKI, T. ZUNDEL, S. BOILEAU, *Controlled synthesis of siloxane copolymers having an organosulfur group by polymerization of cyclotrisiloxanes with mixed units*, (Macromolecules, **29**, 2711, 1996).

THÈSE

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI

- V. BERNARDO-BOUTEILLER, *Synthèse et caractérisation de nouveaux polysiloxanes porteurs de chaînes latérales fluorées* (Université Pierre et Marie Curie, 18 décembre 1995).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Docteur Sylvie BOILEAU, DR1, CNRS.

- CNRS, Thiais, 26 octobre 1995, *Polysiloxanes porteurs de greffons hydrophiles ou lipophobes.*
- Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Lodz, Pologne, 8 janvier 1996, *New polysiloxanes with hydrophilic and lipophobic grafts.*
- Michigan Molecular Institute, Midland, USA, 1^{er} avril 1996, *New low surface energy materials based on fluorinated polysiloxanes.*
- Dow Corning, Midland, USA, 2 avril 1996, *Synthesis and properties of polysiloxane-polycarbonate interpenetrating networks and of polysiloxanes with hydrogen bond donors or acceptors*
- Rohm and Haas, Spring House, USA, 3 avril 1996, *New polysiloxanes bearing hydrophilic or lipophilic grafts.*
- Dow Corning, Barry, Grande Bretagne, 24 juin 1996, *Polysiloxanes with perfluoroalkyl grafts and with H-bond donors or acceptors : precursors for new polymeric architectures ?*

Docteur Laurent BOUTEILLER, CR2, CNRS.

- Colloque national GFP, Nancy, 29 novembre 1995, *Influence de la modification chimique de la surface du polymère sur les propriétés électrooptiques des composites cristal liquide-polymère.*
- University of Southern Mississippi, Hattiesburg, USA, 4 avril 1996, *Polymer-dispersed liquid crystals : Study of the interface.*

DISTINCTIONS — PRIX — NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé membre étranger de la Korean Academy of Science and Technology (KAST), 1995 ; membre de l'Académie pontificale des Sciences, 1996 ; Docteur Honoris Causa de l'Illinois Wesleyan University et de l'Université de Montréal, 1995. Il a reçu la Médaille de l'Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Varsovie, 1996. Il a été nommé dans le grade de Commandeur de l'Ordre de la Légion d'Honneur, 1996. J. JACQUES a reçu le Prix d'honneur « Culture scientifique et technique 1995 ».