

Chimie des interactions moléculaires

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

Le cours de l'année 1996-1997 a porté sur une présentation générale de la *Chimie supramoléculaire*. La totalité de l'enseignement a été effectuée hors Paris, à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (4 h) et aux Universités de Bruxelles (5 h). Une série de séminaires a été organisée 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, concepts de base ; interactions non-covalentes, supermolécules, assemblées supramoléculaires ;

— *reconnaissance* et *information* moléculaires ; récepteurs moléculaires ; reconnaissance de substrats sphériques, tétraédriques, linéaires, cationiques ou anioniques ;

— *réactivité* et *catalyse* supramoléculaires ;

— *composants* moléculaires et supramoléculaires ;

— de la reconnaissance moléculaire vers l'*autoorganisation*.

SÉMINAIRES

A Strasbourg :

— Francisco ROMERO-SALGUERO (Universidade de Cordoba), *Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Magnesium Orthophosphates in Organic Processes* (8 octobre 1996).

— Katharina FROMM (Universität Karlsruhe), 1) *Cp-Substituted Phosphido Complexes of Molybdenum, Niobium and Tantalum* ; 2) *From Solid-State to*

Molecules : Ligand Stabilized Elements from the Solid State Structure of BaI₂ (15 octobre 1996).

— George NEWKOME (University of South Florida), *Syntheses and Chemistry of Unimolecular Micelles ; Molecular Recognition and Encapsulation* (25 octobre 1996).

— Ana GARCIA-COLLAZO (Universidade de Santiago de Compostela), *New Route to Vitamin D via Organometals* (6 novembre 1996).

— George BATES (University of Durham), *Towards Zinc Selectivity via Tetrahedral Coordinating Ligands* (12 novembre 1996).

— Ken-Tsung WONG (National Taiwan University), *1) Nickel Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Dithioacetals with Grignard Reagents ; 2) Chiral Phosphoramides Promoted Aldol Reactions of Trichlorosilyl Enolates* (26 novembre 1996).

— Alain VAN DORSELAER, Emmanuelle LEIZE (Université Louis Pasteur), *Du bon usage de la spectrométrie de masse à ionisation électrospray pour la caractérisation des supramolécules. Parallèle avec les macrobiomolécules* (21 janvier 1997).

— Véronique GOUVERNEUR (ISIS, Université Louis Pasteur), *Synthetic Problems Solved by Catalytic Antibodies*, 18 mars 1997.

— Harald FUCHS (Physikalisches Institut der Westphälischen Universität Münster), *Tip-sample Interactions in Dynamic Near-field Probe Techniques*, 25 avril 1997.

— Thomas W. EBBESEN (ISIS, Université Louis Pasteur), *Le carbone dans tous ses états : 1) Des carbones traditionnels aux fullerènes ; 2) Des nanotubes aux carbones sur mesure*, 28 et 29 avril 1997.

— Kei GOTO (The University of Tokyo), *Development of Novel Molecular Bowls and Capsules and their Application to the Stabilization of Highly Reactive Species*, 22 mai 1997.

— David H. DOLPHIN (University of British Columbia, Vancouver), *Photodynamic Therapy : A Cure for Cancer and Other Hyperproliferative Diseases*, 26 mai 1997.

— Claude HÉLÈNE (Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris), *Reconnaissance spécifique de séquences d'acides nucléiques et contrôle sélectif de l'expression des gènes*, 27 juin 1997.

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*

Les propriétés électrochimiques du ligand macrobicyclique contenant une unité polythio-arène montrent une réduction facilitée en présence de cations métalliques inclus dans la cavité. L'espèce monoréduite formée représente une espèce de type « métal éclaté » (M. MAYOR).

2) *Cryptates de lanthanides*

Des cryptates d'erbium (III) dont les propriétés photophysiques peuvent être intéressantes pour l'optoélectronique ont été préparés (K. FROMM).

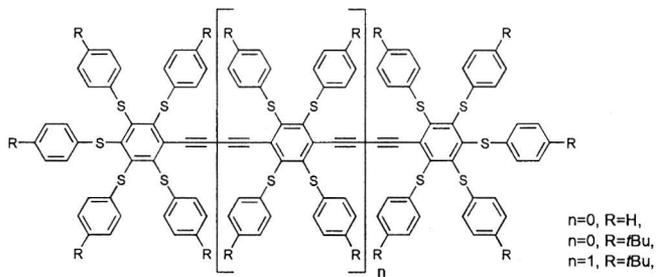
Un appareillage de diagnostic médical KRYPTOR utilisant une méthode homogène d'immunoluminescence (mise au point par G. MATHIS) basée sur les cryptates d'euprium obtenus et étudiés précédemment au laboratoire, a été commercialisé par l'entreprise Cis-Biointernational.

II. — *Composants moléculaires et supramoléculaires*1) *Effets photophysiques et signaux optiques*

L'étude des propriétés photophysiques de complexes linéaires à sous-unités $\text{Ru}(\text{terpy})_2^{2+}$ connectées a été publiée (1).

2) *Composants électroniques*

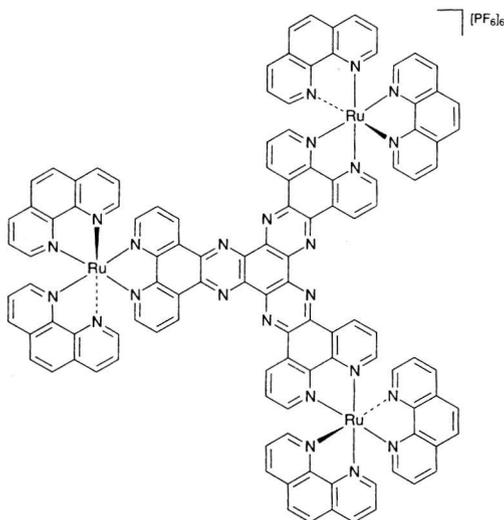
Des barres moléculaires rigides basées sur l'interconnexion de sous-unités polythio-arènes ont été synthétisées. Les propriétés électrochimiques montrent une plus grande facilité de réduction donnant à ces molécules des caractéristiques de fils moléculaires réductibles de dimension nanométrique (M. MAYOR).



La synthèse de thiols polyoléfiniques a été réalisée et leur étude en tant que « fils moléculaires » est en cours (A. WEI en collaboration avec J. RABE, Université Humboldt, Berlin).

La synthèse de cyclopolyanilines a présenté de sérieuses difficultés mais une voie semble avoir été trouvée récemment (G. BATES, A. WEI).

Des complexes métalliques en étoile ont été obtenus ; ils représentent un élément d'interconnexion pour des composants moléculaires inorganiques (2).



La synthèse d'une nouvelle classe de fils moléculaires métallo-organiques contenant des unités bimétalliques $(M(-)_nM)$ a été entreprise. Une espèce ayant une longueur d'environ 50 Å a été obtenue. Des applications en nanotechnologie peuvent être envisagées (K.T. WONG).

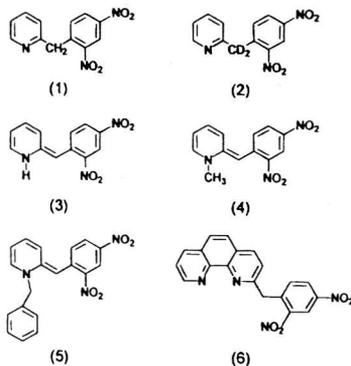
L'exploration d'une approche vers la réalisation de « *moteur moléculaires* » est en cours ; elle consiste dans un premier temps à étudier le mouvement d'un groupe coordonné le long d'un ligand linéaire rigide (D. FERNANDEZ).

3) *Processus photo-protoniques*

Les études sur le transfert de proton photo-induit et thermique ont été publiées (3).

La détermination des propriétés optiques non-linéaires de composés modèles d'un système modulé optiquement a été menée à bien (4).

Des analyses spectroscopiques détaillées ont permis de caractériser les étapes du transfert intramoléculaire de proton photo- et thermo-induit dans des composés dinitrobenzylpyridine (5).



III. — Autoorganisation de systèmes inorganiques

1) Hélicates — Complexes métalliques hélicoïdaux

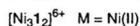
Hélicates linéaires

La formation des doubles hélicates de Cu(I) à partir d'un mélange de deux brins tris-bipy à ponts $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ présente une auto-reconnaissance modérée, montrant qu'une faible différence de structure est suffisante pour induire un appariement de brins identiques (6).

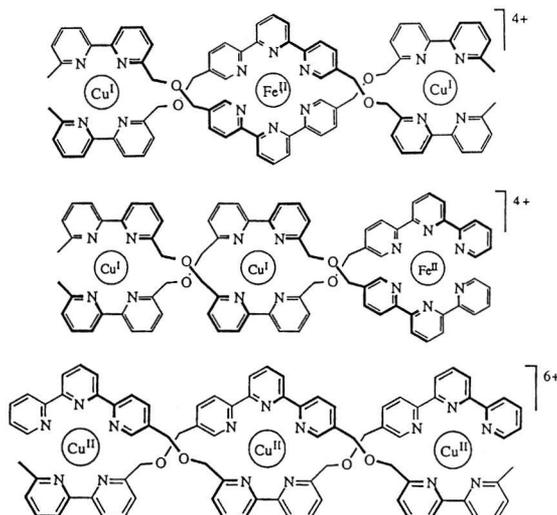
L'étude du mécanisme d'autoassemblage du pentahélicate par RMN et spectrométrie de masse électrospray permet de formuler des chemins de formation du complexe en double hélice (7).

La synthèse de brins oligobipy portant des chaînes latérales de type nucléoside et aminoacide a été publiée (8).

L'autoassemblage de brins tris-terpy avec des ions Fe(II) et Ni(II) fournit des doubles hélicates à sites octaédriques ; le complexe Fe(II) a pu être dédoublé en ses énantiomères hélicoïdaux (9).



L'autoassemblage de brins hétérotopiques comportant une séquence spécifique de sous-unité bipy (CB) et terpy (T) à l'aide des ions appropriés Cu(I), Cu(II) ou Fe(II) fournit des doubles hélicates qui représentent soit une copie d'un brin en un brin identique (avec Cu(I) et Fe(II)) ou une traduction d'un brin en son complémentaire suivant une correspondance entre B et T, par exemple de BTB en TBT, établie par les ions pentacoordinés Cu(II) (10).



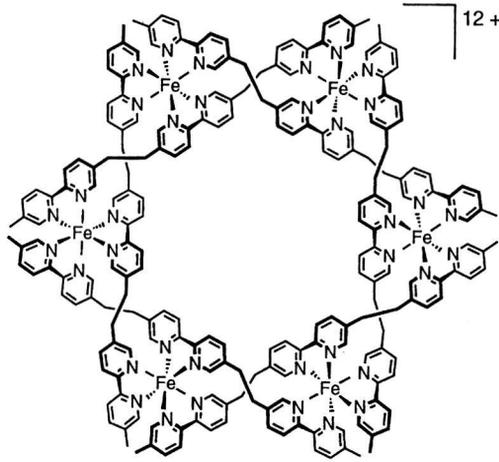
Des études portant sur la mise au point d'un système d'autoréplication des hélicates sont en cours ; elles mettent en œuvre des sous-unités portant des fonctions aldéhyde et amine pouvant former réversiblement des brins à ponts imine (A. MARQUIS).

Hélicates circulaires

Le premier cas d'autoassemblage d'un double hélicate circulaire concerne une espèce pentagonale formée de cinq brins et de cinq ions (Fe(II)) et contenant un ion chlorure dans sa cavité centrale (11).

L'utilisation d'anions différents (sulfate) ou d'un brin à ponts CH_2OCH_2 au lieu de CH_2CH_2 permet respectivement l'obtention d'un hélicate circulaire hexagonal ou carré (B. HASENKNOPF).

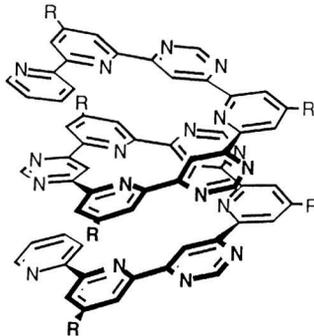
La synthèse d'un ligand à ponts mixtes a été entreprise ; il devrait permettre d'étudier l'incorporation de différents ligands dans les hélicates circulaires et l'exploration des processus de « chimie combinatoire dynamique » formant une « bibliothèque combinatoire virtuelle » (M. CHOWDHRY).



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

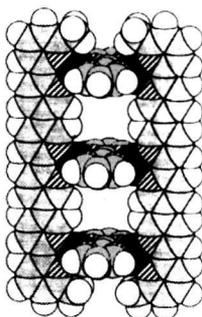
La synthèse de ligands à deux et trois sites terpy a été publiée (12), ainsi que la synthèse et la caractérisation des complexes dinucléaires de type « râtelier » correspondants (13).

L'extension à des ligands possédant six sites et douze sites terpy est en cours. Le premier de ces composés a été obtenu. Il adopte spontanément une structure hélicoïdale à deux tours confirmant ainsi le principe général d'induction d'hélicité sur la base d'une séquence déterminée d'hétérocycles, énoncé précédemment (D. BASSANI).



L'introduction de groupes triazine dans ces séquences d'hétérocycliques pourrait permettre la formation de structures hélicoïdales susceptibles d'agir comme canaux ionique autoorganisés (L. CUCCIA).

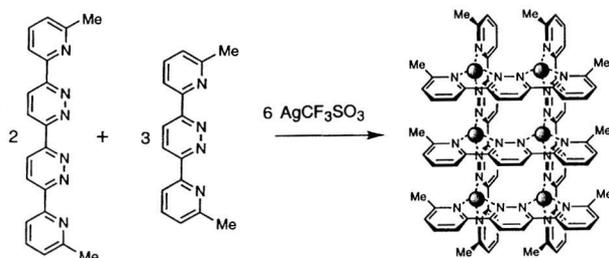
L'autoassemblage de complexes ayant une structure de type « échelle » a été publié (14).



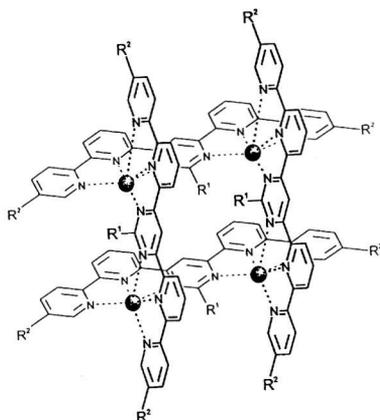
L'autoassemblage d'un rotaxane à trois sites métalliques a été réalisé et sa structure a été déterminée (P.N.W. BAXTER, H. SLEIMAN, en collaboration avec K. RISSANEN, Université de Jyväskylä).

3) Superstructures en « grille »

Une grille rectangulaire hexanucléaire [2 x 3] a été obtenue par autoassemblage et sa structure cristalline a été déterminée. De même une grille de nucléarité beaucoup plus élevée, [4 x 5], comportant neuf ligands et vingt ions Ag(I) a été caractérisée (P.N.W. BAXTER, en collaboration avec G. BAUM, B. KNEISEL, D. FENSKE, Université de Karlsruhe).



Une grille tétranucléaire formée à partir de quatre ligands à 2 sites terpy et de quatre ions Co(II) a été caractérisée (G.S. HANAN, D. VOLKMER, U. SCHUBERT, en collaboration avec G. BAUM, D. FENSKE, Université de Karlsruhe). Elle présente un couplage antiferromagnétique des quatre centres Co(II), formant ainsi un système quantique de spin à quatre spins (15).



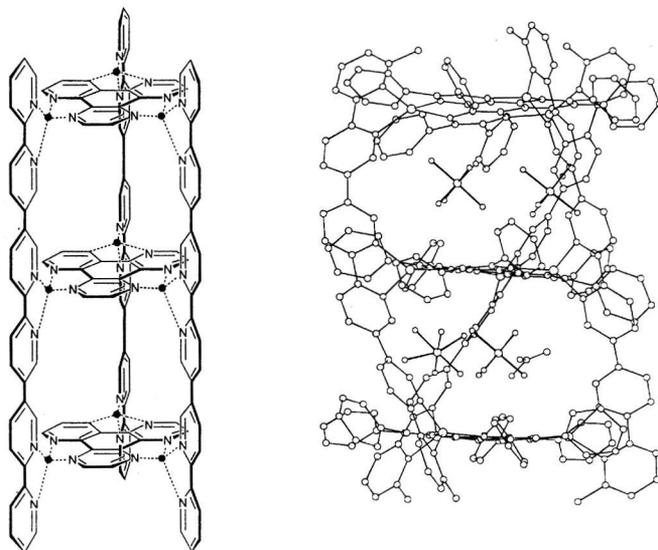
Les développements de ces travaux sur les grilles $[n \times m]$ multimétalliques ont porté sur :

- la fonctionalisation des ligands (U. SCHUBERT) ;
- la synthèse de ligands susceptibles de former des « multigrilles », grilles à plusieurs sous-unités (F. ROMERO SALGUERO) ;
- la mise au point de ligands susceptibles de former des grilles à sites fortement couplés (J. ROJO) ;
- la formation de grilles incorporant des ligands différents et d'architectures oligomériques en équilibre (P.N.W. BAXTER) ;
- l'autoassemblage de grilles superposées formant des superstructures en « feuillet » (U. ZEINER).

4) *Superstructures inorganiques cylindriques*

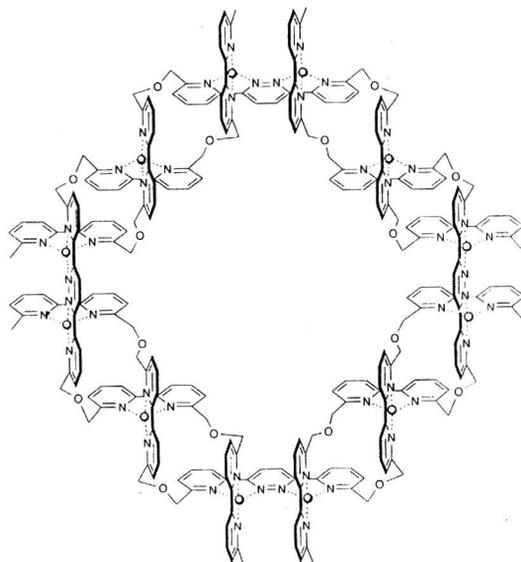
L'étude des propriétés des architectures inorganiques cylindriques a été poursuivie. La structure cristalline a révélé la présence d'anions au sein des cavités du complexe à deux compartiments (P.N.W. BAXTER, en collaboration avec G. BAUM, D. FENSKE, Université de Karlsruhe).

La possibilité de former des structures multinucléaires de type « cage » et des structures cylindriques à sites pentacoordinés Cu(II) est à l'étude (A.M. GARCIA COLLADO).



5) Autoassemblage à sous-programmes multiples

Les processus d'autoassemblage antérieurs peuvent être considérés comme s'effectuant suivant un programme unique, induisant par exemple la formation d'hélicates d'une part ou de grilles d'autre part. La combinaison au sein d'un même ligand de sous-unités obéissant à des programmes différents permet d'étudier le comportement d'un système à deux sous-programmes qui peuvent fonctionner soit indépendamment soit en interférence. C'est le cas d'un ligand contenant une unité centrale formant une grille [2 x 2] et portant de part et d'autre deux unités latérales formant un double hélicate dinucléaire. L'autoassemblage avec des ions Cu(I) conduit à une structure entrelacée de manière multiple résultant d'un croisement des deux sous-programmes (16). L'étude du mécanisme de formation de cette superstructure est en cours. Par ailleurs ces premiers résultats ouvrent aussi la voie à l'exploration des systèmes à sous-programmes multiples et à la possibilité d'induire l'autoorganisation d'architectures de haute complexité à partir de ligands contenant plusieurs sous-unités différentes et d'ions métalliques ayant des algorithmes de coordination appropriés. Un nouveau ligand a été synthétisé à cette fin et l'étude de son interaction avec des ions métalliques est en cours (D. FURENIU).



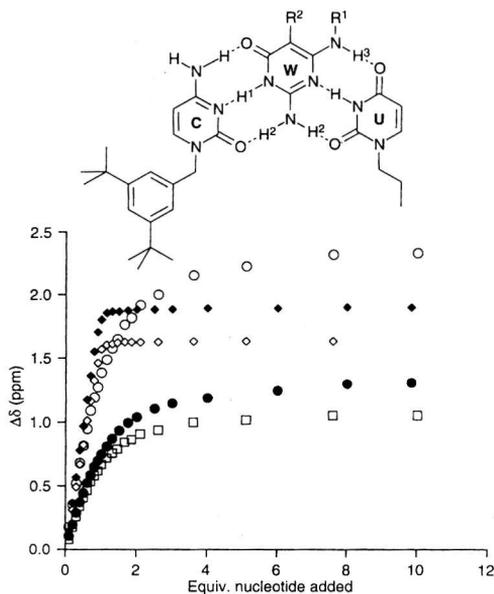
IV. — Autoorganisation de systèmes organiques

1) Molécules Janus

L'étude de l'interaction de molécules en « coin » W avec des dérivés lipophiles de deux nucléobases N, N' a été poursuivie. La formation de complexes ternaires NWN' en solution dans CDCl_3 a été mise en évidence et les constantes de stabilité ont pu être déterminées par RMN en particulier dans le cas de la paire non-complémentaire C et U (17).

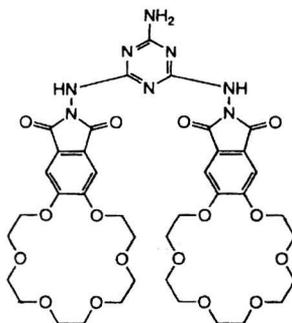
L'extension à des domaines non-appariés dans des polynucléotides modèles et dans des acides nucléiques naturels est en cours (G. KURZ, en collaboration avec V. VLASSOV, Académie des Sciences, Novosibirsk). A cette fin, des molécules Janus hydrosolubles ont été synthétisées (G. KURZ).

L'autoassemblage forcé de six molécules Janus autocomplémentaires en un macrocycle supramoléculaire a réalisé. Ce processus résulte de la mise en œuvre d'une programmation moléculaire fondée sur des séquences déterminées DDA/AAD de sites donneur (D) ou accepteurs (A) de liaison hydrogène (18).



2) Autoassemblage d'unités fonctionnelles

La synthèse et les propriétés conformationnelles d'une triaminotriazine portant deux unités macrocycliques 18-couronne-6 ont été étudiées. L'interaction avec des ions alcalins ou avec un dérivé barbiturique complémentaire donne lieu à une modification de l'équilibre entre conformères (19).



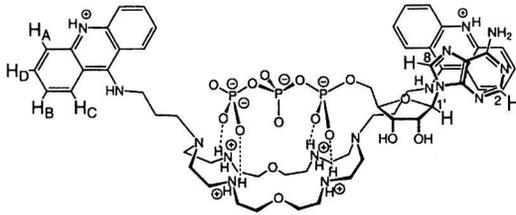
Des dérivés de la phthalhydrazide forment des phases mésomorphes par auto-association par liaison hydrogène (M. SUAREZ).

Une molécule de diaminotriazinone portant deux groupes porphyrines a été synthétisée en vue de former des associations supramoléculaires en ruban linéaire (T. JOHNSON).

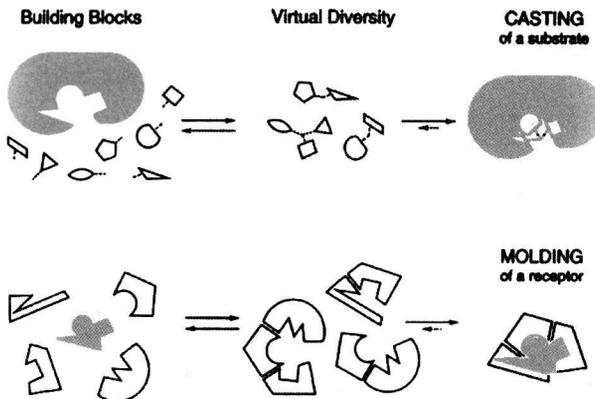
La synthèse de plusieurs molécules de géométrie appropriée et présentant des sites à liaison hydrogène disposés de manière adéquate a été entreprise en vue de réaliser l'autoassemblage de superstructures supramoléculaires creuses, en particulier des canaux ionique (M. KRISCHE, E. PITSINOS).

V. — *Réactivité, catalyse et chimie combinatoire supramoléculaires*

Les résultats d'un travail sur la reconnaissance moléculaire de nucléotides polyphosphates par des polyamines macrocycliques portant des groupes acridine ont été publiés (20).



Le principe de la génération par autoassemblage de bibliothèques combinatoires virtuelles par la mise en œuvre d'une chimie combinatoire dynamique a été décrit. Il repose sur l'utilisation de composants moléculaires s'associant réversiblement de façon covalente ou non-covalente pour former des ensembles de récepteurs ou de substrats (bibliothèques combinatoires virtuelles) susceptibles de contenir une entité capable de se lier au substrat ou au récepteur complémentaire. Ce concept a été appliqué à l'induction d'inhibiteurs de l'anhydrase carbonique (AC) par combinaison réversible de deux composants amine et aldéhyde formant une imine. On observe que la présence d'AC favorise la formation des produits de condensation qui se lient le plus fortement au site actif et qui correspondent à des inhibiteurs de l'enzyme (21).



De multiples extensions de ce principe de base peuvent être envisagées. Des travaux portant sur la génération de récepteurs artificiels pour des ions métalliques et des substrats liés par liaison hydrogène sont en cours (V. BERL, I. HUC).

Des textes généraux portant notamment sur l'organisation supramoléculaire dans les liquides (22) et sur les relations entre la chimie supramoléculaire et la synthèse chimique (23) ont été publiés, de même qu'un texte sur Science et Société (24).

Des textes généraux portant sur les cryptands (25), l'activation anionique (26) les éther-couronnes (27) et l'autoassemblage d'architectures inorganiques (28) sont parus dans différents ouvrages.

PUBLICATIONS

1. B. HASENKNOFF, J. HALL, J.-M. LEHN, *Linear tris-terpyridines and their trinuclear Ru(II) complexes : synthesis, absorption spectra, and excited state properties* (New J. Chem., 20, 725, 1996).

2. K. WÄRNMARK, O. HEYKE, J.A. THOMAS, J.-M. LEHN, *Stereoisomerically controlled inorganic architectures : synthesis of extended enantio- and diastereomerically pure tris-ruthenium disks from enantiopure building blocks* (Chem. Commun., 2603, 1996).

3. M. SCHERL, D. HAARER, J. FISCHER, A. DECIAN, J.-M. LEHN, Y. EICHEN, *Proton-transfer processes in well-defined media : experimental investigation of photoinduced and thermal proton-transfer processes in single crystals of 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine derivatives* (J. Phys. Chem., 100, 16175, 1996).

4. S. HOUBRECHTS, K. CLAYS, A. PERSOONS, Z. PIKRAMENOU, J.-M. LEHN, *Hyper-Rayleigh scattering investigation of nitrobenzyl pyridine model compounds for optical modulation of the hyperpolarisability* (Chem. Phys. Letters, 258, 485, 1996).

5. A. CORVAL, K. KULDOVA, Y. EICHEN, Z. PIKRAMENOU, J.-M. LEHN, H.P. TROMMSDORFF, *Photochromism and thermochromism driven by intramolecular proton transfer in dinitrobenzylpyridine compounds* (J. Phys. Chem., 100, 19315, 1996).

6. D.P. FUNERIU, Y.-B. HE, H.J. BISTER, J.-M. LEHN, *Synthesis and Cu(I) binding properties of two tris-bipyridine ligands. Self-assembly of homostrand and heterostrand trinuclear double helical complexes* (Bull. Soc. Chim. Fr., 133, 673, 1996).

7. A. MARQUIS-RIGAULT, A. DUPONT-GERVAIS, A. VAN DORSSELAER, J.-M. LEHN, *Investigation of the self-assembly pathway of pentanuclear helicates by electrospray mass spectrometry* (Chem. Eur. J., 2, 1395, 1996).

8. M.M. HARDING, J.-M. LEHN, *Synthesis of oligobipyridine strands bearing nucleoside and amino acid side chains* (Aust. J. Chem., 49, 1023, 1996).

9. B. HASENKNOPF, J.-M. LEHN, *Trinuclear double helicates of iron(II) and nickel(II) : self-assembly and resolution into helical enantiomers* (Helv. Chim. Acta, 79, 1643, 1996).
10. V.C.M. SMITH, J.-M. LEHN, *Helicate self-assembly from heterotopic ligand strands of specific binding site sequence* (Chem. Commun., 2733, 1996).
11. B. HASENKNOPF, J.-M. LEHN, B.O. KEISEL, G. BAUM, D. FENSKE, *Self-assembly of a circular double helicate* (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1838, 1996).
12. G.S. HANAN, U.S. SCHUBERT, D. VOLKMER, E. RIVIÈRE, J.-M. LEHN, N. KYRITSAKAS, J. FISCHER, *Synthesis, structure, and properties of oligo-tridentate ligands ; covalently assembled precursors of coordination arrays* (Can. J. Chem., 75, 169, 1997).
13. G.S. HANAN, C.R. ARANA, J.-M. LEHN, G. BAUM, D. FENSKE, *Coordination arrays : Synthesis and characterisation of rack-type dinuclear complexes* (Chem. Eur. J., 2, 1292, 1996).
14. P.N.W. BAXTER, G.S. HANAN, J.-M. LEHN, *Inorganic arrays via multicomponent self-assembly : the spontaneous generation of ladder architectures* (Chem. Commun., 2019, 1996).
15. O. WALDMANN, J. HASSMANN, P. MÜLLER, G.S. HANAN, D. VOLKMER, U.S. SCHUBERT, J.-M. LEHN, *Intramolecular antiferromagnetic coupling in supramolecular grid structures with Co^{2+} metal centers* (Phys. Rev. Letters, 78, 3390, 1997).
16. D.P. FUNERIU, J.-M. LEHN, G. BAUM, D. FENSKE, *Double subroutine self-assembly ; spontaneous generation of a nanocyclic dodecanuclear Cu^I inorganic architecture* (Chem. Eur. J., 3, 99, 1997).
17. N. BRANDA, G. KURZ, J.-M. LEHN, *Janus Wedges : a new approach towards nucleobase-pair recognition* (Chem. Commun., 2443, 1996).
18. A. MARSH, M. SILVESTRI, J.-M. LEHN, *Self-complementary hydrogen bonding heterocycles designed for the enforced self-assembly into supramolecular macrocycles* (Chem. Commun., 1527, 1996).
19. J. OTSUKI, K.C. RUSSELL, J.-M. LEHN, *A bis-crown ether derivative of triaminotriazine : synthesis and behavior of the ion-selective and hydrogen-bonding responsive rotamers* (Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 671, 1997).
20. H. FENNIRI, M.W. HOSSEINI, J.-M. LEHN, *Molecular recognition of NADP(H) and ATP by macrocyclic polyamines bearing acridine groups* (Helv. Chim. Acta, 80, 786, 1997).
21. I. HUC, J.-M. LEHN, *Virtual combinatorial libraries : Dynamic generation of molecular and supramolecular diversity by self-assembly* (Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 94, 2106, 1997).

22. J.-M. LEHN, *Topics in supramolecular chemistry*, in *Crystallography of supramolecular compounds*, (Eds. G. Tsoucaris, J.L. Atwood, J. Lipkowski, Kluwer Acad. Publ., pp. 451-458, 1996).

23. J.-M. LEHN, *Supramolecular chemistry and chemical synthesis*, in *Chemical synthesis. Gnosis to prognosis* (Eds. C. Chatgililoglu, V. Snieckus, Kluwer Academic Publishers, p. 511, 1996).

24. J.-M. LEHN, *Science and Society. The natural-unnatural dualism* (Interdisciplinary Science Reviews, 21, 103, 1996).

25. B. DIETRICH, *Cryptands*, in « *Comprehensive Supramolecular* » Chemistry, vol. 1, (Eds. J. L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol and F. Vögtle, Pergamon, p. 153, 1996).

26. B. DIETRICH, *Anion activation by crown ethers and cryptands*, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 10 (Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol and F. Vögtle, Pergamon, p. 361, 1996).

27. B. DIETRICH, *Ten-Membered rings or larger with one or more oxygen atoms*, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, vol. 9 (Eds. A.R. Katritzky, C.W. Rees and E.F.V. Scriven, Pergamon, p. 809, 1996).

28. P.N.W. BAXTER, *Metal ion directed assembly of complex molecular architectures and nanostructures*, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 9 (Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol and F. Vögtle, Pergamon, p.165, 1996).

THÈSE

Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur

— Bernold HASENKNOFF, *Hétérohélicates et hélicates circulaires* (Université Louis Pasteur, 7 octobre 1996).

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Professeur Jean-Marie LEHN

— ICCC'96 — Wembley, CIS-bio Symposium, Londres, 10 juillet 1996, *The Chemistry of Luminescent Lanthanide Cryptates*.

— XVI International Congress of Clinical Chemistry, Wembley, Londres, 10 juillet 1996, *Bridging Matter and Life : Supramolecular Chemistry*.

— ISSOL'96, 11th International Conference on the Origin of Life, Orléans, 11 juillet 1996, *Supramolecular Self-Organization and the Helicate World*.

— Adriatico Research Conference on Electron and Ion Transfer in Condensed Matter Media, Trieste, 17-18 juillet 1996, *Molecular and Supramolecular Devices*.

— XIIth International Biophysics Congress, Amsterdam, 12-16 août 1996, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organisation*.

— Alpbacher Technologie-Gespräche 1996, Alpbach, 22-24 août 1996, *Science, Education and Society*.

— Université d'Été 1996, De la molécule aux matériaux du futur, Strasbourg, 3-6 septembre 1996, *Chimie supramoléculaire et matériaux moléculaires*.

— Rhône-Poulenc Rorer Lecture, Royal Society of Chemistry, Autumn Meeting, Brunel University, London, 12 septembre 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self Recognition*.

— Annual Meeting of the British Association for the Advancement of Science, The University of Birmingham, 13 septembre 1996, *From Molecular to Supramolecular Chemistry : Steps Towards Complexity*.

— NATO ASI Crystal Engineering of Functional Solids, Digby, Nova Scotia, 16 septembre 1996, *Self-Assembly of Organic and Inorganic Solid State Structures*.

— Rhône-Poulenc Meeting on « Transport and Targeting of Nucleid Acid in Cells », Toronto, 17 septembre 1996, *From Synthetic Carriers for Transport Processes to Synthetic Vectors for Gene Transfer*.

— 20th IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products, Chicago, 20 septembre 1996, *Advances in Supramolecular Chemistry : Towards Self-Organization*.

— Sterling Winthrop Lecture, The Scripps Research Institute, La Jolla, 24 septembre 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— Robert W. Taft Memorial Lecture, University of California, Irvine, 25 septembre 1996, *Supramolecular Chemistry. Scope and Perspectives*.

— California Institute of Technology, Pasadena, 26 septembre 1996, *The Helicate World*.

— The Third Annual John Stauffer Lecture Series in Chemistry, Stanford University, 27-30 septembre 1996, Part I. *Bridging Matter and Life : Supramolecular Chemistry* ; Part II. *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition to Self-Organization*.

— The Fifth Annual William G. Dauben Lecture, University of California, Berkeley, 1^{er} octobre 1996, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition to Self-Organization*.

— Nanotechnology Forum '96, Munich, 9-11 octobre 1996, *Supramolecular Chemistry : Molecular Information and Self-Organization*.

— Cinquièmes Rencontres de la Cité de la Réussite, Paris, 19-20 octobre 1996, *Faut-il avoir peur du progrès scientifique ?*

— Meeting of the Pontificia Academia Scientiarum, Vatican, 24-25 octobre 1996, *From Matter to Life : Chemistry ? !*

— 13^e Colloque CORATA, Strasbourg, 28-31 octobre 1996, *Chimie supramoléculaire et reconnaissance moléculaire*.

— A Rhine-Gold Meeting, Université Louis Pasteur/Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Strasbourg, 14-15 novembre 1996, *Molecular and Supramolecular Devices*.

— Scientia Europaea n° 0, Fondation Rhône-Poulenc, Annecy/Fondation Mérieux, 22-23 novembre 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.

— Colloque du Centenaire de l'École de Chimie Paris, 25-26 novembre 1996, *La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives*.

— Table Ronde « Innovation et Chimie », Assemblée Nationale, 29 novembre 1996, *Some Perspectives in Chemistry*.

— RIKEN-ULP Joint Symposium 1996, Saitama, 3 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry : Molecular Information and Self-Organization*.

— Symposium CIS-Bio Osaka, 4 décembre 1996, *Light Conversion Devices : Luminescent Cryptates and Related Systems*.

— JRDC Symposium, Fukuoka, 5 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry : Molecular Information and Self-Organization*.

— Tokushima Bunri University, Tokushima, 7 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry — Concepts and Perspectives*.

— Otsuka Pharmaceutical Co., Tokushima, 9 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry — From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Distinguished Lecture in Science, Hong-Kong University of Science and Technology, School of Science, Hong-Kong, 10 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry — Concepts and Perspectives*.

— Congrès EURASIA-5, Guangzhou, 11-15 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry : From Molecular Recognition towards Self-Organization*.

— Symposium franco-chinois (Taiwan) de Chimie Organique et Organo-métallique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 19-20 décembre 1996, *Supramolecular Chemistry : Molecular Information and Self-Organisation*.

— Université Henri Poincaré, Olympiades de la Chimie 1997, Nancy, 15 janvier 1997, *Chimie supramoléculaire, ses débuts, ses développements actuels*.

— Journée Scientifique en l'honneur de Claudine Pascard, Gif-sur-Yvette, 23 janvier 1997, *Chimie supramoléculaire et cristallographie*.

— World Economic Forum, 1997 Annual Meeting, Davos, Discussion Science et Société, 30 janvier-4 février 1997, Table ronde.

— Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 10 février 1997, *Supramolekulare Chemie : Von Molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.

- KRYPTOR-Präsentation, Frankfurt Am Main, 17 février 1997, *Lumineszierende Kryptate-Entwurf und Anwendung*.
- Lycée Freppel, Obernai, 3 mars 1997, *De la matière à la vie : la chimie ? !*
- Workshop on Novel Biocatalysts, Instituto Juan March de Estudios e Investigaciones, Madrid, 10-12 mars 1997, *Supramolecular reactivity and catalysis*.
- Symposium Supramolecular Chemistry and Technology, Utrecht, 20 mars 1997, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Self-assembly and the Design of Supramolecular Materials*.
- Universität Leipzig, 21 mars 1997, *Supramolekulare Chemie : Von Molekularer Erkennung zur Selbst-organisation*.
- Technische Universität, Dresden, 21 mars 1997, *Supramolekulare Chemie : Von Molekularer Erkennung zur Selbst-organisation*.
- Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle (Saale), 24 mars 1997, *Supramolekulare Chemie — Chemische Grundlagenforschung auf neuen Wegen*.
- GDCh-Kolloquium, Halle (Saale), 24 mars 1997, *Perspektiven der supramolekularen Chemie : Von molekularer Erkennung zur Selbstorganisation*.
- Gemeinsames Physikalisches Kolloquium der Universitäten Heidelberg und Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe, 18 avril 1997, *Molekulare und supramolekulare Funktionseinheiten*.
- Hallim Distinguished Lecture, Korean Academy of Science and Technology (KAST), Seoul, 6 mai 1997, *From Matter to Life : Chemistry ? !*
- Hallim Distinguished Lecture, Korean Institute of Science and Technology (KAIST), Taejon, 7 mai 1997, *Supramolecular Chemistry — From Molecular Recognition Towards Self-Organization*.
- Chonbuk University, Chonju, 8 mai 1997, *From Matter to Life : Chemistry ? !*
- International Symposium for the 50th Anniversary of Chonbuk University, Chonju, 9 mai 1997, *Supramolecular Chemistry — Bridging Chemical and Biological Sciences*.
- Science Forum, University of Tokyo, 12 mai 1997, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Programmed Chemical Systems*.
- Goto Memorial Lecture, Nagoya University, 13 mai 1997, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*.
- Nobel Forum, Ritsumeikan University, Kyoto, 15 mai 1997, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Molecular and Supramolecular Devices*.
- 7th Asian Chemical Congress, Hiroshima, 17 mai 1997, *Perspectives in Supramolecular Chemistry : Towards Programmed Chemical Systems*.

— Mitsui Petrochemicals, Iwakuni, 19 mai 1997, *Supramolecular Chemistry : Self-Assembly and the Design of Supramolecular Materials*.

— Science Forum, Yokohama, 21 mai 1997, *From Matter to Life : Chemistry ? !*

— France-Japan Workshop, From Nano to Macroscale Science and Technology through Microsystems, Tokyo, 21 mai 1997, *Supramolecular Chemistry and Nanotechnology*.

— IVth International Symposium on Bioorganic Chemistry, Biarritz, 1-6 juin 1997, *Bioorganic Supramolecular Chemistry. Recent Advances*.

— ENSCPB, Talence, 5 juin 1997, La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives.

Docteur Bernard DIETRICH, DR2 CNRS

— Cours de Chimie Biorganique et Bioinorganique, Université Louis Pasteur, Strasbourg (Maîtrise de Chimie et de Chimie Physique, Magistère de Chimie Biologie).

Docteur Ivan HUC, CR2 CNRS

— Département de Chimie, Université La Sapienza, Rome, 24 octobre 1996, *From Recognition to Catalysis : Proximity Effects in Acylation Reactions*.

— CERC3 Workshop on Supramolecular Chemistry entering the Nanoworld, Enschede, Pays-Bas, 20-23 mars 1997, communication sur *Virtual Combinatorial Libraries : Dynamic Generation of Molecular and Supramolecular Diversity by Self-Assembly*.

— Section locale de la SFC, Strasbourg, 26-27 mai 1997, *Bibliothèques combinatoires virtuelles : génération de diversité moléculaire et supramoléculaire par association réversible*.

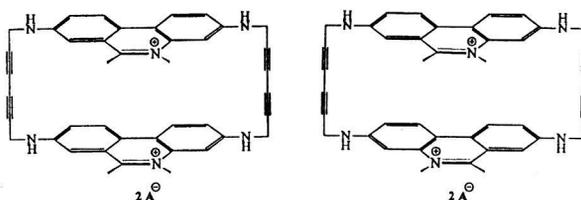
B) LABORATOIRES DU COLLÈGE DE FRANCE

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

I. — *Récepteurs moléculaires — Reconnaissance moléculaire*

1) *Récepteurs moléculaires de type cyclo-bis intercalant*

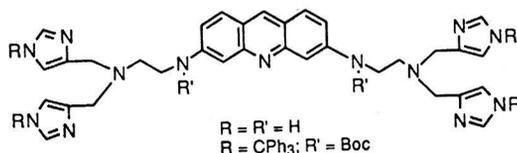
Les travaux portant sur la synthèse de récepteurs moléculaires contenant deux sous-unités intercalantes de type phénanthridinium ont été publiés (29)



Un récepteur macrobicyclique comportant trois unités de type acridine a été obtenu précédemment. Il présente de nettes variations de fluorescence par complexation d'anions organique. En particulier, il lie fortement les mono- et oligo-nucléotides et donne lieu à une émission spécifique permettant de distinguer les séquences homopurine et homopyrimidine (30).

Deux complexes supramoléculaires entre un macrocycle bis-naphthalénique et les dianions téré- et iso-phthalates ont pu être cristallisés et leur structure a été déterminée par radiocristallographie, confirmant l'insertion des substrats plans entre les faces polaires du récepteur (TH. PARIS, en collaboration avec M. CESARIO et C. PASCARD, ICSN, Gif-sur-Yvette).

La synthèse d'acridines portant des groupes imidazoles et susceptibles d'agir comme modèles de la ribonucléase a été réalisée (31).



La synthèse et l'étude de l'interaction de groupes hétérocycliques à cinq noyaux condensés avec les triples hélices d'acides nucléiques ont été poursuivies (O. BAUDOIN, M.-P. TEULADE-FICHO, en collaboration avec le laboratoire du Professeur CL. HÉLÈNE, Muséum d'Histoire Naturelle, Paris). La caractérisation des complexes entre un macrocycle contenant deux de ces groupes et les nucléotides a été continuée en vue de confirmer, par diverses méthodes spectrométriques, la formation d'espèces ternaires avec des paires de nucléobases (O. BAUDOIN).

La méthodologie permettant l'étude de la coupure chimique ou photochimique des acides nucléiques à double brin ou à simple brin par électrophorèse a été mise au point. L'aptitude des macrocycles bis-acridine à effectuer la coupure préférentielle des acides nucléiques à simple brin a été établie (M.-P. TEULADE-FICHO). Ces résultats confirment le principe de sélectivité structurale énoncé antérieurement pour les cyclo-bis-intercalants.

2) Catalyse supramoléculaire

Les travaux visant à l'introduction de sites réactifs dans des récepteurs cyclo-bis-intercalants ont été poursuivis dans deux directions :

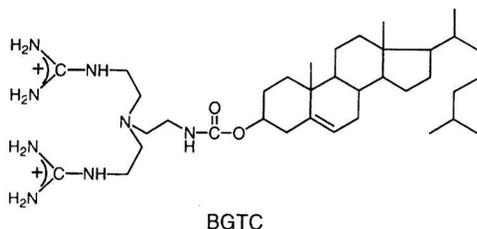
— le greffage de deux groupes phosphine en vue de former des centres catalytiques métalliques (R. MÉRIC, TH. PARIS, J.-P. VIGNERON) ;

— le greffage de groupements fonctionnels organiques (M. DHAENENS, J.-P. VIGNERON).

Par ailleurs, les effets de la complexation par des cyclo-bis-intercalants sur les réactions de substrats photoisomérisables sont à l'étude. Ces travaux ont aussi conduit à l'investigation de processus de chimie combinatoire dynamique induits par les récepteurs du même type (P. CUDIC).

3) Récepteurs polycationiques et transfert de gènes

Les dérivés bis-guanidinium du cholestérol obtenus précédemment sont des agents efficaces de transfert de gènes dans des lignées cellulaires ainsi que dans des cellules eukaryotes primaires *in vitro* (32). Le vecteur le plus efficace, le composé BGTC s'est révélé capable d'effectuer le transfert de gènes dans des cellules épithéliales des voies respiratoires à la fois *in vitro* et *in vivo* (33).

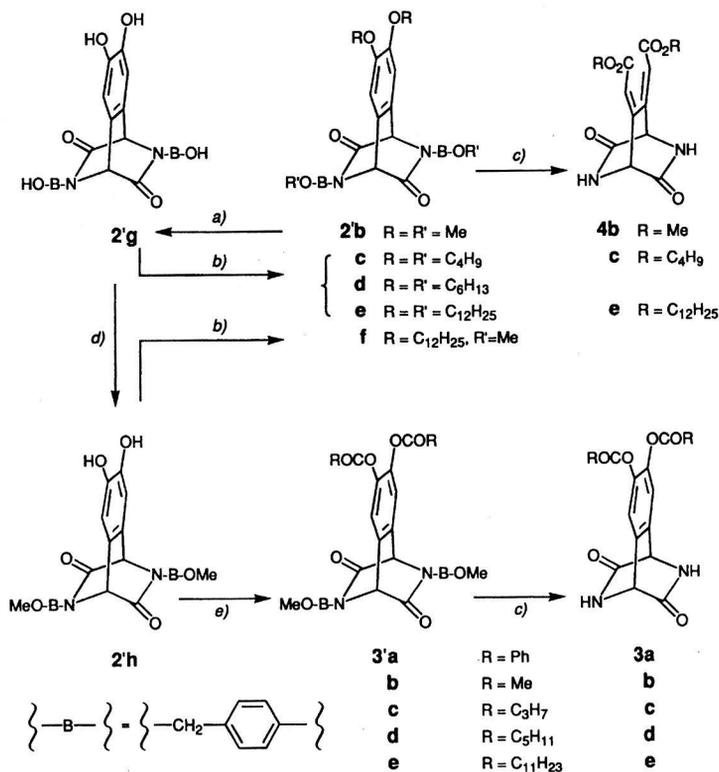


Les résultats très prometteurs obtenus ont conduit à développer la synthèse et l'étude des propriétés biologiques de nouvelles molécules susceptibles d'être des vecteurs artificiels de transfert de gènes (J.-P. VIGNERON, S. ROQUIER, en collaboration avec P. LEHN, Hôpital Robert Debré — Paris et M. FAUQUET, Collège de France).

II. — Phases organisées supramoléculaires

1) Autoassemblage par reconnaissance moléculaire

Les travaux sur la synthèse de bislactames bicycliques chirales ont été publiés (34).



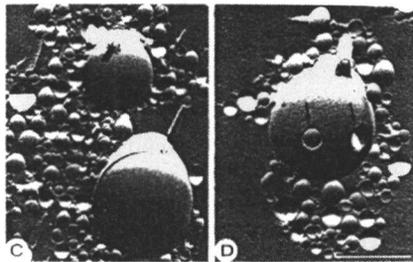
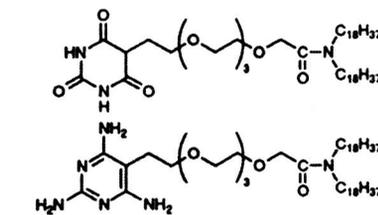
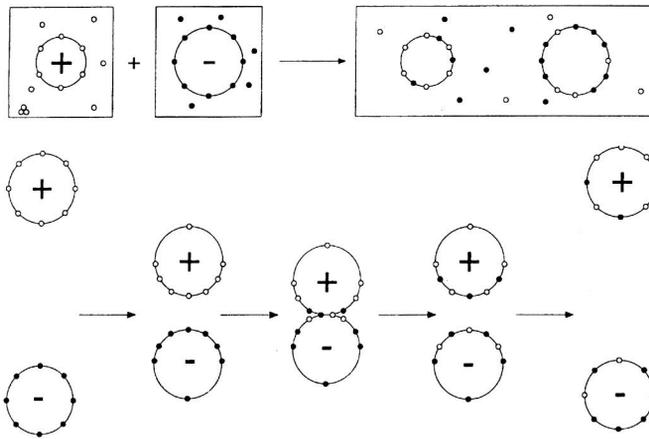
La synthèse de dérivés lipidiques polymérisables de nucléosides a été poursuivie (J. BRIENNE, J. GABARD).

La photodimérisation d'une lactame bicyclique obtenue précédemment est à l'étude (Y.-H. JACQUET).

2) Vésicules fonctionnalisées

L'étude par différentes techniques physiques de vésicules chargées a montré que des vésicules de charges opposées interagissent par contact puis échangent leurs lipides, conduisant ainsi à une neutralisation progressive des charges (35).

Un phénomène très intéressant d'aggrégation suivi de fusion a été mis en évidence entre vésicules bicouches complémentaires contenant des lipides portant des groupes de reconnaissance par liaisons hydrogènes multiples (36).



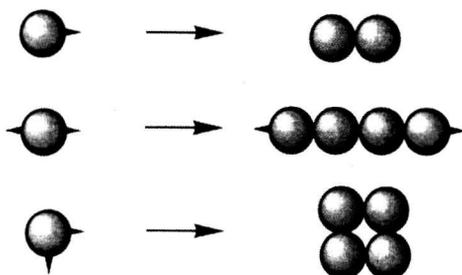
L'interaction entre couches lipidiques complémentaires contenant ces mêmes lipides a été mise en évidence et étudiée par microbalance à cristal de quartz (V. MARCHI-ARTZNER, en collaboration avec T. KUNITAKE, Université de Kyushu, Fukuoka).

La synthèse de lipides bolaformes portant deux têtes de reconnaissance moléculaire par liaisons hydrogène multiples a été entreprise dans le but de former des vésicules pouvant interagir sans fusionner (J. SANDERSON).

Un problème important est de caractériser les facteurs déterminant l'aptitude de vésicules ou de membranes complémentaires à soit interagir par contact, soit

fusionner afin de contrôler le devenir des assemblées de tels objets polymoléculaires.

Une autre approche vers la formation d'assemblées organisées de vésicules fonctionnalisées est représentée par les toposomes, vésicules géantes partiellement polymérisées et portant des perforations stables induites par action d'un champ électrique (37).

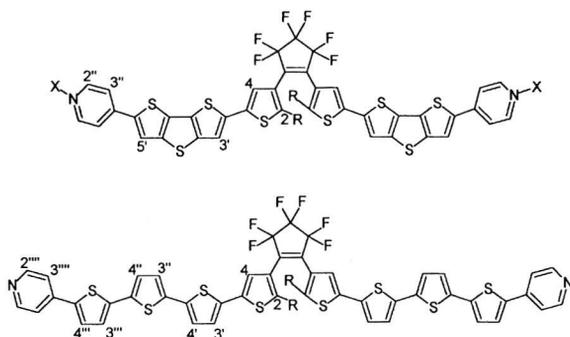


Il est clair que l'autoorganisation d'architectures déterminées à partir d'objets, polymoléculaires, eux-mêmes formés par autoassemblage, représente une étape de plus dans la complexité des systèmes supramoléculaires.

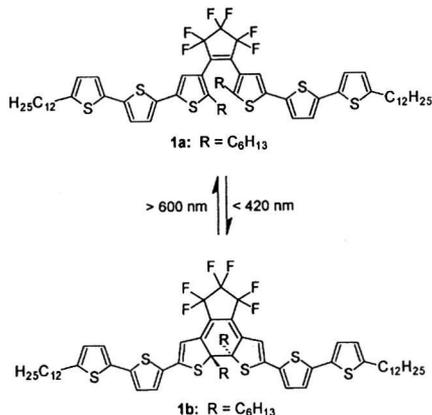
III. — Chimionique

1) Électronique moléculaire — Fils et commutateurs moléculaires

Le greffage de groupes oligothiophènes sur une unité photoactive de type dithiényl-1,2-éthylène fournit des composés représentant des fils moléculaires photocommutables. Leurs propriétés optiques et électrochimiques peuvent être modifiées par interconversion sous irradiation à des longueurs d'onde bien définies. Ainsi, une photomodulation très prononcée de la fluorescence et du potentiel redox est obtenue (38).



Par ailleurs, un composé représentant un sexithiophène photocommutable a été étudié. Il représente à la fois un fil moléculaire et un constituant de métal organique photocommutables (39).



Un système *multiplexe* à quatre états présentant huit caractéristiques physico-chimiques différentes (quatre absorptions, deux fluorescences et deux interconversions redox) a été obtenu à partir d'un mélange de deux composés photocommutables (G. TSIVGOULIS).

Des travaux portant sur la synthèse de composés présentant une photomodulation de propriétés acido-basiques ont été poursuivis (G. TSIVGOULIS, A. FERNANDEZ-ACEBES). De même la synthèse de complexes métalliques photomodulables a été reprise (A. FERNANDEZ-ACEBES).

La synthèse d'un dérivé de l'urée portant des groupes oligothiophènes a été réalisée en vue d'étudier son organisation en phase mésomorphe ou solide (V. BLOY).

2) Effets optiques — Transfert d'énergie

Les cyclodextrines multichromophoriques portant sept groupes naphthalénique et contenant un substrat photoactif dans leur cavité centrale effectuent un processus de conversion de lumière en trois étapes Absorption-Transfert d'Énergie-Émission. De tels systèmes représentent aussi des modèles des effets d'antenne en photosynthèse (40).

30. M.-P. TEULADE-FICHO, J.-P. VIGNERON and J.-M. LEHN, *Detection of organic anions in water through complexation enhanced fluorescence of a macrobicyclic tris-acridine cryptand* (J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2169, 1996).

31. A. LORENTE, J.-F. ESPINOSA, M. FERNANDEZ-SAIZ, J.-M. LEHN, W.-D. WILSON and Y.Y. ZHONG, *Syntheses of Imidazole-Acridine Conjugates as Ribonuclease A Mimics* (Tetrahedron Letters, 37(25), 4417, 1996).

32. J.-P. VIGNERON, N. OUDRHIRI, M. FAUQUET, L. VERGELY, J.-C. BRADLEY, M. BASSEVILLE, P. LEHN and J.-M. LEHN, *Guanidinium-cholesterol cationic lipids : Efficient vectors for the transfection of eukaryotic cells* (Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93, 9682, 1996).

33. N. OUDRHIRI, J.-P. VIGNERON, M. PEUCHMAUR, T. LECLERC, J.-M. LEHN and P. LEHN, *Gene transfer by guanidinium-cholesterol cationic lipids into airway epithelial cells in vitro et in vivo* (Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 94, 1651, 1997).

34. J. BRIENNE, J. GABARD, M. LECLERCQ, J.-M. LEHN and M. CHEVÉ, *Synthesis of Chiral Bicyclic Bis-Lactam Components for the Controlled Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Arrays* (Helv. Chim. Acta, 80, 856, 1997).

35. V. MARCHI-ARTZNER, L. JULLIEN, L. BELLONI, D. RAISON, L. LACOMBE and J.-M. LEHN, *Interaction, Lipid Exchange, and Effect of Vesicle Size in Systems of Oppositely Charged Vesicles* (J. Phys. Chem., 100, 13844, 1996).

36. V. MARCHI-ARTZNER, L. JULLIEN, TH. GULIK-KRZYWICKI and J.-M. LEHN, *Molecular recognition induced aggregation and fusion between vesicles containing lipids bearing complementary hydrogen bonding head-groups* (Chem. Comm., 117, 1997).

37. J. BRADLEY, M.-A. GUEDEAU-BOUDEVILLE, G. JANDEAU and J.-M. LEHN, *Toposomes Bearing Stable Perforations by the Action of an Electric Field on Partially Polymerized Giant Vesicles* (Langmuir, 13, 2457, 1997).

38. M. TSIVGOULIS and J.-M. LEHN, *Photoswitched and Functionalized Oligothiophenes : Synthesis and Photochemical and Electrochemical Properties* (Chem. Eur. J., 2, 1399, 1996).

39. M. TSIVGOULIS and J.-M. LEHN, *Photoswitched Sexithiophenes : Towards Switchable Molecular Wires* (Adv. Mater., 9, 39, 1997).

40. L. JULLIEN, J. CANCEILL, B. VALEUR, E. BARDEZ, J.-P. LEFÈVRE, J.-M. LEHN, V. MARCHI-ARTZNER and R. PANSU, *Multichromophoric Cyclodextrins. 4. Light Conversion by Antenna Effect*, (J. Am. Chem. Soc., 118, 5432, 1996).

41. F. WANG, L. JULLIEN, B. VALEUR, J.-S. FIHOL, J. CANCEILL and J.-M. LEHN, *Multichromophoric cyclodextrins. 5. Antenna-induced unimolecular photo-reactions. Photoisomerization of a nitron* (New J. Chem., 20, 895, 1996).

42. J. JACQUES, *Les produits historiques*, (Pour la Science, n° 227, septembre 1996, p. 12).

43. J. JACQUES, *L'aspirine, un comprimé d'histoire et de chimie*, (Cœur et Santé, hors série, octobre 1996, p. 8).

44. J. JACQUES, *Un jeune chimiste nommé Pasteur* in « Louis Pasteur à l'Université » (Presses universitaires de Strasbourg, 1996, p. 63).
45. J. JACQUES, *Vulgariser la chimie par le livre, hier et aujourd'hui* (Archives et Bibliothèques de Belgique, numéro spécial 51, Bruxelles, 1996, p. 231).
46. J. JACQUES, *Eugène Chevreul (1786-1889) et les points de fusion comme critères de pureté* (C. R. Acad. Sci. Paris, 322, série II b, 1996, p. 843).
47. J. JACQUES, *Marcelin Berthelot (1827-1907) victime des règlements de l'Académie des Sciences* (C. R. Acad. Sci. Paris, 323, série II b, 1996, p. 291).
48. J. JACQUES, *Le phylloxéra, les chimistes et l'Académie des Sciences* (C. R. Acad. Sci. Paris, 323, série II b, 1996, p. 695).
49. J. JACQUES, *Le « cas » d'Edme Maumené (1818-1898)* (C. R. Acad. Sci. Paris, 323, série II b, 1996, p. 873).
50. J. JACQUES, *Atomes et molécules selon Marc-Antoine Gaudin (1804-1880) dans l'Encyclopédie nouvelle (1836)* (C. R. Acad. Sci. Paris, 324, 1996, p. 67).
51. J. JACQUES, *Auguste Laurent (1807-1853), collaborateur de l'Encyclopédie nouvelle (1836-1841)* (C. R. Acad. Sci. Paris, 324, série II b, 1997, p. 197).
52. J. JACQUES, *L'installation d'Auguste Laurent (1807-1853) à la Faculté des sciences de Bordeaux* (C. R. Acad. Sci. Paris, 324, série II b, 1997, p. 275).

BREVETS

J.-M. LEHN, P. LEHN, J.-P. VIGNERON

— Composés apparentés à la famille des amidiniums, compositions pharmaceutiques les contenant et leurs applications (brevets déposés le 1^{er} mars 1996, n° 96.02604 et le 30 juillet 1996, n° 96.09557).

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.

Dr Alok SINGH

— Symposium on Molecular Chirality, Orlando, Floride (U.S.A.), 20 août 1996, *Supramolecular Chemistry — Molecular Information and the design of supramolecular materials*.

Dr Jean-Pierre VIGNERON, DR2 CNRS

— Premières rencontres de Figeac : Interactions Acides Nucléiques — Protéines : nouvelles approches à de vieux problèmes, 9 octobre 1996, *Reconnais-*

sance moléculaire de nucléotides et nucleosides par des molécules de type cyclo-bis-intercalant. Complexation sélective des boucles de d'ADN.

— International Symposium on Bioorganic Chemistry (ISBOC IV), Biarritz, 1^{er} juin 1997, *Guanidinium-cholesterol cationic lipids : efficient vectors for the transfection of eukaryotic cells ; their use for gene delivery into airway epithelial cells in vitro and in vivo.*

Olivier BAUDOIN

— SECO XXXIV, Caen-Villers-sur-Mer, 6 juin 1997, *Synthèse de polyamines macrocycliques contenant deux sous-unités dibenzophénanthroline en forme de croissant.*

— Forum des Jeunes Chercheurs de l'Université de Cergy-Pontoise, 25 juin 1997, *Synthèse de polyamines macrocycliques contenant deux sous-unités dibenzophénanthroline en forme de croissant.*

Valérie MARCHI-ARTZNER

— Journées des rencontres Physique-Chimie-Biologie de la Montagne Sainte-Geneviève, Paris, 23 avril 1997, *Étude des interactions entre membranes complémentaires.*

AFFECTATIONS ET ACTIVITÉS PROFESSIONNELLES
DES CHERCHEURS AYANT QUITTÉ LES LABORATOIRES EN 1995-1996

— George BATES, Post-Docteur.

— Hicham FENNIRI, Assistant-Professeur, Purdue University, La Fayette, Indiana, USA.

— Rolf GERTZMAN, chercheur, University of Muenster, Allemagne

— Bernold HASENKNOFF, Post-Docteur, University of California, Berkeley, USA.

— Thomas JOHNSON, Assistant-Professeur, University of Georgia, Athens, USA.

— Dirk KURTH, Chercheur, Max Planck Institut für Kolloid-und Grenzflächenforschung, Berlin, Allemagne.

— Colin Mc COY, Assistant-Professeur, Queens University, Belfast, Royaume-Uni.

— Valérie MARCHI-ARTZNER a fait un séjour de six mois dans le Laboratoire du Professeur KUNITAKE, Fukuoka, Japon.

— Ulrich SCHUBERT, Chercheur-habilitation, Technische Universität München, Allemagne.

- Alok SINGH, Chercheur, Naval Research Laboratory, Whashington, USA.
- Mauricio SUAREZ, Post-Docteur, University of Illinois, Urbana, USA.
- Gerasimos M. TSIVGOULIS, Assistant-Professeur, Université of Groningen, Pays-Bas.
- Alexander WEI, Assistant-Professeur, Purdue University, La Fayette Indiana, USA.

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

I. — *Polymérisation des hétérocycles organosiliciés*

Plusieurs poly(di-n-alkylsiloxane)s ont été préparés par polymérisation anionique des trimères cycliques correspondants (D_3^R) avec $R = C_nH_{2n+1}$ et $4 \leq n \leq 10$, en masse, dans le cadre d'une collaboration franco-allemande. L'amorceur utilisé est le sec-butyl-diméthylsilanolate de lithium. L'addition d'un excès de cryptand [211] par rapport aux cations Li^+ provoque la polymérisation des cyclotrisiloxanes qui s'effectue par l'intermédiaire d'un seul type d'espèces actives : les paires d'ions à cations cryptés. Les polysiloxanes possèdent généralement un indice de polydispersité voisin de 1,1 et présentent des propriétés mésomorphes.

La polymérisation anionique contrôlée de pentaméthylcyclotrisiloxanes porteurs d'un substituant $(CH_2)_2SR'$ a été effectuée dans le cadre d'une collaboration franco-polonaise. L'oxydation stéréosélective des soufres conduit à des polysiloxanes optiquement actifs dont l'activité optique provient de l'excès énantiomérique de groupements sulfoxyde chiraux.

La polymérisation anionique en émulsion aqueuse a été appliquée avec succès au triméthyltriphénylcyclotrisiloxane ainsi qu'au tétramère cyclique analogue. Cette méthode de polymérisation dont le mécanisme et la cinétique sont étudiés par P. HEMERY (Université P. et M. Curie), est très intéressante. En effet elle permet de préparer des oligomères porteurs de fonctions SiOH terminales dont la distribution des masses molaires est étroite sans qu'il soit nécessaire d'opérer en milieu anhydre. Dans le cas présent, l'agent d'amorçage utilisé est l'hydroxyde de diméthylidodécylammonium qui joue également le rôle d'émulsifiant.

II. — *Synthèse et caractérisation de polycarbosiloxanes par polycondensation*

La polycondensation par hydrosilylation de composés porteurs de deux fonctions insaturées tels que $[CH_2=CH-Si(Me)_2]_2NH$ avec des dérivés porteurs de deux fonctions SiH comme le 1,1,4,4-tétraméthyl-1,4-disiléthylène ou le 1,1,4,4-tétraméthyl-1,4-disiloxane, permet de préparer des copolymères alternés comportant des motifs $-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-$, $-Si(Me)_2O-$ et $-Si(Me)_2NH-$ dans la chaîne. Le même type de réaction appliqué au bisphénol A porteur de deux groupes allyliques

conduit à des polycarbosilanes ou des polysiloxanes possédant des fonctions bisphénol réparties régulièrement le long des macromolécules.

Dans tous les cas, il est possible de contrôler la nature des extrémités des chaînes en utilisant un excès de l'un des monomères. Les polycondensats porteurs de motifs bisphénol forment des liaisons hydrogène intermoléculaires qui conduisent à une augmentation de la température de transition vitreuse par rapport à celle des polycondensats dont les fonctions OH sont bloquées. Les propriétés physicochimiques de ces nouveaux matériaux sont en cours d'examen.

III. — Réseaux interpénétrés

Des réseaux interpénétrés constitués d'un réseau polyméthylphényl-siloxane (PMPS) et d'un réseau polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de benzyle (PBMA) ont été préparés à partir d'oligomères PMPS téléchéliques obtenus par polymérisation anionique en émulsion aqueuse. Des réseaux transparents possédant de bonnes propriétés mécaniques ont été obtenus par la méthode « in situ » qui consiste à mélanger au départ tous les constituants des deux réseaux et à former l'un puis l'autre réseau selon des mécanismes différents. Le réseau PMPS est préparé, à la température ambiante, par condensation des extrémités -SiOH du PMPS avec les fonctions -SiOMe d'un agent de réticulation « mixte » : le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, en présence d'un catalyseur à base d'étain. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 70 °C afin de provoquer la formation du réseau PMMA ou PBMA en présence d'AIBN.

L'examen de ces réseaux par RMN du solide, entrepris en collaboration avec F. LAUPRETRE (ESPCI), complète les résultats des analyses thermiques et thermomécaniques et devrait permettre d'évaluer la taille des domaines constituant chacune des phases.

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. La collaboration avec A.C. GRIFFIN (Hattiesburg, USA) concernant l'examen de complexes formés à partir de dérivés de l'acide tartrique (préparés par C. FOUQUEY, Équipe « Interactions Moléculaires » du Collège de France) et de bipyridines s'est poursuivie. La plupart des systèmes testés donnent des complexes cristallins ou insuffisamment stables thermiquement. Par contre, l'utilisation de mélanges contenant trois composants permet d'abaisser les températures de transition.

Des polydiméthylsiloxanes porteurs de fonctions acide benzoïque aux deux extrémités ont été synthétisés. La dimérisation des fonctions acides en milieu non polaire est responsable de modifications importantes des propriétés physicochimiques de ces polymères en solution ainsi qu'à l'état solide. La viscosité spécifique de solutions semi-diluées dans l'hexane est supérieure d'un ordre de

grandeur à celle de solutions témoins ne contenant pas de groupes associatifs. Un modèle prenant en compte la viscosité d'espèces linéaires et cycliques a été élaboré pour rendre compte quantitativement des résultats.

Les liaisons hydrogène ont été utilisées pour préparer des réseaux interpénétrés de façon à compatibiliser les deux réseaux à la température ambiante et à les rendre incompatibles à des températures suffisamment élevées auxquelles ces liaisons sont déstabilisées. Ce phénomène a été étudié pour des mélanges de polymères linéaires. L'intérêt d'avoir des réseaux interpénétrés réside dans le fait de rendre le phénomène réversible. Des réseaux transparents ont été obtenus à partir de polystyrène porteur de groupements hexafluoroiso-propanol (donneurs de liaisons hydrogène) d'une part et de polysiloxane contenant des groupements latéraux ester ou éther (accepteurs de liaisons hydrogène) d'autre part. L'étude des propriétés de ces nouveaux matériaux susceptibles d'applications optiques ou mécaniques est en cours.

L'équipe de « Chimie Macromoléculaire » a déménagé à Thiais depuis le mois d'avril, en raison des travaux de rénovation du Bâtiment de Chimie du Collège de France. La nouvelle adresse est la suivante : LPCB-CNRS, 2 rue Henri Dunant, BP 28, 94320 Thiais — Tél : 01 49 78 11 94 ; Fax : 01 49 78 11 91.

PUBLICATIONS

1. S. BOILEAU, E. BEYOU, P. BABIN, B. BENNETAU, J. DUNOGUES, *Fluorinated polysiloxanes-a basis for low surface energy materials*, (Eur. Coat. J., **7-8**, 507, 1996)
2. A. MOLENBERG, H-A. KLOK, M. MOLLER, S. BOILEAU, D. TEYSSIE, *Controlled polymerization of hexa-n-alkylcyclotrisiloxanes with long alkyl groups*, (Macromolecules, **30**, 792, 1997).
3. K. ROZGA-WIJAS, J. CHOJNOWSKI, S. BOILEAU, *Optically active dimethylsiloxane copolymers with nucleophilic chiral sulfur groups pendant to the polysiloxane chain*, (J. Polym. Sci., A : Polym. Chem., **35**, 879, 1997).
4. S. ABED, S. BOILEAU, L. BOUTEILLER, J.R. CAILLE, N. LACODRE, D. TEYSSIE, J.M. YU, *Supramolecular associations of polysiloxanes with hydrogen bond donors or acceptors*, (Polym. Mat. Sci. Eng., **76**, 45, 1997).
5. M. GROSZ, S. BOILEAU, P. GUEGAN, H. CHERADAME, A. DESHAYES, *Synthesis and properties of new interpenetrating networks based on poly(ethylene oxide)*, (Polym. Prep. **38** (1), 612, 1997)

BREVETS

— M. GROSZ, S. BOILEAU, P. GUEGAN, H. CHERADAME, Composés comportant des unités oxyéniques, leur procédé de préparation et leur utilisation en électrochimie, (Brevet français n° 96-11999 du 2 octobre 1996).

— M. GROSZ, S. BOILEAU, P. GUEGAN, H. CHERADAME, Polymères comportant des unités oxyéniques, leur procédé de préparation et leur utilisation en électrochimie, (Brevet français n° 96-12000 du 2 octobre 1996).

— R. BISCHOFF, J.R. CAILLE, S. BOILEAU, D. TEYSSIE, Improved process for making interpenetrating networks, (Brevet français n° 96-15760 du 20 décembre 1996).

THÈSE

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI

— J.R. CAILLE, *Synthèse et caractérisation de polysiloxanes fonctionnels et de réseaux interpénétrés à base de polyméthylphénylsiloxanes et de polyméthacrylates* (Université Pierre et Marie Curie, 10 janvier 1997)

CONFÉRENCES PRÉSENTÉES SUR INVITATION

Dr Sylvie BOILEAU, DR1, CNRS

— L'Oréal, Aulnay-sous-Bois, 4 novembre 1996, *Réseaux interpénétrés à base de polysiloxanes et de polycarbonates ou de polyméthacrylates*.

— Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Lodz, Pologne, 25 novembre 1996, *Synthesis and properties of polycarbosilanes*.

— Dow Corning, Bruxelles, Belgique, 7 février 1997, *Polysiloxanes with perfluoroalkyl grafts and with H-bond donors or acceptors : precursors for new polymeric architectures*.

— PPG, Allison Park, USA, 11 avril 1997 *New interpenetrating networks based on polysiloxanes/polycarbonates or polymethacrylates*.

— PCR, Gainesville, USA, 17 avril 1997, *New low surface energy materials based on fluorinated polysiloxanes and polystyrenes*.

— du Pont de Nemours, Wilmington, USA, 24 avril 1997, *New inter-penetrating networks based on polysiloxanes/polymethacrylates*.

— General Electric, Schenectady, USA, 25 avril 1997, *New low surface energy materials based on fluorinated polysiloxanes*.

Dr Laurent BOUTEILLER, CR2, CNRS

— University of Southern Mississippi, Hattiesburg, USA, 9 avril 1997, *Association of telechelic polydimethylsiloxanes through hydrogen bonding*.

DISTINCTIONS — PRIX — NOMINATIONS

J.-M. LEHN a été nommé membre étranger de la Third World Academy of Sciences et de la Czech Learned Society, et membre d'honneur de la Société allemande de Chimie.