

La chimie supramoléculaire et ses formes modernes

Nouveaux matériaux et nouveaux progrès dans la marche de la chimie vers la conquête du vivant, à la lumière des travaux de Jean-Marie Lehn et de ses collaborateurs

Paul Rigny

Résumé Introduit dans les années 70, le concept de chimie supramoléculaire s'est enrichi depuis en plusieurs étapes chaque fois marquées par la création de nouveaux objets chimiques – en particulier dans le domaine des matériaux et dans celui des sciences de la vie – et par l'ouverture de nouvelles perspectives vers la conquête de la matière complexe. Cette « success story », celle de Jean-Marie Lehn et de ses collaborateurs, est évoquée dans cet article en introduction à quelques beaux exemples expérimentaux.

Mots-clés Chimie supramoléculaire, reconnaissance moléculaire, auto-organisation, matériaux adaptatifs.

Abstract **Supramolecular chemistry and its modern developments**
Since the 70's when it was introduced, the concept of supramolecular chemistry underwent several mutations each of them illustrated by new chemical objects – in particular in the fields of material and life sciences – and new conceptual perspectives towards the understanding of complex matter. This "success story", that of Jean-Marie Lehn and his co-workers, is briefly recalled in this article as an introduction to the presentation of beautiful experimental results.

Keywords **Supramolecular chemistry, molecular recognition, self-organisation, adaptative materials.**

La chimie supramoléculaire ouvre aujourd'hui à la chimie les plus hautes ambitions imaginables : la conquête de la matière complexe et même de la matière vivante. Il est indispensable à tout chimiste de lire les publications récentes de Jean-Marie Lehn qui retracent cette aventure scientifique en en faisant ressortir la richesse et les visions d'avenir (voir par exemple [1]). Dans ce numéro spécial sur les belles contributions actuelles des laboratoires, *L'Actualité Chimique* veut présenter dans ce chapitre des résultats obtenus dans la ligne de ces concepts de la chimie supramoléculaire. Après les quelques pages de résumé (à grands traits) de la démarche scientifique générale, le lecteur découvrira dans les articles suivants des retombées inattendues sur les matériaux et sur la biochimie.

Origines

La synthèse du cryptate de potassium, publiée en 1969 [2], avait étonné et ravi les chimistes. Cette molécule en effet n'apparaissait « pas comme les autres » du fait de deux caractéristiques : elle est la réunion de deux entités, l'ion K^+ et le crypt, qui existent chacune séparément ; ces entités gardent leur identité au point que dans certaines conditions leur couplage se fait et se défait dans un équilibre dynamique rapide. Ces propriétés se rattachent au rôle des « forces faibles » dans des liaisons chimiques (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interactions électrostatiques, liaisons de coordination dans certains cas) : le cryptate existe bien comme objet moléculaire, mais la liaison entre l'ion potassium et le crypt ne doit rien à la liaison covalente. Cette situation n'est pas une curiosité isolée ; au contraire,

les travaux des années suivantes ont mis au jour son caractère général et la puissance du concept de « reconnaissance moléculaire ». C'était la naissance d'une nouvelle branche de la chimie que Jean-Marie Lehn, en 1978, baptisait « chimie supramoléculaire » [3].

Aujourd'hui, l'étonnement premier devant ces nouveaux objets moléculaires s'est atténué, mais s'est vite vu remplacé par d'autres. Au colloque « systèmes moléculaires organisés » (SMO) que nous avons organisé à Bordeaux en 1991, J.-M. Lehn avait ainsi mis l'accent sur les capacités des mécanismes d'auto-assemblage qui reposent sur la reconnaissance moléculaire. Ces mécanismes sont déjà à l'œuvre dans les éthers couronnes ou les cryptates pour donner naissance – en quelque sorte « naturellement » – à de nouveaux objets moléculaires, mais l'étude en a été depuis poursuivie et généralisée à travers plusieurs étapes dont chacune a ouvert de nouvelles perspectives conceptuelles, créé de nouveaux objets, suggéré de nouvelles applications dans le domaine des matériaux ou dans celui des sciences du vivant.

Une clé pour appréhender la chimie supramoléculaire : la reconnaissance moléculaire

L'association d'éléments moléculaires par forces faibles (c'est-à-dire par des forces qui les perturbent peu) n'est pas incompatible avec la formation d'édifices de configurations géométriques définies : il suffit pour cela de choisir judicieusement les constituants moléculaires (position des

atomes coordinants par exemple ou susceptibles d'entrer en liaison hydrogène). Cette situation suggère un langage imagé ; chaque élément a « reconnu » l'autre et s'est associé avec lui : c'est le concept de « reconnaissance moléculaire » qui fournit un accès vers la compréhension de la formation de systèmes moléculaires organisés [5].

Notre connaissance des forces intermoléculaires est suffisante pour prévoir les traits structuraux qui vont gouverner la reconnaissance moléculaire. L'image de l'interaction clé-serrure est utilisée : un site « clé » est fixé sur une molécule, un site « serrure » sur une autre : on a créé les conditions d'un assemblage. On sait que le fonctionnement des enzymes peut se décrire par un tel processus : c'est cette propriété que le chimiste confisque, adopte et adapte. Réaliser la validité de ces mécanismes de liaison et les conditions de leur mise en œuvre, c'est s'ouvrir le chemin de la constitution de matière moléculaire complexe. Ainsi si plusieurs sites clés (ou serrures) sont portés par une même molécule, des édifices complexes, impliquant plusieurs (voire de nombreux) composants moléculaires de départ peuvent se former et donner des assemblages complexes (bi- ou tridimensionnels par exemple). La *figure 1* schématise de tels exemples par la formation de grilles 2X2, 3X3 ou 4X4 à partir de brins possédant 2, 3 ou 4 unités complexantes.

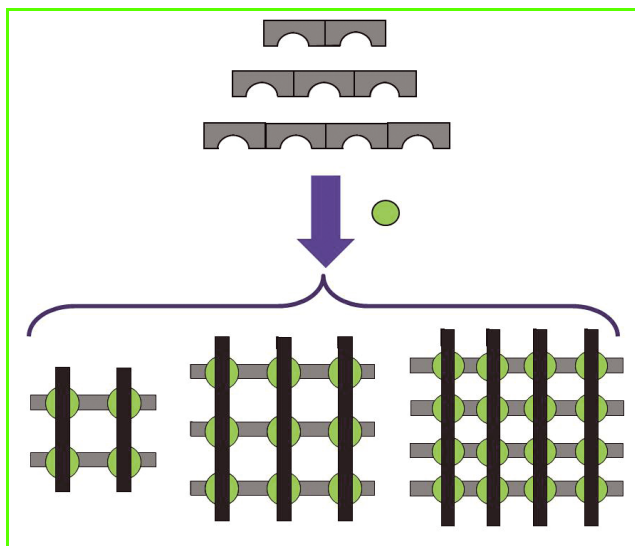


Figure 1 - Exemple de l'auto-assemblage en grilles d'architectures métallo-supra (d'après [5]).

La puissance des liaisons fragiles

Faibles par nature, atténuées encore par les interactions des substrats avec les molécules de solvant, les liaisons entre les molécules de la chimie supramoléculaire se font et se défont constamment, de façon réversible et avec des cinétiques rapides (les temps caractéristiques peuvent aller de la microseconde à environ la milliseconde en solvant fluide et croissent rapidement avec la viscosité). La liaison rompue, mais le solvant étant animé de sa fluidité propre, c'est peut-être un nouvel accepteur qui se présente ; c'est peut-être une liaison différente qui va se former... puis se redéfaire. Au bout du compte, ce sont les liaisons les plus stables qui vont être privilégiées – elles seront statistiquement plus nombreuses. La *figure 2* décrit un mélange d'hélicates formés à partir de ligands tritopiques et d'ions métalliques

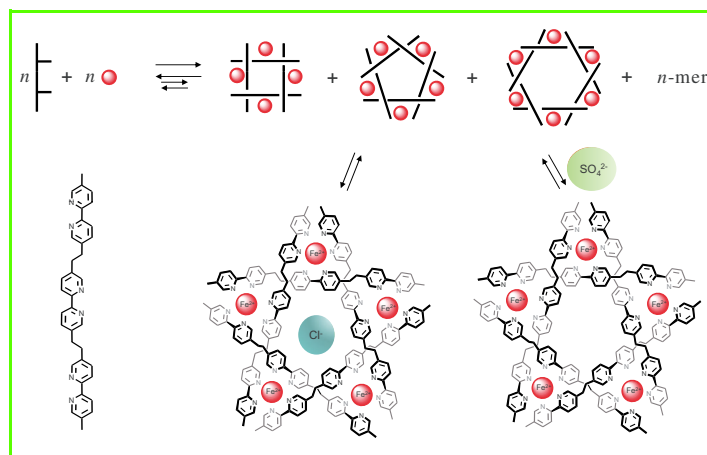


Figure 2 - Exemples des hélicates qui « choisissent » leur structure en fonction de l'anion présent (Cl^- ou SO_4^{2-}) (d'après [5]).

à coordination octaédrale ; selon l'anion présent (ici Cl^- ou SO_4^{2-}), un assemblage ou un autre apparaît.

J.-M. Lehn a nommé « auto-organisation avec sélection » ce processus intimement dépendant des propriétés dynamiques du milieu par lequel le système « choisit » de former l'assemblage qui minimise son énergie.

Intrinsèquement, il règne dans ces systèmes un haut niveau de « désordre » : les associations entre molécules étant d'énergies très voisines (car les différences entre elles proviennent de liaisons peu énergétiques), il va en coexister une très grande variété : on a affaire à une véritable *bibliothèque combinatoire dynamique* (CDL, « constitutional dynamic library »), composée des molécules de base et de toutes les associations résultant des interactions faibles entre elles, dans des proportions imposées par leurs énergies et leurs concentrations respectives [5]. Mais le chimiste a la maîtrise des paramètres externes (par exemple la température ou l'application d'un champ électrique induisant une transition vers un cristal liquide) ou internes par l'ajout d'effecteurs chimiques (un sel, un acide, un métal coordinant). Le voilà capable de conduire l'évolution de la bibliothèque dynamique vers l'état final qu'il recherche. La *figure 3* illustre comment la présence d'un ion métallique approprié peut forcer l'évolution de la bibliothèque dynamique vers la structure privilégiée par la thermodynamique (ici la grille 2X2).

Ces approches enrichissent l'éventail des méthodes accessibles au chimiste. Elles peuvent être mises à profit

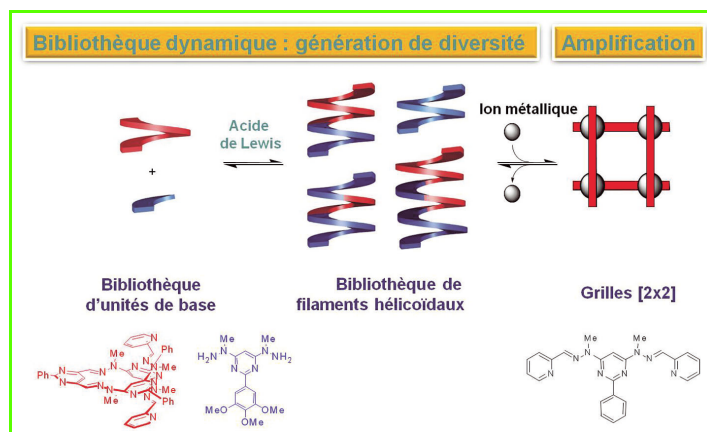


Figure 3 - Exemple de la bibliothèque de filaments hélicoïdaux sous l'effet de l'ajout d'un métal coordinant (d'après [5]).

dans nombre de travaux de synthèses nouvelles et par exemple dans la recherche de nouveaux médicaments. Une bibliothèque dynamique s'étant formée par le mélange de quelques composants moléculaires – et non pas par la synthèse de tous ses constituants –, le composant moléculaire ajouté va venir lui-même se servir en provoquant la formation de l'assemblage le plus stable. La contribution de l'équipe de N. Winssinger (p. 42) montre comment l'exploration d'un monde de synthèse analogue au monde biologique peut être mise en œuvre par l'application de ces concepts : des rêves ou des fantasmes en marche !

Ce n'est qu'en fonction du processus que le chimiste aura voulu mettre en œuvre qu'on pourra éventuellement parler « d'organisation » – en particulier quand les concentrations sont assez fortes pour favoriser les associations – et ouvrir la voie à la fabrication de nouveaux édifices moléculaires. Les propriétés mentionnées de la dynamique des liaisons faibles de se détruire et se reconstruire incessamment peuvent être utilisées pour construire les assemblages les plus étonnants, comme si la seule limite était celle de l'imagination du chimiste. On verra plus loin des exemples de réseaux moléculaires cristallisés (la tectonique moléculaire) réalisés par l'équipe de M.W. Hosseini grâce à ces concepts (p. 36).

Matériaux : les étonnants polymères dynamiques !

Les concepts de la chimie supramoléculaire et de l'auto-organisation conduisent à des développements naguère insoupçonnés dans le domaine des matériaux et pour lesquels on peut déjà faire état d'applications pratiques (voir article de L. Bouteiller, p. 54). Les développements sont particulièrement actifs en chimie supramoléculaire des polymères [6], où nous sommes conduits, selon le choix des monomères qu'on insère dans les chaînes, selon leur type de liaison, leur capacité à se fixer à deux ou à trois chaînons, par liaison hydrogène ou par les propriétés de métaux coordinaux, à découvrir des propriétés étonnantes et prometteuses. La *figure 4* montre ainsi une image obtenue par microscopie électronique de structures hélicoïdales formées selon un mécanisme de reconnaissance moléculaire, à partir de monomères constitués d'un cœur du type « acide

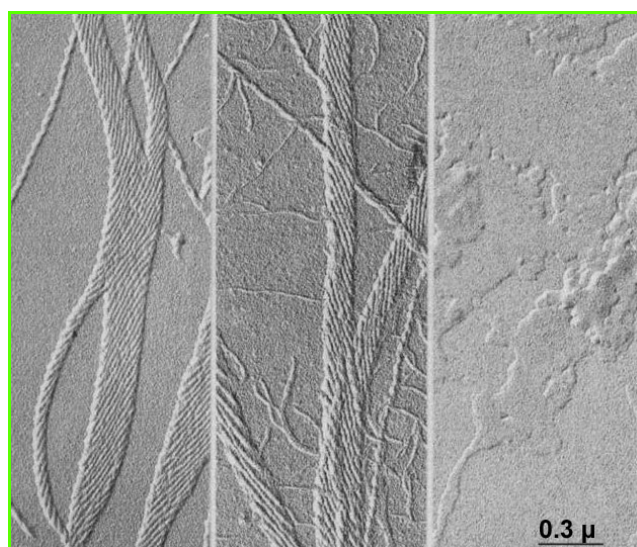


Figure 4.

tartrique» lié à deux groupes porteurs de triples liaisons hydrogène dérivés de la 2,6-diaminopyridine (P) et de l'uracile (U).

Un autre exemple, parmi une multitude de possibilités, est celui de la formation par auto-assemblage de nanotubes inorganiques dont les images par microscopie électronique sont représentées sur la *figure 5*. Ils sont formés par l'addition d'ion Cu(I) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ à une solution de ligands dérivés de l'acide tartrique.

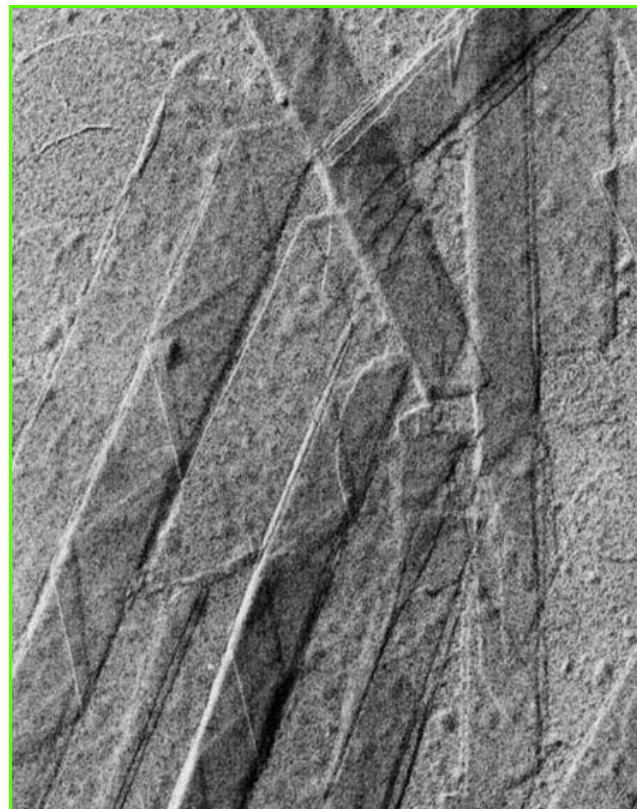


Figure 5 - Le diamètre d'un tube est d'environ 0,2 µ.

La panoplie du choix des composants de départ de ces synthèses supramoléculaires conduit à une variété infinie d'arrangements structuraux possibles. Elle peut être mise à profit pour conférer aux produits fabriqués une variété de propriétés surprenantes : c'est un nouveau monde des matériaux qui s'ouvre. Un bel exemple est celui des matériaux autoréparants, ces matériaux capables de réparer spontanément les dommages résultant de diverses agressions (la chaleur, la lumière, les agresseurs chimiques...) (voir article de L. Leibler *et coll.*, p. 49). Cette propriété étonnante est obtenue par l'insertion dans les chaînes polymères de monomères comportant des groupes fonctionnels complémentaires permettant la reconnaissance moléculaire entre eux. Lorsqu'elles sont sans partenaires, ce qui arrive nécessairement au cours du processus de rupture-réassemblage, elles peuvent se lier à une chaîne voisine de leur chaîne d'origine, pour peu que celle-ci offre à ce moment là le bon groupe complémentaire. Une chaîne ou un groupe de chaînes rompues trouvant ainsi de nouveaux partenaires de liaison chimique : il s'agit bien d'un processus d'autoréparation.

La propriété de ces polymères de se constituer par auto-assemblage et leur capacité – résultat du caractère labile des liaisons faibles et application directe de la thermodynamique – de « choisir » leur composition en fonction des conditions chimiques (présence ou non de tel ou tel monomère potentiel

présent, de tel ou tel ion coordinant, etc.) ou physiques (température, champ électrique ou magnétique comme pour l'apparition de structures cristallines liquides, etc.) les fait qualifier de *matériaux adaptatifs*. Cette expression anthropomorphe ne retire rien au chimiste qui est celui qui « programme » le système en choisissant soigneusement la composition chimique du milieu pour en obtenir les propriétés d'ajustement (d'adaptation) aux conditions variables qu'il lui prévoit [7].

Conclusion : la chimie conquiert la matière vivante !

La chimie supramoléculaire et les concepts qui en ont été dérivés ont non seulement enrichi mais transformé notre vision du rôle de la chimie dans la compréhension de la vie : la « matière complexe » qu'elle permet d'appréhender et de simuler, c'est au bout du compte la matière vivante. Il ne faut plus limiter la chimie à la description du fonctionnement des êtres vivants, ni même à l'invention d'effecteurs qui viennent le modifier, car vraiment elle se projette dans une autre dimension, celle qui concerne les cellules, les tissus, les organes, les organismes, plus loin que dans la compréhension de leur fonctionnement, dans celle de leur croissance et même leur évolution. Il s'agit d'un véritable changement de paradigme.

C'est un plaisir d'emprunter ici à J.-M. Lehn l'étonnante conclusion qu'il a lui-même empruntée à nul autre que... Léonard de Vinci [1] : « *Where nature finishes to produce its own species, man begins, using natural things, in harmony with this very nature, to create (synthesize !) an infinity of (non-living and living!) species.* »

Deux remarques additionnelles tout de même : la présentation « conceptuelle » qui est faite du domaine de la chimie supramoléculaire et de ses prolongements ne doit pas occulter la face immergée de l'iceberg. Tous les travaux sur lesquels elle est construite sont d'une chimie formidablement avancée : la connaissance fine des liaisons chimiques – en particulier des liaisons faibles –, de leur thermodynamique, de leur stéréochimie, de leur cinétique, est le pré-requis qui permet la sélection des composants capables de déployer les remarquables propriétés recherchées. De même, il est certainement clair au lecteur qu'un travail considérable de caractérisation des systèmes au niveau moléculaire (composition, tailles des assemblages, longueurs des chaînes, structures, etc.) est nécessaire et doit faire appel aux techniques les plus avancées de la chimie d'aujourd'hui. Les créations d'objet dont il s'agit sont le fruit du haut degré de maturité qu'a atteint la chimie, et demandent des chimistes qui en ont intégré toutes les sophistications.

La deuxième réflexion s'élabore sur l'intuition de Léonard de Vinci : il est indispensable de rapprocher la chimie de la nature chimique et physico-chimique des organismes ou d'abord des organes du monde vivant. Ceux-ci sont par exemple dotés de membranes qui les définissent mais qui sont perméables, influençables en interactions constantes – allers et retours, « du et vers » – avec le milieu extérieur. Ces organes fonctionnent par des processus chimiques et certes ceci est bien compris, et depuis longtemps. Mais ils peuvent évoluer – la croissance, la maladie, voire l'évolution des espèces – et cela c'est aussi *via* des processus chimiques moléculaires et supramoléculaires : cet aspect, on ne l'a pas encore bien réalisé [8] !

La chimie n'est pas seulement ce qui décrit le fonctionnement du vivant, elle est ce qui décrit « complètement » l'être vivant : rien ne peut se passer chez lui qui ne passe par des molécules, des excitations chimiques, des réactions chimiques – rien, pas même son adaptation dans l'environnement, pas même sa naissance, pas même sa mort. La chimie, que J.-M. Lehn libère de son statut traditionnel d'intercesseur pour la compréhension du monde vivant pour en faire l'arbitre de l'évolution des espèces, est donc, plus que nous ne le réalisons, la clé de la vie.

Références

- [1] Lehn J.-M., Par delà la synthèse : l'auto-organisation, *C.R. Chimie*, **2010**, sous presse. Disponible en ligne depuis le 10 mars 2010.
- [2] a) Dietrich B., Lehn J.-M., Sauvage J.-P., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, p. 2885 ; b) *ibid.* p. 2889.
- [3] Lehn J.-M., Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 89.
- [4] a) Colloque « Systèmes moléculaires organisés », Bordeaux, **1991** – l'un des « grands colloques de prospective » du Ministère de la Recherche et de la Technologie ; b) *De la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés*, publié sous la direction de P. Rigny, Images de la Recherche, CNRS, Paris, **1994**.
- [5] Lehn J.-M., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, p. 151.
- [6] Lehn J.-M., *Polym. Int.*, **2002**, 51, p. 825.
- [7] Lehn J.-M., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, p. 814.
- [8] Lehn J.-M., Vers la matière complexe - Chimie supramoléculaire et auto-organisation, *Le Débat*, **2008**, 152, p. 116.



Paul Rigny

est rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique**.

* SCF, 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.

Courriel : paul.rigny@actualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas télé-chargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**