

# Systemes chimiques auto-organisés et matériaux

Émilie Moulin, Gad Fuks, Odile Gavat et Nicolas Giuseppone

## Résumé

Le développement de systèmes chimiques stimulables, adaptatifs et multitâches est reconnu comme essentiel pour la mise au point de nouveaux matériaux dits « intelligents ». On peut envisager que de tels matériaux soient inspirés par les systèmes vivants et qu'ils soient un jour capables d'en présenter les caractéristiques essentielles, c'est-à-dire être en capacité de métaboliser, de muter, de s'auto-répliquer et d'intégrer de l'information. Cet article propose une vue générale de ce qui pourrait être défini comme de tels matériaux « autonomes », ou encore auto-construits. Ces systèmes chimiques fonctionnels doivent être capables de s'auto-assembler sélectivement et réversiblement parmi plusieurs combinaisons moléculaires possibles en réponse à des signaux externes, mais également être capables d'amplifier cette réponse par des processus d'intégration et de copie. Si de tels systèmes synergiques pouvaient fonctionner hors équilibre, nous aurions accès alors à des matériaux capables d'évoluer – c'est-à-dire capables d'augmenter l'information qu'ils contiennent – et de devenir de plus en plus complexes en consommant l'énergie environnante pour influencer sur la dynamique de leur auto-organisation interne.

## Mots-clés

**Chimie supramoléculaire, systèmes complexes, matériaux dynamiques stimulables.**

## Abstract

### Self-organized chemical systems in material science

The development of responsive, adaptive, and multitasking chemical systems is recognized as being of crucial importance to design the next generation of so-called "smart" materials. One may expect that such advanced artificial systems display several features which are present in – and thus inspired by – living systems. In particular, these new materials should ultimately combine four key properties of life which are the abilities to metabolize, mutate, self-replicate, and integrate information. This article proposes a general overview of what could be defined as an autonomous, i.e. self-constructing material. Such a system should self-assemble among several possible molecular combinations in response to external stimuli, and possibly integrate or self-replicate to amplify its functional response. Far from equilibrium, such synergistic processes might give rise to evolving – i.e. "information gaining" – systems which become more complex because they use the surrounding potential energy to enhance the dynamics of their internal self-organization.

## Keywords

**Supramolecular chemistry, complex systems, dynamic responsive materials.**

Les processus d'évolution permettent à la matière condensée de s'auto-organiser jusqu'à produire la matière pensante. Ils constituent un vaste champ d'étude où différentes approches scientifiques ont pour but d'en comprendre les mécanismes. Par exemple, la physique statistique, les théories de l'information, la dynamique non linéaire, ou encore la biologie des systèmes ont élaboré des modèles théoriques et des outils expérimentaux pour décrire divers systèmes complexes qui se caractérisent par l'émergence de structures (dans l'espace) en fonction de leurs propriétés d'auto-organisation (dans le temps). Ces systèmes complexes sont très variés et concernent les espaces fractales, les automates cellulaires, ou encore les réseaux sociaux, les réseaux de gènes ou de neurones. En particulier, des structures émergentes et auto-organisées apparaissent lorsqu'un comportement collectif d'interactions rentre en action dans un système multi-composants. Un tel comportement intégratif permet d'accéder à des fonctionnalités que les entités qui le composent ne peuvent pas produire de manière individuelle. Ce sont notamment ces mécanismes et leurs nouvelles propriétés qui sont d'une importance cruciale pour franchir le pas entre matière inerte et matière vivante [1]. En

observant l'un des systèmes complexes les plus évolués, c'est-à-dire la cellule, il est possible de la caractériser comme une entité autonome capable *i)* de métaboliser, *ii)* de muter en réponse à des facteurs environnementaux, *iii)* d'effectuer des copies d'elle-même, et *iv)* d'intégrer divers processus dans un comportement collectif.

Alors que la biologie des systèmes se concentre sur la déconvolution de superstructures complexes déjà existantes dans la nature, son analogue moléculaire, la chimie des systèmes [2], a pour but de construire des ensembles complexes à partir de leurs composants élémentaires dans une approche dite « bottom-up ». Parmi les diverses problématiques associées à ces systèmes, on soulignera celui de la relation dynamique entre structuration moléculaire et supramoléculaire en fonction des facteurs physico-chimiques externes. Ces interactions peuvent donner lieu soit à des systèmes auto-assemblés à l'équilibre thermodynamique, soit à des systèmes auto-organisés hors équilibre [3], c'est-à-dire capables de maintenir leurs superstructures par dissipation de l'énergie fournie au système, et tel qu'observé au sein de tous les systèmes vivants. Cette approche des propriétés d'émergence par la chimie des systèmes présente également

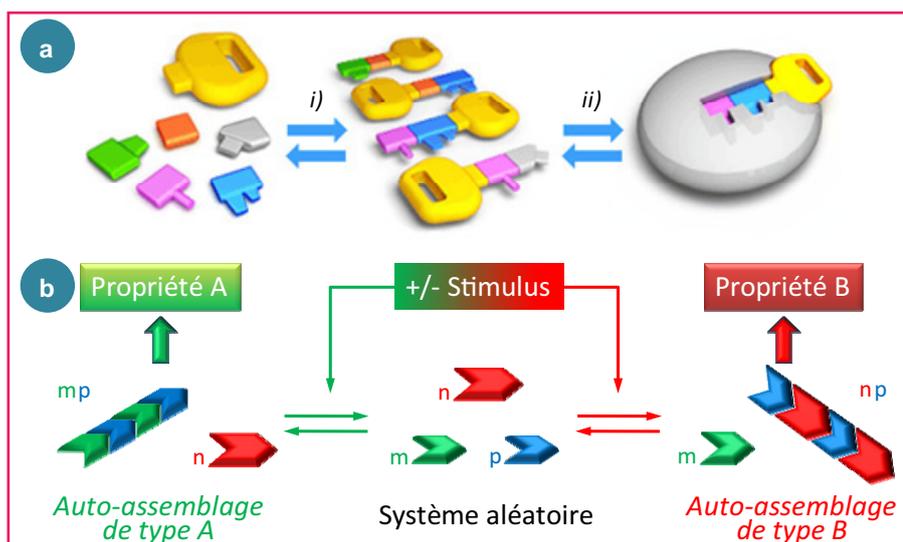


Figure 1 - a) Représentation schématique des principes de base de la chimie combinatoire dynamique dans le cas de la découverte *in situ* de molécules bioactives : i) génération de la bibliothèque ; ii) sélection par le récepteur. b) Principe général de fonctionnement d'un matériau combinatoire dynamique répondant à un stimulus externe et conduisant à la formation d'un auto-assemblage de type A ou B, chacun présentant une propriété particulière. Adapté de [6] avec permission. © 2011 Royal Society of Chemistry.

un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Notre équipe de recherche se concentre sur ces questions fondamentales et tente d'y répondre en créant des systèmes chimiques à l'aide de nouveaux outils moléculaires et supramoléculaires, de manière à moduler leurs réponses par intégration au niveau de leurs réseaux d'interactions. Nous décrivons ici certains de ces systèmes avec pour objectif d'éclairer le lecteur sur les différentes possibilités d'interactions dans le réseau, les topologies de ces réseaux, les facteurs externes pouvant les influencer et les propriétés dynamiques pouvant être obtenues en tant que matériaux.

## Systèmes combinatoires dynamiques adaptatifs

Les bibliothèques combinatoires dynamiques (BCD) sont des réseaux de réactions chimiques (moléculaires) ou d'interactions chimiques (supramoléculaires) qui rentrent en compétition *via* des équilibres couplés. La réversibilité de ces interactions induit que la composition de l'ensemble du système est sous contrôle thermodynamique [4]. En conséquence, ces bibliothèques peuvent s'adapter à tout moment selon les modifications transitoires ou permanentes du potentiel énergétique. Ainsi, en changeant des paramètres influençant les énergies libres des différents composants de la bibliothèque, les équilibres couplés vont se déplacer de manière à amplifier le composé devenu le plus stable tout en consommant les briques de base des composés les moins stables. Cette approche a été particulièrement développée pour la découverte de produits bioactifs directement en présence de leur cible (*figure 1a*) [5], mais présente également un fort potentiel pour le développement de matériaux

dynamiques [6] où les changements de constitution moléculaire du matériau, induits par des stimuli externes, influencent directement ses propriétés (*figure 1b*).

Pour aboutir à des systèmes efficaces, la réversibilité des interactions est cruciale et de nombreux travaux sont poursuivis pour le développement de liaisons covalentes dynamiques telles que la condensation d'imines [7], l'échange de disulfures [8], la cycloaddition de Diels-Alder [9], ou encore plus récemment la ligand chimique native pour la transpeptidation [10]. Si la reconnaissance supramoléculaire entre une enzyme et son substrat dynamique rentre principalement en jeu dans le cas des systèmes d'intérêt biologique, les stimuli utilisés dans le cas des matériaux sont très nombreux, pouvant être soit chimiques (pH, concentration en ions, solvant, etc.), soit physiques (température, pression, champ électrique, etc.). Les structures pouvant être mises en jeu dans ces matériaux dynamiques sont également infinies, s'étendant des systèmes en solution sous la forme d'auto-assemblages ou de polymères, à

ceux dans le solide ou sous forme de monocouches aux surfaces [11]. En conséquence, les fonctions potentiellement modifiables sont multiples et touchent de nombreux domaines comme les phénomènes de détection par spectroscopie, de propriétés interfaciales, de propriétés mécaniques, de nanostructuration, de systèmes de transport et de relargage, de matériaux auto-réparant, etc. [12].

Un cas particulièrement intéressant de topologie en réseaux dans une BCD met en jeu des boucles d'auto-répliation. Dans ce cas, un des produits formés dans la bibliothèque est capable de se lier de manière supramoléculaire à ses propres composants moléculaires, et en conséquence de catalyser sa propre formation. Nous avons par exemple montré que dans un mélange d'aldéhydes et d'amines incorporant des groupes de reconnaissance à liaisons hydrogène, il était possible d'amplifier cinétiquement et thermodynamiquement une des combinaisons imines possibles lorsque celle-ci présentait un motif d'auto-reconnaissance avec les substrats correspondants (*figure 2*) [13]. Ce phénomène de sélection et d'auto-amplification a également pu être étendu à des systèmes auto-assemblés micellaires obtenus à partir de simples surfactants dynamiques (c'est-à-dire dont les parties hydrophiles et hydrophobes peuvent s'échanger par liaisons covalentes réversibles). Nous avons en particulier mis en évidence qu'au cours de réactions de compétition entre ces surfactants dynamiques, certains pouvaient produire des structures micellaires capables d'amplifier leur population de manière exponentielle en catalysant uniquement la formation du seul surfactant pouvant maintenir sa propre micelle (*figure 3*) [14].

Cette dynamique hiérarchique entre le niveau moléculaire et le niveau supramoléculaire permet d'engendrer des processus de sélection à travers des échelles de taille différentes. Elle montre également qu'une influence sur la structure mésoscopique (ou même macroscopique) d'un objet peut déclencher une recombinaison à l'échelle moléculaire ; l'analogie pourra ici être faite avec le principe de mutation inhérent aux systèmes vivants.

## Auto-assemblages stimulables fonctionnels

Ces processus d'autoréplication sont également importants du point de vue fonctionnel car ils permettent d'amplifier

fortement un produit à partir d'un signal très peu intense. Par exemple, nous avons exploité de tels phénomènes pour forcer l'auto-construction de fils moléculaires conducteurs dans des nanocircuits sous l'influence d'un stimulus lumineux. Nous avons pour cela tout d'abord montré que dans

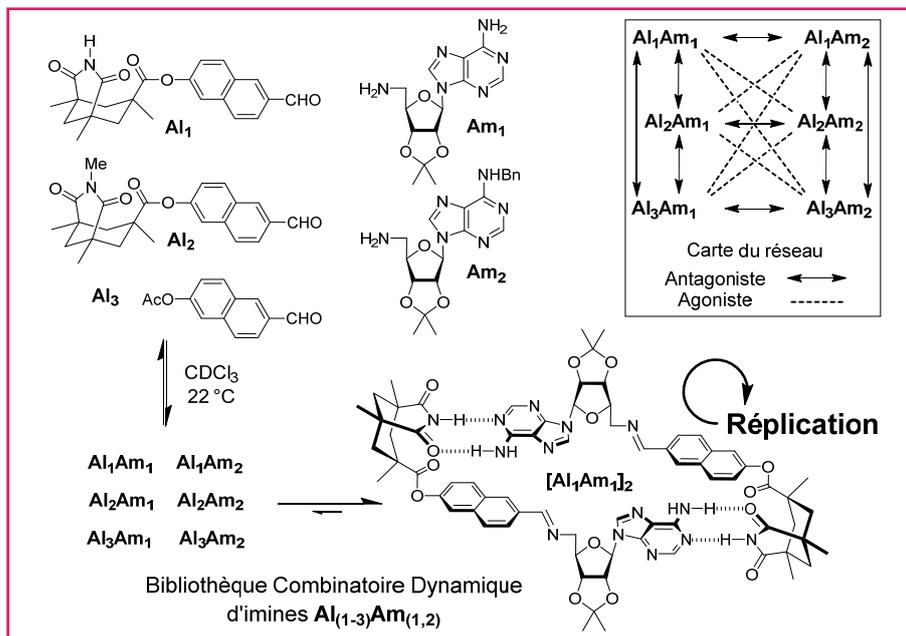


Figure 2 - Représentation d'une bibliothèque combinatoire dynamique obtenue en mélangeant trois aldéhydes ( $Al_1$ - $Al_3$ ) et deux amines ( $Am_1$ ,  $Am_2$ ) dans le chloroforme deutérié. Parmi ce mélange combinatoire, une imine ( $Al_1Am_1$ ) peut s'auto-assembler *via* des liaisons hydrogène et conduire à la formation de l'homodimère  $[Al_1Am_1]_2$ , lui-même capable de se répliquer par auto-catalyse. L'encadré en haut à droite définit la carte du réseau formé par les imines de la bibliothèque en tenant compte de leurs relations constitutionnelles antagonistes (la formation de l'un conduit à la déplétion de l'autre) et agonistes (la formation de l'un favorise la formation de l'autre). Adapté de [13] avec permission. © 2008 American Chemical Society.

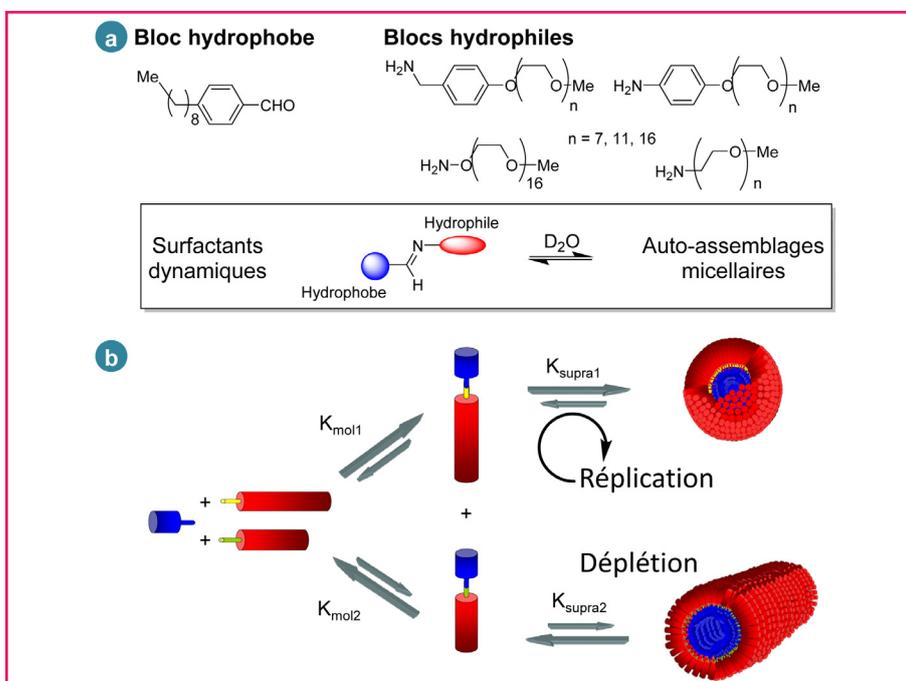


Figure 3 - a) Structures chimiques des surfactants dynamiques de type imine obtenus par réaction du bloc hydrophobe de type aldéhyde avec différentes amines hydrophiles. b) Représentation schématique d'une BCD de ces surfactants dynamiques conduisant à la sélection et à la réplification d'une mésophase de type micelle sphérique (par des cycles réplicatifs de croissance/division) et à la déplétion de la mésophase de type micelle cylindrique. Adapté de [15] avec permission. © 2010 Wiley.

les solvants chlorés, des molécules triaryl-amines incorporant des fonctions amides latérales sont capables de s'oxyder de matière catalytique sous une simple irradiation par la lumière blanche [15]. Après oxydation de quelques molécules triaryl-amines, leurs homologues neutres viennent s'empiler en fibres supramoléculaires pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres (figure 4a). Si cette formation est rapide lorsque l'intensité lumineuse est forte, elle peut également se faire selon une amplification sigmoïde lorsque la solution est soumise de manière très courte aux photons (figure 4b). Ce temps de latence entre stimulation et réponse du système se combine à une croissance exponentielle des fibres en fonction du temps. Il s'agit là encore d'un phénomène d'autoréplication lié à la croissance et à la rupture des fibres à partir d'une taille critique de l'ordre du micromètre, celles-ci continuant de polymériser aux nouvelles extrémités ainsi formées [16]. De manière très exceptionnelle, les fibres organiques obtenues se sont révélées être des conducteurs métalliques, c'est-à-dire que les électrons sont capables d'être transférés dans une bande de conduction orientée dans la direction principale de l'empilement supramoléculaire et où ils peuvent diffuser librement sans apport d'énergie thermique [17]. La combinaison de ces propriétés d'auto-assemblage et de conduction électronique monodimensionnelle nous a permis de réaliser l'auto-construction de ponts conducteurs entre électrodes métalliques. Dans cet exemple, la simple immersion d'un nanocircuit dans une solution de triarylamine, une fois soumis à un stimulus lumineux et sous l'action du champ électrique, conduit à la formation des fibres orientées très précisément entre les électrodes et dans la direction du champ électrique (figure 4c-d) [18].

La fermeture du circuit qui en résulte permet ainsi d'adresser ces systèmes à l'échelle de la dizaine de nanomètres, c'est-à-dire à une échelle où les techniques de lithographie et de manipulation « top-down » arrivent à leurs limites intrinsèques. Ces résultats illustrent le potentiel de la chimie « bottom-up » des systèmes supramoléculaires complexes pour le développement de nouveaux matériaux. Ainsi, la combinaison d'un stimulus (la lumière) et d'un potentiel énergétique (le champ électrique) permet de produire une structure auto-organisée à un endroit précis (à l'échelle moléculaire) du dispositif, et avec la capacité de connecter différents domaines pour

y faire passer une information (les charges électriques). Ce type de connections dirigées constitue l'une des voies d'intérêt pour la chimie des systèmes où les phénomènes de transfert d'information s'avèrent centraux. Un objectif à très long terme sera par exemple de mimer la dynamique et la

plasticité des systèmes neuronaux capables de communiquer un signal électrique par associations entre fibres au sein de réseaux. Les objectifs plus immédiats et applicatifs sont reliés à la mise en œuvre de ces systèmes dans le domaine émergent de l'électronique organique et supramoléculaire [19].

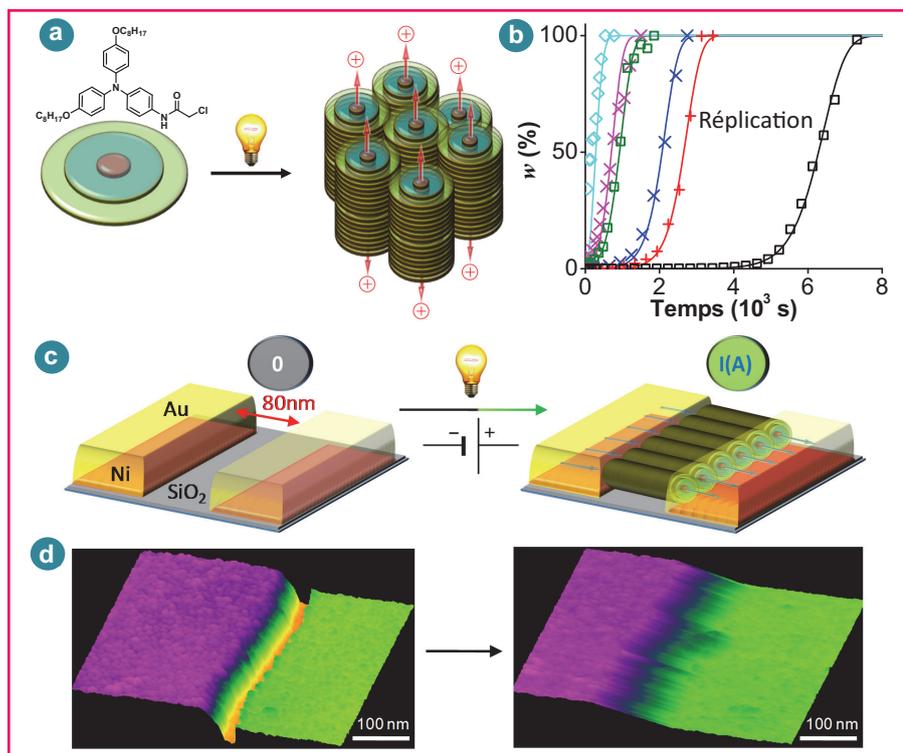


Figure 4 - a) Processus d'auto-assemblage hiérarchique d'une molécule de type triarylamine sous l'influence d'un stimulus lumineux dans un solvant chloré conduisant à la formation de fagots de fibres. b) Évolution de la fraction de composé triarylamine auto-assemblé en fonction du temps pour des taux d'oxydation décroissants (de gauche à droite), démontrant le caractère auto-réplcatif de l'auto-assemblage. c) Représentation schématique d'un dispositif à géométrie latérale fait de nanoélectrodes d'or déposées sur un substrat de silice et séparées par une tranchée de 80 nm (gauche) et auto-assemblages de triarylamines présentées en (a) après immersion du nanocircuit dans une solution de ces triarylamines sous l'influence d'un stimulus lumineux et en présence d'un courant électrique (droite). d) Topographie par microscopie à force atomique (AFM) de la tranchée ouverte avant irradiation lumineuse (gauche) et après fermeture de la tranchée par les triarylamines après irradiation lumineuse (droite). Sur l'image AFM à droite, les fibres de triarylamines sont observées entre les deux électrodes dans la direction du champ électrique.

a-b) Adapté de [16] avec permission. © 2014 American Chemical Society ; c-d) Reproduit de [18] avec permission. © 2012, Nature Publishing Group.

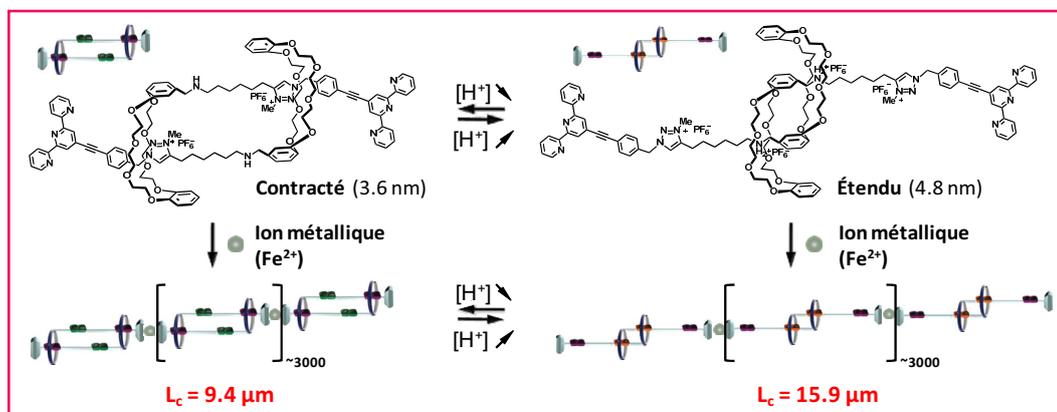


Figure 5 - Structures moléculaires des rotaxanes interpénétrés, bistables de symétrie  $C_2$  et leur polymérisation supramoléculaire en utilisant des ions métalliques de type  $Fe^{2+}$ . Sous l'influence du pH, une contraction micrométrique d'environ  $6,5 \mu m$  est observée entre le polymère étendu et son analogue contracté, correspondant à la contraction coopérative de tous les monomères impliqués dans la chaîne polymère.

Adapté de [20] avec permission. © 2012 Wiley.

## Mouvements moléculaires intégrés, à l'équilibre et hors équilibre

Une autre caractéristique des systèmes complexes, et en particulier des systèmes vivants, est leur capacité à intégrer de l'information, telle que l'intégration de divers signaux pour produire une réponse adaptée (on pensera aux phénomènes de régulation de la transcription de l'ADN par exemple), mais aussi l'intégration de fonctions produites au niveau moléculaire pour les amplifier aux échelles de tailles supérieures (on pensera par exemple aux mouvements coordonnés pour le transport ou le déplacement). Une des voies de recherche empruntées par la chimie des systèmes porte ainsi sur la compréhension et la réalisation de réseaux artificiels capables d'intégrer. Par exemple, en observant le fonctionnement du mouvement musculaire qui est assuré par le glissement collectif d'épais filaments de myosine le long de fins filaments d'actine, on s'aperçoit qu'il en résulte une contraction coopérative dans une unité sarcomère. Dans ce cas particulier, le déplacement individuel d'une tête de myosine a lieu sur une distance de 10 nm, mais l'intégration de ce mouvement mettant simultanément en jeu plusieurs milliers de ces protéines aboutit à un déplacement de  $1 \mu m$  du sarcomère. C'est ensuite l'intégration du mouvement produit par des milliers de sarcomères qui permet d'atteindre une contraction à l'échelle macroscopique. Nous avons récemment montré qu'il était possible de mimer ce principe d'intégration

au sein de polymères supramoléculaires dont les entités monomères sont formées par des rotaxanes interpénétrés de symétrie  $C_2$  et capables de reproduire un mouvement de glissement relatif entre deux chaînes (figure 5) [20].

Dans cet exemple, chacun des macrocycles rotaxanes possède une affinité préférentielle pour l'ammonium secondaire conduisant à une forme étendue dans un milieu suffisamment acide. En revanche, en milieu basique, les rotaxanes n'ont plus d'affinité pour l'amine secondaire correspondante et se déplacent par glissement jusqu'au site

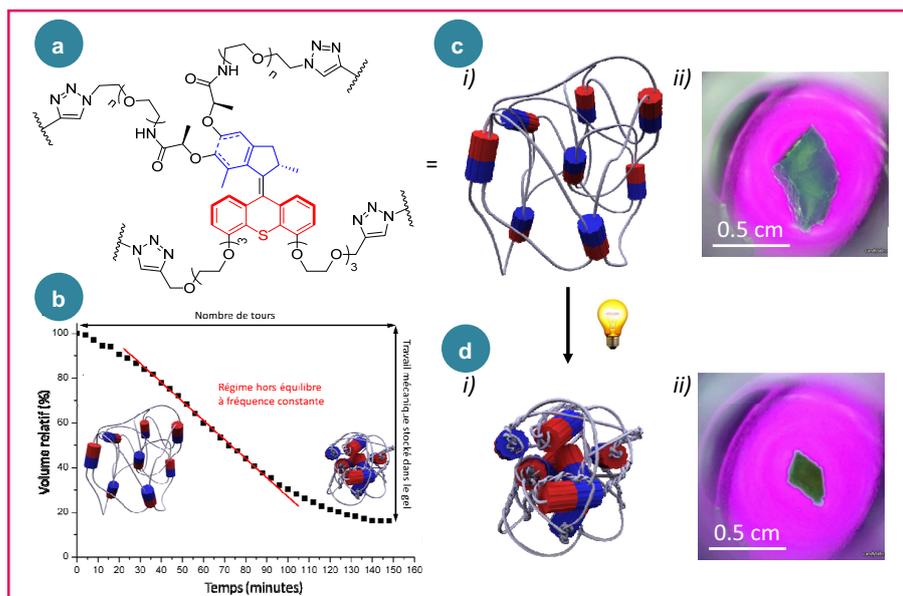


Figure 6 - a) Structure chimique du moteur moléculaire réticulé dans les chaînes polymères. b) Volume relatif mesuré lors de la contraction du gel durant une expérience d'irradiation lumineuse et illustrant l'état hors équilibre métastable du système durant l'enroulement des chaînes polymères. c) i) Représentation schématique du gel chimique associé à la structure chimique présentée en (a) avant irradiation UV et ii) image du gel (immérgé dans le toluène) avant irradiation UV. d) i) Représentation schématique du gel chimique associé à la structure chimique présentée en (a) après irradiation UV et ii) image montrant la contraction macroscopique du gel (immérgé dans le toluène) après irradiation UV.

Adapté de [22] avec permission. © 2015, Nature Publishing Group.

de coordination méthyl triazolium, conduisant à la contraction de l'unité individuelle sur une distance de 1,2 nm. Lorsque ces monomères sont polymérisés en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , via la coordination de leurs entités terpyridines terminales, des chaînes polymères de haut poids moléculaire sont obtenues (jusqu'à 8 millions de masse molaire). Il est alors possible d'observer, grâce aux techniques de diffusion du rayonnement, la contraction intégrée des unités rotaxanes agissant par milliers au sein d'une même chaîne polymère et conduisant à un mouvement de contraction globale de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$ . Cette amplification de quatre ordres de grandeur fonctionne ici par déplacement entre deux minima thermodynamiques, et une possible amplification macroscopique nécessitera de coupler ces chaînes polymères les unes aux autres dans une organisation hiérarchique similaire à celle rencontrée dans le cas des sarcomères décrits précédemment.

Nous avons également montré récemment qu'il était possible d'aller plus loin et d'atteindre des contractions macroscopiques dans des gels de polymères réticulés en tirant profit de l'énergie lumineuse capable d'induire le fonctionnement de moteurs moléculaires [21] hors équilibre thermodynamique (figure 6) [22]. Nous avons pour cela modifié des structures des moteurs rotatifs développés grâce au remarquable travail du professeur Feringa de l'Université de Groningue aux Pays-Bas. Ces unités sont capables de subir une isomérisation *cis-trans* de leur double liaison centrale fortement encombrée, puis d'évoluer par une transition thermique d'un atropoisomère instable vers un atropoisomère stable dont la différence d'énergie libre est directement liée à la présence d'un centre chiral sur le moteur. Ce cycle se répète ensuite à l'infini et de manière unidirectionnelle en raison même de la nature chirale du moteur. Il est ainsi possible d'atteindre des rotations continues à des fréquences très élevées de l'ordre du MHz. Notre travail a porté sur l'intégra-

tion de ces moteurs en tant que nœuds de réticulation au sein de réseaux polymères. Nous avons montré qu'une fois le gel chimique formé, la rotation de moteurs sous l'action de la lumière entraînait un enroulement des chaînes polymères pour produire de très fortes contractions du matériau à l'échelle du centimètre (figure 6c-d). Dans ce cas, le système intégré sur huit ordres de grandeur représente le premier exemple d'un matériau métastable artificiel impliquant le mouvement de millions de moteurs fonctionnant hors équilibre et capable de produire un mouvement coordonné macroscopique. Les implications de ce type de système sont nombreuses et leur fonctionnement permet d'envisager de nouveaux matériaux pour le stockage ou la transduction d'énergie, se rapprochant ainsi un peu plus du fonctionnement intégratif des moteurs biologiques.

## Conclusions et perspectives

Les sciences chimiques se sont construites depuis leur origine sur la synthèse, la purification et l'analyse de molécules pures. L'avènement de la chimie macromoléculaire puis de la chimie supramoléculaire nous ont peu à peu amenés à considérer des mélanges statistiques et/ou thermodynamiques d'entités plus ou moins diverses. Aujourd'hui, et notamment grâce à l'évolution parallèle des outils de caractérisation et de modélisation, il devient possible de manipuler des systèmes toujours plus riches où diverses espèces chimiques interagissent dans des réseaux de réactions ou d'interactions [23]. Ces études sont motivées en partie par la compréhension de la matière complexe qui exploite ces réseaux pour produire les fonctionnalités émergentes des systèmes auto-organisés et dont l'exemple ultime est la cellule. Sur ce chemin, la mise en œuvre de ces systèmes permet d'approcher de nouveaux types de matériaux fonctionnels dynamiques, capables de sélectionner certaines espèces suivant l'influence de paramètres environnementaux, capables d'amplifier des réponses à partir de certains stimuli même très faibles, ou encore capables d'intégrer des processus moléculaires complexes à travers de nombreux ordres de grandeurs. Les premières approches de matériaux systémiques [24] fonctionnant hors équilibre thermodynamique sont aujourd'hui envisageables, ouvrant ainsi la porte à un immense champ de recherche pour les sciences chimiques. Des applications sont envisageables dans les domaines des sciences de la santé, des sciences de l'information et des sciences de l'environnement [25].

Les auteurs remercient tous les étudiants et collaborateurs ayant participé aux travaux décrits dans cet article, ainsi que les financeurs des projets présentés, et notamment le Conseil européen de la recherche (ERC StG 257099), l'Agence nationale de la recherche (ANR), le Centre international de recherche aux frontières de la chimie (ICFRC), le laboratoire d'excellence Chimie des Systèmes complexes, la Fondation européenne pour la science (programme COST), le Centre national de la recherche scientifique et l'Université de Strasbourg.

## Références

- [1] Luisi P.L., *The Emergence of Life: From Chemical Origins to Synthetic Biology*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] Lehn J.-M., Perspectives in chemistry: steps towards complex matter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, p. 2836.
- [3] Prigogine I., *The End of Certainty*, Free Press, New York, 1997.
- [4] Lehn J.-M., Dynamic combinatorial chemistry and virtual combinatorial libraries, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, p. 2455.
- [5] Ramström O., Lehn J.-M., Drug discovery by dynamic combinatorial libraries, *Nat. Rev. Drug Disc.*, 2002, 1, p. 26.
- [6] Moulin E., Cormos G., Giuseppone N., Dynamic combinatorial chemistry as a tool for the design of functional materials and devices, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, p. 1031.
- [7] Giuseppone N., Schmitt J.-L., Schwartz E., Lehn J.-M., Scandium(III) catalysis of transimination reactions: independent and constitutionally coupled reversible processes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 5528.
- [8] Ramström O., Lehn J.-M., In situ generation and screening of a dynamic combinatorial carbohydrate library against concanavalin A, *ChemBioChem*, 2000, 1, p. 41.
- [9] Boul P.J., Reutenauer P., Lehn J.-M., Reversible Diels-Alder reactions for the generation of dynamic combinatorial libraries, *Org. Lett.*, 2005, 7, p. 15.
- [10] Ruff Y., Garavini V., Giuseppone N., Reversible native chemical ligation: a facile access to dynamic covalent peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, p. 6333.
- [11] Tauk L., Schröder A.P., Decher G., Giuseppone N., Hierarchical functional gradients of pH-responsive self-assembled monolayers using dynamic covalent chemistry on surfaces, *Nature Chem.*, 2009, 1, p. 649.
- [12] Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L., Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, 2011, 334, p. 965.
- [13] Xu S., Giuseppone N., Self-duplicating amplification in a dynamic combinatorial library, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, p. 1826.
- [14] Nguyen R., Allouche L., Buhler E., Giuseppone N., Dynamic combinatorial evolution within self-replicating supramolecular assemblies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, p. 1093.
- [15] Moulin E., Niess F., Maaloum M., Buhler E., Nyrkova I., Giuseppone N., The hierarchical self-assembly of charge nanocarriers: a highly cooperative process promoted by visible light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, p. 6974.
- [16] Nyrkova I., Moulin E., Armao J.J., Maaloum M., Heinrich B., Rawiso M., Niess F., Cid J.-J., Jouault N., Buhler E., Semenov A.N., Giuseppone N., Supramolecular self-assembly and radical kinetics in conducting self-replicating nanowires, *ACS Nano*, 2014, 8, p. 10111.
- [17] Armao J.J., Maaloum M., Ellis T., Fuks G., Rawiso M., Moulin E., Giuseppone N., Healable supramolecular polymers as organic metals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, p. 11382.
- [18] Faramarzi V., Niess F., Moulin E., Maaloum M., Dayen J.-F., Beaufrand J.-B., Zanettini S., Doudin B., Giuseppone N., Light triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects, *Nature Chem.*, 2012, 4, p. 485.
- [19] Moulin E., Cid J.-J., Giuseppone N., Advances in supramolecular electronics: from randomly self-assembled nanostructures to addressable self-organized interconnects, *Adv. Mat.*, 2013, 25, p. 477.
- [20] Du G., Moulin E., Jouault N., Buhler E., Giuseppone N., Muscle-like supramolecular polymers: integrated motions from thousands of molecular machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 12504.
- [21] Sauvage J.-P., Les nanomachines moléculaires : de la biologie aux systèmes artificiels et aux dispositifs. *L'Act. Chim.*, 2003, 263-264, p. 119.
- [22] Li Q., Fuks G., Moulin E., Maaloum M., Rawiso M., Kulic I., Foy J.T., Giuseppone N., Macroscopic contraction of a gel by the integrated motion of light-driven molecular motors, *Nature Nanotech.*, 2015, 10, p. 161.
- [23] Misuraca M.-C., Moulin E., Ruff Y., Giuseppone N., Experimental and theoretical methods for the analyses of dynamic combinatorial libraries, *New J. Chem.*, 2014, 38, p. 3336.
- [24] Giuseppone N., Toward self-constructing materials: a systems chemistry approach, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, p. 2178.
- [25] Busseron E., Ruff Y., Moulin E., Giuseppone N., Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials, *Nanoscale*, 2013, 5, p. 7098.



E. Moulin



G. Fuks



O. Gavot

Émilie Moulin est chargée de recherche au CNRS, Gad Fuks, maître de conférences à l'Université de Strasbourg, Odile Gavot, assistant ingénieur au CNRS, et Nicolas Giuseppone (auteur correspondant), professeur à l'Université de Strasbourg\* et à l'Institut Universitaire de France.



N. Giuseppone

\* Équipe SAMS, Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, BP 84047, F-67034 Strasbourg Cedex 2.  
Courriel : giuseppone@unistra.fr

Le cycle des Colloques « Chimie &... »  
s'enrichit d'un nouvel opus :

## Chimie &amp; Changement climatique

Mercredi 18 novembre 2015

Maison de la Chimie, Paris

L'objectif de ce colloque transdisciplinaire organisé dans le contexte de la COP-21 par la Fondation de la Maison de la Chimie est de débattre avec notamment des spécialistes du climat, des océans et de l'atmosphère de ce qui est et pourrait être l'apport des chimistes, qu'ils soient chercheurs ou responsables industriels, dans la compréhension des facteurs du changement climatique et dans la recherche de solutions.

Le colloque est ouvert à un large public, et notamment aux lycéens, étudiants et à leurs enseignants, pour permettre des échanges aussi vivants que souhaitable.

Inscription gratuite mais obligatoire.

<http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-31.html>

