

L'auto-organisation : vers une chimie de la matière complexe

Hervé This et Jean-Marie Lehn

Résumé	La matière complexe, vivante et pensante, s'est formée spontanément par auto-organisation. La chimie de l'auto-organisation cherche d'une part à mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre dans ce processus et, d'autre part, à les maîtriser pour obtenir des structures moléculaires et supramoléculaires sur mesure. La prise en compte de l'information moléculaire et, par ailleurs, de la plasticité de la constitution des objets chimiques permet aujourd'hui la conception et la réalisation d'ensembles moléculaires et supramoléculaires qui forment des réseaux dynamiques.
Mots-clés	Auto-assemblage, auto-organisation, chimie dynamique constitutionnelle, évolution, information, réseaux moléculaires dynamiques.
Abstract	Self-organization: towards complex matter chemistry Complex matter, up to living and thinking matter, appeared spontaneously, through self-organization. The chemistry of self-organization is on one hand trying to understand the mechanisms involved in this process and on the other hand to master them for creating molecular and supramolecular structures on demand. Taking into account both molecular information and the plasticity of chemical entities allows the design and generation of dynamical molecular and supramolecular networks.
Keywords	Self-assembly, self-organization, constitutional dynamic chemistry, evolution, information, dynamical molecular networks.

Quand l'Univers s'est refroidi, après le Big Bang, des particules purent former des atomes, puis des atomes purent s'associer en molécules ; ces dernières se groupèrent ensuite en agrégats stables, par exemple en membranes, qui délimitèrent des compartiments, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'apparaisse une matière de plus en plus complexe, qui devint vivante, puis pensante. L'auto-organisation est à l'origine de la complexification de la matière, et la compréhension de cette auto-organisation est l'une des plus grandes questions de la science [1].

Comment cette auto-organisation s'est-elle produite ? Observons d'abord qu'elle a opéré à la fois à l'échelle des molécules et à l'échelle du cosmos, avec la structuration des objets célestes. Si les forces gravitationnelles donnent lieu à l'auto-organisation dans ce dernier cas, ce sont les forces électromagnétiques qui ont opéré pour la constitution des systèmes moléculaires, des molécules à leurs assemblages et aux organismes vivants. Avant l'évolution biologique, l'évolution prébiotique qui a eu lieu s'est faite par action des forces électromagnétiques intra- et intermoléculaires, opérant une sélection sur la diversité des structures moléculaires, sous la pression de l'information moléculaire. Puis, avec l'apparition de la vie, des propriétés biologiques émergentes ont pris le relais [2].

Il revient aux sciences chimiques d'explorer ces mécanismes qui permettent de créer des assemblages moléculaires inédits, d'où résultent des fonctions de plus en plus complexes. La chimie supramoléculaire, qui édifie des systèmes chimiques à partir de constituants moléculaires interagissant par des forces non covalentes, a ouvert la voie à la mise en œuvre du concept d'« information moléculaire », en

vue d'arriver à maîtriser les caractéristiques spatiales (structurales) et temporelles (dynamiques) de la matière, ainsi que son auto-organisation [3].

Plus récemment, une nouvelle direction a été introduite, concernant la mise au point de systèmes chimiques moléculaires ou supramoléculaires dynamiques, capables de modifier leur constitution en réponse à des sollicitations physiques ou chimiques. Elle conduit à l'émergence d'une chimie adaptative et évolutive. La chimie révèle ainsi progressivement comment la matière se complexifie par auto-organisation. Le but est de découvrir, puis de mettre en œuvre, les lois qui gouvernent l'évolution de la matière, de l'inanimé à l'animé [4].

Auto-organisation et complexité

L'auto-organisation peut consister en l'association moléculaire ou supramoléculaire à partir de constituants à l'équilibre thermodynamique, permettant l'adaptation, en réaction à des stimuli. La plupart des processus de génération d'édifices chimiques organisés réalisés actuellement sont des systèmes à l'équilibre. Ils sont le siège d'une auto-organisation que l'on peut donc dire « passive » (*figure 1*).

Toutefois, il est crucial de mettre aussi au point des systèmes présentant une auto-organisation « active », où des processus hors équilibre sont déterminés par des processus chimiques ou physiques dissipatifs. Les systèmes auto-organisés qui modifient leurs propriétés structurales et fonctionnelles en réaction à des agents physiques ou chimiques peuvent être considérés comme présentant la faculté d'être adaptatifs. Ils s'ouvrent sur une chimie adaptative (voir plus loin).

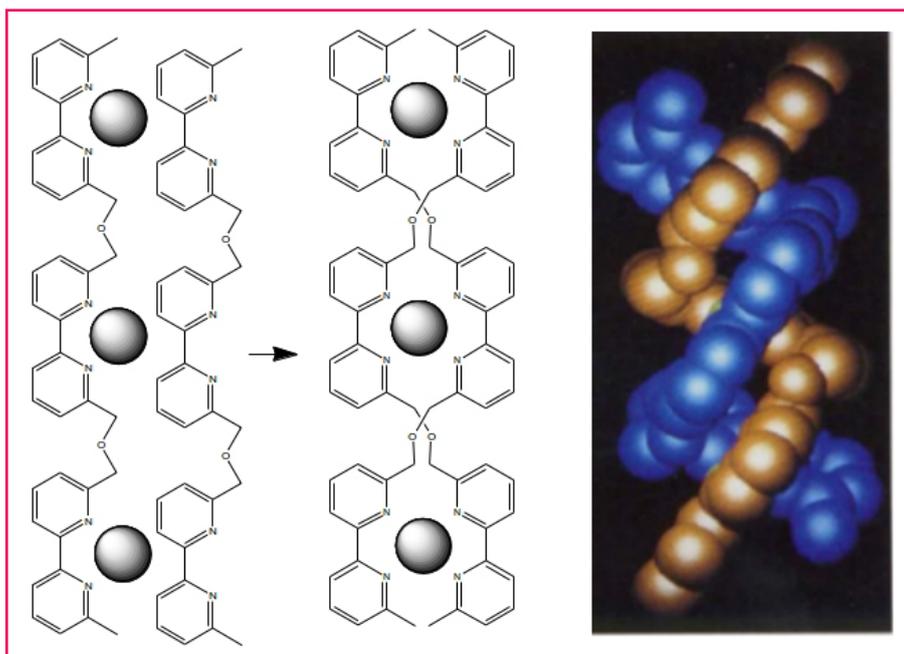


Figure 1 - Les hélicates s'obtiennent par auto-assemblage d'un complexe métallique hélicoïdale trinuécléaire ; c'est une auto-organisation passive.

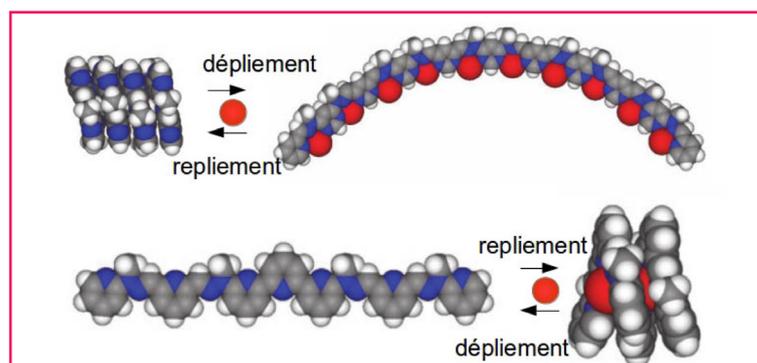


Figure 2 - La commande du mouvement moléculaire permet la mise au point de systèmes dynamiques. Des mouvements moléculaires réversibles sont possibles quand un brin moléculaire se lie à des cations métalliques, ou les libère : la structure passe d'une conformation hélicoïdale à une structure linéaire.

Dans les deux cas, passif ou actif, une complexité croissante conduit à l'émergence de caractéristiques de niveau supérieur : l'évolution chimique résulte de la sélection qui s'opère sur les structures fonctionnelles engendrées par l'action des forces inter- et intramoléculeaires sur les éléments matériels. Avant l'évolution darwinienne des organismes biologiques, il y a eu une évolution purement moléculaire dans le monde non-vivant, prébiotique, qui a progressivement conduit à l'apparition de la vie.

La complexité peut être caractérisée par une combinaison de trois paramètres : la « multiplicité », l'« interconnexion » et l'« intégration ». La multiplicité représente la diversité moléculaire en termes de constitutions et de fonctions. L'interconnexion inclut autant les interactions non covalentes que les interactions covalentes, avec leurs dynamiques. L'intégration désigne les relations entre les composants de l'ensemble avec des rétroactions et des régulations.

L'auto-organisation de la matière conduit à des degrés croissants de complexité, à partir de la diversité structurale moléculaire et de la sélection des composants les mieux adaptés. On peut agir sur les trois niveaux de l'information

(conception de systèmes moléculaires ou supramoléculaires programmés), de la constitution et de la dynamique (mouvements) par couplage à des agents physiques ou chimiques externes ou internes.

Dans son exploration de formes matérielles de plus en plus complexes, la chimie supramoléculaire s'est fondée sur la chimie moléculaire. En une sorte de rétroaction, la fertilisation de la chimie moléculaire par la dynamique constitutionnelle inhérente à la chimie supramoléculaire (avec des forces plus faibles que les forces covalentes, des modifications et des réorganisations des associations moléculaires restent possibles) a ouvert la voie à la « chimie adaptative ». La chimie supramoléculaire a tiré parti de la notion d'information moléculaire, cette information qui est stockée dans l'objet moléculaire et traitée au niveau supramoléculaire au travers des interactions entre molécules [5]. C'est cette information qui est mise en œuvre dans les processus de reconnaissance moléculaire. Les travaux portant sur l'auto-organisation de systèmes chimiques ont utilisé l'ensemble des interactions non covalentes : liaisons

hydrogène, interactions donneur-accepteur, forces de van der Waals... Ils ont notamment concerné la production d'architectures métallo-supramoléculaires sur mesure, qui combinent la richesse structurale des ligands et les caractéristiques des ions métalliques dans le dessein de programmer et commander de telles associations (figure 2).

La chimie dynamique constitutionnelle

Les associations supramoléculaires étant le fruit de liaisons faibles, la chimie supramoléculaire est une chimie d'entités qui peuvent se faire, se défaire et se refaire, se construire, se déconstruire et se reconstruire. Cette propriété était tenue pour acquise, normale, mais si l'on s'interroge sur ses potentialités, on comprend qu'elle permet une variation de constitution et une adaptation des objets supramoléculaires.

Une fois conscient de ce qu'offre cette dynamique intrinsèque aux systèmes supramoléculaires, on peut se demander pourquoi ne pas l'importer, aussi, dans la chimie moléculaire ? Il s'agirait de faire quelque chose que l'on essaie le plus souvent d'éviter en chimie moléculaire, une sorte d'hérésie, à savoir fabriquer à dessein des molécules susceptibles de tomber en morceaux, de se dissocier, au lieu de produire des assemblages atomiques durables (quand de tels assemblages sont trop fragiles, les chimistes les mettent souvent au froid pour les « calmer » !).

Pourquoi, en effet, ne pas faire l'inverse de ce qui a été fait ? Quelles nouvelles potentialités s'offrent aux chimistes si l'on met au point des molécules qui peuvent se dissocier, où l'on a intentionnellement introduit les possibilités de dissociation, puis de réassociation, en réaction aux modifications de leur environnement ?

Plus pratiquement, comment importer dans la chimie moléculaire cette dynamique constitutionnelle présente dans la chimie supramoléculaire ? Par l'introduction de liaisons qui peuvent se faire et se défaire réversiblement. On arrive ainsi à une « chimie dynamique », une chimie dont le caractère dynamique réside dans la constitution même de l'objet. Pour

Auto-organisation : assemblage spontané, mais contrôlé, de la matière organisée

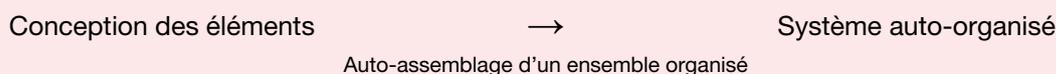
Auto-assemblage, auto-organisation, auto-construction... de quoi parle-t-on ?

Pour le physico-chimiste belge Ilya Prigogine (1917-2003), l'auto-organisation désignait une organisation hors d'équilibre, induite par un flux, tel un flux d'énergie ou de matière ; l'auto-assemblage aurait désigné les autres formes d'organisation spontanée. Toutefois, on peut aussi envisager une forme d'auto-organisation « passive » conduisant à l'assemblage spontané d'une structure organisée à l'équilibre thermodynamique.

Assemblage : c'est une action. Auto-assemblage ? Une action spontanée. On comprend que le(la) chimiste réunit les éléments moléculaires qui vont s'assembler spontanément, mais de façon planifiée, afin de produire un édifice qui se sera auto-assemblé, et qui aura une organisation, de sorte qu'il y aura, une auto-organisation dans l'édifice.

L'étape initiale de « conception » (*design*, en anglais) est alors la mise au point de systèmes qui s'auto-assemblent sous la commande de l'information moléculaire inscrite dans les molécules et qui détermine la manière dont ces éléments se connectent les uns aux autres pour produire l'objet supramoléculaire organisé final. Dans « conception », il y a « concept », un ancrage essentiel pour les travaux modernes de chimie supramoléculaire. D'ailleurs, il devient légitime de parler de conception moléculaire, ou de conception supramoléculaire... ce qui n'épuise pas la discussion à propos de systèmes auto-organisés, produits, donc, par auto-assemblage d'un objet supramoléculaire organisé.

De sorte que, finalement, on peut proposer le schéma suivant :



Dans une telle description, les membranes phospholipidiques résultent de l'agrégation des molécules qui les composent, sans organisation stricte, et sont donc auto-assemblées, qu'elles soient naturelles ou artificielles.

Fabriquer ? Construire ? Assembler ? Réalisation d'un objet, un édifice, un ouvrage d'art selon un plan déterminé à partir de ses éléments par un agent extérieur. Auto-xxxx désigne un système conçu de sorte à ce qu'il contienne toutes les données/informations requises pour une mise en place spontanée **mais** contrôlée/prédéterminée.

la chimie moléculaire, la dynamique est intentionnelle : il faut la vouloir ; en revanche, pour la chimie supramoléculaire, elle est intrinsèque, comprise dans l'objet. Il existe donc deux sortes de reconnaissances entre molécules : l'une est interactionnelle, supramoléculaire, et l'autre est fonctionnelle, fondée sur des groupes réactifs complémentaires qui forment des liaisons covalentes réversibles.

Ainsi, s'ajoutant aux domaines de la dynamique des réactions chimiques et de la dynamique des mouvements moléculaires, s'est développée une dynamique de la constitution des objets chimiques : la « chimie dynamique constitutionnelle » (CDC), avec deux volets ; le premier volet est moléculaire, covalent, et le volet supramoléculaire est non covalent. Un nombre croissant de laboratoires en explore les diverses facettes, et les articles qui suivent, dans ce dossier, montrent des exemples de développements récents.

La traduction de la notion d'auto-organisation en synthèse chimique est celle d'auto-synthèse. L'auto-organisation avec formation de liaisons covalentes est, en quelque sorte, la synthèse ultime, programmée, une façon nouvelle de faire la synthèse chimique : laisser les molécules s'édifier d'elles-mêmes, comme pour les architectures supramoléculaires. De cette manière, des architectures moléculaires impressionnantes ont déjà été obtenues, et, surtout, il aurait été très difficile d'obtenir de tels objets par une synthèse chimique par étapes. On voit là une sorte d'auto-synthèse, avec une optimisation de la matière et de l'énergie mises en jeu, fondée sur l'utilisation de l'information moléculaire ou supramoléculaire. La réversibilité est clé dans ces synthèses : le processus doit être dynamique pour qu'il y ait possibilité d'exploration et de choix parmi une large diversité de sous-unités et de réactifs moléculaires.

La question de la sélection

Qui dit diversité dit sélection. La variabilité de constitution, fondée sur la sélection d'objets différents, permet une adap-

tation de la constitution, selon les conditions, sous la pression de facteurs externes (par exemple, le milieu ou un effecteur chimique) ou internes (par exemple, une forme privilégiée). De la chimie moléculaire, où l'on maîtrise la liaison covalente, à la chimie supramoléculaire, où l'on utilise les liaisons non covalentes, on se dirige vers une chimie adaptative, qui incorpore diversité, dynamique et sélection dans l'élaboration de ses objets, comme annoncé en introduction.

La chimie dynamique constitutionnelle est devenue un domaine de plus en plus actif. La formation de constituants fonctionnels par sélection a été mise en œuvre dans de nombreux cas : récepteurs, substrats et inhibiteurs de molécules biologiques, substances bioactives, nanostructures et agrégats dynamiques dans leur constitution.

Dans le cas de matériaux, la réponse constitutionnelle à divers stimuli ou effecteurs ouvre la voie vers des matériaux fonctionnels adaptatifs, tels les « dynamères », ou polymères dynamiques [6].

À ce sujet, on verra dans ce dossier l'article « Systèmes chimiques auto-organisés et matériaux » de E. Moulin, G. Fuks, O. Gavat et N. Giuseppone. Ces matériaux peuvent subir des modifications de leurs propriétés physiques ou chimiques lors de changements tels que l'incorporation de monomères nouveaux ou la recombinaison des composants : ce dernier mécanisme permet notamment la mise au point de matériaux capables d'autoréparation, tels que des films fabriqués à base de dynamères (*figure 3*).

Il est aussi possible de combiner la formation et la rupture de liaisons covalentes, au niveau moléculaire, et d'interactions non covalentes, au niveau supramoléculaire. C'est par exemple le cas pour les édifices dits métallo-supramoléculaires, lorsque, à l'échange de ligands sur un centre métallique, s'ajoute l'échange amine/imine sur un groupe carbonyle porté par le ligand (*figure 4*).

Les trois types de chimie dynamique, concernant réaction, mouvement et constitution, peuvent être mis en œuvre dans la même entité suivant différentes combinaisons. La

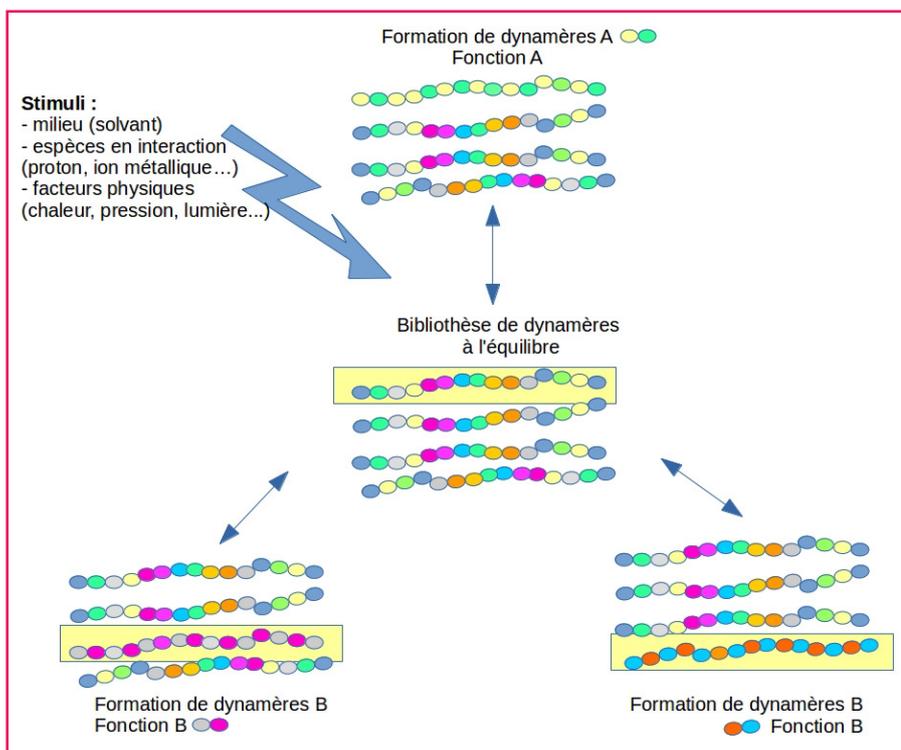


Figure 3 - Adaptation d'une bibliothèque de dynamères (au centre) à l'application de divers stimuli (A, B, C) par génération d'un dynamère spécifique du stimulus.

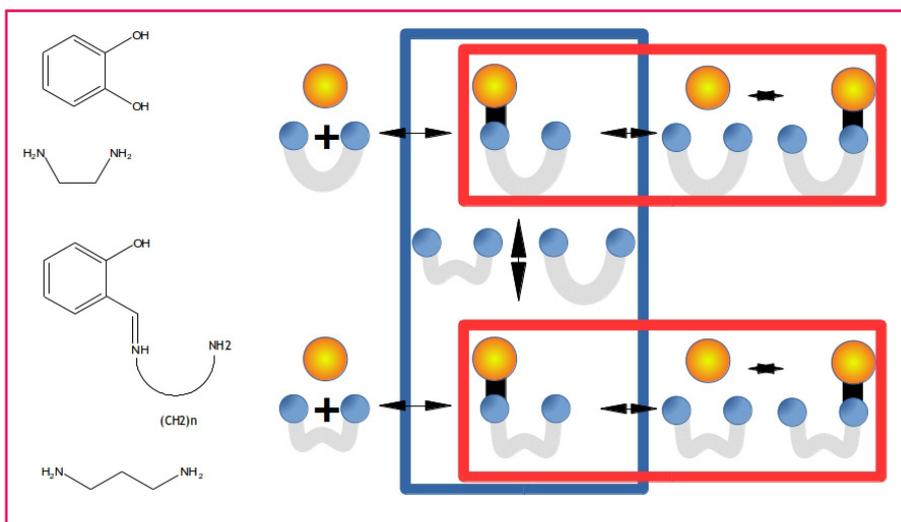


Figure 4 - Fusion de processus constitutionnels et de mouvements dynamiques covalents : formation réversible d'imines à partir d'un composé carbonyle et d'une diamine terminale (à gauche), l'échange de diamine par transamination (cadre bleu) et le mouvement alternatif de l'unité alkylidène entre les sites terminaux de la diamine (cadres rouges). Les structures de gauche montrent des exemples de molécules pouvant intervenir dans ces réactions.

dynamique de mouvement comprend des mouvements résultant de changements de forme réversibles (avec notamment des changements de conformation ou de configuration), des moteurs et des machines moléculaires. La dynamique de constitution repose sur des changements réversibles de la constitution des entités moléculaires et supramoléculaires, par échange de constituants. Par exemple, les imines sont susceptibles de participer à ces deux dynamiques, de mouvement et de constitution. D'une part, elles peuvent effectuer des mouvements de type moteur moléculaire, puisqu'elles peuvent subir un cycle d'interconversion complet comprenant

deux isomérisations : une transformation E-Z induite par la lumière, avec rotation autour de la liaison C=N, et une inversion thermo-activée de l'azote qui ramène de l'isomère Z à l'isomère E. D'autre part, elles peuvent subir un changement de constitution par échange de constituants (figure 5).

Un cas particulièrement intéressant est celui d'imines de chaînes d'oligoamines [7], où le résidu alkylidène passe d'un site amine à un site voisin et peut passer d'une molécule à une autre, effectuant ainsi un changement de constitution par échange du partenaire amine. Un déplacement a lieu, avec les oligoamines linéaires symétriques : le résidu alkylidène « marche » sur le chemin moléculaire. Ainsi les imines se comportent comme des prototypes très simples, mais adaptables, de systèmes capables de présenter des mouvements de sous-unités moléculaires et de devenir des moteurs moléculaires si de la directionnalité est introduite, comme cela a été réalisé récemment.

La chimie adaptative

Une fois introduite l'auto-organisation, s'appuyant sur la diversité constitutionnelle dynamique, et une fois introduite la notion de sélection, le chemin mène progressivement vers une chimie que l'on peut qualifier d'adaptative et d'évolutive. Dans le panorama de ce processus primordial d'auto-organisation, de la chimie moléculaire et supramoléculaire, on passe à une chimie dynamique dans la constitution de ses objets, qu'ils soient moléculaires ou supramoléculaires, rendant possible une chimie adaptative aux deux niveaux.

Adaptation et auto-organisation sont liées. Par « adaptation », on désigne la capacité d'un système à subir une réorganisation en réaction à des stimuli externes en explorant l'hypersurface des combinaisons constitution/structure/énergie. Les processus d'auto-organisation, de ce fait, peuvent en principe produire des entités moléculaires ou supramoléculaires en sélectionnant les composants élémentaires corrects. Ainsi, par-delà l'auto-organisation par conception, qui se fonde sur une programmation du processus, s'établit un auto-assemblage par sélection, s'appuyant sur la CDC.

Les divers processus présentés précédemment constituent la base et une illustration d'une chimie adaptative aux deux niveaux moléculaire ou supramoléculaire. Le mélange des diverses caractéristiques (information, programmabilité, dynamique, réversibilité, diversité structurale et constitutionnelle) ouvre de vastes perspectives vers une chimie adaptative et évolutive. L'adaptation correspond à la réaction et à la modification des systèmes dynamiques à des agents et actions physiques ou chimiques, telles que modifications du milieu, échange de phase, stimuli physiques (température, lumière, pression...) ou chimiques (protons, ions).

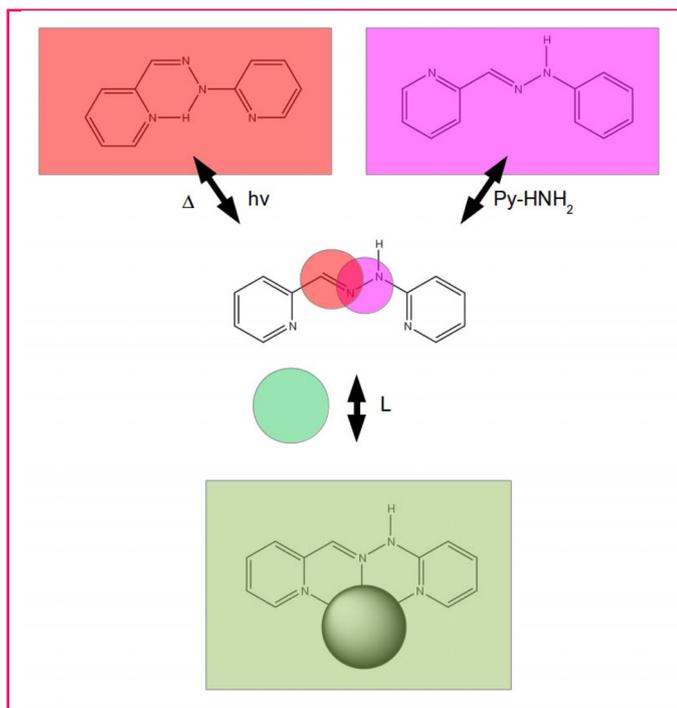


Figure 5 - Trois types de réactions dynamiques réversibles opérant sur une molécule de bispyridyl hydrazone : dynamique de configuration, photochimique et isomérisation thermique (en haut à gauche) ; dynamique de constitution, par échange de composant (en haut à droite) ; inclusion d'un ion métallique par des liaisons de coordination (en bas).

Ainsi les architectures métallosupramoléculaires présentant des équilibres en solution peuvent s'adapter à l'état solide, en formant une seule entité, par cristallisation, ou se transformer en cas de changement de solvant. De même, les dynamères peuvent sélectionner dans leur environnement des composés spécifiques, en réaction à des modifications de la composition du milieu, comme par exemple sous l'action d'effets hydrophobes.

Le passage d'un environnement hydrophile à un environnement hydrophobe, ou *vice versa*, est particulièrement important dans les systèmes vivants. Il a notamment lieu dans les transports transmembranaires, à travers des membranes liquides, ainsi que des membranes bicouches artificielles ou naturelles. Par exemple, une bibliothèque covalente dynamique de constituants de type imine, dissous dans un mélange acétonitrile-eau, subit des réorganisations de constitution lors d'une séparation de phase liquide-liquide induite par un stimulus physique (la chaleur) ou par un effecteur chimique (sel inorganique, composé hydrophile ou hydrophobe ajouté). Le mécanisme est réversible, régénérant la bibliothèque initiale lors de la réunification de phases.

Les dynamiques multiples permettent d'obtenir des adaptations multiples par optimisation de plusieurs caractéristiques des systèmes : constitution, mouvement, structure. L'adaptation constitutionnelle multiple présente des caractéristiques de coévolution : une ou plusieurs espèces en interconversion opèrent en synergie et renforcent la formation de chacune d'entre elles, par optimisation simultanée. C'est le cas pour la formation parallèle renforcée de récepteurs dynamiques sous l'action des substrats qui leur correspondent le mieux [8].

Par exemple, la formation simultanée d'un ligand macrocyclique bis(imine) et la complexation d'un ion métallique

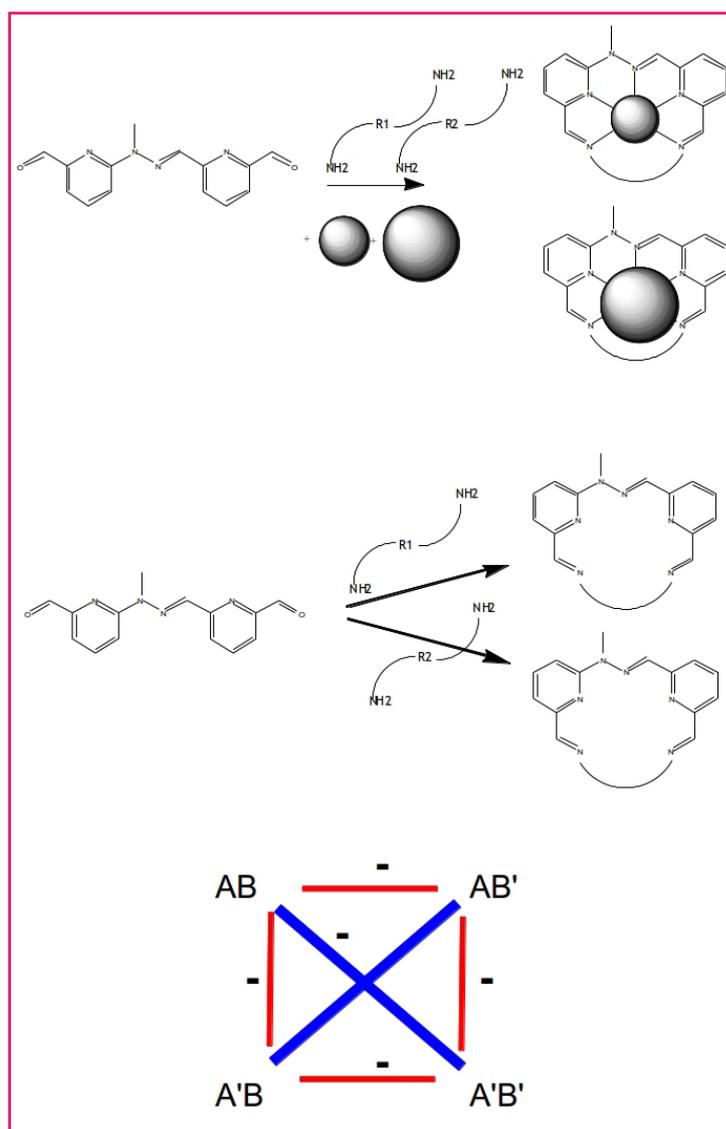


Figure 6 - Coévolution : deux agonistes sont simultanément amplifiés par l'expression synergique des membres les mieux adaptés d'une paire récepteur (ligand)-substrat (cation métallique) (en haut).

Il s'agit de l'illustration d'un processus par lequel l'assemblage de deux ligands macrocycliques L et L' à leurs composants acycliques est guidé par la liaison de l'ion métallique privilégié M ou M' respectivement. En bas, on a représenté le processus précédent par un réseau carré.

provoquent la génération synergique des complexes les plus stables : chaque ion métallique sélectionne la diamine qui produit le ligand macrocyclique le mieux adapté (celui qui se lie le plus fortement), et inversement (figure 6). Autrement dit, les substrats (ions métalliques) produisent leurs propres récepteurs par sélection parallèle des meilleurs composants. La capacité pour des ions métalliques de réarranger un polymère dynamique covalent pour produire un nouveau polymère et de révéler la présence des cations par des signaux optiques est, d'ailleurs, un cas « d'auto-signalisation ».

De tels processus sont intéressants pour l'étude du comportement adaptatif en milieu abiotique, tout comme dans les systèmes de transport membranaires, et ils pourraient avoir des applications pour la libération contrôlée de principes actifs. En outre, ils permettent d'associer des dynamiques moléculaires en conditions hors d'équilibre à des changements de phase. Se présente notamment le cas de la chimie dynamique aux interfaces, où une répartition dynamique des composants a lieu lors des transferts de phase.

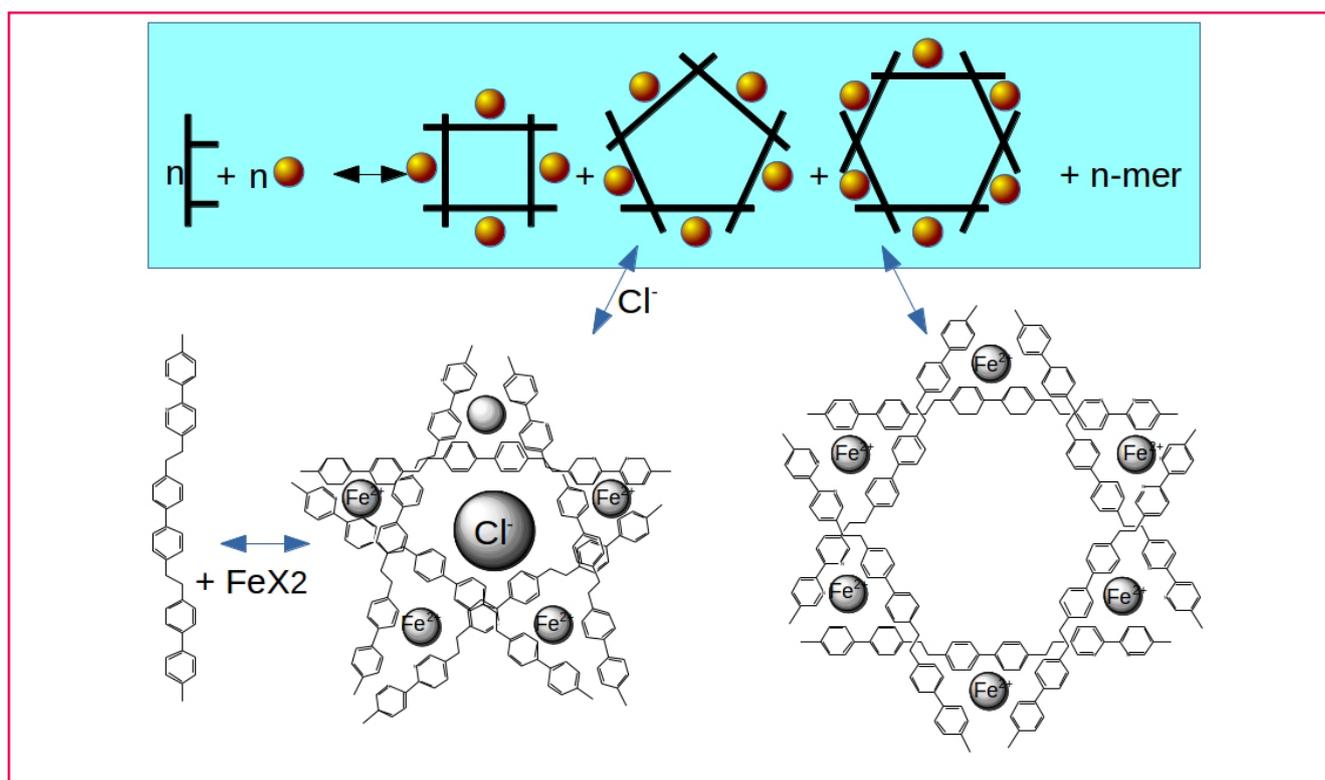


Figure 7 - Bibliothèque dynamique d'hélicates circulaires (en haut). Un tel système peut conduire à un réseau dynamique.

Dans ce dossier, on verra, notamment, la conception supra-moléculaire d'architectures auto-assemblées à base de guanine à des interfaces (A. Ciesielski, S. Haar, M. El Garah, M. Surin, S. Masiero et P. Samori).

Chimie des réseaux et des systèmes

L'idée de chimie dynamique s'élargit avec celle des « réseaux dynamiques constitutionnels » : dans le chemin vers la complexité et des niveaux plus élevés d'auto-organisation, la CDC donne accès à des réseaux de constituants en inter-conversion connectés par leur composition, leur structure ou les réactions mises en œuvre. Ainsi, les constituants des bibliothèques dynamiques constitutionnelles engendrées par la CDC forment des réseaux dynamiques constitutionnels complexes. Les relations entre les constituants définissent des comportements agonistes ou antagonistes, selon que l'expression d'un constituant augmente ou diminue l'expression d'autres constituants du réseau. De tels réseaux procurent de la robustesse aux systèmes [9]. À ce propos, on trouvera dans ce dossier un exemple dans l'article de M. Barboiu (« Membranes du futur : vers la sélection naturelle des fonctions »).

Les relations entre constituants peuvent s'analyser à l'aide de graphes représentant des réseaux plus ou moins complexes. Dans le cas le plus simple, un ensemble de quatre constituants peut être représenté par un réseau bidimensionnel : un carré dont les sommets portent les constituants et dont les arêtes et les diagonales décrivent respectivement les relations antagonistes et agonistes entre les membres du réseau. Par exemple, sur la *figure 7*, est représenté le cas de quatre constituants A, A', B, B', qui engendrent quatre constituants AB, A'B, AB', A'B', par des associations réversibles de A et A' avec B et B'. Ces réseaux sont adaptatifs, car les pondérations de leurs sommets et de leurs

connexions réagissent à l'application d'un stimulus ou d'un effecteur. Par exemple, ajouter à un tel système un effecteur E qui agirait sur le constituant AB en augmentant son poids conduit simultanément à une augmentation du poids de son agoniste A'B', tout en réduisant les antagonistes AB' et A'B.

Ce type de réseaux permet d'appréhender le comportement d'un ensemble complexe soumis à diverses sollicitations. Par exemple, l'amplification d'un élément du réseau peut être utilisée à dessein pour amplifier son(s) agoniste(s). Cette manière indirecte de procéder est particulièrement intéressante si un constituant présente une propriété désirée, mais que son amplification directe n'est pas possible. Cela pourrait par exemple être le cas dans l'expression d'un constituant conduisant à la formation d'une structure organisée, tel qu'une phase mésomorphe ou un gel, ou d'un constituant présentant une propriété spécifique, optique par exemple.

La plupart des études de réseaux dynamiques constitutionnels étudiés ont porté sur des systèmes bidimensionnels en carré, mais un cas tridimensionnel a été exploré pour un système où les constituants se distribuent entre deux phases. Les quatre constituants d'un réseau forment un carré dans chaque phase, et les interconnexions entre ces deux carrés d'une phase à l'autre définissent un prisme à base carrée. Les arêtes qui traversent l'interface relient les mêmes constituants d'une phase à l'autre. Les diagonales connectent les agonistes entre les deux phases. Les constituants peuvent se placer dans la phase la plus favorable, à la manière de niches écologiques.

L'implémentation en chimie des caractéristiques de la complexité (voir plus haut) et la mise en œuvre de niveaux de plus en plus élevés d'auto-organisation ouvrent la voie à une chimie des systèmes complexes, passant des espèces aux systèmes, des propriétés aux fonctions, des structures à l'information vers des états de complexité croissante de la matière.



De gauche à droite : le chef triplement étoilé Pierre Gagnaire, Jean-Marie Lehn et Hervé This, réunis à l'occasion de la conférence donnée par Hervé This et Pierre Gagnaire samedi 4 juillet lors du Symposium organisé à l'ISIS (3-5 juillet 2015) pour le 50^e anniversaire du laboratoire de Jean-Marie Lehn, événement qui a réuni environ 170 de ses collaborateurs à travers les âges...

Références

- [1] Lehn J.-M., Perspectives in chemistry: steps towards complex matter, *Angew. Chem.*, **2013**, *52*, p. 2836.
- [2] a) Eigen M., Selforganization of matter and the evolution of biological macromolecules, *Naturwissenschaften*, **1971**, *58*, p. 465 ; b) Eigen M., Wie entsteht Information? Prinzipien der Selbstorganisation in der Biologie, *Ber. Bunsen-Ges.*, **1976**, *80*, p. 1059 ; c) Lifson S., Chemical selection, diversity, teleonomy and the second law of thermodynamics: reflections of Eigen's theory of self-organization of matter, *Biophys. Chem.*, **1987**, *26*, p. 303 ; d) Newth D., Finnigan J., Emergence and self-organization in chemistry and biology, *Aust. J. Chem.*, **2006**, *59*, p. 841 ; e) Küppers B.-O., *Information and the Origin of Life*, MIT Press, **1990**.
- [3] Lehn J.-M., Programmed chemical systems: multiple subprograms and multiple processing/expression of molecular information, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6(12)*, p. 2097.
- [4] a) Lehn J.-M., Constitutional dynamic chemistry: bridge from supramolecular chemistry to adaptive chemistry, *Topics in Current Chemistry*, M. Barboiu (ed), Springer, **2012** ; Lehn J.-M., From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, p. 151.
- [5] a) *Dynamic Combinatorial Chemistry*, B.L. Miller (ed), Wiley, **2010** ; b) *Dynamic Combinatorial Chemistry*, J.N.H. Reek, S. Otto (eds), Wiley-VCH, **2010**.
- [6] a) Lehn J.-M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, *69*, p. 1 ; b) Kato T., Hydrogen-bonded liquid crystals: molecular self-assembly for dynamically functional materials, *Struct. Bonding*, **2000**, *96*, p. 95 ; c) Brunsveld L., Folmer B.J.B., Meijer E.W., Sijbesma R.P., Supramolecular polymers, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 4071 ; d) Schubert U.S., Eschbaumer C., Makromoleküle mit Bipyridin- und Terpyridinkomplexen als Verknüpfungsstellen: erste Schritte auf dem Weg zu metallo-supramolekularen Polymeren, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, p. 3016 ; Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: towards metallosupramolecular polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 2892 ; e) *Supramolecular Polymers*, 2nd ed., A. Ciferri (ed), Taylor & Francis, **2005** ; f) Lehn J.-M., Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, p. 814 ; g) De Greef T.F.A., Smulders M.M.J., Wolfs M., Schenning A.P.H.J., Sijbesma R.P., Meijer E.W., Supramolecular polymerization, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, p. 5687 ; h) Fox J.D., Rowan S.J., Supramolecular polymerizations and main-chain supramolecular polymers, *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 6823 ; i) Lehn J.-M., Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers, *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, p. 611 ; j) 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] Folmer-Andersen J.F., Lehn J.-M., Constitutional adaptation of dynamic polymers: hydrophobically driven sequence selection in dynamic covalent polyacylhydrazones, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, p. 7800 ; Constitutional adaptation of dynamic polymers: hydrophobically driven sequence selection in dynamic covalent polyacylhydrazones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 7664.
- [8] Ulrich S., Lehn J.-M., Adaptation to shape switching by component selection in a constitutional dynamic system, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 5546.
- [9] Kovaříček P., Lehn J.-M., Merging constitutional and motional covalent dynamics in reversible imine formation and exchange processes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 9446.



H. This

Hervé This est directeur de l'Agro-ParisTech-Inra International Centre for Molecular Gastronomy*.

Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987, membre de l'Académie des sciences, est professeur émérite à l'Université de Strasbourg**.



J.-M. Lehn

* International Centre for Molecular Gastronomy AgroParisTech-INRA, Groupe de Gastronomie moléculaire (Laboratoire de chimie analytique, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliment GENIAL), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@agroparistech.fr

** Laboratoire de chimie supramoléculaire, ISIS-Université de Strasbourg, 8 allée Gaspard Monge, F-67000 Strasbourg.
Courriel : lehn@unistra.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique
LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...