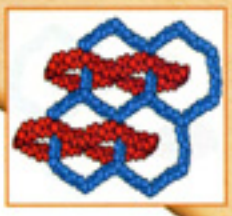

Multistabilité moléculaire. Implications pour les commutateurs et machines moléculaires

Jean-Pierre Launay*, professeur à l'université Paul Sabatier, Toulouse, et à l'Institut Universitaire de France

Summary **Molecular multistability. Implications for Molecular Switches and Machines**
Following the considerations initiated in 1988 on molecular bistability (O. Kahn and J.-P. Launay, *Chemtronics*, **1988**, *3*, p. 140), we discuss the necessary conditions to obtain a *unidirectional* molecular rotation (able to perform work if the motion is maintained by energy supply), starting from a molecular system presenting multistability. This appears possible by driving its potential energy curve between two states, the most efficient way using two asymmetric potentials shifted one from the other. The classical model of this motor is built from a cogged wheel, with two active pawls in an out-of-phase synchronization.

Mots-clés Bistabilité, hystérésis, moteurs moléculaires, machines moléculaires, commutateurs moléculaires.
Key-words Bistability, hysteresis, molecular motors, molecular machines, molecular switches.

« *Il faut se fixer des défis, de préférence ambitieux. Ils jouent le rôle de la lumière au bout de la route* » (O. Kahn).

La bistabilité était une notion qui fascinait Olivier Kahn. Dans un article publié en 1988 [1], nous avions cherché à formaliser le concept, en utilisant notamment des réseaux de courbes d'énergie potentielle modifiées par une perturbation extérieure (*figure 1*). Dans ces courbes, l'énergie potentielle était portée en fonction de « l'état », c'est-à-dire, pour le cas qui sera considéré ici d'une molécule isolée, une coordonnée interne décrivant la géométrie du système. La perturbation, *qui est imposée et contrôlée de l'extérieur*, était typiquement un champ électrique ou magnétique pouvant varier de façon continue. Ainsi ces courbes permettaient de prévoir la réponse (état) d'un système en fonction de la commande (perturbation) appliquée, tout en tenant compte des aspects microscopiques (agitation thermique, effet tunnel éventuel, etc.), en utilisant les raisonnements généraux de la théorie des catastrophes [2]. La « promenade » sur ces réseaux de courbes permettait de clarifier les conditions de passage d'un état stable dans un autre, et notamment d'apparition ou non d'un hystérésis. Notre préoccupation était alors orientée vers les systèmes moléculaires (matériaux ou même molécule unique) permettant de stocker une information sous forme binaire.

Ce type de problème reçoit actuellement une nouvelle impulsion, avec l'essor des nanosciences et des nanotechnologies, et en particulier les nombreuses propositions de « machines » et « moteurs » moléculaires [3]. Or les interrogations sur le stockage moléculaire de l'information et sur la

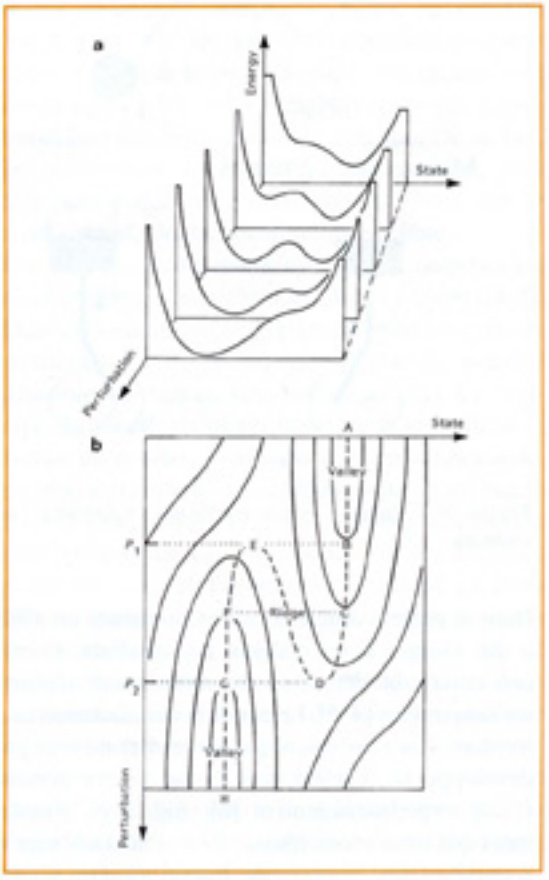

Figure 1 - Énergie en fonction de l'état (ici la géométrie de la molécule) et de la perturbation. (a) vue tridimensionnelle ; (b) vue en courbes de niveau. (Réf. [1], Copyright John Wiley 1988, rep. autor.).

* CEMES, CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 04. Tél. : 05 62 25 78 32. Fax : 05 62 25 79 99.
E-mail : launay@cemes.fr

mécanique à très petite échelle sont liées. Le contrôle de l'évolution d'un système microscopique passant d'un état à un (ou plusieurs) autre(s) d'énergie(s) voisine(s) est important, aussi bien pour la conception de mémoires binaires moléculaires, que pour la réalisation d'un véritable moteur. Nous appellerons moteur un dispositif conduisant à un mouvement *unidirectionnel*, susceptible de fournir un travail par apport permanent d'énergie, par exemple une rotation *dans un sens déterminé* (*figure 2*).

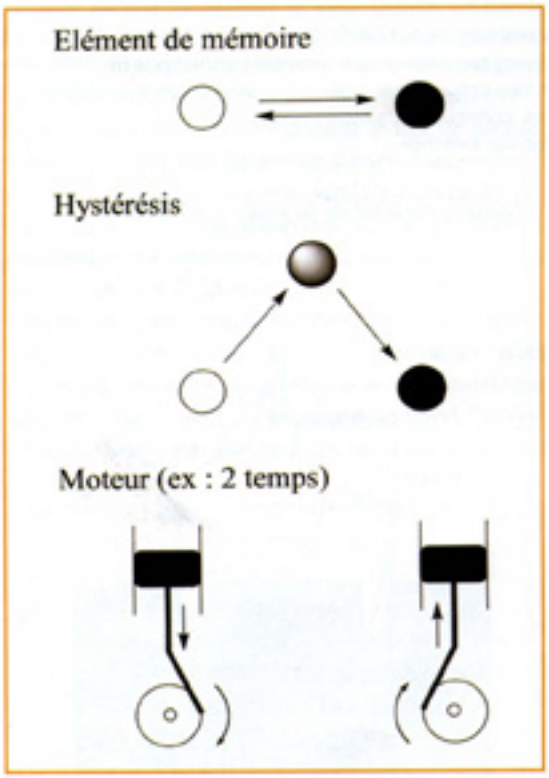

Figure 2 - Relation entre mémoires, hystérésis, et moteurs.

Dans le présent article, la réflexion menée en 1988 a été élargie pour intégrer les résultats récents concernant la détection du mouvement d'objets nanométriques [4, 5]. Le cas de la commutation moléculaire (au sens électrique du terme) ne sera pas développé ici, car on peut le considérer comme résolu expérimentalement [6]. Signalons simplement que nous avons réussi récemment à associer la propriété (bien connue) de bistabilité d'un photochrome réversible avec le phénomène de transfert électronique intramoléculaire intervalence [6c]. Le phénomène ainsi contrôlé est un transfert complet d'électron entre deux sites redox, et de ce fait nous disposons d'un « commutateur électronique » jouant entre les deux sites le même rôle que son

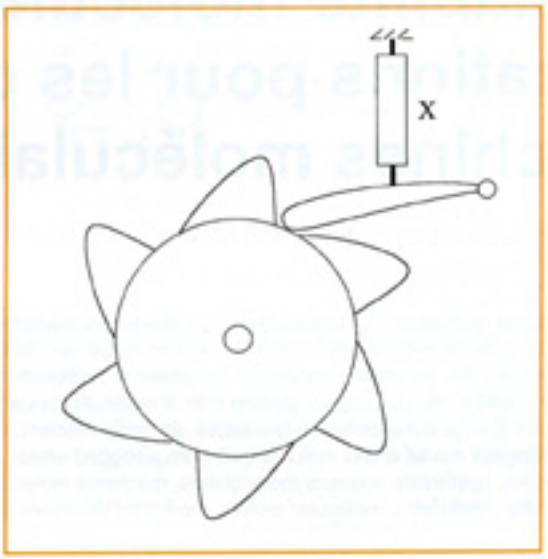

Figure 3 - Paradigme de la roue à cliquet (adapté de Feynman) [8]. X désigne soit un ressort, soit un actionneur. Si X est un ressort, alors qu'au niveau macroscopique une agitation aléatoire peut générer un mouvement unidirectionnel, au niveau microscopique, il n'en est plus de même. En effet, l'énergie se répartit sur tous les degrés de liberté, *y compris celui correspondant à la position du cliquet*, de sorte que ce dernier peut sauter au moment où la roue tend à tourner en sens inverse.

équivalent macroscopique entre deux conducteurs métalliques.

Revenons maintenant aux machines et moteurs moléculaires. L'objectif considéré ici est l'obtention d'un mouvement de rotation unidirectionnel pour un équipage mobile (« roue » voir *figure 3*), mais les concepts développés s'appliqueront aussi au cas d'un mouvement de translation, ce dernier étant le cas limite lorsque le diamètre de la roue devient très grand. On se placera dans une approche semi-classique, c'est-à-dire que le comportement pourra être décrit par une courbe d'énergie potentielle $E = f(\theta)$, θ étant l'angle de rotation définissant la position de l'équipage mobile, et on recherchera les conditions à remplir pour que le système occupe successivement et dans un ordre déterminé un certain nombre de « stations » correspondant à des minimums locaux de la courbe. Notons qu'il est très difficile d'entretenir un mouvement *cohérent* de rotation avec un objet quantique, et de prouver son occurrence. Une discussion plus détaillée de la distinction entre rotateur quantique et semi-classique peut être trouvée dans la référence [7].

Pour obtenir un mouvement moléculaire *efficace*, c'est-à-dire *unidirectionnel*, il ne suffit pas de disposer d'une molécule présentant une surface de potentiel sophistiquée, par exemple asymétrique, et

de la soumettre à l'agitation thermique (voir *figure 3*). L'analyse détaillée du comportement de tels systèmes, de type « roue à cliquet », montre que ceux-ci ne peuvent fournir de travail dans ces conditions, une conclusion certes désolante, mais bien conforme au deuxième principe de la thermodynamique, comme l'avait montré Feynman [8]. Notons que l'entretien de la « directionalité » du mouvement ne peut pas reposer non plus sur l'inertie (négligeable à cette échelle), alors que c'est souvent le cas dans le monde macroscopique.

L'étude des conditions nécessaires à l'apparition d'un mouvement orienté est un domaine actif de recherche inspiré en particulier de la biologie. Un cas-école important est celui de la courbe d'énergie potentielle commutable, évoluant de façon contrôlée entre un potentiel plat et un potentiel asymétrique (*figure 4-1*) [9, 10] (ceci pourrait être réalisé à

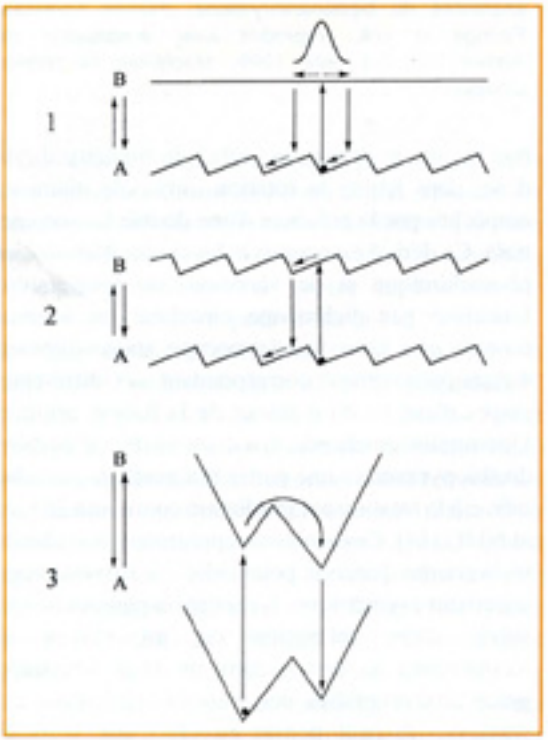

Figure 4 - 1) Commutation entre un potentiel asymétrique et un potentiel plat ; 2) Commutation entre deux potentiels asymétriques décalés ; 3) Commutation entre deux potentiels ne présentant que deux minima, avec excitation thermique possible (cas de l'hystérésis électrochimique de Sano et Taube [12]).

partir de la structure de la *figure 3* en pilotant le cliquet, c'est-à-dire en l'obligeant à adopter une position relevée ou abaissée grâce à un actionneur). Sur la *figure 4-1*, on voit qu'initialement le système est piégé dans un des minimums. Après la transition conduisant au potentiel plat, la distribution de positions possibles s'étale, et si le retour vers le potentiel asymétrique est effectué au moment opportun, il y a un déplacement d'ensemble à contre-sens des dents. Ce type de moteur est appelé « brownien » car il *s'accommode* du mouvement brownien, et même l'utilise dans une des phases du fonctionnement. Mais il y a en outre consommation irréversible d'énergie pour passer d'une courbe de potentiel à l'autre. Le secret du mouvement unidirectionnel réside dans la manipulation contrôlée de la courbe (plus généralement surface) d'énergie potentielle. Comme on le verra plus loin, cette manipulation de la courbe peut être effectuée en mettant en jeu différentes sources d'énergie.

La possibilité effective d'obtenir un mouvement linéaire orienté avec un tel système a été établie expérimentalement par Prost *et coll.*, en utilisant des particules colloïdales soumises à un potentiel électrique en dent de scie [10]. Mais si on veut utiliser ce principe de commutation « potentiel plat/potentiel en dent de scie » pour obtenir des mouvements de rotation intramoléculaires, on constate rapidement que les périodes expérimentalement accessibles pour le processus de commutation sont beaucoup trop longues par rapport aux temps caractéristiques des mouvements de rotation. De ce fait, la distribution de positions du système sera tellement étalée entre deux commutations que le rendement de déplacement sera très faible.

Une modification possible est alors de mettre en jeu *deux* potentiels asymétriques décalés (*figure 4-2*). Dans ces conditions, on prévoit qu'après un cycle de commutation, le système aura évolué de manière déterministe dans un sens particulier [11]. Ce principe de fonctionnement, basé sur la modification forcée de courbes (surfaces) d'énergie potentielle, est plus robuste que le précédent et paraît utilisable dans le cas de mouvements intramoléculaires. Un effet précurseur est *l'hystérésis électrochimique*, établi par Sano et Taube, qui ont montré en 1994 qu'un complexe binucléaire de ruthénium, soumis à des cycles d'oxydation et de réduction, ne parcourait pas le même chemin à l'aller et au retour [12] : dans ce complexe, l'un des atomes de ruthénium peut être coordiné soit à un atome de soufre, soit à un atome d'oxygène, la première possibilité étant favorisé dans le degré d'oxydation II, et la deuxième dans le degré d'oxydation III. L'évolution du système peut être expliquée à partir des courbes de la *figure 1*, avec comme « perturbation » l'oxydoréduction électrochimique, et comme « état » résultant le mode de coordination du ruthénium. On peut en effet considérer que l'oxydoréduction permet de réaliser la commutation entre des potentiels asymétriques, et qu'ensuite, le système s'adapte à la

situation ainsi créée[1]. En termes de courbes d'énergies potentielles commutables, on a la situation de la *figure 4-3*.

Dans cet exemple, le système n'a que deux réponses possibles (coordination par le soufre ou par l'oxygène), et par ailleurs les profils asymétriques sont inversés. Il n'y a donc pas mouvement, mais oscillation forcée entre deux états. Pour obtenir un mouvement unidirectionnel, il faudrait modifier le diagramme de la *figure 1* pour que les courbes d'énergies potentielles deviennent périodiques, comme le montre la *figure 5*, c'est-à-dire passer de la *bistabilité* à la *multistabilité*[1]. Un élément essentiel du fonctionnement est le « contournement de dent », que l'on retrouvera plusieurs fois par la suite. Il faut en effet absolument éviter de monter sur le sommet d'une dent pour passer d'une vallée à l'autre, car le processus ne serait pas sélectif par rapport au sens du mouvement. La probabilité d'atteindre un sommet ne dépend en effet que de sa hauteur, et non de la pente.

Récemment, deux exemples de « moteurs rotatifs » ont été décrits, c'est-à-dire des molécules dans lesquelles on peut obtenir la rotation d'une partie par rapport à une autre dans un sens déterminé. Le système de Koumura, Feringa *et coll.* [13] (*figure 6*) met en jeu un dérivé encombré du biphénanthrylidène, dans lequel la rotation intramoléculaire est empêchée par la présence d'une double liaison centrale. Ce dérivé est soumis à des cycles d'irradiation photochimique et de variations de température. L'analyse par dichroïsme circulaire en solution montre que la molécule occupe successivement 4 états (géométries) correspondant aux différentes étapes d'une rotation autour de la liaison centrale. Une version améliorée, associant un dérivé du dihydrothiopyranne et une partie thioxanthene, conduit même à la rotation par irradiation continue à 365 nm et 60 °C [14]. Ces molécules présentant une chiralité, la courbe d'énergie potentielle $E = f(\theta)$ est nécessairement asymétrique. L'excitation photochimique suivie d'une relaxation est un moyen de « contourner la dent » dans un sens déterminé, grâce aux propriétés des états excités[2]. Pour ces derniers, on peut penser en effet que le profil de la courbe d'énergie potentielle est également asymétrique, mais décalé par rapport à celui de l'état fondamental[2].

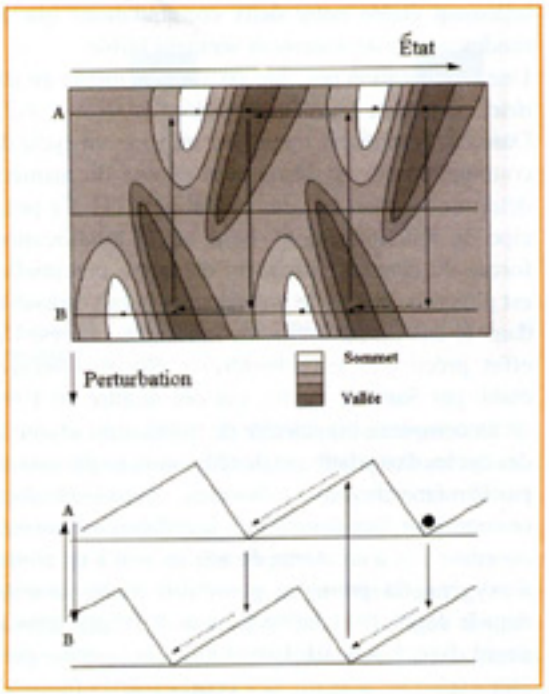

Figure 5 - *En haut* : Représentation en courbes de niveau de la surface énergie = f(état, perturbation) lorsqu'il existe plusieurs minima distribués périodiquement (multistabilité). La perturbation ne peut prendre ici que deux valeurs, symbolisées par A et B. *En bas* : potentiels asymétriques décalés correspondants.

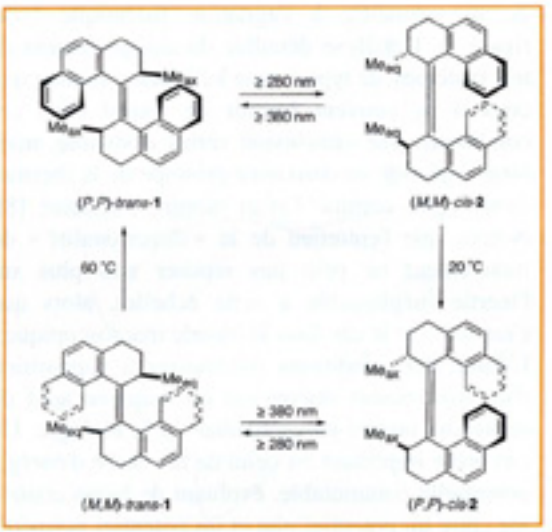

Figure 6 - Rotation unidirectionnelle dans un dérivé encombré du biphénanthrylidène, d'après Koumura, Feringa et coll, (reproduit avec autorisation de *Nature* [13], Copyright 1999, MacMillan Magazines Limited).

Dans l'exemple décrit par Kelly *et coll.*, [15, 16] un triptycylhélicène est muni de fonctions permettant, par réaction avec le phosgène, la formation d'une liaison N-carbamate (uréthane) intramoléculaire, qui bloque la rotation du triptycène par rapport à l'hélicène (*figure 7*). Le déblocage est assuré par un autre réactif, le borohydrure de sodium. Un cycle d'additions de ces réactifs, suivies des nécessaires relaxations, conduit à une rotation unidirectionnelle, mais sur un tiers de tour seulement, selon

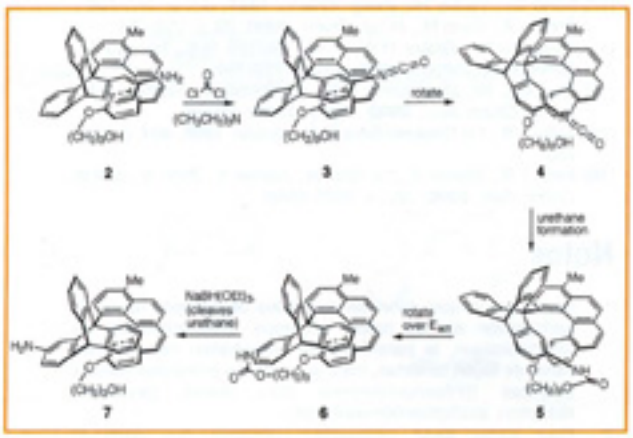

Figure 7 - Rotation unidirectionnelle dans un dérivé encombré du triptycyl hélicène, d'après Kelly et coll., (reproduit avec autorisation de *Nature* [15], Copyright 1999, MacMillan Magazines Limited).

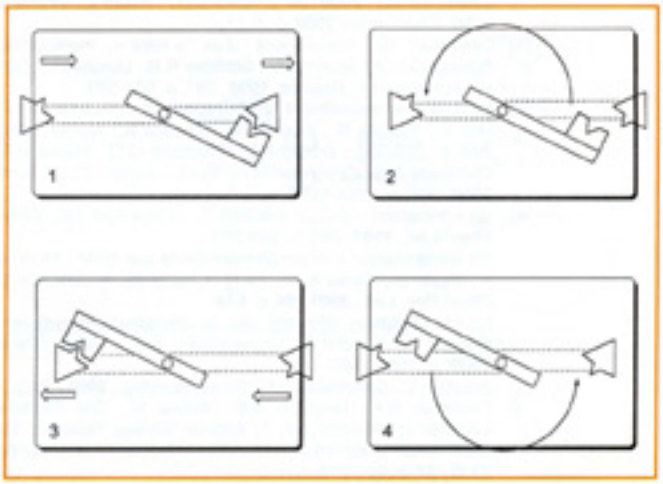

Figure 9 - Système de cliquets basés sur une interaction spécifique (actionneur non représenté).

l'analyse par RMN (^{1}H, NOE) des conformères [15, 16]. La chiralité de la molécule, due au fragment hélicène, conduit ici aussi à une courbe d'énergie potentielle asymétrique. Le « contournement de dent » est réalisé par l'addition séquentielle des réactifs chimiques qui ouvre des dimensions supplémentaires (c'est-à-dire de nouvelles coordonnées de réaction) dans la surface d'énergie potentielle.

Comme on le voit, l'obtention du mouvement unidirectionnel constitue un grand défi, à la fois conceptuel et synthétique. Si l'on cherche à identifier les principes de fonctionnement les plus épurés, la commutation entre deux potentiels en dent de scie asymétrique décalés fournit une piste intéressante et semble-t-il très générale. Mais les molécules correspondantes doivent être extrêmement élaborées. Par exemple, si le processus de commutation met en jeu des « cliquets » agissant sur une « roue », il faut que leur mouvement soit soigneusement synchronisé, de telle sorte que l'un ou l'autre (mais pas les deux) intervienne à un instant donné. Une possibilité est de les relier rigidement pour qu'ils restent en opposition de phase, comme dans l'exemple de la *figure 8*, où chaque cliquet pousse tour à tour l'équipage mobile. Par suite de leur relation mécanique, un seul peut être mû par la source d'énergie, qui doit assurer un mouvement alternatif simple (flexion/extension, pliage/dépliage, rotation partielle/rotation inverse, etc). D'autres variantes sont concevables, par exemple basées sur l'attraction par interaction spécifique entre la partie mobile et le stator, mais avec toujours activation consécutive et coordonnée des cliquets (*figure 9*). Enfin, et bien entendu, il faut se préoccuper de la source d'énergie activant les cliquets. Elle doit leur imposer deux états (au sens « états électroniques »)[2] correspondant aux deux courbes d'énergie potentielle. Cette source d'énergie peut être de différente nature : oxydation/réduction électrochimique, excitation photochimique, réaction chimique, ce dernier cas étant de loin le plus difficile à mettre en œuvre puisque la réaction n'est pas directement contrôlable au niveau microscopique. Enfin, et de manière plus prospective, on peut envisager des excitations liées au passage d'un courant tunnel.

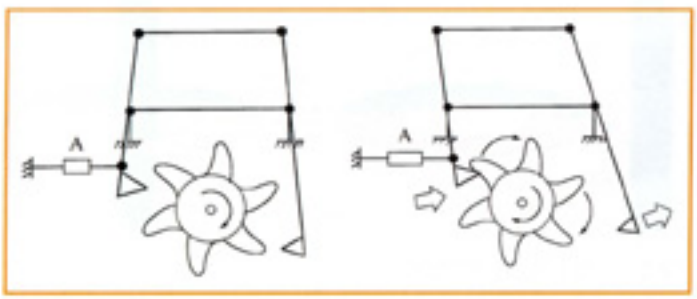

Figure 8 - Système de cliquets synchronisés. A : actionneur.

Remerciements

L'auteur tient à mentionner les nombreuses discussions menées avec les membres de l'équipe Électronique Moléculaire du CEMES, notamment C. Joachim et S. Gauthier.

Références

[1] Kahn O., Launay J.-P., *Chemtronics*, **1988**, *3*, p. 140-151.
[2] Thom R., *Stabilité Structurelle et Morphogénèse*, Benjamin, New York, **1972**. Pour une introduction illustrée : Stewart I., *Oh ! Catastrophe*, Les Chroniques de Rose Polymath, Belin, **1982**.
[3] Sauvage J.-P., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 611-619 ; Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., *Angew.*

Chem. Int. Ed., **2000**, *39*, p. 3348-3391 ; Asfari Z., Vicens J., *L'Act. Chim.*, mars **2000**, p. 5-11.
[4] Détection du mouvement d'un « rotor » moléculaire : Gimzewski J.K., Joachim C., Schlittler R.R., Langlais V., Tang H., Johannsen I., *Science*, **1998**, *281*, p. 531-533.
[5] Détection du mouvement *unidirectionnel* d'un moteur à ATP : Noji H., Yasuda R., Yoshida M., Kinosita K., *Nature*, **1997**, *386*, p. 299-302 ; Soong R.K., Bachand G.D., Neves H.P., Olkhovets A.G., Craighead H.G., Montemagno C.D., *Science*, **2000**, *290*, p. 1555-1558.
[6] (a) « transistor » à C_{60} : Joachim C., Gimzewski J.K., *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *265*, p. 353-357.
(b) commutateur conformationnel piloté par STM : Moresco F., Meyer G., Rieder K.-H., Tang H., Gourdon A., Joachim C., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, p. 674.
(c) commutation détectée par la transition intervalence : Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p. 1581-1590.
[7] Joachim C., Gimzewski J.K., *Struct. Bonding.*, **2001**, *99*, p. 1.
[8] Feynman R.P., Leighton R.B., Sands M., *The Feynman Lectures on Physics*, vol. *1*, Addison-Wesley, Reading, MA, USA, **1963**, chap. 46 ; Davies A.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 909-910.
[9] Astumian R.D., *Science*, **1997**, *276*, p. 917-922.
[10] Rousselet J., Salome L., Ajdari A., Prost J., *Nature*, **1994**, *370*, p. 446-448.
[11] Chauwin J.-F., Ajdari A., Prost J., *Europhys. Lett.*, **1994**, *27*, p. 421-426.
[12] Sano M., Taube H., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 705-709 ; Tomita A., Sano M., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, p. 200-205.
[13] Koumura N., Zijlstra R.W.J., van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., *Nature*, **1999**, *401*, p. 152-155.
[14] Koumura N., Geertsema E.M., Meetsma A., Feringa B.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 12005-12006.
[15] Kelly T.R., De Silva H., Silva R.A., *Nature*, **1999**, *401*, p. 150-152.
[16] Kelly T.R., Silva R.A., De Silva H., Jasmin S., Zhao Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 6935-6949.

Notes

1 Remarquons que dans les exemples développés ici où la perturbation est de nature chimique, électrochimique ou photochimique, le paramètre de perturbation ne peut pas varier de façon continue, mais au contraire prend des valeurs discrètes (présence/absence d'un réactif, oxydation/réduction, excitation/désexcitation).

2 Pour éviter toute ambiguïté, précisons que dans la nomenclature de la théorie des catastrophes [2], on appelle « état » du système une certaine position (stable ou métastable) correspondant à un minimum sur une courbe d'énergie potentielle. Le sens est donc différent de celui employé par exemple en photochimie où la désignation « état fondamental », « état excité » désigne *la totalité* de la courbe d'énergie potentielle.