

Les moteurs moléculaires

Agnès M. Sirven, Claire Kammerer et Gwénaél Rapenne

- Résumé** Cet article place le domaine de recherche sur les moteurs moléculaires dans une perspective historique. Depuis l'Antiquité, les hommes ont toujours eu à cœur de miniaturiser les dispositifs ou les machines qu'ils utilisaient par souci d'économie de matière ou de facilité de transport. Depuis une vingtaine d'années, les chimistes ont ouvert une nouvelle voie : construire des machines par une approche ascendante afin d'avoir des dispositifs moléculaires de quelques nanomètres. Prenant exemple sur les moteurs rotatifs, trois approches par type de source d'énergie (chimique, lumineuse et électrique) ont été développées et certaines applications à l'échelle macroscopique sont présentées.
- Mots-clés** **Miniaturisation ultime, machines moléculaires, moteur moléculaire, travail exploitable.**
- Abstract** **The molecular motors**
This article places the research field on molecular motors in a historical perspective. Since ancient times, men have always had at heart to miniaturize devices or machines they used for economy of materials or ease of transport. For twenty years, chemists have opened a new path: building machines from the bottom up in order to have molecular devices of a few nanometers. Taking the example of rotary motors, three approaches by type of energy source (chemical, light and electric) have been developed and some applications on a macroscopic scale are presented.
- Keywords** **Ultimate miniaturization, molecular machines, molecular motors, exploitable work.**

La miniaturisation

La miniaturisation est un processus par lequel des objets optiques, électroniques ou mécaniques sont reproduits à des échelles de plus en plus petites. L'évolution des engrenages au cours de l'histoire illustre parfaitement ce processus de miniaturisation en approche descendante.

Une prouesse technologique : la miniaturisation des engrenages

Les engrenages sont des dispositifs mécaniques de transmission d'un mouvement généralement circulaire, formé par plusieurs pièces (au moins deux roues dentées) qui s'engrènent.

Le plus vieux mécanisme à engrenages connu serait la machine d'Anticythère, conservée au musée national archéologique d'Athènes [1]. Elle est constituée de plusieurs dizaines de pièces en bronze. Ses roues dentées, d'un diamètre compris entre 1 et 20 cm, sont solidaires et disposées sur différents plans (*figure 1*). Cette horloge astronomique aurait servi à décrire les mouvements de la Lune et du Soleil. Elle aurait également permis de prédire les éclipses ou même l'orbite irrégulière de la Lune. Conçue entre 150 et 100 ans av. J.-C., il semblerait qu'elle fonctionnait grâce à une manivelle qui actionnait un cadran-calendrier à 365 jours et permettait de sélectionner une date précise. Le mouvement de ce cadran provoquait celui des autres cadrans qui ainsi informaient le manipulateur sur la position précise de divers astres (les termes Lune, Soleil, Vénus sont inscrits en grec ancien sur certains cadrans) à la date sélectionnée. Au-delà de la prouesse technologique, les Grecs de l'Antiquité ont donc réalisé un modèle permettant de prédire la position des éléments célestes à une date précise dans un but qui nous



Figure 1 - Le fragment principal de la machine d'Anticythère (taille : environ 20 x 20 cm).

échappe encore. Était-ce dans le cadre d'une « simple » étude scientifique ? Est-ce que cela servait à la navigation de navires comme certains le supposent d'après sa découverte au fond de l'eau, à bord d'une épave ?

Au fil des siècles, l'évolution progressive des sciences et des techniques ainsi que le doigté des artisans ont permis de réaliser des merveilles de technologies miniatures. Ainsi, l'horlogerie fine de la fin du XVIII^e siècle était capable de réaliser des instruments de mesure du temps dont les systèmes à engrenages mesurent quelques millimètres. La plus ancienne montre automatique serait née en 1778 dans les ateliers de l'horloger liégeois H. Sarton. Il déposa d'ailleurs un brevet à l'Académie française des sciences cette même année pour l'invention de cette montre à rotor. Cette montre

est significative des progrès réalisés en termes de miniaturisation des systèmes à engrenages. Ainsi, grâce à l'évolution des techniques, il fut possible de réduire significativement leur taille, passant de l'échelle centimétrique à millimétrique, puis micrométrique pour les engrenages des montres-bracelets actuelles. Un gain de plusieurs ordres de grandeurs obtenu en quelques siècles, mais qui semble aujourd'hui atteindre ses limites physiques.

Les enjeux scientifiques et sociétaux de la miniaturisation

La miniaturisation fut un processus primordial dans l'histoire des techniques, mais elle permit également de faire progresser les connaissances humaines dans des domaines variés. C'est par exemple en voulant résoudre un problème technique que J.P. Joule mit au point en 1845 une méthode de masquage et de gravure encore employée aujourd'hui en microscopie électronique [2]. Au cours de ses recherches sur les relations entre travail et chaleur, J.P. Joule désirait mesurer des élévations infimes de température. Les thermomètres à sa disposition n'étant pas suffisamment précis, il travailla à la fabrication d'un thermomètre miniaturisé, d'une grande précision. Il fit donc fabriquer un tube de verre très fin qu'il remplit d'alcool, dont la dilatation est proportionnelle à l'élévation de température. Malheureusement, le diamètre du tube de verre n'était pas constant et il constata au moyen d'un microscope optique que la hauteur d'alcool n'évoluait donc pas régulièrement en fonction de la température. Afin de graduer le thermomètre en tenant compte de ces irrégularités, il l'enduit de cire d'abeille et marqua l'emplacement des graduations avec un couteau très affûté. Il plongea ensuite le tube dans de l'acide, qui attaqua le verre aux endroits où il était « démasqué », et obtint ainsi un thermomètre miniaturisé avec des graduations espacées de 50 micromètres.

Plus récemment, en 1946, P. Eckert et J. Mauchly inventèrent le premier ordinateur électronique, l'ENIAC, qui pesait près de 30 tonnes et occupait 160 m². Au fil des décennies, le processus de miniaturisation a permis de développer des microprocesseurs ne pesant que quelques grammes pour une surface d'une dizaine de mm². Depuis la commercialisation du premier microprocesseur, l'Intel 4004 en 1971 [3], la taille de la gravure s'est considérablement réduite, passant d'une dizaine de micromètres (pour l'Intel 4004) à 22 nm (pour les Intel Core i3/i5/i7 sortis en 2012). Ceci permit d'augmenter significativement le nombre de transistors sur les dispositifs (2,3 x 10³ pour l'Intel 4004 contre 1,4 x 10⁹ pour les Intel Core i3/i5/i7), permettant ainsi de dépasser dix milliards d'instructions gérées par seconde avec les microprocesseurs actuels.

La miniaturisation apparaît ainsi comme une nouvelle façon d'aborder la pensée scientifique. Véritable force motrice, elle permet d'appréhender, *via* l'expérience, de nouveaux phénomènes, de répondre à de nouveaux besoins tant scientifiques que sociétaux, de créer de nouvelles techniques toujours plus à la pointe de la technologie. Par ailleurs, si la miniaturisation a toujours été considérée comme une approche descendante (« top-down »), une nouvelle façon de penser la miniaturisation a vu le jour depuis la fin des années 1950 : l'approche ascendante (« bottom-up »).

Le discours fondateur de R.P. Feynman

Le 29 décembre 1959, dans un discours donné au cours du congrès annuel de la Société Américaine de Physique à

Caltech (Californie, États-Unis), R.P. Feynman a jeté les bases d'un des grands défis de la recherche sur la miniaturisation [4]. Selon lui, « *les principes de la physique ne sont pas en contradiction avec la possibilité de manipuler des objets atome par atome.* » Pour appuyer son idée, il promit mille dollars au premier chercheur qui saurait faire tenir l'information contenue sur la page d'un livre sur une surface réduite au 1/25 000 (soit une dizaine de μm²), de sorte qu'elle puisse être lue par un microscope électronique. Mille dollars seraient également remis à l'inventeur du premier moteur électrique opérationnel qui tiendrait dans un volume de 1/64 inch cube (soit un cube d'environ 0,4 mm d'arête).

Curieusement, son discours ne fit pas l'unanimité à l'époque et tomba dans l'oubli. Ceci, sans doute parce que R.P. Feynman ne proposait aucune piste ni aucun moyen de parvenir à manipuler les atomes. Cependant, ce discours marque un changement de paradigme. La miniaturisation n'est plus seulement perçue comme un simple procédé descendant (top-down), c'est-à-dire une approche de réduction par élimination de la matière. La miniaturisation peut désormais être explorée selon une approche ascendante (bottom-up). Les atomes sont perçus comme des briques qu'il serait possible d'assembler une à une pour créer un objet plus gros par ajout de matière. L'approche ascendante est ainsi présentée par certains comme une stratégie de monumentalisation puisque les molécules sur lesquelles elle se fonde sont de plus en plus complexes.

De l'observation de molécules isolées aux machines moléculaires

En 1951, E.W. Müller observa pour la toute première fois quelques molécules isolées sur une surface [5]. Des images de ces molécules de phtalocyanines de cuivre furent réalisées grâce à un microscope à émission de champ. Au début des années 1970, T.T. Tsong rendit compte des premières observations du mouvement d'adatoms et de clusters sur surface de tungstène [6]. En 1981, le premier microscope à effet tunnel (STM) fut construit par deux chercheurs d'IBM à Zurich. H. Rohrer et G. Binnig reçurent pour cette invention le prix Nobel de physique en 1986. Ce microscope permit d'observer avec une meilleure résolution, et plus tard de manipuler, les atomes un par un. Par comparaison, si l'homme avait la taille de la planète Terre, cet appareil lui permettrait de voir une bille d'un millimètre de diamètre.

Cette invention ouvrit le champ à de nouveaux domaines scientifiques qui explorent les possibilités de manipuler les atomes ou les molécules de manière individuelle, et de comprendre les lois qui régissent le monde quantique. Ainsi, l'étude de machines moléculaires devenait possible à l'échelle d'une seule molécule.

Une machine moléculaire est définie comme un ensemble discret de composants moléculaires dans lequel les sous-unités peuvent se mouvoir par des réarrangements atomiques, en réponse à un stimulus. Dans ce domaine, on peut citer les molécules techno-mimétiques [7], qui reproduisent à l'échelle du nanomètre à la fois le design et le fonctionnement d'objets macroscopiques tels que des brouettes [8], des voitures [9], ou encore les moteurs présentés plus loin. Il s'agit dans un premier temps de contrôler les mouvements désirés pour ensuite intégrer ces molécules dans des assemblages organisés et synchronisés [10] qui pourraient accomplir un travail significatif dans leur environnement immédiat à l'échelle nano-, méso- et macroscopique (voir encadré). Il s'agit donc bien d'une approche ascendante (bottom-up).

L'essor des machines moléculaires

Le récent prix Nobel de Chimie attribué à Jean-Pierre Sauvage (Université de Strasbourg), James Fraser Stoddart (Northwestern University) et Ben Feringa (Université de Groningen) a mis l'accent sur le développement des machines moléculaires. Il s'agit de molécules très élaborées, constituées d'éléments de mécanismes (articulations, cliquets, engrenages, parties motrices...) finement assemblés et en interaction les uns avec les autres. On peut ranger ces machines en deux grandes catégories [a] :

• Machines basées sur des molécules entrelacées

Ces molécules comportent deux parties entrelacées, qu'on ne peut pas déboîter (à moins de rompre des liaisons), ce qui autorise des mouvements contrôlés de grande amplitude. Après ses tours de force expérimentaux permettant de préparer à l'échelle du gramme des molécules entrelacées, J.-P. Sauvage a introduit des éléments permettant d'activer par photochimie ou électrochimie certaines parties de ces molécules par rapport à d'autres. Ceci a conduit à des prototypes de muscles ou moteurs moléculaires. De son côté, J.F. Stoddart s'est consacré aux « rotaxanes », des molécules où un anneau (navette) est enfilé autour d'un fil terminé par des bouchons interdisant le désassemblage. Ces navettes peuvent être déplacées par des processus électrochimiques générant des charges qui s'attirent ou se repoussent. On a alors l'équivalent d'une mémoire moléculaire, et un démonstrateur de 160 kilobits (chaque bit correspondant à une molécule) a pu être construit selon une architecture de type grille. Outre les lauréats du prix Nobel, de nombreux autres chercheurs (D. Leigh, V. Balzani, A. Credi, F. Coutrot, S. Papot...) suivent cette voie des molécules entrelacées.

• Machines basées sur des molécules non entrelacées

On cherche ici à exploiter au maximum le phénomène de rotation d'un groupement moléculaire autour d'une liaison, par exemple une liaison simple comme dans l'exemple de Kelly (voir p. 20), une liaison de coordination (rotule) comme dans le moteur développé au CEMES de Toulouse (voir p. 22), ou même une liaison faible (surface-soufre) comme pour le moteur électrique de Sykes (voir p. 21). On peut aussi utiliser une liaison double et la possibilité qu'elle a de s'isomériser (isomérisation *cis* ↔ *trans*), une excitation photochimique permettant de « déverrouiller » cette liaison. La contribution majeure de B. Feringa a consisté tout d'abord à bloquer partiellement le mouvement par un « cliquet », ce qui permet de définir quatre états, identifiables par spectroscopie, et donc de suivre la séquence des mouvements. En outre, il a introduit dans la structure un élément de chiralité qui facilite le mouvement dans un sens plutôt que l'autre. Au final, l'une des parties de la molécule tourne par rapport à l'autre dans un sens déterminé sous l'influence d'une série d'excitations photochimiques et de relaxations thermiques. La difficulté était ici de transposer à l'échelle microscopique ce qui est trivial à l'échelle macroscopique, en évitant les pièges de la microréversibilité. L'excitation électrique est également possible, par exemple avec la pointe d'un microscope à effet tunnel, ce qui permet une bien meilleure résolution spatiale que par voie photochimique, ce qu'ont fait les équipes de Sykes et du CEMES.

Jean-Pierre Launay,

professeur émérite à l'Université Paul Sabatier de Toulouse

[a] *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*, J.-P. Sauvage, P. Gaspard (eds), Contributions lors de la 21^e Conférence Solvay de chimie (nov. 2007), Wiley-VCH, 2011.

Travailler dans le domaine des machines, et *a fortiori* des moteurs moléculaires, suppose de relever les défis suivants : comment concevoir puis synthétiser une molécule pour qu'elle agisse de façon bien précise (mouvement unidirectionnel, répétable) ? Comment la faire travailler ? Et comment transmettre ce travail moléculaire au niveau macroscopique afin qu'il soit exploitable ? Dans cet article, nous nous limiterons à la description des moteurs moléculaires rotatifs.

Définitions et caractéristiques d'un moteur moléculaire

Qu'est-ce qu'un moteur moléculaire ?

Un moteur est un objet capable de produire un travail lorsqu'on lui fournit de l'énergie chimique, thermique, électrique ou lumineuse. Ce travail utile est défini par J. Michl comme « un processus qui commence à un équilibre thermique avec le milieu extérieur et qui, à la fin, laisse une différence mesurable et souhaitée dans le système après qu'il soit retourné à l'équilibre thermique » [11]. Il est important de distinguer un « simple » interrupteur moléculaire d'un moteur moléculaire. En effet, les deux termes ont souvent été utilisés l'un à la place de l'autre alors qu'il existe une différence fondamentale entre ces deux groupes.

Un interrupteur moléculaire a une influence sur l'état d'un système seulement. Le faire retourner à son état initial n'entraîne aucun changement pour le milieu ou pour l'interrupteur lui-même. Au contraire, un moteur agit sur le chemin d'un système : quand les composants du moteur moléculaire retournent à leur état initial par un chemin différent de celui qu'ils ont emprunté, ils opèrent un travail récupéré par le milieu [12].

Facteurs à prendre en considération

Un moteur moléculaire est soumis à l'influence de différents facteurs dont la température, et à des forces extérieures qui s'exercent sur lui. Mais les forces d'inertie et gravitationnelle sont négligeables.

Le mouvement brownien

En 1827, le botaniste écossais R. Brown examina au microscope la structure de grains de pollen dans l'eau. À l'intérieur de ces grains, il observa le mouvement erratique et perpétuel de particules micrométriques entre les vacuoles des grains. Une description quantique du phénomène fut fournie par A. Einstein en 1905. Il s'agit de l'agitation thermique (que l'on appelle aussi mouvement brownien) qui domine le nanomonde, soit le mouvement désordonné et incessant des molécules et des atomes qui constituent la matière à l'état gazeux, liquide ou solide. C'est un effet d'échelle et non pas d'environnement. Pour des systèmes de taille supérieure à 50 μm , les règles de la physique newtonienne s'appliquent, mais les systèmes de taille inférieure à 1 μm sont régis par le mouvement brownien, qui agit même dans le vide. Le mouvement brownien dépend tellement de la température que pour réduire de 10 % seulement l'agitation thermique d'un ensemble de molécules à température ambiante, il faudrait descendre de 300 à 30 K [12].

Par conséquent, un système moléculaire ne peut pas se soustraire au mouvement brownien. Il est donc préférable d'exploiter cette agitation thermique plutôt que de tenter de s'en affranchir. Est-ce à dire qu'il est possible d'utiliser l'agitation thermique comme source d'énergie pour contrôler les mouvements d'un système moléculaire ? L'idée est séduisante mais est contraire au second principe de la thermodynamique.

À ce sujet, W. Thomson, devenu plus tard Lord Kelvin, déclara qu'il est impossible de réaliser une transformation

dont l'unique effet serait l'absorption de chaleur à partir d'un réservoir thermique et sa transformation complète en travail. Le contrôle d'un moteur moléculaire et de son travail ne peut donc se faire par l'utilisation du mouvement brownien. Il est nécessaire d'exercer un contrôle sur l'environnement du moteur moléculaire [13] en l'organisant à une interface, en le déposant sur une surface à très basse température, en l'immobilisant dans un matériau poreux ou dans une membrane comme cela se produit dans la nature pour des moteurs comme l'ATP-synthase. Il est également indispensable de fournir de l'énergie au système moléculaire.

La viscosité

Alors que le monde macroscopique est gouverné par la gravité et par les forces d'inertie qui dépendent de la masse de l'objet considéré, le monde nanoscopique est dominé par le mouvement brownien et la viscosité qui dépend des dimensions de l'objet. Ainsi, une bille lancée continue de rouler alors même que les forces exercées par le lanceur ont cessé de s'appliquer sur la bille. Cela est dû à l'inertie de la bille. Par contre, à l'échelle du nanomètre, un atome ou une molécule mû par une force cessera de se déplacer dès que cette force ne sera plus appliquée. Ceci est en partie lié à la viscosité importante qui existe à cette échelle.

Le monde moléculaire obéit donc à des lois différentes de celles auxquelles nous sommes soumis à l'échelle macroscopique. La gravité et les forces d'inertie sont négligeables pour des molécules ou des atomes, alors que l'agitation thermique et la viscosité du milieu revêtent une grande importance. Par ailleurs, il faut bien se garder de transposer directement des concepts macroscopiques au niveau moléculaire. Il n'est en effet pas concevable d'utiliser le mouvement brownien pour faire fonctionner une machine moléculaire et espérer que, dans son élan, cette machine continuera à fournir un travail. La réalité est toute autre. Il est nécessaire de trouver une source alternative d'énergie pour les machines moléculaires et de garder à l'esprit que leur fonctionnement n'est pas intuitif.

Exemples de moteurs moléculaires rotatifs

Il existe plusieurs types de moteurs qu'il est possible de classer en fonction de la nature du mouvement engendré : les moteurs linéaires et les moteurs rotatifs, auxquels la suite de cet article sera consacrée. Les moteurs moléculaires peuvent aussi être distingués selon la source d'énergie utilisée pour leur fonctionnement : énergie chimique, lumineuse ou électrique. Ils peuvent œuvrer soit en solution, soit sur une surface sur laquelle ils sont ancrés. Dans ce dernier cas, ils sont dits azimutaux quand leur axe de rotation est perpendiculaire à la surface d'ancrage, et altitudinaux quand cet axe est parallèle à la surface (figure 2) [11].

Afin de contrôler le mouvement d'un rotor de façon directionnelle [13], il est nécessaire d'introduire une sorte de cliquet intramoléculaire afin d'induire un profil énergétique dissymétrique décrivant le mouvement de la molécule. Cette première condition n'étant pas suffisante, il faut également briser la micro-réversibilité du mouvement en rectifiant le processus d'excitation aléatoire de la molécule. C'est la conjugaison de ces deux paramètres qui permet de contrôler la directionnalité de la rotation.

Plusieurs moteurs moléculaires répondant à ces critères ont été conçus. S'ils ne sont pas encore tous capables de fournir un travail à l'échelle macroscopique, le fait qu'ils puissent

avoir un mouvement unidirectionnel constitue une avancée indéniable dans le domaine des machines moléculaires.

Les moteurs moléculaires à énergie chimique de T.R. Kelly

Le moteur de T.R. Kelly est conçu sur le principe d'une roue à cliquet. Cette molécule est constituée d'une unité triptycène (figure 3, partie bleue), qui joue le rôle de roue dentée, et d'une unité hélicène (partie verte), qui joue le rôle de cliquet [14]. Ces deux entités sont reliées par une liaison simple carbone-carbone (en rouge), qui constitue l'axe de rotation du moteur et dont la barrière de rotation est estimée à $105 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Du fait de la chiralité inhérente de l'hélicène, la rotation autour de la liaison carbone-carbone suit un profil d'énergie potentielle dissymétrique. Toutefois, les expériences préliminaires en solution sur un prototype de moteur non fonctionnalisés ont montré que la rotation a lieu de manière identique dans les deux sens, confirmant ainsi que la présence d'un potentiel dissymétrique n'est pas suffisante pour obtenir une rotation unidirectionnelle.

En fonctionnalisant judicieusement le triptycène avec une amine et l'hélicène avec un groupement alcool, le groupe de T.R. Kelly modifie la donne en exploitant l'énergie chimique fournie par des réactifs tels que le phosgène. Ce dernier permet d'activer l'amine sous forme d'isocyanate, apte à réagir avec la fonction alcool. Toutefois, dans la conformation la plus stable, les deux partenaires sont trop éloignés et seule une rotation du triptycène dans le sens horaire permet la formation de l'uréthane. Cette réaction bloque la réversibilité de la rotation en liant de manière covalente les unités hélicène et triptycène. Le système, qui se trouve alors dans une conformation de haute énergie, relaxe en poursuivant la rotation dans la même direction. La fonction uréthane est finalement hydrolysée, libérant ainsi le rotamère ayant subi une rotation contrôlée de 120° .

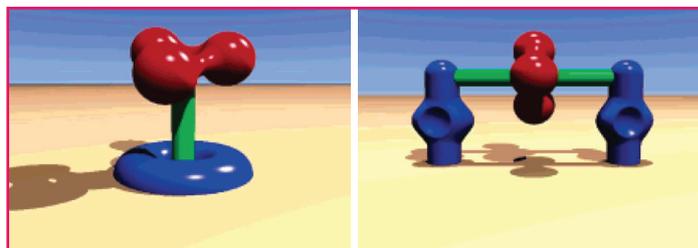


Figure 2 - Représentation d'un moteur azimutal (gauche) et altitudinal (droite). En rouge, le rotor ; en vert, l'axe de rotation et en bleu le stator. Reprinted with permission from *Chemical Reviews* [11]. © 2005 American Chemical Society.

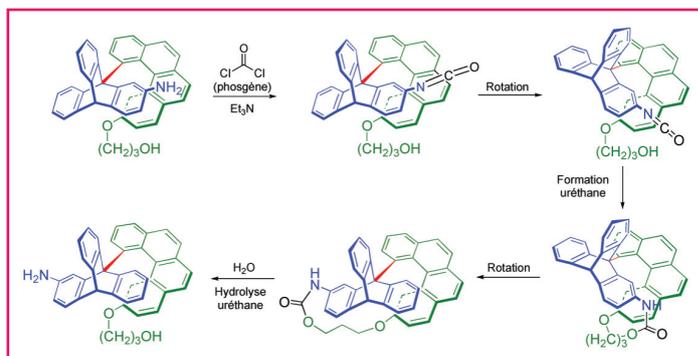


Figure 3 - Cycle réactionnel du moteur de T.R. Kelly démontrant une rotation de 120° du triptycène par rapport à l'hélicène.

Il est à noter que l'énergie chimique apportée sous forme de phosgène n'est pas aisément utilisable en vue d'une exploitation à grande échelle. Cela supposerait en effet d'ajouter sans cesse de nouveaux réactifs au système et d'éliminer régulièrement les sous-produits qui pourraient gêner le bon fonctionnement des moteurs moléculaires. Toutefois, malgré des conditions opératoires contraignantes et une rotation seulement partielle à chaque cycle, ce système constitue le premier exemple de moteur moléculaire rotatif à énergie chimique.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, une question inhérente à l'étude des moteurs moléculaires concerne la possibilité de récupérer le travail effectué. Les machines moléculaires biologiques travaillent enchâssées dans des membranes ou dans des solutions très visqueuses. Dans le cas du moteur moléculaire artificiel de T.R. Kelly, pour lequel la preuve de concept a été faite en solution dans le chloroforme deutéré, il n'y a aucun moyen d'orienter les molécules, ce qui engendre un travail moyen nul, non récupérable.

D'autres groupes se sont donc penchés sur la possibilité de concevoir un moteur moléculaire artificiel qui serait ancré sur une surface et qui, de plus, fonctionnerait avec une énergie plus « propre » et facile à contrôler : l'énergie lumineuse ou électrique.

Le moteur moléculaire à énergie lumineuse de B.L. Feringa

B.L. Feringa a conçu une famille de moteurs moléculaires fonctionnant avec de l'énergie lumineuse et dont certains ont pu être ancrés sur des surfaces. L'exemple présenté *figure 4* est un moteur rotatif azimutal constitué d'un rotor, d'un stator ancré sur une surface d'or grâce à des groupements thiol, et d'un axe qui permet la rotation du rotor vis-à-vis du stator [15].

Le principe de fonctionnement de ce moteur est le suivant (*figure 5*). Une rotation de 360° du rotor est accomplie en quatre étapes : deux photoisomérisations de la double liaison qui tient lieu d'axe de rotation (étapes 1 et 3), et deux inversions thermiques d'hélice par rapport au plan de la molécule (étapes 2 et 4). Ces deux dernières sont dues à la forte contrainte stérique qui existe entre la position équatoriale du méthyle et le phényle en regard. La relaxation du système est donc liée à la préférence du méthyle pour une position pseudo-axiale. La direction de la rotation est contrôlée par la configuration absolue du centre stéréogène (ici configuration absolue *R* induisant une rotation horaire).

Ainsi, un cycle complet commence par la photoisomérisation de la double liaison à $\lambda \geq 280$ nm (étape 1). La molécule prend alors une hélicité *P* et le méthyle se retrouve en position équatoriale (Me_{eq}). Cette position étant moins favorable qu'une position pseudo-axiale, le système relaxe thermiquement à 80 °C vers la position pseudo-axiale (Me_{ax}) (étape 2). Le moteur est alors d'hélicité *M*. Une nouvelle isomérisation de la double liaison à $\lambda' = 365$ nm permet d'inverser à nouveau l'hélicité du système et de repositionner le méthyle en position équatoriale (étape 3). La relaxation thermique à 80 °C achève le cycle de rotation en faisant retourner le système dans son état initial (étape 4).

L'équipe de B.L. Feringa a développé plusieurs générations de ce moteur, faisant par exemple varier sa vitesse de rotation. On verra en fin d'article qu'il a été utilisé pour faire tourner un barreau de verre dans des cristaux liquides ou encore pour provoquer la contraction d'un gel à l'échelle macroscopique. Notons toutefois que si la rotation est unidirectionnelle, celle-ci ne peut pas être inversée ; seul

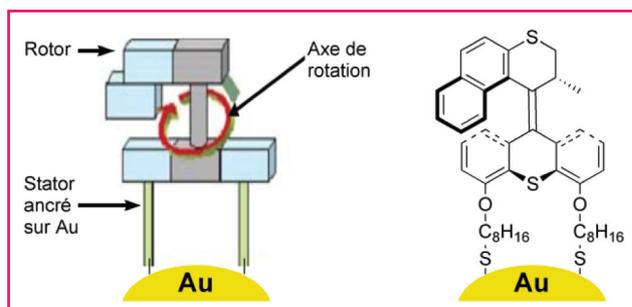


Figure 4 - Représentation du moteur de B.L. Feringa ancré sur une surface d'or.

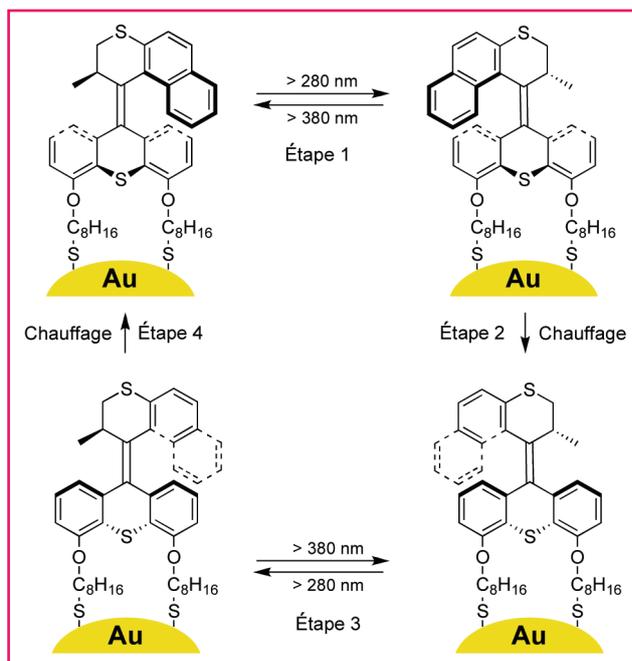


Figure 5 - Principe de fonctionnement du moteur de B.L. Feringa.

l'énantiomère d'un moteur permet d'obtenir un mouvement de rotation dans le sens opposé.

Les moteurs moléculaires à énergie électrique

Le moteur électrique de C.H. Sykes

Un thioéther en phase gazeuse est une molécule achirale. Par contre, ancré sur une surface, il devient chiral si ses substituants sont différents comme cela est le cas pour le *n*-butylméthyl thioéther. En effet, une des paires d'électrons du soufre se lie de façon covalente à la surface métallique. Les substituants du soufre étant différents et la géométrie autour du soufre étant tétraédrique, il y a formation d'une paire d'énantiomères. Cette asymétrie est l'un des éléments clés pour une rotation directionnelle sur surface. La *figure 6* présente l'aspect du thioéther *n*BuSMe immobile sur la surface (encadré en haut à gauche) et de chaque énantiomère en rotation (énantiomère *R* à droite et *S* à gauche).

C.H. Sykes a démontré qu'en utilisant une pointe de STM elle-même chirale pour fournir une impulsion électrique au thioéther (0,38 V, 5 pA), il pouvait induire une rotation directionnelle de la molécule sur une surface de cuivre Cu[111] à 5 K [16]. En effet, les atomes constitutifs de la pointe n'étant pas arrangés de façon symétrique, le courant tunnel n'est pas fourni par un seul point mais par plusieurs points de la pointe [17]. En fonction de la symétrie de la pointe,

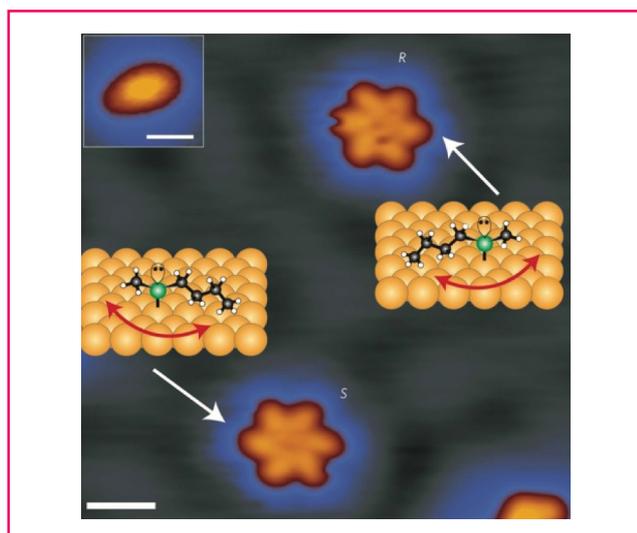


Figure 6 - Image STM des deux énantiomères du $n\text{BuSMe}$ en rotation (échelle 1 nm ; $I = 300 \text{ pA}$; $V_{\text{pointe}} = 0,1 \text{ V}$; $T = 7 \text{ K}$). Encadré : image STM du $n\text{BuSMe}$ immobile (échelle 1 nm ; $I = 5 \text{ pA}$; $V_{\text{pointe}} = 0,07 \text{ V}$; $T = 5 \text{ K}$).
Reprinted with permission from Macmillan Publishers Ltd, *Nature Nanotechnology* [16], © 2011.

un énantiomère du thioéther tourne lentement dans une direction seulement, tandis que le second énantiomère tourne rapidement de façon aléatoire. Pour prouver que l'asymétrie de la pointe du STM est indispensable à une rotation directionnelle, des expériences ont été menées avec une pointe achirale : aucune directionnalité dans la rotation n'a pu être mise en évidence dans ces conditions.

Malgré l'existence de nombreuses expériences théoriques validant le concept [18], ceci constitue la première démonstration de la possibilité de mouvoir une molécule de façon contrôlée à l'aide d'un courant électrique et dans le même temps d'observer ce mouvement. Cependant, ces résultats restent modestes puisque l'unidirectionnalité est de l'ordre de 5 % (sur 100 expériences de rotation, 52,5 rotations se font dans un sens et 47,5 dans l'autre). Il convient de noter que cette rotation dépend fortement de la pointe puisqu'une seule pointe sur une vingtaine testées a conduit à cette rotation. De plus, pour être exact, ce moteur est constitué de la molécule, de la pointe du STM et de la surface puisque sans la pointe et la surface, le thioéther ne peut se mouvoir de façon directionnelle. Il ne s'agit donc pas d'un moteur moléculaire *stricto sensu*.

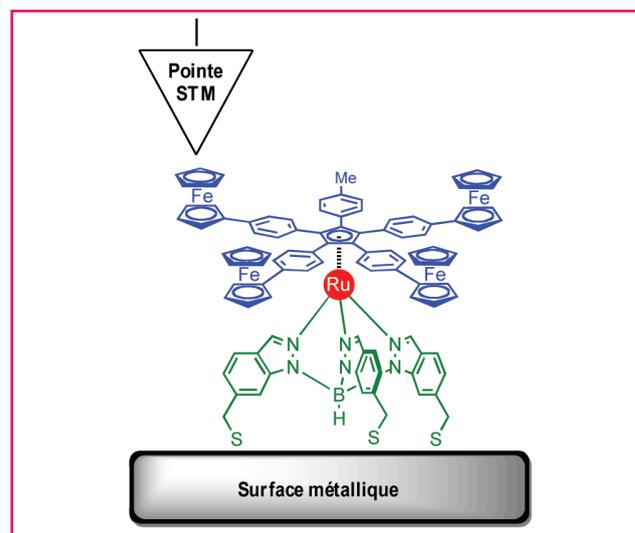


Figure 7 - Le moteur est un complexe de ruthénium(II) avec un ligand tris(indazoly)borate fonctionnalisé (en vert) et un ligand cyclopentadiényle (en bleu).

Le moteur électrique développé dans l'équipe

Le moteur moléculaire élaboré dans l'équipe convertit l'énergie d'un flux d'électrons délivré par la pointe d'un STM en un mouvement rotatif unidirectionnel [19]. Ce moteur azimutal a été étudié sur surface d'or à 5 K et est composé de trois parties. Le stator est la partie fixe du moteur chimisorbée sur la surface grâce à un ligand tris(indazoly)borate fonctionnalisé par des groupements thioéther afin de s'accrocher à la surface d'or. Le rotor correspond à la partie mobile pouvant tourner librement et parallèlement à la surface. Il s'agit d'un ligand pentaarylcyclopentadiényle rigide, plan et dissymétrique, fonctionnalisé par cinq groupements : quatre ferrocènes et un méthyle. La rotule, un ion ruthénium(II), permet la rotation du rotor par rapport au stator (figure 7).

Lors de l'excitation du moteur par la pointe d'un STM, la rotation unidirectionnelle du moteur a été démontrée en utilisant le bras tronqué comme repère pour suivre la rotation. Il a de plus été établi que selon l'emplacement précis de la pointe du STM sur le rotor, sa rotation peut être déclenchée dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire [20]. En effet, si la pointe du STM est positionnée au-dessus du groupement tolyle (figure 8, en orange) ou au-dessus du groupement ferrocényle (en jaune), les électrons du courant tunnel traversent la molécule *via* des orbitales

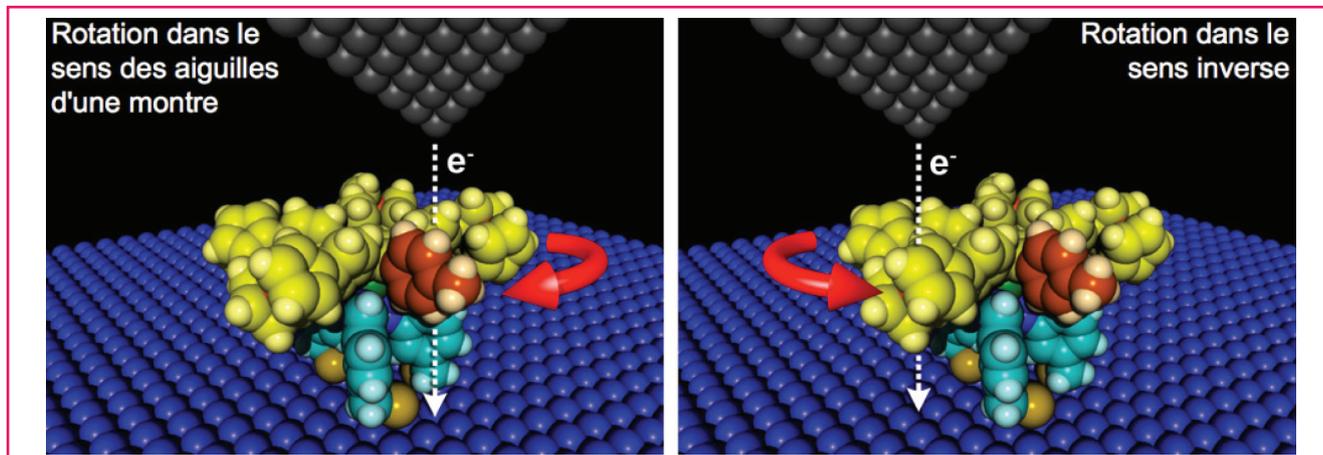


Figure 8 - Rotation horaire (à gauche) ou antihoraire (à droite) du moteur selon que la pointe du STM est placée au-dessus du tolyle ou au-dessus du ferrocène.

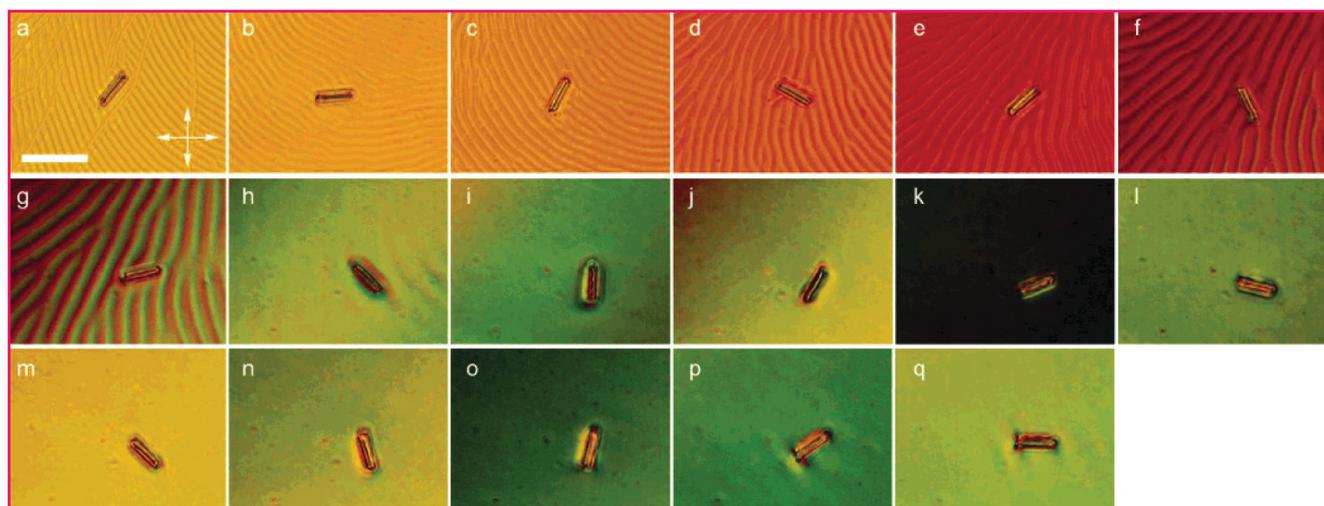


Figure 9 - Changement d'hélicité d'une surface de cristaux liquides provoquant la rotation d'un barreau en verre (photos toutes les 15 s sous irradiation continue à 365 nm ; échelle de 50 μm).

Reprinted with permission from *The Journal of the American Chemical Society* [21], © 2006 American Chemical Society.

moléculaires différentes. Dans le premier cas, la rotation est horaire ; dans le second, elle est antihoraire. Ce système constitue donc le premier exemple de moteur moléculaire vraiment réversible.

Ces différents exemples montrent qu'une première étape a été franchie dans le domaine des machines moléculaires : celui de la directionnalité du mouvement. Il est désormais possible pour quelques systèmes de contrôler le sens du mouvement de façon plus ou moins fine à partir d'une source d'énergie chimique, électrique ou lumineuse.

Bien que les exemples présentés aient tous quelques défauts en vue d'une application à court terme, ils constituent une avancée certaine dans la compréhension des mécanismes qui s'opèrent à l'échelle moléculaire. De plus, certains systèmes connaissent déjà une application académique et sont exploités pour effectuer un travail à l'échelle macroscopique.

Exemples d'exploitation à l'échelle macroscopique

Pour exploiter le travail d'une molécule à une échelle plus grande, deux solutions sont envisageables : il est possible soit de coordonner le mouvement de plusieurs machines moléculaires (mouvement collectif), soit de combiner les propriétés de machines moléculaires avec les propriétés d'autres molécules qui ne sont pas des machines moléculaires, comme des cristaux liquides ou des polymères (mouvement coopératif). Voici quelques exemples issus de la littérature.

Faire tourner un barreau de verre dans des cristaux liquides

Le moteur de B.L. Feringa a été utilisé pour interagir avec des cristaux liquides. Lorsqu'un cristal liquide est dopé avec ce moteur (1 % en masse), la rotation de ce dernier entraîne un changement d'hélicité du cristal liquide. Selon la configuration du moteur, cette réorganisation rotationnelle du cristal liquide se fait soit dans le sens horaire, soit dans le sens antihoraire [21]. La figure 9 présente notamment la réorganisation de la phase de cristaux liquides dopée en moteur pendant l'irradiation de la surface (étapes a à q). Mieux encore, cette réorganisation rotationnelle est employée pour provoquer

la rotation d'un micro-objet (4 000 fois plus gros que le moteur !). Sur la figure 9, un barreau de 5,0 x 28,4 μm effectue approximativement 2,5 tours dans le sens horaire.

Provoquer la contraction d'un gel à l'échelle macroscopique

L'équipe de N. Giuseppone a aussi exploité le moteur de Feringa de manière originale. Après l'avoir intégré en tant qu'agent de réticulation dans des polymères, il a montré que le gel obtenu pouvait, sous irradiation continue, se contracter jusqu'à 80 % [22]. Cet effet se voit à l'échelle macroscopique comme le montrent les photos prises pendant le processus (figure 10). Le moteur se trouvant de manière structurale à des nœuds du réseau, sa rotation unidirectionnelle conduit à l'enroulement des fragments de polymères, ce qui provoque l'enroulement de ceux-ci au niveau moléculaire. L'effet coopératif conduit à l'effet macroscopique observé. On peut considérer que le moteur effectue un travail en enroulant le polymère dans le réseau. Lorsque le travail limite est atteint, la contraction s'arrête.

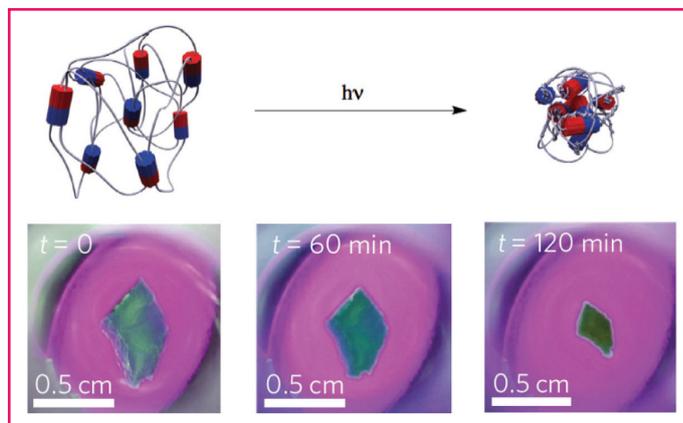


Figure 10 - Structure du polymère réticulé autour du moteur dont les deux sous-unités sont représentées en bleu et en rouge. Sous l'effet de la lumière, la rotation provoque la contraction du polymère comme démontré par les photos prises durant le processus.

Adapted with permission from Macmillan Publishers Ltd, *Nature Nanotechnology* [22], © 2015.

Il s'agit bien là d'exemples de transmission d'un mouvement moléculaire à l'échelle macroscopique par un travail collectif et coopératif des molécules du système. Cependant, une question demeure : quel est le travail utile fourni par une molécule unique ?

Du contrôle unidirectionnel de la rotation d'un moteur moléculaire vers l'évaluation du travail exploitable d'un treuil moléculaire

Des calculs obtenus dans l'équipe avec le logiciel ASE+, qui mêle mécanique moléculaire et DFT, indiquent qu'il est possible pour notre moteur d'obtenir une vitesse de rotation de 7,5 tour·s⁻¹ pour un courant tunnel appliqué de 1 nA [23]. À cette vitesse, quand une force antagoniste à la direction de rotation est appliquée, la force maximale exercée par le moteur est de 0,65 pN, ce qui est en accord avec des valeurs estimées pour un moteur de 10⁻²⁴ kg [24]. La force utile d'un moteur ayant une telle masse serait alors de 0,1 pN, ce qui donnerait un travail utile de 6,5 x 10⁻²² J. Ces résultats théoriques doivent maintenant être confrontés à l'expérience. Nous avons pour cela élaboré une stratégie nous permettant d'évaluer expérimentalement le travail d'un moteur moléculaire unique déposé sur une surface métallique.

Notre stratégie consiste à synthétiser un treuil moléculaire intégrant le moteur développé dans l'équipe. Ce treuil sera relié par chimie clic à des fragments moléculaires variés avant le dépôt de l'ensemble sur une surface. Ces fragments sont analogues à des charges même si ce n'est pas leur masse qui est importante mais leur énergie de diffusion sur la surface d'étude. En fonction de ces interactions, qui dépendront de leur structure moléculaire, il sera possible ou non de les déplacer avec le treuil auquel elles seront reliées après excitation du moteur par la pointe du STM. Il sera alors possible de déterminer une valeur de l'énergie limite de diffusion de la charge sur la surface au-delà de laquelle le treuil ne sera plus capable de déplacer sa charge, et à partir de là, de déterminer la valeur du travail limite du moteur.

Notes et références

- [1] Pour plus d'informations, consulter la page Wikipédia : https://fr.wikipedia.org/wiki/Machine_d'Anticythère
- [2] Cardwell D.S.L., *James Joule: A Biography*, Manchester University Press, 1991.
- [3] Pour plus d'informations, consulter la page Wikipédia : <https://en.wikipedia.org/wiki/Intel>
- [4] Feynman R.P., There's plenty of room at the bottom, *Engineering and Science*, 1960, p. 22.
- [5] Müller E.W., Das Feldionemikroskop, *Zeitschrift für Physik*, 1951, 131, p. 136.
- [6] Tsong T.T., Direct observation of interactions between individual atoms on tungsten surfaces, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1972, 6, p. 417.
- [7] Joachim C., Rapenne G., Single molecular rotating machines: nanovehicles and motors, *Top. Curr. Chem.*, 2014, 354, p. 253.
- [8] Joachim C., Rapenne G., Molecule concept-nanocars: chassis, wheels and motors?, *ACS Nano*, 2013, 7, p. 11.
- [9] a) Vives G., Tour J.M., Synthesis of single-molecule nanocars, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, p. 473 ; b) Jacquot de Rouville H.-P., Garbage R., Cook R.E., Pujol A.R., Sirven A.M., Rapenne G., Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbon-based nanovehicles equipped with triptycene wheels, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, p. 3023 ; c) Jacquot de Rouville H.P., Garbage R., Ample F., Nickel A., Meyer J., Moresco F., Joachim C., Rapenne G., Synthesis and STM imaging of symmetric and dissymmetric ethynyl-bridged dimers of boron-subphthalocyanine bowl-shaped nano-wheels, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, p. 8925 ; d) Kudernac T., Ruangsapapichat N., Parschau M., Macia B., Katsonis N., Harutyunyan S.R., Ernst K.H., Feringa B.L., Electrically driven directional motion of a 4-wheeled molecule on a metal surface, *Nature*, 2011, 479, p. 208 ; e) Joachim C. et al., La NanoCar Race, première course internationale de molécule-voitures, *L'Act. Chim.*, 2016, 411, P. 1

(téléchargement libre sur : www.lactualitechimique.org/La-NanoCar-Race-premiere-course-internationale-de-molecule-voitures).

- [10] Zhang Y., Kersell H., Stefak R., Echeverria J., Iancu V., Perera G., Li Y., Deshpande A., Braun K.-F., Joachim C., Rapenne G., Hla S.-W., Simultaneous and coordinated rotational switching of all molecular rotors in a network, *Nature Nanotech.*, 2016, 11, p. 706.
- [11] Kottas G.S., Clarke L.I., Horinek D., Michl J., Artificial molecular rotors, *Chem. Rev.*, 2005, 105, p. 1281.
- [12] Kay E.R., Leigh D.A., Zerbetto F., Synthetic molecular motors and mechanical machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, p. 72.
- [13] Browne W.R., Feringa B.L., Making molecular machines work, *Nature Nanotechnol.*, 2006, 1, p. 25.
- [14] Kelly T.R., De Silva H., Silva R.A., Unidirectional rotary motion in a molecular system, *Nature*, 1999, 401, p. 150.
- [15] van Delden R.A., ter Wiel M.K.J., Pollard M.M., Vicario J., Koumura N., Feringa B.L., Unidirectional molecular motor on a gold surface, *Nature*, 2005, 437, p. 1337.
- [16] Tierney H.L., Murphy C.J., Jewell A.D., Baber A.E., Iski E.V., Khodaverdian H.Y., McGuire A.F., Klebanov N., Sykes E.C.H., Experimental demonstration of a single-molecule electric motor, *Nature Nanotechnol.*, 2011, 6, p. 625.
- [17] Tierney H.L., Murphy C.J., Sykes E.C.H., Regular scanning tunneling microscope tips can be intrinsically chiral, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, p. 010801.
- [18] a) Kao C.Y., Lu H.F., Yang J.S., A rotary molecular motor gated by electrical energy, *Org. Lett.*, 2014, 16, p. 6100 ; b) Seldenthuis J.S., Prins F., Thijssen J.M., van der Zant H.S.J., An all-electric single-molecule motor, *ACS Nano*, 2010, 4, p. 6681.
- [19] a) Vives G., Rapenne G., Directed synthesis of symmetric and dissymmetric molecular motors built around a ruthenium cyclopentadienyl tris(indazolyl)borate complex, *Tetrahedron*, 2008, 64, p. 11462 ; b) Stefak R., Sirven A.M., Fukumoto S., Nakagawa H., Rapenne G., Desymmetrization on both ligands of pentaphenylcyclopentadienyl hydrotris(indazolyl)borate ruthenium(II) complexes: prototypes of organometallic molecular gears and motors, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 287, p. 79.
- [20] Perera U.G.E., Ample F., Kersell H., Zhang Y., Vives G., Echeverria J., Grisolia M., Rapenne G., Joachim C., Hla S.W., Controlled clockwise and anticlockwise rotational switching of a molecular motor, *Nature Nanotechnol.*, 2013, 8, p. 46.
- [21] Eelkema R., Pollard M.M., Katsonis N., Vicario J., Broer D.J., Feringa B.L., Rotational reorganization of doped cholesteric liquid crystalline films, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, p. 14397.
- [22] Li Q., Fuks G., Moulin E., Maaloum M., Rawiso M., Kulic I., Foy J.T., Giuseppone N., Macroscopic contraction of a gel induced by the integrated motion of light-driven molecular motors, *Nature Nanotechnol.*, 2015, 10, p. 161.
- [23] Echeverria J., Monturet S., Joachim C., One-way rotation of a molecule-rotor driven by a shot noise, *Nanoscale*, 2014, 6, p. 2793.
- [24] Marden J.H., Allen L.R., Molecules, muscles and machines, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, 99, p. 4161.



A. Sirven



C. Kammerer



G. Rapenne

Agnès Sirven

a soutenu sa thèse sur le design et la synthèse d'un treuil moléculaire au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES)* en octobre 2015.

Claire Kammerer

est maître de conférences à l'Université Paul Sabatier et effectue ses travaux de recherche dans le groupe Nanosciences du CEMES*.

Gwénaél Rapenne (auteur correspondant)

est professeur à l'Université Paul Sabatier et chercheur dans le groupe Nanosciences du CEMES*.

* CEMES-CNRS, UPR 8011 CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4.

Courriels : kammerer@cemes.fr ; rapenne@cemes.fr