

# Caténanes et rotaxanes électroactifs

## Prototypes de machines moléculaires

Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage

**Résumé** Ces dernières années, de nombreux systèmes moléculaires dynamiques ont été élaborés et constituent ce que l'on peut appeler aujourd'hui le domaine des « machines moléculaires ». Dans ces systèmes, des mouvements de grandes amplitudes peuvent être déclenchés par différents signaux externes. Parmi ceux-ci, les caténanes et les rotaxanes jouent un rôle important car leurs liens mécaniques restreignent les degrés de liberté de leurs composants, mais permettent des mouvements de pirouette, de rotation ou de translation. Plusieurs exemples de prototypes de machines moléculaires fondés sur les caténanes et rotaxanes et actionnés électrochimiquement sont décrits dans cet article. Des résultats spectaculaires obtenus avec de tels systèmes seront aussi discutés dans le contexte d'applications possibles.

**Mots-clés** **Électrochimie, machines moléculaires, caténanes, rotaxanes.**

**Abstract** **Electroactive catenanes and rotaxanes: molecular machines prototypes**  
In recent years, many dynamic molecular systems have been elaborated. They constitute the key elements of the emerging field of "molecular machine". In these systems, large amplitude motions can be triggered by various external signals. Among them catenanes and rotaxanes play an important role since the inherent mechanical bonds restrict the degree of freedom of their components but permit motions like pirouetting, rotation or translation. Several examples of electrochemically triggered molecular machine prototypes based on catenanes and rotaxanes are described in this article. Recent spectacular results obtained with such systems are also discussed in the context of possible applications.

**Keywords** **Electrochemistry, molecular machines, catenanes, rotaxanes.**

Les molécules sont des objets hautement dynamiques, qui subissent facilement des distorsions en phase gazeuse, en solution, et même à l'état solide. Des processus tels que l'inversion de l'azote dans les amines, l'équilibre bateau-chaise du cyclohexane ou la rotation autour d'une liaison C-C dans un dérivé du biphenyle, qui ont été étudiés pendant des décennies, sont aujourd'hui enseignés à nos étudiants. Il en est tout autre en ce qui concerne l'élaboration et l'étude de composés pour lesquels les mouvements moléculaires sont déclenchés et contrôlés de l'extérieur, en envoyant un ou plusieurs signaux à la molécule. Dans ce cas, les composés se comportent comme des « machines moléculaires ». Ils présentent deux ou plusieurs géométries distinctes, qui peuvent être interconverties de manière réversible. Ce domaine a connu un développement spectaculaire au cours des quinze dernières années, comme en témoigne la profusion d'articles scientifiques et de revues ou de livres qui s'y intéressent [1-4].

La croissance rapide de ce domaine tient en partie à la découverte de nombreux systèmes biologiques se comportant comme des machines, dont les protéines moteurs, et à une meilleure compréhension de leur rôle et de leur mode de fonctionnement. Les mouvements de ces systèmes correspondent à des fonctions biologiques essentielles. Ces moteurs biologiques ont été étudiés en détail et, dans certains cas, il a même été possible de visualiser leurs mouvements pendant leur action. Les exemples les plus classiques sont l'ATP synthase [5], un moteur rotatif universel, responsable de la synthèse de l'ATP, le complexe actine-myosine [6] des muscles striés, qui se comporte comme un moteur linéaire, ou la kinésine [7], une protéine essentielle qui « marche » (ou plutôt, qui court)

sur une microtubule (le « rail »), en transportant des constituants moléculaires importants de la cellule sur de longues distances. Ces moteurs biologiques fascinants ont constitué, depuis quelques années, des objets dynamiques dont les chimistes de synthèse aimeraient être capables de fabriquer des modèles, tout en sachant que la réalisation de composés ou d'assemblages moléculaires présentant des propriétés aussi complexes que les systèmes du vivant est aujourd'hui totalement irréaliste.

Un autre intérêt pour les machines moléculaires de synthèse tient sans doute à leur potentiel dans des domaines appliqués. Les dispositifs électro- ou photomécaniques à base de machines moléculaires nanoscopiques, ainsi que les systèmes de stockage et de traitement de l'information, semblent attirer de nombreux groupes de recherche, dont certains peuvent déjà se prévaloir de réalisations impressionnantes [8-10]. En parallèle, les « nanomachines » et « nanomoteurs » sont prometteurs à long terme, pour trier des molécules, les transporter à travers une membrane, contrôler l'ouverture ou la fermeture d'une vanne, permettant ainsi de libérer une quantité donnée d'une molécule à fonction thérapeutique, dans un endroit précis de l'organisme.

Le domaine des caténanes et rotaxanes tient une place centrale dans le domaine des machines moléculaires. Historiquement, ce sont de tels composés qui ont conduit à la fabrication délibérée de machines, vers le milieu des années 1990. Pratiquement, il est également facile de comprendre que des molécules dont les différents fragments ne sont pas liés de manière covalente peuvent subir des mouvements de grande amplitude : en théorie, un anneau peut tourner autour de l'axe qui le traverse (moteur rotatif) ou

se déplacer le long de cet axe, dans une direction donnée ou dans l'autre, conduisant ainsi à la réalisation d'un moteur linéaire, rappelant le fonctionnement d'un piston et d'un cylindre. Des systèmes plus complexes peuvent également être envisagés, comme des « muscles » de synthèse, pour ne citer qu'un exemple [11]. Si les caténanes et les rotaxanes occupent effectivement une place de choix, d'autres composés ont également été proposés, dont, en particulier, des oléfines tétra substituées, capables de se comporter comme des moteurs rotatifs directionnels [10].

Dans cet article, nous allons nous focaliser principalement sur les caténanes et rotaxanes liés à un ou plusieurs métaux de transition. Nous discuterons principalement les composés dont la mise en mouvement est réalisée par voie électrochimique. En effet, les techniques électrochimiques représentent des méthodes de choix, aussi bien pour piloter les machines à base de centres métalliques électroactifs que pour étudier leur comportement dynamique. À cet égard, la voltampérométrie cycle est particulièrement bien adaptée à l'étude des réactions chimiques couplées à des réactions de transfert d'électron. Une vaste littérature témoigne de l'intérêt des techniques électrochimiques dans des domaines aussi variés que la biologie, la photoélectrochimie, les électrodes modifiées, la catalyse organométallique et plus récemment celui des machines moléculaires.

### Le prototype : un caténane bistable, dont un anneau coulisse à l'intérieur d'un autre anneau

Au début des années 1980, notre groupe a proposé une synthèse « template » de caténanes, qui s'est avérée particulièrement efficace par la suite [12]. Le système synthétisé à l'époque était un [2]caténane, c'est-à-dire un composé constitué de deux anneaux entrelacés. La stratégie de synthèse était fondée sur l'effet de matrice tridimensionnel d'un atome de cuivre(I), capable de rassembler deux fragments coordinants et de les maintenir dans une géométrie adaptée à la formation du [2]caténane. Originellement, les deux anneaux étaient identiques et leur seule relation avec les machines moléculaires à venir était que, par décomplexation de l'atome de cuivre ou sa recoordination, la molécule subissait un réarrangement important. C'est environ dix ans après ces premiers travaux que notre équipe s'est intéressée à la mise en mouvement **délibérée** de caténane, sous l'action d'un signal redox [13]. Les composés ainsi que le cycle de processus (étapes redox et étapes de réarrangement) sont représentés *figure 1*.

Il faut noter que la rotation d'un anneau à l'intérieur de l'autre cycle se fait sans aucun contrôle de la direction de rotation. Le mouvement correspond davantage à une oscillation de 180° ou à un mouvement de pirouette qu'à une véritable rotation. Une autre faiblesse de cette première machine tient à son inertie cinétique : le complexe de cuivre(I) pentacoordiné (donc très instable) se réarrange en quelques secondes alors que le composé au cuivre(II) tétracoordiné (également instable du point de vue thermodynamique) est très peu enclin à se réorganiser, du point de vue cinétique. Selon les conditions expérimentales (solvant et nature de l'électrolyte support, principalement), le mouvement conduisant à l'espèce stable (complexe pentacoordiné de cuivre(II)) peut prendre entre plusieurs minutes et plusieurs heures. Ce premier système ne peut donc représenter qu'une démonstration de principe et ne

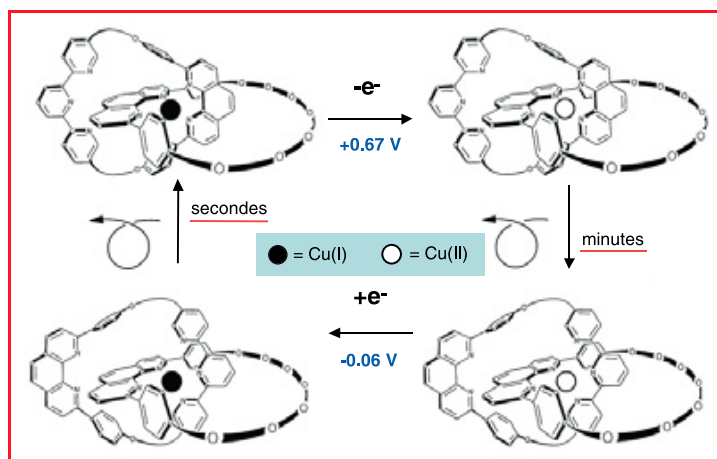


Figure 1 - Schéma illustrant la réponse du caténane à un signal électrochimique.

Rotation d'un anneau à l'intérieur de l'autre anneau, sans contrôle de direction (d'après [13]).

peut pas être considéré comme satisfaisant du fait de la lenteur des mouvements.

### Vers des moteurs rotatifs : les rotaxanes

Le moteur rotatif le plus célèbre de la biologie est sans doute l'ATP synthase. Cette enzyme essentielle est représentée sur la *figure 2*. L'analogie avec le caténane de la *figure 1* n'est que très lointaine. En effet, l'ATP synthase est un **vrai moteur rotatif**, pour lequel le contrôle de la direction de rotation est parfait. De plus, la vitesse du mouvement est impressionnante pour un si gros système moléculaire (environ 15 nm dans sa plus grande dimension) : *in vitro*, la fréquence de rotation est de l'ordre du hertz, mais *in vivo*, le système est beaucoup plus efficace, avec une fréquence de rotation de l'ordre de 80 s<sup>-1</sup>. À chaque tour de l'axe (rotor) dans son stator, trois molécules d'ATP sont produites.

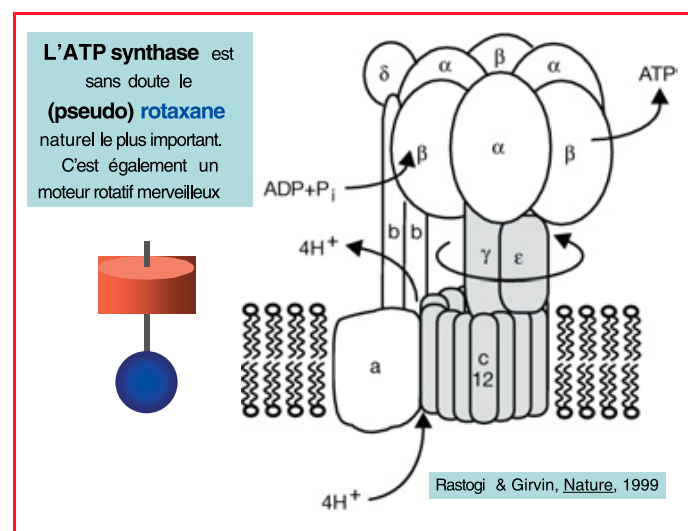


Figure 2 - Structure et fonctionnement schématisé de l'ATP synthase.

Quelques rares moteurs rotatifs vrais ont été synthétisés, les plus efficaces étant ceux du groupe Feringa aux Pays-Bas. Ils sont fondés sur la photo-isomérisation d'une double liaison tétrasubstituée. Plusieurs dispositifs ont été fabriqués

par ce groupe ; ils sont constitués de petits moteurs moléculaires incorporés dans des cristaux liquides (phases cholestériques), permettant ainsi un réarrangement complet de la structure de la mésophase sous l'action de la lumière, ou de molécules déposées sur une surface d'or [14-15].

Les temps de réponse du premier caténane de cuivre bistable étant loin d'être satisfaisants, nous avons étudié les différents paramètres qui régissent la cinétique du réarrangement. En parallèle, de nombreux composés ont été synthétisés dans le but d'améliorer la vitesse des mouvements induits par les processus redox. Une machine récente (4<sup>e</sup> génération) [16] est représentée *figure 3*. Il s'agit maintenant d'un rotaxane coordonné à un atome de cuivre mono- ou divalent. Une des caractéristiques les plus importantes de ce nouveau composé, outre le fait que seul un anneau est présent, procurant au système plus de souplesse que pour un [2]caténane, est que l'un des deux chélates est une 2,2'-bipyridine et non plus une 1,10-phénanthroline très rigide et plus encombrante. Cette particularité autorise un échange de ligand beaucoup plus rapide que pour le caténane original, dont le centre Cu(I) ou Cu(II) est masqué par les groupements aromatiques situés en position 2 et 9 de la 1,10-phénanthroline.

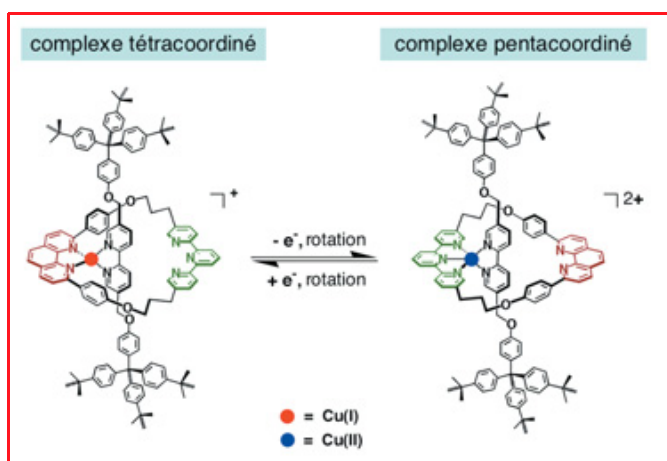


Figure 3 - Représentation schématique du mouvement de pirouette dans un rotaxane piloté électrochimiquement.

Le rotaxane de la *figure 3* se réarrange très vite, par comparaison avec le caténane de la *figure 1*. En oxydant le complexe de cuivre(I) électrochimiquement, on engendre un complexe de cuivre(II) tétracoordiné, thermodynamiquement instable. Le mouvement de pirouette, conduisant au complexe stable pentacoordiné de Cu(II), a lieu en environ 200 ms dans l'acétonitrile. Le mouvement inverse, initié par réduction du complexe pentacoordiné, stable, de cuivre(II), se fait beaucoup plus vite : environ 2 ms. Les voltammogrammes de la *figure 4* illustrent les deux mouvements de pirouette. À relativement faible vitesse de balayage (*figure 4a*), les réactions chimiques de réarrangement sont plus rapides que les processus redox. Les pics retours des couples redox (Cu<sup>II</sup> tétracoordiné/Cu<sup>I</sup> tétracoordiné et Cu<sup>II</sup> pentacoordiné/Cu<sup>I</sup> pentacoordiné) ne sont plus observés. Le voltammogramme de la *figure 4a* représente la superposition de vingt cycles successifs. Le système subit la séquence des réactions chimiques et électrochimiques (schéma carré) sans faire apparaître de réactions secondaires (absence de « fatigue » du système). À vitesse de balayage plus élevée (*figure 4b*), le réarrangement le moins rapide (Cu<sup>II</sup> tétracoordiné => Cu<sup>II</sup> pentacoordiné) est plus lent que la réaction de

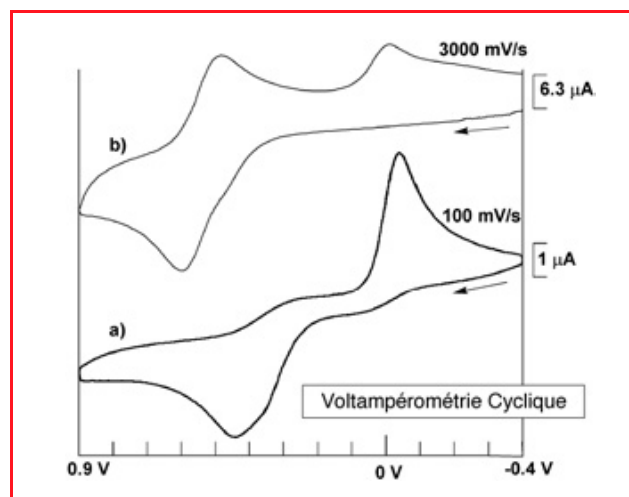


Figure 4 - Voltampérogrammes d'un [2]rotaxane en milieu acétonitrile à deux vitesses de balayage : a) vingt cycles successifs à 100 mV/s ; b) un cycle à 3 000 mV/s.

transfert d'électron retour. Par contre, le mouvement de pirouette du complexe de cuivre(I) pentacoordiné reste rapide vis-à-vis du processus redox retour. Dans un système de 5<sup>e</sup> génération [17] et afin de rendre les rotaxanes complexés au cuivre encore plus mobiles, les bouchons susceptibles d'agir comme barrière stérique vis-à-vis de la sphère de coordination du cuivre ont été fortement éloignés. De longs fragments flexibles (dérivés du triéthylène-glycol) ont été introduits entre les groupes bloquants et la 2,2'-bipyridine de l'axe. Cette modification a grandement accéléré les vitesses de réarrangement, les mouvements de pirouette ayant lieu à l'échelle de la milliseconde à basse température (- 40 °C dans l'acétonitrile).

Depuis la première machine moléculaire synthétisée à Strasbourg en 1994 [11] (*figure 1*) et dont la mise en mouvement s'est avérée particulièrement difficile, la situation a été améliorée de manière spectaculaire en ce qui concerne la vitesse des mouvements. En une douzaine d'années, les constantes cinétiques des processus de réarrangement ont été améliorées de cinq ou six ordres de grandeur. Si les machines moléculaires de synthèse doivent un jour constituer la base de dispositifs pratiques, cette amélioration peut s'avérer indispensable. En effet, que ce soit dans le domaine des dispositifs électromécaniques ou de l'information au niveau moléculaire, il sera indispensable de réaliser un grand nombre d'opérations dans un temps aussi réduit que possible.

Nous sommes encore relativement loin de véritables moteurs rotatifs, puisque la direction du mouvement de l'anneau autour de son axe reste à contrôler. On peut facilement imaginer que l'introduction d'un troisième chélate dans l'anneau, dont les propriétés de coordination seraient pilotées de l'extérieur par l'intervention d'un ou plusieurs signaux n'interférant pas avec ceux qui pilotent les deux premiers ligands (phen et terpy), pourrait conduire à une machine comportant de réels stator et rotor. Si une telle approche peut sembler séduisante, sa mise en œuvre est extrêmement délicate. L'exemple du [3]caténane de Leigh *et coll.* [9] en est une belle démonstration : cette machine moléculaire rotative est conceptuellement magnifique, mais en pratique, sa mise en mouvement requiert un grand nombre d'opérations, prend beaucoup de temps et se fait avec un rendement médiocre en ce qui concerne le cycle

d'étapes chimiques correspondant à chaque tour de la partie considérée comme mobile.

## Un caténane présentant trois géométries distinctes

Les systèmes à **plusieurs états** sont rares, alors qu'ils apparaissent comme particulièrement prometteurs. Si des systèmes moléculaires doivent un jour contribuer à stocker ou traiter de l'information, il est évident que des composés à plusieurs états présenteront une densité et un pouvoir de stockage sans commune mesure avec ceux des systèmes fonctionnant sur un mode binaire (0, 1). Trois états (0, 1, 2) devraient permettre de multiplier de manière astronomique la puissance de ces dispositifs, par analogie avec la nature, dont le principal dispositif de stockage d'information génétique (l'ADN) présente quatre « lettres » (A, T, G et C). Notre groupe a décrit il y a une dizaine d'années un caténane présentant trois géométries distinctes, chaque état correspondant à un nombre de coordination (NC) différent de l'atome de cuivre central : 4, 5 ou 6 [18]. Le principe de fonctionnement de ce caténane à trois formes est indiqué sur la *figure 5*.

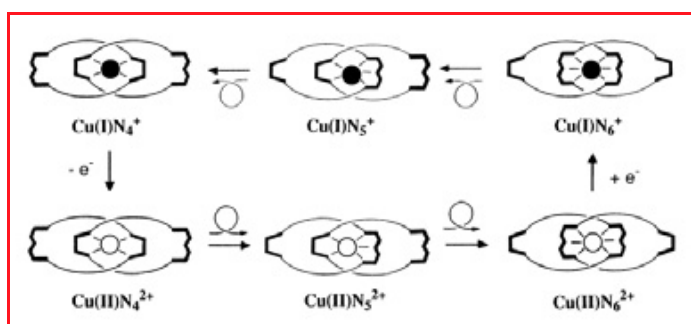


Figure 5 - Un [2]caténane présentant trois géométries différentes.

Par analogie avec le composé de la *figure 1*, le mouvement de rotation des anneaux l'un par rapport à l'autre repose sur la différence de préférence stéréoelectronique de Cu(I) et Cu(II). Pour le complexe monovalent, la séquence de stabilité décroissante est : NC = 4 > NC = 5 > NC = 6. Par contre, Cu(II) forme des complexes hexa- ou pentacoordinés stables, la tétracoordination non plane étant fortement déstabilisée. Avec les ligands du caténane de la *figure 5*, la séquence de stabilité des NC pour Cu(II) est la suivante : NC = 6, NC = 5, NC = 4. Les différentes géométries du caténane à trois formes sont représentées *figure 6*.

Le complexe stable de cuivre(I) représenté ci-dessus est une espèce rouge sombre, à l'état solide et en solution, dont la couleur est due à une bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT). Les caractéristiques dans l'acétonitrile

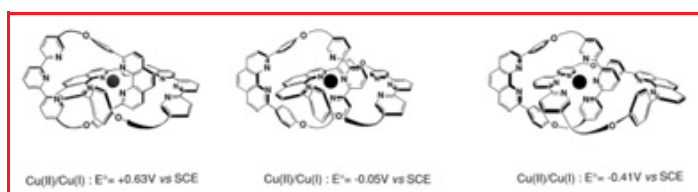


Figure 6 - Structures chimiques des trois formes du caténane complexé au cuivre : une espèce tétracoordinée, une espèce pentacoordinée et une espèce hexacoordinée.

sont :  $\lambda_{\max} = 439 \text{ nm}$  ;  $\epsilon = 2570 \text{ mol.L}^{-1}$ . La voltampérométrie cyclique d'une solution de ce complexe tétracoordiné de cuivre(I) fait apparaître un processus redox réversible à + 0,63 V (vs ECS). Ces données sont en accord avec la structure tétraédrique du complexe. L'étude détaillée du complexe par voltampérométrie a permis de démontrer le principe de la *figure 5*. Les mouvements moléculaires sont relativement lents mais ils conduisent de manière non ambiguë aux produits thermodynamiques : espèce tétracoordinée pour Cu(I) ( $E^\circ = 0,63 \text{ V}$ ), espèce pentacoordinée intermédiaire pour Cu(II) ( $E^\circ = -0,05 \text{ V}$ ), puis espèce hexacoordinée ( $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ ).

## Un caténane dont l'un des anneaux contient un complexe de cuivre et un complexe de nickel

Récemment, Korybut-Daszkiewicz et ses collaborateurs [19] ont décrit un caténane original dont la construction est fondée sur des interactions accepteur/donneur, les groupes accepteurs étant des complexes macrocycliques de métaux de transition. Les groupes donneurs, quant à eux, sont les groupes aromatiques traditionnels d'un éther couronne. L'anneau accepteur comporte donc deux complexes macrocycliques, chacun d'entre eux étant coordonné à un métal de transition différent : cuivre(II) et nickel(II). Le caténane, dans sa forme la plus stable, est représenté *figure 7*.

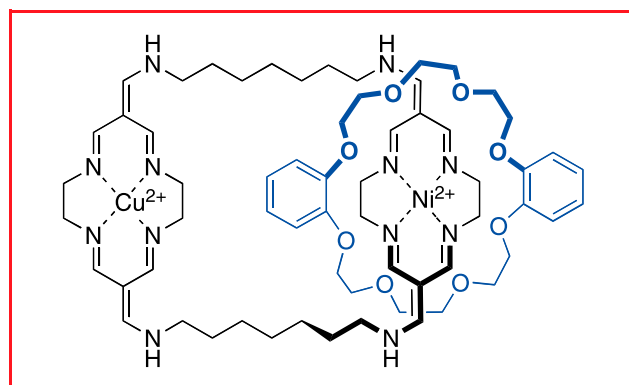


Figure 7 - Structure chimique du [2]caténane dans sa forme Ni<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> la plus stable.

Là encore, le composé peut être mis en mouvement par un processus électrochimique. Il est à noter que les centres métalliques Cu(II) ou Ni(II) n'interviennent pas directement lors du processus d'assemblage conduisant à la formation du caténane : ce sont les interactions accepteur/donneur, de type transfert de charge, entre les différents groupements (donneurs aromatiques et accepteurs macrocycliques) qui sont responsables de l'association. Par contre, dans la mise en mouvement du composé, ces centres métalliques vont jouer un rôle essentiel : ils constituent les éléments électroactifs qui conduiront au réarrangement du système.

Le caténane hétéro-dinucléaire pourra être mis en mouvement par action d'un stimulus électrochimique. L'éther couronne fera un va-et-vient contrôlé entre les deux complexes métalliques. La situation la plus favorable correspondra à la localisation du complexe de métal de transition (Cu ou Ni) le plus électrodéficient entre les groupes donneurs de l'éther couronne. Il est à noter que les deux



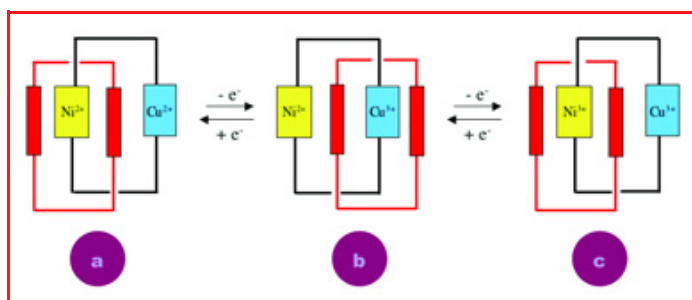
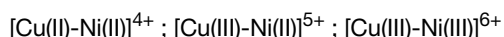


Figure 8 - Représentation schématique du mouvement intramoléculaire contrôlé électrochimiquement : a) complexe  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  ; b) complexe  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  ; c) complexe  $\text{Ni}^{3+}/\text{Cu}^{3+}$ .

centres métalliques divalents peuvent être oxydés, conduisant ainsi à trois états possibles par des étapes d'oxydation successives à un électron :



Le caténane peut donc subir deux réarrangements induits de manière électrochimique. Comme cela est illustré sur la figure 8, l'un des noyaux aromatiques de l'éther couronne est localisé entre les deux unités macrocycliques de telle manière à former une structure « sandwich ». Le second noyau aromatique de l'éther couronne est situé à l'extérieur de l'anneau accepteur, dans un plan approximativement parallèle à celui du premier. Au départ du processus de mise en mouvement électrochimique, la charge globale de l'anneau est de 4+. La situation correspond à  $[\text{Ni(II)-Cu(II)}]^{4+}$ . Deux étapes d'oxydation vont induire deux réarrangements successifs que l'on peut décrire par un mouvement de pirouette de l'éther couronne à l'intérieur du bis-macrocycle.

Puisque le nickel(II) est un meilleur accepteur que le cuivre(II) (potentiels d'oxydation respectifs : + 1,39 V et + 1,08 V vs Ag/AgCl), le complexe macrocyclique de nickel(II) sera localisé entre les deux groupes donneurs, cette situation correspondant à une meilleure stabilisation du système que si l'accepteur le plus faible (cuivre(II)) était entre ces deux groupes (figure 8a). Une première oxydation conduit au complexe de cuivre(III) (Cu(II) est plus facile à oxyder que Ni(II)). Le complexe de cuivre trivalent obtenu est certainement un meilleur accepteur que le complexe de nickel divalent. Le système subit donc un mouvement de pirouette, plaçant ainsi le complexe de Cu(III) entre les deux groupes donneurs de l'éther couronne (figure 8b). En augmentant le potentiel, le complexe de nickel(II) est finalement oxydé en composé de Ni(III), lui-même meilleur accepteur que le complexe de Cu(III). Un nouveau mouvement de pirouette a donc lieu, pour conduire à la troisième forme du caténane (figure 8c), ayant grossièrement la même géométrie que la forme de départ.

Ce caténane représente un cas peu courant de composé subissant deux mouvements successifs, induits par deux processus redox. Le deuxième mouvement conduit à une géométrie très proche de celle du composé de départ, ce qui représente une autre particularité du système. Bien sûr, cette vision de mouvement de pirouette est artificielle dans la mesure où l'on considère le bis-macrocycle comme immobile. On pourrait très bien renverser cette image de la machine moléculaire et considérer que c'est la couronne qui est immobile. Dans la mesure où la molécule est libre de diffuser en solution, il est impossible d'identifier un élément moléculaire constituant une référence fixe.

## Un rotaxane organique se comportant comme une « navette » moléculaire

En 1994, Stoddart, Kaifer et leurs collaborateurs [20] publiaient un travail spectaculaire qui devait avoir beaucoup d'impact sur le domaine des machines moléculaires. Il s'agissait d'un rotaxane dont l'anneau est capable de se déplacer le long de l'axe qui le traverse, cet axe comportant deux « stations » bien distinctes sur lesquelles l'anneau, considéré comme la partie mobile du rotaxane, peut venir se fixer. Un processus redox simple permet de contrôler le mouvement et de diriger l'anneau vers l'une ou l'autre des deux stations. Les deux formes du composé sont représentées sur la figure 9. Ce composé, ainsi que celui de la figure 1, sont parmi les premières molécules dont la mise en mouvement contrôlée a été programmée lors de la conception de l'architecture moléculaire. Elles ont constitué sans doute des prototypes primitifs de machines moléculaires, qui seront ensuite suivis de nombreux autres exemples de plus en plus sophistiqués.

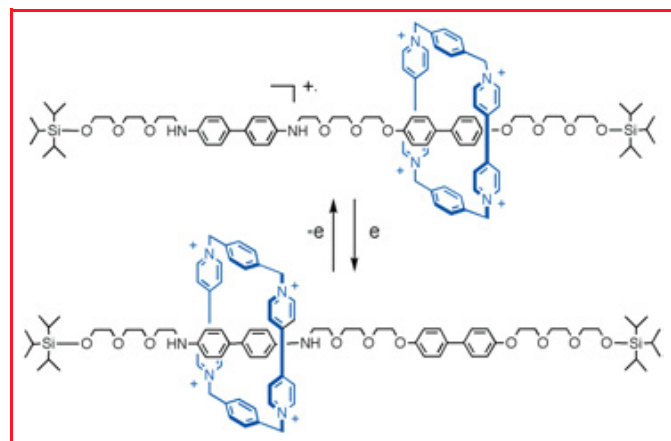


Figure 9 - Les deux formes du rotaxane constituant la première navette moléculaire.

Les premiers travaux de Stoddart dans le domaine des machines moléculaires (figure 9) ont été suivis d'extensions dans le domaine de l'électronique moléculaire ainsi que dans le champ d'application important du stockage et du traitement d'information. Notamment, une collaboration entre le groupe Stoddart (UCLA) et celui de Heath [21], aujourd'hui au CALTECH, a conduit à une série d'articles qui a enflammé la communauté sur la possibilité de construire des systèmes de stockage et de traitement de l'information par voie moléculaire, en utilisant des machines moléculaires de type rotaxane ou caténane. Sans entrer dans le détail du fonctionnement ni dans les controverses que les publications correspondantes ont suscitées, il faut reconnaître qu'un nouveau domaine a été ouvert par ces deux groupes, à la frontière entre les sciences moléculaires et la fabrication de mémoires électroniques. Les résultats les plus spectaculaires ont été décrits au début de l'année 2007 dans une publication au journal *Nature* [22]. Les auteurs décrivent un circuit mémoire électronique moléculaire de 160 000 bits par  $\text{cm}^2$ , dont les capacités de stockage relèvent de la science-fiction mais qui semblent bien réelles. Une monocouche de molécule d'un rotaxane bistable, très long par sa structure moléculaire, tient lieu d'élément de stockage de données. Le circuit est loin d'être parfait puisqu'un grand nombre de défauts ont pu être identifiés,

mais il représente un exemple prometteur de « RAM » fondé sur des machines moléculaires. Le composé utilisé est représenté sur la figure 10.

## Conclusion

Aujourd'hui, le contrôle des mouvements moléculaires par voie électrochimique représente la méthode la plus utilisée et la plus prometteuse dans le domaine des machines de synthèse. Par de nouvelles avancées dans le domaine des propriétés de surfaces, on peut prédire à plus ou moins court terme des applications de plus en plus performantes dans le champ des mémoires électroniques. Les progrès réalisés par ailleurs dans les techniques spectroscopiques de molécule unique, l'organisation et l'adressage de machines moléculaires sur des surfaces ou aux interfaces auront un impact important dans l'étude et la manipulation de systèmes chimiques artificiels, toujours plus complexes. Ce domaine des machines moléculaires est sans doute encore à ses tout débuts. Gageons que les collaborations de plus en plus nombreuses entre chimistes, physiciens, mathématiciens et biologistes ouvriront la voie à bien des perspectives nouvelles.

## Références

- [1] Kay E.R., Leigh D.A., Zerbetto F., Synthetic molecular motors and mechanical machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 72.
- [2] *Molecular Machines and Motors*, J.-P. Sauvage (ed), Springer, **2001**.
- [3] Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F., Artificial molecular machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3348.
- [4] Feringa B.L., Nanotechnology. In control of molecular motion, *Nature*, **2000**, 408, p. 151.
- [5] Walker J.E., ATP synthesis by rotary catalysis (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2308.
- [6] Rayment I., Holden H.M., Whittaker M., Yohn C.B., Lorenz M., Holmes K.C., Milligan R.A., Structure of the actin-myosin complex and its implications for muscle contraction, *Science*, **1993**, 261, p. 58.
- [7] Hirokawa N., Kinesin and dynein superfamily proteins and the mechanism of organelle transport, *Science*, **1998**, 279, p. 519.
- [8] Balzani V., Clemente-Léon M., Credi A., Ferrer B., Venturi M., Flood A.H., Stoddart J.F., Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, 103, p. 1178.
- [9] Leigh D.A., Wong J.K.Y., Dehez F., Zerbetto F., Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor, *Nature*, **2003**, 424, p. 174.

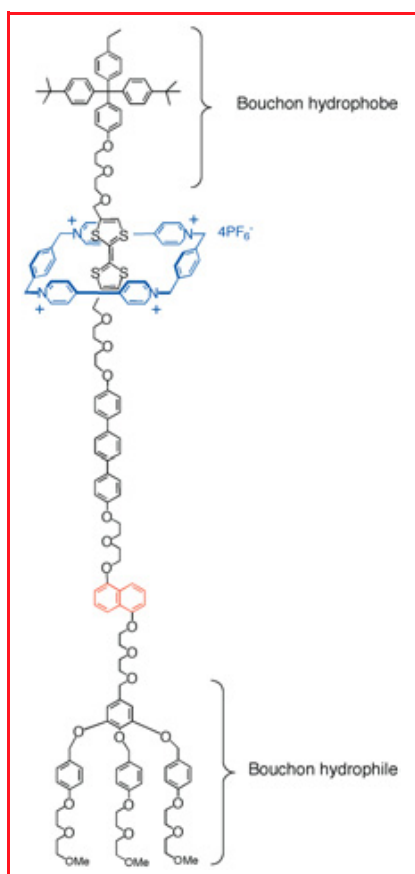


Figure 10 - Structure chimique du [2]rotaxane bistable utilisé dans l'élément mémoire.

- [10] Koumura N., Zijlstra R.W.J., Van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L., Light-driven unidirectional molecular rotor, *Nature*, **1999**, 401, p. 152.
- [11] Jiménez M.C., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P., Towards synthetic molecular muscles: contraction and stretching of a linear rotaxane dimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 3284.
- [12] Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Synthesis of macrocyclic polyethers derived from 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, p. 5091.
- [13] Livoreil A., Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Electrochemically triggered swinging of a [2]-catenane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9399.
- [14] Vicario J., Katsonis N., Ramon B.S., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Feringa B.L., Nanomotor rotates microscale objects, *Nature*, **2006**, 440, p. 163.
- [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. 7063.
- [16] Poleschak I., Kern J.-M., Sauvage J.-P., A copper-complexed rotaxane in motion: pirouetting of the ring on the millisecond timescale, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 474.
- [17] Letinois-Halbes U., Hanss D., Beierle J.M., Collin J.-P., Sauvage J.-P., A fast-moving [2]rotaxane whose stoppers are remote from the copper complex core, *Org. Lett.*, **2005**, 7, p. 5753.
- [18] Cardenas D., Livoreil A., Sauvage J.-P., Redox control of the ring-gliding motion in a Cu-complexed catenane: a process involving three distinct geometries, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 11980.
- [19] Korybut-Daszkiewicz B., Wieckowska A., Bilewicz R., Domagala S., Wozniak K., An electrochemically controlled molecular shuttle, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 1668.
- [20] Bissel R.A., Córdova E., Kaifer A.E., Stoddart J.F., A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle, *Nature*, **1994**, 369, p. 133.
- [21] Collier C.P., Matternsteig G., Wong E.W., Luo Y., Beverly K., Sampaio J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Heath J.R., A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch, *Science*, **2000**, 289, p. 1172.
- [22] Green J.E., Choi J.W., Boukai A., Bunimovich Y., Johnston-Halperin E., Delonno E., Luo Y., Sheriff B.A., Xu K., Shin Y.S., Tseng H.R., Stoddart J.F., Heath J.R., A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimeter, *Nature*, **2007**, 445, p. 414.



J.-P. Collin

Jean-Paul Collin et Jean-Pierre Sauvage sont directeurs de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie organo-minérale, Université Louis Pasteur, Strasbourg\*.



J.-P. Sauvage

\* Laboratoire de Chimie organo-minérale, UMR 7177-CNRS, Université Louis Pasteur, Faculté de Chimie, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex.  
Courriels : sauvage@chimie.u-strasbg.fr  
jpcollin@chimie.u-strasbg.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?  
[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)  
 Alors vite, à votre souris !