

Nanomoteurs moléculaires organiques et mouvement macroscopique

I. Rapide état des lieux

Actuellement, lorsque l'on a besoin de mettre un objet en mouvement, du simple jouet d'enfant jusqu'à la plateforme assurant le déplacement au sol d'Ariane 5, la source de ce mouvement est dans la plus grande majorité des cas un moteur électrique ou thermique.

Ces moteurs posent cependant plusieurs problèmes :

- la pollution et le bruit pour les moteurs thermiques qui rejettent des gaz responsables de l'effet de serre, bien que améliorations notables aient eut lieu ces dernières années
- la source d'énergie : électricité ou carburant quelconque. La diminution des ressources naturelles énergétiques entraîne la remise en question des moteurs thermiques classiques. Les moteurs électriques semblent avoir un avenir tout tracé puisque silencieux et non polluant, l'énergie pouvant venir de sources renouvelables (éolienne, solaire...) mais nécessitant cependant un stockage intermédiaire dans des accumulateurs.
- l'usure : dès que deux pièces mécaniques sont mises en mouvement l'une par rapport à l'autre, un phénomène d'usure naturelle du aux frottements se produit
- la miniaturisation : malgré tout les efforts et succès actuels, les limites de miniaturisation des moteurs ne pourront être reculées indéfiniment avec les systèmes classiques.

Les nanomoteurs moléculaires organiques (basés sur des assemblages de molécules organiques) permettent de s'affranchir de la majorité des problèmes évoqués précédemment :

- en fonctionnement, ils sont totalement non polluant et silencieux car ne fournissant qu'un travail mécanique sans autre déchet
- leur principale source d'énergie actuelle est la lumière (on peut difficilement faire plus renouvelable) qui ne nécessite pas de stockage intermédiaire comme l'électricité
- ces systèmes sont en théorie inusables car, dans le moteur même, il n'y a pas de frottement
- de par la nature même de leurs constituants (des molécules), la miniaturisation ne pose pas de problème.

De tels systèmes se sont particulièrement développés ces dernières années, avec quelques résultats impressionnants.

II. Travaux récents sur le sujet

Nous nous limiterons ici aux systèmes nanoscopiques pouvant entraîner le mouvement d'objets micro- ou millimétriques¹.

Il est également important de rappeler que pour qu'un objet microscopique soit mis en mouvement, le moteur doit obligatoirement être unidirectionnel (tourner dans un seul sens) sans quoi aucun mouvement macroscopique ne pourrait être détecté.

1) Les nanomoteurs de Feringa

Ben Feringa et son équipe s'intéressent aux nanomachines organiques depuis plusieurs années et ils ont réussi à préparer quelques-uns des plus jolis exemples de nanomoteurs.

Ainsi en 2005 un nouveau moteur réversible, unidirectionnel, mis en mouvement par une suite de réactions chimiques est mis au point².

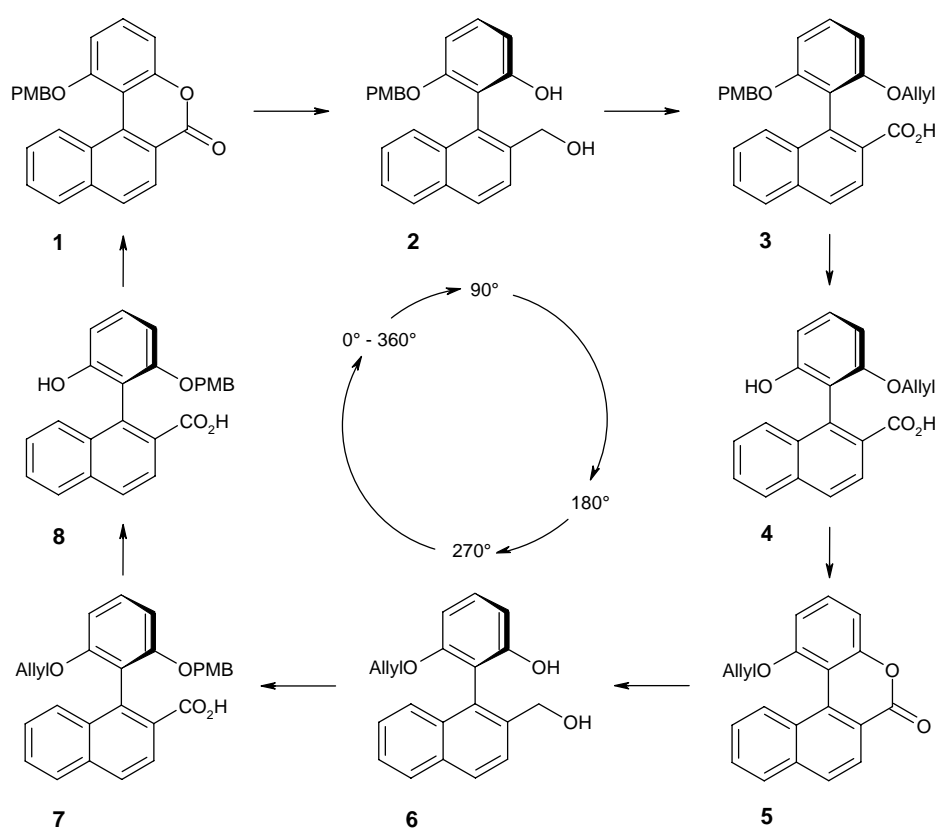


Fig. 1

Tout commence avec une molécule dont le cœur est plan. La réduction de la lactone **1** induit le premier mouvement de 90° et on obtient une molécule **2** formée de deux parties perpendiculaires. Le phénol libre est protégé sous forme de groupe allyle et l'alcool est oxydé en acide carboxylique **3**. Le groupe PMB est alors déprotégé pour donner l'alcool **4** qui va subir un second mouvement de rotation de 90° pour donner la lactone plane **5**. Celle-ci est réduite pour donner **6** avec une troisième rotation de 90°. Le phénol libre est protégé sous

¹ Pour plus d'informations sur les autres nanomachines moléculaires organiques existantes, se référer à http://www.exchem.fr/Les_nanomachines_moleculaires.pdf et références citées.

² Fletcher S.P., Dumur F., Pollard M.M., B.L. Feringa ; *Science*, **2005**, 310, 80

forme de PMB et l'alcool est oxydé pour l'acide **7**. Le groupe allyle est déprotégé pour donner **8** qui va redonner **1** par une dernière rotation de 90°, bouclant ainsi le cycle.

Ce moteur est d'une utilisation moins aisée que qu'autres précédemment rapportés (utilisant la lumière comme source d'énergie) en raison des différentes étapes et des purifications des produits intermédiaires, mais prouve qu'un mouvement de 360° peut être réalisé, dans un sens et dans un seul.

Un an plus tard, Feringa refait parler de lui avec un nouveau moteur présentant une particularité unique : la toute première mise en mouvement d'objets microscopiques³. Le moteur se compose d'un stator formé par un fluorène et d'un rotor hélicoïdal chiral.

La molécule est mise en mouvement par irradiation avec de la lumière UV et suit le cycle suivant : une première irradiation entame un cycle [isomérisation photochimique de la double liaison C=C / isomérisation thermique] et le rotor subit une première rotation de 180°. Une seconde irradiation relance un second cycle et le rotor tourne de 180° achevant la rotation du moteur, alors disponible pour un nouveau tour !

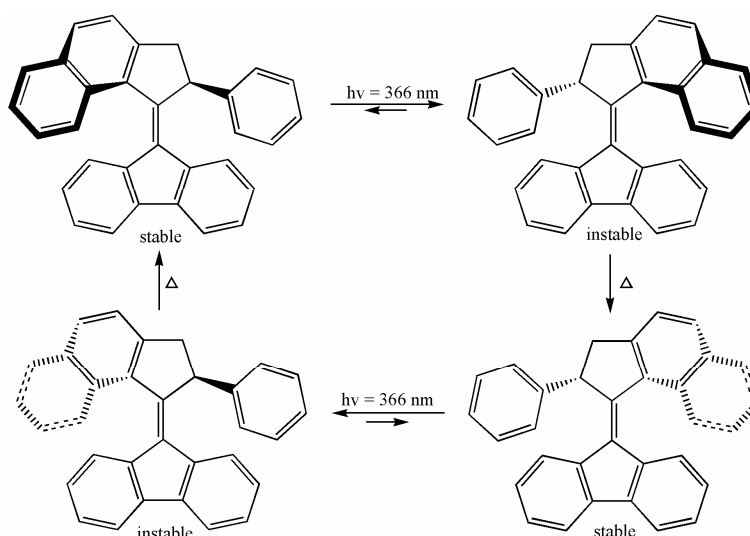


Fig. 2

La rotation peut-être mise en évidence en utilisant des cristaux liquides puisque ces derniers sont capables de réfléchir la lumière différemment en fonction de leur orientation. Toute modification de cette orientation entraîne une modification de la réflexion de la lumière et donc de sa couleur.

Ainsi lorsque que l'on dépose un mélange de ces molécules et de cristaux liquides sur une surface que l'on irradie par la suite, des modifications de couleurs et de structures apparaissent très clairement – les nanomoteurs sont donc capables de faire tourner les cristaux liquides !

Feringa va même plus loin en déposant à la surface de ce film de cristaux liquides un objet millimétrique en verre. Sous irradiation, l'objet en verre se met à tourner tout seul.

³ Vicario J., Katsonis N., Ramon B.S., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Feringa B.L. ; *Nature*, **2006**, 440, 163

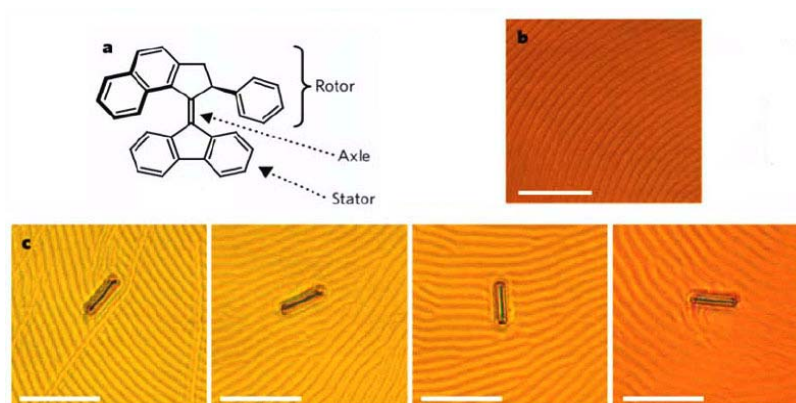


Fig. 3 : a) Structure du moteur. b) Structure polygonale des cristaux liquides dopés par la molécule (1% en masse). c) Morceau de verre en rotation sur le film de cristaux liquides lors de l'irradiation par lumière UV. Les images de gauche à droite sont prises à 15 s d'intervalle et montrent une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre de respectivement 28, 141, 266°.

Pour la toute première fois, il est clairement démontré que des moteurs nanoscopiques sont capable de mettre en mouvement des objets microscopiques !

Plus récemment Feringa à mis au point un moteur basé sur le même principe capable, sous irradiation UV, d'un mouvement unidirectionnelle à une fréquence record de 3 MHz (l'ensemble des moteurs actuellement préparés ont des fréquences bien inférieures)⁴.

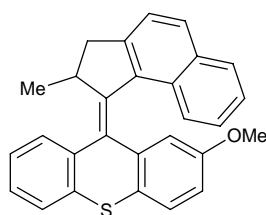


Fig. 4

2) L'extraordinaire polymère d'Ikeda⁵

Ikeda et son équipe se sont eux intéressés aux remarquables propriétés des cristaux liquides élastomériques obtenus en combinant cristaux liquides classiques avec des polymères extensibles pour donner des matériaux aux propriétés nouvelles capables de fortes déformations réversibles (élongation/contraction) étant dues aux modifications microscopiques d'alignement des macromolécules.

En incorporant des motifs azobenzène, connus pour subir des isomérisation de la double liaison N=N sous l'action de la lumière, dans des chaînes polymériques, il est possible d'obtenir des cristaux liquides élastomériques. Jusque là ces matériaux n'étaient capables que de mouvements de contraction/extension et recourbement sans application particulière.

⁴ Klok M., Boyle N., Pryce M.T., Meetsma A., Browne W.R., Feringa B.L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10484

⁵ Yamada M., Kondo M., Mamiya J.I., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C.J., Ikeda T. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4986

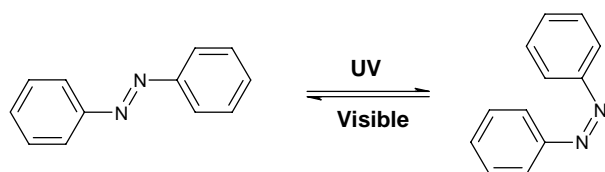


Fig. 5 : Azobenzène et isomérisation de la double liaison N=N par irradiation.

En polymérisant les molécules **1** et **2** ensemble il est possible d'obtenir un film polymérique suffisamment flexible à température ambiante pour pouvoir être utilisé.

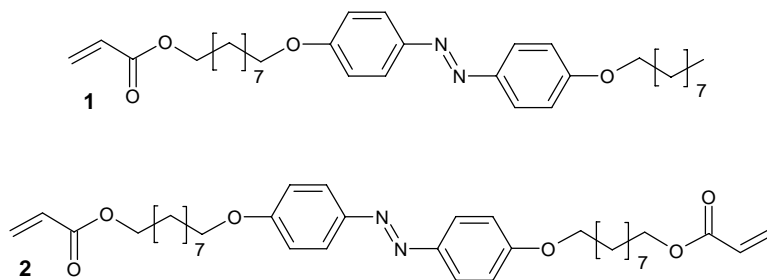


Fig. 6

Lorsque le film est replié sur lui-même et irradié simultanément en deux points par de la lumière UV et de la lumière visible, il est animé d'un mouvement de roulement, et bien que le film de résiste que peu de temps à l'irradiation, il s'agit du tout premier exemple de ce type de mouvement avec ces matériaux.

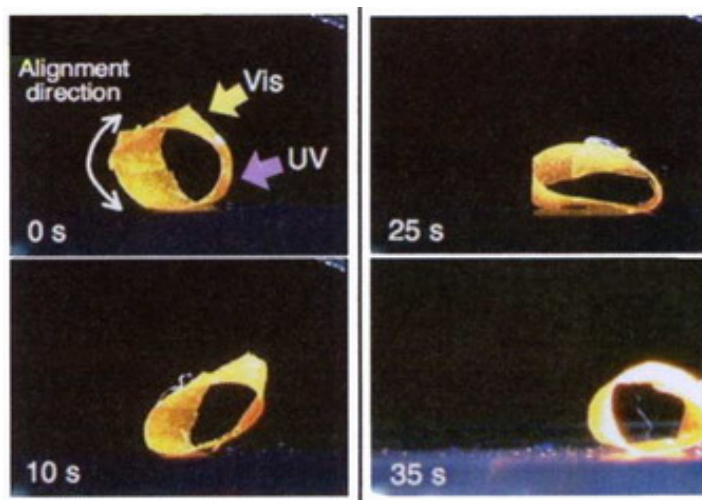


Fig. 7 : Mouvement photo-induit du ruban. L'irradiation est réalisée simultanément par de la lumière UV (336 nm) et de la lumière visible (> 500 nm) à température ambiante. Diamètre du ruban : 6 mm, épaisseur du ruban : 20 μ m).

L'équipe est allée encore plus loin en se basant sur le fait que sur ce type de film, seule la face externe subit l'irradiation lumineuse et pas la face interne. Il est ainsi possible de placer sur cette dernière un autre polymère qui conférera au système une bien meilleure résistance.

Ils ont ainsi préparé un film polymérique composé d'une couche de polyéthylène basse densité surmonté des cristaux liquides élastomériques.

Ce système montre une bien meilleure résistance à l'irradiation et il a été montré sur ce film que la force mécanique de réponse était proportionnelle à l'irradiation lumineuse (tout comme un moteur électrique tourne plus ou moins vite en fonction du voltage appliqué).

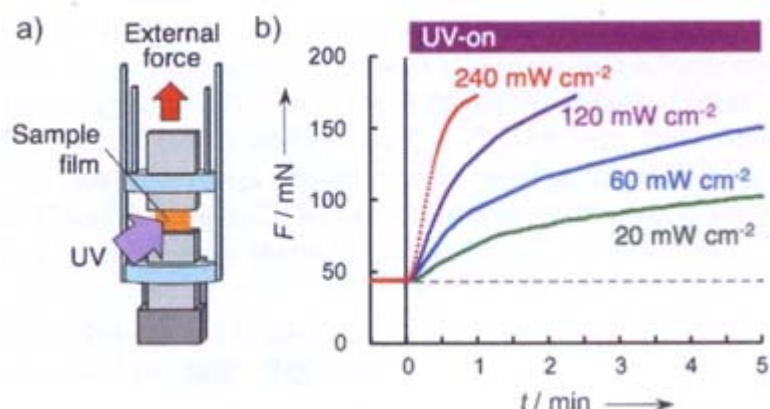


Fig. 8 : Force mécanique générée par le film sous irradiation. a) Dispositif employé. b) Réponse du film en fonction de l'irradiation.

En enroulant par la suite ce film autour de deux poulies et en irradiant celui-ci en deux points, respectivement de la lumière visible sur la grosse poulie et de la lumière UV sur la petite poulie, il est possible d'observer la mise en rotation des deux poulies dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, entraînées par le film ! Une grande première !⁶

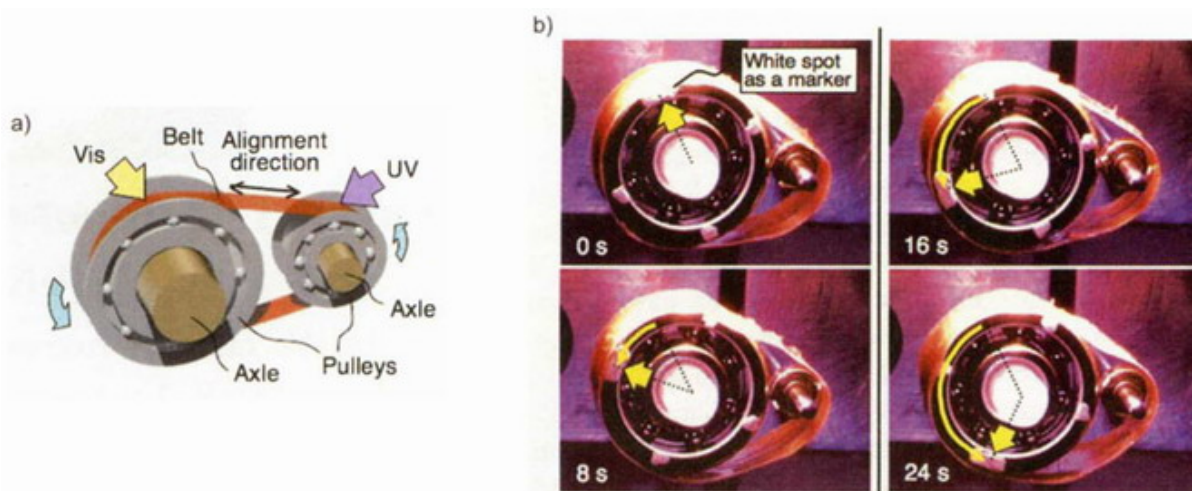


Fig. 9 : Moteur entraîné par le film sous irradiation. a) Schéma du dispositif. b) Mouvement des poulies sous irradiation simultanée UV (366 nm) et visible (>500 nm).

L'explication de ce mouvement général du polymère se base sur l'irradiation des groupes azobenzènes.

Sur la petite poulie, l'irradiation UV entraîne la contraction du motif azobenzène et donc du film à cet endroit. Sur la grande poulie, l'irradiation par de la lumière visible conduit à l'expansion des azobenzènes et du film. Ces deux mouvements produits simultanément en deux points différents du film entraîne la rotation des poulies. Rotation qui amène de nouvelles parties non irradiées non film devant les sources lumineuses, permettant la perpétuation du mouvement.

⁶ Une mini-vidéo de cette expérience est disponible ici : http://www.wiley-vch.de/contents/jc_2002/2008/z800760_ikeda_movie1_s.mov

Pour l'instant, le dispositif mesure plusieurs millimètres mais rien ne s'oppose à une miniaturisation du système en utilisant des fibres optiques comme source lumineuse.

III. Conclusion

Ces avancées technologiques sont bien réelles et ouvrent la voie à des systèmes mis en mouvement uniquement par irradiation lumineuse sans aucune fatigue du système de propulsion, celui-ci ne générant pas de frottement.

Des progrès restent encore tout de même à réaliser :

- la simplicité de mise en œuvre et de préparation des moteurs
- la nécessité d'utiliser des sources lumineuses de longueur d'onde donnée (UV – visible) et non pas une source polychromatique comme le soleil
- la récupération de l'énergie mécanique. Le moteur d'Ikeda permet de récupérer facilement le mouvement par le système de poulies alors que le moteur de Feringa ne le permet, pour le moment, pas.

Ces progrès sont à suivre et de nouveaux systèmes plus ou moins complexes et évolués devraient voir le jour dans les années à venir, une optimisation des vitesses de rotation est par exemple à envisager.

IV. Bibliographie

1 Pour plus d'informations sur les autres nanomachines moléculaires organiques existantes, se référer à http://www.exchem.fr/Les_nanomachines_moleculaires.pdf et références citées.

2 Fletcher S.P., Dumur F., Pollard M.M., B.L. Feringa ; *Science*, **2005**, 310, 80

3 Vicario J., Katsonis N., Ramon B.S., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Feringa B.L. ; *Nature*, **2006**, 440, 163

4 Klok M., Boyle N., Pryce M.T., Meetsma A., Browne W.R., Feringa B.L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10484

5 Yamada M., Kondo M., Mamiya J.I., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C.J., Ikeda T. ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4986