

# Systemes chimiques auto-organises et materiaux

Emilie Moulin, Gad Fuks, Odile Gavet et Nicolas Giuseppone

## Résumé

Le développement de systèmes chimiques stimulables, adaptés et multitâches est reconnu comme essentiel pour la mise au point de nouveaux matériaux dits « intelligents ». On peut envisager que de tels matériaux soient inspirés par les systèmes vivants et qu'ils soient un jour capables d'en présenter les caractéristiques essentielles, c'est-à-dire être en capacité de métaboliser, de muter, de s'auto-réplicuer et d'intégrer de l'information. Cet article propose une vue générale de ce qui pourrait être défini comme de tels matériaux « autonomes », ou encore auto-construits. Ces systèmes chimiques fonctionnels doivent être capables de s'auto-assembler sélectivement et réversiblement parmi plusieurs combinaisons moléculaires possibles en réponse à des signaux externes, mais également être capables d'amplifier cette réponse par des processus d'intégration et de copie. Si de tels systèmes synergiques pouvaient fonctionner hors d'équilibre, nous aurions accès alors à des matériaux capables d'évoluer – c'est-à-dire capables d'augmenter l'information qu'ils contiennent – et de devenir de plus en plus complexes en consommant l'énergie environnante pour influencer sur la dynamique de leur auto-organisation interne.

**Chimie supramoléculaire, systèmes complexes, matériaux dynamiques stimulables.**

## Mots-clés

## Abstract

The development of responsive, adaptive, and multitasking chemical systems is recognized as being of crucial importance to design the next generation of so-called "smart" materials. One may expect that such advanced artificial systems display several features which are present in – and thus inspired by – living systems. In particular, these new materials should ultimately combine four key properties of life which are the abilities to metabolize, mutate, self-replicate, and integrate information. This article proposes a general overview of what could be defined as an autonomous, i.e. self-constructing material. Such a system should self-assemble among several possible molecular combinations in response to external stimuli, and possibly integrate or self-replicate to amplify its functional response. Far from equilibrium, such synergistic processes might give rise to evolving – i.e. "information gaining" – systems which become more complex because they use the surrounding potential energy to enhance the dynamics of their internal self-organization.

**Supramolecular chemistry, complex systems, dynamic responsive materials.**

## Keywords

Les processus d'évolution permettent à la matière condensée de s'auto-organiser jusqu'à produire la matière pensante. Ils constituent un vaste champ d'étude où différentes approches scientifiques ont pour but d'en comprendre les mécanismes. Par exemple, la physique statistique, les théories de l'information, la dynamique non linéaire, ou encore la biologie des systèmes ont élaboré des modèles théoriques et des outils expérimentaux pour décrire divers systèmes complexes qui se caractérisent par l'émergence de structures (dans l'espace) en fonction de leurs propriétés d'auto-organisation (dans le temps). Ces systèmes complexes sont très variés et concernent les espaces fractales, les automates cellulaires, ou encore les réseaux sociaux, les réseaux de gènes ou de neurones. En particulier, des structures émergentes et auto-organisées apparaissent lorsqu'un comportement collectif d'interactions entre en action dans un système multi-composants. Un tel comportement inté-gratif permet d'accéder à des fonctionnalités que les entités qui le composent ne peuvent pas produire de manière individuelle. Ce sont notamment ces mécanismes et leurs nouvelles propriétés qui sont d'une importance cruciale pour franchir le pas entre matière inerte et matière vivante [1]. En

observant l'un des systèmes complexes les plus évolués, c'est-à-dire la cellule, il est possible de la caractériser comme une entité autonome capable *(i)* de métaboliser, *(ii)* de muter en réponse à des facteurs environnementaux, *(iii)* d'effectuer des copies d'elle-même, et *(iv)* d'intégrer divers processus dans un comportement collectif.

Ainsi que la biologie des systèmes se concentre sur la déconvolution de superstructures complexes déjà existantes dans la nature, son analogie moléculaire, la chimie des systèmes [2], a pour but de construire des ensembles complexes à partir de leurs composants élémentaires dans une approche dite « bottom-up ». Parmi les diverses problématiques associées à ces systèmes, on soulignera celui de la relation dynamique entre structure moléculaire et supramoléculaire en fonction des facteurs physico-chimiques externes. Ces interactions peuvent donner lieu soit à des systèmes auto-assemblés à l'équilibre thermodynamique, soit à des systèmes auto-organisés hors d'équilibre [3], c'est-à-dire capables de maintenir leurs superstructures par dissipation de l'énergie fournie au système, et tel qu'observé au sein de tous les systèmes vivants. Cette approche des propriétés d'émergence par la chimie des systèmes présente également

Cette dynamique hiérarchique entre le niveau moléculaire et le niveau supra-moléculaire permet d'engendrer des processus de sélection à travers des échelles de taille différentes. Elle montre également qu'une influence sur la structure mésoscopique (ou même macroscopique) d'un objet peut déclencher une recombinaison à l'échelle moléculaire ; l'analogie pourra ici être faite avec le principe de mutation inhérent aux systèmes vivants.

Un cas particulièrement intéressant de topologie en réseaux dans une BCD met en jeu des boucles d'autoépilation. Dans ce cas, un des produits formés dans la bibliothèque est capable de se lier de manière supra-moléculaire à ses propres composants moléculaires, et en conséquence de catalyser sa propre formation. Nous avons par exemple montré que dans un mélange d'aldéhydes et d'amines incorporant des groupes de reconnaissance à liaisons hydrogène, il était possible d'amplifier cinétiquement et thermodynamiquement une des combinaisons imines possibles lorsque qu'une des combinaisons imines possibles lors de celle-ci présentait un motif d'auto-reconnaissance avec les substrats correspondants (figure 2) [13]. Ce phénomène de sélection et d'auto-amplification a également pu être étendu à des systèmes auto-assemblés moléculaires obtenus à partir de simples surfactants dynamiques (c'est-à-dire dont les liaisons covalentes réversibles). Nous avons en particulier mis en évidence qu'au cours de réactions de compétition entre ces surfactants dynamiques, certains pouvaient produire des structures micellaires capables d'amplifier leur population de manière exponentielle en catalysant uniquement la formation du seul surfactant pouvant maintenir sa propre micelle (figure 3) [14].

Notre équipe de recherche se concentre sur ces questions fondamentales et tente d'y répondre en créant des systèmes chimiques à l'aide de nouveaux outils moléculaires et supra-moléculaires, de manière à moduler leurs réponses par intégration au niveau de leurs réseaux d'interactions. Nous décrivons ici certains de ces systèmes avec pour objectif d'éclairer le lecteur sur les différences possibles d'interactions dans le réseau, les topologies de ces réseaux, les facteurs externes pouvant les influencer et les propriétés dynamiques pouvant être obtenues en tant que matériaux adaptés à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Notre équipe de recherche se concentre sur ces questions fondamentales et tente d'y répondre en créant des systèmes chimiques à l'aide de nouveaux outils moléculaires et supra-moléculaires, de manière à moduler leurs réponses par intégration au niveau de leurs réseaux d'interactions. Nous décrivons ici certains de ces systèmes avec pour objectif d'éclairer le lecteur sur les différences possibles d'interactions dans le réseau, les topologies de ces réseaux, les facteurs externes pouvant les influencer et les propriétés dynamiques pouvant être obtenues en tant que matériaux adaptés à la stimulation.

## Systèmes combinatoires dynamiques adaptés

Notre équipe de recherche se concentre sur ces questions fondamentales et tente d'y répondre en créant des systèmes chimiques à l'aide de nouveaux outils moléculaires et supra-moléculaires, de manière à moduler leurs réponses par intégration au niveau de leurs réseaux d'interactions. Nous décrivons ici certains de ces systèmes avec pour objectif d'éclairer le lecteur sur les différences possibles d'interactions dans le réseau, les topologies de ces réseaux, les facteurs externes pouvant les influencer et les propriétés dynamiques pouvant être obtenues en tant que matériaux adaptés à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

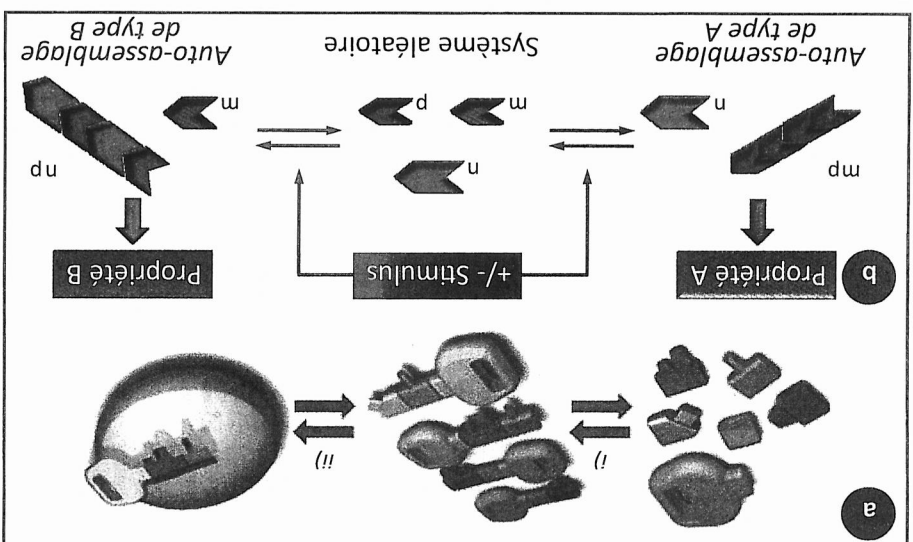
Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Un intérêt particulier pour développer la future génération de matériaux « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement. Ces propriétés d'adaptation nécessitent que lorsque le système reçoit une information externe (« input »), il réponde en réorganisant l'ensemble de sa structure interne pour produire une nouvelle fonction (« output ») idéalement adaptée à la stimulation.

Figure 1 - a) Représentation schématique des principes de base de la chimie combinatoire dynamique dans le cas de la découverte *in situ* de molécules bioactives : i) génération de la bibliothèque ; ii) sélection par le récepteur. b) Principe général de fonctionnement d'un matériau combinatoire dynamique répondant à un stimulus externe et conduisant à la formation d'un auto-assemblage de type A ou B, chacun présentant une propriété particulière. Adapté de [6] avec permission. © 2011 Royal Society of Chemistry.



## Auto-assemblages stimulables fonctionnels

Ces processus d'autoréplication sont également importants du point de vue fonctionnel car ils permettent d'amplifier

fortement un produit à partir d'un signal très peu intense. Par exemple, nous avons exploité de tels phénomènes pour forcer l'auto-construction de fils moléculaires conducteurs dans des nanocircuits sous l'influence d'un stimulus lumineux. Nous avons pour cela tout d'abord montré que dans les solvants chlorés, des molécules triary-

amines incorporant des fonctions amides latérales sont capables de s'oxyder de manière catalytique sous une simple irradiation par la lumière blanche [15]. Après oxydation de quelques molécules triarylamines, leurs homologues neutres viennent s'empi-ler en fibres supramoléculaires pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres (figure 4a). Si cette formation est rapide lorsque l'intensité lumineuse est forte, elle peut également se faire selon une amplification sigmoïde lorsque la solution est soumise de manière très courte aux photons (figure 4b). Ce temps de latence entre stimulation et réponse du système se combine à une croissance exponentielle des fibres en fonction du temps. Il s'agit là encore d'un phénomène d'autoréplication lié à la croissance et à la rupture des fibres à partir d'une taille critique de l'ordre du micromètre, celles-ci continuant de polymériser aux nouvelles extrémités ainsi formées [16]. De manière très exceptionnelle, les fibres organiques obtenues se sont révélées être des conducteurs métalliques, d'être transférées dans une bande de conduction orientée dans la direction principale de l'empilement supramoléculaire et où ils peuvent diffuser librement sans apport d'énergie thermique [17]. La combinaison de ces propriétés d'auto-assemblage et de conduction électronique monodimensionnelle nous a permis de réaliser l'auto-construction de ponts conducteurs entre électrodes métalliques. Dans cet exemple, la simple immersion d'un nanocircuit dans une solution de triarylamine, une fois sou-

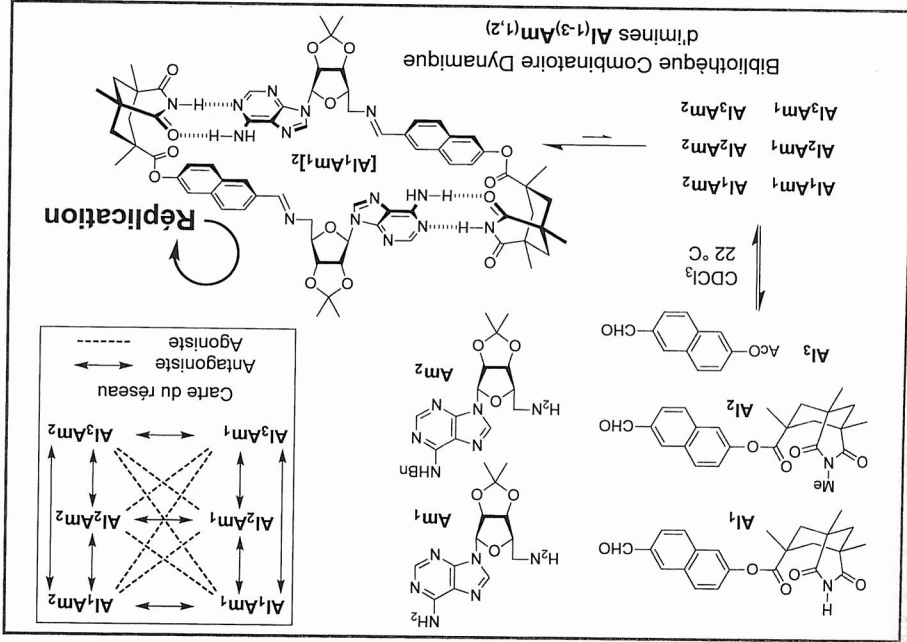


Figure 2 - Représentation d'une bibliothèque combinatoire dynamique obtenue en mélangeant trois aldéhydes ( $Al_1-Al_3$ ) et deux amines ( $Am_1, Am_2$ ) dans le chloroforme deutérié. Parmi ce mélange combinatoire, une imine ( $Al_1Am_1$ ) peut s'auto-assembler via des liaisons hydrogène et conduire à la formation de l'homodimère  $[Al_1Am_1]_2$ , lui-même capable de se répliquer par autocatalyse. L'encadré en haut à droite définit la carte du réseau formé par les imines de la bibliothèque en tenant compte de leurs relations constitutionnelles antagonistes (la formation de l'un conduit à la dépletion de l'autre) et agonistes (la formation de l'un favorise la formation de l'autre). Adapté de [13] avec permission. © 2008 American Chemical Society.

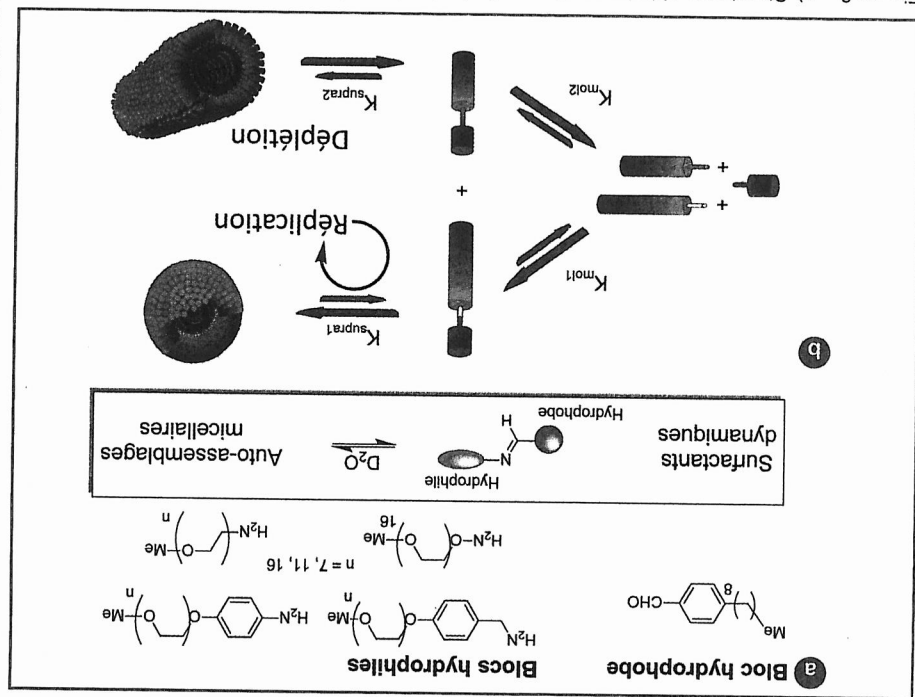


Figure 3 - a) Structures chimiques des surfactants dynamiques de type imine obtenus par réaction du bloc hydrophobe de type aldéhyde avec différentes amines hydrophiles. b) Représentation schématisée d'une BCD de ces surfactants dynamiques conduisant à la sélection et à la réplification d'une mésophasse de type micelle sphérique (par des cycles réplicatifs de croissance/division) et à la dépletion de la mésophasse de type micelle cylindrique. Adapté de [15] avec permission. © 2010 Wiley.

La fermeture du circuit qui en résulte électrique (figure 4c-d) [18].

Ces résultats illustrent le potentiel de la chimie « bottom-up » des systèmes supramoléculaires complexes pour le développement de nouveaux matériaux. Ainsi, la combinaison d'un stimulus (la lumière) et d'un potentiel énergétique (le champ électrique) permet de produire une structure auto-organisée à un endroit précis (à l'échelle moléculaire) du dispositif, et avec la capacité de connecter différents domaines pour

Y faire passer une information (les charges électriques). Ce type de connexions dirigées constitue l'une des voies d'intérêt pour la chimie des systèmes où les phénomènes de transfert d'information s'avèrent centraux. Un objectif à très long terme sera par exemple de miner la dynamique et la

**Mouvements moléculaires intégrés, à l'équilibre et hors équilibre**

Une autre caractéristique des systèmes vivants, est leur capacité à intégrer de l'information, telle que l'intégration de divers signaux pour produire une réponse adaptée (on pensera aux phénomènes de régulation de la transcription de l'ADN par exemple), mais aussi l'intégration de fonctions produites au niveau moléculaire pour les amplifier aux échelles de tailles supérieures (on pensera par exemple aux mouvements coordonnés pour le transport ou le déplacement). Une des voies de recherche empruntées par la chimie des systèmes porte ainsi sur la compréhension et la réalisation de réseaux artificiels capables d'intégrer. Par exemple, en observant le fonctionnement du mouvement musculaire qui est assuré par le glissement collectif d'épais filaments de myosine le long de fins filaments d'actine, on s'aper-

çoit qu'il en résulte une contraction coopérative dans une unité sarcomère. Dans ce cas particulier, le déplacement individuel d'une tête de myosine a lieu sur une distance de 10 nm, mais l'intégration de ce mouvement mettant simultanément en jeu plusieurs milliers de ces protéines aboutit à un déplacement de 1 µm du sarcomère. C'est ensuite l'intégration du mouvement produit par des milliers de sarcomères qui permet d'atteindre une contraction à l'échelle macroscopique. Nous avons récemment montré qu'il était possible de mimier ce principe d'intégration au sein de polymères supra-

moléculaires dont les entités monomères sont formées par des rotaxanes interpénétrés de symétrie C<sub>2</sub> et capables de reproduire un mouvement de glissement relatif entre deux chaînes (figure 5) [20].

Dans cet exemple, chacun des macrocycles rotaxanes possède une affinité préférentielle pour l'ammonium secondaire conduisant à une forme étendue dans un milieu suffisamment acide. En revanche, en milieu basique, les rotaxanes n'ont plus d'affinité pour l'amine secondaire correspondant à la chaîne polymère.

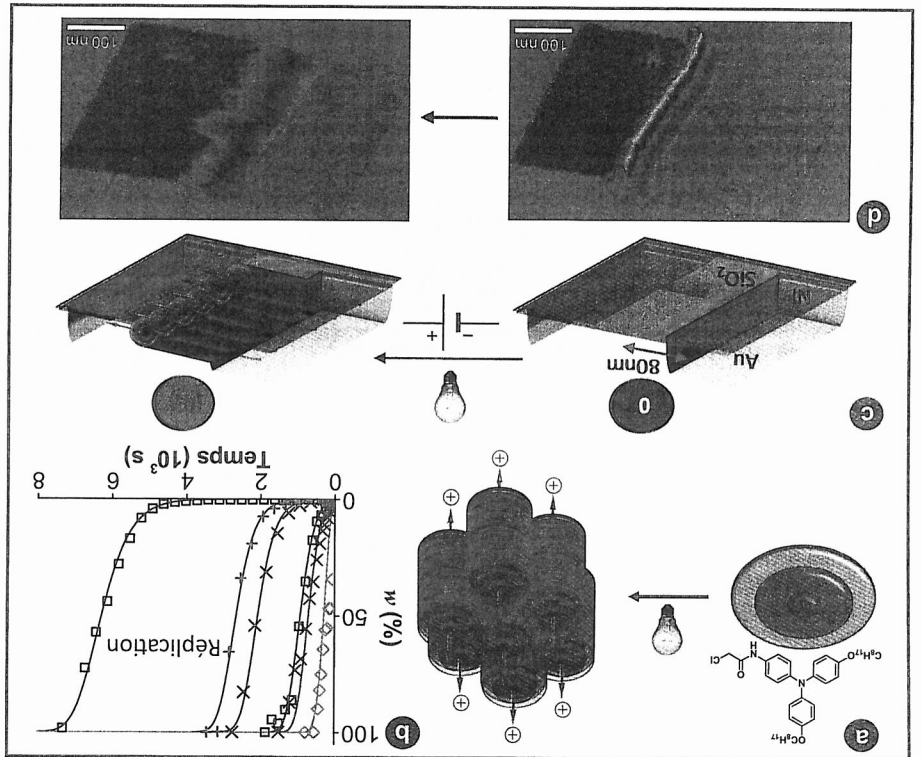


Figure 4 - a) Processus d'auto-assemblage hiérarchique d'une molécule de type triarylamine sous l'influence d'un stimulus lumineux dans un solvant chloré conduisant à la formation de tagots de fibres. b) Evolution de la fraction de composé triarylamine auto-assemblé en fonction du temps pour des taux d'oxydation décroissants (de gauche à droite), démontrant le caractère auto-réplicatif de l'auto-assemblage. c) Représentation schématisée d'un dispositif à géométrie latérale fait de nanoelectrodes d'or déposées sur un substrat de silice et séparées par une tranche de 80 nm (gauche) et auto-assemblages de triarylamines présentes en (a) après immersion du nanocircuit dans une solution de ces triarylamines sous l'influence d'un stimulus lumineux et en présence d'un courant électrique (droite). d) Topographie par microscopie AFM à droite, les fibres de triarylamines sont observées entre les deux électrodes dans la direction du champ électrique.

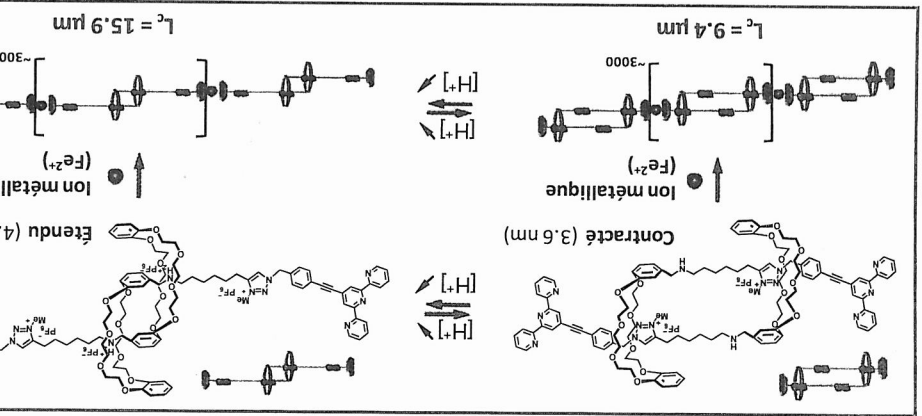


Figure 5 - Structures moléculaires des rotaxanes interpénétrés, bistables de symétrie C<sub>2</sub> et leur polymérisation supra-moléculaire en utilisant des ions métalliques de type Fe<sup>2+</sup>. Sous l'influence du pH, une contraction correspondante à la contraction coopérative de tous les monomères impliqués dans la chaîne polymère.

Adapté de [20] avec permission. © 2012 Wiley.

Les auteurs remercient tous les étudiants et collaborateurs ayant participé aux travaux décrits dans cet article, ainsi que les financeurs des projets présentés, et notamment le Conseil européen de la recherche (ERC StG 257099), l'Agence nationale de la recherche (ANR), le Centre international de recherche aux frontières de la chimie (ICFC), le laboratoire d'excellence Chimie des Systèmes complexes, la Fondation européenne pour la science (programme COST), le Centre national de la recherche scientifique et l'Université de Strasbourg.

Les sciences chimiques se sont construites depuis leur origine sur la synthèse, la purification et l'analyse de molécules pures. L'avènement de la chimie macromoléculaire puis de la chimie supra-moléculaire nous ont peu à peu amenés à considérer des mélanges statistiques et/ou thermodynamiques d'entités plus ou moins diverses. Aujourd'hui, et notamment grâce à l'évolution parallèle des outils de caractérisation et de modélisation, il devient possible de manipuler des systèmes toujours plus riches ou diversifiés espèces chimiques interagissant dans des réseaux de réactions ou d'interactions [23]. Ces études sont motivées en partie par la compréhension de la matière complexe qui exploite ces réseaux pour produire les fonctionnalités émergentes des systèmes auto-organisés et dont l'exemple ultime est la cellule. Sur ce chemin, la mise en œuvre de ces systèmes permet d'approcher de nouveaux types de matériaux fonctionnels dynamiques, capables de sélectionner certaines espèces suivant l'influence de paramètres environnementaux, capables d'amplifier des réponses à partir de certains stimuli même très faibles, ou encore capables d'intégrer des processus moléculaires complexes à travers de nombreux ordres de grandeurs. Les premières approches de matériaux systémiques [24] fonctionnant hors équilibre thermodynamique sont aujourd'hui envisageables, ouvrant ainsi la porte à un immense champ de recherche pour les sciences chimiques. Des applications sont envisageables dans les domaines des sciences de la santé, des sciences de l'information et des sciences de l'environnement [25].

### Conclusions et perspectives

tion de ces moteurs en tant que nœuds de réticulation au sein de réseaux polymères. Nous avons montré qu'une fois le gel chimique formé, la rotation des moteurs sous l'action de la lumière entraînait un enroulement des chaînes polymères pour produire de très fortes contractions du matériau à l'échelle du centimètre (figure 6c-d). Dans ce cas, le système intégré sur huit ordres de grandeur représente le premier exemple d'un matériau métastable artificiel impliquant le mouvement de millions de moteurs fonctionnant hors équilibre et capable de produire un mouvement coordonné macroscopique. Les implications de ce type de système sont nombreuses et leur fonctionnement permet d'envisager de nouveaux matériaux pour le stockage ou la transduction d'énergie, se rapprochant ainsi un peu plus du fonctionnement intégré des moteurs biologiques.

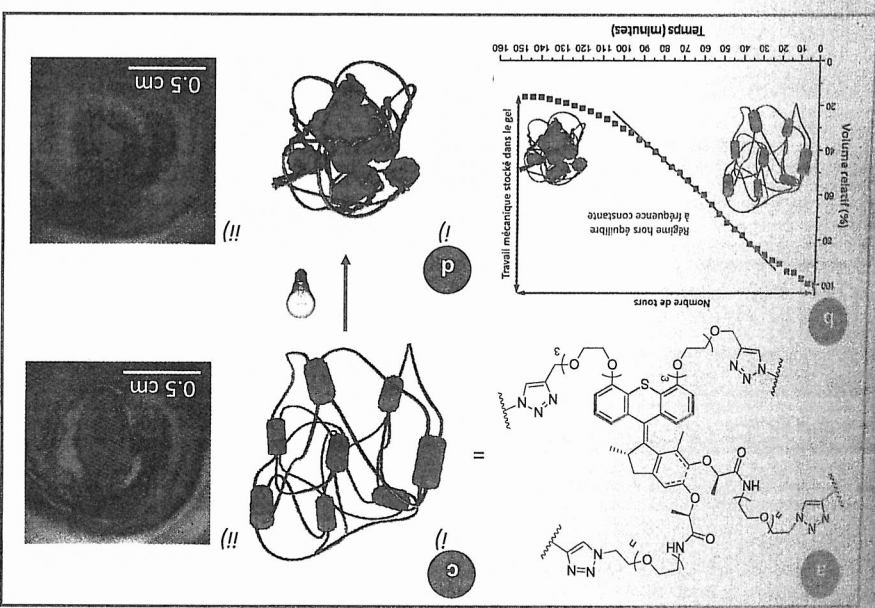


Figure 6 - a) Structure chimique du moteur moléculaire réticulé dans les chaînes polymères. b) Volume relatif mesuré lors de la contraction du gel durant une expérience d'irradiation lumineuse et illustrant l'état hors équilibre métastable du système durant l'enroulement des chaînes polymères. c) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure des chaînes polymères. c) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure des chaînes polymères. d) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. d) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. e) // Image du gel (immérgé dans le toluène) après irradiation UV. e) // Image du gel (immérgé dans le toluène) après irradiation UV. f) // Image du gel (immérgé dans le toluène) avant irradiation UV. f) // Image du gel (immérgé dans le toluène) avant irradiation UV. g) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. g) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. h) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. h) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. i) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. i) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. j) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. j) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. k) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. k) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. l) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. l) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. m) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. m) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. n) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. n) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. o) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. o) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. p) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. p) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. q) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. q) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. r) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. r) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. s) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. s) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. t) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. t) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. u) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. u) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. v) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. v) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. w) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. w) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. x) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. x) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. y) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. y) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. z) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV. z) // Représentation schématique du gel chimique associé à la structure avant irradiation UV.

de coordination méthyl triazolium, conduisant à la contraction de l'unité individuelle sur une distance de 1,2 nm. Lorsque ces monomères sont polymérisés en présence d'ions  $Fe^{2+}$ , la coordination de leurs entités terpyridines terminales, des chaînes polymères de haut poids moléculaire sont obtenues (jusqu'à 8 millions de masse molaire). Il est alors possible d'observer, grâce aux techniques de diffusion du rayonnement, la contraction intégrée des unités rotaxanes agissant par milliers au sein d'une même chaîne polymère et conduisant à un mouvement de contraction globale de l'ordre de 6 µm. Cette amplification de quatre ordres de grandeur fonctionne ici par déplacement entre deux minima thermodynamiques, et une possible amplification macroscopique nécessite de coupler ces chaînes polymères les unes aux autres dans une organisation hiérarchique similaire à celle rencontrée dans le cas des sarcomères décrits précédemment. Nous avons également montré récemment qu'il était possible d'aller plus loin et d'atteindre des contractions macroscopiques dans des gels de polymères réticulés en tirant profit de l'énergie lumineuse capable d'induire le fonctionnement de moteurs moléculaires [21] hors équilibre thermodynamique (figure 6) [22]. Nous avons pour cela modifié des structures des moteurs rotatifs développés grâce au remarquable travail du professeur Feringa de l'Université de Groningue aux Pays-Bas. Ces unités sont capables de subir une isomérisation *cis-trans* de leur double liaison centrale fortement encombrée, puis d'évoluer par une transition thermique d'un atropoisomère instable vers un atropoisomère stable dont la différence d'énergie libre est directement reliée à la présence d'un centre chiral sur le moteur. Ce cycle se répète ensuite à l'infini et de manière unidirectionnelle en raison même de la nature chirale du moteur. Il est ainsi possible d'atteindre des rotations continues à des fréquences très élevées de l'ordre du MHz. Notre travail a porté sur l'intégra-

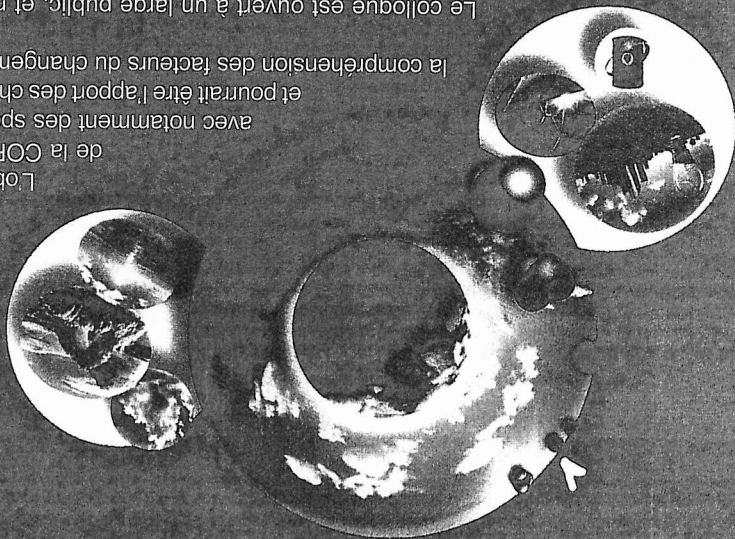
Adapté de [22] avec permission. © 2015, Nature Publishing Group.



Inscription gratuite mais obligatoire

Le colloque est ouvert à un large public, et notamment aux lycéens, étudiants et à leurs enseignants, pour permettre des échanges aussi vivants que souhaitables.

La compréhension des facteurs du changement climatique et dans la recherche de solutions, avec notamment des spécialistes du climat, des océans et de l'atmosphère de ce qui pourrait être l'apport des chimistes, qu'ils soient chercheurs ou responsables industriels, est de la COP-21 par la Fondation de la Maison de la Chimie est de décrire l'objectif de ce colloque transdisciplinaire organisé dans le cadre



Maison de la Chimie, Paris

Mercredi 18 novembre 2015

Chimie & Changement climatique

Le cycle des Colloques « Chimie &... » s'enrichit d'un nouvel opus :

\* Equipe SAMs, Institut Charles Sadron, 23 rue du Loess, BP 84047, F-67034 Strasbourg Cedex 2.  
Courriel : giseuppone@unistra.fr

**E. Moulin**

**G. Fuks**

**O. Gavati**

**N. Giseuppone**

**Emilie Moulin** est chargée de recherche au CNRS, **Gad Fuks**, maître de conférences à l'Université de Strasbourg, **Odie Gavati**, assistant ingénieur au CNRS, et **Nicolas Giseuppone** (auteur correspondant), professeur à l'Université de Strasbourg\* et à l'Institut Universitaire de France.

[1] Luisi P.L., *The Emergence of Life: From Chemical Origins to Synthetic Biology*, Cambridge University Press, 2006.

[2] Lehn J.-M., Perspectives in chemistry: steps towards complex matter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, p. 2836.

[3] Prigogine I., *The End of Certainty*, Free Press, New York, 1997.

[4] Lehn J.-M., Dynamic combinatorial chemistry and virtual combinatorial libraries, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, p. 2455.

[5] Ramström O., Lehn J.-M., Drug discovery by dynamic combinatorial libraries, *Nat. Rev. Drug Disc.*, **2002**, *1*, p. 26.

[6] Moulin E., Comros G., Giseuppone N., Dynamic combinatorial chemistry as a tool for the design of functional materials and devices, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 1031.

[7] Giseuppone N., Schmitt J.-L., Schwartz E., Lehn J.-M., Scandium(III) catalysis of transimination reactions: independent and constitutionally coupled reversible processes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 5528.

[8] Ramström O., Lehn J.-M., In situ generation and screening of a dynamic combinatorial carbohydrate library against concanavalin A, *ChemBioChem*, **2000**, *1*, p. 41.

[9] Boul P.J., Reutenauer P., Lehn J.-M., Reversible Diels-Alder reactions for the generation of dynamic combinatorial libraries, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, p. 15.

[10] Ruff Y., Garavito V., Giseuppone N., Reversible native chemical ligation: a facile access to dynamic covalent peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 6333.

[11] Taub L., Schröder A.P., Decher G., Giseuppone N., Hierarchical functional gradients of pH-responsive self-assembled monolayers using dynamic covalent chemistry on surfaces, *Nature Chem.*, **2009**, *1*, p. 649.

[12] Montornal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L., Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, **2011**, *334*, p. 965.

[13] Xu S., Giseuppone N., Self-duplicating amplification in a dynamic combinatorial library, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 1826.

[14] Nguyen R., Alloche L., Buhler E., Giseuppone N., Dynamic combinatorial evolution within self-replicating supramolecular assemblies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 1093.

[15] Moulin E., Niess F., Maaloun M., Buhler E., Nyrkova I., Giseuppone N., The hierarchical self-assembly of charge nanocarriers: a highly cooperative process promoted by visible light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 6974.

[16] Nyrkova I., Moulin E., Amaro J.J., Maaloun M., Heinrich B., Rawiso M., Niess F., Cid J.-J., Jouault N., Buhler E., Semenov A.N., Giseuppone N., Supramolecular self-assembly and radical kinetics in conducting self-replicating nanowires, *ACS Nano*, **2014**, *8*, p. 10111.

[17] Amaro J.J., Maaloun M., Ellis T., Fuks G., Rawiso M., Moulin E., Giseuppone N., Healable supramolecular polymers as organic metals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 11382.

[18] Faramarzi V., Niess F., Moulin E., Maaloun M., Dayen J.-F., Beaufrand J.-B., Zanetti S., Doulin B., Giseuppone N., Light triggered self-assembly of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, p. 485.

[19] Moulin E., Cid J.-J., Giseuppone N., Advances in supramolecular electronics: from randomly self-assembled nanostructures to addressable self-organized interconnects, *Adv. Mat.*, **2013**, *25*, p. 477.

[20] Du G., Moulin E., Jouault N., Buhler E., Giseuppone N., Muscle-like supramolecular polymers: integrated motions from thousands of supramolecular machines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 12504.

[21] Sauvage J.-P., Les nanomachines moléculaires : de la biologie aux systèmes artificiels et aux dispositifs, *L'Act. Chim.*, **2003**, *263-264*, p. 119.

[22] Li Q., Fuks G., Moulin E., Maaloun M., Kullic I., Foy J.T., Giseuppone N., Macroscopic contraction of a gel by the integrated motion of light-driven molecular motors, *Nature Nanotech.*, **2015**, *10*, p. 161.

[23] Misra M.-C., Moulin E., Ruff Y., Giseuppone N., Experimental and theoretical methods for the analyses of dynamic combinatorial libraries, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, p. 3336.

[24] Giseuppone N., Toward self-constructing materials: a systems chemistry approach, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, p. 2178.

[25] Busseron E., Ruff Y., Moulin E., Giseuppone N., Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials, *Nanoscale*, **2013**, *5*, p. 7098.

Références