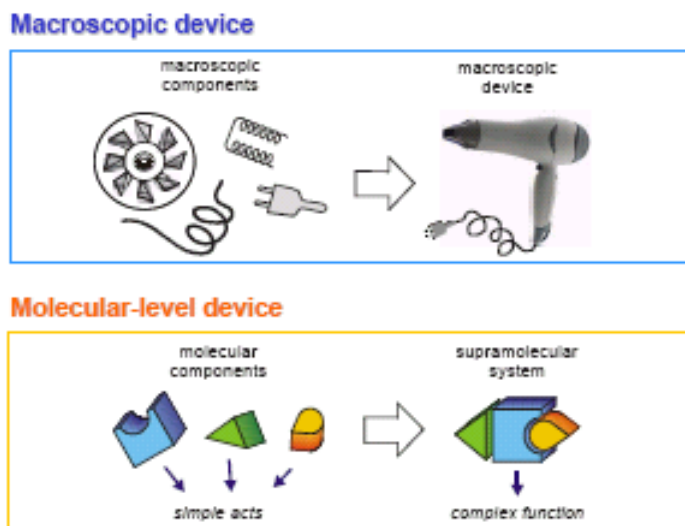


## Dispositivi e Macchine Molecolari

Un dispositivo molecolare può venir definito come un insieme di un numero discreto di componenti molecolari (cioè una struttura supramolecolare) progettato per svolgere una certa funzione specifica. Ogni componente molecolare compie un atto (o azione) specifica, mentre l'insieme svolge una funzione più complessa che deriva dalla cooperazione dei vari componenti molecolari. Il concetto è esemplificato nella figura.



I dispositivi molecolari operano tramite riarrangiamenti degli elettroni e/o dei nuclei e, come i dispositivi macroscopici, sono caratterizzati da alcuni parametri:

- 1) tipo di energia fornita per farli operare
- 2) modo in cui la loro operazione può essere seguita
- 3) possibilità di ripetere un'operazione a piacere (processi ciclici)
- 4) tempo richiesto per completare un ciclo
- 5) tipo di funzione svolta

Per quanto riguarda il punto 1), si può usare una reazione chimica per l'input energetico, però se il dispositivo deve lavorare in maniera ciclica bisogna aggiungere reagenti ad ogni ciclo, con il conseguente accumulo di sottoprodotti che possono compromettere il funzionamento. In base a queste considerazioni, i migliori input energetici per far funzionare un dispositivo molecolare sono gli elettroni e i fotoni.

Per poter seguire e controllare l'operatività del dispositivo, i riarrangiamenti nucleari e/o elettronici delle parti componenti dovrebbero generare delle variazioni misurabili, leggibili, in alcune proprietà chimiche o fisiche del sistema. Da questo punto di vista le tecniche fotofisiche ed elettrochimiche sono estremamente utili in quanto fotoni ed elettroni possono svolgere il duplice ruolo di causare cambiamenti nel sistema (input energetici) ed essere utilizzati per leggere tali cambiamenti.

La scala dei tempi dei dispositivi molecolari può andare da meno dei picosecondi ai secondi o addirittura ai minuti, a seconda del tipo di riarrangiamento (elettronico o nucleare) e della natura dei componenti.

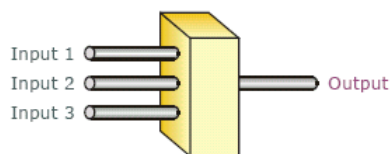
Per quanto riguarda infine le funzioni che possono essere svolte, vedremo esempi di quattro tipi:

1. interruttori molecolari e porte logiche;
2. dispositivi molecolari per il trasferimento di energia o di elettroni;
3. dispositivi capaci di compiere movimenti nucleari sensibili, spesso detti *macchine molecolari*;
4. dispositivi la cui funzione implichi sia riarrangiamenti nucleari che elettronici.

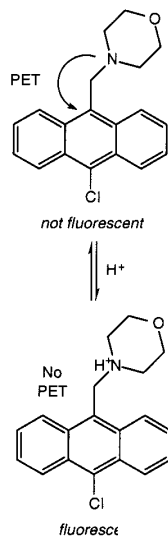
Vediamo di seguito esempi per ognuno dei casi.

### Interruttori molecolari e porte logiche

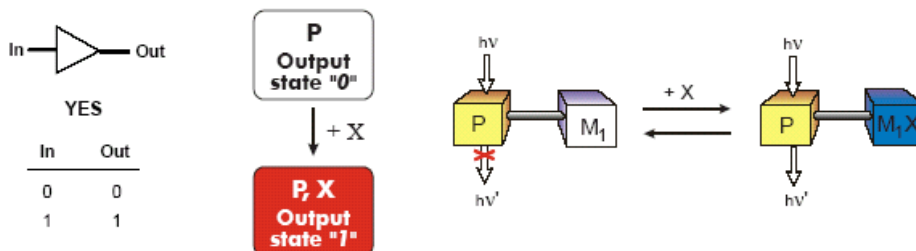
Un probabile sviluppo della tecnologia prevede l'uso di singole molecole per controllare e memorizzare informazioni, cioè molecole in grado di funzionare come interruttori on-off e come



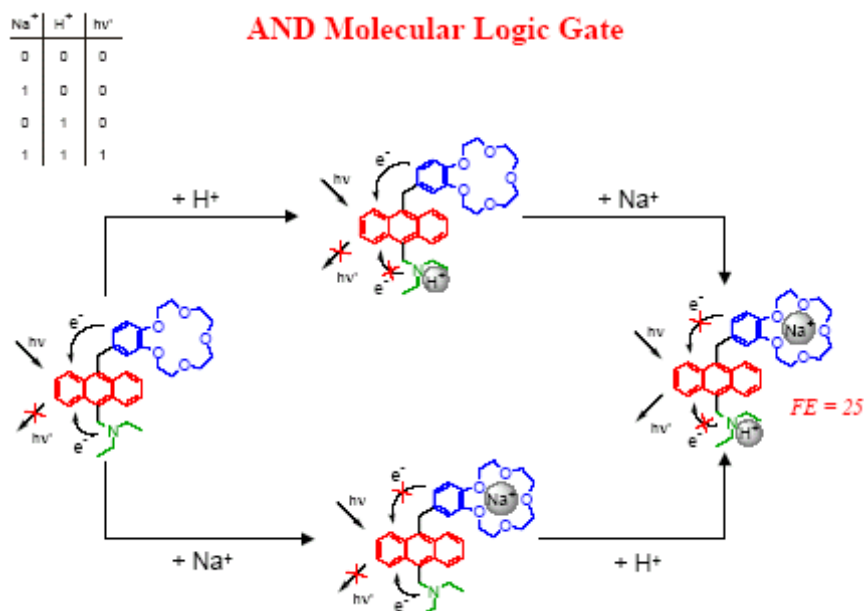
azionate da input chimici e generano output di tipo ottico (assorbimento o luminescenza). C'è particolare interesse allo sviluppo di dispositivi nanometrici di questo tipo che utilizzino la luce come input e/o output, in quanto la luce ha la massima velocità e può venire controllata facilmente usando fibre ottiche.



Ad esempio, il composto riportato in figura funziona come un interruttore molecolare. Quando non ci sono protoni l'antracene non è fluorescente perché avviene un trasferimento elettronico fotoindotto (PET) dall'azoto aminico agli anelli aromatici che spegne l'emissione di fluorescenza. Tuttavia, in presenza di protoni, l'azoto aminico viene protonato e impedisce il trasferimento elettronico fotoindotto e, di conseguenza, il fenantrene fluoresce. Quindi i protoni attivano la fluorescenza. Questa molecola può venire considerata come una porta logica molecolare, perché a seconda della concentrazione dei protoni ci sono due risposte possibili, acceso o spento (1 o 0). L'interruttore molecolare può essere schematizzato come in figura, dove l'input è una radiazione di frequenza  $\nu$ , l'output è la radiazione di fluorescenza di frequenza  $\nu'$ , P è l'antracene e X è il protone che va a legarsi su  $M_1$ . La tabella riportata a sinistra viene chiamata truth table. In assenza di X l'output è 0.




Usando principi simili è stata sviluppata una porta logica di tipo "AND" (figura). Questo recettore possiede due siti di legame distinti, un gruppo amminico terziario che lega protoni ed un etere corona che lega ioni sodio. In assenza di entrambi i guest, avviene trasferimento elettronico



fotoindotto da entrambi questi siti di legame all'unità antracenica che ne spegne la fluorescenza. Quindi l'output è 0. Solo quando il sodio si coordina nel crown e un protone si lega all'azoto amminico entrambi i processi PET vengono inibiti e la molecola diventa quindi fluorescente, cioè l'output è 1. L'azione di questo tipo di interruttore viene ripristinata dall'aggiunta di base libera e di criptandi per rimuovere i cationi dall'interruttore.

**XOR**



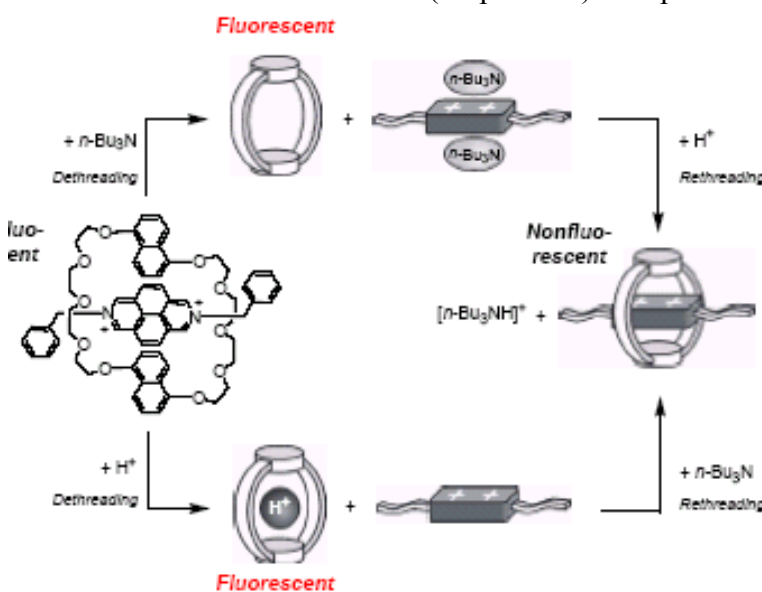
In <sub>1</sub>	In <sub>2</sub>	Out
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	0

L'esempio seguente è una porta logica molecolare che viene detta di tipo XOR. Come si vede dalla *truth table* (figura), con questo tipo di porte logiche si ha output quando sia presente o l'uno o l'altro dei due input, mentre non si ha output quando sono entrambi assenti o entrambi presenti. L'esempio riguarda uno pseudo-rotaxano, ottenuto in base ad interazioni di stacking a trasferimento di carica e legami a idrogeno tra macrociclo e filamento, che come tale non è fluorescente (output = 0). Lo "sfilamento" (dethreading) del filamento può essere realizzato in due modi, o aggiungendo protoni (che vanno a sostituire il filamento carico positivamente, o aggiungendo una base come la tributillamina, che va a stabilizzare la carica positiva del filamento meglio del macrociclo. In

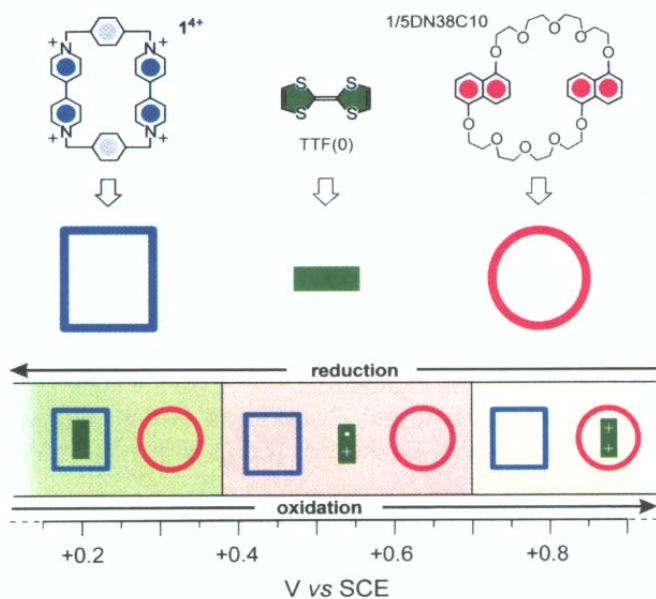
entrambi i casi lo sfilamento provoca l'accensione della fluorescenza (output = 1). La presenza contemporanea di base e protoni porta alla formazione del corrispondente ione ammonio, cioè non induce lo sfilamento e quindi la fluorescenza rimane spenta (output = 0).

Gli esempi di interruttori molecolari e porte logiche visti sopra sono tutti controllati chimicamente. Vediamo infine un esempio di interruttore molecolare controllato elettrochimicamente che può essere

posizionato reversibilmente in tre posizioni (figura). Il tetratiofulvalene (TTF) è un buon elettrone-donatore, ed è anche stabile come TTF<sup>+</sup> e TTF<sup>2+</sup>. Come TTF<sup>+</sup> non ha alcun carattere di elettrone-donatore o accettore, mentre TTF<sup>2+</sup> è un elettrone-accettore. Quindi, mentre TTF come tale funge da elettrone-donatore e forma il complesso CT (charge-transfer) 1:1 con l'elettrone-accettore ciclofano 4+, il TTF<sup>2+</sup> funge da elettrone-accettore e forma il complesso a trasferimento di carica con



il dinafto-crown, che è elettrone-donatore. Quando tutti e tre i componenti sono in soluzione, esperimenti elettrochimici mostrano che, a seconda dell'intervallo di potenziale, il TTF può essere libero quando è mono-ossidato a TTF<sup>+</sup>, complessato con l'host elettrone-accettore come TTF, o complessato con l'host elettrone-donatore quando è ossidato a TTF<sup>2+</sup>. I processi elettrochimici sono reversibili e quindi i processi di complessazione-decomplessazione, cioè di scambio del guest fra i due host, sono veloci sulla scala dei tempi degli esperimenti elettrochimici. Oltre che tramite misure elettrochimiche, lo stato del sistema al variare del potenziale può venire stabilito anche tramite spettroscopia NMR o spettroscopia elettronica di



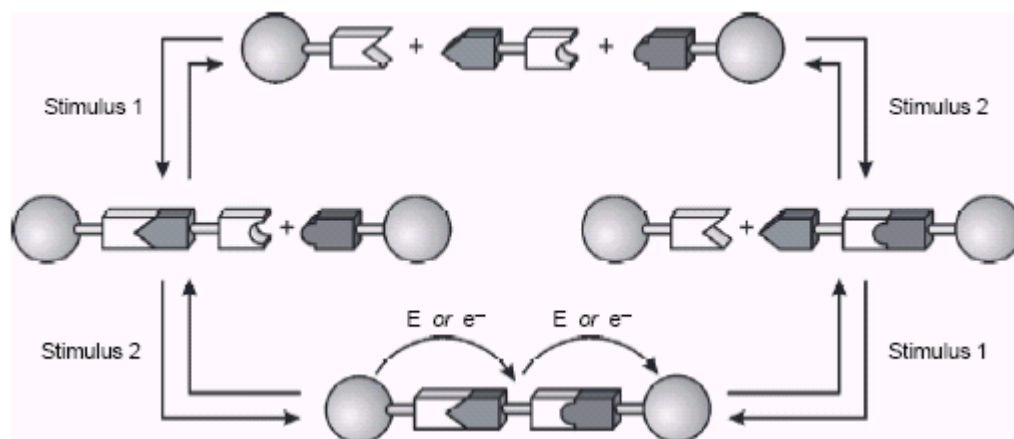
assorbimento o di emissione.

**Dispositivi molecolari per il trasferimento di energia o di elettroni.**

Una importante funzione nell'ambito della realizzazione di un set di componenti elettronici a livello molecolare è il trasferimento di energia e/o di carica foto-indotto su lunghe distanze e, possibilmente, lungo direzioni ben definite. Tale funzione può essere ottenuta connettendo un'unità donatrice e una accettrice tramite uno spaziatore rigido; un esempio è dato dal sistema  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}-(\text{Ph})_n-\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$  (figura), nel quale la fotoeccitazione dell'unità  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  è seguita dal trasferimento di energia all'unità  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$ , che raggiunge così uno stato eccitato che poi emette fluorescenza. Nel caso in cui l'unità  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$  venga prima ossidata a  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{3+}$ , la fotoeccitazione dell'unità  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  è seguita non da un trasferimento di energia, ma dal trasferimento di un elettrone all'osmio. Tuttavia, a meno che l'elettrone trasferito all'unità  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{3+}$  non venga rapidamente rimosso, avviene un rapido retro-trasferimento elettronico tra  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  che riporta le cose al punto di partenza. Cioè il tempo di vita dello stato a separazione di carica è molto breve.

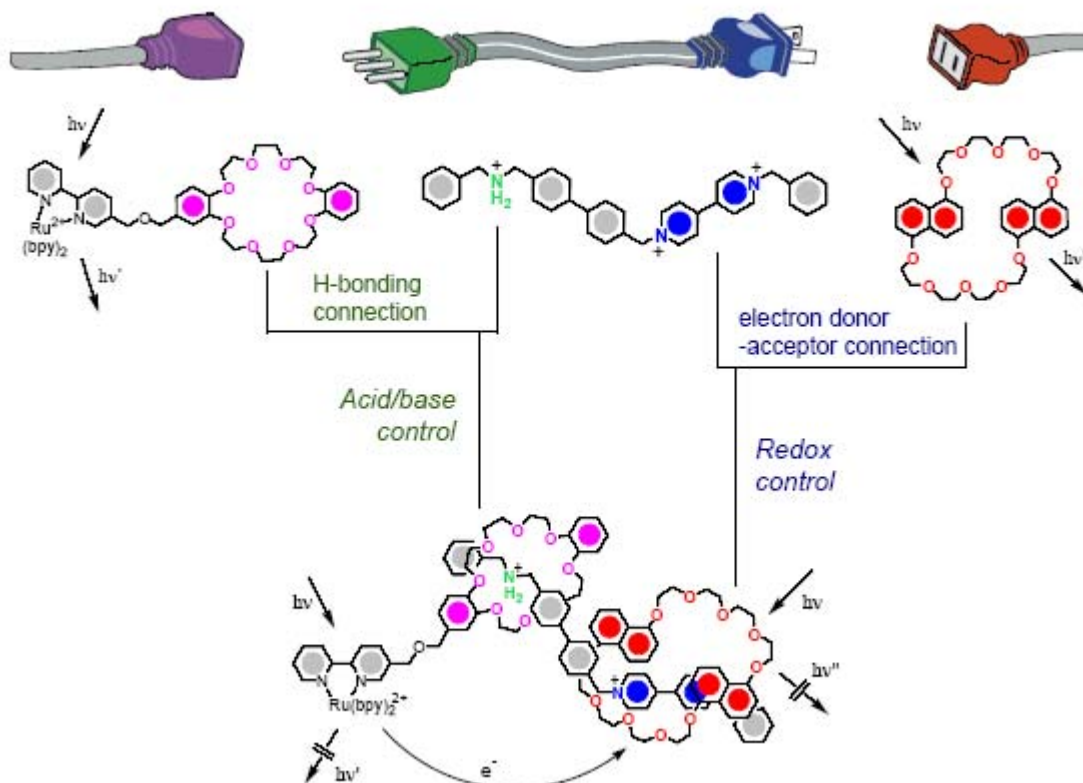
Il trasferimento di energia o di elettroni fra le due unità è favorito da spaziatori che abbiano livelli energetici o stati redox a metà strada fra quelli di donatore ed accettore.

Tramite i principi della chimica supramolecolare è possibile costruire tramite auto-assemblaggio di più componenti (anziché covalentemente) dei sistemi che permettono il trasferimento di energia e/o di elettroni, secondo il principio illustrato schematicamente in figura. Questi sistemi supramolecolari possono essere pensati come delle "prolunghe molecolari".

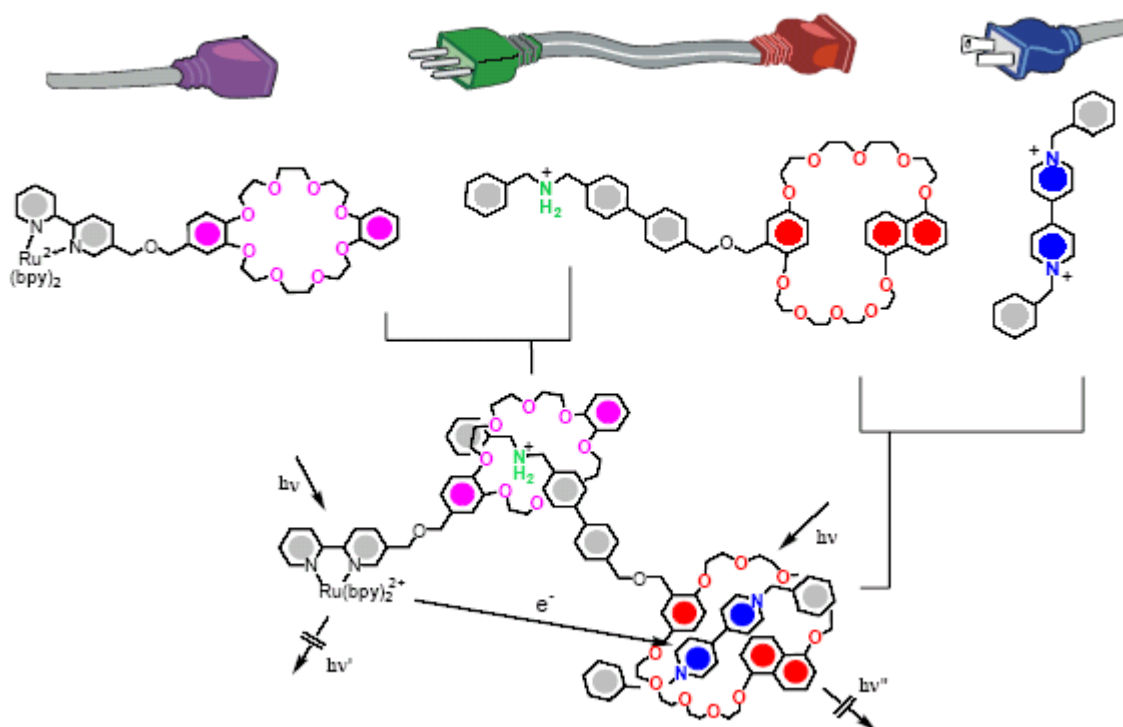


Quelli che seguono sono esempi in tal senso riportati dal gruppo di Balzani-Stoddart. Nel primo esempio (figura), che non è altro che un 3-pseudorotaxano, i due macrocicli rappresentano le *prese*

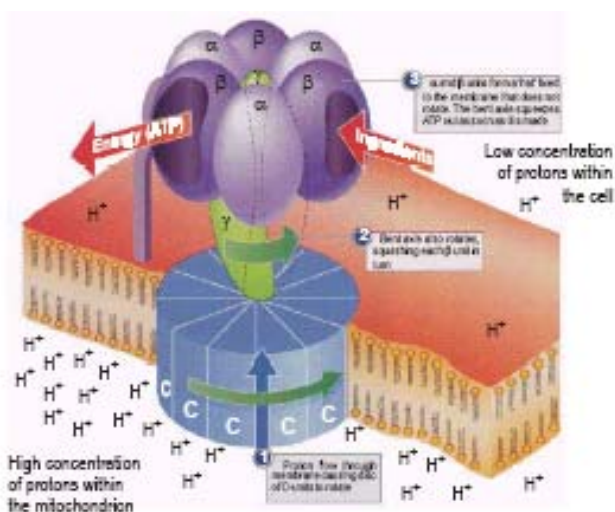
*elettriche*, mentre il filamento rappresenta la *prolunga*. Il macrociclo che porta l'unità foto-sensibile del tipo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  è un etere corona ed è un buon host per lo ione ammonio presente sul filamento. Quindi l'infilamento/sfilamento di questi due componenti è controllato dal pH. L'altro macrociclo è di tipo elettron-ricca ed è un buon host per il frammento tipo-bipiridinio presente sul filamento, con il quale darà interazioni a trasferimento di carica e legami a idrogeno. In questo caso l'infilamento/sfilamento dei due componenti è controllato da processi redox, e.g. la riduzione dello ione 4,4'-bipiridinio porta allo sfilamento. Nello pseudo-rotaxano completo l'eccitazione del frammento  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  è seguita da un rapido trasferimento elettronico al frammento 4,4'-bipiridinio, segnalato dallo spegnimento della fluorescenza del macrociclo.



L'esempio successivo, che funziona secondo gli stessi principi, ma nel quale sono state invertite le posizioni dello ione 4,4'-bipiridinio e del corrispondente etere-corona, rappresenta meglio la realtà macroscopica, nella quale una prolunga connette solitamente una presa femmina con una maschio.



## Macchine molecolari

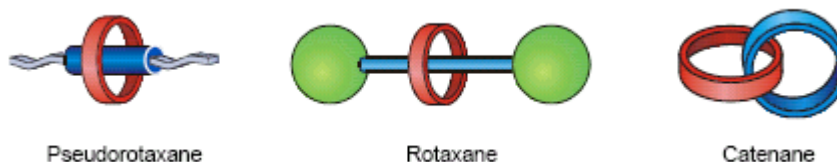


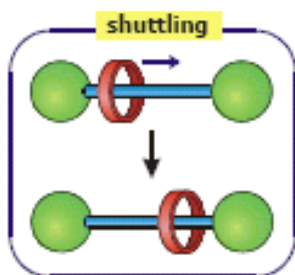
Una macchina molecolare è un tipo particolare di dispositivo molecolare, nel quale le parti che lo compongono cambiano la loro posizione relativa in seguito a qualche stimolo esterno, cioè devono compiere dei movimenti meccanici analoghi a quelli tipici delle macchine macroscopiche. Come sempre la Natura ci ha anticipato e già possiede elaborati ed affascinanti esempi di macchine molecolari; l'esempio più citato è quello dell'**ATP-sintasi** (figura), che è un vero e proprio **rotore molecolare** composto da numerose proteine. Altri esempi di motori biologici sono il complesso actina-miosina presente nel muscolo striato, che agisce come

un motore lineare, o le kinesine, motori proteici essenziali in grado di “camminare” sui microtuboli e trasportare importanti componenti molecolari della cellula per lunghe distanze.

In genere, per poter applicare il termine “macchina molecolare”, i componenti molecolari devono compiere movimenti di una ampiezza notevole (ad esempio non rientrano nella categoria le isomerizzazioni fotoindotte *cis/trans* di doppi legami). Inoltre questi movimenti devono essere reversibili e, possibilmente, “leggibili”.

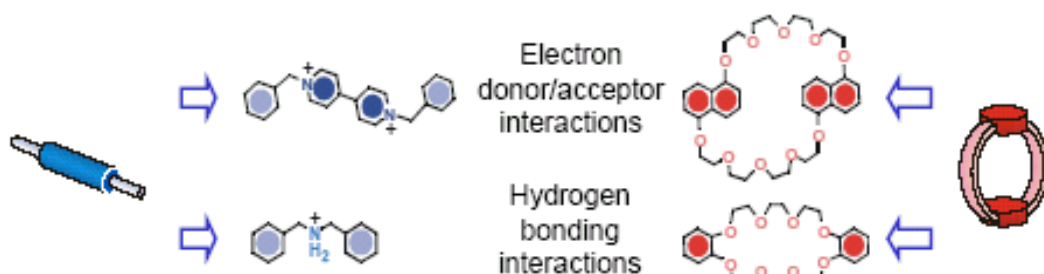
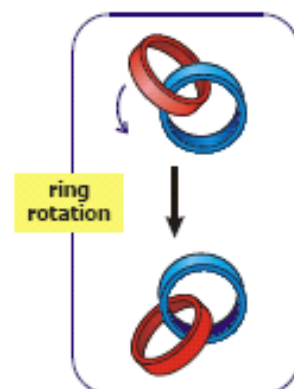
La maggior parte delle macchine molecolari sviluppate fino ad ora sono basate su pseudo-rotaxani, rotaxani e catenani.





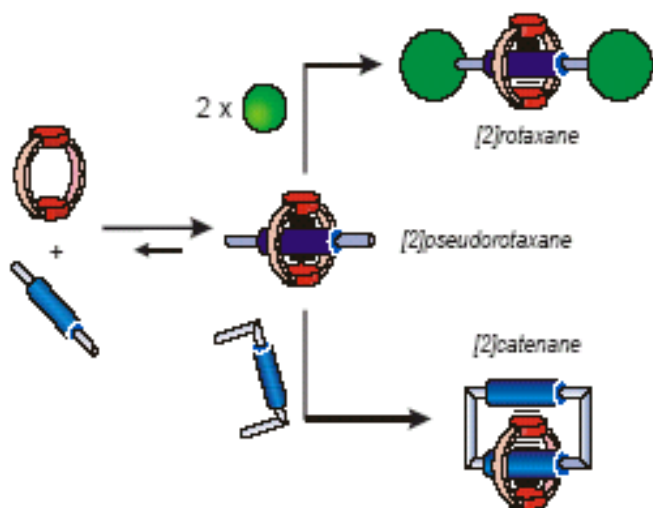
I tipi di movimenti che considereremo sono quelli di *shuttling* nei rotaxani (figura) e di rotazione degli anelli in un catenano (figura). Naturalmente, affinché possa avvenire tale movimento, sia rotaxani che catenani devono possedere almeno due *stazioni* diverse. In tali sistemi, il movimento dei componenti l'uno rispetto all'altro può essere ottenuto tramite modulazione delle forze esistenti fra di essi che porta alla stabilizzazione di un arrangiamento supramolecolare rispetto ad un

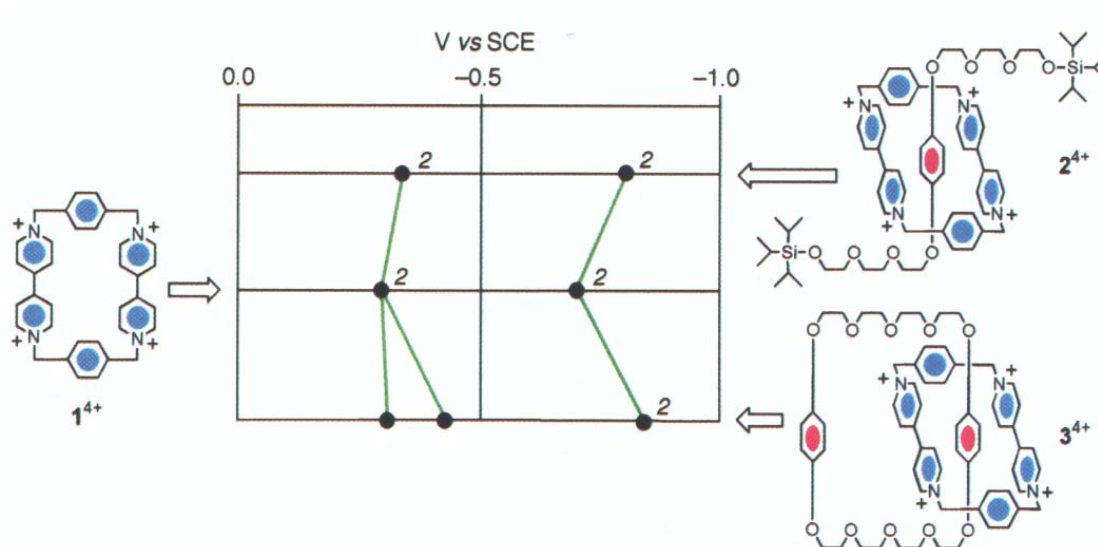
altro (ad esempio lo spostamento dell'anello di un rotaxano da una *stazione* ad un'altra). Nei primi esempi che vedremo, sviluppati dal gruppo Balzani-Stoddart, le interazioni deboli fra i componenti sono di tipo legame a idrogeno e/o di trasferimento di carica (CT) tra componenti che contengono frammenti elettron-accettori (e.g. lo ione 4,4'-bipiridinio) ed elettron-donatori (e.g. dioxonaftalene) (figura).



Le interazioni di legame a idrogeno possono venire modulate tramite reazioni acido-base, cioè tramite il controllo del pH, mentre le interazioni donatore-accettore possono venire modulate cambiando lo stato di ossidazione dei partner che interagiscono, e ciò può essere fatto con processi redox di tipo chimico, fotochimico o elettrochimico. Da notare che quando due frammenti sono coinvolti in interazioni di tipo donatore/accettore, cioè interazioni a

trasferimento di carica, essi risultano stabilizzati, per cui diventa più difficile ossidare gli elettron-donatori e ridurre gli elettron-accettori rispetto a quando sono isolati. Questo si vede molto chiaramente tramite esperimenti di voltammetria ciclica. Ad esempio, il ciclofano  $1^{4+}$  riportato in figura (pagina successiva), che contiene due unità elettron-accettore di tipo bipiridinio fra loro equivalenti, presenta due processi di riduzione bi-elettronici a potenziali diversi.





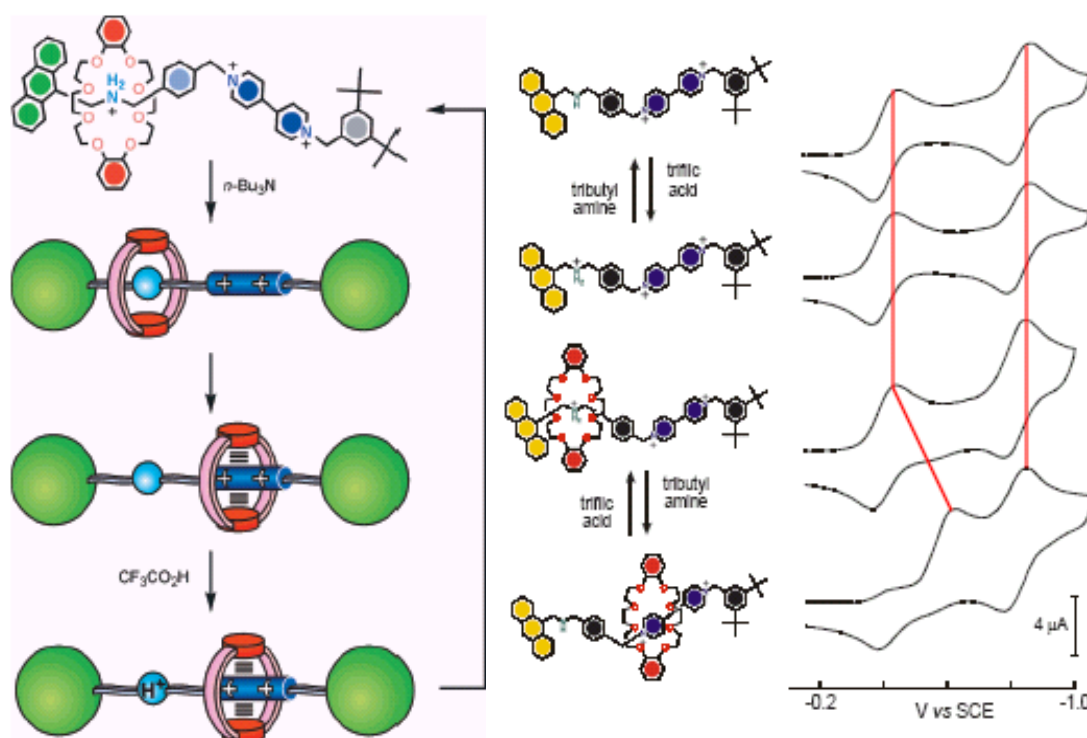
Il primo processo corrisponde all'uptake del primo elettrone da ognuna delle due unità bipyridinio equivalenti, ed il secondo, a potenziali più negativi, corrisponde alla successiva riduzione (un altro elettrone per ogni unità bipyridinio) per arrivare alla specie neutra. Nel rotaxano indicato con  $2^{4+}$  il filamento inserisce nel ciclofano un frammento aromatico elettron-donatore. Come conseguenza dell'interazione a trasferimento di carica i potenziali del primo e del secondo processo di riduzione delle unità bipyridinio risultano spostati a potenziali più negativi. Nel rotaxano le due unità bipyridinio sono ancora equivalenti in quanto vengono ugualmente stabilizzate dal frammento elettron-ricco, e quindi vengono ridotti allo stesso potenziale. Nel catenano  $3^{4+}$  le due unità bipyridinio non sono più equivalenti, in quanto quella interna è stabilizzata da due interazioni a trasferimento di carica, mentre quella esterna è stabilizzata da una sola. Di conseguenza, i potenziali di riduzione delle unità bipyridinio si spostano a potenziali più negativi, ma in modo diverso e quindi il primo processo di riduzione bieletronica si splitta in due distinti processi monoelettronici (viene ridotto più facilmente il bipyridinio esterno). Quando entrambi gli ioni bipyridinio sono stati mono-ridotti, le interazioni a trasferimento di carica diventano molto più deboli, così che il secondo processo di riduzione bieletronica non risulta splittato.

Vediamo ora alcuni esempi di macchine molecolari, basate su questo tipo di interazioni fra i componenti, suddivise a seconda del tipo di input energetico:

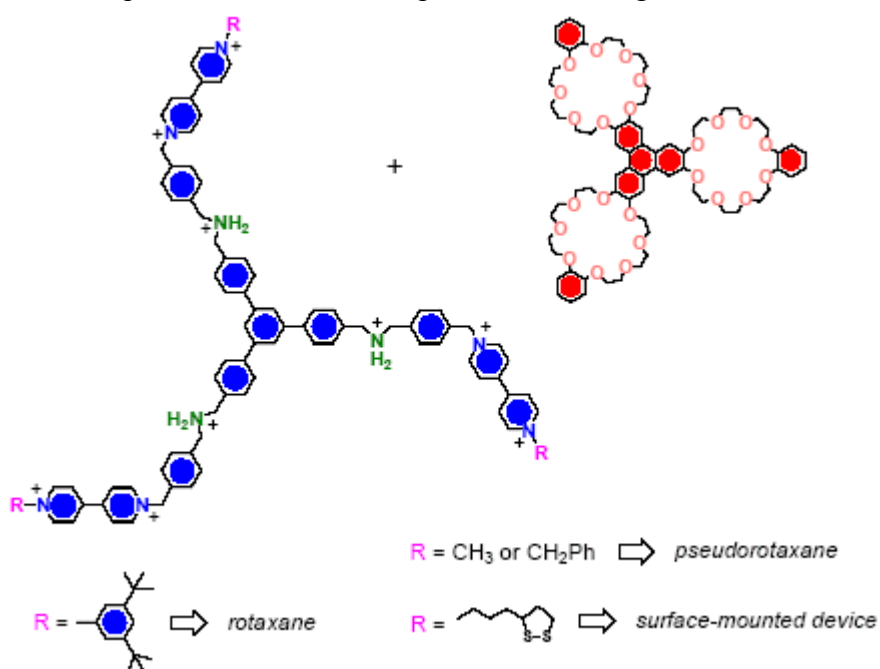
**a) macchine molecolari azionate da input energetico di tipo chimico.**

Vediamo il caso di un shuttle molecolare azionato chimicamente. Il rotaxano mostrato in figura (pagina successiva) possiede due diversi siti di riconoscimento nel filamento molecolare, un sito dialchilammonio ed un 4,4'-bipyridinio, ed è quindi possibile spostare l'anello dall'uno all'altro tramite uno stimolo chimico esterno. In condizioni normali, dal momento che le interazioni di legame a idrogeno fra dialchilammonio ed etere corona sono molto più forti di quelle charge transfer (CT) con il bipyridinio, l'isomero stabile è quello in cui il macrociclo è posizionato sull'unità alchil-ammonio. Tuttavia, in seguito a deprotonazione dell'alchil-ammonio per aggiunta di base il macrociclo si sposta sull'unità bipyridinio, che diventa ora preferita. Il processo è completamente reversibile per protonazione con un acido della base aggiunta. Il processo di shuttling può essere seguito tramite voltammetria ciclica.

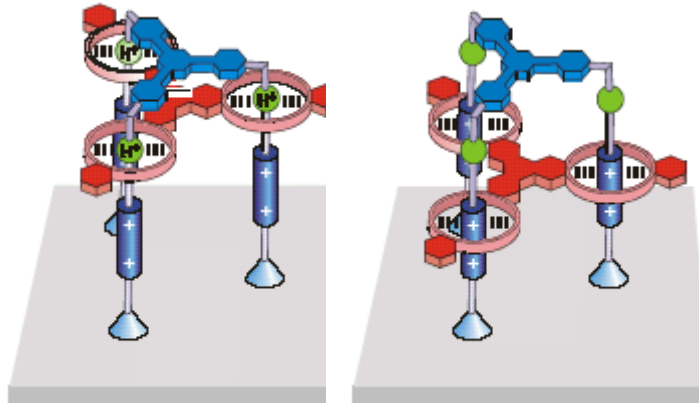




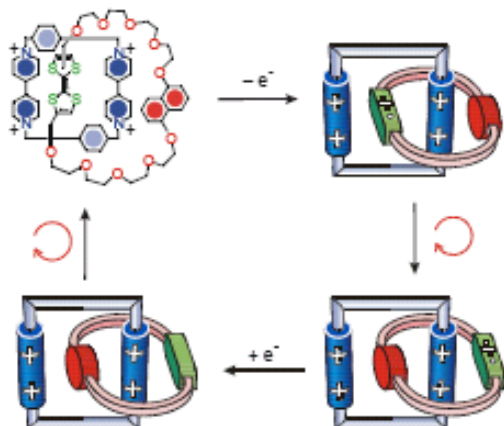
Il voltammogramma presenta le due onde di riduzione mono-elettroniche (reversibili) dello ione bipiridinio nel filamento; come si vede nei primi due voltammogrammi, la protonazione dell' $\text{NH}$  non altera significativamente i potenziali, e neppure la presenza del macrociclo nel rotaxano, a indicare che l'etere corona staziona sullo ione alchil-ammonio e quindi non influenza lo ione bipiridinio (terzo voltammogramma). Al contrario, nell'ultimo stadio, la deprotonazione dell'alchil-ammonio genera una notevole variazione soprattutto nella prima onda di riduzione del bipiridinio. Questo viene interpretato dicendo che la deprotonazione dell'alchil-ammonio induce lo spostamento dell'etere-corona sullo ione bipiridinio, che viene quindi stabilizzato e cioè ridotto con maggior difficoltà (da cui lo spostamento della prima onda di riduzione a potenziali più negativi). Con lo stesso principio è stato costruito un sistema costituito da un triplo rotaxano in cui ogni filamento presenta due stazioni simili a quelle descritte sopra (figura). Tale sistema è stato definito **ascensore molecolare**, quando la base R del triplo rotaxano venga ancorata su una superficie.



In seguito a deprotonazione il triplo macrociclo si sposta verso il basso (cioè verso la superficie) e per successiva protonazione si risposta vero l'alto (cioè in direzione opposta), mimando il movimento di un ascensore (figura).



**b) macchine molecolari azionate da input energetico di tipo elettrochimico.**

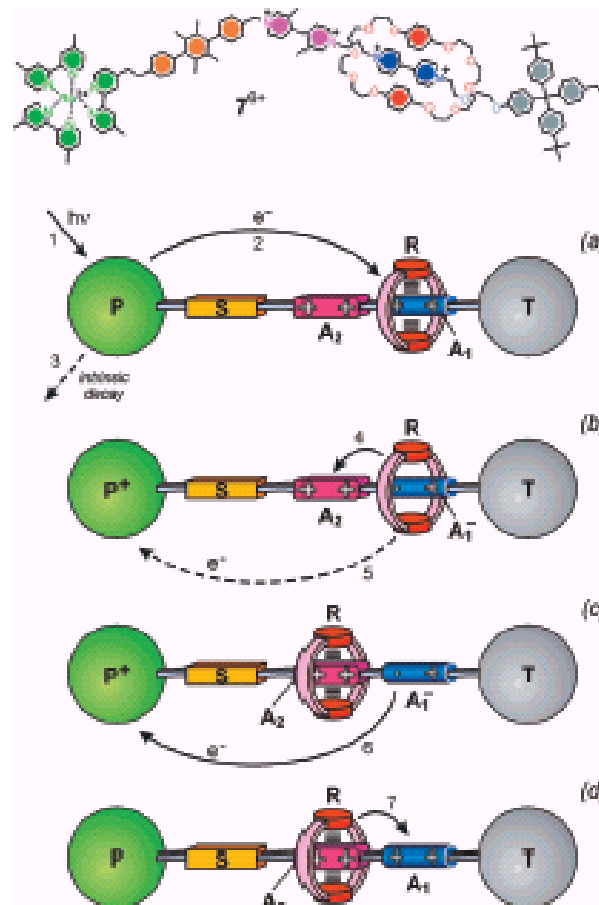


Nel rotaxano mostrato in figura il ciclofano tetracationico (elettron-accettore) è simmetrico, mentre l'altro anello contiene due unità elettron-donatrici diverse, un tetratiofulvalene (TTF) ed un 1,5-diossinaftalene (DN). L'unità TTF, che è un migliore elettron-donatore, occupa la posizione interna, dove può interagire con entrambi i siti elettron-accettori dell'altro anello. In seguito ad ossidazione elettrochimica, il primo processo riguarda il TTF, che perde così le sue proprietà elettron-donatrici e si genera repulsione elettrostatica fra TTF<sup>+</sup>

ed il macrociclo tetracationico. Questa repulsione induce la rotazione di un anello per dare la conformazione in cui il gruppo DN è posizionato all'interno del ciclofano. In seguito a riduzione del TTF<sup>+</sup> si riottiene la conformazione iniziale.

**c) macchine molecolari azionate da input energetico di tipo fotochimico.**

Il rotaxano in figura è composto da un macrociclo **R** (un bis-fenilene-34-crown-10) e da un filamento che contiene: 1) il complesso fotoattivo Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (**P**<sup>2+</sup>, foto-sensibilizzatore), che funge anche da stopper; 2) due unità elettron-accettrici, un gruppo 4,4'-bipiridinio (**A**<sub>1</sub><sup>2+</sup>) ed uno 3,3'-dimetil-4,4'-bipiridinio (**A**<sub>2</sub><sup>2+</sup>), che fungono da stazioni per l'anello **R**; 3) uno spaziatore rigido terfenilico **S**; un altro stopper **T**. La lunghezza del rotaxano è circa 5 nm e la distanza fra i centri delle due stazioni è circa 1.3 nm. Dati di spettroscopia NMR e voltammetria ciclica indicano chiaramente che l'isomero traslazionale stabile è quello in cui il macrociclo **R** circonda l'unità elettron-accettrice migliore, cioè **A**<sub>1</sub><sup>2+</sup>. Quando l'interazione fra **R** ed **A**<sub>1</sub><sup>2+</sup> viene

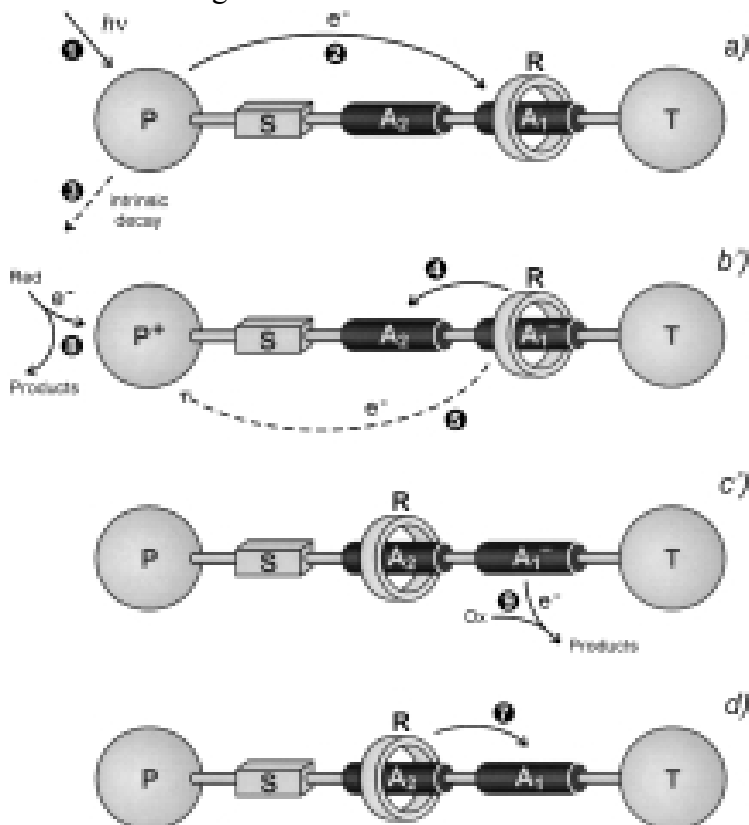


annullata, operando la riduzione elettrochimica di  $A_1^{2+}$  a  $A_1^+$  (operando a  $-0.44$  V), l'anello R si muove per moto Browniano e si ripositiona sull'altra stazione  $A_2^{2+}$ . Se  $A_1^+$  viene riossidato a  $A_1^{2+}$  l'anello R si risposta sul sito di partenza. Ma il movimento può essere indotto anche fotochimicamente. Il meccanismo intramolecolare proposto, che prevede la conversione di energia luminosa in energia meccanica senza generare sottoprodotti, è basato sulle quattro operazioni illustrate in figura. 1) destabilizzazione dell'isomero traslazionale stabile: la fotoeccitazione di  $P^{2+}$  con luce visibile genera uno stato eccitato ad elevato tempo di vita e fortemente riducente,  $*P^{2+}$ , che è in grado di trasferire un elettrone al gruppo elettron-accettore  $A_1^{2+}$ , che è circondato dall'anello R; questo processo di trasferimento elettronico (stadio 2 in figura), che disattiva la stazione  $A_1^{2+}$  trasformandola in  $A_1^+$ , compete con il decadimento intrinseco dello stato eccitato (stadio 3). 2) La disattivazione di  $A_1^{2+}$  in seguito al trasferimento elettronico induce lo spostamento dell'anello R da  $A_1^+$  ad  $A_2^{2+}$  (stadio 4, vedi sopra), ma compete anche con il retro-trasferimento elettronico da  $A_1^+$  (ancora circondato da R) all'unità fotoattiva ossidata  $P^{3+}$  (stadio 5). Questo è il problema cruciale del sistema, in quanto lo stadio 4 riguarda un movimento nucleare che è solo leggermente esoergonico, mentre lo stadio 5 è un processo di trasferimento elettronico a sfera esterna decisamente esoergonico. 3) Reset elettronico; il retro-trasferimento elettronico da  $A_1^+$  (non più circondato da R) a  $P^{3+}$  ristabilisce le proprietà elettron-accettrici di  $A_1^{2+}$ . 4) Reset nucleare: in seguito al reset elettronico si ha il retro-movimento dell'anello R da  $A_2^{2+}$  ad  $A_1^{2+}$ . Se lo stadio 5 è molto più veloce del 4, il trasferimento foto-indotto dell'elettrone è semplicemente seguito da un retro-trasferimento elettronico, senza alcun movimento dell'anello. Se le velocità degli stadi 4 e 5 non sono molto diverse fra loro, entrambi gli stadi 5 e 6 contribuiscono al processo di retro-trasferimento elettronico. Complesse misure di tipo fotochimico hanno permesso di stabilire che il processo di spostamento dell'anello (stadio 4) compete per il 14% con il processo di retro-trasferimento elettronico (stadio 5), cioè il retro-trasferimento elettronico è 7 volte più veloce dello spostamento dell'anello, e quindi il processo di shuttling fotoindotto avviene con soddisfacente efficienza. La resa quantica del processo di shuttling, definita come il numero di movimenti di shuttling dell'anello R diviso il numero di fotoni assorbiti, è circa del 2%. La frequenza del movimento di shuttling, tenendo presente che lo stadio di reset nucleare avviene in circa 1 ms, può raggiungere  $10^3$  Hz.

Quindi questo sistema supramolecolare funziona effettivamente come un motore lineare a 4 tempi azionato dalla luce, senza consumare "propellenti" chimici né generare prodotti di scarto. Se l'efficienza del motore può sembrare bassa, bisogna considerare che l'energia luminosa è gratuita!

In alternativa a questo meccanismo puramente intramolecolare, si può proporre una strategia alternativa per il funzionamento di questa macchina molecolare (figura), basata sulla presenza di **riducenti ed ossidanti sacrificali**.

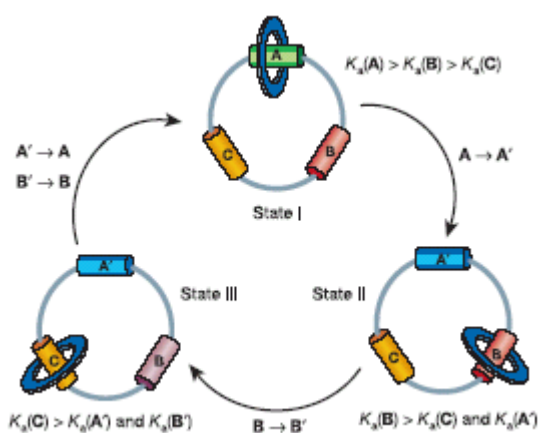
L'agente riducente esterno (in questo caso la trietanol-ammina) agisce a livello del punto 2 (vedi sopra), come scavenger della unità foto-attiva ossidata. In altre parole la trietanol-ammina



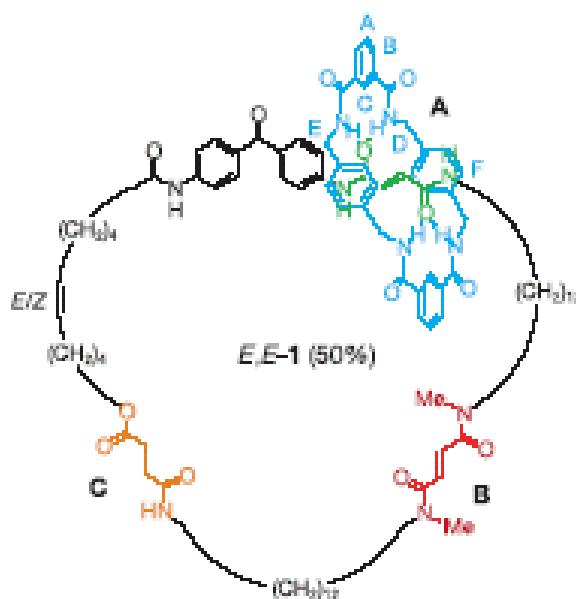
riduce rapidamente il frammento  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ , in modo che questo processo redox inter-molecolare competa efficacemente con il retro-trasferimento elettronico (stadio 5), lasciando quindi il tempo che avvenga lo spostamento del macrociclo da una stazione all'altra. Anche per il punto 3, reset elettronico, è necessario un reagente esterno, in questo caso un ossidante, che ossidi  $\text{A}_1^-$  ad  $\text{A}_1$ , che ritorna così ad essere il miglior  $\pi$ -accettore e quindi rigenera l'isomero traslazionale più stabile. L'ossidante usato in questo caso è semplicemente l'ossigeno dell'aria. In queste condizioni l'efficienza del sistema aumenta al 12%.

Un altro esempio di motore molecolare azionato dalla luce, e riportato dal gruppo di Leigh, è rappresentato dal 2-catenano mostrato in figura, che possiede 3 stazioni, **A**, **B** e **C**, che presentano costanti di affinità notevolmente diverse nei confronti dell'anello, in particolare  $K(\mathbf{A}) > K(\mathbf{B}) > K(\mathbf{C})$ . E' possibile annullare fotochimicamente le interazioni di due delle stazioni, inducendo lo spostamento dell'anello da **A** a **B** a **C**, come mostrato in figura.

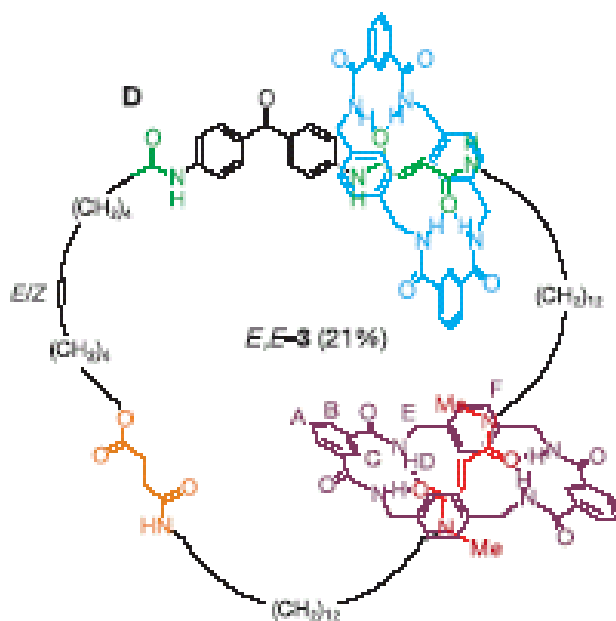
Le interazioni fra le stazioni e l'anello sono di tipo legami a idrogeno. Le stazioni dell'anello grande sono: un'amide secondaria di un gruppo fumaramidico (in verde in figura), un'amide terziaria di un secondo gruppo fumaramidico (in rosso in figura), un estere succinamidico (in giallo in figura); c'è poi una quarta stazione, un gruppo amidico isolato (in nero). L'anello piccolo (azzurro) ha due gruppi benzilamidici ed è in grado di discriminare molto efficacemente fra le varie stazioni. Infatti, il gruppo fumaramidico secondario **A** dà l'interazione più forte con l'anello "azzurro", in quanto l'olefina in geometria *E* orienta i carbonili in un posizione ideale per dare legami a idrogeno (due biforcati per ogni carbonile) con i gruppi benzilamidici dell'anello; il gruppo fumaramidico terziario **B** dà legami a idrogeno meno forti a causa



dell'ingombro sterico maggiore; l'estere succinamidico **C** può ancora dare due legami a idrogeno biforcati, ma decisamente più deboli di quelli di **A** e **B**, perché è flessibile ed uno dei due gruppi è un estere, che è un debole accettore di legami a idrogeno. Vicino al gruppo a più elevata affinità, **A**, è poi presente un gruppo benzofenone che è in grado di sensibilizzare selettivamente l'isomerizzazione da *E* a *Z* del gruppo **A** in seguito ad irraggiamento a 350 nm. La forte affinità di legame idrogeno dei gruppi fumaramidici per l'anello piccolo viene fortemente diminuita in seguito a foto-isomerizzazione alle corrispondenti olefine *Z* (amidi maleiche). A causa del fotosensibilizzatore vicino ad **A** è possibile foto-isomerizzare selettivamente l'una o l'altra fumaramide irradiando rispettivamente a 350 nm (**A**) e 254 nm (**B**). Quindi in seguito alla trasformazione *E,E* → *Z,E* l'anello piccolo si sposta da **A** a **B**, poi in seguito alla trasformazione *Z,E* → *Z,Z* l'anello piccolo si sposta da **B** a **C**. Il sistema torna allo stato iniziale, cioè l'anello piccolo si muove da **C** ad **A**, in seguito alla trasformazione *Z,Z* → *E,E* indotta termicamente. La prova sperimentale del movimento sequenziale dell'anello fra le tre stazioni è stata ottenuta tramite spettroscopia NMR



dell'ingombro sterico maggiore; l'estere succinamidico **C** può ancora dare due legami a idrogeno biforcati, ma decisamente più deboli di quelli di **A** e **B**, perché è flessibile ed uno dei due gruppi è un estere, che è un debole accettore di legami a idrogeno. Vicino al gruppo a più elevata affinità, **A**, è poi presente un gruppo benzofenone che è in grado di sensibilizzare selettivamente l'isomerizzazione da *E* a *Z* del gruppo **A** in seguito ad irraggiamento a 350 nm. La forte affinità di legame idrogeno dei gruppi fumaramidici per l'anello piccolo viene fortemente diminuita in seguito a foto-isomerizzazione alle corrispondenti olefine *Z* (amidi maleiche). A causa del fotosensibilizzatore vicino ad **A** è possibile foto-isomerizzare selettivamente l'una o l'altra fumaramide irradiando rispettivamente a 350 nm (**A**) e 254 nm (**B**). Quindi in seguito alla trasformazione *E,E* → *Z,E* l'anello piccolo si sposta da **A** a **B**, poi in seguito alla trasformazione *Z,E* → *Z,Z* l'anello piccolo si sposta da **B** a **C**. Il sistema torna allo stato iniziale, cioè l'anello piccolo si muove da **C** ad **A**, in seguito alla trasformazione *Z,Z* → *E,E* indotta termicamente. La prova sperimentale del movimento sequenziale dell'anello fra le tre stazioni è stata ottenuta tramite spettroscopia NMR

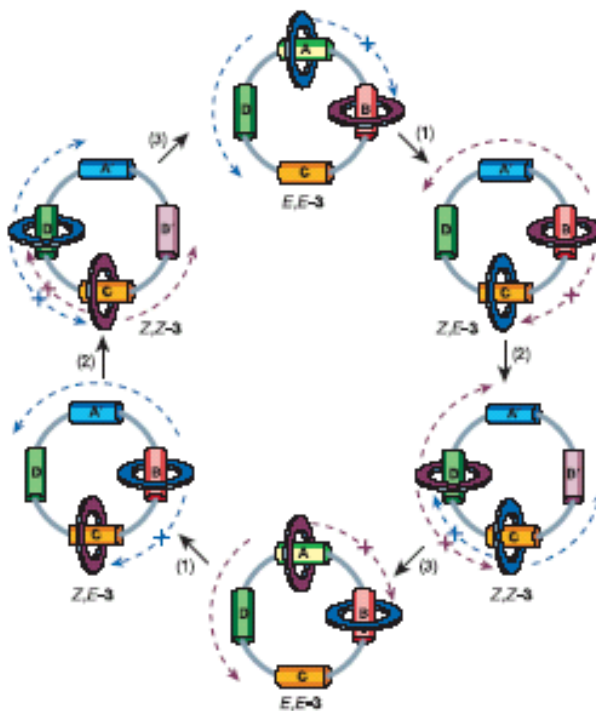


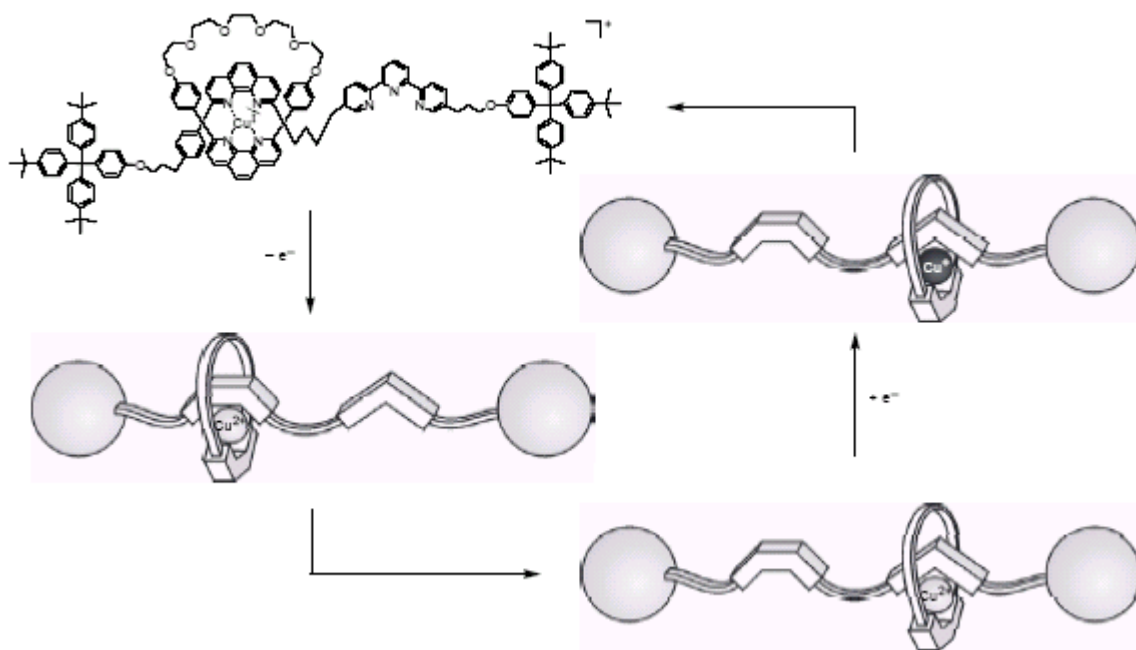
Tuttavia in questo caso non è possibile stabilire il *verso* del movimento dell'anello piccolo: ad esempio può spostarsi da **A** a **B** direttamente oppure passando sopra a **C**. Per definire anche il **verso del movimento**, allo stesso anello grande è stato aggiunto un secondo anello piccolo, generando così un 3-catenano (figura). Lo spostamento dei due anelli piccoli è indotto in maniera simile a quanto visto sopra per il 2-catenano. Senza andare nel dettaglio, in questo caso i due anelli piccoli del 3-catenano bloccano il movimento l'uno dell'altro, generando complessivamente un moto rotazionale unidirezionale, come mostrato nella figura schematica (sotto).

Vediamo infine alcuni esempi, dal gruppo di Sauvage, in cui il movimento, indotto elettrochimicamente, coinvolge componenti

tenuti insieme da legami di coordinazione e non da interazioni di trasferimento di carica o legami a idrogeno.

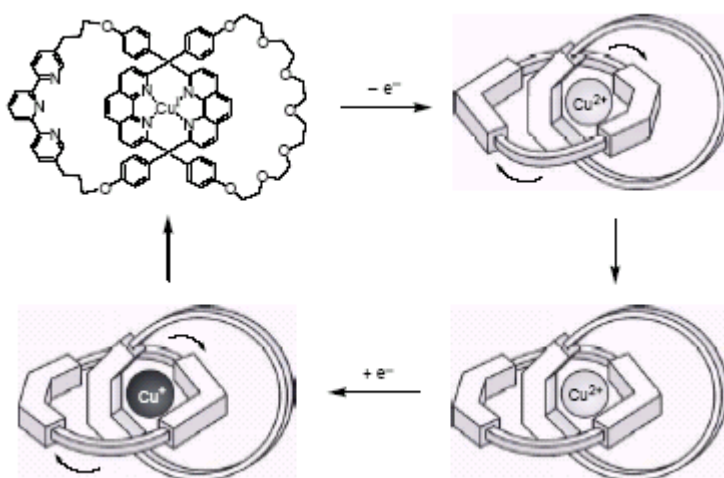
Il primo esempio (figura pagina successiva) riguarda un rotaxano il cui filamento contiene due diverse stazioni, rappresentate da due diversi siti chelanti, uno bidentato di tipo fenantrolina 2,9-disostituita e l'altro tridentato di tipo terpiridile. L'anello contiene solo un sito chelante bidentato tipo fenantrolina. Filamento ed anello sono congiunti dalla presenza di uno ione rame, utilizzato all'atto della sintesi. Per ottenere il movimento si sfrutta il fatto che, mentre il Cu(I) preferisce numero di coordinazione 4 con una geometria solitamente tetraedrica, il Cu(II) preferisce numeri di coordinazione più alti, di solito 5 (bipiramide trigonale o piramide a base quadrata) o, se disponibile, 6 (ottaedro distorto per effetto Jahn-Teller). In presenza di Cu(I) l'anello si posiziona quindi sul filamento in corrispondenza della fenantrolina, in modo da soddisfare la coordinazione tetraedrica. Ossidando esaustivamente, in cella elettrochimica, il Cu(I) a Cu(II) si induce lo spostamento del rame e dell'anello dal sito tetra-coordinato a quello in corrispondenza dell'unità terpy, dove il Cu(II) può essere penta-coordinato.





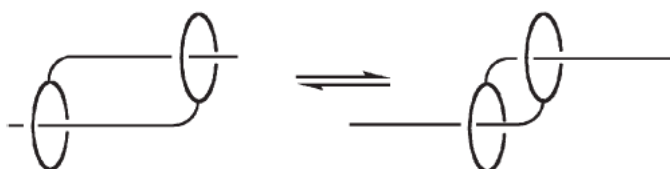
Il movimento può essere controllato tramite voltammetria ciclica; dopo l'elettrolisi di ossidazione a +1.0 V, nel voltammogramma sparisce l'onda reversibile a +0.68 V associata alla coppia redox Cu(II)/Cu(I) tetracoordinata ed appare invece un'onda reversibile a -0.3 V associata alla coppia redox Cu(II)/Cu(I) pentacoordinata. Una seconda elettrolisi, in questo caso a -0.03 V, riduce completamente il Cu(II) pentacoordinato a Cu(I) e il macrociclo si muove nuovamente al sito originale tetra-coordinato (e di nuovo ricompare l'onda di voltammetria ciclica a 0.68 V e scompare quella a -0.3 V). In questo caso il moto è molto lento, in entrambi i versi, e il sistema impiega diverse ore, dopo lo stimolo elettrochimico, per completare il movimento.

Lo stesso principio è stato applicato ai catenani. Ad esempio il 2-catenano in figura incorpora in un anello un sito terpy ed uno fenantrolina, e nell'altro solo un sito fenantrolina. In presenza di Cu(I) i due anelli si posizionano con lo ione rame coordinato tetraedricamente alle due fenantroline. Elettrolisi a +0.8 V ossida il Cu(I) a Cu(II) e quindi l'anello contenente il terpy ruota attraverso la cavità dell'altro per coordinare il Cu(II). La riduzione successiva a Cu(I) riporta lentamente il sistema allo stato iniziale. Anche questo movimento può venire seguito tramite voltammetria ciclica.



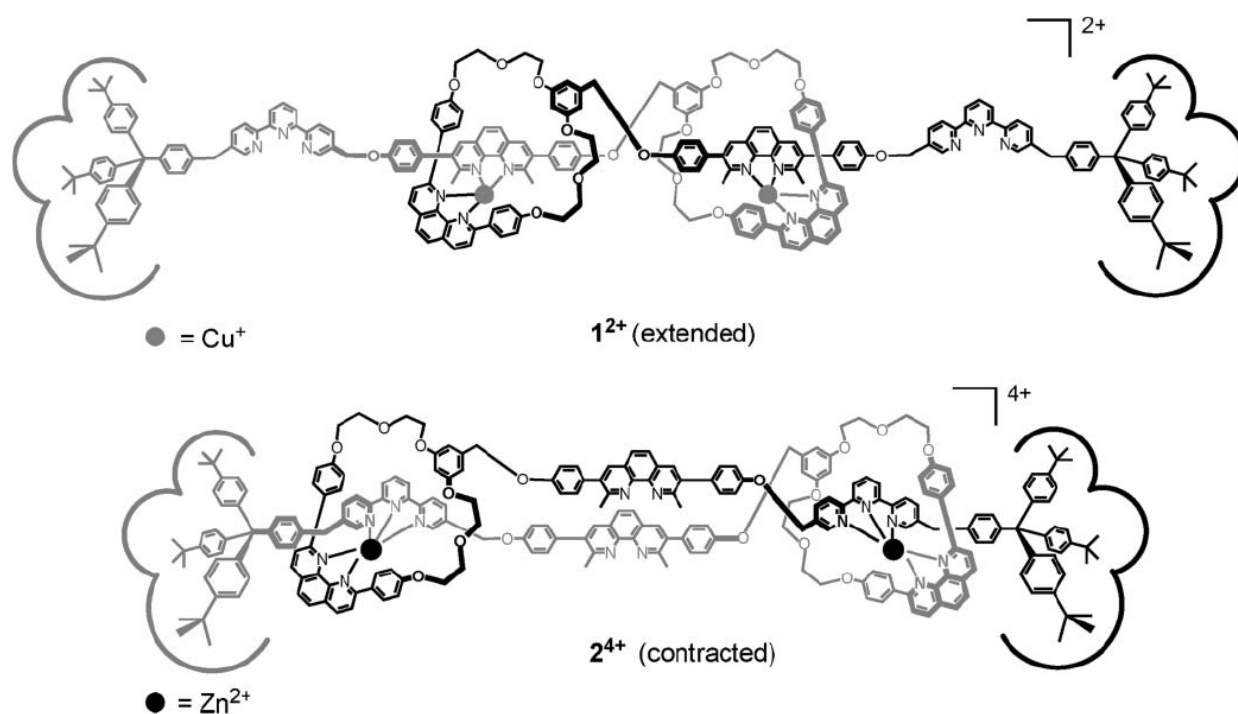
### Muscoli molecolari

Utilizzando un approccio simile a quelli descritti sopra, in anni più recenti il gruppo di Sauvage ha elaborato dei sistemi chiamati "molecular muscles", cioè dei sistemi multicomponente lineari in grado di compiere movimenti di allungamento e contrazione sotto l'azione di stimoli esterni. I sistemi sono basati sulla



topologia simmetrica schematizzata in figura, che prevede un doppio infilamento: entrambi i filamenti si possono muovere avanti e indietro l'uno rispetto all'altro, ma rimangono vincolati grazie alla natura di doppio rotaxano del sistema. Il sistema reale è costituito da un filamento con due stazioni, una bidentata di tipo fenantrolina e l'altra tridentata di tipo terpiridile, e di un macrociclo contenente una fenantrolina (figura).

Il doppio infilamento reciproco avviene per aggiunta di Cu(I) che, come visto in precedenza, preferisce la tetra-coordinazione e quindi viene coordinato dalle fenantroline, lasciando i terpiridili liberi (composto  $1^{2+}$  in figura). Con il Cu(I) il doppio rotaxano è quindi nella sua forma estesa. Il doppio rotaxano è stato poi messo in movimento tramite una sostituzione dei centri metallici. Prima il Cu(I) è stato rimosso per trattamento con eccesso di KCN, e quindi il sistema è stato ri-metallato per aggiunta di  $Zn(NO_3)_2$ , ottenendo quantitativamente il composto  $2^{4+}$ , che rappresenta la forma contratta in quanto lo ione Zn(II) preferisce la penta coordinazione e quindi si lega al terpiridile del filamento ed alla fenantrolina del macrociclo. Il movimento inverso, che riporta alla forma allungata, si ottiene facilmente trattando il derivato zincato con eccesso di  $Cu(CH_3CN)_4^+$ , cioè sostituendo nuovamente lo Zn(II) con il Cu(I). Secondo i modelli, la lunghezza della molecola, passando dalla forma allungata a quella contratta, varia da 85 a 65 Å.



**Bibliografia**

1. Jean-Marie Lehn *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, WCH, Weinheim (Germany), **1995**.
2. Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, UK, **2000**.
3. Hans-Jörg Schneider, Anatoly Yatsimirsky *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, UK, **2000**.
4. L. F. Lindoy, I. M. Atkinson *Self-Assembly in Supramolecular Chemistry*, in *Monographs in Supramolecular Chemistry*, J. F. Stoddart ed., Royal Society of Chemistry, UK, **2000**.
5. Vincenzo Balzani, Margherita Venturi, Alberto Credi *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2003**.
6. Peter J. Cragg, *A Practical Guide to Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, UK, **2005**.