

Kierunek – nanourządzenia

BOHDAN KORYBUT-DASZKIEWICZ

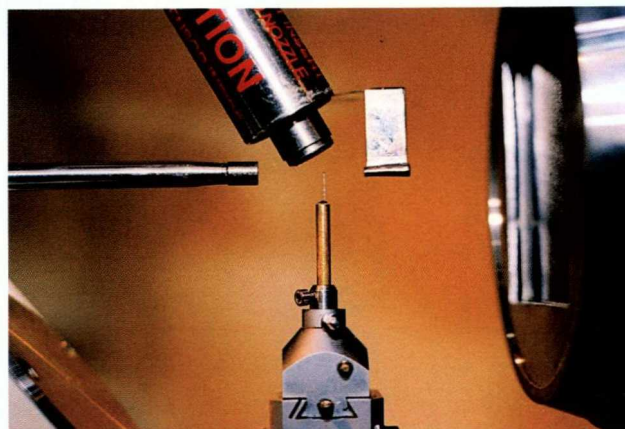
Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
bkd@aster.pl

RENATA BILEWICZ, KRZYSZTOF WOŹNIAK

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Urządzenia o rozmiarach nanometrów wykorzystujące maszyny molekularne mogą odegrać podstawową rolę w rozwoju przyszłej elektroniki, medycyny i komunikacji. Tworzenie cząsteczek z fragmentów molekularnych, które pod wpływem przyłożonych bodźców mogą się poruszać względem siebie tak jak części makroskopowych przełączników, jest krokiem w kierunku maszyn molekularnych

Zagadnienie konstrukcji maszyny molekularnej podniósł jako pierwszy Richard P. Feynman, laureat nagrody Nobla w dziedzinie fizyki, w swoim słynnym wykładzie „Jest wiele miejsca tam na dole” wygłoszonym na zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Fizyków w 1959 roku: „Jakie są możliwości budowania mechanicznych maszyn w skali molekularnej?... Silnik spalinowy o wielkości molekularnej nie jest możliwy. Inne chemiczne reakcje uwalniające energię gdy robi się zimno mogą być uży-



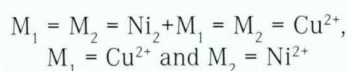
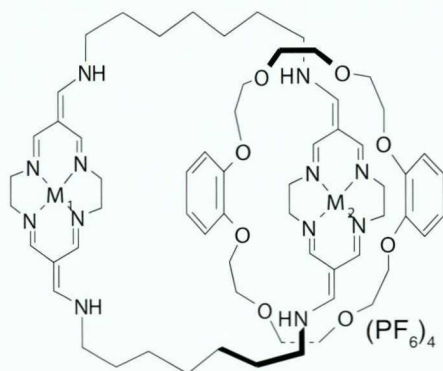
Prawie niewidoczny kryształ umieszczony na szczycie kapilary umocowanej w głowicy dyfraktometru składa się z kilku milionów cząsteczek – potencjalnych elementów nanomaszyn

te w zastępstwie... Smarowanie może nie być konieczne, łożyska byłyby w stanie pracować na sucho; nie przegrzewałyby się, bo ciepło niezwykle szybko uchodzi z tak małych urządzeń...”

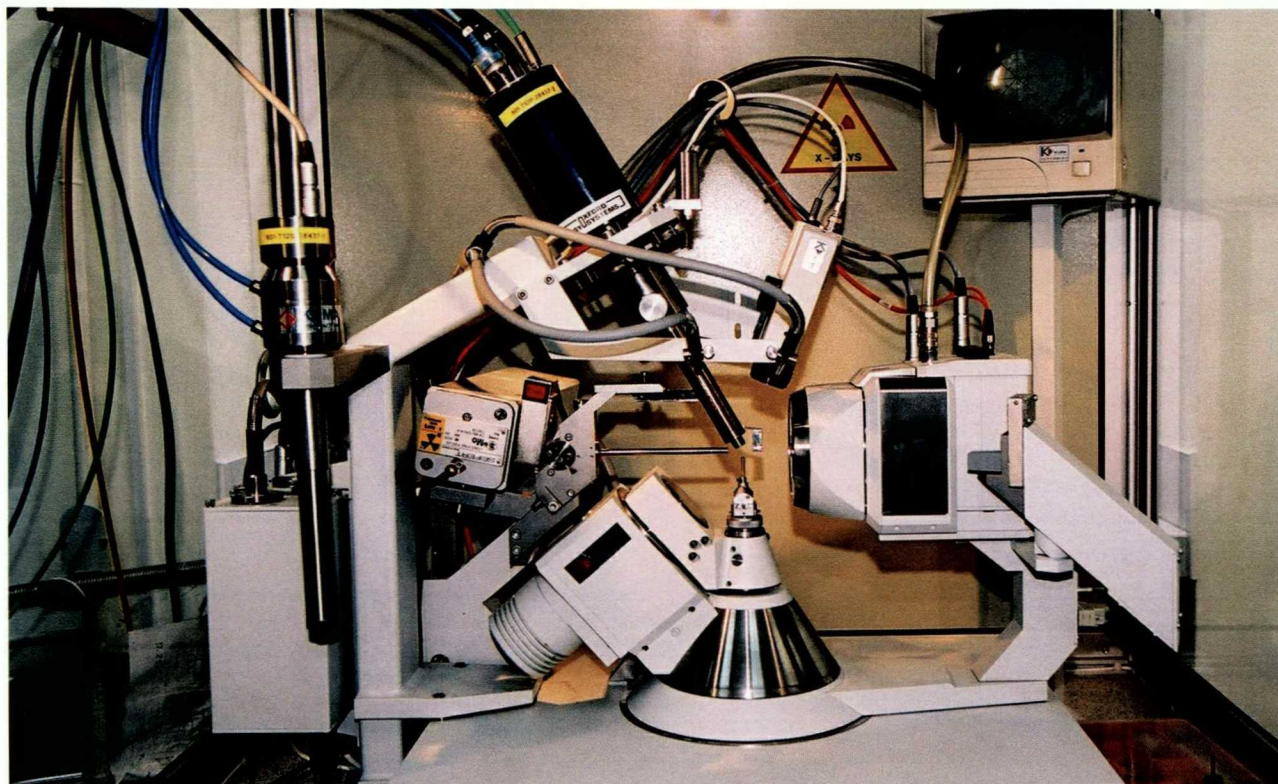
Określenie „maszyny molekularne” odnosi się do złożonych makromolekuł (lub biomakromolekuł), które zużywają energię w celu wykonania określonych funkcji. Energia potrzebna do działania maszyn molekularnych może być dostarczona w postaci światła, energii elektrycznej lub chemicznej. Urządzenia w skali nano- oparte o maszyny molekularne mogą odegrać wiodącą rolę w przyszłej elektronice, medycynie i komunikacji. Technologia elektroniczna zdołała już przecież zredukować komputery – w latach pięćdziesiątych o rozmiarach pokoju – do, obecnie, kilku krzemowych „chipów”. Więcej, daleko mniejsze urządzenia są już konstruowane, na przykład, przez łączenie atomów na krystalicznej powierzchni w druty o grubości cieńszej niż jedna dziesiąta włosa. Komputer oparty o oddziaływania pojedynczych molekuł ma szansę być nadal o rzędy wielkości mniejszy, szybszy i bardziej wydajny, niż te wykorzystujące technologię półprzewodnikową. Przykładów udanych urządzeń molekularnych działających jako prostowniki, druty, elementy pamięci i przełączniki dostarcza nam bieżąca literatura naukowa.

W ostatniej dekadzie okazało się, że jest możliwa synteza układów molekularnych opartych na strukturach pseudorotaksanów, rotaksanów lub katenanów, w których komponenty tych mechanicznie związanych cząstek zmieniają swoje wzajemne położenia pod wpływem czynników zewnętrznych – np. przyłożonego potencjału. Warto tu

ICHO PAN



W takich jak ta cząsteczkach 2[katenanów] możliwa jest rotacja jednego z pierścieni względem drugiego



Krzysztof Kalinski

Dyfraktometr Kuma KM4CCD służący do badań struktury kryształów i cząsteczek

podkreślić, że dotyczy to kontrolowanego przemieszczania fragmentów molekularnych pojedynczych molekuł.

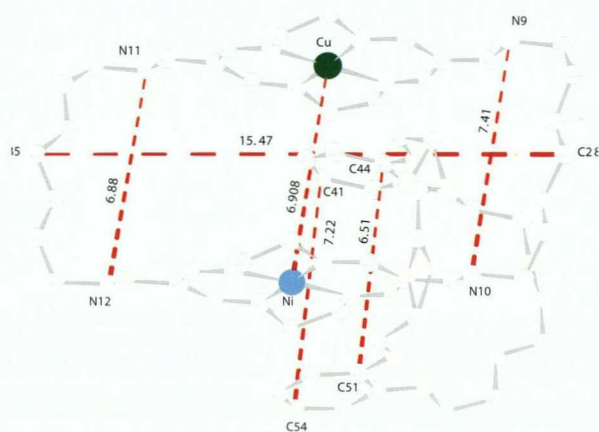
Projektowanie „ruchomych części” nanomaszyn

Z punktu widzenia konstrukcji urządzeń molekularnych bardzo obiecujące są cząsteczki, których fragmenty związane są ze sobą jedynie topologicznie (mechanicznie). Do tego typu molekuł należą między innymi układy złożone z dwóch przeplecionych – jak ogniwa łańcucha – pierścieni zwane [2]katenanami. W cząsteczkach takich możliwa jest rotacja jednego z pierścieni względem drugiego. W Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, ostatnio zsyntetyzowaliśmy pierwsze tego typu układy zbudowane z bismakrocyclicznych kompleksów metali przejściowych. Cząsteczki tych związków wykazują – kontrolowaną potencjałem – rotację fragmentu bismakrocyclicznego względem przepleczonego pierścienia eteru koronowego. Te kontrolowane potencjałem przemieszczenia fragmentów tej samej cząsteczki przypominają ruchy części w klasycznych makroskopowych maszynach. W cząsteczkach, w których oba skoordynowane jony metali są takie same, przemieszczenie eteru koronowego odtwarza sytuację wyjściową. Natomiast różnicowanie skoordynowanych jonów prowadzi do zróżnicowania możliwych miejsc „dokowania” ruchomego pierścienia eteru koronowego. Pierścienie benzenowe – bogate w elektrony π – mogą otaczać fragment makrocycliczny koordynujący jon niklu lub

miedzi w zależności od ich stopnia utlenienia, który może być kontrolowany potencjałem.

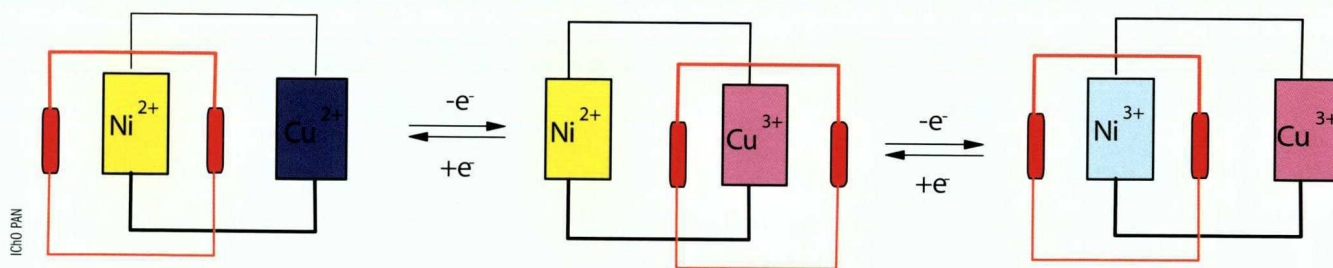
Elastyczność i zdolność do zmian struktury (deformacji pod wpływem odpowiedniego bodźca) tych molekuł pozwala przewidzieć ich zastosowania w wielu dziedzinach od sztuki, przechowywania informacji i środków bezpieczeństwa do przełączników i kontaktów molekularnych.

Jedną z istotnych zalet badanej przez nas grupy związków jest możliwość precyzyjnego „dostrajania” ich właściwości poprzez wymianę jonów skoordynowanych



IC10 PAN

Struktura CuNi katenanu (odległości w Å; 1 Å=10⁻¹⁰m)



Przemieszczenia pierścieni benzenowych eteru koronowego wywołane przyłożeniem zewnętrznego potencjału

metali, zmianę długości łączników alkilowych lub wprowadzanie dodatkowych grup funkcyjnych.

Trójwymiarowa struktura molekuly heteronuklearnego [2]katenanu została uzyskana za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Pierścień eteru koronowego i wielki pierścień kompleksu bismakrocyklicznego tworzą „sandwiczową” strukturę w taki sposób, że bogaty w elektrony pierścień benzenowy zajmuje pozycję pomiędzy koordynującymi jony metali pierścieniami azamakrocyklicznymi. Drugi pierścień benzenowy, prawie równoległy do pierwszego, znajduje się na zewnątrz jednego z dwóch pierścieni azamakrocyklicznych.

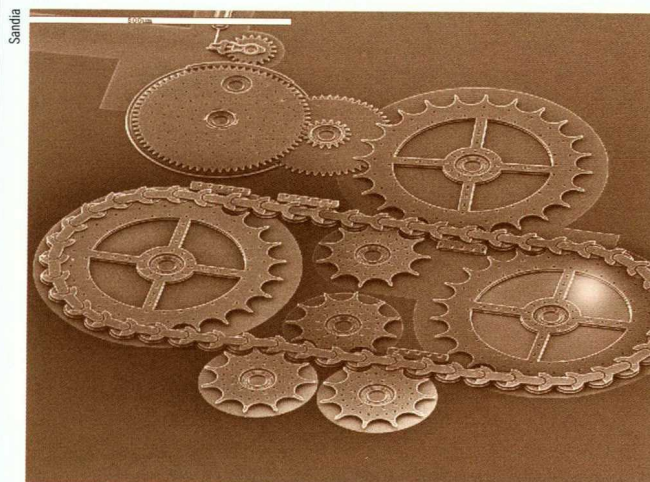
Kontrolowane przemieszczenia

Badania elektrochemiczne wykazały bardzo interesujące właściwości heteronuklearnego [2]katenanu zawierającego jony miedzi(II) i niklu(II). Zaobserwowaliśmy rozczepienie pików utlenienia niklu(II) zależne od częstotliwości i temperatury. Ten efekt można wytłumaczyć obecnością dwóch, różnych populacji centrów niklowych. Każde z tych centrów ma różne otoczenia wokół Ni^{II} mimo, że są one elementami takich samych cząsteczek. Właściwości donorowe pierwszej grupy centrów niklowych są modyfikowane poprzez sąsiedztwo dwóch bogatych w elektrony π pierścieni benzenowych eteru koronowego, podczas gdy drugie centrum niklowe znajduje się w sąsiedztwie tylko jednego z nich. Przy niskich częstościach, po utlenieniu Cu^{II} do Cu^{III} , eter koronowy ma dość czasu aby przemieścić się od centrum niklowego, gdzie znajdował się na początku do bardziej dodatniej miedzi(III). W wyniku tego przemieszczenia jon Ni^{II} utlenia się przy wyższym potencjale gdyż jest wolny od ułatwiającego utlenienie wpływu bogatego w elektrony eteru koronowego. Jednakże gdy obniżamy temperaturę lub skrócimy czas, przemieszczanie się eteru koronowego jest zbyt wolne i część centrów niklowych pozostaje w otoczeniu pierścieni benzenowych. W rezultacie obserwujemy dwa piky utlenienia niklu(II) do niklu(III). Po utlenieniu niklu(II) obserwujemy ponowne przemieszczanie się eteru koronowego do tym razem uboższego w elektrony centrum niklowego(III).

Te elektrochemicznie włączane przemieszczenia fragmentów molekularnych w obrębie molekuly przypominają zachowanie wahadłowca działającego - w tym przypadku - pod wpływem przyłożonego potencjału. Naszą rolą jest pokazanie jak ważne jest zrozumienie słabych oddziaływań w projektowaniu takich urządzeń supramolekularnych. Przedstawione tu katenany - złożone z elementów, które pod wpływem odpowiedniego potencjału ulegają kontrolowanemu ruchowi - są interesującym krokiem w kierunku świadomego projektowania i tworzenia molekularnej maszyny. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak (2004) An Electrochemically-Controlled Molecular Shuttle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1668; *Angew. Chem.*, 116, 1700.
- Molecular Switches.* (2001) Weinheim: B. L. Feringa, Wiley-VCH GmbH
- Raehm L, Sauvage J, P., (2001) Molecular Machines and Motors. *Struct. and Bonding* 99, 55.
- Korybut-Daszkiewicz B., Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K., (2001) Novel [2]Catenane Structures Introducing Communication Between Transition Metal Centers via π ... π Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 9356.



Odległość pomiędzy środkami kół łańcuchowych w mikrołańcuchu stworzonym przez firmę Sandia wynosi 50 mikronów - mniej niż grubość ludzkiego włosa. Prawdziwe nanomaszyny mogą być jednak o rzędy wielkości mniejsze i bardziej wydajne