

## Protótipos de Nanoelevadores Moleculares

Célia M. Ronconi<sup>1</sup> (PQ)\*, Jovica D. Badjic<sup>1</sup> (PQ), J. Fraser Stoddart<sup>1</sup> (PQ), Vincenzo Balzani<sup>2</sup> (PQ), Serena Silvi<sup>2</sup> (PQ), Alberto Credí<sup>2</sup> (PQ)  
ronconi@chem.ucla.edu

<sup>1</sup>California NanoSystems Institute and Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Los Angeles, 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, California 90095-1569

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy

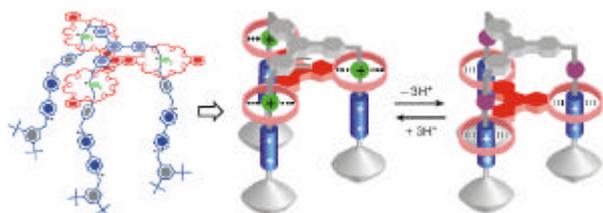
Palavras Chave: não-covalentes, máquina molecular, nanotecnologia

### Introdução

Uma máquina molecular pode ser definida como um arranjo de componentes, que são projetados e montados para executarem um movimento reversível devido à aplicação de um estímulo externo apropriado.<sup>1</sup> ATP sintase, kinesina e miosina são exemplos de máquinas moleculares naturais, cuja estrutura e mecanismos de funcionamento foram elucidados em alguns casos.<sup>2</sup> Inspirados por tais sistemas e utilizando fenômenos que controlam a forma e a função em sistemas vivos tais como, auto-montagem, reconhecimento molecular e multivalência foi possível construir duas máquinas moleculares artificiais que se assemelham a elevadores em escala nanométrica.<sup>3</sup> O mecanismo de operação destas moléculas foi elucidado através das espectroscopias de RMN de <sup>1</sup>H, de absorção e voltametria cíclica.

### Resultados e Discussão

A preparação de duas máquinas moleculares foi realizada por meio de protocolos de síntese por moldagem dirigida. Cada máquina molecular é formada por dois componentes mecanicamente entrelaçados: três macrociclos fundidos em um núcleo trifênil (*dibenzo[24]crown-8* (DB24C8) e *2,3 dinaphtho[24] crown-8* (DN24C8), respectivamente), que se assemelham à plataforma de um elevador - e um segundo componente tripodal, que incorpora em sua estrutura dois diferentes sítios de reconhecimento para os macrociclos - um íon di-alquilamônio (-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-) e o outro, um dication bipiridínio (BIPY<sup>2+</sup>), **Figura 1**.



**Figura 1.** Protótipo de um nanoelevador molecular. Sob adição de base, ocorre a desprotonação dos íons di-alquilamônios e a plataforma se movimenta para o "andar" inferior, em direção ao segundo sítio de reconhecimento - BIPY<sup>2+</sup>.

Em pHs baixos, os íons di-alquilamônios se ligam preferencialmente aos macrociclos DB24C8/ DN24C8, respectivamente. No entanto, em pHs elevados, ocorre a desprotonação dos íons di-alquilamônios, rompendo as ligações de hidrogênio com os macrociclos e permitindo que a "plataforma do elevador" se movimente em direção ao segundo sítio de reconhecimento - BIPY<sup>2+</sup>. A integridade entre os di-éteres coroas ao redor das unidades BIPY<sup>2+</sup> é mantida através de interações não-covalentes como empilhamento [π-π] e ligações de hidrogênio fracas [C-H...O]. Além disso, os grupos terminais 3,5 di-*tert*-butilbenzil, impedem a saída dos macrociclos, mantendo a estrutura mecanicamente presa. O movimento da plataforma entre os dois sítios de reconhecimento é reversível e pode ser repetido mais de 10 vezes, sob sucessivas adições de ácido/base. Os detalhes do mecanismo para cada uma das moléculas foram determinados com o auxílio das espectroscopias de RMN de <sup>1</sup>H, de absorção e voltametria cíclica.

Determinou-se, ainda, por modelagem molecular, que a distância percorrida pela plataforma é de 0,7 nm. Deste modo, pode-se especular que a força gerada pelo movimento é de 200 pN. Tal força é cerca de uma ordem de grandeza maior que a gerada por motores naturais lineares como a miosina e kinesina.

### Conclusões

Utilizando-se síntese por moldagem dirigida e conceitos de multivalência foi possível construir duas máquinas moleculares que se assemelham a um elevador em escala nanométrica. O mecanismo pelo qual a plataforma do elevador se movimenta, sob ação de um estímulo químico (ácido/base) foi revelado e a força associada a tal movimento pode ser comparada com aquelas geradas por motores biológicos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem CAPES-Brasil (CMR BEX0196/03-07), NSF-EUA e União Européia-Itália

<sup>1</sup> Stoddart, J. F. *et al* *Angew.Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3349-3391.

<sup>2</sup> Oster, G.; Wang, H. *Trends Cell Biol.* **2003**, 13, 114-121.

<sup>3</sup> Badjic, J. D.; Ronconi, C. M.; Stoddart, J. F. Balzani, V.; Silvi, S.; Credi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006** (disponível *on line*).