

Sintesi e caratterizzazione di macchine molecolari contenenti radicali persistenti azionate mediante stimoli chimici

Progetto. Un rotassano è un complesso supramolecolare in cui almeno due molecole sono “meccanicamente” legate tra loro senza che si abbia la formazione di un legame covalente. Questi sistemi sono costituiti da uno o più componenti macrociclici (da ‘rota’, ruota o anello) e da una o più molecole lineari (da ‘axis’, asse o filo). La dissociazione del filo dall’anello è prevenuta dalla presenza di gruppi stericamente ingombranti posti alle estremità del filo (stopper). Se le estremità del filo non sono provviste di stoppers la molecola è chiamata pseudo-rotassano.

In questi sistemi, rotassani e pseudo-rotassani, l’anello può muoversi lungo il filo sotto uno stimolo esterno e quindi, la sua posizione può essere controllata in modo reversibile attraverso stimoli di tipo chimico (acido-base, ioni), elettrochimico o fotochimico. Il movimento dell’anello da un sito ad un altro del filo dà luogo ad una conversione di energia chimica, elettrochimica o fotochimica in energia meccanica.

Scopo del lavoro di ricerca sarà quello di introdurre centri radicalici persistenti in uno o in entrambi i componenti del rotassano allo scopo di ottenere sistemi supramolecolari paramagnetici le cui proprietà possono essere studiate mediante spettroscopia EPR. La spettroscopia EPR, infatti, è una tecnica estremamente sensibile all’ambiente nelle immediate vicinanze della funzione radicalica in grado di seguire processi che avvengono in una scala dei tempi dell’ordine dei nanosecondi, come accade per gli assemblaggi supramolecolari. L’analisi della forma di riga spettrale permetterà di avere informazioni sulla dinamica molecolare e sulle distanze tra i vari componenti del rotassano difficilmente ottenibili con tecniche convenzionali.

Piano di attività

Il piano di lavoro prevede la sintesi di rotassani paramagnetici *bi-* o *multi-stabili*, cioè complessi nei quali il componente anulare può essere posizionato su porzioni differenti della molecola assiale in seguito all'applicazione di uno stimolo esterno di vario tipo in grado di creare il movimento meccanico dell'anello rispetto al filo o viceversa. L'introduzione del centro radicalico potrà essere effettuato sia sul componente assiale che sul macrociclo.

Tali sistemi paramagnetici verranno poi caratterizzati mediante le comuni tecniche di analisi quali spettroscopia NMR mono e bidimensionale, spettrometria di massa ESI e mediante la spettroscopia EPR. In particolare si determineranno i valori della costante di accoppiamento iperfine (a_N) e del fattore g . L'analisi della forma di riga spettrale permetterà di avere informazioni sulla dinamica molecolare e sulla distanza tra i vari componenti. I dati EPR saranno poi correlati con calcoli di dinamica molecolare.