

MÁQUINAS MOLECULARES

ROTAXANOS Y CATENANOS

Carla Arroyo Soto, Diciembre de 2017

Introducción

Las máquinas moleculares artificiales fueron las protagonistas del premio Nobel de Química de 2016, otorgado a los investigadores Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart y Bernard Feringa. En este artículo se abordará los tipos de máquinas moleculares más estudiadas en especial los rotaxanos, su funcionamiento y posibles aplicaciones.

¿Qué son las máquinas moleculares?

Las máquinas moleculares se definen como un sistema molecular en el que el movimiento controlado de un componente del sistema con respecto al resto, provocado por un estímulo externo, permite el desarrollo de una función específica. Que las máquinas moleculares puedan realizar un movimiento es de gran importancia e interés ya que ese movimiento puede ser controlado a voluntad y ese movimiento puede ser empleado para realizar algo potencialmente útil.

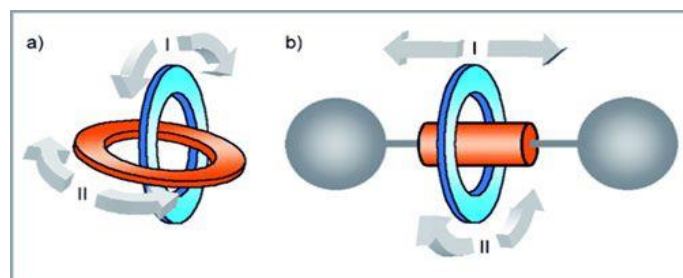
¿Qué tipos podemos encontrar?

Entre los más estudiados nos encontramos con los catenanos y rotaxanos, que difieren en su estructura.

Los catenanos están compuestos generalmente por dos macrociclos entrelazados. Dichos macrociclos no se pueden separar gracias al **enlace mecánico***. La palabra catenano deriva del latín "catena" que significa cadena. En comparación con los rotaxanos este tipo de molécula presenta una estructura menos compleja. (Figura "a". Imagen 1)

Los rotaxanos consisten de una molécula con forma de mancuerna, que se inserta a través de un macrociclo. El nombre deriva del latín "rota" (rueda) y "axis" (eje). Los dos componentes están cinéticamente atrapados ya que los extremos de la mancuerna poseen un mayor tamaño que el diámetro interior del anillo y esto evita la disociación de los componentes (Figura "b". Imagen 1)

(*) **Enlace mecánico**; tipo de interacción donde dos o más moléculas están unidas, pero no existe enlace químico entre ellas, sino que están interfijas mecánicamente.



¿Cómo se produce el movimiento?

El movimiento es posible gracias a la existencia del enlace mecánico que mantiene a los distintos componentes unidos cinéticamente y aunque produce restricción al movimiento permite movimientos de gran amplitud como los descritos a continuación.

Podemos describir dos tipos de movimientos; 1) circumrotación, donde en catenanos o rotaxanos un macrociclo se mueve alrededor de otro. (Imagen 1; Figura "a" I,II Figura "b" II) y 2) traslación, este movimiento es realizado por los rotaxanos y consiste en el desplazamiento del macrociclo a lo largo de la mancuerna. (Imagen 1, Figura "b" I)

Para realizar el movimiento de traslación controlada en rotaxanos, que es el de mayor interés científico, es necesario el establecimiento de un mínimo de dos **estaciones***.

Estas estaciones deben de poseer una afinidad modificable por el macrociclo. Tiene que ser posible adquirir un estado de alta afinidad y otro de baja afinidad en respuesta a un estímulo externo. De tal forma que si el macrociclo se encuentra en una estación "A" de alta afinidad y lo sometemos a un estímulo externo, el cual baja la afinidad de la estación "A", el macrociclo se desplazará a otra estación "B" ahora de mayor afinidad. Este movimiento puede ser reversible y gracias al uso del estímulo externo podemos conseguir un movimiento controlado de la estación "A" a la "B" o de "B" a "A".

(*) **Estación**; parte de la mancuerna del rotaxano capaz de establecer una interacción positiva con el macrociclo.

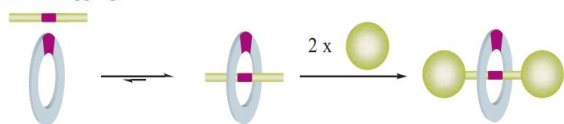
Síntesis de rotaxanos mediante uso de plantillas

Existen diversos métodos de síntesis de rotaxanos entre los más utilizados encontramos el de capping y el de clipping. (Imagen 2)

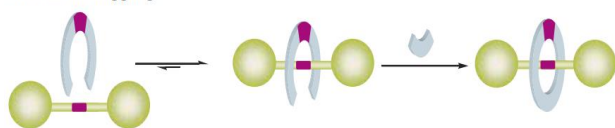
El método de capping supone la captura covalente de un complejo supramolecular enhebrado o pseudorotaxano mediante la unión de dos grupos voluminosos a los extremos de la hebra lineal para dar el correspondiente rotaxano. Los grupos voluminosos, que actúan de tapones, evitan la disociación del macrociclo. Esta disociación sólo es posible si ocurre la ruptura de un enlace covalente.

El método de clipping supone la ciclación de un ligando situado alrededor de la plantilla de una hebra lineal que ya dispone de grupos voluminosos en sus extremos.

Método de capping



Método de clipping

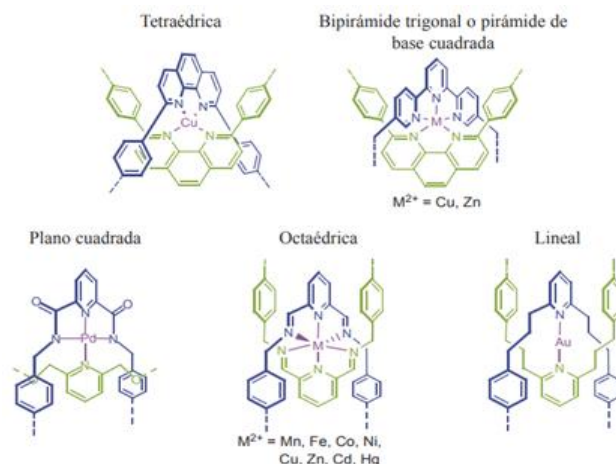


Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado con metales

La coordinación con metales es una de las interacciones más fuertes que se han empleado en la preparación de moléculas enlazadas mecánicamente. Con frecuencia, el objeto de la coordinación es mantener unidos ciertos fragmentos estructurales en una orientación específica para que, tras una reacción de formación de enlace covalente, pueda generarse un enlace mecánico entre los ligandos. Después de aplicar esta estrategia a la síntesis de un catenano tras observar que la disposición ortogonal de ligandos de fenantrolina 1,10-disustituidos en un complejo tetraédrico de Cu(I) podrían generar los puntos de cruce necesarios para su formación. Se adoptó la estrategia preparar el rotaxano mediante una doble reacción de Williamson entre el complejo de cobre 3 y el yoduro de alquilo 4 seguido de una reacción de desmetalación para eliminar el metal.

Desde su aparición, esta estrategia se ha aplicado con éxito a la síntesis de catenanos, rotaxanos, nudos, lanzaderas moleculares y otros tipos de estructuras mecánicamente entrelazadas. Estos métodos sintéticos involucran la asistencia de metales

con diferentes geometrías de coordinación (octaédrica, bipiramidal trigonal, plano cuadrada y lineal Imagen 3)



Diferentes geometrías de coordinación empleadas para la síntesis de rotaxanos y catenanos usando metales como plantillas.

Aplicaciones

Hay diversas aplicaciones que están siendo investigadas con el fin de profundizar en los siguientes ámbitos:

Los rotaxanos son potencialmente máquinas moleculares que se podrían usar en electrónica como interruptores lógicos o transportadores, mediante su control agentes químicos o fotoquímicos.

También pueden funcionar como músculos moleculares y como colorantes ultraestables porque el macrociclo ejerce un efecto protector sobre la otra molécula.

Finalmente, se les puede usar como nanomemorias, ya que se les puede hacer cambiar de conformación aplicándoles un voltaje positivo con la punta de la sonda de un microscopio de efecto túnel.

Conclusiones

Hay que tener en cuenta que aún queda mucho por hacer antes de que las máquinas moleculares artificiales puedan ser consideradas verdaderamente útiles. Es necesario trasladar las extraordinarias propiedades que han mostrado en disolución al medio sólido, superficies o interfaces líquido-líquido, mucho más conciliables con posibles aplicaciones tecnológicas.

Aun así, con el esfuerzo de bioquímicos, químicos, físicos, ingenieros etc algunas de las primeras aplicaciones reales quizá estén más cerca de lo que pensamos.

“La mente es como un paracaídas... Solo funciona si la tenemos abierta” Albert Einstein.

Bibliografía

- M. Pérez, Emilio (2017). Máquinas moleculares. Investigación Química.

- Berná, José (16/09/2010). Síntesis de rotaxanos mediante aplantillado activo con metales: catálisis para enhebrar anillos. Real Sociedad Española de Química.