

Máquinas Moleculares Artificiais

Guterres, M. F. A. N.; Ronconi, C. M.*

Rev. Virtual Quim. RJ, 2009, 1 (2), 104-116. Data de publicação na Web: 16 de Abril de 2009

<http://www.uff.br/RVQ>

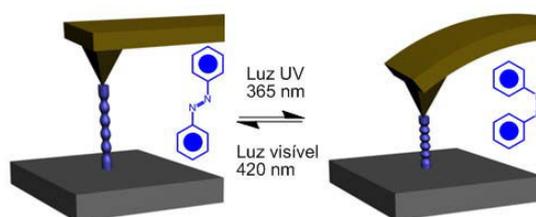
Artificial Molecular Machines

Abstract : The past decade has seen a dramatic increase in the number and structural/functional complexity of the artificial molecular machines that have been designed. In particular, numerous improvements in the construction procedures have led to the development of molecular switches, nanovalves, molecular muscles, nanoelevators, and rotary motors powered by photochemical, chemical, and electrochemical energy. The aim of this work is to discuss the basic principles involved in the construction of artificial molecular machines and show some of the most relevant examples from the literature.

Keywords: artificial molecular machines; molecular devices; molecular recognition; self-assembly process; supramolecular chemistry

Resumo

No decorrer da última década, diversas máquinas moleculares foram projetadas e construídas com complexidades estruturais e funcionais cada vez maiores. Os recentes progressos na construção de tais máquinas moleculares têm levado ao desenvolvimento de interruptores moleculares, nanoválvulas, músculos moleculares, nanoelevadores e motores rotatórios movidos por energia fotoquímica, química e eletroquímica. O objetivo deste artigo de divulgação é discutir os princípios básicos envolvidos na fabricação de máquinas moleculares artificiais e mostrar alguns dos exemplos mais relevantes da literatura.



palavras-chave: máquinas moleculares artificiais; dispositivos moleculares; reconhecimento molecular; processos de automontagem; química supramolecular

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail para correspondência: ronconi@iq.ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20090013](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20090013)

Máquinas Moleculares Artificiais

Mariana F. A. N. Guterres, Célia M. Ronconi*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*ronconi@iq.ufrj.br

Recebido em 10 de fevereiro de 2009

1. Introdução

1.1. Projeção e construção de máquinas moleculares artificiais

1.2. Reconhecimento molecular artificial

1.3. Classificação de máquinas moleculares

2. Motores lineares autônomos movidos por luz solar

3. Músculos poliméricos ativados fotoquimicamente

4. Elevadores moleculares controlados por pH

5. Nanoválvulas movidas por reações redox

6. Conclusões

1. Introdução

Uma máquina macroscópica é geralmente definida como um sistema ou dispositivo formado por componentes que interagem coletivamente entre si e que, juntamente com sua fonte de energia, realiza um trabalho útil.¹⁻⁶ Alguns exemplos de máquinas macroscópicas podem ser encontradas no corpo humano e em seus órgãos^{7,8} – coração, fígado e rins – ou podem ser fabricados manualmente para facilitar a vida dos seres humanos (*e.g.*: aviões, automóveis, computadores, entre outros). Um dos grandes desafios da ciência nos últimos vinte anos tem sido estender o conceito de máquinas macroscópicas para o nível molecular. Neste caso, os componentes das máquinas são moléculas arranjadas para realizar funções programadas como resultado de um estímulo externo apropriado.⁹⁻¹² O objetivo é fabricar nanorrobôs para realizar tarefas inteligentes como liberação controlada de fármacos em órgãos específicos do corpo humano, sensores seletivos para uma única molécula, dispositivos de memória, motores moleculares catalíticos, etc.

O corpo humano é uma grande fonte de inspiração para a construção de máquinas ao nível molecular, porque cada dispositivo molecular realiza uma função biológica específica. A miosina, por exemplo, pertence a uma classe de motores lineares protéicos que convertem energia química em trabalho. Ela é responsável pela contração muscular, transporte através de membrana, locomoção celular, fluxo citoplasmático e transdução de sinal.¹³⁻¹⁶ A ATP sintase, um complexo multimérico protéico presente em uma variedade de células de mamíferos, combina a rotação de um eixo em um círculo com a produção de ATP. Ela converte a energia liberada na hidrólise do ATP em movimento rotatório com quase 100% de eficiência.^{17,18} É uma das máquinas moleculares naturais mais eficientes que se tem conhecimento.

A indagação sobre máquinas moleculares artificiais foi simbolicamente lançada por Richard Feynman em 1959^{19,20} em sua famosa palestra intitulada “*There is plenty of room at the bottom*” (“Há muito espaço lá embaixo”). Nesta palestra Feynman mencionou sobre o potencial de máquinas miniaturizadas com

diferentes propriedades e funções para realizar tarefas. Passados mais de 20 anos após o discurso de Feynman, Shinkai *et al.*²¹⁻²³ conceberam o primeiro protótipo de uma máquina molecular artificial, onde exploraram a isomerização reversível *cis-trans* da ligação N=N. Após o desenvolvimento deste primeiro protótipo de máquina molecular artificial, observou-se um avanço gigantesco nessa área de pesquisa, isso se deve principalmente à combinação de alguns fatores como:

i) O desenvolvimento de técnicas com resolução atômica – ex.: microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura por tunelamento.²⁴⁻²⁷

ii) O avanço de técnicas analíticas para a caracterização estrutural – espectrometria de massas de alta resolução, espectroscopia de ressonância magnética nuclear multidimensional e difratometria de raios X de monocristal.

iii) A emergência da química supramolecular – a química das ligações intermoleculares ou não covalentes.²⁸⁻³⁹

iv) A introdução de novas metodologias sintéticas – catálise assimétrica,⁴⁰ reações de acoplamento cruzado catalisadas por metais⁴¹ e metáteses⁴² de olefinas catalisadas por carbeno-rutênio.

v) O conhecimento mais aprofundado sobre o funcionamento de sistemas biológicos, por exemplo, a síntese do ATP.⁴³⁻⁴⁶

vi) A exploração de técnicas computacionais – ex.: teoria de densidade funcional,^{47,48} simulações de dinâmica molecular,⁴⁹ métodos computacionais híbridos.^{50, 21}

vii) As limitações da abordagem top-down (que consiste na moldagem das estruturas pela remoção localizada de materiais previamente depositados sobre toda a superfície) para construção de sistemas em escala nanométrica – as técnicas litográficas tornam-se menos precisas e cada vez mais caras.⁵² Deste modo, as técnicas bottom-up (de baixo para cima) passaram a ser empregadas. Nesta abordagem, os dispositivos em escala nanométrica são construídos a partir de átomos e moléculas.

Tais fatores proporcionaram uma grande evolução na fabricação e no funcionamento de máquinas moleculares artificiais. Atualmente, tais dispositivos representam um dos campos mais importantes da nanotecnologia, onde é possível controlar suas estruturas e programar suas funções. Existem importantes revisões relacionadas a diferentes aspectos de máquinas moleculares artificiais.⁵³⁻⁵⁶ Neste artigo de divulgação serão apresentados alguns conceitos básicos utilizados na construção de máquinas moleculares artificiais e serão discutidos quatro exemplos de máquinas consideradas

extremamente elaboradas do ponto de vista sintético e de funcionamento.

1.1. Projeção e construção de máquinas moleculares artificiais

A projeção e a construção de máquinas moleculares artificiais foram possibilitadas pela combinação dos fatores supramencionados. Apesar de todos estes fatores terem contribuído para o desenvolvimento dessa área de pesquisa, um deles, a química supramolecular,²⁸⁻³⁹ merece destaque. A química supramolecular forneceu uma estratégia única para a construção de máquinas moleculares artificiais empregando-se a montagem do tipo “bottom-up” (de baixo para cima), ou seja, puramente química.

A química das ligações não covalentes resolveu o problema principal de se sintetizar estruturas em escala nanométrica. Através dela, os componentes – moléculas ou íons – são posicionados em orientações corretas facilitando, assim, uma modificação posterior. Isso é possível por meio de reconhecimento molecular e processos de automontagem, onde o substrato tem um ou mais sítios de ligação seletivos para um ou mais receptores moleculares.

As máquinas moleculares artificiais também podem ser obtidas por meio de assistência supramolecular.⁵⁷⁻⁶⁰ Neste caso, as interações fracas organizam a síntese, e as ligações mecânicas (não covalentes) formadas entre os componentes podem ser ativadas subsequentemente, fazendo com que uma de suas partes se mova. Cada um dos componentes é projetado considerando-se os sítios de reconhecimento dentro da molécula, bem como o tipo de estímulo – químico, fotoquímico ou eletroquímico – que será aplicado para iniciar o movimento. A seguir apresentaremos alguns destes sítios de reconhecimento.

1.2. Reconhecimento molecular artificial

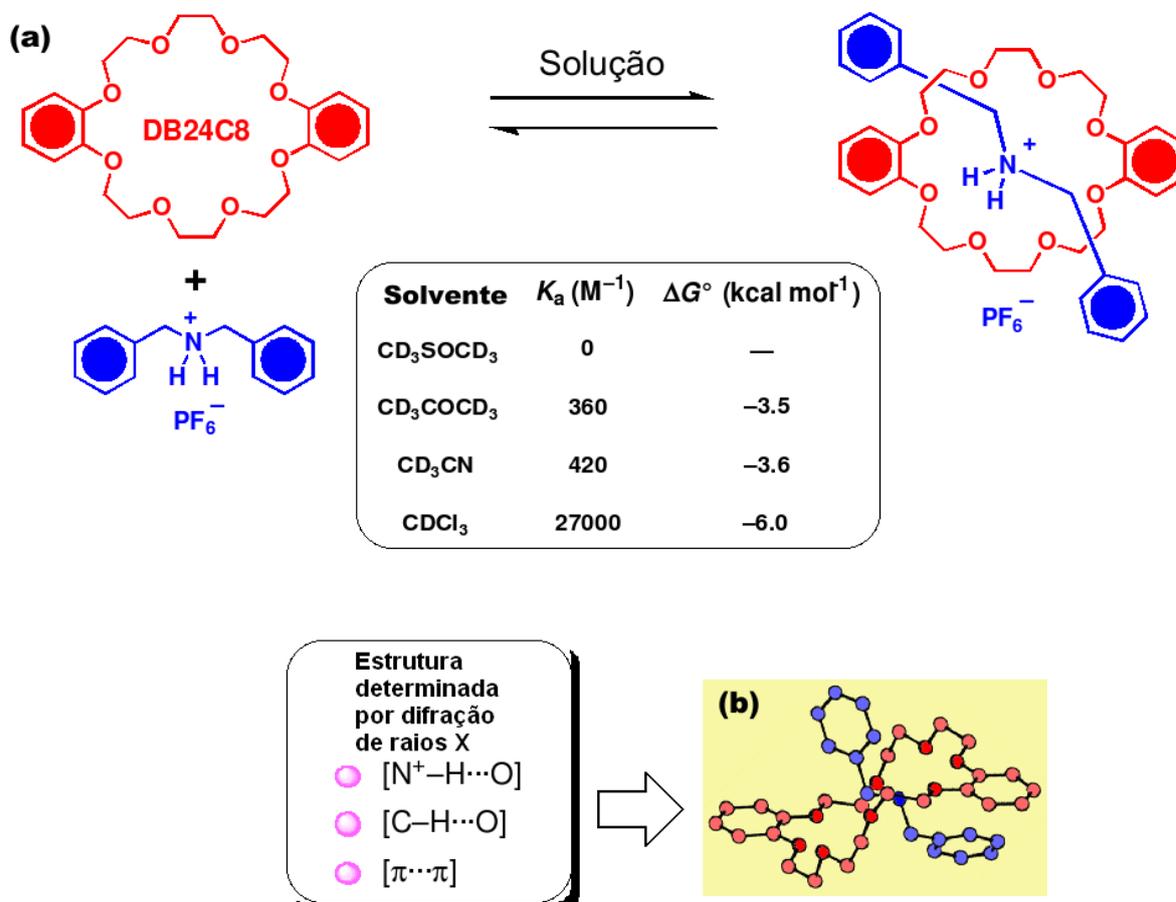
Nos últimos dez anos um grande número de unidades tem sido investigado, sendo que dois diferentes sistemas complementares baseados em moléculas hospedeiro-convidado são amplamente aplicados na construção de máquinas moleculares artificiais: i) os íons amônio secundários ($R_2NH_2^+$) e éteres coroa (Esquema 1),⁶¹⁻⁶⁴ e ii) ciclobis(paraquat-para-fenileno) (CBPQT⁴⁺) e tetratiofulvaleno (TTF) (Esquema 2).⁶⁵⁻⁶⁷

O primeiro relato sobre o reconhecimento molecular entre uma molécula contendo um centro ($R_2NH_2^+$) e um éter dibenzo[24]coroa-8 (DB24C8) foi

publicado em 1995.⁶¹ Foi revelado que o reconhecimento molecular entre estes compostos se deve exclusivamente à formação de ligações de hidrogênio $[N^+-H\cdots O]$ e interações $[C-H\cdots O]$, resultando em um complexo chamado de pseudorotaxano. As ligações de hidrogênio podem ser facilmente desfeitas adicionando-se uma base para desprotonar o íon amônio. Tais ligações podem ser restabelecidas adicionando-se um ácido capaz de reprotonar a função amina resultando, novamente, na formação do complexo. As interações não covalentes entre o íon e o éter coroa dependem da polaridade do solvente em que os componentes são dissolvidos. Geralmente em solventes polares, como o Me_2SO e o DMF, o complexo não é formado, pois o solvente compete com o éter coroa. Já solventes com menor polaridade, como Me_2CO , MeCN e $CHCl_3$, a constante de formação entre o íon amônio ($-CH_2NH_2^+CH_2-$) e o éter coroa pode apresentar valores na ordem de até

$10^4 M^{-1}$. Essa observação sugere que a força direcionadora para o posicionamento do íon no interior da cavidade do macrociclo é a formação das ligações de hidrogênio, após a dissolução dos componentes.

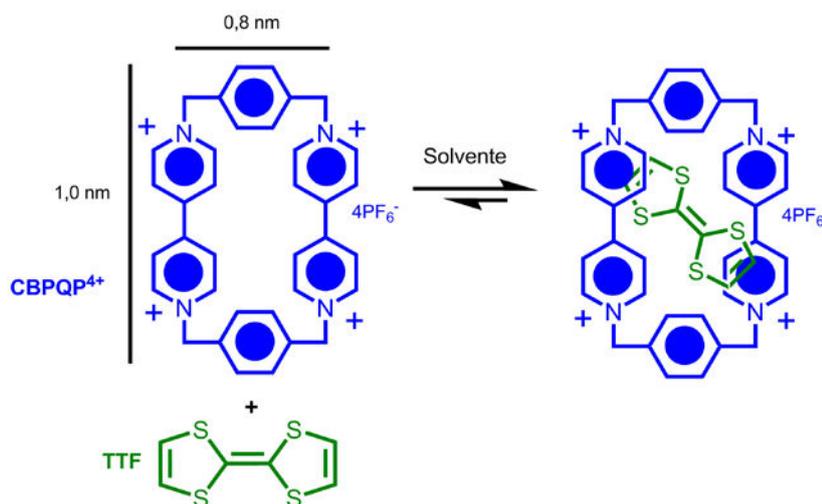
No Esquema 1 está representado o processo de automontagem de um pseudorotaxano em função do reconhecimento molecular entre o éter coroa DB24C8 e o íon amônio. Este mesmo esquema mostra os valores de constante de formação (K_a) do produto em função da polaridade dos solventes, bem como a estrutura no estado sólido determinada por difração de raios X de monocristal. Além das ligações de hidrogênio, existe, ainda, empilhamento π - π entre os anéis aromáticos, visto que os anéis aromáticos do éter coroa são ricos em elétrons π ao passo que, os anéis do íon dialquilamônio são deficientes.



Esquema 1. (a) Processo de automontagem entre um éter coroa dibenzo[24]coroa-8 (DB24C8) e o íon amônio em diferentes solventes. (b) Estrutura do pseudorotaxano determinada por difração de raios X (Adaptação da ref. 61. Copyright © 1995 John Wiley & Sons, Inc.)

Máquinas moleculares contendo o ciclobis(paraquat-*para*-fenileno) (CBPQT⁴⁺) e tetratiofulvaleno (TTF) como sítios de reconhecimento

são sistemas mais robustos para aplicações em eletrônica molecular, pois podem ser ativados tanto química como eletroquimicamente (Esquema 2).⁶⁸⁻⁷²



Esquema 2. Processo de automontagem entre o ciclobis(paraquat-*para*-fenileno) (CBPQT⁴⁺) e tetratiofulvaleno (TTF) em solução

O CBPQT⁴⁺ é um macrociclo tetracatiônico composto por duas unidades de 4,4'-bipiridina conectadas por grupos *para*-fenilênicos. Este composto possui estrutura rígida e uma cavidade com dimensões de *ca.* 0,8 x 1,0 nm, o que o torna um excelente receptor para uma variedade de espécies, principalmente aquelas ricas em elétrons (Esquema 2). O TTF é um bom doador de elétrons com excepcional caráter redox, podendo ser oxidado reversivelmente aos radicais TTF⁺ e TTF²⁺, que são relativamente estáveis.

Os músculos moleculares artificiais são sistemas lineares que possuem componentes capazes de contrair e estender reversivelmente, quando um estímulo externo é aplicado. O movimento é oriundo de músculos naturais, onde a miosina move-se ao longo do filamento de actina empregando a energia proveniente da hidrólise do ATP. As nanoválvulas são reservatórios com um componente móvel que abre e fecha, como uma porta, para liberar seu conteúdo. Nas próximas seções serão discutidos um exemplo de cada uma destas máquinas moleculares artificiais.

1.3. Classificação de máquinas moleculares

Entre as numerosas máquinas moleculares artificiais existentes estão os rotaxanos,⁷³⁻⁷⁵ os catenanos, as nanoválvulas,⁷⁶⁻⁷⁸ os músculos moleculares,⁷⁹⁻⁸⁶ os nanoelevadores,^{87,88} os motores de rotação⁸⁹⁻⁹⁴ e as superfícies com molhabilidade controlável.^{95,96}

Os rotaxanos⁹⁷⁻¹⁰⁰ são moléculas compostas por um ou mais macrociclos (rodas) que se movimentam entre dois ou mais sítios de reconhecimento que, por sua vez, estão localizados em um componente linear. Em geral existe um número entre colchetes antecedendo a palavra rotaxano. Este número representa o número de componentes presentes nesta molécula. Por exemplo, o [2]rotaxano contém dois componentes, um macrociclo e um componente linear. O movimento da molécula se deve ao deslocamento do anel pelos diferentes sítios de reconhecimento e pode ser induzido por estímulo químico,¹⁰¹⁻¹⁰⁵ eletroquímico¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ ou fotoquímico.¹⁰⁹ Estas moléculas têm sido utilizadas no processamento de informações¹¹⁰⁻¹¹² ao nível molecular.

2. Motores lineares autônomos movidos por luz solar

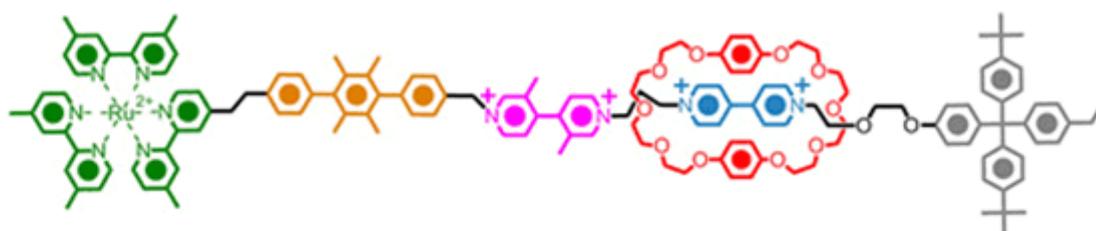
Motores biomoleculares são sistemas autônomos capazes de realizar continuamente suas funções enquanto uma fonte de energia está disponível. Uma importante característica de motores celulares protéicos é sua autonomia. Tal característica permite a ocorrência de vários ciclos mecanoquímicos através da conversão da energia química da hidrólise de nucleotídeos em trabalho mecânico. É com a utilização desses ciclos mecanoquímicos que motores como a miosina controlam a contração de redes de actina.

Diversos sistemas moleculares sintéticos autônomos¹¹³⁻¹¹⁷ foram construídos inspirados pelos motores moleculares encontrados na natureza. Recentemente, um [2]rotaxano¹¹⁷ (Figura 1a) formado por vários componentes foi sintetizado como um motor linear autônomo movido por luz visível. Esta molécula consiste de um macrociclo (bis-*para*-fenileno[34]coroa-10, BPP34C10) rico em elétrons π e um componente linear que contém simultaneamente,

dois diferentes sítios de reconhecimento para o BPP34C10. Os sítios de reconhecimento são a 4,4'-bipiridina e o 3,3-dimetil-4,4'-bipiridina, sendo o primeiro um receptor de elétrons π mais forte que o segundo. Ainda no componente linear foram ligados nas partes terminais da molécula dois grupos

volúmosos com o objetivo de evitar a saída do macrociclo por impedimento estérico (Figura 1a). Um dos grupos, o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, tinha uma segunda função, a de absorver luz na região visível e promover uma transferência de elétrons intramolecular.

(a)



III

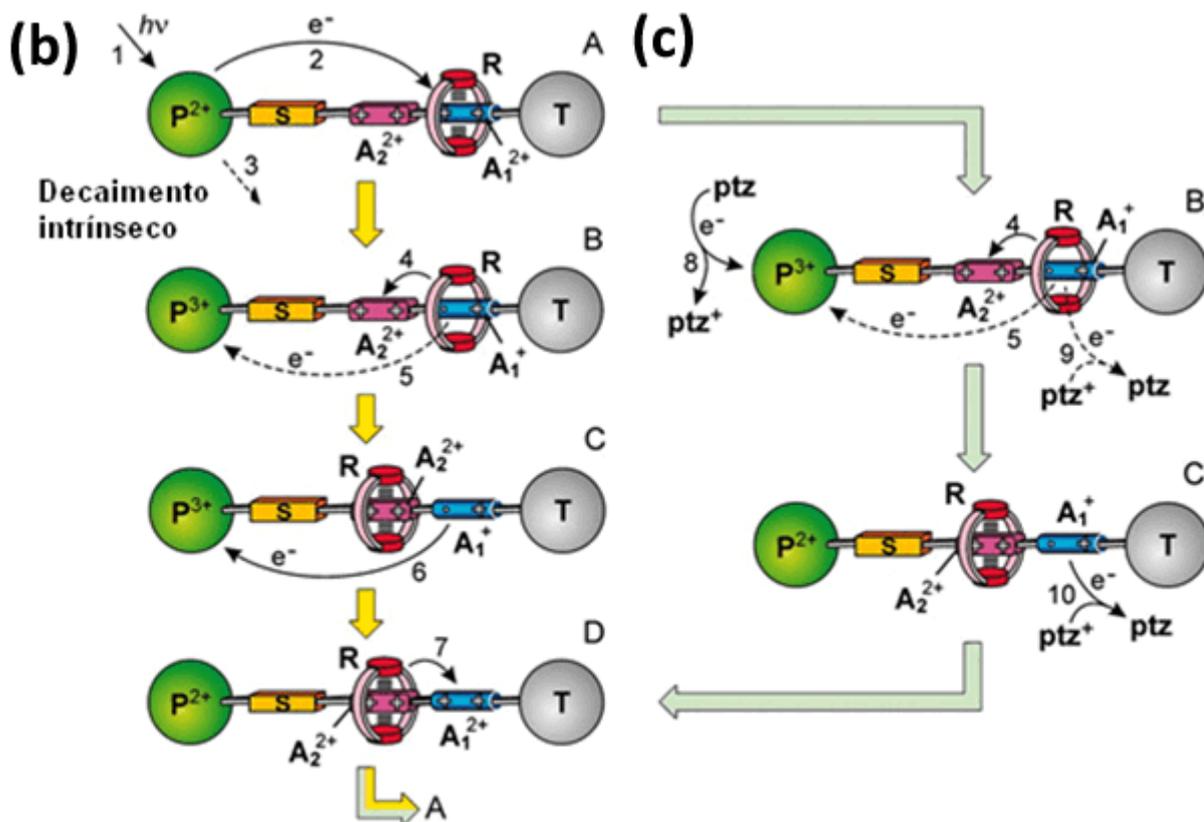


Figura 1. (a) [2]Rotaxano que comporta-se como um nanomotor autônomo reversível movido por luz solar (b) e (c) mecanismo de funcionamento proposto (Reprodução da ref. 117 com autorização. Copyright© 2006 National Academy of Sciences, E.U.A)

No estado fundamental, o macrociclo BPP34C10 circunda a 4,4'-bipiridina, que é o aceptor mais forte. No entanto, quando se incide luz visível sobre esta molécula, ocorre a conversão da energia luminosa em energia mecânica, com o movimento do macrociclo para o segundo sítio de reconhecimento (3,3-dimetil-4,4'-bipiridina). Esta molécula comporta-se como um motor de quatro tempos e seu mecanismo de funcionamento pode ser resumido como:

a) Desestabilização da conformação estável

A molécula [2]rotaxano é excitada por meio de luz visível (etapa 1) (Figura 1b). Em seguida ocorre a transferência de um elétron do grupo fotossensível ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, P^{2+}), que está no estado excitado, para um grupo na molécula que pode ser reduzida mais facilmente, ou seja, a 4,4'-bipiridina (A_1^{2+}). Esta unidade está circundada pelo macrociclo (R) e é desativada (etapa 2). Em outras palavras, a 4,4'-bipiridina é reduzida (A_1^+) e o macrociclo perde afinidade por este sítio de reconhecimento. O processo de transferência de elétrons compete com o decaimento intrínseco do estado excitado do $\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (etapa 3).

b) Movimento do macrociclo

Após a redução da 4,4'-bipiridina (A_1^+), o éter coroa (R) se desloca, por movimento Browniano, para o segundo sítio de reconhecimento, o 3,3-dimetil-4,4'-bipiridina (A_2^{2+}). (etapa 4). Esta etapa compete com a transferência de volta do elétron da espécie reduzida para o grupo fotossensível oxidado (P^{3+}) (etapa 5). Tal transferência é sete vezes mais rápida do que o movimento do macrociclo (R) para o segundo sítio de reconhecimento (A_2^{2+}), resultando em uma eficiência quântica (fração de luz que gera carga) total de apenas 2%. A velocidade de transferência de volta do elétron pode ser diminuída adicionando-se fenotiazina (ptz) (etapa 8) ao sistema (Figura 1 c). Este composto reduz o

P^{3+} a P^{2+} formando fenotiazina oxidada. Neste caso, uma segunda reação de competição de volta do elétron irá ocorrer entre a ptz oxidada e a 4,4'-bipiridina reduzida (A_1^+) (etapa 9). No entanto, esta reação é muito mais lenta (etapa 10) e o movimento do anel é favorecido (etapa 4).

c) Restauração do estado inicial

A transferência de volta do elétron de A_1^+ para P^{3+} (etapa 6) restabelece o estado inicial do rotaxano (etapa 7).

d) Autonomia do motor

O ciclo de movimento de ida e volta do macrociclo pelos sítios de reconhecimento da molécula em função da energia luminosa (Figura 1b e c) pode ser repetido por milhares de vezes.

O mecanismo de funcionamento descrito é semelhante a um motor de quatro tempos: a) injeção de combustível e combustão, b) deslocamento do pistão, c) liberação dos produtos da combustão, e d) reposição do pistão.

3. Músculos poliméricos ativados fotoquimicamente

Gaub *et al.*¹¹⁸ desenvolveram um dispositivo formado por uma única molécula que pode ser induzida a contrair-se e expandir-se reversivelmente, quando estimulada por luz (Figura 2a e 2b). O dispositivo foi fabricado do seguinte modo, uma única molécula polipeptídica contendo um azobenzeno foi covalentemente ligada a um substrato de vidro previamente funcionalizado com grupamento amina. Em seguida, o grupo tiol desta molécula foi ligado à ponteira de uma haste revestida com Au de um microscópio de força atômica.

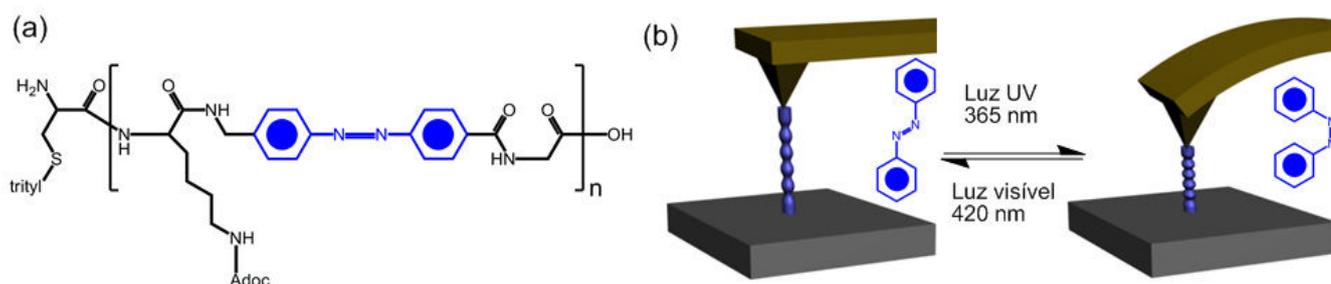


Figura 2. (a) Poliazopeptídeo utilizado para a medida de força de uma única molécula movida por luz. (b) movimentos de contração e extensão do polímero (Adaptação da ref. 118. Copyright © 2002, The American Association for the Advancement of Science)

O trabalho mecânico realizado durante o processo de fotoisomerização da molécula foi medido em um ciclo completo de movimento. A cadeia polimérica encontra-se preferencialmente na forma *trans*. Quando é irradiada com luz UV (365 nm) ocorre a contração do polímero, pois o grupo azobenzeno passa para a forma *cis*. Este processo resulta no encurvamento da haste do microscópio de força atômica e uma força de 200 pN é medida. Irradiando a molécula com luz visível (420 nm), o polímero retorna à forma *trans*, restaurando a haste para a sua posição inicial com uma força de 85 pN. O trabalho mecânico (W) calculado foi de $4,5 \times 10^{-20}$ J, que corresponde a uma eficiência de ($W_{saída}/W_{entrada}$) de 10^{-18} . Esta eficiência é extremamente baixa para aplicações práticas deste sistema. No entanto, a metodologia desenvolvida para calcular o trabalho mecânico de uma única cadeia polimérica representa um avanço significativo nesta área.

4. Elevadores moleculares controlados por pH

A construção de máquinas moleculares mais complexas foi possibilitada transferindo-se conceitos de multivalência¹¹⁹⁻¹²² em sistemas vivos para a ciência de materiais. Em geral as ligações polivalentes são coletivamente mais fortes do que as monovalentes.¹²³ Este conceito foi testado em um sistema artificial, resultando na construção de duas máquinas moleculares, que comportam-se como elevadores em escala nanométrica^{87,88} (Figura 3). Essas moléculas incorporaram as características de três moléculas de [2]rotaxanos fundidas em uma única estrutura.

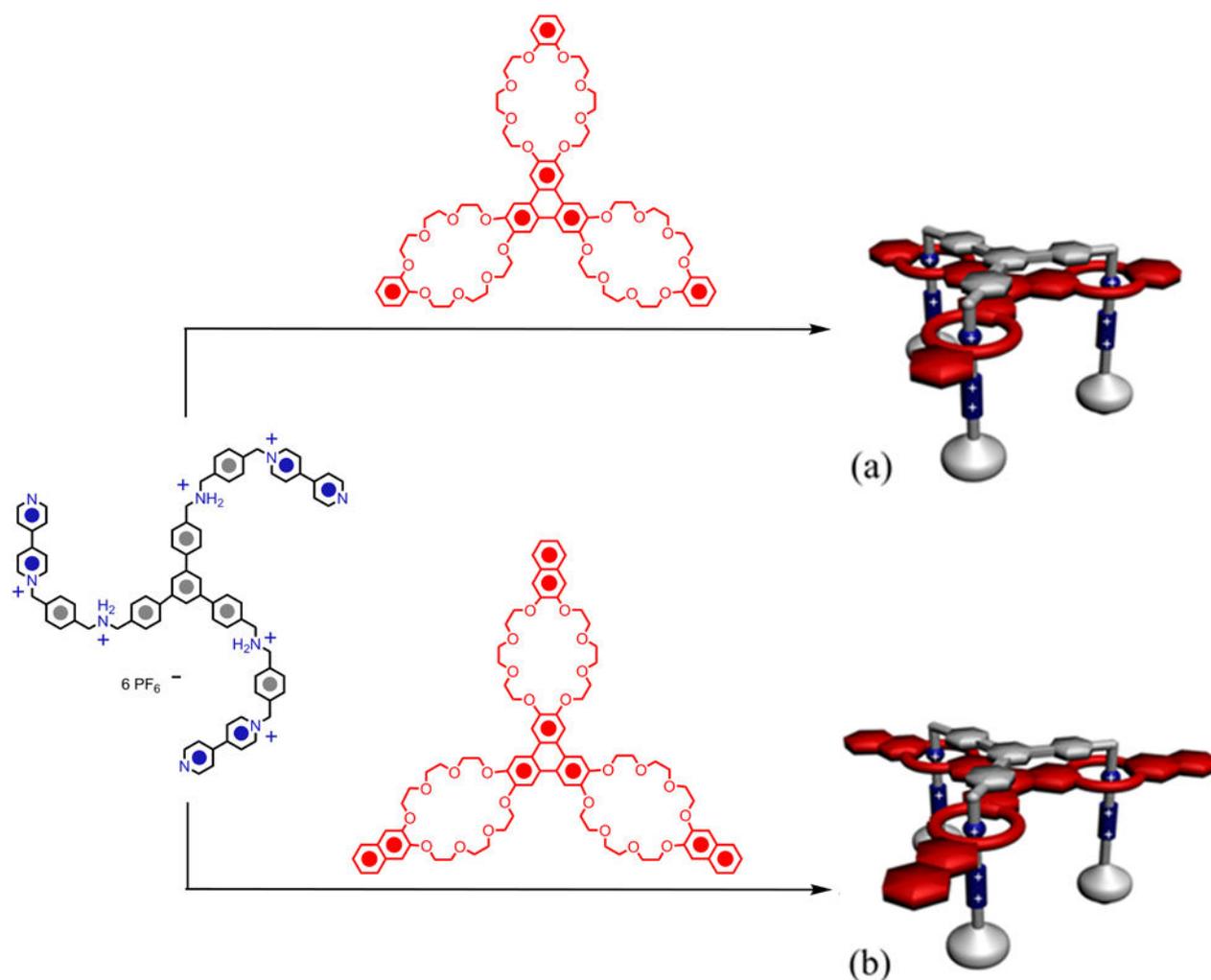


Figura 3. Esquema de síntese de dois tipos de nanoelevadores (Adaptação das refs. 87 e 88. Copyright © 2004 The American Association for the Advancement of Science e Copyright © 2006 American Chemical Society, respectivamente)

Primeiramente foi sintetizada uma molécula com forma trifurcada contendo dois sítios de

reconhecimento ortogonais – um íon dialquilamônio ($-\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2-$) e um cátion biperidínio (BIPY^{2+}) (Figura

3). Em seguida foram sintetizados dois éteres coroa contendo três macrociclos cada um.

Cada nanoelevador foi montado da seguinte maneira. Primeiramente, a molécula convidada (composto trifurcado) foi dissolvida em uma mistura de solventes e, em seguida, a molécula hospedeira (éter coroa) foi adicionada na proporção de 1:1. O sistema sofre um processo de automontagem espontâneo dirigido pela formação de ligações $[N^+ \cdots H \cdots O]$ entre o íon dialquilamônio e o éter coroa, formando um complexo chamado de supramolécula. Esta denominação vem do fato de que a estrutura formada é mantida exclusivamente por ligações de hidrogênio. Uma modificação covalente posterior foi realizada, posicionando-se grupos volumosos nas partes terminais do composto trifurcado, de maneira a evitar a saída do macrociclo e gerando, assim, as moléculas representadas na Figura 3. Cada nanoelevador possui 2,5 nm de altura e 3,5 nm de diâmetro e dois níveis. O éter coroa liga-se preferencialmente aos íons dialquilamônio ($-CH_2NH_2^+CH_2-$). Quando é adicionada uma base ao sistema, ocorre a desprotonação destes íons fazendo com que algumas ligações de hidrogênio sejam rompidas e, conseqüentemente, diminuindo a afinidade do éter coroa por estes sítios de reconhecimento. O resultado é que a plataforma do elevador se movimenta para o segundo nível (BIPY²⁺). O movimento pode ser repetido reversivelmente por dez vezes através da adição consecutiva de ácido e base. O deslocamento é de 0,7 nm e o elevador poderia, em princípio, gerar uma força máxima de 200 pN para cada adição de base.

5. Nanoválvulas controladas por reações redox

Diversas nanoválvulas têm sido fabricadas com o objetivo principal de formar um sistema capaz de liberar seu conteúdo bem como cessar seu funcionamento, quando um comando externo é aplicado. As máquinas moleculares artificiais, como [2]rotaxanos, têm sido ligadas à superfície da sílica mesoporosa (MCM-41) para exercer o papel de uma porta que abre e fecha liberando, assim, as moléculas armazenadas no interior dos poros da sílica. Stoddart *et al.*^{124,125} construíram uma nanoválvula projetada para funcionar por meio de reações redox. Foi sintetizado um [2]rotaxano contendo grupos redox ativos como o TTF localizado no componente linear e

o CBPQT⁴⁺ como macrociclo (Figura 4). Como segundo sítio de reconhecimento foi empregado um grupo naftalênico (DNP) posicionado próximo aos poros da sílica.

No estado fundamental, o macrociclo localiza-se ao redor do TTF, que está mais afastado dos poros, permitindo que estes sejam preenchidos por moléculas de corante (IrPPy)₃. Os poros são, então, fechados, pelo macrociclo (porta). Este processo ocorre pela oxidação do TTF a TTF²⁺ por meio da adição de Fe(ClO₄)₃ ao sistema. O macrociclo perde afinidade pela unidade oxidada devido ao rompimento de interações de transferência de carga existente entre os dois sistemas. Como consequência move-se para a unidade DNP, que está próxima dos poros (Figura 4). Quando o TTF²⁺ é reduzido novamente pela adição de ácido ascórbico ao sistema, a forma original é restaurada abrindo os poros e liberando o corante para o meio reacional. Este dispositivo apresenta um grande potencial para ser aplicado como um sistema veiculador de fármacos. No entanto, para aplicações práticas seria interessante desenvolver sistemas que operem de modo não invasivo, além da utilização de componentes biocompatíveis.

6. Conclusões

Nos últimos anos muitos progressos foram feitos na química sintética, possibilitando aos pesquisadores construir estruturas complexas em escala nanométrica. A estratégia de projeção é fundamental para construí-las e depende dos blocos de construção e princípios de automontagem e reconhecimento molecular. Além disso, o avanço das técnicas analíticas permitiu uma profunda caracterização estrutural e forneceu detalhes de suas propriedades de uma maneira inimaginável há algumas décadas atrás. Foram mostrados aqui apenas alguns poucos exemplos entre os vários compostos moleculares executáveis, e apesar de serem bastante sofisticados, são ainda rudimentares quando comparados com as máquinas moleculares naturais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPERJ (Rio de Janeiro), CNPq (PIBIC-MFANG, Universal e Jovens Pesquisadores em Nanotecnologia).

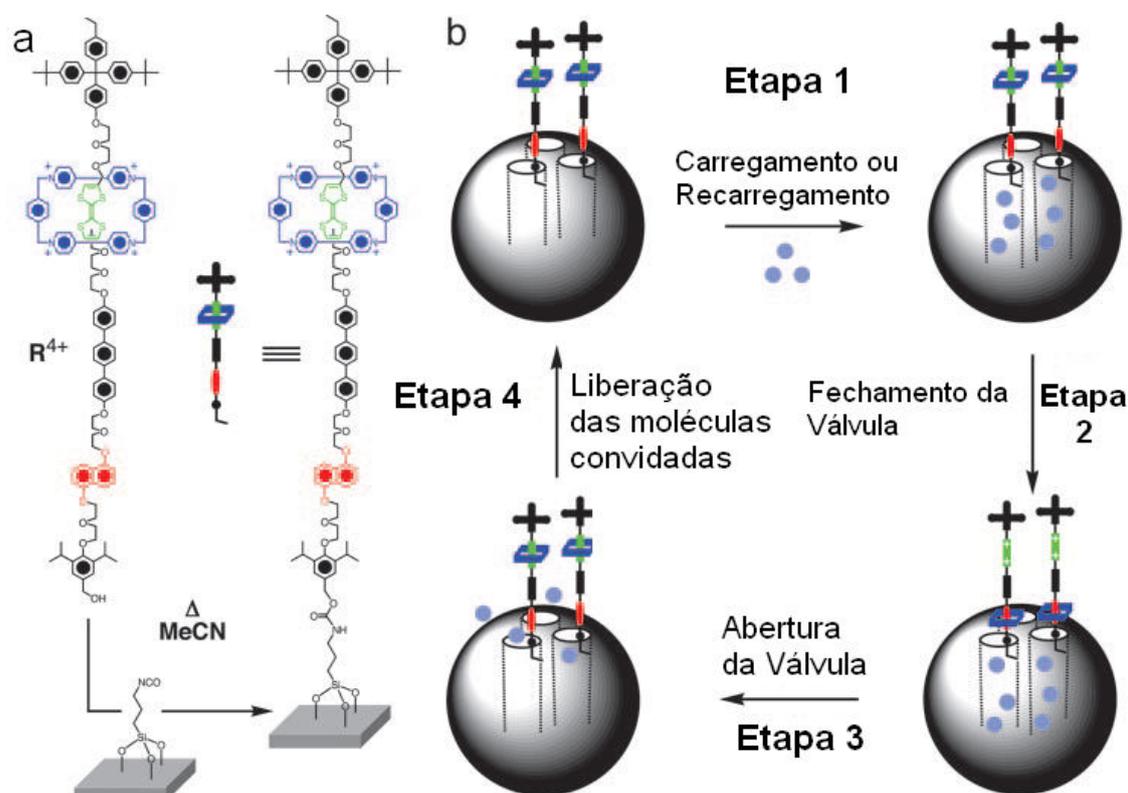


Figura 4. Nanoválvula formada pela funcionalização da MCM-41 com moléculas de [2]rotaxanos (Reprodução da ref. 125 com autorização. Copyright© 2005 National Academy of Sciences, E.U.A)

Referências Bibliográficas

- ¹ Balzani, V.; Gomez-Lopes, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem Res.* **1998**, *31*, 405. [[CrossRef](#)]
- ² Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348. [[CrossRef](#)]
- ³ Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 410. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- ⁵ Balzani, V.; Credi, A.; Ferrer, B.; Silvi, S.; Venturi, M. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Flood, A. H.; Ramirez, R. J. A.; D., W. -Q.; Muller, R. P.; Goddard III, W. A.; Stoddart, J. F. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 301. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Goodsell, D. S. *Our Molecular Nature: The Body's Motors, Machines, and Messages*, Copernicus: New York, 1998.
- ⁸ Goodsell, D. S. *The Machinery of Life*, Springer-Verlag: New York, 1998.
- ⁹ Boulas, P. L; Kaifer, M. G.; Echegoyen, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 216. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Khuong, T. A. V.; Zepeda, G.; Sanrame, C. N.; Dang, H.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14778. [[CrossRef](#)]
- ¹² Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Mermall, V.; Post, P. L.; Mooseker, M. S. *Science* **1998**, *279*, 527. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Sellers, J. R. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1496*, 3. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Berg, J. S.; Powell, B. C.; Cheney, R. E. *Mol. Biol. Cell* **2001**, *12*, 780. [[PubMed](#)]
- ¹⁶ De La Cruz, E. M.; Ostap, E. M. *Curr. Opin. Cell Biol.* **2004**, *16*, 61. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Elston, T.; Wang, H.; Oster, G. *Nature* **1998**, *391*, 510. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Wang, H.; Oster, G. *Nature* **1998**, *396*, 279. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Feynman, R. P. *The Pleasure of Finding Things Out*, Perseus Books: Cambridge, 1999; cap. 5.
- ²⁰ Feynman, R. P. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.
- ²¹ Shinkai, S.; Ogawa, T.; Nakaji, T.; Kusano, Y.; Manabe, O. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 4569. [[CrossRef](#)]

- ²² Shinkai, S.; Nakaji, T.; Nishida, Y.; Ogawa, T.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5860. [[CrossRef](#)]
- ²³ Shinkai, S.; Nakaji, T.; Ogawa, T.; Shigematsu, K.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Binnig, G.; Rohrer, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 606. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Binnig, G.; Rohrer, H. *Rev. Modern Phys.* **1987**, *59*, 615. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Lehn, J. -M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 91. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Lehn, J. -M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Lehn, J. -M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 1041. [[CrossRef](#)]
- ³² Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009. [[CrossRef](#)]
- ³³ Pedersen, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 1053. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Pedersen, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Schill, G. *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press: New York, 1971.
- ³⁶ Walba, D. M. *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 3161. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Bush, D. H.; Stephenson, N. A. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 119. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, Wiley: Chichester, 2000.
- ³⁹ Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley: Chichester, 2007.
- ⁴⁰ Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴² Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴³ Boyer, P. D. *Biophys. Acta* **1993**, *1140*, 215. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Boyer, P. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2296. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Walker, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2308. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Skow, J. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2320. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Pople, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1894. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff; W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Svensson, M.; Humbel S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵² Moore, G. *Electronics*, 1965.
- ⁵³ Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 25. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁴ Braunschweig, A.; Northrop, B.; Stoddart, J. F. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 32. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁶ Champin, B.; Mobian, P.; Sauvage, J. -P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁷ Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Vicent, C. Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Philp, D.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶¹ Ashton, P. R.; Campbell, P. J.; Chrystal, E. J. T.; Glink, P. T.; Menzer, S.; Philp, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Tasker, P. A.; Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Ashton, P. R.; Chrystal, E. J. T.; Glink, P. T.; Menzer, S.; Schiavo, C.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Tasker, P.

- A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. -Eur. J.* **1996**, *2*, 709. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Cantrill, S. J.; Fulton, D. A.; Heiss, A. M.; Pease, A. R.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. -Eur. J.* **2000**, *6*, 2274. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁴ Chiu, S. -H.; Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. -Eur. J.* **2002**, *8*, 5170. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁵ Iijima, T.; Vignon, S. A.; Tseng, H. -R.; Jarroson, T.; Sanders, J. K. M.; Marchoni, F.; Venturi, M.; Apstoli, E.; Balzani, V.; Stoddart, J. F. *Chem. -Eur. J.* **2004**, *10*, 6375. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁶ Jeppesen, J. O.; Nygaard, S.; Vignon, S. A.; Stoddart, J. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *1*, 196. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Asakawa, M.; Dehaen, W.; L'abbé, G.; Menzer, S.; Nouwen, J.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9591. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁸ Lee, I. C.; Frank, C. W.; Yamamoto, T.; Tseng, H. -R.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Jeppesen, J. O. *Langmuir* **2004**, *20*, 5809. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁹ Flood, A. H.; Peters, A. J.; Scott A. V.; Steuerman, D. W.; Tseng, H. -R.; Kang, S.; Heath, J. S.; Stoddart, J. F. *Chem. -Eur. J.* **2004**, *10*, 6558. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁰ Steuerman, D. W.; Tseng, H. -R.; Peters, A. J.; Flood, A. H.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. A.; Heath, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6486. [[CrossRef](#)]
- ⁷¹ Choi, J. W.; Flood, A. H.; Steuerman, D. W.; Nygaard, S.; Braunschweig, A. B.; Moonen, N. N. P.; Laursen, B. W.; Luo, Y.; Delonno, E.; Peters, A. J.; Jeppesen, J. O.; Xu, K.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Chem. -Eur. J.* **2006**, *12*, 261. [[CrossRef](#)]
- ⁷² Aprahamian, I.; Olsen, J. C.; Trabolsi, A.; Stoddart, J. F. *Chem. -Eur. J.* **2008**, *14*, 3889. [[CrossRef](#)]
- ⁷³ Braunschweig, A. B.; Ronconi, C. M.; Han, J.-Y.; Aricó, F.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F.; Khan, S. I.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *8*, 1857. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁴ Feringa, B. L.; Wolter, J. F.; de Lange, B. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁵ de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Radmacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷⁶ Sarah, A.; Johansson, E.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 2261. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁷ Saha, S.; Leung, K. C. -F.; Nguyen, T. D.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 685. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁸ Patel, K.; Angelos, S.; Dichtel, W. R.; Coskun, A.; Yang, Y. -W.; Zink, J. I.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2382. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷⁹ Jiménez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P. *Chem. Commun.* **2003**, 1613. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁰ Collin, J. -P.; Dietrich-Buchecker, C.; Gaviña, P.; Jiménez-Molero, M. C.; Sauvage, J. -P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸¹ Blanco, M. -J.; Jiménez-Molero, M. C.; Chambron, J. C.; Heitz, V.; Linke, M.; Sauvage, J. -P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 293. [[CrossRef](#)]
- ⁸² Jiménez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P.; De Cian, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1295. [[CrossRef](#)]
- ⁸³ Jiménez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁴ Jiménez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P. *Chem. -Eur. J.* **2002**, *8*, 1456. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁵ Dietrich-Buchecker, C.; Jiménez-Molero, M. C.; Sartor, V.; Sauvage, J. -P. *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1383. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁶ Liu, Y.; Flood, A. H.; Bonvallet, P. A.; Vignon, S. A.; Northrop, B. H.; Tseng, H. -R.; Jeppesen, J. O.; Huang, T. J.; Brough, B.; Baller, M.; Magonov, S.; Solares, S. D.; Goddard, W. A.; Ho, C. -M.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁷ Badjic, J. D.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S.; Stoddart, J. F. *Science* **2004**, *303*, 1845. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁸ Badjic, J. D.; Ronconi, C. M.; Stoddart, J. F.; Balzani, V.; Credi, A.; Silvi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸⁹ Pollard, M. M.; Klok, M.; Pijper, D.; Feringa, B. L. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 718. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁰ Felder, T.; Schalley, C. A. *In Artificial Rotary Motors Based on Rotaxanes: Highlights in Bioorganic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- ⁹¹ Raymo, F. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5249. [[CrossRef](#)]
- ⁹² Saha, S.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 77. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹³ ter Wiel, Matthijs K.; van Delden, R. A.; Meetsma A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15076. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹⁴ Feringa, B. L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6635. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ⁹⁵ Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857. [CrossRef]
- ⁹⁶ Feng, X. J.; Lei, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063. [CrossRef]
- ⁹⁷ Sourav, S.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Impellizzeri, S.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12159. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁸ Mateo-Alonso, A.; Ehli, C.; Rahman, G. M. A.; Guldi, D. M.; Fioravanti, G.; Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Prato, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3521. [CrossRef]
- ⁹⁹ Chiu, S. -H.; Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. -Eur. J.* **2002**, *8*, 5170. [CrossRef]
- ¹⁰⁰ Cao, J.; Fyfe, M. C. T.; Stoddart, J. F.; Cousins, G. R. L.; Glink, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1937. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰¹ Bissell, R. A.; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, *369*, 133. [CrossRef]
- ¹⁰² Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Baxter, I.; Credi, A.; Fyfe, M. C. T.; Gandolfi, M. T.; Gómez-López, M.; Martínez-Díaz, M. -V.; Piersanti, A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932. [CrossRef]
- ¹⁰³ Jun, S. I.; Lee, J. W.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 471. [CrossRef]
- ¹⁰⁴ Jiménez, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P. *Chem. -Eur. J.* **2002**, *8*, 1456. [CrossRef]
- ¹⁰⁵ Jiang, L.; Okano, J.; Orita, A.; Otera, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2121. [CrossRef]
- ¹⁰⁶ Altieri, A.; Gatti, F. G.; Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Martel, D.; Paulucci, F.; Slawin, A. M. Z.; Wong, J. K. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8644. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰⁷ Long, B.; Nikitin, K.; Fitzmaurice, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15490. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰⁸ Tseng, H. -R.; Vignon, S. A.; Celestre, P. C.; Perkins, J.; Jeppersen, J. O.; Di Fabio, A.; Ballardini, R.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M.; Balzani, V.; Stoddart, J. F. *Chem. -Eur. J.* **2003**, *10*, 155. [CrossRef]
- ¹⁰⁹ Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Dress, K. R.; Ishow, E.; Kleverlaan, C. J.; Kocian, O.; Preece, J. A.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Venturi, M.; Wenger, S. *Chem. -Eur. J.* **2000**, *6*, 3558. [CrossRef]
- ¹¹⁰ Credi, A.; Balzani, V.; Langford, S. J.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679. [CrossRef]
- ¹¹¹ Pina, F.; Roque, A.; Melo, M. J.; Maestri, M.; Belladelli, L.; Balzani, V. *Chem. -Eur. J.* **1998**, *4*, 1184. [CrossRef]
- ¹¹² Grenn, J. E.; Choi, J. W.; Boukai, A.; Bunimovich, Y.; Johnston-Halperin, E.; Delonno, E.; Luo, Y.; Sheriff, B. A.; Xu, K.; Shin, Y. S.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Nature* **2007**, *445*, 414.
- ¹¹³ Tian, Y.; He, Y.; Chen, Y.; Yin, P.; Mao, C. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4355. [CrossRef]
- ¹¹⁴ Ye, T.; Mao, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11410. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹⁵ Bath, J.; Green, S. J.; Turberfield, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4358. [CrossRef]
- ¹¹⁶ Coskun, A.; Friedman, D. C.; Li, H.; Patel, K.; Khatib, H. A.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2493. [CrossRef]
- ¹¹⁷ Balzani, V.; Clemente-Leon, M.; Credi, A.; Ferrer, B.; Venturi, M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 1178. [CrossRef]
- ¹¹⁸ Hugel, T.; Holland, N. B.; Cattani, A.; Moroder, L.; Seitz, M.; Gaub, H. E. *Science* **2002**, *296*, 1103. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹⁹ Lee, R. T.; Lee, Y. C. *Glycoconjugate J.* **2000**, *17*, 543. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²⁰ Lundquist, J. J.; Toone, E. J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 555. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²¹ Ercolani, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16097. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²² Kitov, P. I.; Bundle, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16271. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²³ Balzani, V.; Clemente-Leon, M.; Credi, A.; Lowe, J. N.; Badjic, J. D.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *Chem. -Eur. J.* **2003**, *9*, 5348. [CrossRef]
- ¹²⁴ Nguyen, T. D.; Liu, Y.; Saha, S.; Leung, K. C. -F.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 626 [CrossRef]
- ¹²⁵ Nguyen, T. D.; Tseng, H.-R.; Celestre, P. C.; Flood, A. H.; Liu, Y.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 10029. [CrossRef]