

Commutatori molecolari

Nanostrutture e sistemi fotocontrollati di complessi di rutenio multifunzionali

di Salvatore Sortino, Salvatore Petralia, Giuseppe Condorelli, Sabrina Conoci, Santo Di Bella

La commutazione molecolare è di cruciale importanza nella moderna era dell'informazione tecnologica. Complessi penta-amminici di rutenio(II) con leganti 4,4'-bipiridinio, sono potenziali commutatori molecolari multifunzionali, con caratteristiche uniche legate ad un processo *redox* $Ru^{II/III}$ che coinvolge due stati con differenti proprietà. La commutazione molecolare di tali complessi è stata dimostrata nel caso di nanostrutture auto-assemblate su substrati di quarzo, su elettrodi metallici otticamente trasparenti e in sistemi bifasici liquido/liquido. I risultati presentati sono particolarmente attraenti nella prospettiva della realizzazione di nano-dispositivi a base molecolare.

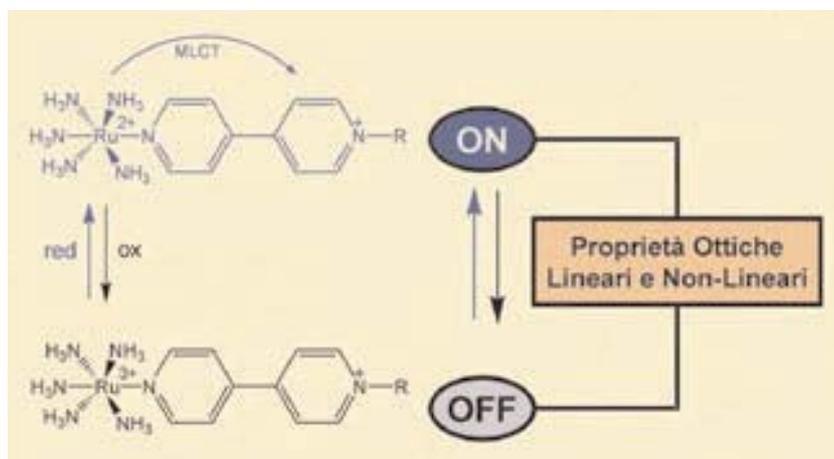


Figura 1 - Il complesso $Ru^{II/III}(NH_3)_5bpy$: un esempio di commutatore molecolare

Lo sviluppo di materiali funzionali nanocompositi è di crescente interesse nel campo dell'emergente elettronica ed optoelettronica molecolare [1]. In questo contesto, l'approccio ideale (comunemente noto come *bottom-up*) si basa sulla costruzione di dispositivi elettronici partendo da singole molecole che, organizzate in opportune architetture, siano in grado di assolvere le funzioni della componentistica base dell'elettronica come transistori, diodi, connettori ecc. Tale scenario fa intravedere affascinanti prospettive di sviluppo di nuovi dispositivi con notevoli progressi in termini di velocità, densità dei dispositivi (integrazione) e conseguente riduzione dei costi. Ad esempio, basta considerare che in un *chip Pentium* d'ultima generazione l'attuale tecnologia riesce ad integrare circa 10^7 - 10^8 dispositivi in un'area di 1 cm^2 . La costruzione degli stessi dispositivi a base molecolare, consentirebbe di ottenere nella stessa area circa 10^{14} unità molecolari, con un rilevante incremento della capacità d'integrazione.

La commutazione molecolare rappresenta uno dei principali presupposti per lo sviluppo dell'elettronica molecolare e dell'optoelettronica [2]. Costituiscono commutatori molecolari, *molecular switches*, sistemi che possono essere reversibilmen-

te convertiti, mediante stimoli esterni (chimici, elettrici o luminosi), tra stati con differenti proprietà. Esiste una vasta letteratura scientifica di potenziali commutatori molecolari. La maggior parte di essi è basata su molecole organiche e la commutazione comporta frequentemente variazioni della loro struttura [2]. Rispetto ai sistemi organici, l'impiego di complessi metallici come commutatori molecolari offre ulteriori vantaggi in virtù delle proprietà elettroniche associate alla configurazione *nd* del metallo, al suo stato di ossidazione, al suo stato di spin ecc. [3]. È stato recentemente dimostrato che complessi dipolari penta-amminici di rutenio(II), *trans-Ru(II)(NH₃)₅bpy* (*bpy* = 4,4'-bipiridinio), possono essere reversibilmente e facilmente ossidati nei loro analoghi complessi di Ru^{III} elettron-deficienti, sia chimicamente sia elettrochimicamente [4].

Tale processo è accompagnato da un sostanziale cambiamento delle loro proprietà ottiche lineari e non-lineari. Infatti, mentre i complessi di Ru^{II} sono caratterizzati da un'intensa banda di assorbimento a trasferimento di carica metallo→legante (MLCT) nella regione visibile e possiedono rilevanti proprietà ottiche non-lineari del secondo-ordine, gli analoghi complessi di Ru^{III} sono trasparenti nell'intera regione visibile e possiedono trascurabile non-linearità del secondo-ordine (Figura 1).

Sulla base di queste caratteristiche peculiari, questi complessi sono dei candidati appropriati per la realizzazione di commutatori molecolari multifunzionali. Nelle sezioni seguenti, illustreremo

S. Sortino, S. Petralia, G. Condorelli, S. Di Bella, Dipartimento di Scienze Chimiche - Università di Catania; Sabrina Conoci, SST Corporate R&D, ST Microelectronics, Catania. ssortino@unict.it, sdibella@unict.it

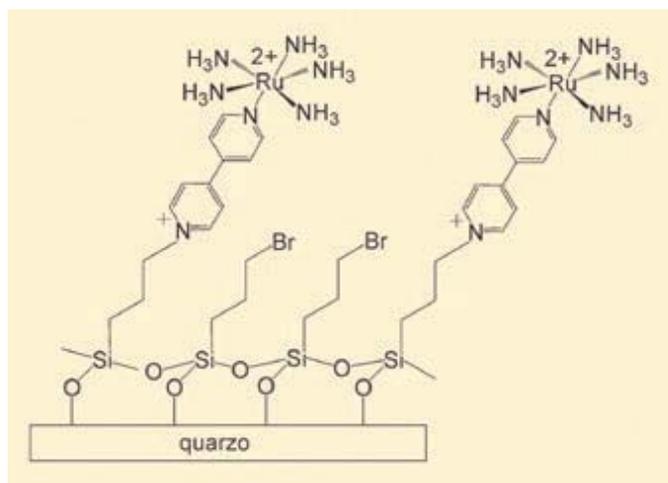


Figura 2 - Monostrato molecolare di derivati del complesso $Ru^{II}(NH_3)_5bpy$ auto-assemblati su substrati di quarzo

mo brevemente i risultati più significativi ottenuti recentemente nei nostri laboratori, inerenti le proprietà di commutazione *redox* di monostrati molecolari di derivati del complesso $Ru^{II}(NH_3)_5bpy$, ancorati su substrati di vario tipo. Descriveremo inoltre, come sia possibile controllare la commutazione *redox* di questi complessi attraverso l'utilizzo esclusivo della luce, nonostante la loro intrinseca fotolabilità. I risultati presentati rappresentano un'attraente prospettiva per lo sviluppo di nano-dispositivi a base molecolare.

Commutazione di nanostrutture $Ru^{III/II}$ su substrati di quarzo

La commutazione di questi complessi, come descritto sopra, coinvolge due stati aventi differenti proprietà ottiche nella regione del visibile. Il loro ancoraggio su substrati otticamente trasparenti, mediante processi di auto-assemblaggio, consente pertanto il monitoraggio dei due stati mediante misure della variazione dell'assorbanza. Monostrati molecolari di derivati del complesso $Ru^{II}(NH_3)_5bpy$ (Figura 2) possono essere facilmente ot-

tenuti mediante un processo a due stadi [5]. La commutazione *redox* dei nanosistemi ottenuti è realizzata mediante cicli consecutivi di ossidazione/riduzione chimica attraverso immersione dei substrati in soluzioni acquose di Ce^{IV} solfato ed idrazina, rispettivamente [5]. L'ossidazione e la successiva riduzione del centro metallico comportano la completa scomparsa ed il ripristino della banda di assorbimento a ca. 500 nm (Figura 3). Il monitoraggio dei valori dell'assorbanza nel massimo di assorbimento ($A_{\lambda,max}$) consente di verificare la commutazione reversibile fra i due stati di $Ru^{III/II}$, ottenuta in seguito al processo di ossidazione/riduzione. Il sistema ottenuto è particolarmente stabile, come evidenziato dalla costanza nei valori di $A_{\lambda,max}$ anche dopo aver effettuato numerosi cicli *redox* (Figura 3). Queste caratteristiche lo rendono pertanto un valido modello per un potenziale impiego nella realizzazione di memorie ottiche non volatili.

Commutazione di nanostrutture $Ru^{III/II}$ su elettrodi metallici

Nella prospettiva dell'utilizzo di questi complessi metallici per la realizzazione di dispositivi elettronici e/o optoelettronici molecolari, un sostanziale progresso rispetto al sistema precedente è indubbiamente costituito dal loro auto-assemblaggio su elettrodi metallici otticamente trasparenti nella regione del visibile. La realizzazione di tali strutture offrirebbe ulteriori vantaggi consentendo la commutazione *redox* per via elettrica e il suo monitoraggio sia per via ottica (misure spettrofotometriche in trasmissione) sia elettrica (misure di potenziale elettrico di superficie, conducibilità capacità ecc.). A tal fine, abbiamo sviluppato un semplice metodo per ottenere film metallici caratterizzati da

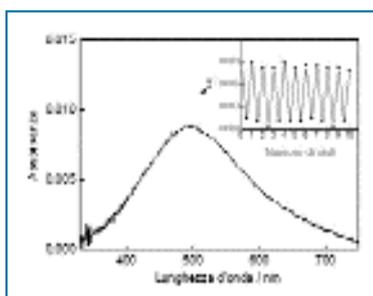


Figura 3 - Spettro di assorbimento di un monostrato molecolare come in Figura 2. L'inserto indica la variazione dell'assorbanza nel massimo di assorbimento in seguito ai successivi cicli di commutazione *redox* $Ru^{III/II}$

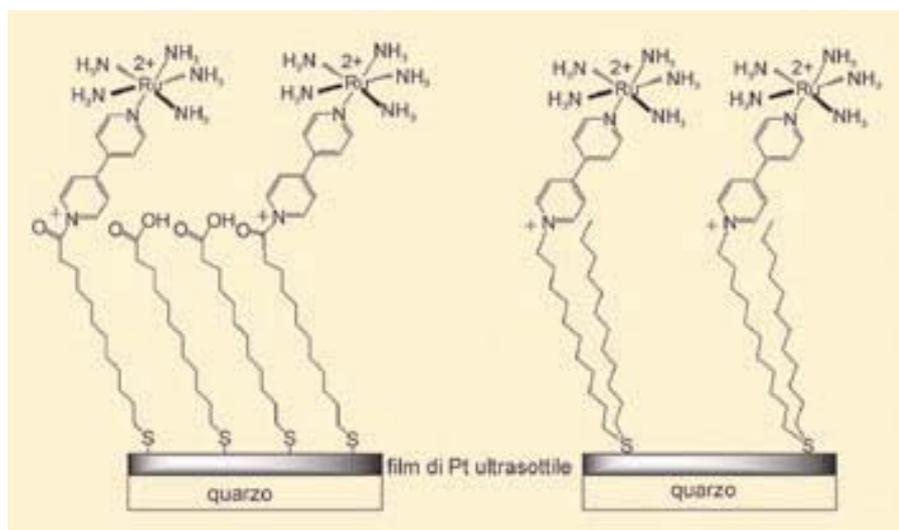


Figura 4 - Monostrati molecolari di derivati tiolici (a sinistra) e dialchilsolfuro (a destra) del complesso $Ru^{II}(NH_3)_5bpy$ auto-assemblati su film ultrasottili di platino otticamente trasparente

buone caratteristiche di trasparenza ottica [6, 7]. Ciò è stato realizzato mediante la deposizione di film ultrasottili (spessore nominale ca. 10 nm) di platino, su substrati di quarzo, che mostrano una trasmittanza di ca. 70% nell'intera regione visibile. Monostrati molecolari di derivati del complesso $Ru^{II}(NH_3)_5bpy$ sono stati ottenuti sfruttando il ben noto processo di chemi-adsorbimento [8] con il quale tiolo- e dialchilsolfuro-derivati si autoassemblano su superfici di metalli nobili (Figura 4). Sfruttando la trasparenza del substrato metallico nella regione visibile, è possibile registrare gli spettri di assorbimento dei sistemi sopra riportati mediante semplici misure spettrofotometriche in trasmissione. Analogamente alle nanostrutture $Ru^{III/II}$ su substrati di quarzo, la commutazione *redox* è realizzata mediante cicli consecutivi di ossidazione/riduzione chimica, che

comportano la scomparsa/ripristino della banda di assorbimento MLCT. I risultati ottenuti costituiscono i primi esempi [6, 7] di monostrati autoassemblati su un elettrodo metallico otticamente trasparente le cui proprietà di commutazione sono monitorate semplicemente mediante misure spettrofotometriche in trasmissione con un convenzionale spettrofotometro (Figura 5).

Commutazione fotocontrollata di sistemi Ru^{III/II}

La realizzazione di commutatori molecolari fotocontrollati costituisce indubbiamente un importante obiettivo nel campo dell'elettronica ed optoelettronica molecolare. La luce rappresenta, infatti, un "reagente" pulito, relativamente a basso costo e facilmente manipolabile. Il suo impiego nel controllo della commutazione rappresenterebbe pertanto un'ulteriore evoluzione dei sistemi precedentemente illustrati. Il raggiungimento di tale obiettivo non è di facile realizzazione poiché in principio precluso dalla ben nota fotolabilità dei complessi Ru^{II}(NH₃)₅bpy e relativi derivati [9]. Per superare questo problema abbiamo conseguentemente esplorato strategie alternative rispetto alla convenzionale fotoeccitazione diretta o sensibilizzata dei complessi in questione [10]. Il primo stadio della nostra indagine è stato rivolto alla realizzazione della commutazione redox fotocontrollata di tali complessi in soluzione. L'approccio utilizzato è schematizzato in Figura 6. Esso implica l'impiego di un sistema a due fasi (acqua/benzene) in cui i complessi Ru^{III/II} sono esclusivamente solubili nella fase acquosa. L'eccitazione con luce UV (254 nm) della fase acquosa in presenza di fenolo (PhOH) in grande eccesso e con luce visibile (528 nm) della

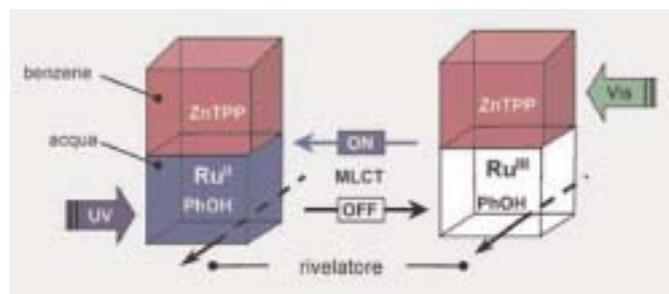
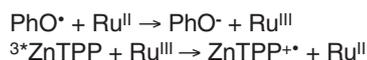


Figura 6 - Schema del sistema a due fasi per la commutazione fotocontrollata Ru^{III/II}

fase benzenica in presenza di Zn-tetrafenilporfirina (ZnTPP) produce rispettivamente, fenossi-radicali (PhO•) e molecole di ZnTPP nel loro stato eccitato di tripletto (³ZnTPP). Le condizioni sperimentali scelte precludono in ogni caso la fotoeccitazione diretta o sensibilizzata dei complessi Ru^{III/II} e la loro commutazione avviene reversibilmente attraverso le seguenti reazioni di trasferimento elettronico:



Il sistema descritto, costituisce il primo esempio di complessi multifunzionali Ru^{III/II}(NH₃)₅bpy la cui commutazione è esclusivamente controllata dalla luce. Considerando che l'interfaccia tra un monostrato molecolare e un liquido può essere paragonata ad un'interfaccia liquido/liquido [11], l'approccio di un sistema a due fasi rappresenta un ragionevole presupposto per ottenere la commutazione fotocontrollata delle architetture molecolari illustrate nelle sezioni precedenti.

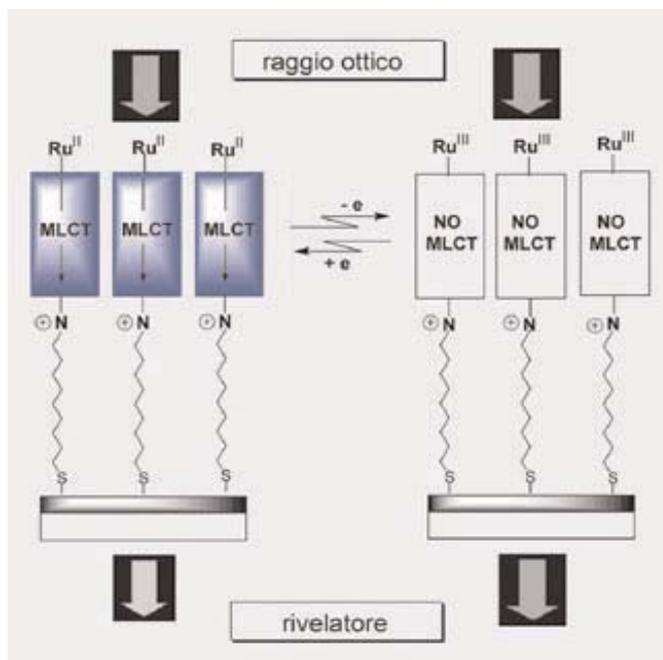


Figura 5 - Schema di commutazione redox Ru^{III/II} di monostrati auto-assemblati su film ultrasottili di platino, monitorata mediante misure ottiche in trasmissione

Note conclusive

I sistemi riportati nel presente articolo rappresentano interessanti modelli per la progettazione di commutatori molecolari basati su complessi Ru^{III/II}(NH₃)₅bpy. Alla luce delle loro caratteristiche peculiari, tali sistemi lasciano intravedere affascinanti prospettive per lo sviluppo di nano-dispositivi multifunzionali.

Bibliografia

- [1] a) M.A. Ratner, *Materials Today*, 2002, **5**, 20; b) Special Issue on "Organic-Inorganic Nanocomposite Materials", *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3059; c) C. Joachim *et al.*, *Nature*, 2000, **408**, 541.
- [2] a) Molecular Switches, B.L. Feringa (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2001; b) Special Issue on "Photochromism: Memories and Switches", *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1683.
- [3] a) S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 355; b) L. Fabbrizzi *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 846.
- [4] a) B.J. Coe, *Chem.-Eur. J.*, 1999, **5**, 2464; b) B.J. Coe *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 366.
- [5] S. Di Bella, S. Petralia, S. Conoci, S. Sortino, manoscritto in preparazione.
- [6] S. Sortino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1122.
- [7] S. Sortino *et al.*, *Mater. Sci. Eng. C*, in stampa.
- [8] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York, 1991.
- [9] a) G. Malouf, P.C. Ford, *Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7213; b) V.A. Durante, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 588; c) D.A. Sexton *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 49.
- [10] S. Sortino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5610.
- [11] E. Squitieri, I. Benjamin, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6412.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano il MIUR (Programmi di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale) per il supporto finanziario e il Dott. S. Torrisi per la preziosa assistenza tecnica.