



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

Nanomotori guidati termicamente

Le macchine di dimensioni nanometriche sono i sistemi più semplici capaci di trasformare l'energia chimica o fisica in energia cinetica. I nanotubi di carbonio (CNTs), data l'elevata rigidità strutturale e il basso attrito presente tra tubi vicini, sono considerati i candidati ideali per la fabbricazione di *nanodevices*. Negli ultimi due decenni sono stati studiati diversi nanomotori a base CNTs. Ad esempio, Fennimore ha sviluppato un nanomotore formato da nanotubi in forma *multi-walled* (MWCNTs), ovvero CNTs concentrici, in cui la rotazione del rotore avviene per effetto di un campo elettrico periodico esterno [A. Fennimore, *Nature*, 2003, **424**, 408]. A seguire sono stati utilizzati nanotubi di carbonio *double-walled* (DWCNTs) formati da un tubo più lungo interno fisso che funziona da statore e un tubo esterno più corto che agisce da rotore. La rotazione viene innescata quando si applica al tubo più interno una tensione elettrica variabile lungo la direzione assiale [Z. Tu, *Physical Review B*, 2005, **72**, 033404]. In questo recente lavoro [K. Cai, *Scientific Reports*, 2017, **7**, 46159], gli autori utilizzano un tipo di DWCNTs in cui il tubo interno funziona da rotore mentre i tubi esterni da statori. La rotazione è innescata dalle vi-

brazioni termiche degli atomi di carbonio alla fine del rotore che collidono con quelle degli atomi di carbonio finali dello statore (IRD, *inward radial deviated atoms*). Data la simmetria rotazionale o radiale degli atomi dello statore, la collisione crea un momento meccanico assiale proporzionale all'accelerazione rotazionale del rotore. La velocità rotazionale del rotore si stabilizza quando l'attrito tra il rotore e lo statore bilancia il momento meccanico. Date le dimensioni dei sistemi, la fabbricazione di questi *nanodevices* è molto impegnativa. Per garantire la precisione richiesta e ottimizzare la loro realizzazione, sono necessari molti studi teorici, test e analisi dei vari parametri che possano influenzare il suo comportamento. Ad esempio, per i sistemi riportati in Fig. 1, Cai utilizza simulazioni di dinamica molecolare in cui la rotazione del rotore viene indotta termicamente aumentando gradatamente la temperatura. Solo raggiungendo una data temperatura si osserva la rotazione. La corrispondente frequenza stabile di rotazione (SRF), rimane costante in un ampio intervallo di temperature che può essere così determinato dai calcoli. Oltre ad una soglia di temperatura la rotazione non è più stabile e il sistema collassa. Al fine di fornire informazioni per la fabbricazione e la progettazione dei

corrispondenti nanomotori, sono stati studiati sistemi con caratteristiche costitutive differenti. Si è visto come, oltre alla temperatura, i fattori che influenzano la SRF di nanomotori DWCNTs guidati termicamente sono la lunghezza del rotore, la distanza assiale tra i tubi, il diametro degli statori e del rotore e la tipologia di IRD.

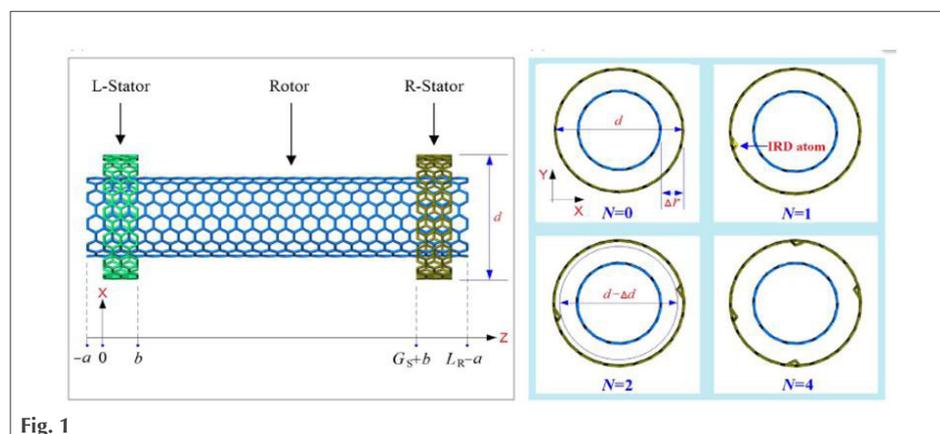


Fig. 1



Nuovi approcci alla sintesi di molecole fluorurate

L'introduzione di atomi di fluoro nelle molecole organiche è un obiettivo sintetico molto importante, considerando che molti farmaci e prodotti agrochimici contengono sostanze contenenti uno o più atomi di fluoro. Tra le numerose metodologie sviluppate per la sintesi di composti organici fluorurati, una strategia relativamente recente e molto promettente prevede la funzionalizzazione diretta di legami C-H in combinazione con l'attivazione selettiva di un legame C-F in molecole perfluorate (*catalytic C-F/C-H activations*), promosse da sistemi catalitici a base di metalli di transizione.

Nonostante siano stati raggiunti alcuni risultati interessanti, le reazioni di funzionalizzazione diretta di legami C(sp)³-H e C(sp)²-H con specie alcheniliche o ariliche perfluorate rappresentano una sfida ancora aperta, soprattutto volendo condurre tali reazioni con sistemi catalitici economici e non tossici e in condizioni "mild", ovvero evitando elevate temperature e l'impiego di basi e/o additivi incompatibili con diversi gruppi funzionali. Un contributo importante nelle reazioni di arilazione diretta di legami C(sp)³-H ad opera di aril fluoruri è stato dato dal gruppo di Hashmi [A.S.K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 7266], che ha sviluppato un metodo fotocatalitico per la mono e

Con questa procedura è possibile inoltre ottenere con elevata diastereoselettività *N*-aril pirrolidine e *N,N*-dimetilaniline sostituite con due gruppi fluoroarilici differenti mediante una sintesi *one-pot*.

Concludo segnalando un lavoro molto interessante sulla funzionalizzazione diretta di legami C(sp)²-H arilici con specie alcheniliche perfluorate mediante l'impiego, per la prima volta, di un catalizzatore economico e a bassa tossicità a base di Mn(I) [L. Ackermann, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4209]. Il complesso pentacarbonilico Mn(CO)₅Br è in grado infatti di promuovere selettivamente l'alchenilazione nella posizione 2 del nucleo indolico dell'1-(2-piridil)-1*H*-indolo utilizzando 1,1-difluoroalcheni e perfluoroalcheni in presenza di NaOAc e K₂CO₃ in diossano (Fig. 2b). Tali reazioni procedono con elevata diastereoselettività, ottenendo una specifica configurazione del doppio legame nel composto finale, in base alla specie perfluorurata utilizzata. Come suggerito da un approfondito studio meccanicistico riportato dagli autori, la selettività di attacco nella posizione 2 del nucleo indolico è dovuta alla presenza dell'atomo di azoto sull'anello piridinico, che coordina il metallo e quindi orienta l'attacco in posizione α rispetto all'atomo di azoto del nucleo indolico (Fig. 2b).

diarilazione diretta delle posizioni α di ammine cicliche e acicliche *N*-aril sostituite utilizzando (etero)aril fluoruri, in presenza di un catalizzatore a base di iridio a temperatura ambiente (Fig. 2a). La metodologia proposta permette di preparare una vasta gamma di ammine sostituite in posizione α con diversi fluoroareni, ed è in grado di fornire prodotti di mono o doppia arilazione a seconda della natura della base e del solvente utilizzati.

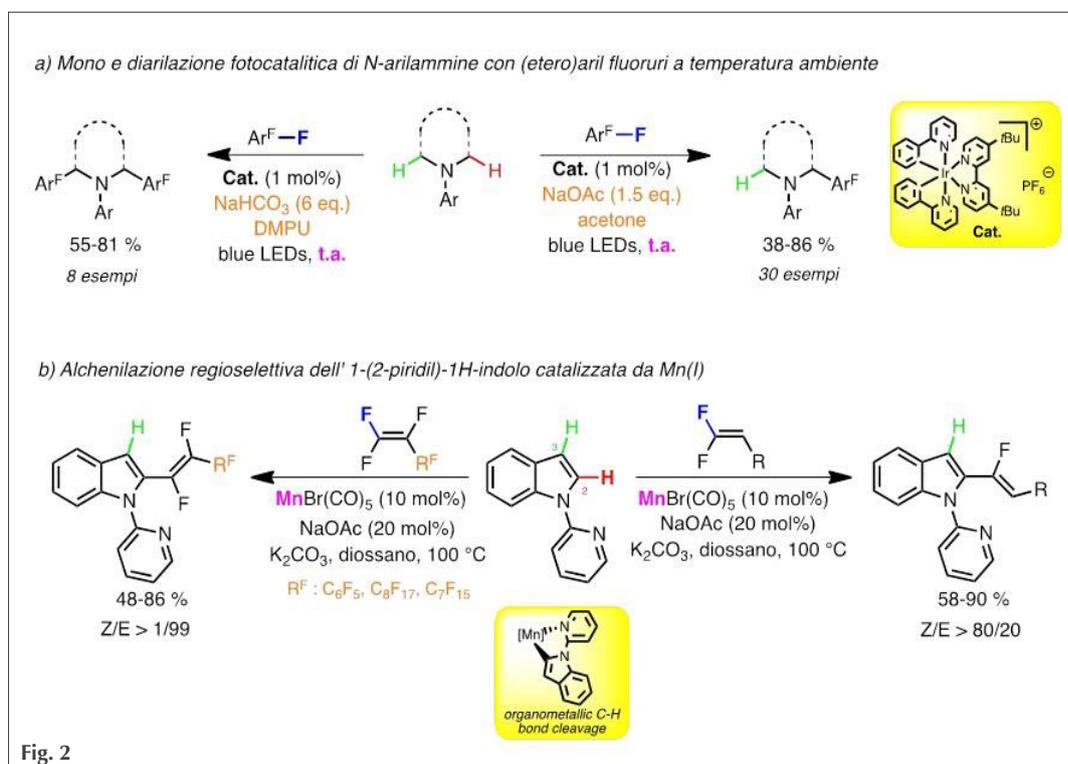


Fig. 2