

NANOMASZYNY MOLEKULARNE

MOLECULAR NANOMACHINES

Rafał Barzyk

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: raffall96@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

1. Wprowadzenie

1.1. Czym jest nanotechnologia

1.2. Nanomateriały

2. Metody syntezy nanomateriałów i nanomaszyn

2.1. Dwa sposoby podejścia do syntezy

2.2. Samoorganizacja

3. Rodzaje, budowa oraz sposoby syntezy nanomaszyn

3.1. Czym są nanomaszyny

3.2. Pierwsza generacja nanomaszyn – nanociężarówki

3.3. Druga generacja nanomaszyn – nanosamochody

3.4. Nanosamochody z kołami z karboranów i cząsteczek metaloorganicznych

3.5. Swobodnie poruszające się nanosamochody

4. Ruch nanomaszyn

4.1. Czynniki wprawiające nanomaszyny w ruch

4.2. Sposoby poruszania się nanomaszyn

5. Zastosowanie nanotechnologii

5.1. W medycynie

5.2. W produkcji kosmetyków, żywności i w ochronie środowiska

Piśmiennictwo cytowane

Rafał Barzyk – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na studiach I-go stopnia kierunku chemia medyczna, obecnie student I roku studiów magisterskich, również na tym wydziale, na kierunku chemia materiałów dla nowoczesnych technologii. Pracę licencjacką wykonywał w Zespole Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych pod kierunkiem prof. dr hab. Zdzisława Latajki.



 <https://orcid.org/0000-0002-1890-314X>

ABSTRACT

The work discusses the beginning of nanotechnology, mentions its creators and tells about breakthrough discoveries that contributed to its developments as a science. Next, the focus was on several of the most important nanomaterials, including the C_{60} -fullerene, which is very important for nanomachines and several of their applications. This is followed by two approaches to the synthesis of these nanomaterials and nanomachines - bottom-up and top-down, with a very important aspect that is the self-assembly of nanoparticles. The next chapter presents the types, construction, and methods of synthesis of selected nanomachines, including: nanowheelbarrows, which are the kind of prototype to nanomachines; nano-trucks, the first generation of nanomachines; second generation nanomachines - nanosamines and trimers; motorized nanocar. A bit was also mentioned about nanobooks with carborane and organometal wheels. The penultimate chapter discusses the movement of nanovehicles - what influences it and how it looks, depending on the construction and properties of the machine. Finally very briefly various applications of nanomachines were described, especially in medicine, but also in agriculture, environmental protection or cosmetology.

Keywords: nanotechnology, molecular nanomachines, nanocars

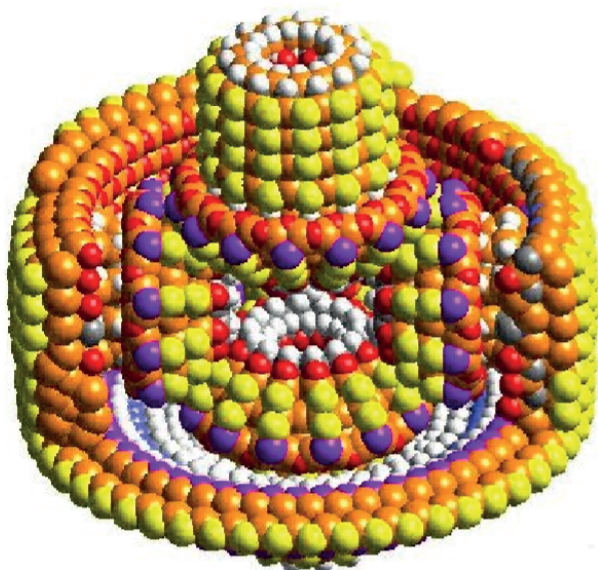
Słowa kluczowe: nanotechnologia, maszyny molekularne, nanosamochody

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AFM	-	mikroskop sił atomowych
CSA	-	kwas kamforosulfonowy
OPE	-	oligo(fenylen-etylen)
STM	-	skaningowy mikroskop tunelowy
TFA	-	kwas trifluorooctowy
THF	-	tetrahydrofuran
TIPSA	-	triizopropylosililoacetylen
TMS	-	tetrametylosilan
TMSA	-	trimetylosilylacetylen
TsOH	-	kwas tolueonosulfonowy

1. WPROWADZENIE

Richard F. Feynman 29 grudnia 1959 roku w Caltech wygłosił do członków Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego słynny do dzisiaj wykład pt. „There's plenty of room at the bottom” [1]. Poruszył kwestię otrzymywania i kontrolowania zachowania obiektów w nanoskali. W jego założeniu obiekty mogły być tak małe jak np. umieszczenie zawartości 24 tomów Encyklopedii Britannica, mającej łącznie 32640 stron [2] w objętości główki od szpilki. Przedstawił wizję maszyn z ruchomymi częściami tak małymi, że człowiek potrzebowałby użycia mikroskopu elektronowego do ich kontroli [3]. Wiele lat później inny naukowiec, Eric Drexler, odnosząc się do Feynmana zaproponował stworzenie „assembler’a”, czyli pierwszego mikroskopijnego urządzenia, które potrafiłoby wychwytywać pojedyncze atomy, a następnie układać je w pożądane kształty, zgodnie z ogólnym założeniem programu. W swojej książce z 1986 roku pt. „*Engines of Creation*” przedstawił atomy jako małe „klocki”, a cząsteczki jako ciasne zbiorowiska tych klocków połączonych ze sobą, w zależności od ich właściwości chemicznych. W odpowiedni sposób połączone, np. utrzymywane razem przez ich własne wiązania atomowe, mogłyby być odpowiednikami normalnych narzędzi takich jak silniki czy przekładnie. Takie elementy stanowiłyby ruchome części nanomaszyny (Rys. 1) [4–6].



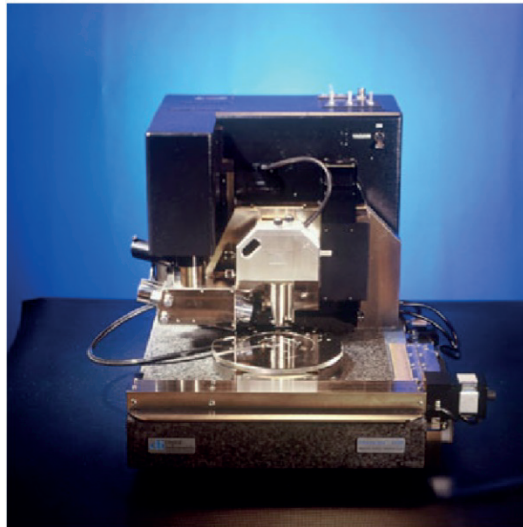
Rysunek 1. Przykład teoretycznej ruchomej części maszyny w nanoskali – „mechanizm różnicowy” [7]
Figure 1. An example of the theoretical mobile part of the machine at the nanoscale - differential gear” [7]

Do znacznego rozwoju nanotechnologii przyczyniły się dwa odkrycia. Pierwszym z nich było skonstruowanie STM, czyli skaningowego mikroskopu tunelowego, w roku 1981 przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera (Rys. 2), dzięki któremu można było po raz pierwszy dokładnie zidentyfikować pojedyncze atomy. Drugą

rzeczą było wynalezienie mikroskopu sił atomowych, AFM, w 1986 roku (Rys. 3), który jeszcze bardziej wyeliminował ograniczenia mikroskopii – pozwalał na badanie nie tylko materiałów przewodzących, tak jak w przypadku skaningowego mikroskopu tunelowego, ale również takich materiałów jak np. nieprzewodzące cząsteczki organiczne [6].



Rysunek 2. G. Binnig i H. Rohrer wraz z STM [8]
Figure 2. G. Binnig and Rohrer with STM [8]



Rysunek 3. Pierwszy mikroskop sił atomowych (AFM) [6]
Figure 3. The first atomic force microscope (AFM) [6]

Nanotechnologia rozwija się w dzisiejszych czasach bardzo szybko, łącząc w sobie wiele różnych dziedzin z zakresu fizyki, biologii, chemii, informatyki etc. Wraz ze zmniejszającymi się ograniczeniami, widać postęp np. w elektronice poprzez chemię, być może wkrótce będzie można tworzyć chipy komputerowe z miliardami tranzystorów, co przy obecnej technologii jest niemożliwe – jest to ponad 10 razy więcej niż obecnie technologia na to pozwala [9].

Również w medycynie dziedzina zastosowań nanotechnologii, wygląda bardzo obiecująco i szybko się rozwija. Rozważa się możliwość zastosowania nanomaszyn jako transporterów leków lub innych środków terapeutycznych, czy też jako detektorów zwiastujących pierwsze stadium choroby. Rozważa się, aby takie nanomaszyny naprowadzać na właściwy cel w organizmie człowieka, np. na komórki nowotworowe, tak aby same poszukiwały oraz wykonywały pewne funkcje w celu naprawy lub niszczenia chorych komórek, np. poprzez uwolnienie leku w dokładnie zlokalizowanym miejscu [9].

W 2016 roku, za zaprojektowanie i zbudowanie maszyn molekularnych, przyznano Nagrody Nobla dla trójki chemików – Jean-Pierre Sauvage, Sir James Fraser Stoddart oraz Bernard Lucas Feringa.

Pierwszy z wymienionych Sauvage, otrzymał nagrodę za swoje dawne osiągnięcie, bo z roku 1983, dokładnie za zsyntezowanie katenanu, czyli kompleksu dwóch pierścieniowych cząsteczek, które połączył ze sobą nie poprzez wiązania chemiczne, ale poprzez mechanicznie splecenie składników układu – co później nazwano wiązaniem mechanicznym lub topologicznym. Odkrycie to zostało uznane jako „początek” na drodze do stworzenia maszyny molekularnej. Podążając za jego badaniami Stoddart stworzył rotaksan, związek bardzo podobny do ketanenu, ale mający jedną cząsteczkę cykliczną (makrocycyl), a drugą liniową, stanowiącą oś związku. Trzeci z kolei w swoich badaniach Feringa, zbudował motor molekularny, czyli tak jak w makroskali urządzenie konwertujące zaabsorbowaną energię na ruch albo pracę mechaniczną.

1.1. CZYM JEST NANOTECHNOLOGIA

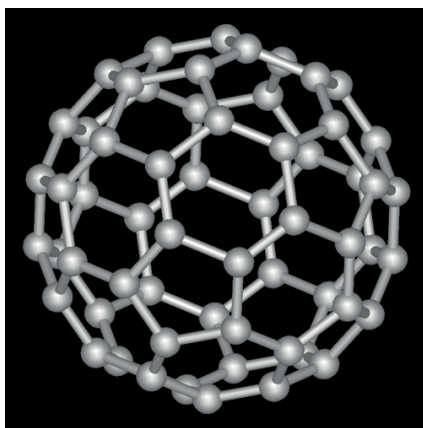
Nanotechnologia to nanonauka zajmująca się manipulowaniem materią i badaniem zjawisk na poziomie makrocząsteczek, cząsteczek i atomów. Jej zadaniem jest charakteryzacja, wytwarzanie, projektowanie i zastosowanie struktur, układów czy przyrządów, których zachowania mogą być kontrolowane.

1.2. NANOMATERIAŁY

Do nanomateriałów zaliczamy, struktury, których rozmiary są mniejsze niż 100 nm, Dzielimy je na zero-, jedno-, dwu- i trójwymiarowe struktury nanokrystaliczne,

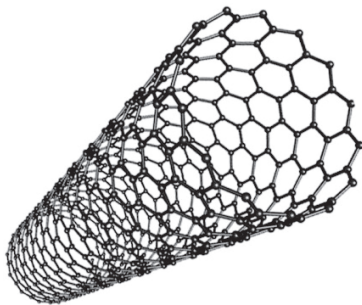
spośród których wyróżnia się wiele struktur stosowanych już na co dzień w różnych dziedzinach życia.

Mamy np. *fulereny*, będące alotropową odmianą węgla, złożone z od 20 do około 1500 atomów węgla. Tworzą one zamkniętą, pustą w środku, kulistą bryłę bądź elipsoidę. Najbardziej stabilne są fulereny posiadające 60 atomów węgla (Rys. 4), są one często składnikami mieszanek polimerowych. W procesach fotopolimeryzacji otrzymuje się dimery, trimery, bądź inne większe usieciowane powłoki fulerenów.



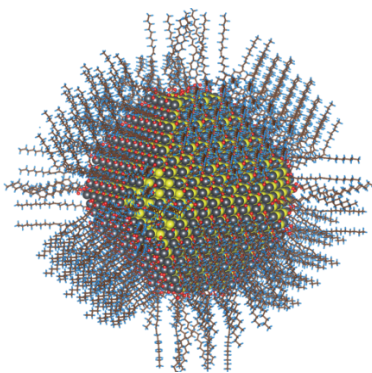
Rysunek 4. Najbardziej stabilny rodzaj fulereny, złożony z 60 atomów węgla
Figure 4. The most stable type of fullerene, composed of 60 carbon atoms

Dalej mamy *nanorurki*, które można otrzymać m.in. z wyżej wymienionych fulerenów. Są to struktury cylindryczne o średnicy do kilku nanometrów i będące bardzo długie w stosunku do przekroju. Zarówno one jak i fulereny są materiałami bardzo twardymi, ale przy tym sprężystymi, elastycznymi, wytrzymałymi oraz doskonale przewodzącymi ciepło. To, że są w środku puste, powoduje, że mogą stanowić doskonałe przechowalnie np. dla potencjalnych leków lub aromatów, dobrze chroniące przed niekorzystnym działaniem zewnętrznych czynników.



Rysunki 5. Przykładowa struktura nanorurki [10]
Figure 5. Structural example of a nanotube [10]

Innym ważnym nanomateriałem są *kropki kwantowe*, będące stabilnymi cząstkami o wielkości 1–12 nm. Najczęściej są wykonane ze złota, kadmu lub selenu oraz jakiegoś związku/materiału o właściwościach półprzewodnikowych. Mają możliwość emisji światła pod wpływem określonej wiązki promieniowania, mają silną luminescencję oraz pochłaniają promieniowanie podczerwone. W porównaniu z większością innych fluorescencyjnych barwników są stabilniejsze i nie są toksyczne.



Rysunek 6. Przykładowy model kropki kwantowej siarczku ołowiu, średnica 5 nm [11]
Figure 6. An example of lead-sulphide quantum dot, diameter 5 nm [11]

Istnieje też wiele innych nanomateriałów, trochę mniej ważnych niż te trzy wyżej wymienione, np.: nanoklastry, nanomuszelki, nanotaśmy, nanopianki itp.

2. METODY SYNTEZY NANOMATERIAŁÓW I NANOMASZYN

2.1. DWA SPOSOBY PODEJŚCIA DO SYNTEZY

Istnieją dwa ogólne podejścia do syntezy nanostruktur: *bottom-up* i *top-down*, co w dosłownym tłumaczeniu znaczy od dołu do góry i od góry do dołu. Istnieje również *podejście hydrydowe*, które jest połączeniem obydwóch tych technik. Zarówno podejście *bottom-up* jak i *top-down* stosuje wiele różnych technik i metod, bazujących na swoich podstawowych założeniach.

W podejściu *bottom-up* materiały, tak jak i maszyny budowane są od najmniejszych komponentów do coraz bardziej złożonych struktur. Składają się chemicznie według zasad rozpoznawania molekularnego. Najpierw atom z atomem, później cząsteczka z cząsteczką, klastery z klastrem i tak dalej. Można ten sposób budowy porównać do wzrostu kryształu. Trzeba jednak zaznaczyć, że przy tym podejściu występuje samoorganizacja struktur, czyli podsumowując podczas tej samodzielnej organizacji w nanoskali działają siły fizyczne, które prowadzą do łączenia podsta-

wowych jednostek w większe, stabilne struktury. Przykładem podejścia *bottom-up* może być tworzenie kropki kwantowej podczas wzrostu epitakslajnego lub tworzenie nanocząsteczek z dyspersji koloidalnej. Materiały wytwarzane tą metodą mają energię bardzo zbliżoną do ich stanu równowagi chemicznej [9,12-14].

Natomiast w podejściu *top-down* stara się tworzyć urządzenia w nanoskali przy użyciu większych (makroskopowych), sterowanych zewnątrz urządzeń, które kierują ich składaniem. Narzędzia te używane są do cięcia, mielenia, kształtowania materiałów, aż uzyska się pożądaną kształt i porządek. Typowymi właśnie przykładami mogą być mielenie kulek lub deformacja plastyczna [9, 12, 14].

2.2. SAMOORGANIZACJA STRUKTUR

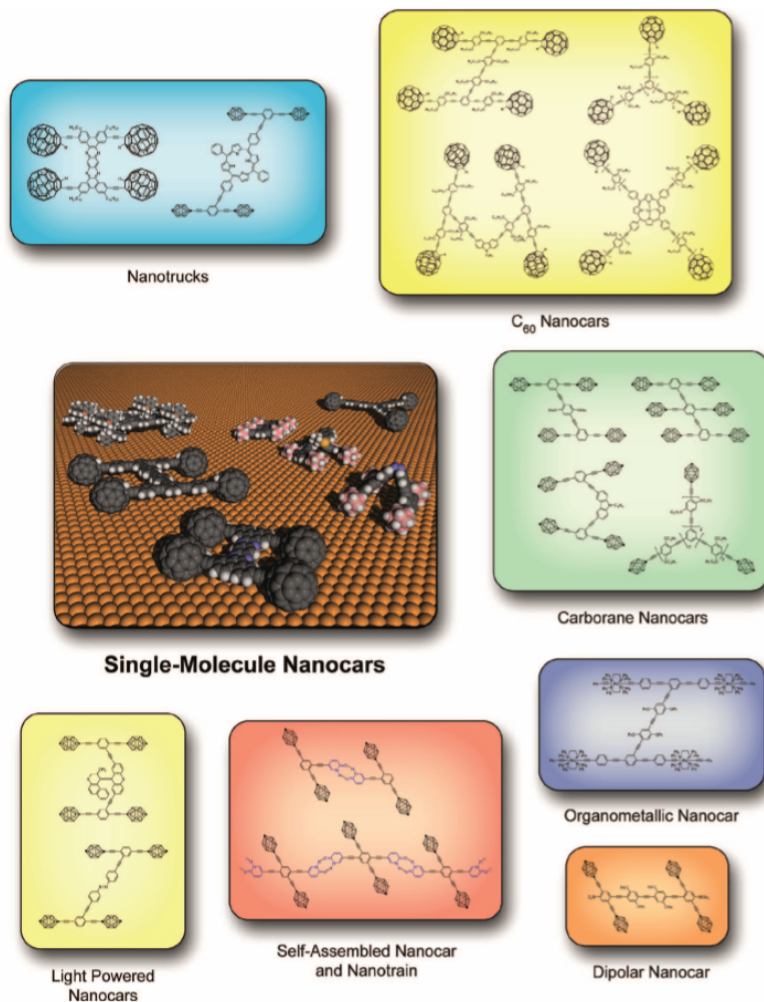
Samoorganizacja jest jedną z podstawowych zasad nanochemii, polegającą na niezależnej organizacji struktur „klocków”, które są początkowo zorganizowane spontanicznie. Należy przy tym rozważyć kilka ważnych czynników, których nie da się wykluczyć przy samoorganizacji: 1. Części budulcowe, struktura ich powierzchni oraz kształt; 2. Ich dynamikę i transport masy; 3. Siły przyciągające i odpychające pomiędzy poszczególnymi elementami; 4. Oddziaływania poszczególnych bloków budulcowych z różnymi rozpuszczalnikami, wzorcami itp.; 5. Dysocjację, asocjację i ruch bloków konstrukcyjnych, który pozwoli im uzyskać jak najniższą możliwą energię. Przez to, że zazwyczaj bloki budulcowe są polidispersyjne (chyba że są pojedynczymi atomami lub cząsteczkami) to mają różne wielkości i kształty, co prowadzi do defektów w formowanych strukturach i dyktuje maksymalny osiągalny stopień strukturalnej doskonałości. Jest to proces trudny do kontrolowania i co za tym idzie niełatwo jest osiągnąć określoną strukturę. Można oczywiście kierować tym procesem, np. za pomocą szablonów. Najbardziej stabilne formy otrzymujemy dzięki systemom naprawczym, degradacjom i agregacjom samoorganizującej się struktury. Co do siły napędzającej ten proces, nie jest ona dokładnie sprecyzowana. Może być tak różna, jak różne są rodzaje wiązań pomiędzy atomami i cząsteczkami. Mogą na nią wpływać siły elektryczne, kapilarne, magnetyczne, koloidalne, sprężyste itd. Ważnym elementem tego systemu jest hierarchia, dzięki której najmniejsze elementy łączą się z tymi większymi, te z jeszcze większymi i tak dalej, aż do uzyskania najwyższego stopnia hierarchii [9].

3. RODZAJE BUDOWA ORAZ SPOSOBY SYNTEZY NANOMASZYN

3.1. RODZAJE NANOMASZYN

Najprościej mówiąc nanomaszyna to mechaniczna lub elektromechaniczna struktura, której wymiary mierzone są w skali nanometrycznej, a która zbudowana

jest z różnych cząsteczek i atomów. Nanomaszyny różnią się od siebie sposobami syntezy, sposobami poruszania się, budową czy czynnikiem, który wprawia je w ruch. W grupie jednocząsteczkowych nanopojazdów mamy np. nanociężarówkę, różne nanomaszyny posiadające „koła” z fulerenów C_{60} , nanotaczki, nanosamochody wygięte, nanosamochody napędzane światłem lub temperaturą, trimery czy nanowiatraczki i wiele innych – niektóre przedstawiono na Rysunku 7.



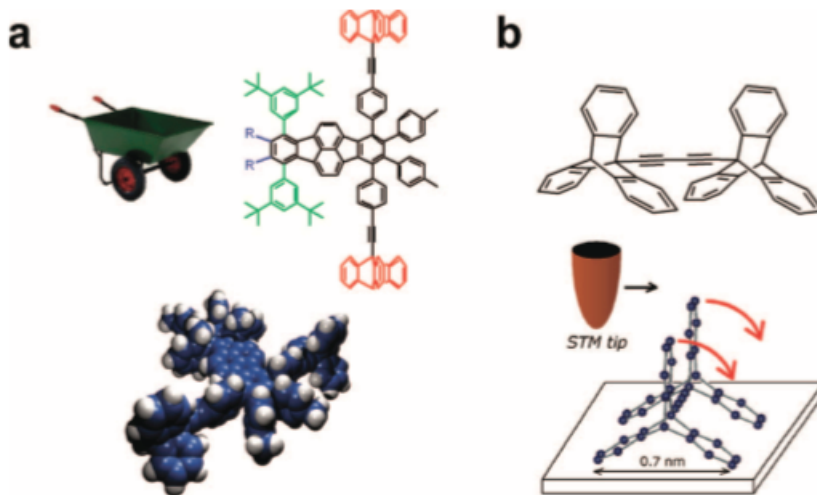
Rysunek 7. Różne rodzaje nanopojazdów, które zostały już zsyntezowane [15]
 Figure 7. Different types of nanomachines that have already been synthesized [15]

Większość tych maszyn porusza się tocząc się lub przesuując po jakiejś powierzchni, chociaż pierwsze z nich nie potrafiły tego robić samodzielnie i musiały być wprawiane w ruch przez człowieka. Jednym z pierwszych pojazdów zaprojekto-

wanych w nanoskali, który pokazywał i tłumaczył mechanikę poruszania się dzięki toczącym się kołom była nanotaczka.

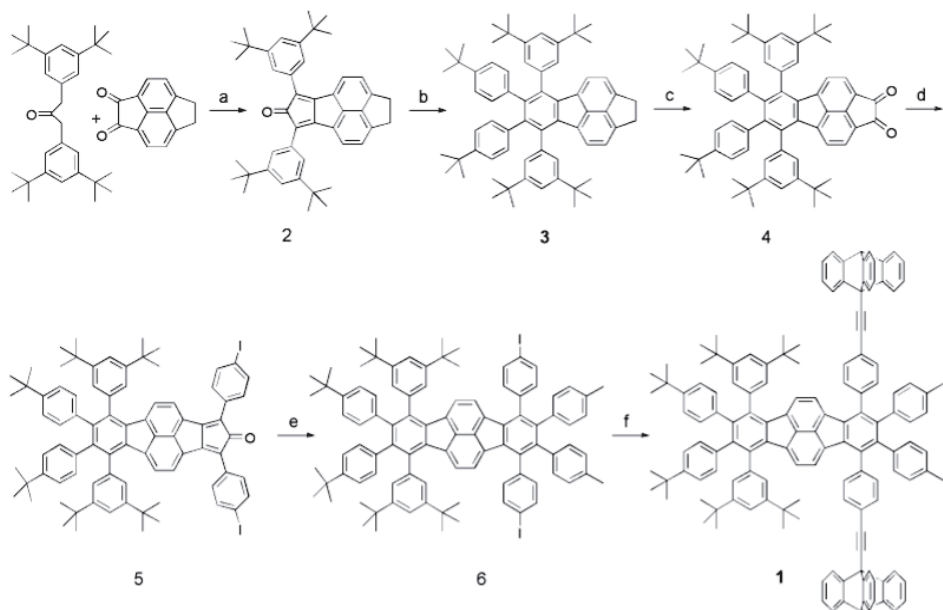
3.2. NANOTACZKA

Ruch kół nanotaczki został zaobserwowany, podczas sterowania skaningowym mikroskopem tunelowym, który indukował mechanizm toczenia się osi. Następowo to dzięki zmianie konformacji powodującej rotację kół przy naciskaniu końcówką STM, co w konsekwencji powodowało ruch translacyjny obiektu. Nanotaczka zbudowana jest z policyklicznej, aromatycznej, węglowodorowej platformy, do której przyłączone są dwie nogi złożone z grup 3,5-di-*tert*-butylofenylowych z kołami zbudowanymi z tryptycenyli (Rys. 8) [15–17]. Rysunek 8, przedstawia również miejsce i sposób w jaki końcówka STM działa na nanotaczkę.



Rysunek 8. Budowa nanotaczki, jej struktura przestrzenna oraz sposób poruszania się [15]
 Figure 8. The structure of the molecular wheelbarrow, its spatial structure and the way of moving [15]

Synteza przedstawionej nanotaczki polega głównie na podwójnym powtórzeniu reakcji Knoevenagla-Dielsa-Aldera (Schemat 1). Zaczyna się od połączenia w reakcji Knoevenagla diketopiracenu z 1,3-bis-(3,5-di-*tert*-butylo fenylem) dającego cykolopentadienon. Następnie zachodzi reakcja Dielsa-Aldera tego związku z di-(4-*tert*-butylofenylo)acetylenem, co skutkuje aromatyzacją środkowego pierścienia i przyłączeniem dwóch grup *tert*-butylofenylowych. W następnym kroku tworzy się fragment diketonowy, niezbędny do przyłączenia w późniejszym etapie również w reakcji Knoevenagla, 1,3-di-(4-jodofenylo)-propan-2-onu. Teraz analogicznie zachodzi druga reakcja Dielsa-Aldera dająca prekursor nanotaczki. Na sam koniec dwa koła są przyłączane jednocześnie poprzez podwójne sprzężenie tryptycenyli, w typowych warunkach reakcji Sonogashiry [15].

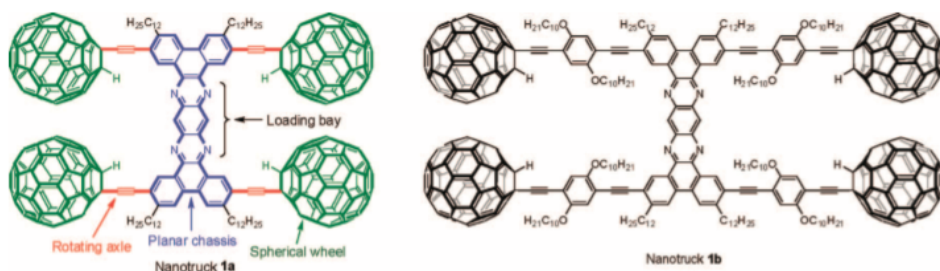


Schemat. 1. Schemat syntezy nanotaczki. 1 – nanotaczka; a – EtOH, 20 h, Ar, 20°C; 2 – cyklopentadienon; b – di-(4-*tert*-butylofenylo)acetylene, difenyloeter, 16 h, Ar, refluks; 3 – piracen; c – $(C_6H_5SeO)_2O$, chlorobenzen, 62 h; 4 – piracen z fragmentem diketonowym; d – 1,3-di-(4-jodofenylo)-propan-2-on; 5 – dwójjodowa pochodna cyklopentadienonu; e – di-(4-tolilo)acetylen, difenyloeter, 16 h, Ar, refluks; 6 – prekursor nanotaczki; f – 9-etylnlotryptycen, Pd(PPh₃)₄, CuI, piperydyna-THF (1:1), 24 h, Ar, 20°C [15]

Scheme 1. Diagram of the molecular wheelbarrow synthesis. 1 – molecular wheelbarrow; a – EtOH, 20 h, Ar, 20°C; 2 – cyclopentadienone; b – di-(4-*tert*-butylphenyl)acetylene, diphenylether, 16 h, Ar, refluks; 3 – pyracene; c – $(C_6H_5SeO)_2O$, chlorobenzene, 62 h; 4 – pyracene with a diketone fragment; d – 1,3-di-(4-iodophenyl)-propan-2-one; 5 – bicyclic derivative of cyclopentadienone; e – di-(4-tolyl)acetylene, diphenylether, 16 h, Ar, refluks; 6 – molecular wheelbarrow precursor; f – 9-ethynyltritycene, Pd(PPh₃)₄, CuI, piperidine-THF (1:1), 24 h, Ar, 20°C [15]

3.3. PIERWSZA GENERACJA NANOMASZYN – NANOCIĘŻARÓWKI

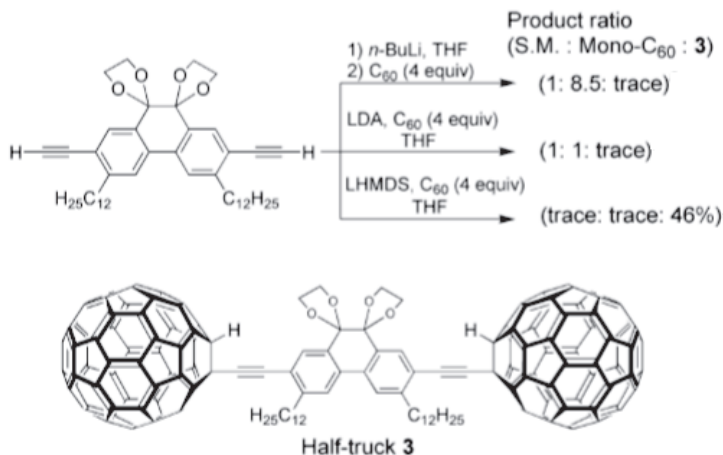
Nanociężarówki złożone są z trzech podstawowych składowych: sztywnego, poli-aromatycznego podwozia; alkinyłowych, obrotowych osi oraz kół na bazie fule-renów. W pierwszej generacji nanomaszyn mamy np. nanociężarówkę przedstawioną na Rysunku 9 – gdzie widać wymienione elementy. Oś zaznaczono kolorem czerwonym, koła zielonym, a podwozie niebieskim. Koła na bazie tych właśnie fule-renów są wyjątkowo dobrą strukturą ze względu na swoją prawie idealną sferyczną budowę [15].

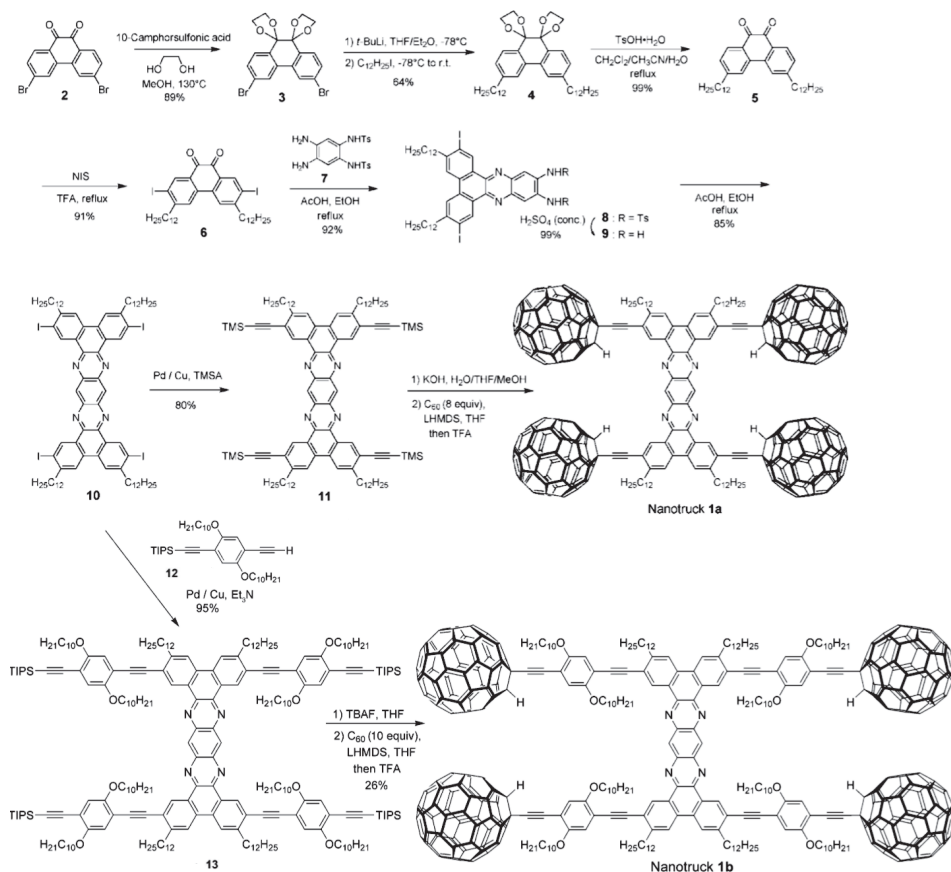


Rysunek 9. Nanociężarówka z pierwszej generacji – struktura [15]

Figure 9. Nanotrucks from the first generation – their structure [15]

Zanim udało się zsyntezować przedstawione wyżej nanociężarówka otrzymano prototyp – tzw. półciężarówkę, która przyczyniła się do zrozumienia mechanizmu powstawania nanociężarówek w ich pełnej odsłonie i pozwoliła na ich syntezy. Najważniejsze było zrozumienie, że standardowa reakcja etynylowania (tworzenia potrójnego wiązania w mostku łączącym C_{60} z podwoziem) nie była wystarczająco dobra, aby później przyłączyć pożądaną liczbę fulerenów. Pomyślny wynik reakcji otrzymano podczas etynylowania *in situ* z nadmiarem fulerenów, gdzie końcowe alkiyny były deprotonowane przy użyciu heksametylodysilazydu litu (Schemat 2). Poniższa reakcja była na tyle efektywna, że została zastosowana do produkcji nanociężarówki tzw. „pierwszej generacji” (nanociężarówka 1a na Rysunku 9). Nanociężarówka 1a była niestety strukturą bardzo słabo rozpuszczalną, dlatego też powstała nanociężarówka 1b, będąca zmodyfikowaną wersją 1a, do której zostały wprowadzone długie łańcuchy alkilowe. Zabieg ten znacznie poprawił rozpuszczalność struktury. Dzięki temu, dowiedziano się, że obecność długich jednostek alkilowych jest niezbędna przy produkcji nanomaszyn, aby były rozpuszczalne [19].

Schemat 2. Nowa metoda syntezy: etynylowanie *in situ* fulerenów C_{60} [19]Scheme 2. New synthesis method: *in situ* ethynylation of C_{60} fullerenes [19]



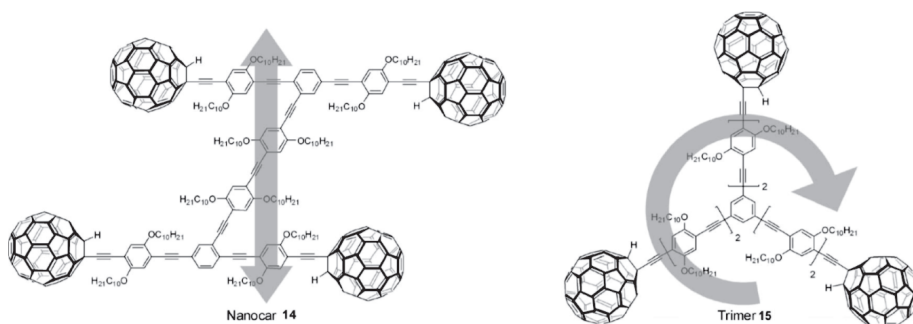
Schemat 3. Synteza oryginalnych nanociężarówek. 2 – dibromo-diketone; 3 – diacetal; 5 – odblokowany diketone; 6 – diketone z dwoma jodami; 7 – „mostek” łączący boki podwozia; 8 – pół-podwozie zablokowane; 9 – pół-podwozie odblokowane; 10 – pełne podwozie nanociężarówek; 11 – podwozie ciężarówki 1a; 13 – podwozie ciężarówki 1b [18]

Scheme 3. Synthesis of original nanotrucks. 2 – dibromo-diketone; 3 – diacetal; 5 – unlocked diketone; 6 – diketone with two iodides; 7 – “bridge” connecting the sides of the chassis; 8 – locked semi-chassis; 9 – unlocked semi-chassis; 10 – full chassis of nanotrucks; 11 – chassis of truck 1a; 13 – chassis of truck 1b [18]

Schemat 3 przedstawia syntezę nanociężarówek pierwszej generacji. Sama pół-ciężarówka, czy też jej bezpośredni prekursor, nie mogły być użyte do syntezy przedstawionych na schemacie 3 nanociężarówek 1a i 1b, ponieważ przy obecności długich łańcuchów alkilowych nie istniała możliwość odłączenia grup zabezpieczających ugrupowania ketonowe, a co za tym idzie, nie można było utworzyć podwozia nanociężarówek. Mimo tego widać w tych syntezach trochę podobieństw. Związkiem wyjściowym jest tu pewien aromatyczny dibromo-diketone, tak samo jak w syntezie pół-ciężarówki, ale w tym wypadku odbezpieczanie ugrupowań ketonowych następuje przed podłączeniem łańcuchów alkilowych. Od razu w pierwszym etapie blokuje się ugrupowania ketonowe glikolem etylenowym, w reakcji katali-

zowanej CSA, co daje nam diacetal. Następnie halogenek – brom, podmieniono litem, przy użyciu *t*-BuLi i od razu alkilowano to miejsce jodkiem *n*-dodecyłu, co w efekcie dało związek oznaczony numerem 4. Na tym etapie następuje odblokowanie ugrupowań ketonowych dzięki użyciu TsOH. Tak uzyskany na nowo diketon (5) jodowano przy użyciu NIS w TFA otrzymując diketon z dwoma podstawnikami jodu – 6 (jest to taka sama reakcja, jak pierwsza w szlaku syntezy półciązarówki). Tak otrzymany związek trzeba teraz połączyć z drugą identyczną cząsteczką poprzez utworzenie „mostu” między nimi, czyli ostatecznie podwozia do nanociężarówki. W tym celu związek nr 6 poddano kondensacji ze związkiem nr 7 (Schemat 3) otrzymując półpodwozie. Dalej, w celu przyłączenia drugiej cząsteczki diiodydu odblokowano część mostkującą, wymieniając grupy tosyłowe na atomy wodoru, przy użyciu H_2SO_4 . Dzięki temu w kolejnej reakcji kondensacji powstało pełne podwozie (10). W tym miejscu synteza rozgałęzia się w dwóch kierunkach mogąc prowadzić do nanociężarówki 1a lub 1b. Jeśli chce się otrzymać tą pierwszą, to związek należy sprząć z TMSA w obecności katalizatora palladowego. Wówczas otrzymana cząsteczka, która w miejscu gdzie wcześniej były atomy jodu, posiada teraz podłączone poprzez acetylen cząsteczki TMS. Ostatnim krokiem syntezy jest usunięcie ugrupowań TMS (desililowanie) oraz etynyłowanie *in situ* w THF z nadmiarem C_{60} , w celu przyłączenia kół – tak jak było to przy syntezie półciązarówki. Jak wcześniej wspomniano nanociężarówka 1a jest nierozpuszczalna, przez co mało użyteczna, z tego też powodu obranie drugiej drogi zakończenia syntezy jest dużo lepszą koncepcją. W tym celu na etapie, gdzie przyłączałoby się TMSA, wymieniamy ten związek na cząsteczkę 12, która jest „wzmocniaczem” rozpuszczalności. Inne części syntezy, nie ulegają zmianie - synteza kończy się tak samo na etynyłowaniu *in situ* i otrzymujemy nanociężarówkę 1b, która jest lepiej rozpuszczalna. Otrzymany materiał może być w pełni scharakteryzowany i dobrze oczyszczony [15, 18, 19].

3.4. DRUGA GENERACJA NANOMASZYN – NANOSAMOCHODY

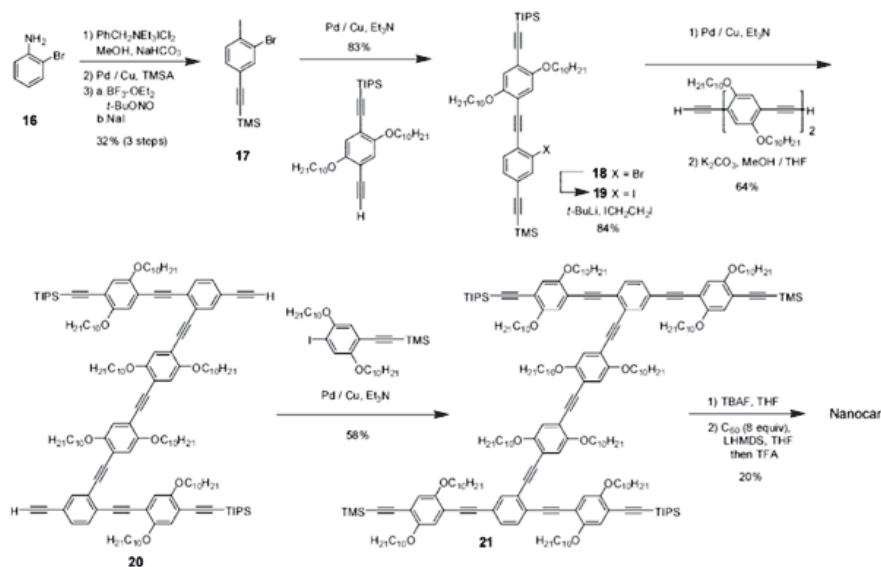


Rysunek 10. Druga generacja nanomaszyn oparta na podwoziu OPE. Strzałki wskazują sposób poruszania się maszyny [15]

Figure 10. The second generation of nanomachines based on the OPE chassis. The arrows indicate how the machine moves [15]

Pierwsza generacja nanomaszyn nie spełniała wszystkich oczekiwań badaczy – nanomaszyny nie poruszały się odpowiednio na oczekiwanych powierzchniach, w trybie kontrolowanym. Zatem zaczęto myśleć nad kolejną generacją – maszynami drugiej generacji były nanosamochody i trimery. Zostały one oparte na półsztywnym podwoziu OPE (Rys. 10). Dopiero dzięki maszynom drugiej generacji, po raz pierwszy zaprezentowano ruch wspomagany toczeniem się kół, a nie np. zwykłego, sztywnego przesuwania cząsteczki po jakiejś powierzchni przy użyciu końcówki STM. Poprzez termiczne wzbudzenie trimera i nanosamochodu zaobserwowano kolejno ruch obrotowy i translacyjny. Dzięki podwoziu OPE zyskały one maksymalnie zwiększoną rozpuszczalność, co w porównaniu z nanociężarówką 1b, jeszcze bardziej ułatwiło ich oczyszczanie i scharakteryzowanie. Niestety, również ze względu na budowę nowego podwozia, cząsteczki te utraciły możliwość przenoszenia ładunków molekularnych – brak atomów azotu w strukturze. Stąd też nazwa nanosamochód, a nie nanociężarówka. Ogólnie podwozie OPE działa w sposób podobny do rzeczywistego samochodowego zawieszenia, dając cząsteczce nanokrystaliczną elastyczność, prostopadłą w stosunku do jej powierzchni, co daje jej możliwość wspinania się na wysokość jednego atomu Au [15, 18, 19].

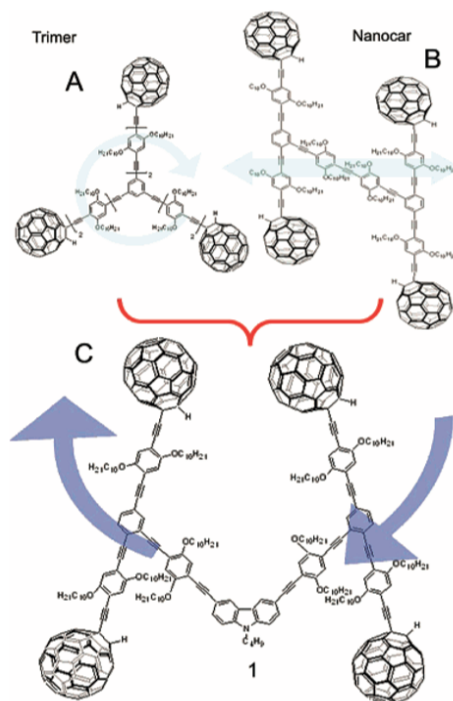
Synteza podwozia OPE oparta jest na kilkukrotnym powtórzeniu reakcji sprzęgania Sonogashiry oraz tak jak w pierwszej generacji na podłączeniu kół, dzięki etynyłowaniu *in situ* (Schemat 4). Związkiem wyjściowym jest *o*-bromoanilina, która jest jodowana i sprzężana z TMSA, na katalizatorze palladowym. Następnie mamy kolejne sprzęganie, gdzie atom jodu zastępowany jest jedną z trzech jednostek pełnej osi. W kolejnym kroku (18 → 19) następuje wymiana bromu, pochodzącego z 2-bromoaniliny na atom jodu (jest to niezbędne, aby przeprowadzić kolejny krok) i znowu sprzęganie, z dwoma kolejnymi jednostkami podwozia oraz usunięcie dwóch ugrupowań TMS, dające związek nr 20. Na początku nanosamochód posiadał właśnie podwozie w takiej formie, do którego były przyłączone cztery koła fullerenowe, ale tak jak przy poprzedniej generacji, taka struktura wykazywała małą rozpuszczalność. W związku z tym zastosowano ostatnią już reakcję sprzęgania otrzymując podwozie oznaczone numerem 21, które po usunięciu grup zabezpieczających i etynyłowaniu *in situ* z nadmiarem C_{60} dało nanosamochód 14 (Rys. 10) [15, 18, 19].



Schemat 4. Synteza podwozia nanosamochodu z drugiej generacji. 16 – 2-bromoanilina; 17 – jodowana bromoanilina sprzężona z TMSA; 18,19 – związek 17 z jednostką środkowego podwozia (z bromem lub jodem jako podstawnikami); 20 – podwozie pierwotnego nanosamochodu; 21 – podwozie nanosamochodu 14 [15]

Scheme 4. Chassis synthesis of a second generation nanocar. 16 – 2-bromoaniline; 17 – iodinated bromoaniline conjugated to TMSA; 18,19 – compound 17 with the central chassis unit (with bromine or iodine as a substituent); 20 – chassis of the original nanocar; 21 – chassis of nanocar 14 [15]

Trimer 15 (Rys. 10), kolejna inna cząsteczka z tej samej generacji nanomaszyn, ma podobne do nanosamochodu elementy budowy - sześć takich samych jednostek w podwoziu i takie same koła z fullerenów, jednak jej synteza przebiega trochę inaczej. Zaczyna się od hydrochinonu, z którego, również w kilku reakcjach, głównie sprzęganiach Sonogashiry otrzymujemy cząsteczkę prekursora – dwie połączone jednostki podwozia zablokowane z jednej strony przez TIPS. Końcowe kroki syntezy to sprzężenie trzech takich cząsteczek z trójjodobenzenem dające trygonalne podwozie OPE oraz tak jak wszędzie wcześniej podłączenie fullerenów [20].



Rysunek 11. Nanosamochód kątowy – czyli połączenie trimera i nanosamochodu zwykłego [21]

Figure 11. Angular nanocar – a combination of a trimer and an regular nanocar [21]

Innymi godnymi uwagi pojazdem tej generacji nanomaszyn są: nanowiatraczek, poruszający się w ten sam sposób co trimer, ale posiadający tetragonalne podwozie i nanosamochód kątowy. Ten drugi został zaprojektowany w taki sposób, aby połączyć system poruszania się nanosamochodu 14 i trimera. Jego skośne podwozie, widoczne na Rys. 11, posiada w centrum cząsteczkę karbazolu. Taka budowa przyczynia się do ruchu kołowego cząsteczki [21].

3.5. NANOSAMOCHODY Z KOŁAMI Z KARBORANÓW I CZĄSTECZEK METALOORGANICZNYCH

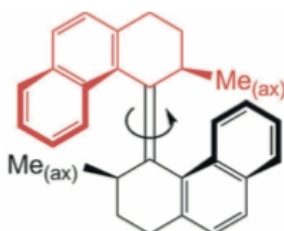
Nanosamochody z kołami z C₆₀ niezdadne były do dalszej budowy nanomaszyn, np. takich które miałyby ruch indukowany światłem. Powodem był zbyt szybki transport energii do fullerenów rozpraszanej na ich powierzchni. W celu poprawienia tego aspektu zastosowano *p*-karborany, mające tak jak fullereny, sferyczny kształt oraz dodatkowo aromatyczną naturę i dużą odporność. W przeciwieństwie do fullerenów, *p*-karborany są rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych i nie hamują metaloorganicznego sprzęgania, co dobrze wpływa na syntezę molekularnych maszyn. W ten sposób zostały zsyntezowane nowe nanomaszyny: nowy

nanosamochód kątowy, nowa odmiana trimera oraz nanogąsienica; które poruszały się analogicznie do poprzedników [15].

Inną próbą stworzenia efektywniejszego molekularnego koła było zastosowanie kompleksu *trans*-alkinylo-bis-(1,2-bis-(difenylfosfino)etano) rutenu (II). Pozwalały one na swobodną rotację, a działające na zasadzie opony duże ligandy fosfinowe wchodziły w interakcję z podłożem [15].

3.6. SWOBODNIE PORUSZAJĄCE SIĘ NANOSAMOCCHODY

Samochód ten posiada, zasilany energią słoneczną lub ciepłą silnik molekularny, znajdujący się w środkowej części podwozia, który napędza ruch całej maszyny, działając na zasadzie kół łopatkowych. Jest to silnik Feringa – pierwszy taki silnik napędzany światłem, zsyntezowany już w 1999 roku (Rys. 12).



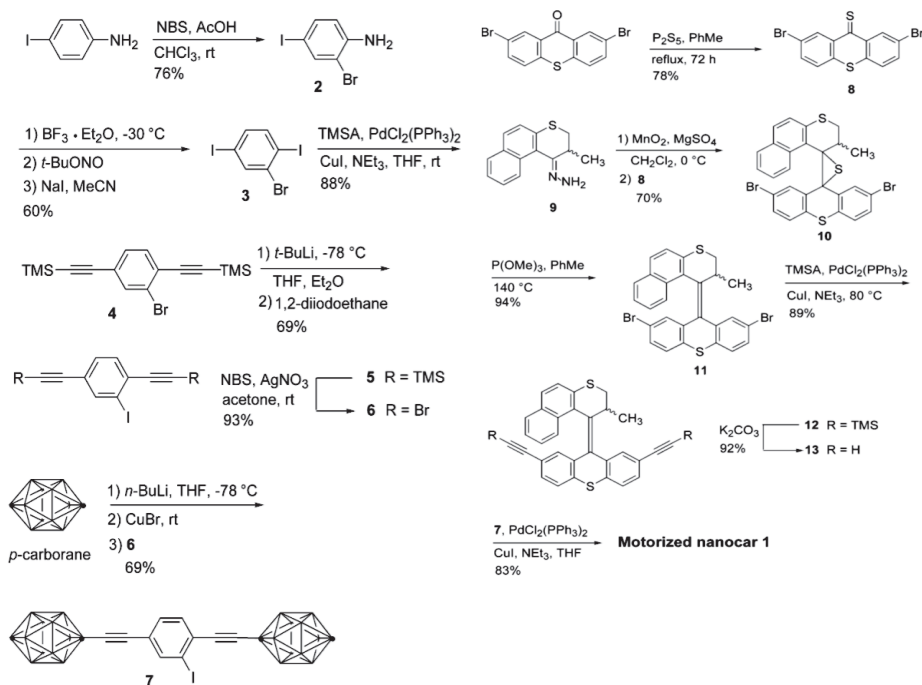
Rysunek 12. Pierwszy zasilany światłem obrotowy silnik. Feringa i współpracownicy, 1999 [18]

Figure 12. First light-driven rotary engine. Feringa and associates, 1999 [18]

Podstawowy swobodnie poruszający się nanosamochód powstał dzięki połączeniu silnika Feringa oraz dwóch osi *p*-karboranowych (schemat 5) Jego końcowa struktura jest znacznie prostsza niż nanomaszyny pierwszej i drugiej generacji. Spowodowane jest to głównie zastosowaniu *p*-karboranów, co z kolei przekłada się na dużo szybszą i prostszą syntezę niż dotychczas [19]. Synteza ta składa się z dwóch etapów – syntezę osi i syntezę zmotoryzowanego podwozia. Oś, z kolei syntezowana jest w sześciu etapach. Związkiem wyjściowym jest tu 4-jodoanilina, którą bromujemy w pozycji *orto*. Następnie grupę aminową zastępujemy drugim atomem jodu. W kolejnych krokach z dwóch stron cząsteczki stosujemy sprzęganie Sonogashiry w celu dodania alkinyłowych osi oraz przeprowadzamy interkonwersję halogenową z bromu na jod. Przedostatnią reakcją jest bromowanie *in situ* ugrupowań TMS w celu zastąpienia ich bromem. Na koniec dwie przygotowane wcześniej cząsteczki *p*-karboranu sprzęga się z przygotowaną osią bromoalkinową.

Dwie takie cząsteczki potrzebne są w dalszej syntezie swobodnie poruszającego się nanosamochodu. Poprzez podgrzewanie 2,7-dibromotioksentenonu otrzymujemy tioketon, który następnie łączymy z cząsteczką wcześniej utlenionego do niestabilnego diazowego związku hydrazonu. Otrzymana w ten sposób izomeryczna mieszanina episulfidów jest odsiarczana dając związek 11 (Schemat 5). Sam silnik

złożony w tym momencie jest z tioksantenu oraz nafto-[2,1-*b*]tiopiranu. Ostatecznie sprzęgamy z TMSA stosując reakcję Sonogashiry i składamy nanosamochód podłączając osie z karboranami [23].



Schemat 5. Przykład syntezy swobodnie poruszającego się nanosamochodu [23]. 2 – 2-bromo-4-jodoanilina; 3 – bromowany diiodobenzen; 4 – diiodobenzen sprzężony z osiami; 7 – oś nanosamochodu; 8 – tioke-ton; 9 – hydrazon; 10 – episulfid; 11 – odsiarczony episulfid

Scheme 5. An example synthesis of a freely-moving nanocar [23]. 2 – brominated diiodobenzene; 4 – diiodobenzene coupled to the axes; 7 – the axis of the nanocar; 8 – thioke-ton; 9 – hydrazon; 10 – episulfide; 11 – desulfurized episulfide

4. RUCH NANOMASZYN

4.1. CZYNNIKI WPRAWIAJĄCE NANOMASZYNY W RUCH

Istnieje wiele różnych metod wprawiania nanomaszyn w ruch i jeszcze więcej systemów ich poruszania. Pierwsza generacja nanomaszyn, czyli nanociężarówka z ruchem miała mało wspólnego. Testowano je na powierzchni ze złota, tak jak większość innych testów przeprowadzanych później, a jedyną metodą poruszania nimi było „sztywne” przesuwanie ich końcówką STM po podłożu. Zarówno poruszanie jak i kontrolowanie ich ruchu było trudne i nieefektywne.

Pierwsze sukcesy w poruszaniu się nanomaszyn przyniosła druga generacja. Udało je się wprowadzić w ruch indukowany termicznie oraz ruch w polu elektrycznym końcówki STM (ruch na zasadzie ciągnięcia, bez dotykania).

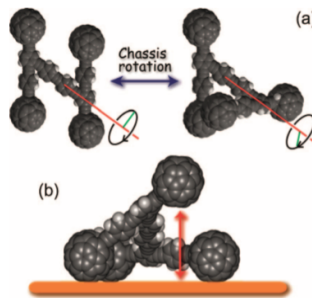
Przełomem w ruchu nanomaszyn było zastosowanie podwozia zbudowanego z całkowicie swobodnie działającego silnika molekularnego, na bazie silnika Feringa z 1999 roku. Silnik ten wprowadzany jest w ruch za pomocą światła lub wysokiej temperatury.

Testowano też maszyny na innych podłożach niż złoto, np. na szkle albo na podłożu z polem magnetycznym [15, 23, 25, 26].

4.2 SPOSOBY PORUSZANIA SIĘ NANOMASZYN

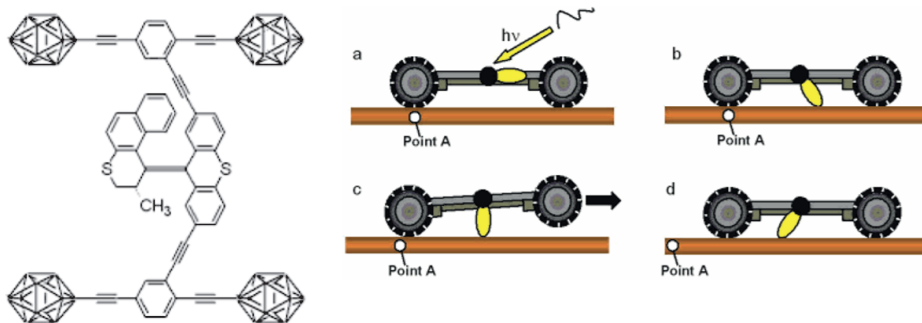
Prawie każda nanomaszyna, w zależności od swojej budowy, wykonuje inny rodzaj ruchu. Nanopojazdy drugiej generacji były w stanie wykonywać ruch translacyjny (nanosamochód), rotacyjny (trimer) lub kołowy (kątowy nanosamochód) (Rys. 10–11).

Ruch translacyjny jest oparty na strukturze nanomaszyny wyglądem przypominającą literę Z. Jest to ruch posuwisty do przodu, ale w rzeczywistości przypomina on coś na kształt wspinaczki - podwozie tego nanosamochodu przekręca się powodując uniesienie jednego z kół samochodu w górę, a później jego opuszczenie i podciągnięcie się (Rys. 14). Stąd właśnie wniosek, że potrafi się wspiąć na wysokość jednego atomu złota [19, 25].



Rysunek 13. Ruch nanosamochodu z drugiej generacji [15]

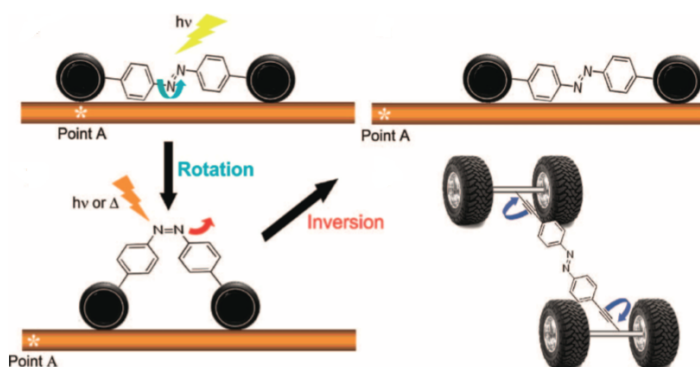
Figure 13. Movement of a second-generation nanocar [15]



Rysunek 14. Swobodnie poruszający nanosamochód (po lewej) i jego sposób poruszania się (po prawej) [23]
 Figure 14. Freely moving car (on the left) and his way of moving (on the right) [23]

Na Rysunku 14 przedstawiony jest ruch w pełni swobodnie poruszającego się nanosamochodu z podwoziem na bazie silnika Feringa. Powierzchnia pod nanosamochodem jest rozgrzana do minimum 65°C, a na silnik pada światło o długości fali 365 nm. W takim układzie silnik zaczyna się obracać powodując przetoczenie auta po podłożu w sposób ciągły, dopóki źródło światła nie zniknie. Na tym rysunku przedstawiono również przemieszczenie się pojazdu w stosunku do punktu A [23, 24].

Ostatnim, o którym wspomnę, dosyć ciekawym sposobem poruszania się jest ruch cząsteczki nanorobaka. Jest on również indukowany promieniami świetlnymi, ale nanorobak ma zupełnie inne podwozie. Jego ruch polega na rotacyjnej zmianie izomeryzacji cząsteczki w podwoziu z *trans* do *cis*. Powoduje to podniesienie całej cząsteczki pojazdu do góry. Napromieniowanie dłuższą falą światła (o mniejszej energii) powoduje powrót cząsteczki do stanu pierwotnego, wraz z przesunięciem się po ogrzanej powierzchni (Rys. 15) [15].



Rysunek 15. Mechanizm poruszania się cząsteczki nanorobaka [15]
 Figure 15. Nanoworm mechanism of movement [15]

5. ZASTOSOWANIE NANOTECHNOLOGII

5.1. W MEDYCYNIE

Pomimo że zastosowania nanotechnologii w medycynie są ciągle na etapie badań to i tak w diagnostyce jak oraz leczeniu, istnieje wiele przykładów wykorzystania tej nauki.

Nanomateriały stosowane są m.in. w identyfikacji biomarkerów, obrazowaniu patologicznych zmian tkanek czy nawet regeneracji tkanek. Najnowsze badania stosowane są w terapii nowotworów, chorób układu krążenia, chorób neurologicznych i innych. Do obrazowania narządów i tkanek zazwyczaj używa się nanocząstek i kropek kwantowych. W roku 1998 zastosowano znakowanie pierwotniaków pasożytniczych takich jak *Gardia lamblia* kropkami kwantowymi połączonymi z przeciwciałami w celu wykrycia pasożyta. Dało to do 1,5–1,9 razy silniejszy sygnał niż metody dotychczasowe oraz uzewnętrzniło doskonałą fosfolabilność, dłuższy czas fluorescencji i szersze pasmo absorpcji. Żeby było to możliwe konieczna była funkcjonalizacja nanostruktury przy użyciu pasującego liganda, swoistego dla receptora komórek, które obrazujemy. Dany nanomateriał może mieć np. właściwości fluorescencyjne, dzięki czemu po przyłączeniu się i ekspozycji na promieniowanie o długości fali wzbudzenia zobaczymy oznakowane komórki. Dzięki tym i kilku innym właściwościom kropki kwantowe są bardzo popularne przy obrazowaniu komórek nowotworowych. Właśnie tak zostały fluorescencyjnie zobrazowane komórki naskórkowego raka gardła przy użyciu kropek kwantowych z rdzeniami CdSe i InP. Innym przykładem może być nanocząsteczka kobaltu i żelaza powleczone złotem, mająca jednocześnie właściwości terapeutyczne w stosunku do komórek nowotworowych. Rdzeń Fe-Co dawał w tym przypadku możliwość obrazowania za pomocą magnetycznego rezonansu, a powłoka ze złota była inhibitorem proangiogenego czynnika wzrostu VEGF-165 [5, 27].

Nanostruktury mogą też posłużyć jako transportery leków na poziomie komórkowym. Znacznie polepsza to farmakokinetykę, a co za tym idzie lek szybciej się rozpuszcza, absorbuje i osiąga pożądane stężenie w tkance docelowej. Przykładem, gdzie mamy zapewniony efekt terapeutyczny i jednoczesną kontrolę tego procesu jest łączenie kropek kwantowych z lekami antynowotworowymi, np. hermetyzacja kropek w chitozanie z kwasem foliowym i substancją leczniczą – deksorubicyną. W ten sposób mogą być wykorzystane też nanorurki, najczęściej ZnO. Ta metoda powala na ciągłedozowanie leku..W takim przypadku nie dość, że mamy dostarczany lek to ZnO jest dodatkowo silnie bakteriobójczy oraz powoduje szybsze gojenie ran, poprzez jej wysuszenie [27].

Ze względu na ich unikalne struktury, nanomateriały mogą naśladować naturalne tkanki, a dzięki temu przysłużyć się do produkcji sztucznych narządów i tkanek. Mogą też działać jako wspomaganie dla tkanek podniszczonych, ułatwiając im regenerację. Około 2011 roku, stworzono tzw. nanołate, która pomaga regenerować

serce zniszczone po zawale. Wytworzono właśnie takie wspomaganie (rusztowanie) z nanorurek węglowych, w których środowisku dobrze namnażały się kardiomyocyty, budując nanołatę, którą potem można było wszczepić do uszkodzonego serca. Udało się również zregenerować tkankę kostną, dzięki nanohydroksyapatytowi w postaci granulek, który uczestniczył w zwiększaniu adhezji i proliferacji osteoblastów oraz w mineralizacji kości. W ostatnich latach mówi się, że będzie możliwe stworzenie i zaprogramowanie nanomaszyn (nanorobotów) naprawiających poszczególne komórki, w sposób bardziej precyzyjny niż jakikolwiek sprzęt wykorzystywany obecnie. Można by było nimi w bardzo szybki sposób (do kilku minut) usuwać zakażenia bakteryjne, zamiast stosowania terapii antybiotykowej przez kilka tygodni, czy nawet wykorzystywać je do przeprowadzania skomplikowanych operacji na poziomie komórkowym, takich jak wyeliminowanie wybranych komórek nowotworowych, bądź naprawy wcześniej zmienionych [5, 27].

5.3. W PRODUKCJI KOSMETYKÓW, ŻYWNOŚCI I W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Również w produkcji kosmetyków czy żywności wykorzystywana jest nanotechnologia. W przypadku tych pierwszych używane są np. nanocząstki, które znacznie polepszają skuteczność ich działania oraz bioprzyswajalność. Nanocząstki Au i Ag, mające wysoką aktywność biologiczną, mogłyby zastępować dotychczas stosowane środki konserwujące w kosmetykach. W kosmetyce używane są też tzw. nanokapsułki (pojemniki), w których zamykane są różne substancje biologicznie aktywne jak witaminy, ekstrakty roślinne czy olejki eteryczne – dzięki temu możliwa jest poprawa ich stopnia wchłaniania do organizmu [5].

W produkcji żywności nanomateriały służą głównie do produkcji opakowań, w postaci nanokompozytów polimerowych, ale istnieje też np. nanoemulsja, którą można stosować do produkcji lodów, śmietany i czekolady o obniżonych zawartościach tłuszczu i małej ilości kalorii. W ochronie środowiska natomiast nanomateriały stosowane są np. do odsalania wody, jej oczyszczania lub oczyszczania odpadów niebezpiecznych [5].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.F. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, 1959, <http://www.phy.pku.edu.cn/~qhcao/resources/class/QM/Feynman%27s-Talk.pdf>; polskie tłumaczenie: R.F. Feynman, *Przyjemność poznawania*, Prószyński i S-ka, Warszawa, str. 107.
- [2] <https://www.britannica.com>
- [3] The Nobel Prize in chemistry 2016, *How molecules became machines*, The Royal Swedish Academy of Sciences.
- [4] K.E. Drexler, *Engines of creation: The coming era of nanotechnology*, Doubleday, 1986.
- [5] J.L. Sokół, *Ekonomia i Zarządzanie*, 2012, **4**, 18.

- [6] D. Fanfair, S. Desai, C. Kelty, *The early history of nanotechnology*, <https://cnx.org/content/m14504/1.1/>.
- [7] www.imm.org.
- [8] www.timetoast.com/timelines.
- [9] P. Ghosh, *Introduction to nanomaterials & nanotechnology*, <http://nptel.ac.in/courses/103103033/module9/lecture1.pdf>.
- [10] L. Scully, *Study Reveals Organic Semiconductors' Overwhelming Thermoelectric Efficiency*, April (2016): www.machinedesign.com.
- [11] D. Zherebetskyy, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Ali-visatos, L.-W. Wang, *Science*, 2014, **344**, 1380.
- [12] K. Purohit, P. Khitoliya, R. Purohit, *Int. J. Scient. Eng. Res.*, 2012, **3**, 79.
- [13] T. Sasaki, J.M. Guerrero, J. Tour, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8522.
- [14] *Technique for Synthetising nanomaterials*, 2016, https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture11_Synthesis.pdf.
- [15] G. Vives, J.M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 473.
- [16] G. Jimenez-Bueno, G. Rapenne, *Tetrahedron Letts.*, 2003, **44**, 6261.
- [17] L. Grill, K.H. Reider, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne, C. Joachim, *Sur. Science*, 2005, **584**, L153.
- [18] Y. Shirai, Y. Zhao, A.J. Osgood, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J.M. Guerrero, K.F. Kelly, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4854.
- [19] Y. Shirai, J.F. Morin, T. Sasaki, J.M. Guerrero, J.M. Tour, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1043.
- [20] Y. Shirai, Y. Zhao, L. Cheng, J.M. Tour, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2129.
- [21] T. Sasaki, A.J. Osgood, L.B. Alemany, K.F. Kelly, J.M. Tour, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 229.
- [22] E.R. Kay, D.A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 10080.
- [23] J.-F. Morin, Y. Shirai, J.M. Tour, *Org. Letts.*, 2006, **8**, 1713.
- [24] P.-T. Chiang, J. Mielke, J. Godoy, J.M. Guerrero, L.B. Alemany, C.J. Villagómez, A. Saywell, L. Grill, J.M. Tour, *ACS Nano*, 2012, **6**, 592.
- [25] L. Grill, M. Alemany, K.-H. Reider, F. Moresco, G. Rapenne, C. Joachim, M.V. Peters, S. Hecht, *J. Scan. Probe Microsc.*, 2007, **2**, 19.
- [26] S. Khatua, J.M. Guerrero, K. Claytor, G. Vives, A.B. Kolomeisky, J.M. Tour, S. Link, *ACS Nano*, 2009, **3**, 351.
- [27] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Chemik*, 2012, **66**, 219.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 grudnia 2018 roku