XVI CONGRESSO NAZIONALE DEI CHIMICI

Palazzo Campanella - REGGIO CALABRIA 29-30-31 maggio 2014

Chimica 2.0 – "Catalizziamo la Crescita"

Macchine molecolari: realtà o fantascienza?

Alberto Credi

Photochemical Nanosciences Laboratory
Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"
Università di Bologna
via Selmi, 2
40126 Bologna

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA – A.D. 1088

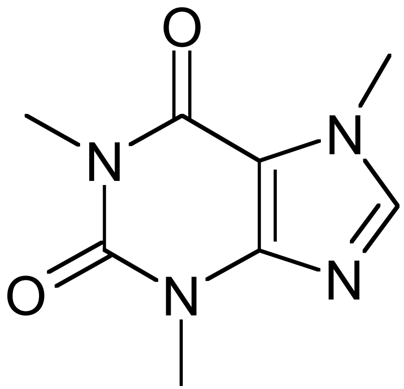
BOLOGNA – Photochemical Nanosciences Laboratory

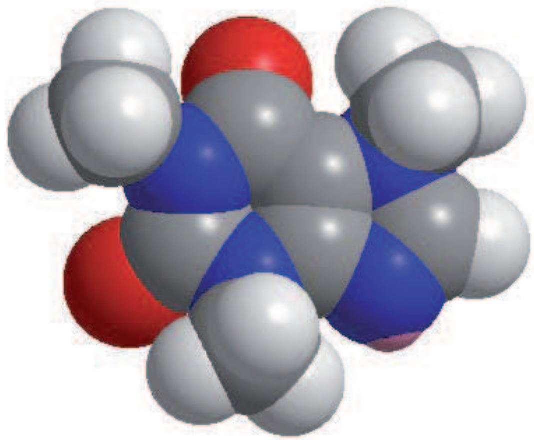
alberto.credi@unibo.it

www.credi-group.it
www.photonanolab.it

Caffeina

$C_8H_{10}O_2N_4$





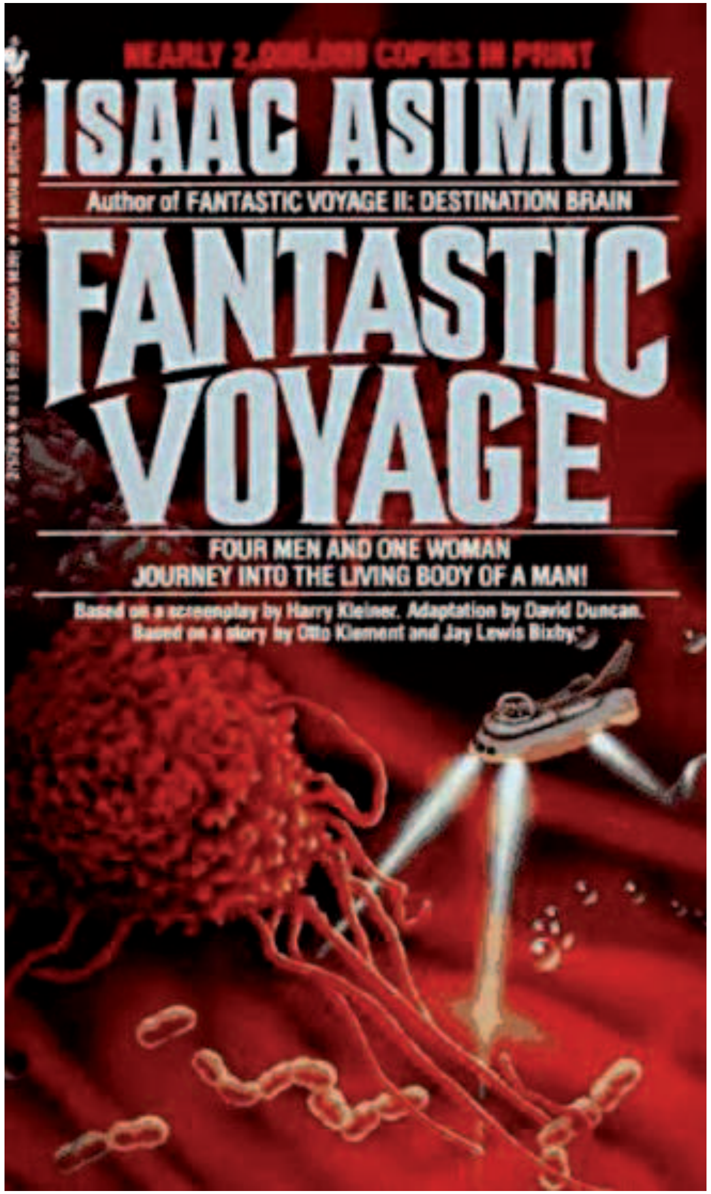
0.0000000007 m

0.7 nm

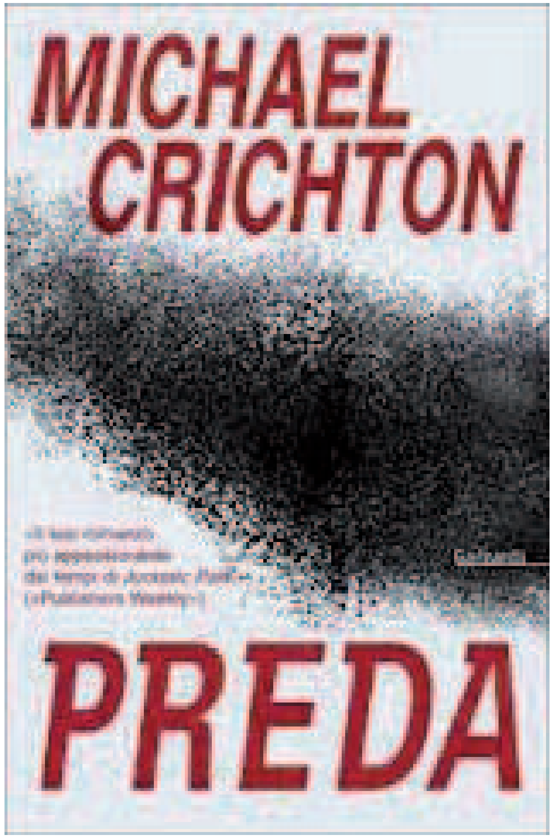
1 nanometro (nm) = 1 miliardesimo di metro

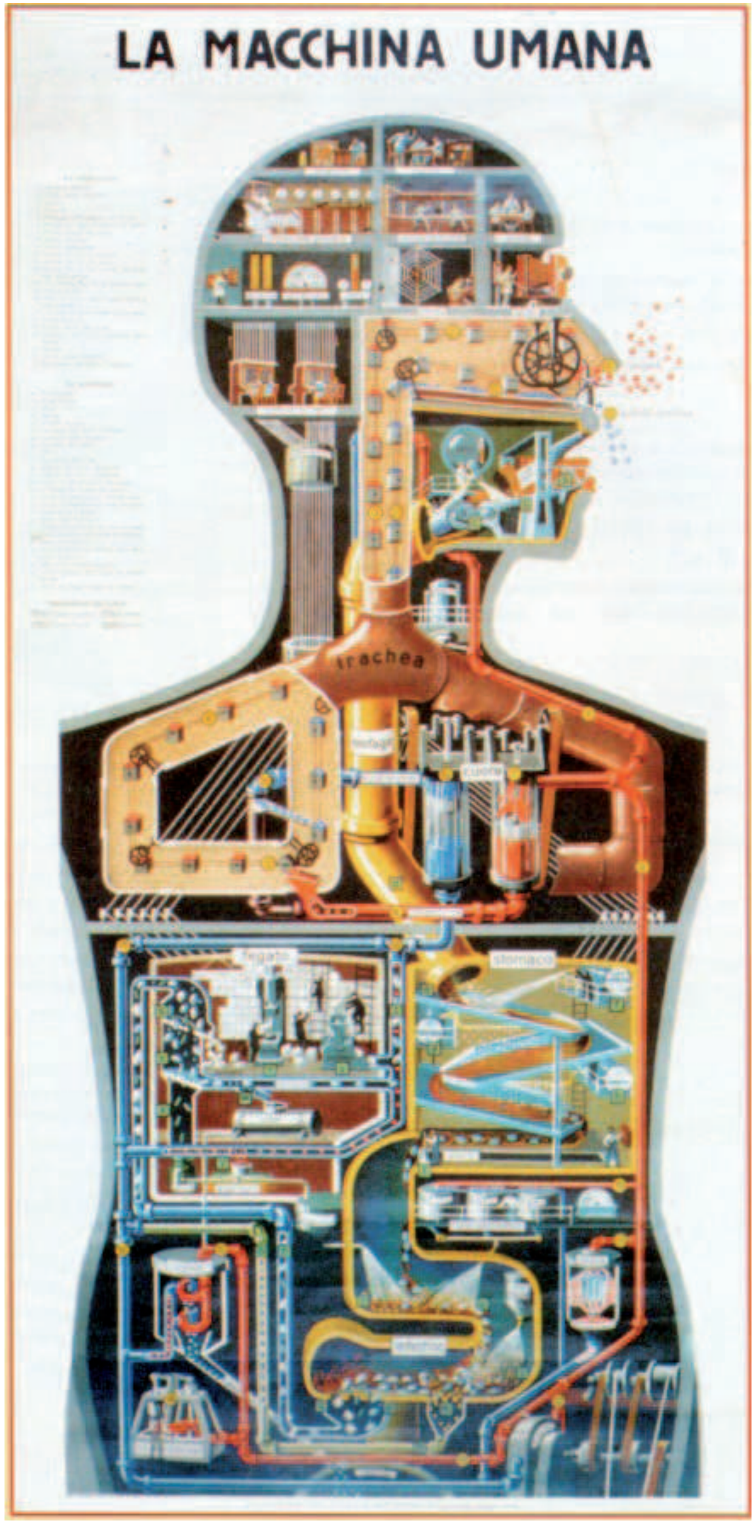
spessore di un capello = 100.000 nanometri

NANOTECNOLOGIA = tecnologia alla scala dei nanometri

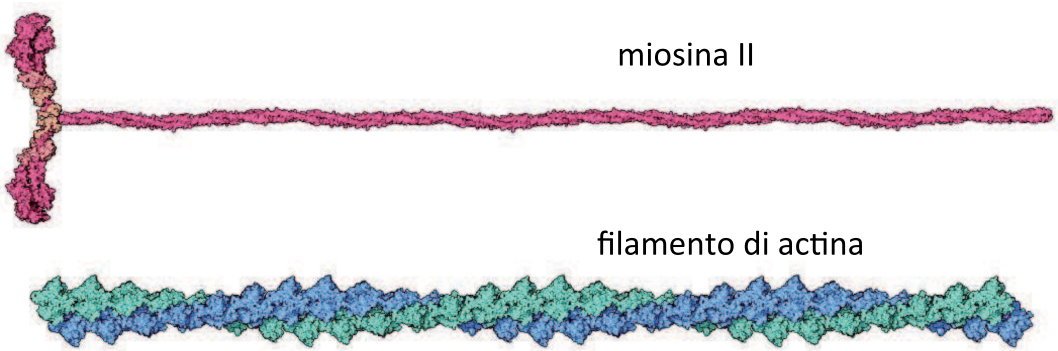

NEARLY 2,000,000 COPIES IN PRINT
ISAAC ASIMOV
Author of FANTASTIC VOYAGE II: DESTINATION BRAIN
FANTASTIC VOYAGE
FOUR MEN AND ONE WOMAN
JOURNEY INTO THE LIVING BODY OF A MAN!
Based on a screenplay by Harry Kleiner. Adaptation by David Duncan.
Based on a story by Otto Klement and Jay Lewis Bixby.

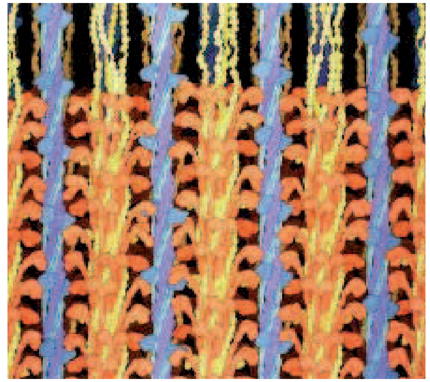

VIAGGIO
ALLUCINANTE


MICHAEL
CRICHTON
PREDA

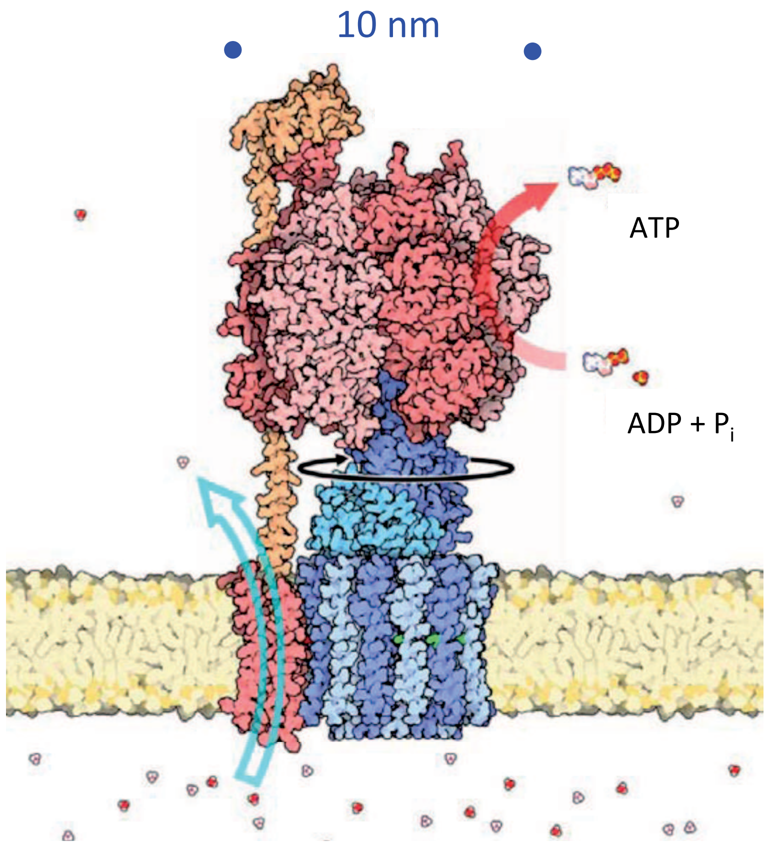

LA MACCHINA UMANA
trachea

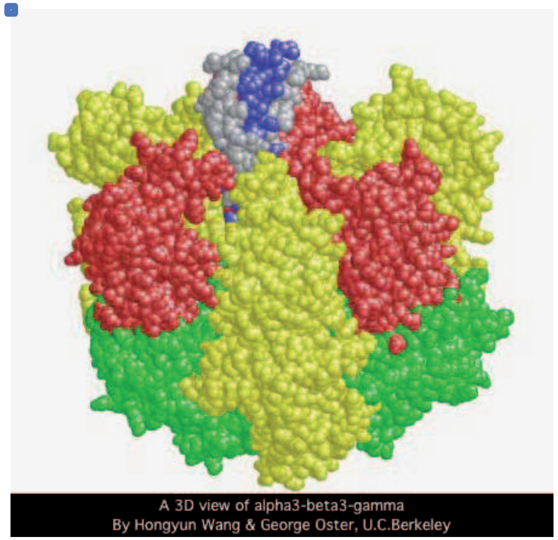
Miosina (motore lineare)





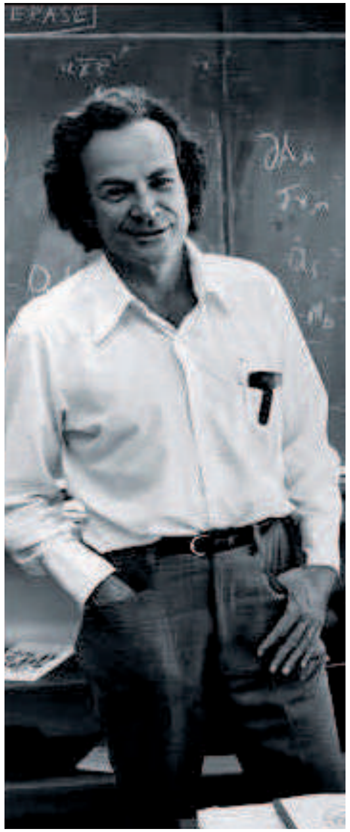
ATPasi (motore rotatorio)





Illustrazioni di David Goodsell, The Scripps Institute, La Jolla, CA. Riprodotte con il consenso dell'autore

C'è un sacco di posto là sotto



[...] Considerate la possibilità che anche noi, come la biologia molecolare, siamo in grado di costruire oggetti piccolissimi che facciano quello che vogliamo; allora potremo anche produrre macchine capaci di manovrare a quel livello.

R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom"
Discorso alla Società Americana di Fisica, 29 Dicembre 1959
www.zyvex.com/nanotech/feynman.html

A Photochemically Driven Molecular Machine**

By *Roberto Ballardini,* Vincenzo Balzani,**
Maria Teresa Gandolfi, Luca Prodi, Margherita Venturi,
Douglas Philp, Howard G. Ricketts, and *J. Fraser Stoddart**

In everyday life, we make extensive use of macroscopic devices called machines, which are assemblies of components designed for specific functions. The concept of a machine can be extended to the molecular level.[1–9] Whereas the ma-

[*] Dr. R. Ballardini
Istituto FRAE-CNR
via De Castagnoli 1, I-40126 Bologna (Italy)
Prof. V. Balzani, Prof. M. T. Gandolfi, Dr. L. Prodi, Prof. M. Venturi
Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italy)
Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. Philp, H. G. Ricketts
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (UK)

[**] This work was supported by the Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II) and the Italian Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica, and by SERC and Glaxo Group Research in the UK. We thank Anna Godi for some preliminary experiments.

Nanotechnology

Synthetic molecular motors

Anthony P. Davis

The construction of miniature, 'nano-scale' machines is a goal of modern science and technology, inspired by Richard Feynman's remark that "There's plenty of room at the bottom"[1]. Chemists, by the nature of their discipline, are already at the bottom, manipulating the smallest entities that have complex shapes (molecules), and which can therefore be used as engineering components. While engineers and physicists explore the top-down approach to nanoscale engineering through lithography and scanning probe microscopy, chemists are well placed to pursue the bottom-up strategy, whereby molecular-scale components are created using chemical synthesis and then self-assembled into devices by pre-programmed intermolecular forces[2].

Among the more interesting challenges in this area is the design and synthesis of 'molecular actuators', molecules that can undergo changes in shape in response to external stimuli and thereby, in principle, perform mechanical work. To date, most research has concentrated on two-state systems, ranging from classical *cis–trans* isomerism to more elaborate 'rotaxanes' and 'catenanes' (Fig. 1)[3,4], and biomolecular constructs, such as a device based on the transition of right-handed to left-handed DNA[5]. These systems, in which movement is driven by chemical, electrochemical or photochemical forces, are best described as molecular switches or shuttles, and they have great potential in, for example, molecular-scale information processing. However they are not capable of the continuous, unidirection-

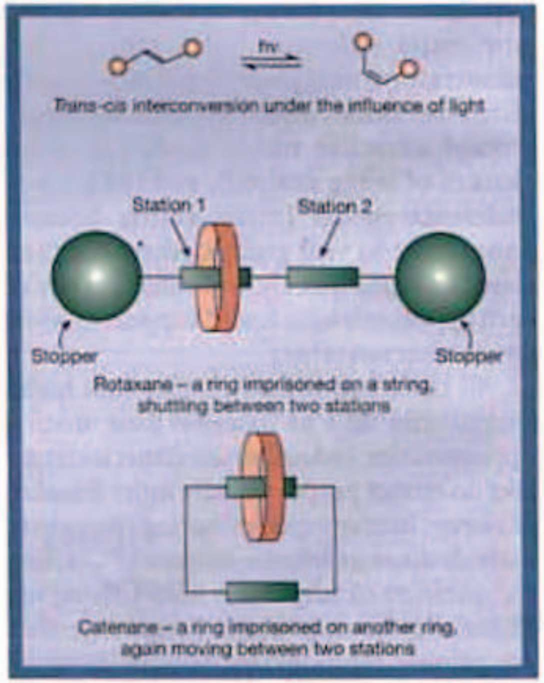
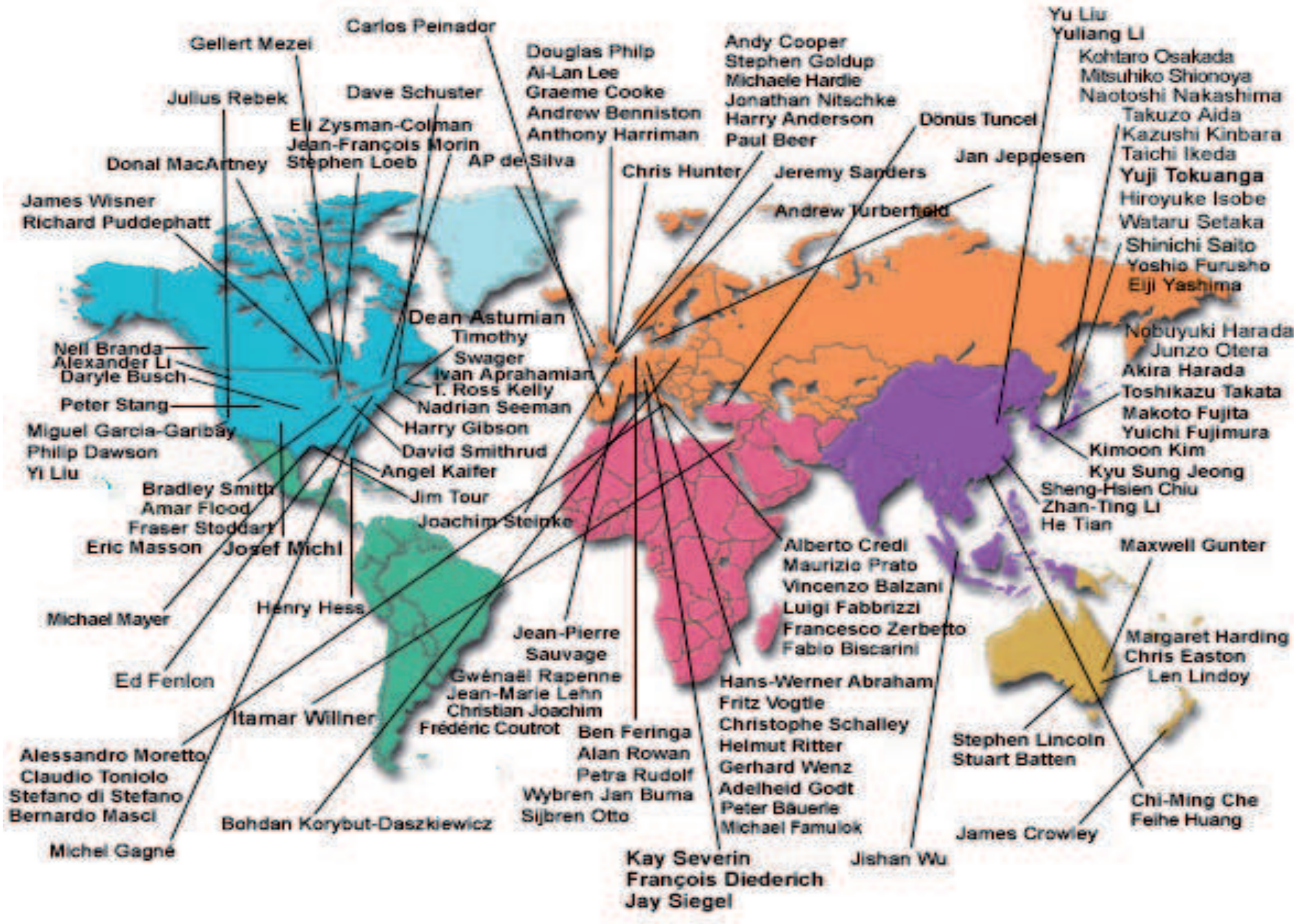


Figure 1 **Two-state molecular systems. Established molecular actuators include systems capable of *cis–trans* isomerism, where groups lie on the same (*cis*) or opposite (*trans*) sides of a double bond, and more complex strucures such as rotaxanes and catenanes. The rings in the rotaxanes and catenanes may be driven between stations by chemical, electrochemical or photochemical input.**

Le macchine molecolari artificiali nel mondo



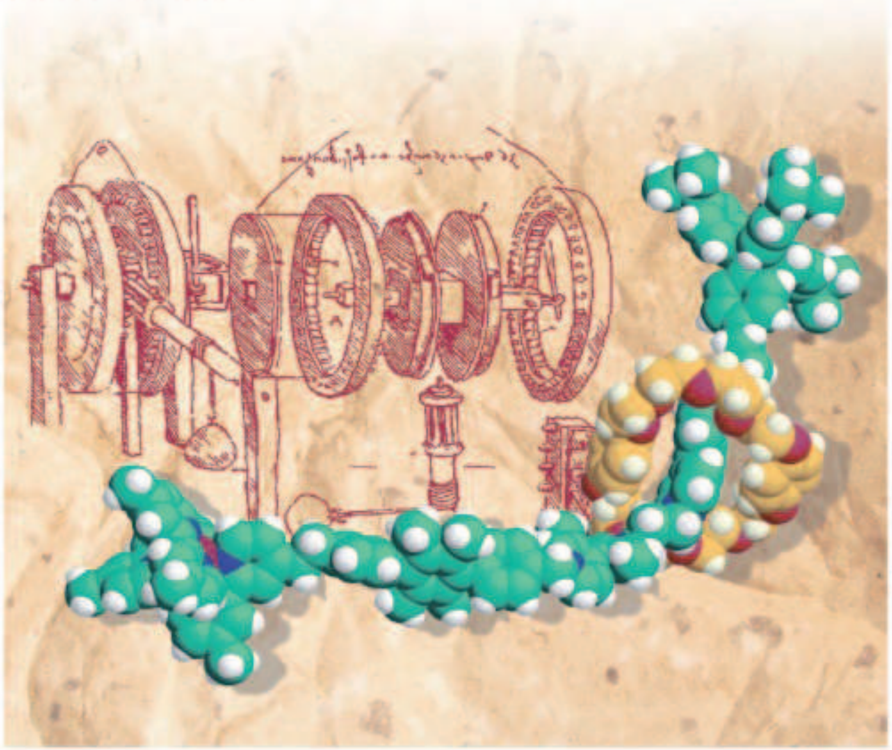
Vincenzo Balzani, Alberto Credi,
and Margherita Venturi

WILEY-VCH

Molecular Devices and Machines

Concepts and Perspectives for the Nanoworld

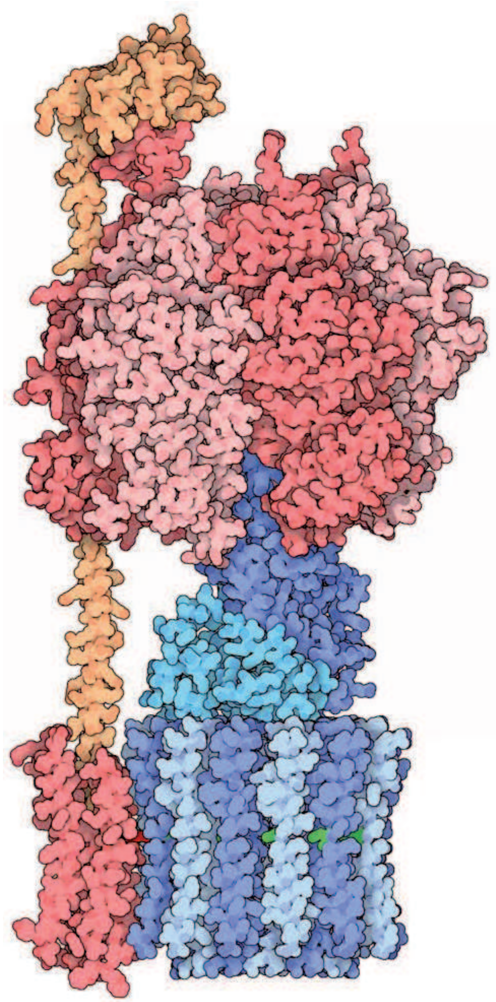
Second Edition



Progettazione di macchine molecolari artificiali

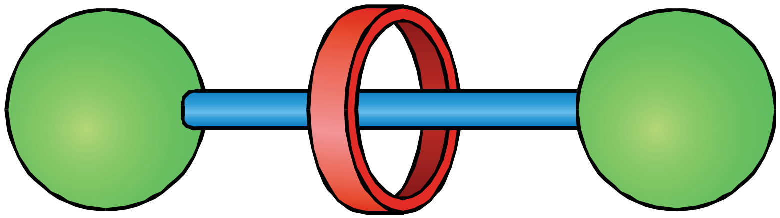
Dispositivo macroscopico

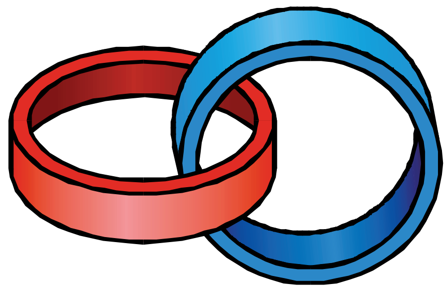
Dispositivo m

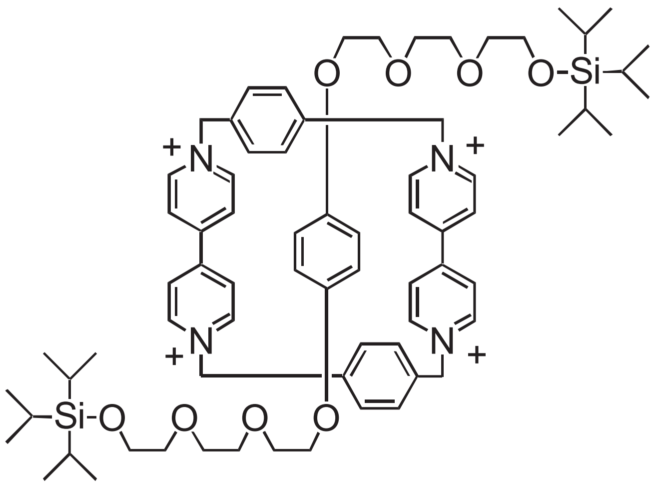


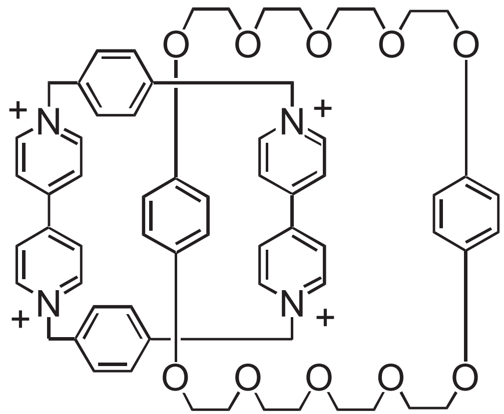
atti semplici　　*funzione complessa*

Rotassani e catenani





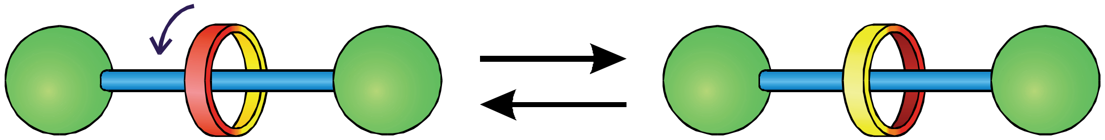




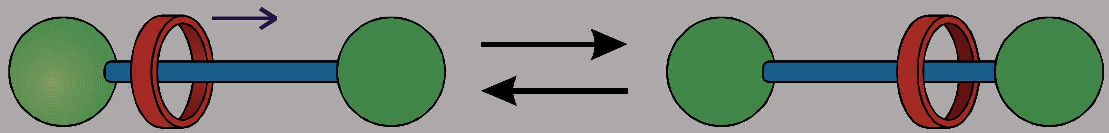
Rotassano

Catenano

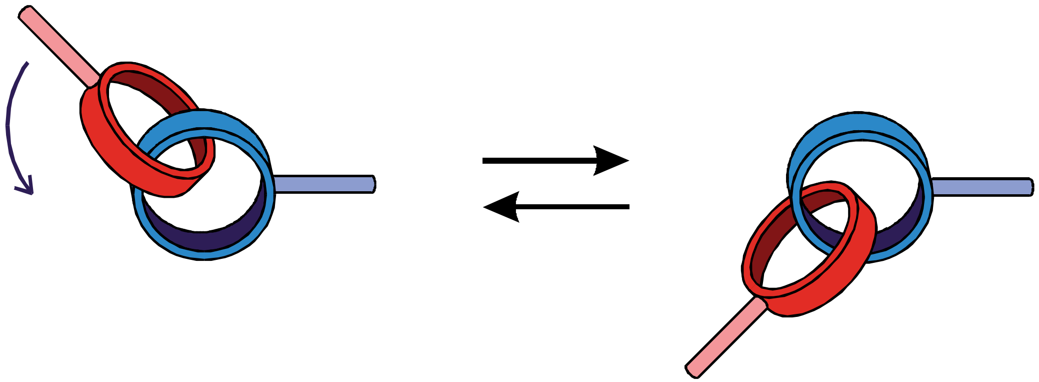
Rotassani e catenani: prototipi di macchine molecolari



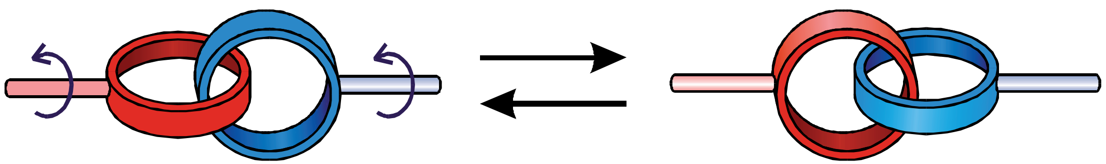
ruota
e asse



"shuttling"

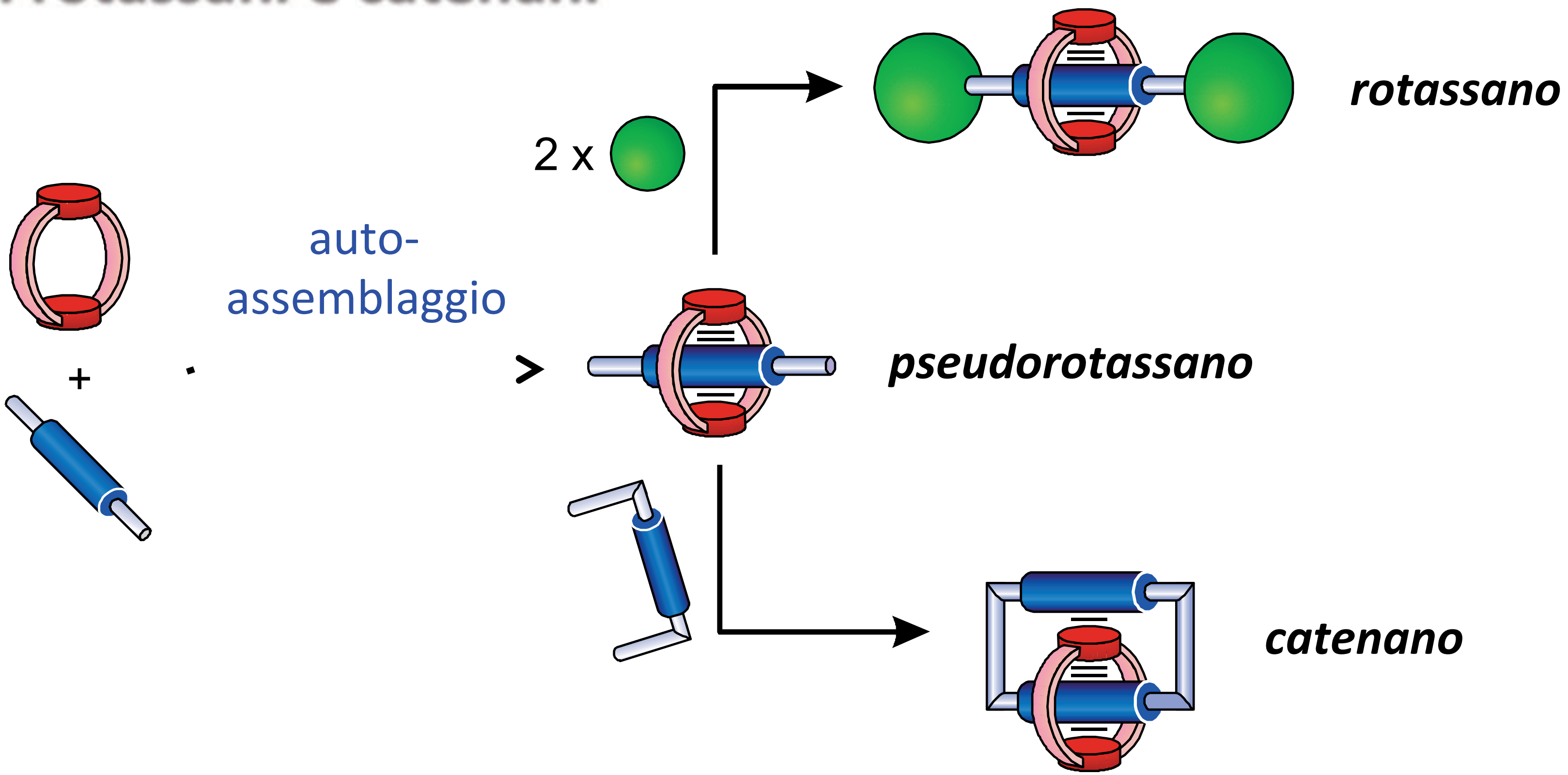


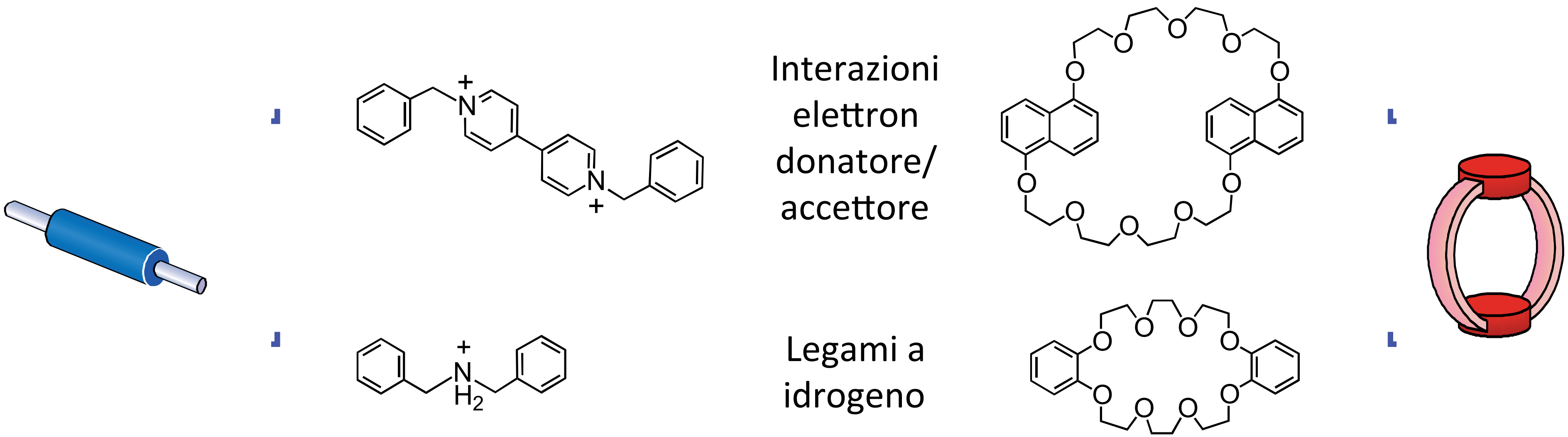
rotazione
relativa
degli anelli
molecolari



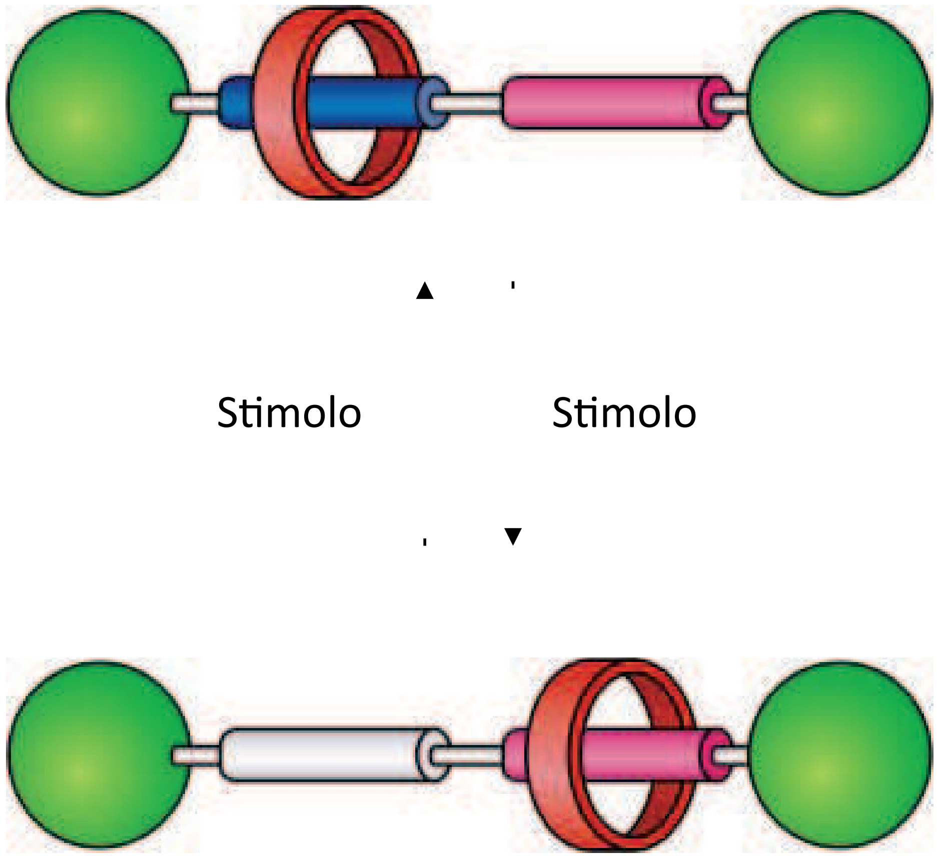
giunto
cardanico

Sintesi di rotassani e catenani

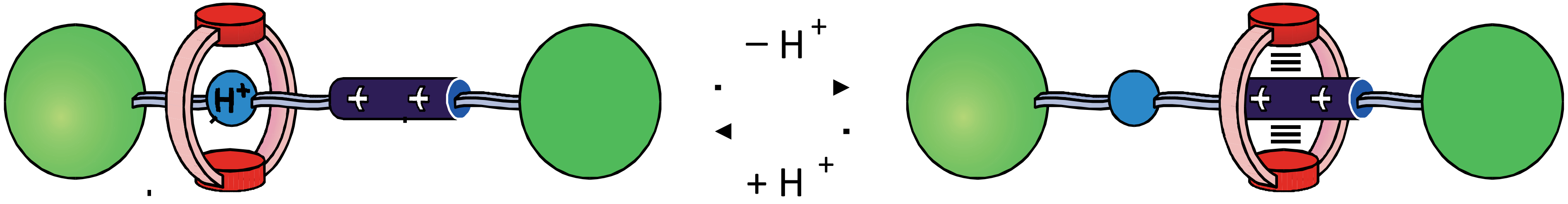




Moti lineari in un rotassano: una "navetta" molecolare

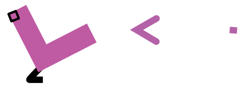


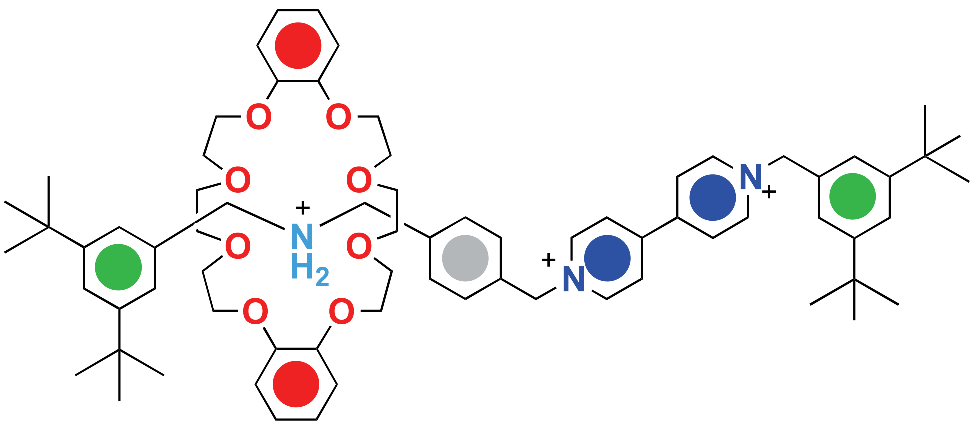
Una navetta molecolare azionata chimicamente

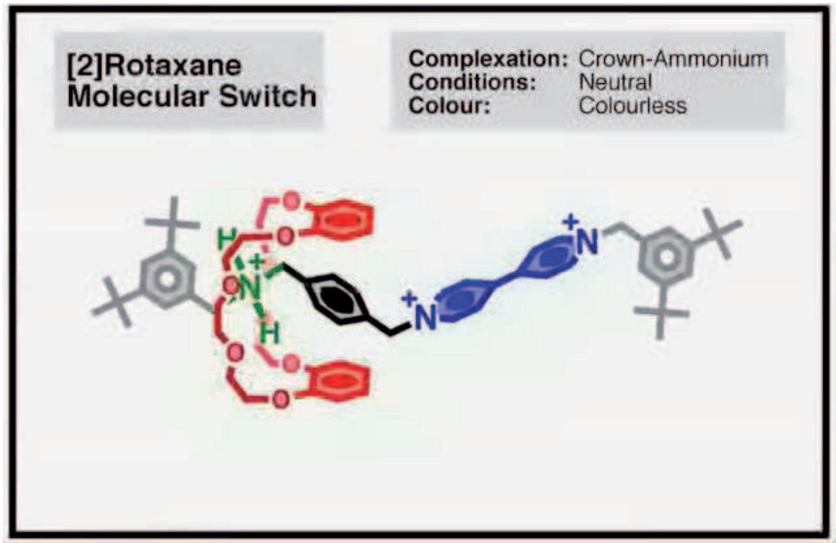


stazione ammonio

stazione bipiridinio

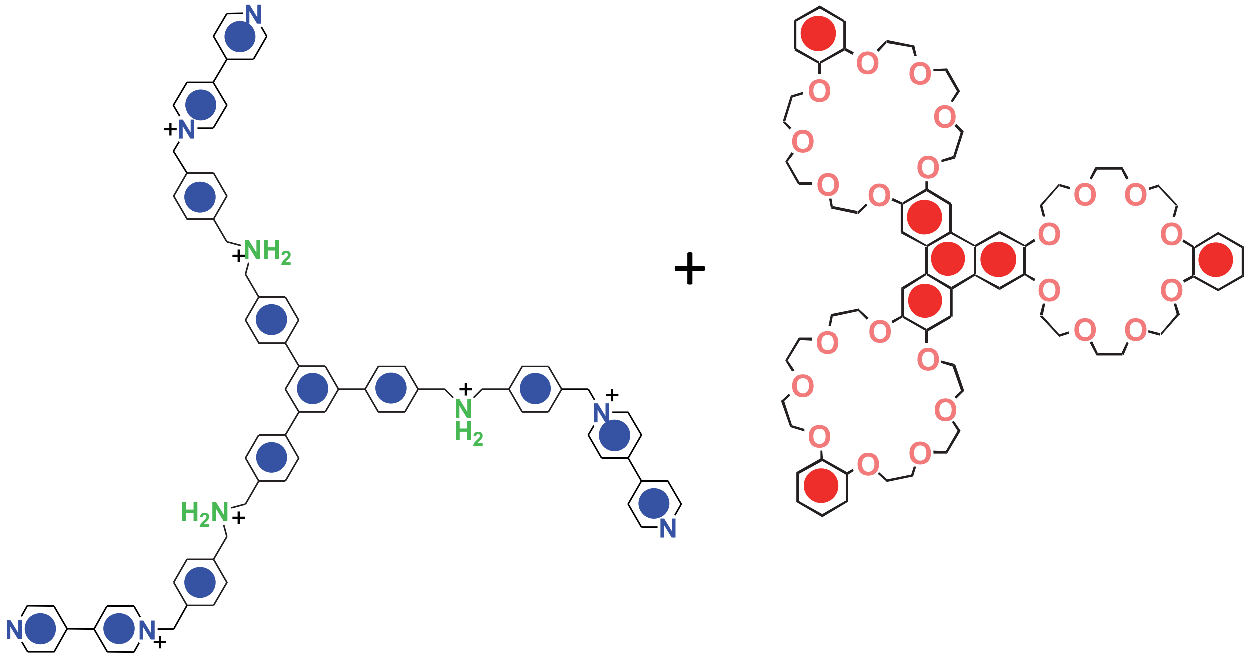
 unità di “carico/scarico”

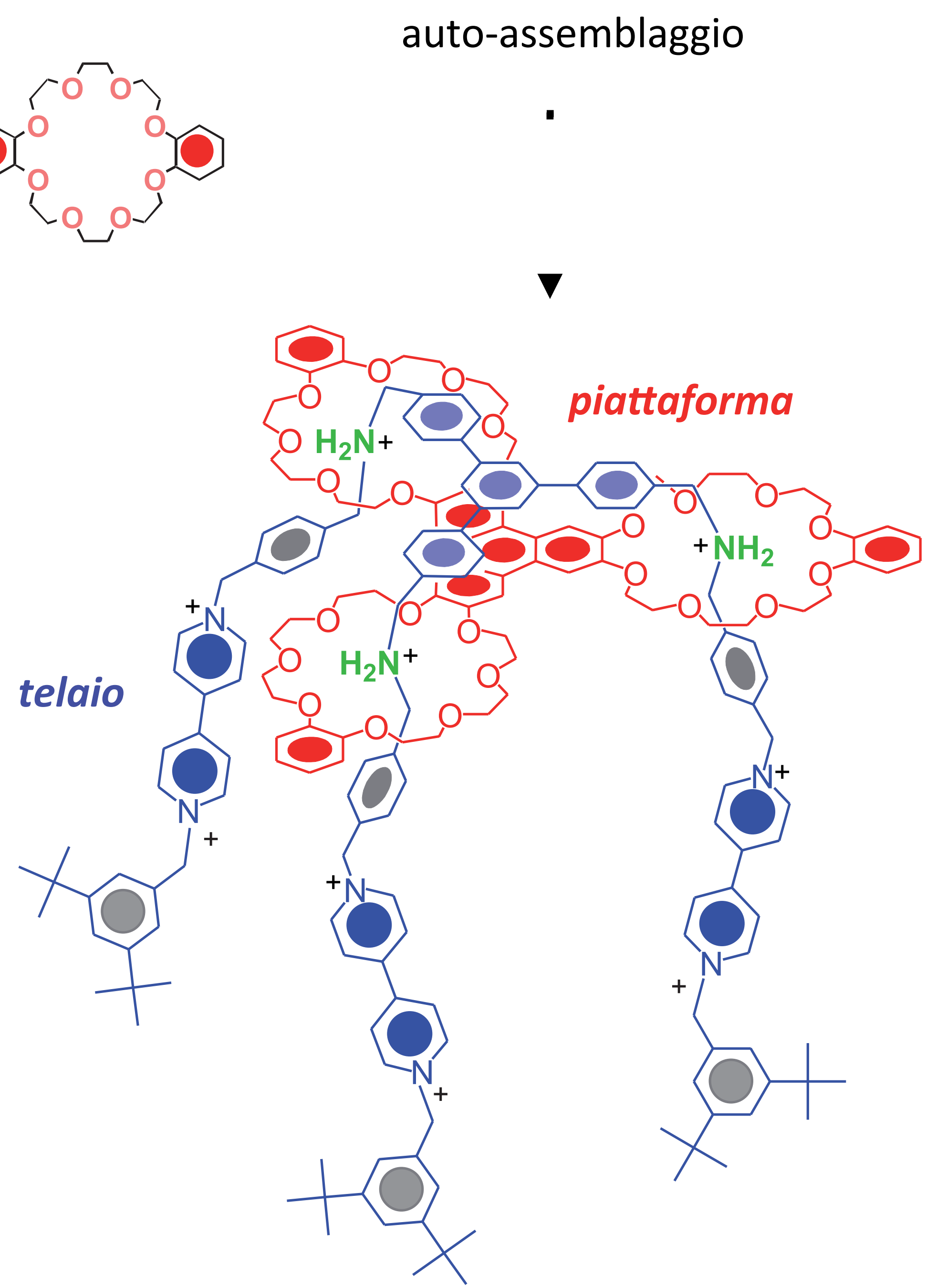




Balzani, Stoddart *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932
Credi, Stoddart *et al.*, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2145

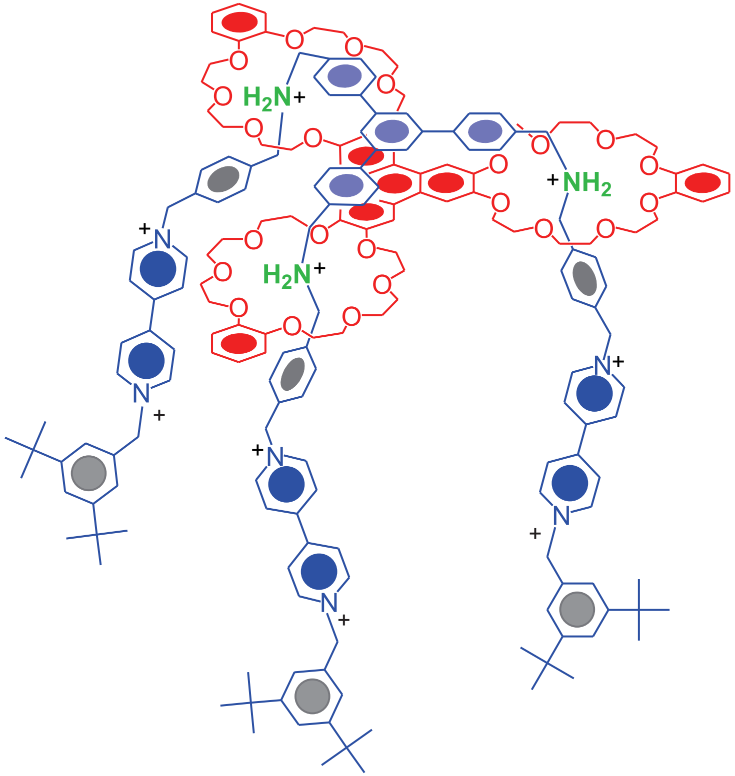
Collaborazione con Fraser Stoddart
University of California, Los Angeles

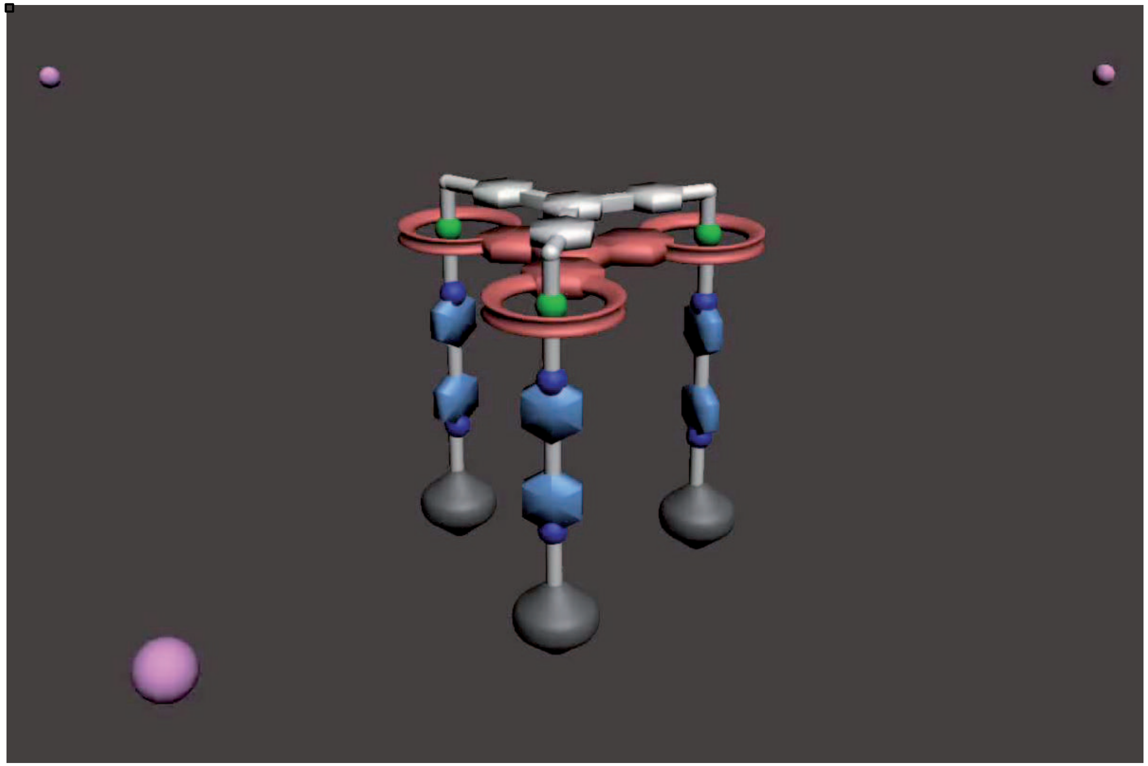




Collaborazione con Fraser Stoddart
University of California, Los Angeles

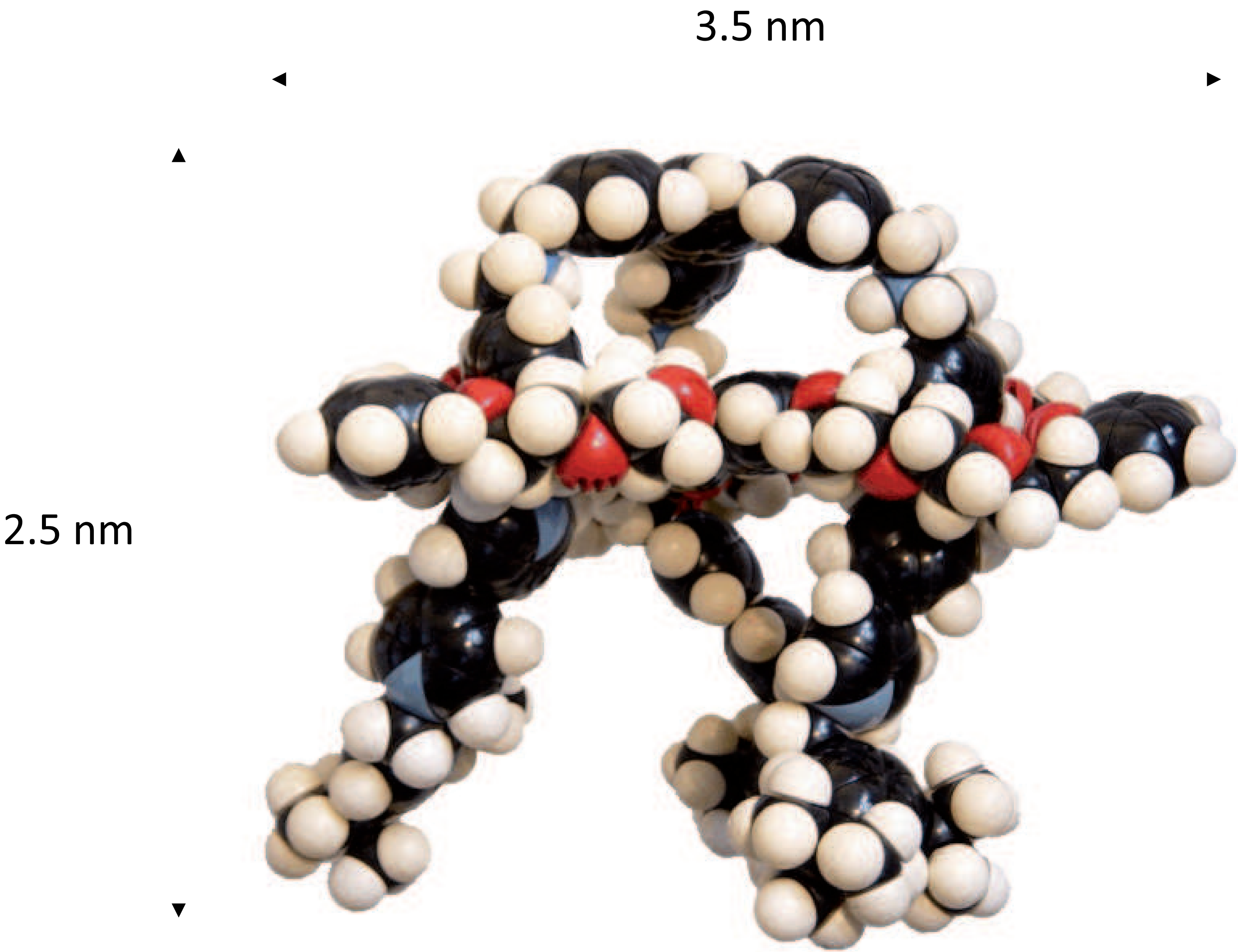
Un prototipo di "ascensore" molecolare azionato chimicamente in soluzione





Badjić, Balzani, Credi, Silvi, Stoddart, *Science*, **2004**, *303*, 1845

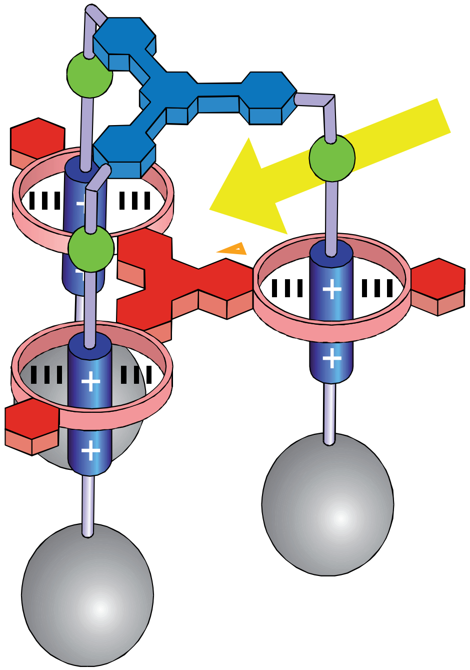
Modello dell'ascensore molecolare



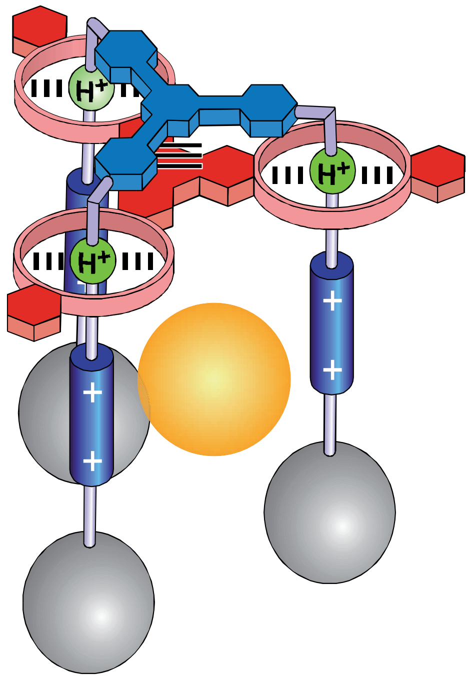
Quale futuro per l'ascensore molecolare?

controllo della capacità di catturare/rilasciare altre molecole

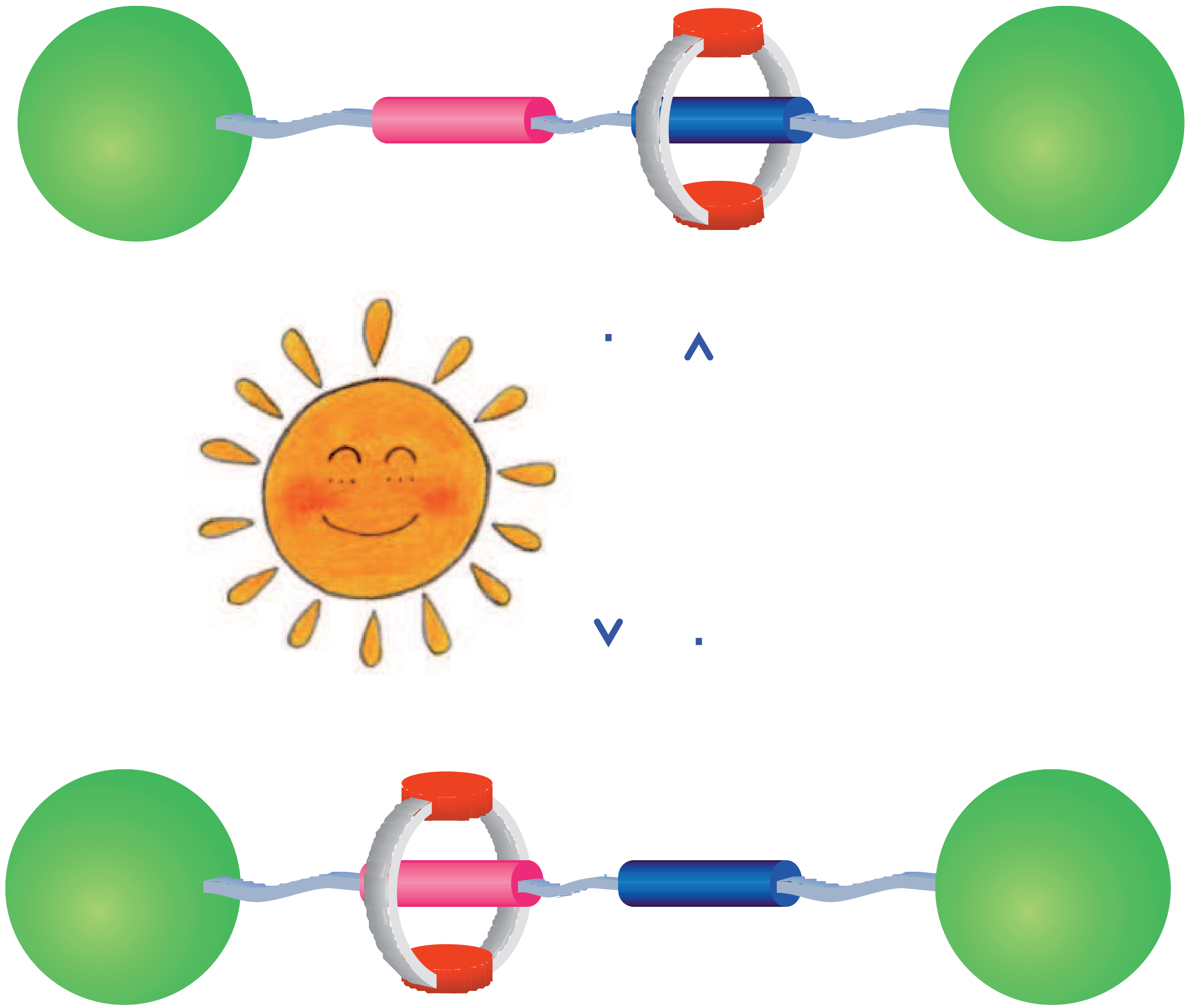
apertura/chiusura
di una cavità nanometrica

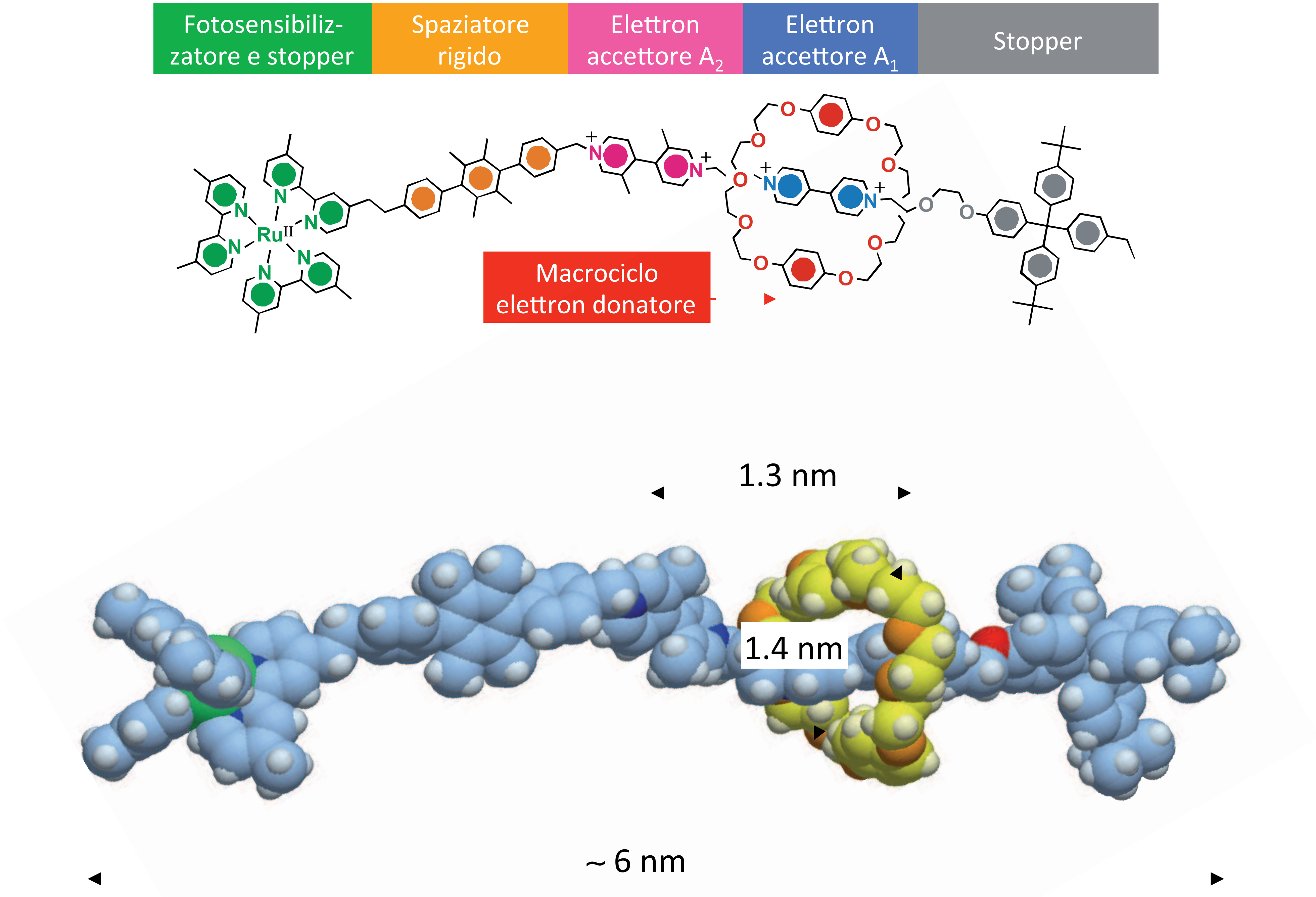


azione di "dita"
molecolari



Una nanomacchina azionata dalla luce solare

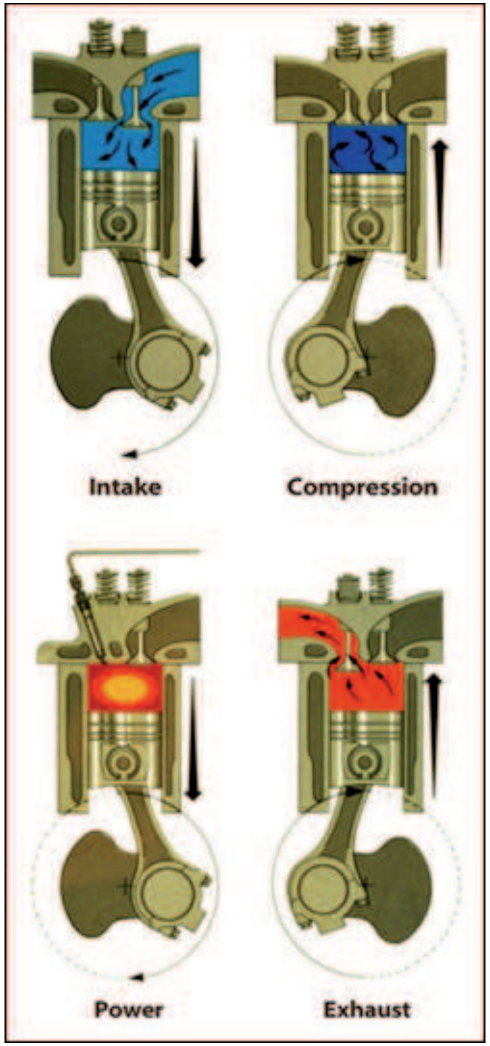


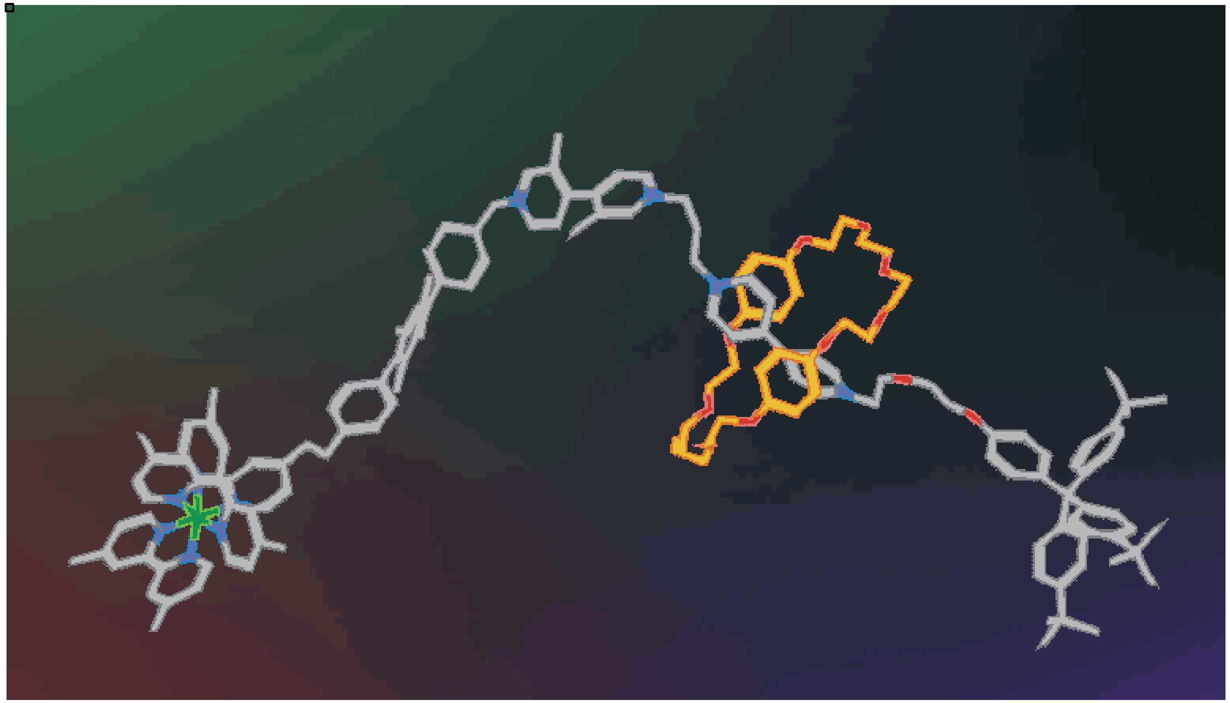


Collaborazione con Fraser Stoddart, UCLA

Balzani, Credi, Stoddart *e altri*, *PNAS*, **2006**, *103*, 1178

Una nanomacchina “a quattro tempi”





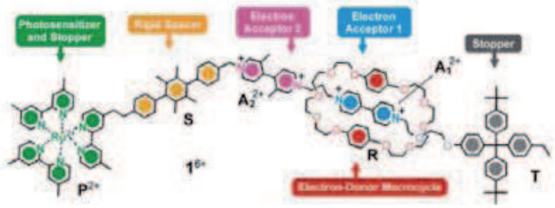
Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight

Vincenzo Balzani[†‡], Miguel Clemente-León[†§], Alberto Credi[†‡], Belén Ferrer[†¶], Margherita Venturi[†], Amar H. Flood[‖], and J. Fraser Stoddart[‡‖]

[†]Dipartimento di Chimica "G. Ciamician," Università di Bologna, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy; and [‖]California NanoSystems Institute and Department of Chemistry and Biochemistry, 405 Hilgard Avenue, University of California, Los Angeles, CA 90095

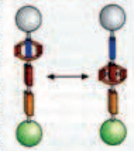
Edited by Jack Halpern, University of Chicago, Chicago, IL, and approved December 6, 2005 (received for review October 14, 2005)

Light excitation powers the reversible shuttling movement of the ring component of a rotaxane between two stations located at a 1.3-nm distance on its dumbbell-shaped component. The photoinduced shuttling movement, which occurs in solution, is based on a "four-stroke" synchronized sequence of electronic and nuclear processes. At room temperature the deactivation time of the high-energy charge-transfer state obtained by light excitation is ≈10 μs, and the time period required for the ring-displacement process is on the order of 100 μs. The rotaxane behaves as an



Light drives molecular motor

A molecular motor powered by sunlight alone has been prepared by chemists in Italy and in the U.S. (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, *103*, 1178). Vincenzo Balzani and Alberto Credi of the University of Bologna, J. Fraser Stoddart of the University of California, Los Angeles, and their coworkers believe their device is unique for several reasons. Because it's powered solely by visible light, the motor's movement—the shuttling of a crown ether back and forth between two points on the handle of a dumbbell-shaped structure (shown)—requires no additional chemicals and produces no waste products. Also, the shuttle's movement relies on intramolecular processes, so it could, in principle, be operated at the single-molecule level. The motor moves when a ruthenium complex (green sphere) at one end of the dumbbell absorbs a photon and transfers an electron to a 4,4'-bipyridinium moiety (blue bar) within the dumbbell's handle. This reduction prompts the crown ether (pink circle) to move 1.3 nm to a 3,3'-dimethyl-4,4'-bipyridinium unit (red bar) in the compound. The crown ether moves back to its original position via a back electron-transfer process.



subjected the protein to an approach called SIAFE (simultaneous incorporation and adjustment of functional elements) in conjunction with directed evolution (iterative modification and selection for desirable activity). The result was evMBL8, a designed enzyme with the ability to hydrolyze β-lactam amide bonds, a type of activity on which bacterial resistance to β-lactam antibiotics is based. Key to the change was the replacement of several of the enzyme's surface loop structures. The researchers say they hope the technique can be extended to convert other structures into enzymes that catalyze diverse reactions, including some not found in nature.

Down-to-earth NMR spectrometry

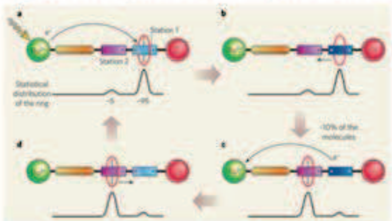
Chemical & Engineering News
January 30, 2006, p. 36

PHOTOCHEMISTRY

Lighting up nanomachines

Euan R. Kay and David A. Leigh

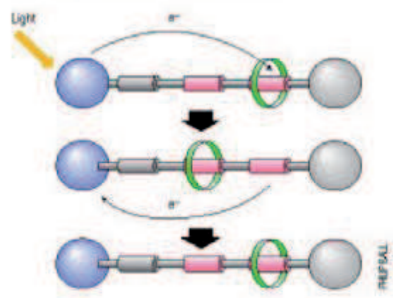
A cleverly engineered molecule uses light to generate a charge-separated state and so cause one of its components to move. It's the latest study of a molecular machine that exploits nature's most plentiful energy source.



Nature
March 16, 2006, p. 286

Making light work of it

In contrast to motors in nature, artificial ones generally require one input to cause motion, followed by another to reset the motor. Often these inputs are chemical fuels, and therefore generate waste products, as well as requiring intervention at each stage. Now Balzani *et al.* report an autonomous motor powered simply with light (*Proc. Natl Acad. Sci.* **103**, 1178–1183; 2006). The motor consists of a rotaxane — a ring threaded around a dumbbell-shaped component of two electron-acceptor sites, or 'stations', for the ring to move between, with a bulky stopper group on each end. Absorption of a photon at a stopper group initiates electron transfer to the station where the ring rests, causing displacement to the second station. An electron can then transfer back to the stopper group from the now-free first station, and the ring can return to its original position. The motor works analogously to a four-stroke engine, with fuel injection and combustion, piston displacement, exhaust removal and piston-replacement steps. The motors of Balzani *et al.* rely exclusively on intramolecular processes and light absorption, and therefore do not consume chemical fuel or produce waste.



Nature Materials
Vol. 4,
March 2006,
p. 165

Synthetic procedures

Nano Motor Powered by Solar Energy

Chemists at the University of Bologna (Italy), UCLA, and the California NanoSystems Institute (both USA) have designed and constructed a rotaxane-based molecular motor of nanometer size that is powered only by sunlight. The system is built up from a dumbbell-shaped component, which is more than 6 nm long, and a ring component of a diameter of approximately 1.3 nm. The ring component is trapped on the rod portion by two bulky stoppers, which are attached to the ends of the rod so that the ring cannot slip off. The rod portion of the dumbbell contains two "stations" that can be called

Small
Vol. 2, April 2006
p. 446

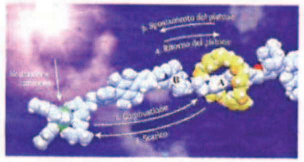
SCIENZA

sciENZa@corriere.it

UOMO, TECNOLOGIA, ECOLOGIA, NATURA

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Motore molecolare superveloce



Si chiama Sunny il nanomotore inventato da un gruppo di scienziati del dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna in collaborazione con l'Università della *California di Los Angeles*. È un minuscolo motore a 4 tempi che funziona con l'energia solare, non produce inquinanti e supera i 60.000 giri al minuto (è il più veloce del mondo della categoria). Il nuovo prototipo di motore molecolare (nell'illustrazione sopra), che verrà presentato nei «Proceedings of the National Academy of Sciences», è composto di due molecole: una filiforme, lunga circa 6 nanometri che funziona da asse di scorrimento (B), l'altra ad anello (A), infilata nella prima, con un diametro di 1,3 nanometri.

Corriere della Sera
24 Gennaio 2006
p. 26

MADE IN ITALY IL PIÙ ECOLOGICO E VELOCE DEL MONDO

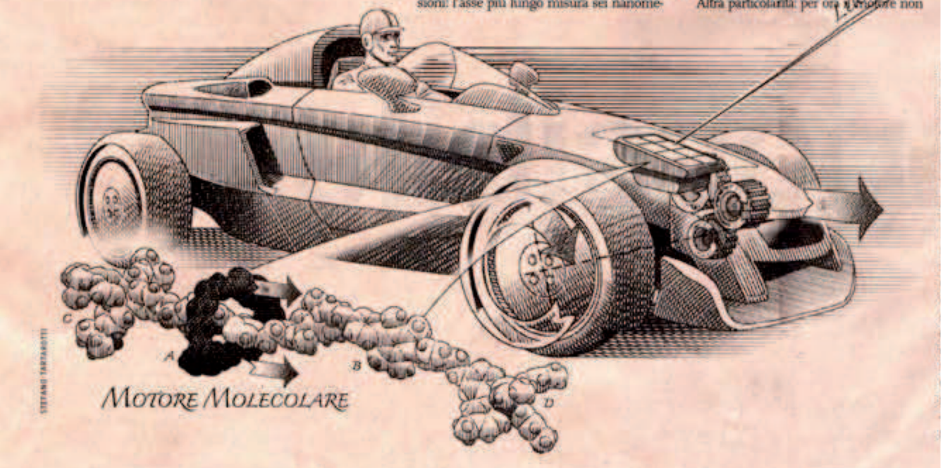
Un nanomotore a «benzina» solare

Chimici bolognesi hanno costruito una macchina microscopica azionata dalla luce, che non genera alcun prodotto di scarto

DI LARA RICCI

Un motore portentoso: funziona a energia solare, è velocissimo e pulito, non emette prodotti di scarto. «Sunny» è un macchinario al confine dell'altro mondo, quello invisibile, dell'ultrapiccolo, dove le leggi sono quelle della fisica quantistica. Ha quattro tempi come il motore a scoppio, ma è molto diverso, a partire dalle dimensioni: l'asse più lungo misura sei nanometri, impossibile da vedere, difficile da immaginare. Un nanometro, cioè un miliardesimo di metro, è circa 80mila volte più piccolo del diametro di un capello umano, o ancora, è uno spessore centomila volte minore di quello di un foglio di carta. La velocità di Sunny è sbalorditiva: un milione di volte maggiore dell'unico altro esempio al mondo di motore molecolare a energia pulita costruito dall'uomo.

Altra particolarità: per ora il motore non



Il Sole-24 Ore
26 Gennaio 2006

TECNOLOGIA

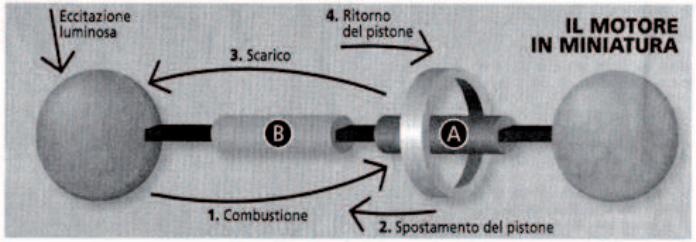
Il nanomotore è meglio di una Formula 1

DUE MOLECOLE CON IL SOLE COME CARBURANTE. TANTE APPLICAZIONI, DALLA MEDICINA ALL'INFORMATICA

UN motore di Formula 1 arriva a 20 mila giri al minuto. Questo supera i 60 mila. Piacerebbe di sicuro a Schumacher, se non fosse piccolissimo: è un nanomotore formato da due molecole. Invisibile a occhio nudo. Ha però un vantaggio straordinario: non richiede benzina, lo fa girare la luce del sole. Per questo i ricercatori dell'Università di Bologna, che l'hanno realizzato con l'Università della California, lo chiamano «Sunny». La notizia è su «Pnas», la rivista dell'Accademia americana delle Scienze. Il gruppo italiano fa capo a Vincenzo Balzani, uno dei 50 chimici più citati nelle riviste scientifiche. Il laboratorio Nanofaber della Regione Emilia sta esplorandone le future applicazioni.

L'unità di misura delle nanotecnologie è il nanometro, il miliardesimo di metro o - se preferite - il milionesimo di millimetro. Il motore «Sunny» è formato da una molecola sottile, lunga 6 nanometri, che funziona da asse di scorrimento, e da una molecola ad anello dal diametro di 1,3 nanometri, infilata nella prima. Sotto l'azione della luce l'anello scorre lungo la molecola mille volte al secondo. In sostanza, l'anello si muove come un pistone che trasforma l'energia dei fotoni solari in lavoro utilizzabile. Esiste un altro motore molecolare concettualmente simile costruito all'Università di Groningen nei Paesi Bassi, ma impiega un'ora a completare un ciclo: quello bolognese è quasi 4 milioni di volte più veloce.

Tipica delle nanotecnologie è la trasversalità. Sono utilizzabili nei settori più diversi: farmacia, elettronica, meccanica, chimica, fisica. Una possibile applicazione riguarda la salute: l'anello mobile funziona come un nastro trasportatore e, quindi, può far passare un farmaco attraverso la membrana delle cellule. Un altro uso potenziale riguarda l'informatica: si pensa a un computer chimico che sfrutti la logica binaria del nanomotore, fa-



La Stampa-Tuttoscienze
1 Febbraio 2006, p. 2

la mia auto®

E-mail: lamiaauto@barberoeditori.it

DIRETTORE RESPONSABILE
Stefano Cossetti
DIRETTORE EDITORIALE
Riccardo Barbero

REDAZIONE Filippo Einaudi, Germano Longo, Richard Woodhouse
SEGRETERIA DI REDAZIONE Paola Gola, Alice Molon
ART DIRECTOR Tiziano Ferraretto
EDITOR SCANNER Enrico Crivello
GRAFICA/IMPAGINAZIONE
Sergio Ronco
Corinne Cavagliato
Luca Gionco
COLLABORATORI Riccardo Accornero, Walter Ballestrero, Alessandro Battaglin, Nicola D. Bonetti, Luca Cantamessa, Federico Colombo, Marco Francalanci, Gabriele Mutti, Roberta Gremignani, Marcello Salighini, Gianni Sandri, Tiberio Timperi, Fabrizio Zagami
SERVIZI FOTOGRAFICI Fabrizio Gremo
STAMPATORE
DEAPRINTING
Officine Grafiche Novara 1901 S.p.A.
(Novara)
DISTRIBUZIONE
Parrini & C. (Roma)
Tel. (+39) 06.33.45.51
ABBONAMENTI
Italia annuale € 44
Estero annuale € 88
(per Stati Uniti, Canada, Sudamerica, Australia, Asia € 132)
Pagabile su c.c. postale n. 37804101, oppure con assegno bancario intestato a: Barbero Editori S.p.A. Via G. Galilei, 3 10023 CHIERI (TO)
ARRETRATI
Il doppio del prezzo di copertina. Si possono ricevere telefonando allo (+39) 011.947.04.00 (r.a.)

LA MIA AUTO
è una rivista **BARBERO EDITORI** S.p.A. che comprende le seguenti pubblicazioni:
Mensili: **TuttoRally+, La mia 4x4, Grace**
Speciali: **TuttoRally KIT, La mia 4x4 Guida all'acquisto**

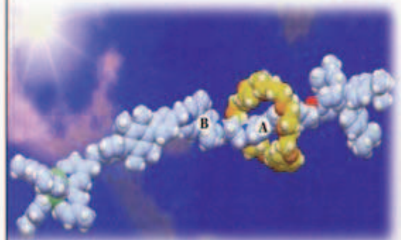
CONCESSIONARIA ESCLUSIVA DI PUBBLICITÀ
Publimaster Srl
Via Winckelmann, 2
20146 Milano
Tel. (+39) 02.424191 (r.a.)
Fax (+39) 02.47710278
E-mail: publimaster@publimaster.it
Web: www.publimaster.it
Amministratore delegato:
Alessandro Zonca

Autorizzazione Tribunale di Torino n. 5313 del 7/10/99

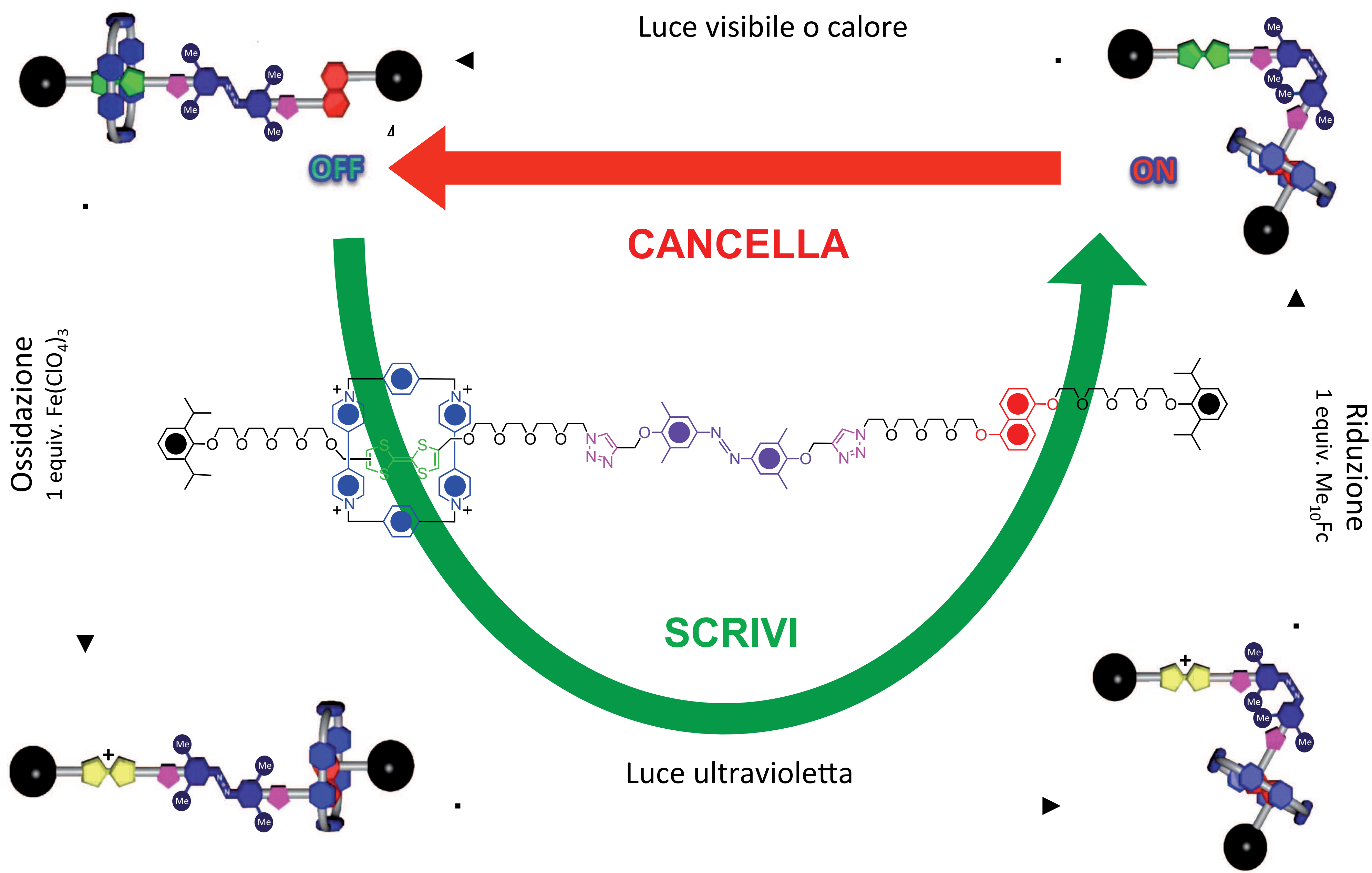
Responsabile del trattamento dati (legge 675/96): **Stefano Cossetti**

BARBERO EDITORI
Barbero Editori S.p.A.
Via Galileo Galilei, 3
10023 CHIERI (TO)
Tel. (+39) 011.947.04.00 (r.a.)
Fax (+39) 011.947.05.77
PRESIDENTE
Giovanni Barbero
AMMINISTRATORE DELEGATO
Riccardo Barbero
DIREZIONE AMMINISTRATIVA
Maria Paolella
ASSISTENTE EDITORIALE
Laura Artuso
MARKETING
Riccardo Casalegno
SEGRETERIA E ABBONAMENTI
Rosangela Capobianco

SOMMARIO

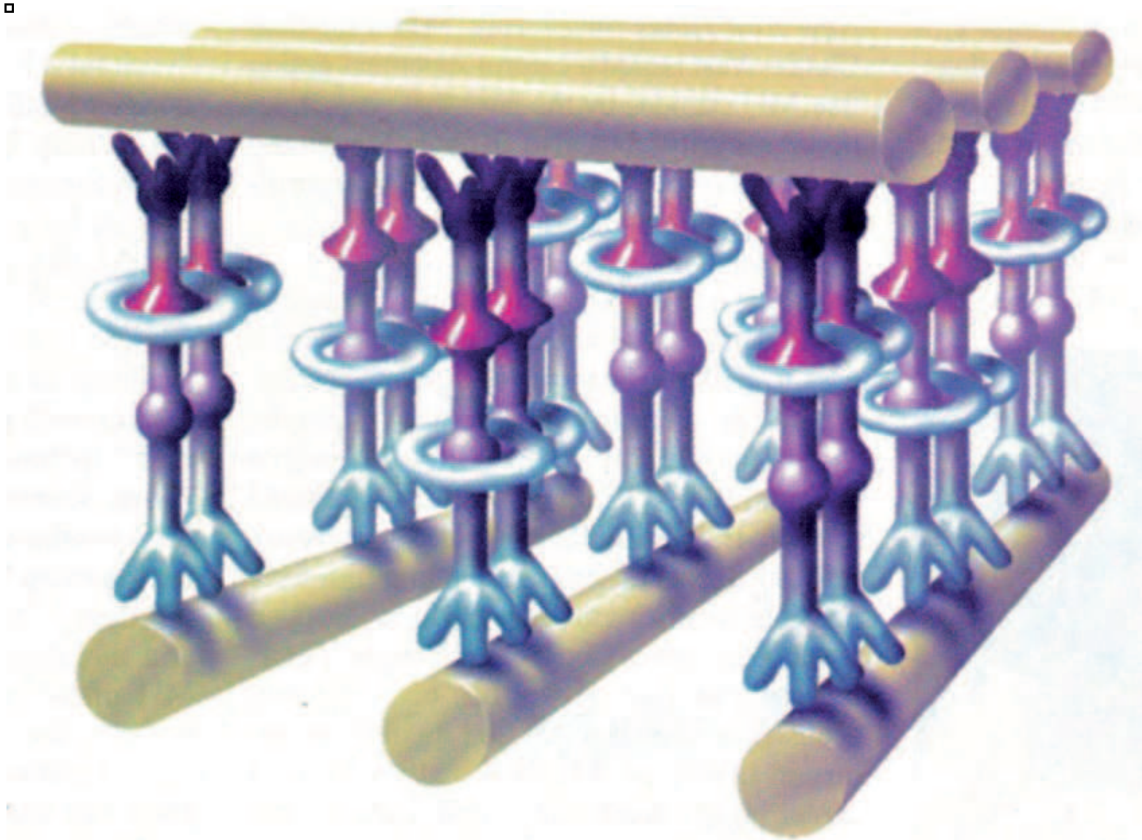


Effetto memoria in macchine molecolari



J. F. Stoddart, M. Venturi, A. Credi e altri, Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 1611

Memorie molecolari



Molecular memory circuit. In a promising array design, currents passed between perpendicular nanowires alter the conductivity of organic molecules sandwiched in between.

3 AUGUST 2001 VOL 293 SCIENCE www.sciencemag.org

Stoddart, Heath e altri, *Science* **2000**, *289*, 1172

nature | Vol 445 | 25 January 2007 | doi:10.1038/nature05462

LETTERS

A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10^{11} bits per square centimetre

Jonathan E. Green[1*], Jang Wook Choi[1*], Akram Boukai[1], Yuri Bunimovich[1], Ezekiel Johnston-Halperin[1†], Erica Delonno[1], Yi Luo[1†], Bonnie A. Sheriff[1], Ke Xu[1], Young Shik Shin[1], Hsian-Rong Tseng[2†], J. Fraser Stoddart[2] & James R. Heath[1]

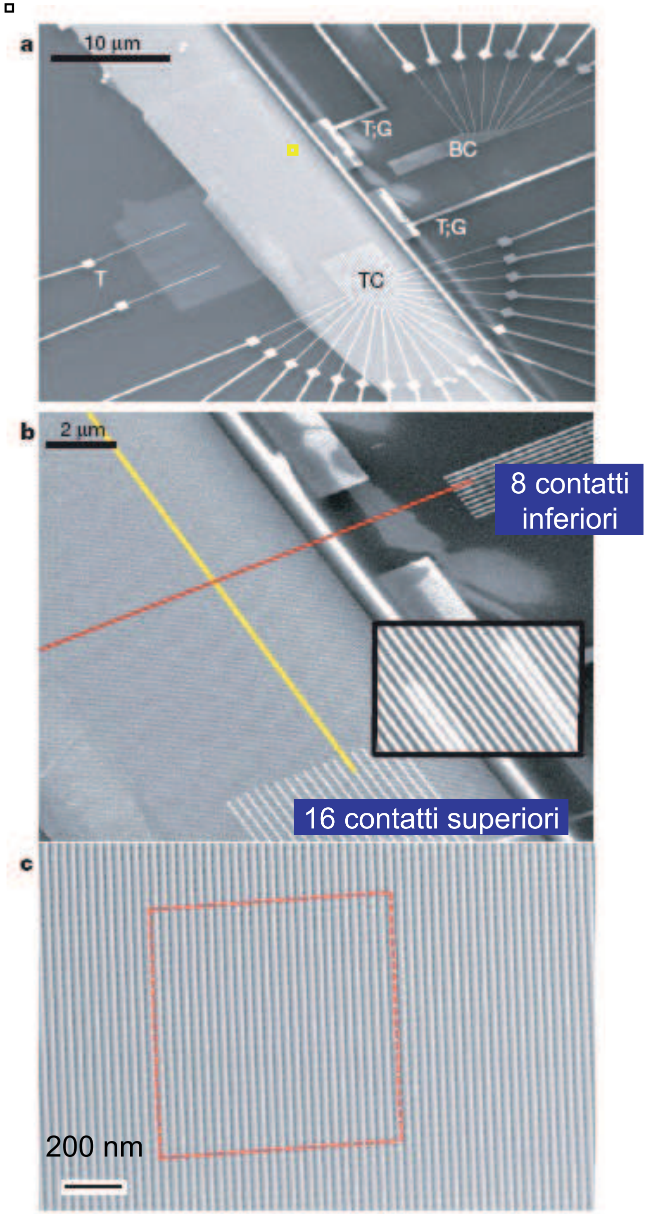
Circuito di memoria di 160.000 bit (400x400) basato su molecole

Densità: 10^{11} bit/cm^2

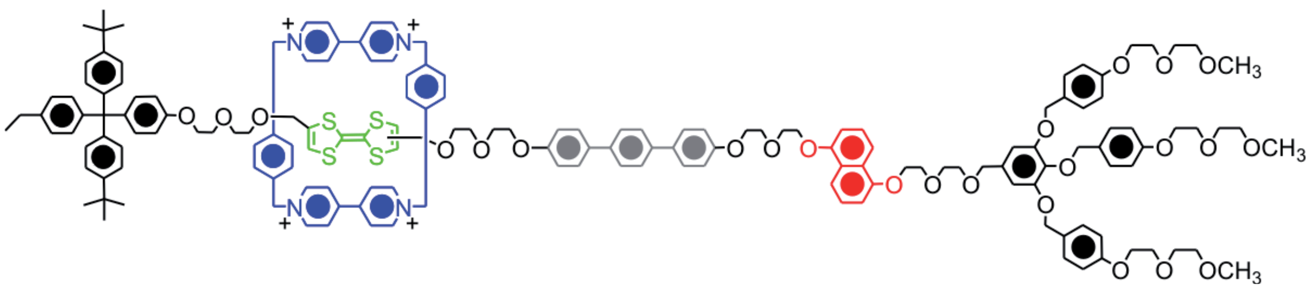
Distanza fra gli elementi: 0.33 nm

Dimensioni della cella di memoria: 0.0011 μm^2

Ciascuna giunzione contiene circa 100 molecole di rotassano

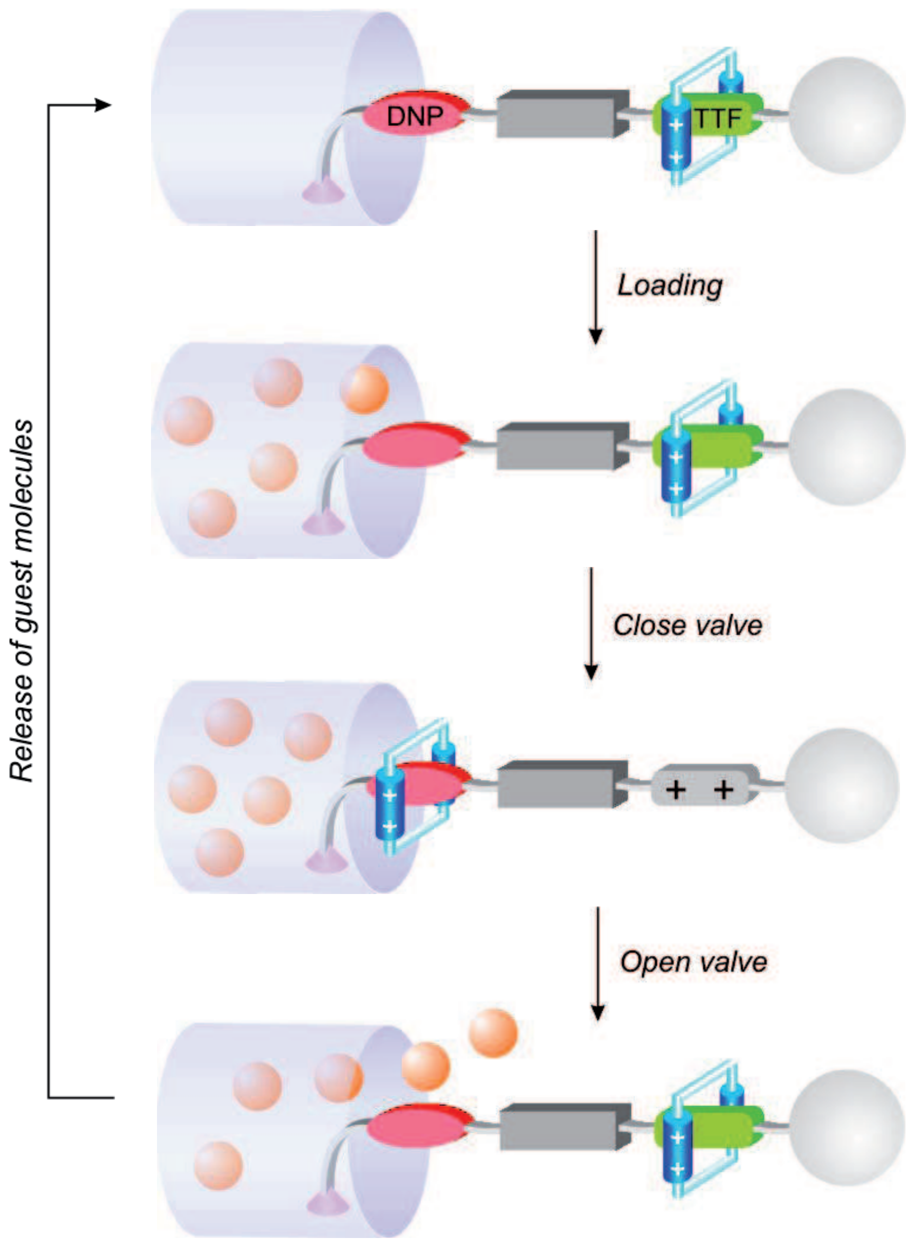


Immagini al microscopio elettronico



Heath, Stoddart e altri, *Nature* **2007**, *445*, 414

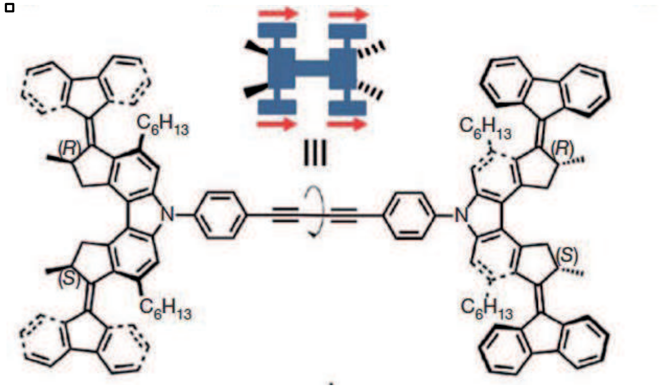
Nanovalvole per rilascio molecolare controllato

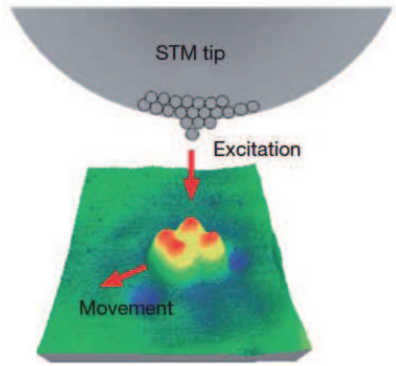


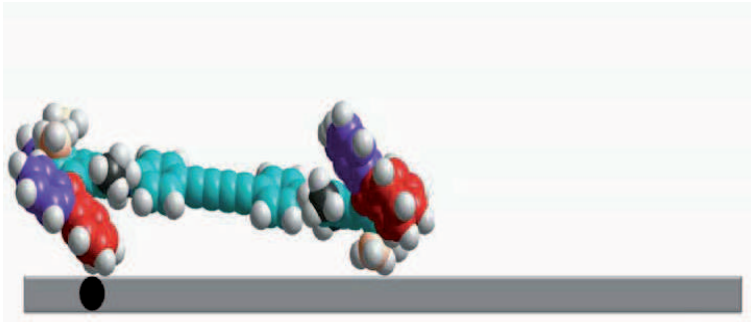
Stoddart, Zink e altri, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2590
Nanoscale **2014**, *6*, 3335

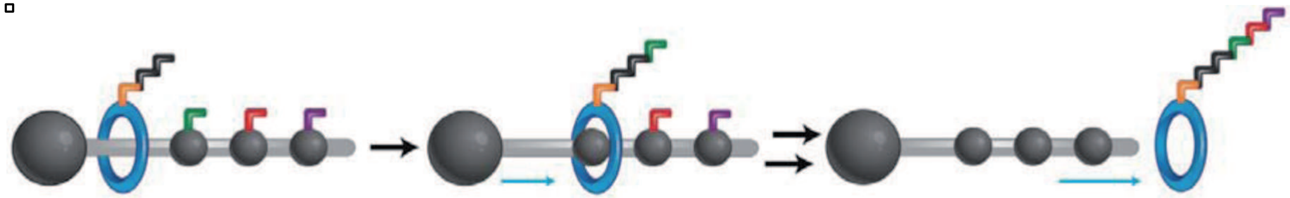
Nanoveicoli in movimento autonomo su superfici

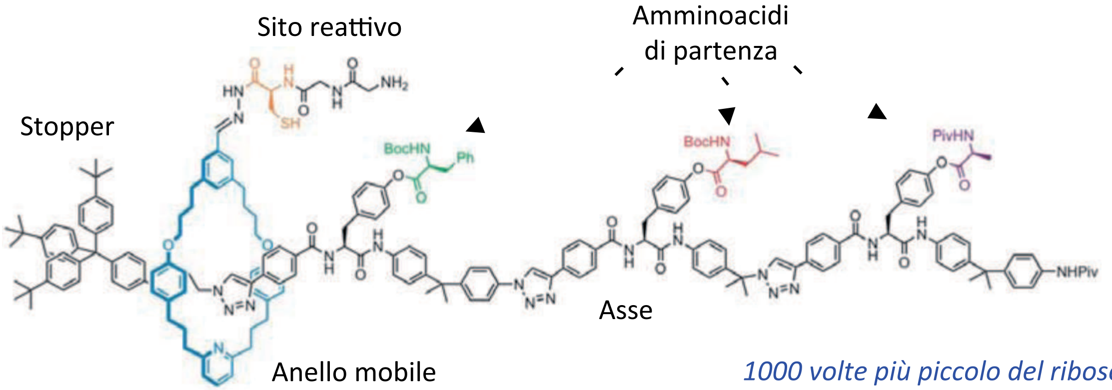
B. L. Feringa e altri, *Nature*, **2011**, *479*, 208











1000 volte più piccolo del ribosoma

Macchine molecolari per la sintesi di oligopeptidi

D.A. Leigh e altri, *Science* **2013**,*339*, 189

Macchine molecolari, nanotecnologie, ...

...per fare che cosa?

Per alleviare la povertà

Per curare le malattie

Per risolvere il problema energetico

. . . .

Per applicazioni pacifiche

Per il bene di tutti