

Congegni e macchine a livello molecolare

Parte prima: l'approccio "dal basso"

di Vincenzo Balzani, Alberto Credi,
Margherita Venturi

Il concetto di congegno e di macchina del mondo macroscopico può essere esteso al mondo delle molecole; in questo caso si parla di congegni e macchine a livello molecolare, per la cui costruzione si sfrutta il cosiddetto approccio "dal basso" ("bottom up"). La costruzione dal basso "atomo per atomo" non è realistica dal punto di vista chimico, mentre è possibile una costruzione dal basso "molecola per molecola", realizzabile seguendo le indicazioni della chimica supramolecolare. L'estensione del concetto di congegno e di macchina a livello molecolare è interessante non solo dal punto di vista della ricerca di base, ma anche per lo sviluppo della nanoscienza e della nanotecnologia.

"Ma siamo sempre dei ciechi, anche nel caso migliore, cioè che la struttura sia semplice e stabile: ciechi, e non abbiamo quelle pinzette che sovente ci capita di sognare di notte, come uno che ha sete sogna le sorgenti, e che ci permetterebbero di prendere un segmento, di tenerlo ben stretto e diritto, e di incollarlo nel verso giusto sul segmento che è già montato. Se quelle pinzette le avessimo (e non è detto che un giorno non le avremo) saremmo già riusciti a fare delle cose graziose che fin adesso le ha fatte solo il Padreterno, per esempio montare non dico un ranocchio o una libellula, ma almeno un microbo o il semino di una muffa".

P. Levi, *La chiave a stella*, Einaudi, Torino, 1978, p. 151

Un congegno è un oggetto inventato e costruito per uno scopo preciso e una macchina è una combinazione, semplice o complessa, di meccanismi per utilizzare, modificare, applicare o trasmettere energia [1]. Nella vita di tutti i giorni si fa largo uso di congegni e macchine macroscopiche, che, in generale, possono essere definiti come insiemi di componenti assemblati in modo da poter svolgere una specifica funzione. Ciascun componente del sistema compie un atto semplice, mentre l'intero sistema compie una funzione utile più complessa, caratteristica di quel particolare congegno o macchina. Per esempio, la funzione compiuta da un asciugacapelli (produzione di aria calda) è il risultato di atti compiuti da un interruttore, una resistenza e

V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna. vbalzani@ciam.unibo.it. L'articolo è una libera traduzione, effettuata dagli autori, della prima parte dell'articolo "The Bottom-up Approach to Molecular-Level Devices and Machines" di V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, pubblicato sulla rivista *Chemistry A European Journal*, 2002, **8**, 5525, a sua volta ripreso dal primo capitolo del libro: V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular-level Devices and Machines - A Journey into the Nano World*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.



un ventilatore, connessi da fili elettrici e assemblati in un telaio appropriato. Il concetto di congegno e macchina del mondo macroscopico può essere esteso direttamente al mondo delle molecole [2]. Per analogia con la definizione di congegno macroscopico, un *congegno a livello molecolare* può essere definito come un insieme organizzato di un numero discreto di componenti molecolari (cioè, una struttura supramolecolare, vide infra) ideato per ottenere una funzione specifica. Ciascun componente molecolare compie un singolo atto, mentre l'intero sistema supramolecolare compie una funzione più complessa, che risulta dalla cooperazione dei vari componenti. Una *macchina a livello molecolare* è un particolare tipo di congegno in cui i componenti molecolari possono muoversi l'uno rispetto all'altro come risultato dell'azione di uno stimolo esterno [3]. Congegni e macchine a livello molecolare operano mediante riarrangiamenti elettronici e/o nucleari e, come i congegni e le macchine macroscopiche, hanno bisogno di energia per funzionare e devono disporre di segnali per comunicare con l'operatore. L'estensione a livello molecolare del concetto di congegno e macchina è di interesse non solo per la ricerca di base, ma anche per lo sviluppo della nanoscienza e della nanotecnologia [3-8].

La corsa verso la miniaturizzazione

Il progresso della civilizzazione è inevitabilmente legato alla possibilità di costruire nuovi congegni e nuove macchine. Ad esempio, l'eccezionale sviluppo della tecnologia dell'informazione degli ultimi cinquant'anni, che ha aumentato enormemente la disponibilità di congegni e macchine per raccogliere, elaborare ed immagazzinare informazioni, si deve fondamentalmente ai progressi che sono stati fatti nel campo della miniaturizzazione. Basta pensare che il primo computer elettronico aveva 18.000 valvole, pesava 30 tonnellate, occupava una stanza intera e do-

veva essere riparato mediamente ogni 5-6 ore di lavoro [8], mentre un microprocessore attuale, di dimensioni estremamente più piccole, contiene oltre 40 milioni di transistori, numero che in futuro è destinato a salire ancora. Ci si può chiedere che necessità ci sia a fare "cose" sempre più piccole; la risposta è che un'ulteriore miniaturizzazione non solo permetterà di ridurre le dimensioni e di aumentare la potenza dei computer, ma, con molta probabilità, aprirà anche la strada a nuove tecnologie capaci di rivoluzionare la medicina, di produrre una grande varietà di nuovi materiali, di fornire nuove risorse energetiche e di risolvere il problema dell'inquinamento ambientale [9].



Micrografie a scansione elettronica della figura di un toro scolpito su una resina mediante un processo di fotopolimerizzazione a due fotoni. Queste sculture, esempio dell'alta definizione che può essere ottenuta con l'approccio "dall'alto" alla miniaturizzazione, sono lunghe $10\ \mu\text{m}$ e alte $7\ \mu\text{m}$ ed hanno all'incirca le dimensioni di un globulo rosso. Riprodotto su autorizzazione dal riferimento bibliografico [12]

Approccio "dall'alto" ("top down")

La miniaturizzazione dei componenti per la costruzione di congegni e macchine è attualmente ottenuta mediante l'approccio "dall'alto" ("top down"). Questo approccio, che consiste nella lavorazione, da parte di fisici ed ingegneri, di materiali allo stato solido mediante fotolitografia o tecniche collegate, ha dato finora ottimi risultati. Nel 1965 G.E. Moore [10] predisse che ogni tre anni la dimensione dei computer si sarebbe ridotta del 33%, che la grandezza di un chip sarebbe cresciuta del 50% e che il numero di componenti di un chip sarebbe quadruplicato. A tutt'oggi tale previsione è stata pienamente confermata; la potenzialità della tecnica laser nell'approccio "dall'alto" alla miniaturizzazione ha addirittura permesso la costruzione di sistemi microeletromeccanici (Mems) [11]. L'alto grado di definizione che può essere raggiunto con l'approccio

"dall'alto" appare chiaramente dall'esempio riportato nella Figura, in cui è rappresentata l'immagine di un toro inciso con la tecnica della fotopolimerizzazione bifotonica [12]. È tuttavia sempre più evidente che l'attuale tecnologia dei computer, basata sui chip di silicio, sta rapidamente raggiungendo i limiti fisici delle sue possibilità [13, 14]. In particolare, la fotolitografia è soggetta a drastiche limitazioni per dimensioni inferiori a 100 nm, dimensioni, che pur essendo molto piccole per la nostra esperienza quotidiana (100 nm sono circa un millesimo dello spessore di un capello), sono molto grandi rispetto alla scala degli atomi (decimi di nanometro) e delle molecole (nanometri). Quindi, anche se "in basso c'è molto posto" per ulteriori miniaturizzazioni, come Richard P. Feynman [15] disse in un famoso discorso tenuto alla Società Americana di Fisica nel 1959, l'approccio "dall'alto" non sembra essere in grado di sfruttare questa opportunità. Per procedere ulteriormente con la miniaturizzazione, occorre, pertanto, che la scienza e la tecnologia trovino nuove strade.

Approccio "dal basso" ("bottom up")

Una strategia alternativa e molto promettente per la tecnologia a livello dei nanometri (nanotecnologia) è rappresentata dall'approccio "dal basso", che parte dagli atomi o dalle molecole per costruire nanostrutture. I chimici, il cui mestiere è proprio quello di lavorare con atomi e molecole, sono nella posizione ideale per applicare questa tecnologia alla costruzione "dal basso" di congegni e macchine di dimensioni nanometriche. L'approccio "dal basso" alla nanotecnologia è relativamente recente; addirittura, fino ad una decina di anni or sono, la nanotecnologia non era considerata dai fisici [7] un obiettivo raggiungibile. In accordo con l'idea dominante, di derivazione quantistica [16], gli atomi erano, infatti, considerati entità poco definite [17], capaci di formare un mondo di sole possibilità piuttosto che di fatti e cose [18]. In più, sempre in accordo con la teoria quantistica, la struttura molecolare non era ritenuta una proprietà intrinseca [19], ma, piuttosto, una metafora [20].

Tali idee, naturalmente, non sono mai state condivise dai chimici, che già molto tempo prima avevano dimostrato [21] che gli atomi sono entità reali, utilizzabili come veri e propri mattoni per costruire le molecole e che le molecole, a loro volta, hanno dimensioni e forme ben definite [22]. Questo concetto è stato magnificamente espresso da un grande chimico e scrittore italiano, Primo Levi, nel suo libro "La chiave a stella" [23]: "Il mio mestiere vero, quello che ho studiato a scuola e che mi ha dato da vivere fino ad oggi, è il mestiere del chimico. Non so se lei ha un'idea chiara, ma assomiglia un poco al suo: solo che noi montiamo e smontiamo delle costruzioni molto piccole. Ci dividiamo in due rami principali, quelli che montano e quelli che smontano, e gli uni e gli altri siamo come dei ciechi con le dita sensibili. Dico come dei ciechi, perché appunto, le cose che noi manipoliamo sono troppo piccole per essere viste anche coi microscopi più potenti; e allora abbiamo inventato diversi trucchi intelligenti per riconoscerle senza vederle. Quelli che smontano, cioè i chimici analisti, devono essere capaci di smontare una struttura pezzo per pezzo senza danneggiarla troppo; di allineare i pezzi smontati sul bancone, sempre senza vederli, di riconoscerli uno per uno, e poi di dire in che ordine erano attaccati insieme". L'idea che gli atomi potessero essere usati per costruire macchine a scala nanometrica fu presentata per la prima volta da R.P. Feynman nel sopra citato discorso "There is plenty of room at the bottom" alla società Americana di Fisica nel 1959 [15]. Il

concetto chiave del discorso di Feynman è che “i principi della fisica non sono contrari alla manipolazione della materia atomo per atomo”, ma, come vedremo in seguito, i chimici non pensano che sia possibile realizzare un approccio “atomo per atomo” per costruire nanostrutture capaci di svolgere una funzione.

Approccio “dal basso” atomo per atomo

La possibilità di costruire congegni nanoscopici atomo per atomo avanzata da Feynman fu ripresa da K.E. Drexler verso la metà degli anni Ottanta [24]. A questa prima presentazione, eccitante e un po' fantascientifica, seguirono altri lavori in cui l'autore espone le sue idee in modo più scientifico, ma ancora essenzialmente teorico [25, 26] e in cui parla della possibilità, ribadita anche recentemente [27], di costruire un nanorobot, chiamato “assembler”, capace di compiere molte funzioni. Questo nanorobot potrebbe, in linea di principio, fabbricare qualsiasi cosa, comprese copie di se stesso, partendo da atomi estratti con nanopinze da un materiale, trasportati e successivamente posizionati nel luogo desiderato e nella maniera voluta. Tale tecnologia dovrebbe rivoluzionare il modo di costruire gli oggetti permettendo, ad esempio, di ottenere, a basso costo e senza causare inquinamento, tutta una serie di materiali leggeri e resistenti che, a loro volta, rivoluzionerebbero i trasporti, particolarmente quelli spaziali. Ancora più eccitante sarebbe la possibilità di costruire nanorobot medicali, cioè “sottomarini” nanoscopici capaci di navigare nel sangue per riparare il corpo umano distruggendo virus e cellule cancerogene, ricostruendo tessuti danneggiati e rimuovendo l'accumulo di materiale dannoso nel cervello, riportando così l'uomo allo stato di salute della giovinezza [28]. Secondo Drexler [24, 27], però, la nanotecnologia avrebbe anche un lato oscuro che i governanti farebbero bene a tenere nella dovuta considerazione. L'eccezionale potenzialità della nanotecnologia, infatti, potrebbe essere usata da nazioni aggressive, da gruppi di terroristi, o anche da singoli individui per scopi malvagi, con pericoli addirittura maggiori di quelli connessi all'uso delle armi chimiche e biologiche. Inoltre, in questa analisi dai lati oscuri, Drexler paventa anche che la capacità di auto-riprodursi degli “assembler” possa sfuggire al controllo dell'uomo, portando così alla formazione di miriadi di auto-replicanti in grado di devastare la terra.

Una possibilità ancor più spaventosa sarebbe quella che i robot auto-replicanti, in seguito a modifiche intenzionali o determinate da mutazioni casuali, possano sviluppare la capacità di comunicare fra loro ed evolvere, stadio dopo stadio, fino a diventare “vivi”, creando una società artificiale che, nella migliore delle ipotesi, non avrebbe più bisogno di noi. Queste affascinanti, ma astratte idee di Drexler [24-28] sulla costruzione, l'uso futuristico e lo spaventoso potenziale delle nanomacchine sono state accolte con scetticismo ed ironia da larga parte della comunità scientifica [28-31]. In particolare, il concetto di “assembler”, cioè di un nanorobot in grado di manipolare e costruire oggetti “atomo per atomo”, è considerato non realistico per almeno due buoni motivi [31, 32]: le dita dell'ipotetico manipolatore di atomi, essendo esse stesse fatte di atomi, sarebbero troppo grosse per avere un controllo della chimica a livello nanometrico e, inoltre, tali dita sarebbero troppo “appiccicose”, cioè i loro atomi aderirebbero all'atomo da trasportare, rendendo in questo modo difficile la sua successiva deposizione nel luogo voluto. In termini più generali, l'idea di un approccio alla nanotecnologia “atomo per atomo”, che sembra così attraente per i fisici, non convince i chimici, che conoscono molto bene l'alta reattività della maggior parte delle specie atomiche e i complessi problemi del

legame chimico. I chimici, infatti, sanno che gli atomi non sono semplici palline che possono essere mosse a piacimento da un posto all'altro. Gli atomi non stanno isolati, ma si legano agli atomi vicini, per cui è difficile immaginare che le dita di un nanorobot, costituite da atomi, possano prendere e trasferire un atomo da un materiale ad un altro. Pensare che questi “assembler” possano realmente operare significa ignorare la “subdola” complessità dei processi di rottura e formazione del legame chimico. Bisogna però riconoscere che le visionarie idee di Drexler hanno avuto il non piccolo merito di richiamare l'attenzione della gente sulla scienza e di spingere altri scienziati a compiere ricerche nell'affascinante mondo della tecnologia.

Approccio “dal basso” molecola per molecola

Alla fine degli anni Settanta è emersa una nuova branca della chimica, la *chimica supramolecolare*, che ha ottenuto la consacrazione nel 1987 con il conferimento del Premio Nobel per la Chimica a tre suoi illustri esponenti, C.J. Pedersen [33], D.J. Cram [34] e J.-M. Lehn [35], e che si è imposta nel mondo scientifico con concetti innovativi, utili anche allo sviluppo di altri campi di ricerca altrettanto giovani e fiorenti; sono, ad esempio, dello stesso periodo le prime ricerche sull'elettronica molecolare [36]. Nell'ambito delle ricerche in chimica supramolecolare si fece strada, in alcuni laboratori [35-39], l'idea che le molecole potessero rappresentare un materiale di partenza, molto più conveniente degli atomi, per costruire congegni e macchine a livello nanometrico. Le principali ragioni alla base di questa convinzione possono essere individuate nei seguenti punti:

- 1) le molecole sono specie stabili, mentre gli atomi sono difficili da maneggiare;
- 2) la natura parte dalle molecole, e non dagli atomi, per costruire il complesso sistema di congegni e macchine nanometriche che permettono la vita;
- 3) la maggior parte dei processi chimici che si eseguono nei laboratori ha a che fare non con gli atomi, ma con le molecole;
- 4) le molecole sono oggetti che hanno già forme specifiche e proprietà collegate al concetto di congegno (per esempio, proprietà che possono essere modificate da stimoli fotochimici od elettrochimici);
- 5) le molecole possono auto-assemblarsi o possono essere unite per ottenere strutture più grandi.

Negli anni successivi la chimica supramolecolare è cresciuta in modo molto rapido [40-44] ed è apparso chiaramente che l'approccio supramolecolare “dal basso” apre virtualmente possibilità illimitate per la progettazione e la costruzione di congegni e macchine a livello molecolare. Inoltre, è diventato sempre più evidente che questo approccio può dare un grande contributo per interpretare gli aspetti molecolari dei complicati congegni e macchine che sono responsabili delle funzioni biologiche [45].

Non si deve, poi, dimenticare che lo sviluppo dell'approccio supramolecolare “dal basso” per la costruzione di nanocongegni e di nanomacchine è stato anche favorito dall'alto grado di conoscenza raggiunto in altri campi della chimica. Particolarmente importanti a questo riguardo sono stati i contributi dati dalla sintesi organica, che ha prodotto una grande varietà di sistemi utilizzabili come “mattoni” per costruire strutture più complesse, e dalla fotochimica [38, 41, 46], che ha permesso di studiare i primi esempi di congegni e macchine molecolari, come, ad esempio, pinze molecolari controllate dalla luce [47], triadi per la separazione di carica [48] e antenne per la raccolta dell'energia luminosa [49]. Si deve anche ricordare che negli ultimi anni il concetto di molecola, come definita entità di dimensioni nano-

metriche dotata di forma, dimensione e proprietà specifiche, è stato confermato da nuove, potenti tecniche come la spettroscopia di fluorescenza su molecole singole e le microscopie a sonda capaci di "vedere" [50] e anche di "manipolare" [51] singole molecole. È stato così possibile ottenere strutture ordinate di molecole (per esempio, scrivere parole [52] e numeri [51] disponendo le molecole una dopo l'altra secondo un disegno preordinato) e anche studiare reazioni a livello di molecole singole [53].

Nel prossimo articolo di questa serie verrà illustrato come i principi della chimica supramolecolare, nell'ottica di un approccio "dal basso" alla nanotecnologia, possano essere utilizzati per costruire oggetti nanoscopici con forme e strutture affascinanti e/o capaci di svolgere funzioni predeterminate.

Bibliografia

- [1] Funk & Wagnalls Standard Dictionary of the English Language, International Edition, 1963.
- [2] a) V. Balzani *et al.*, in *Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going*, R. Ungaro, E. Dalcanale (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 1999, p. 1; b) V. Balzani *et al.*, in *Stimulating Concepts in Chemistry*, M. Shibasaki *et al.* (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 255.
- [3] V. Balzani *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348.
- [4] D. Rouvray, *Chem. Brit.*, 1998, **34**(2), 26.
- [5] P. Ball, *Nature*, 2000, **406**, 118.
- [6] R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 2000, October 16, 27.
- [7] D. Rouvray, *Chem. Brit.*, 2000, **36**(12), 46.
- [8] *Sci. Am.*, 2001, **285**(3), Numero speciale su Nanotechnology.
- [9] S. McCartney, *ENIAC: The Triumphs and Tragedies of the World's First Computer*, Walker & Company, New York, 1999. Vedere anche: www.computerhistory.org.
- [10] G.E. Moore, *Electronics*, 1965, **38**, 114.
- [11] a) I. Amato, *Science*, 1998, **282**, 402; b) D. Barrow *et al.*, *Chem. Ind.*, 1999, August 2, 591; c) J.W. Judy, *Smart Mater. Struct.*, 2001, **10**, 1115.
- [12] S. Kawata *et al.*, *Nature*, 2001, **412**, 697.
- [13] a) D.A. Muller *et al.*, *Nature*, 1999, **399**, 758; b) G.M. Whitesides J.C. Love, *Sci. Am.*, 2001, **285**(3), 32; c) R.F. Service, *Science*, 2001, **293**, 785.
- [14] Per un'interessante valutazione sullo stato dell'arte della tecnologia dei semiconduttori e delle future necessità, vedere: *The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, 2001, disponibile all'indirizzo: <http://public.itrs.net>.
- [15] a) R.P. Feynman, *Eng. Sci.*, 1960, **23**, 22; b) R.P. Feynman, *Saturday Rev.*, 1960, **43**, 45. Vedere anche: <http://www.its.caltech.edu/~feynman>.
- [16] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1929, **123**, 714.
- [17] E. Schrödinger, *Science and Humanism: Physics in Our Time*, Cambridge University Press, Cambridge, 1951, p. 27.
- [18] W. Heisenberg, *Physics and Philosophy*, Harper and Row, New York, 1958, p. 186.
- [19] R.G. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1073.
- [20] R.G. Woolley, *J. Chem. Ed.*, 1985, **62**, 1082.
- [21] a) J.H. van't Hoff, *La Chimie dans l'Espace*, Bazedijk, Rotterdam, 1875; b) A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 1893, **3**, 267; c) E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1894, **27**, 2985.
- [22] a) M.J.S. Dewar, *Introduction to Modern Chemistry*, University of London Athlone Press, London, 1965, p. 1; b) P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1982, Cap. 1.
- [23] P. Levi, *La chiave a stella*, Einaudi, Torino, 1978, p. 149.
- [24] K.E. Drexler, *Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press, New York, 1986.
- [25] K.E. Drexler, *Nanosystems. Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, 1992.
- [26] E. Regis, *Nano! Remaking the World Atom by Atom*, Bantam, London, 1995.
- [27] K.E. Drexler, *Sci. Am.*, 2001, **285**(3), 66.
- [28] R.A. Freitas, *Nanomedicine*, Landes Bioscience, Palo Alto, 1999, Vol. 1.
- [29] D.E.H. Jones, *Nature*, 1995, **374**, 835.
- [30] G. Stix, *Sci. Am.*, 1996, **274**(4), 94.
- [31] R.E. Smalley, *Sci. Am.*, 2001, **285**(3), 68.
- [32] G.M. Whitesides, *Sci. Am.*, 2001, **285**(3), 70.
- [33] C.J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1021.
- [34] D.J. Cram, *ibid.*, 1988, **27**, 1009.
- [35] J.-M. Lehn, *ibid.*, 1988, **27**, 89.
- [36] a) A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 277; b) *Molecular Electronic Devices*, F.L. Carter (Ed.), Dekker, New York, 1982; c) *Molecular Electronic Devices II*, F.L. Carter (Ed.), Dekker, New York, 1987; d) *Molecular Electronic Devices*, F.L. Carter *et al.* (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1988; e) *Molecular Electronics - Science and Technology*, A. Aviram (Ed.), Engineering Foundation, New York, 1989; f) J.S. Miller, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 378; g) J.S. Miller, *ibid.*, 1990, **2**, 495; h) J.S. Miller, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 603; i) R.M. Metzger, C.A. Panetta, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 209; j) C.A. Mirkin, M.A. Ratner, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 719.
- [37] C. Joachim, J.P. Launay, *Nouv. J. Chem.*, 1984, **8**, 723.
- [38] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola, in *Supramolecular Photochemistry*, V. Balzani (Ed.), Reidel, Dordrecht, 1987, p. 1.
- [39] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1304.
- [40] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [41] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [42] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry. An Introduction*, Wiley, Chichester, 1991.
- [43] J.S. Lindsey, *New J. Chem.*, 1991, **15**, 153.
- [44] G.M. Whitesides *et al.*, *Science*, 1991, **254**, 1312.
- [45] F. Cramer, *Chaos and Order. The Complex Structure of Living Systems*, VCH, Weinheim, 1993.
- [46] a) D. Moebius, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 63; b) *Supramolecular Photochemistry*, V. Balzani (Ed.), Reidel, Dordrecht, 1987.
- [47] S. Shinkai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 111.
- [48] P. Seta *et al.*, *Nature*, 1985, **316**, 653.
- [49] B. Alpha *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 1266.
- [50] a) *Single Molecule Spectroscopy*, R. Rigler *et al.* (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 2001; b) W.E. Moerner, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 910; c) *Single Molecule Detection in Solution*, Ch. Zander *et al.* (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [51] S.-W. Hla *et al.*, *ChemPhysChem*, 2001, **2**, 361.
- [52] W. Schulz, *Chem. Eng. News*, 2000, **78**(18), 41.
- [53] Vedere, per esempio: T. Christ *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 4192.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano la Commissione Europea (Progetto Molecular-level Devices and Machines, HPRN-CT-2000-00029) e il MIUR (Progetto Supramolecular Devices) per il supporto finanziario.