

Un futuro per la luminescenza

La fotonica molecolare

di Vincenzo Balzani, Alberto Credi, Maria Teresa Gandolfi, Margherita Venturi, Roberto Ballardini

Il trattamento dell'informazione, che usualmente avviene mediante segnali elettrici, cioè attraverso flussi di elettroni (elettronica), si sta sempre più spostando verso la possibilità di usare segnali ottici (fotonica).

Come nel caso dell'elettronica, si può pensare di sviluppare la fotonica a livello molecolare ed, infatti, i primi tentativi in questo campo hanno portato a risultati concettualmente interessanti, anche se ancora molto lontani da applicazioni pratiche.

In questo articolo sono passati in rassegna alcuni esempi di dispositivi fotonici a livello molecolare basati sulla luminescenza.

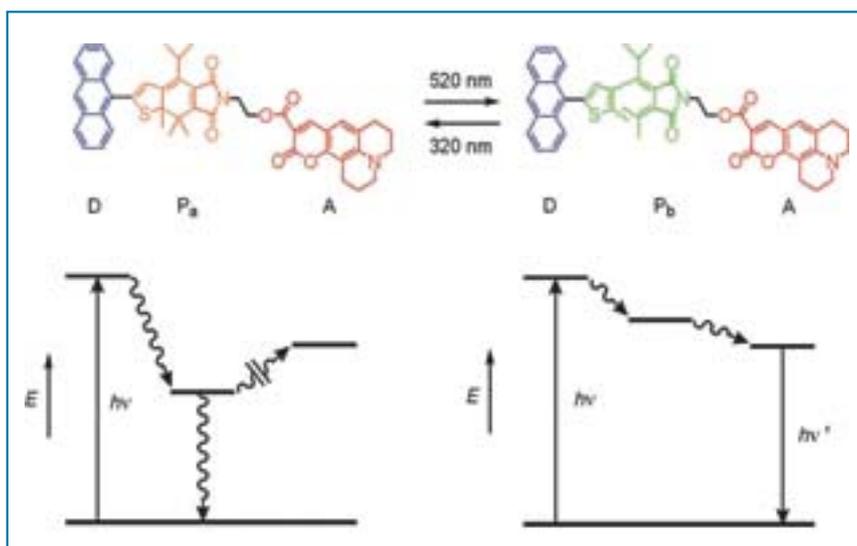


Figura 1 - Esempio di un interruttore a livello molecolare

L'interazione fra luce e materia è iniziata con la creazione del mondo. Da quando Dio disse "Sia la luce" [1], la materia, in certe condizioni, ha iniziato ad emettere luce e la luce ha cominciato ad essere assorbita dalla materia.

A livello molecolare [2], l'assorbimento di luce visibile od ultravioletta porta dallo stato elettronico fondamentale a stati elettronici eccitati (Eq. 1), specie instabili che si disattivano rapidamente attraverso tre processi in competizione fra loro: reazione chimica (Eq. 2), luminescenza (emissione di luce, Eq. 3) e disattivazione non radiativa (conversione dell'eccesso di energia elettronica in calore, Eq. 4).



Quando i processi di disattivazione intrinseci di uno stato eccitato (Eq. 2-4) sono "lenti", la molecola eccitata può incontrare un'altra molecola e dar luogo a processi di trasferimento di energia (Eq. 5) e/o di elettroni (Eq. 6 e 7):



V. Balzani, A. Credi, M.T. Gandolfi, M. Venturi, Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" - Università di Bologna; Roberto Ballardini, Istituto ISOF-CNR - Bologna. vbalzani@ciam.unibo.it

Questi ultimi processi sono molto comuni nei sistemi supramolecolari in quanto un componente molecolare, quando è eccitato, si trova già vicino ad altri componenti con i quali può scambiare velocemente energia e/o elettroni [3, 4]:



L'interazione fra luce e materia è utilizzata in Natura per ottenere energia o per elaborare informazioni ed, infatti, nel processo di fotosintesi la luce solare genera ossigeno ed i prodotti dell'agricoltura (cioè energia per la vita), mentre nei processi collegati alla visione fornisce informazioni sul mondo che ci circonda. Allo stesso modo, il duplice aspetto della luce (fonte di energia o mezzo per elaborare informazioni) può essere sfruttato in processi artificiali per produrre, mediante la luce solare, elettricità o combustibili (cioè, energia per le "macchine") [5] e per generare ed elaborare segnali (cioè, informazioni) [6].

Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, l'interazione luce-materia può essere usata per *scrivere* o per *leggere*. La luce "scrive" sulla materia quando, attraverso la formazione di stati eccitati, causa reazioni (foto)chimiche che modificano qualche proprietà della materia (ad esempio, il colore), mentre la luce "legge" quando, con la spettroscopia di assorbimento o con misure di luminescenza, permette di risalire alle caratteristiche della materia arrivando, quindi, a identificare le sostanze presenti in un sistema.

La luce "scrive"

L'esempio più ovvio relativo alla possibilità di ottenere informazioni attraverso la luce che "scrive" è il processo fotografico, che fu scoperto empiricamente molto prima che la fotochimica diventasse una scienza. Negli ultimi anni le tecniche di "scrivere" con la luce sulla materia (e anche di "cancellare" mediante la luce elementi di informazione precedentemente scritti) hanno ricevuto un forte impulso [7]. È interessante notare che Giacomo Ciamician, all'inizio del 1900, aveva già intuito che le sostanze fotocromiche [8], cioè composti che possono esistere come isomeri diversamente colorati convertibili mediante la luce, potevano essere usate come mezzo di comunicazione sociale [9]. Ciamician, tuttavia, non poteva prevedere la grande importanza che la logica binaria [10], intrinseca nelle sostanze fotocromiche, avrebbe avuto nel campo dell'elaborazione e dell'immagazzinamento delle informazioni e non poteva neppure immaginare che i laser, con i loro fasci di luce monocromatici, intensi e ben collimati, sarebbero stati usati come congegni per scrivere [11].

La luce "legge"

Lo spettro di assorbimento e lo spettro di emissione sono caratteristiche intrinseche di ogni specie molecolare e, pertanto, attraverso di essi è possibile individuare se una specifica sostanza è presente in un sistema e anche misurarne la concentrazione. Inoltre, il fatto che alcune caratteristiche degli spettri di assorbimento e di emissione siano sensibili all'interazione della molecola col solvente o con altre specie presenti in soluzione, apre la possibilità di usare una molecola come "reporter", cioè come spia che ci permette di conoscere le proprietà chimico-fisiche di un certo ambiente o la presenza, in quell'ambiente, di una specifica sostanza. Questo è il vasto e ben noto campo degli indicatori e dei sensori [12]. La luminescenza, però, come vedremo nei paragrafi che seguono, può essere usata, oltre che per ottenere, anche per elaborare informazioni in sistemi progettati per sviluppare una fotonica molecolare.

Elettronica e fotonica molecolare

La corsa sempre più pressante verso la miniaturizzazione ha dato origine all'idea che nei congegni elettronici i componenti che elaborano le informazioni (fili, diodi, porte logiche) possano essere costruiti non più con l'approccio "dall'alto", cioè lavorando con tecniche litografiche opportuni materiali macroscopici, ma con l'approccio "dal basso", cioè partendo da molecole e costruendo con esse sistemi supramolecolari capaci di svolgere le funzioni desiderate (elettronica molecolare). A tal fine, sono stati riportati e sono tuttora in corso studi sulle proprietà elettriche di varie classi di molecole, nonché tentativi di combinare componenti molecolari per ottenere circuiti elettronici a scala nanometrica [13].

Nei dispositivi elettronici, sia convenzionali sia molecolari, il trattamento dell'informazione avviene mediante segnali elettrici, cioè attraverso flussi di elettroni. C'è però un'altra possibilità, che consiste nel trattare l'informazione su base ottica anziché elettronica, cosa che nei sistemi macroscopici già avviene con i fasci di luce che viaggiano nelle fibre ottiche (fotonica). Come nel caso dell'elettronica, si può pensare di sviluppare la fotonica a livello molecolare e i primi tentativi in questo campo hanno portato a risultati concettualmente molto interessanti, anche se ben lontani da applicazioni pratiche. Per ragioni di spazio, ci li-

miteremo ad illustrare solo alcuni esempi di dispositivi fotonici a livello molecolare, rimandando ad una recente monografia [4] il lettore interessato ad una più completa discussione.

Fili

La realizzazione di fili molecolari lungo i quali possono "passare" fotoni è un problema di grande interesse che può essere risolto assemblando in maniera appropriata opportuni componenti molecolari. Ad esempio, collegando i complessi $Ru(bpy)_3^{2+}$ e $Os(bpy)_3^+$ ($bpy=2,2'$ -dipiridina) mediante una catena polifenilenica, si ottiene un sistema supramolecolare lungo circa 4,2 nm, in cui l'eccitazione luminosa del complesso di Ru è seguita dal veloce trasferimento di energia elettronica ($k=1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) al complesso di Os, con conseguente emissione di luce da parte di quest'ultimo [14]. La velocità del processo dipende dalla lunghezza del filo e dalla sua natura chimica, tanto è vero che, se uno degli anelli benzenici viene sostituito, ad esempio, con un bicicloottano, che ha circa la stessa lunghezza del benzene, ma interrompe la coniugazione π lungo il filo, la costante di velocità del processo diminuisce di alcuni ordini di grandezza.

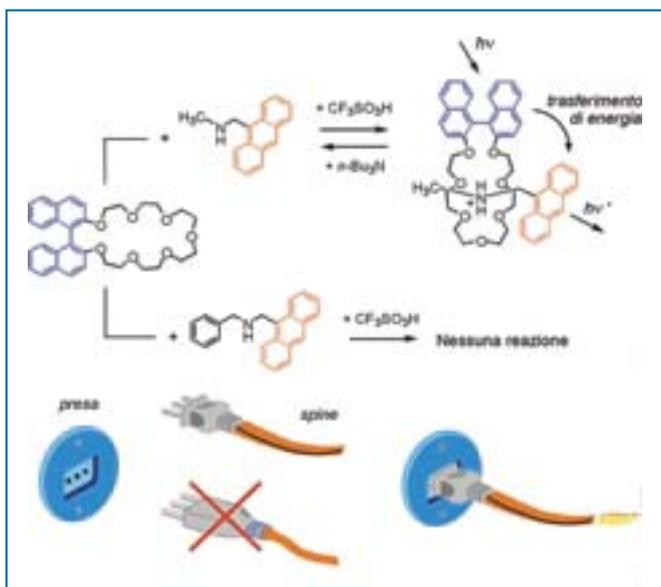


Figura 2 - Un sistema presa/spina a livello molecolare

Interruttori

Se lungo un filo molecolare si introduce un appropriato componente capace di esistere in due stati interconvertibili con input esterni (ad esempio, una molecola fotocromica), è possibile permettere od impedire il passaggio di energia, realizzando così a livello molecolare la funzione analoga a quella di un interruttore macroscopico. Un esempio è offerto dal sistema mostrato in Figura 1, nel quale il trasferimento di energia fotoindotto dal componente D al componente A, posti alle estremità del filo, può essere permesso o proibito a seconda dello stato in cui si trova il componente P, opportunamente inserito lungo il filo [15]. Nel caso specifico, il donatore (D) è l'antracene, l'accettore (A) è una cumarina e il componente P è una molecola fotocromica della famiglia dei fulgidi, che può essere trasformata reversibilmente da una forma chiusa, P_a , ad una forma aperta, P_b . Quando P è nello stato P_a , eccitando D non si osserva la luminescenza di A, cosa che invece si verifica quando P è nella forma P_b .

Presa/spina

Nella Figura 2 è mostrato un sistema chimico a due componenti, che presenta esattamente le caratteristiche del sistema macroscopico presa/spina [16]; è, infatti, possibile connettere/disconnettere i due componenti in modo reversibile e, una volta che i due componenti sono connessi, è possibile far passare energia dall'uno all'altro. Il sistema è costituito da un etere corona contenente un'unità binaftile e da un'ammina secondaria, legata ad un'unità antracene da una parte e ad un metile dall'altra. In soluzione, per aggiunta di un acido in grado di protonare il gruppo amminico, il risultante ione ammonio si infila, dalla parte contenente l'unità metile, nell'etere corona. Questo addotto, che è stabilizzato da forti legami ad idrogeno, può essere reversibilmente dissociato per aggiunta di una base che trasforma nuovamente lo ione ammonio in ammina. Quando i due componenti sono associati, l'eccitazione luminosa dell'unità binaftile è seguita dal trasferimento di energia all'unità antracene che, come conseguenza, emette luce. Cambiando opportunamente i componenti, è possibile costruire una presa/spina molecolare adatta per il trasporto di elettroni anziché di energia. Si può anche notare che, come per i corrispondenti sistemi macroscopici, nel sistema a livello molecolare la connessione può avvenire solo se presa e spina hanno dimensioni compatibili; è inoltre possibile introdurre nella connessione un elemento di riconoscimento legato alla chiralità.

Prolunga

Il concetto di spina/presa sopra riportato può essere ulteriormente sviluppato per ottenere prolunghe a livello molecolare, come ad esempio il sistema illustrato nella Figura 3 che è costituito da tre componenti appositamente progettati e sintetizzati [17]. Il componente di sinistra è formato dal complesso $Ru(bpy)_3^{2+}$, che gioca il ruolo di antenna per l'energia luminosa, collegato ad un etere corona che può funzionare da presa nei confronti dell'unità ammina/ammonio presente nel componente centrale. Quest'ultimo contiene anche un gruppo elettron accettore che può funzionare da spina rispetto al componente di destra, che è un etere corona con proprietà elettron donatrici. La connessione fra il componente di sinistra e il componente centrale può essere controllata mediante stimoli acido/base, mentre quella fra il componente centrale e il componente di destra da stimoli redox. Quando i tre componenti sono connessi, l'eccitazione luminosa dell'unità $Ru(bpy)_3^{2+}$ causa il trasferimento di un elettrone all'unità (spina) infilata nel componente di destra (presa).

Antenne

Da alcuni anni, nel campo della chimica, sono oggetto di intensi studi macromolecole ramificate chiamate dendrimeri (dal greco *dendron*) per la loro forma ad albero. I dendrimeri hanno strutture esteticamente attraenti, ma, come nel caso degli alberi, l'interesse ad essi rivolto non è tanto legato alla loro "bellezza", quanto piuttosto ai "frutti" (cioè alle funzioni) che sono capaci di "produrre". Questi sistemi sono altamente ordinati e, potendo contenere unità prescelte e ben definite in siti predeterminati della loro struttura, presentano proprietà modulabili e program-

mabili, cosa che li rende particolarmente interessanti sia dal punto di vista della ricerca di base sia per le loro possibili applicazioni [18]. La struttura di un dendrimero, in cui si possono distinguere tre differenti regioni, "core", rami e superficie, è caratterizzata dalla presenza di cavità interne dove possono essere ospitati ioni e piccole molecole. Questa proprietà può essere sfruttata per molte applicazioni, alcune delle quali sono legate alla luminescenza. In tale ambito un esempio particolarmente interessante è rappresentato da un dendrimero contenente un'unità esamina al centro, alla quale sono appesi quattro rami, in ciascuno dei quali sono presenti numerose unità cromoforiche [19]: in totale, esso contiene 8 dansili, 24 dimetossibenzeni, e 32 naftaleni. In acetonitrile, questo dendrimero presenta le bande di assorbimento di ciascuna delle sue unità componenti, ed una sola, intensa banda di luminescenza corrispondente all'unità dansile. Un tale risultato indica che c'è trasferimento di energia elettronica dalle unità naftalene e dimetossibenzene all'unità dansile, come è dimostrato anche dallo spettro di eccitazione. Quando il dendrimero ospita una molecola di eosina (Figura 4), la luminescenza del dansile è completamente spenta, mentre compare la luminescenza dell'eosina, indipendente-

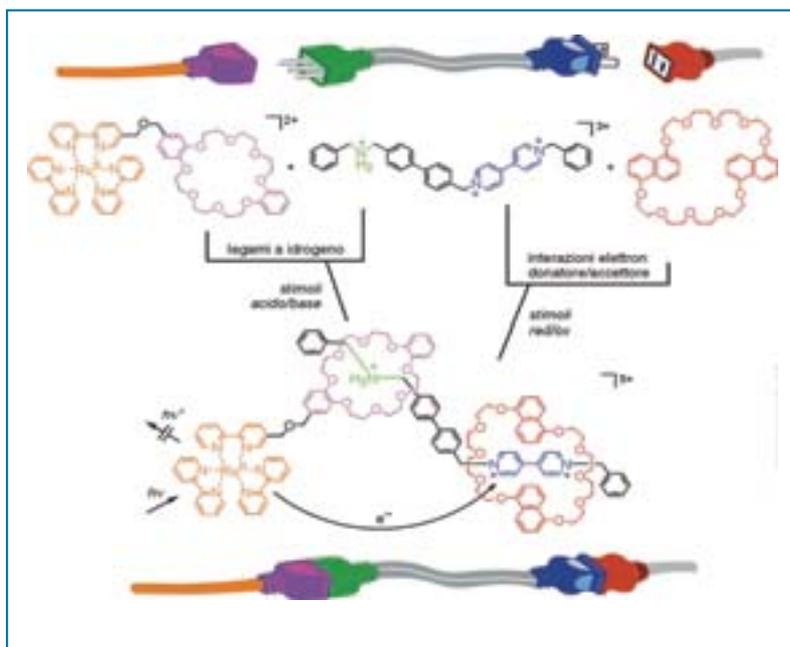


Figura 3 - Una prolunga a livello molecolare

mente dall'unità che assorbe luce. Si deduce, quindi, che la molecola di eosina incapsulata nel dendrimero raccoglie l'energia elettronica da tutti i 64 gruppi cromoforici che costituiscono il dendrimero (effetto "antenna"): il dendrimero con le sue unità assorbe luce in un largo intervallo spettrale, che comprende il vicino UV ed il visibile, ed emette luce di 560 nm. Usando altre molecole come ospiti del dendrimero, si può modulare in un ampio intervallo il valore della lunghezza d'onda dell'emissione.

Porte logiche

Sono stati descritti molti sistemi molecolari o supramolecolari che, operando mediante segnali di luminescenza, si comportano come porte logiche: alcuni esempi sono brevemente descritti qui di seguito, rimandando per una trattazione più completa ai riferimenti [20] e [21].

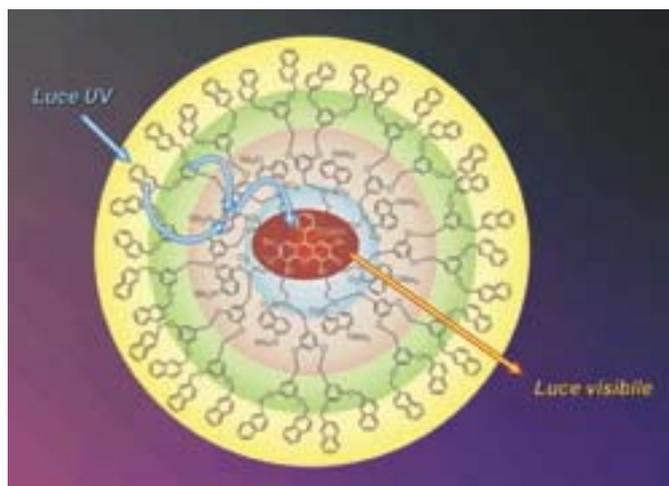


Figura 4 - Un dendrimero con 64 unità in grado di assorbire ed emettere luce e capace di ospitare nella cavità della sua struttura una molecola di eosina

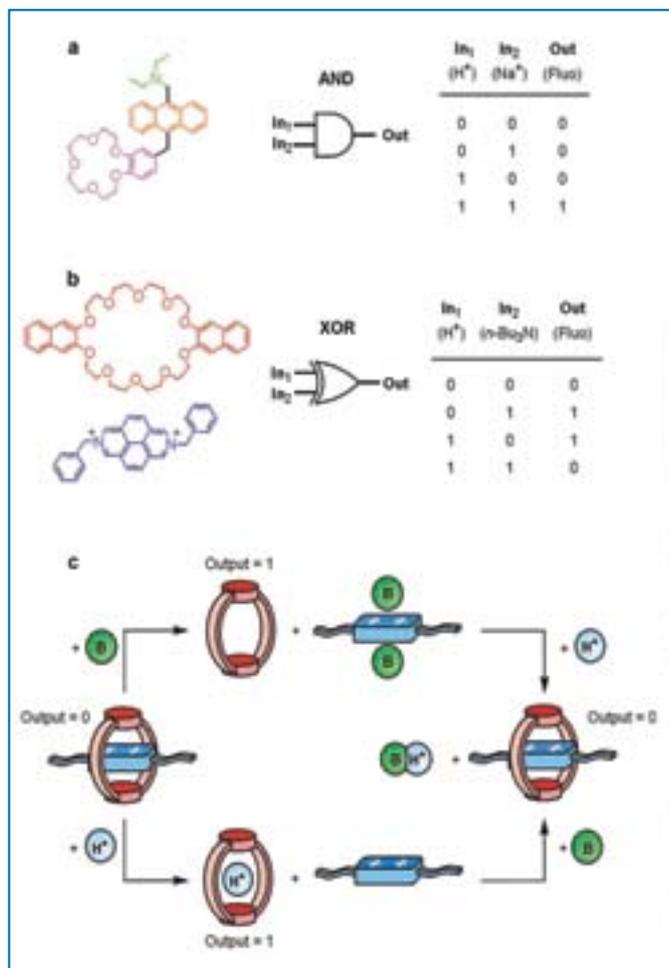


Figura 5 - a) Esempio di sistema supramolecolare che si comporta secondo la logica AND, rappresentazione simbolica della porta AND e corrispondente tabella della verità; b) esempio di sistema supramolecolare che si comporta secondo la logica XOR, rappresentazione simbolica della porta XOR e corrispondente tabella della verità; c) meccanismo che descrive il comportamento secondo la logica XOR del sistema supramolecolare rappresentato in b)

Porta AND

Nella Figura 5a sono mostrati un sistema supramolecolare che si comporta secondo la logica AND [22], la rappresentazione simbolica della porta AND e la corrispondente tabella della verità. Nel sistema supramolecolare, costituito da un'unità antracene, potenzialmente fluorescente, da un'ammina e da un'etere corona, lo stato eccitato dell'antracene viene "spento" da reazioni di trasferimento elettronico da parte sia dell'ammina sia dell'etere corona, entrambi buoni elettroni donatori. Aggiungendo un acido, l'ammina viene protonata e il corrispondente ione ammonio non è in grado di interagire con lo stato eccitato dell'antracene, che tuttavia continua a non emettere per la presenza dell'etere corona. Se, però, a questo punto, vengono aggiunti anche ioni sodio, l'etere corona complessa lo ione metallico e perde le sue caratteristiche di buon elettrone donatore; come conseguenza lo stato eccitato dell'antracene ora, in assenza di spegnitori, emette. Quindi, quando sono presenti sia ioni idrogeno sia ioni sodio, e solo in questo caso, il sistema supramolecolare è fluorescente.

Porta XOR

La logica OR ESCLUSIVO (XOR) è particolarmente importante perché permette di paragonare lo stato di due segnali digitali in entrata. Se i due segnali sono diversi, il segnale di uscita è 1, mentre se sono uguali è 0. Nella Figura 5b sono mostrati un sistema supramolecolare che può comportarsi secondo questo tipo di logica [23], la rappresentazione simbolica della porta XOR e la corrispondente tabella della verità. Il sistema è costituito da un macrociclo contenente due gruppi dimetossinaftalene a carattere elettrone donatore nel quale si infila spontaneamente un componente lineare contenente un'unità diazapirenio con proprietà elettrone accettrici: si ottiene così una struttura di tipo pseudorotassano, stabilizzata da interazioni di trasferimento di carica, la cui formazione è evidenziata da diversi segnali ottici. Il più interessante di questi è la scomparsa dell'intensa banda di fluorescenza del macrociclo ($\lambda_{max}=343$ nm), dovuta alla presenza di stati di trasferimento di carica a minore energia. Questo sistema si comporta come una porta logica XOR usando come "input" H⁺ e n-Bu₃N, e come "output" l'intensità dell'emissione a 343 nm. Il punto di partenza per il suo funzionamento, mostrato schematicamente nella Figura 5c, è costituito dalla struttura assemblata di tipo pseudorotassano in cui la fluorescenza del macrociclo è spenta (output=0). Se ora si aggiunge l'ammina, lo pseudorotassano si dissocia a causa della formazione di un complesso molto più stabile fra l'unità diazapirenio del filo e l'ammina stessa. Il macrociclo, quindi, è libero e la sua fluorescenza non è più spenta (input ammina=1, output=1). Anche l'aggiunta di acido allo pseudorotassano induce sfilamento a causa della forte affinità del macrociclo per i protoni. Poiché la protonazione non modifica le proprietà di fluorescenza del macrociclo, presumibilmente perché ad essere interessati sono gli atomi di ossigeno degli eteri alifatici, si osserva di nuovo la caratteristica emissione a 343 nm (input H⁺=1, output=1). Se, però, i due input vengono aggiunti al sistema simultaneamente e in quantità stechiometrica, si ha la loro completa neutralizzazione, lo pseudorotassano rimane intatto e, come conseguenza, non si osserva la fluorescenza a 343 nm (input ammina=1, input H⁺=1, output=0).

Trasmissione di segnali digitali fra molecole

Poiché è difficile stabilire comunicazioni elettriche fra molecole, è importante sviluppare metodi alternativi che permettano di trasmettere segnali a livello molecolare. Sono già stati riportati sistemi chimici nei quali la comunicazione intermolecolare vie-

Figura 6 - a) Esempio di sistema per la trasmissione digitale di segnali basato sulla fluorescenza. Il sistema è costituito da una rete ottica nella quale tre segnali vengono trasmessi da una sorgente a un detector dopo essere passati attraverso due celle (vedi testo); b) corrispondente tabella della verità; c) rappresentazione del sistema usando la simbologia delle porte logiche

ne ottenuta tramite ioni [24, 25], oppure direttamente attraverso segnali ottici [26]. Un esempio di sistema per la trasmissione digitale di segnali a livello molecolare basato sulla fluorescenza è illustrato nella Figura 6a [26]. Il sistema è costituito da una rete ottica nella quale tre segnali vengono trasmessi da una sorgente a un "detector" dopo essere passati attraverso due celle di quarzo. La cella A contiene quantità stechiometriche di tre sostanze fluorescenti sciolte in acetonitrile: naftalene (N), antracene (A) e tetracene (T). La cella B contiene, invece, la molecola mostrata nella Figura 7 che può esistere in tre forme, spiropiranica (SP), merocianinica (ME) e merocianinica protonata (MEH⁺), interconvertibili l'una nell'altra in seguito a reazioni acido/base o fotochimiche e caratterizzate da spettri di assorbimento molto diversi. La sorgente manda tre raggi di luce monocromatici capaci di stimolare la fluorescenza delle tre molecole N (335 nm, Out₁), A (401 nm, Out₂), e T (544 nm, Out₃) contenute nella cella A. La luce emessa in direzione perpendicolare ai raggi di eccitazione arriva alla cella B dove viene assorbita in modi diversi a seconda della forma in cui è presente la sostanza in essa contenuta. L'interconversione fra le tre forme di questa sostanza, come prima accennato, viene ottenuta mediante tre input: luce UV (In₁), luce visibile (In₂), o H⁺ (In₃). Quando la sostanza è nella forma SP (che assorbe solo nell'UV), l'emissione del naftalene è assorbita e non raggiunge il detector, mentre le emissioni dell'antracene e del tetracene attraversano la cella B senza essere assorbite (Out₁=0, Out₂=1, Out₃=1, prima riga della tabella della verità riportata nella Figura 6b). Quando per aggiunta di acido (In₁=0, In₂=0, In₃=1) la sostanza nella cella B viene convertita in MEH⁺ (che assorbe sia a 335 sia a 401 nm), le emissioni del naftalene e dell'antracene sono assorbite e solo l'emissione del tetracene raggiunge il detector (Out₁=0, Out₂=0, Out₃=1, seconda riga della tabella della verità). Quando la sostanza nella cella B viene convertita mediante luce UV (In₁=1, In₂=0, In₃=0) in ME che ha bande di assorbimento dall'UV fino a 563 nm, tutte e tre le emissioni sono assorbite (Out₁=0, Out₂=0, Out₃=0, quarta riga della tabella della verità). Ovviamente ci sono altre possibili relazioni fra i tre input ed i tre output che sono descritte dalla altre righe della tabella della verità di Figura 6, dove nella parte c viene anche mostrata una rappresentazione del sistema utilizzando la simbologia delle porte logiche. Questi primi studi sulla possibilità di controllare segnali ottici a livello molecolare non hanno ancora applicazioni, ma sembrano aprire larghi orizzonti alla fotonica molecolare.

Conclusioni

Dopo 400 anni dalla casuale scoperta del "fosforo di Bologna", la luminescenza continua a stupirci e non solo per la sua bellezza, ma anche per i suoi molteplici aspetti applicativi, alcuni già pienamente assodati ed altri talmente proiettati verso il futuro da apparire fantascientifici. Starà alla ricerca dimostrare, come è già accaduto in passato, che la fantascienza può trasfor-

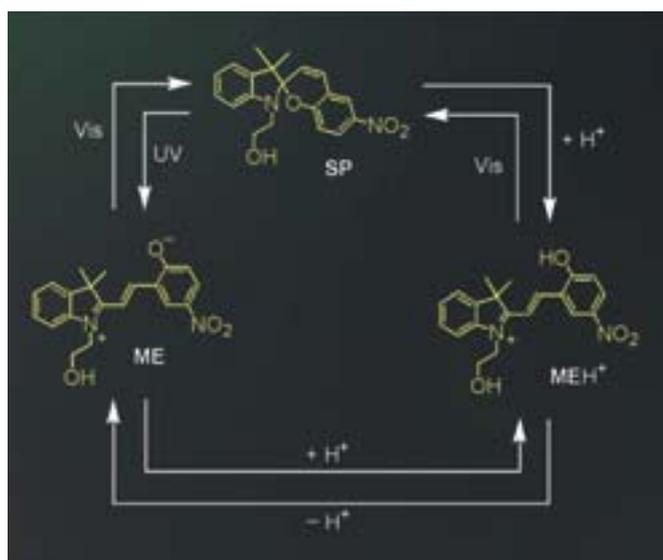
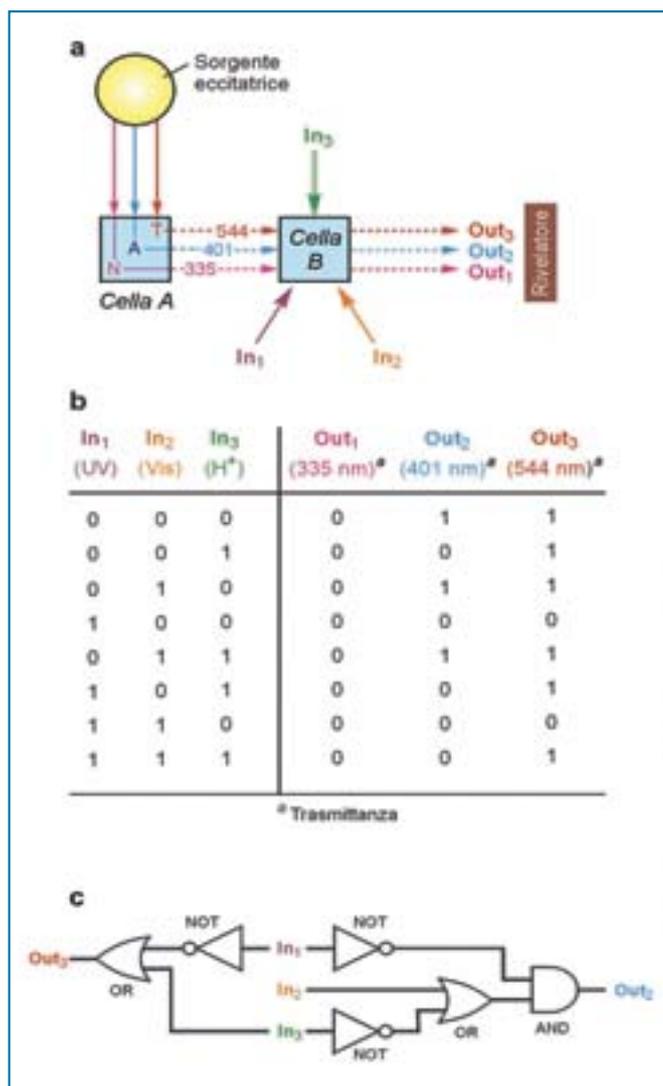


Figura 7 - Le tre diverse forme, spiropiranica (SP), merocianinica (ME) e merocianinica protonata (MEH⁺), interconvertibili l'una nell'altra in seguito a reazioni acido/base o fotochimiche, in cui può esistere la molecola contenuta nella cella B del sistema mostrato in Figura 6

marsi in scienza e la scienza in nuove applicazioni; starà, invece, all'uomo dimostrare di aver raggiunto una maturità tale da utilizzare questi risultati soltanto per il bene dell'umanità.

Bibliografia

- [1] Genesi, capitolo 1, versetto 3.
 [2] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Science, London, 1991.
 [3] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
 [4] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
 [5] V. Balzani *et al.*, *ibid.*, Capitolo 6.
 [6] V. Balzani *et al.*, *ibid.*, Capitoli 7-9.
 [7] a) D.A. Parthenopoulos, P.R. Rentzepis, *Science*, 1989, **245**, 843; b) U.P. Wild, A. Renn, in *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, E. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 930; c) *Molecular Switches*, B.L. Feringa (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
 [8] a) *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, E. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990; b) V. Balzani

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano la Comunità Europea (Progetto Molecular Level Devices and Machines), il MIUR (Progetto Supramolecular Devices) e l'Università di Bologna (Funds for Selected Topics) per il supporto finanziario.

et al., *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Capitolo 7.

- [9] G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385.
 [10] V. Balzani *et al.*, *Molecular Devices and Machines - A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Capitolo 9.
 [11] H. Matsuhara, *Pure Appl. Chem.*, 1992, **64**, 1279.
 [12] B. Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
 [13] Si veda, ad esempio: J.C. Ellenbogen, J.C. Love, *Proc. IEEE*, 2000, **88**, 386.
 [14] B. Schlicke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4207.
 [15] J. Walz *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **213**, 321.
 [16] E. Ishow *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 984.
 [17] R. Ballardini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12786.
 [18] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
 [19] U. Hahn *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3595
 [20] A.P. de Silva *et al.*, in *Molecular Switches*, B.L. Feringa (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2001, p. 339.
 [21] V. Balzani *et al.*, *ChemPhysChem*, 2003, **3**, 49.
 [22] A.P. de Silva *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7891.
 [23] A. Credi *et al.*, *ibid.*, 1997, **119**, 2679.
 [24] F. Pina *et al.*, *ibid.*, 2000, **122**, 4496.
 [25] F.M. Raymo, S. Giordani, *ibid.*, 2001, **123**, 4651.
 [26] F.M. Raymo, S. Giordani, *ibid.*, 2002, **124**, 2004