[総合論文]

カテナン・ロータキサンに基づく分子スイッチの構築

浅川 真澄^{*1}

(受付 1999 年 4 月 1 日・審査終了 1999 年 5 月 18 日)

要 旨 分子間相互作用に基づき構築された擬ロータキサン (包接錯体), 分子内電荷移動錯体を形成する分子カメレオン, 機械的結合で環状分子とダンベル型分子が団子と串のようにつながったロータキサン, 環状分子が知恵の輪のようにつながったカテナンに関し, 外部から加えられる刺激によってひき起こされる分子運動特性について述べた. これら超分子化合物の構造は X 線単結晶構造解析, ¹H NMR, 紫外可視吸光スペクトルなどにより解析した.

1 はじめに

ここ十数年の間に分子認識に基づく鑄型合成の方法論が確立され, クラウンエーテルをはじめ種々の大環状化合物が合成されてきた¹⁾. なかでもカテナン, ロータキサンは, その構造的特徴から合成へのチャレンジが続けられてきた. 最近になり, いくつかの研究グループから, 電荷移動相互作用²⁾, 金属配位³⁾, 水素結合⁴⁾, および疎水相互作用を鑄型とすることにより⁵⁾, 比較的収率よくカテナン, ロータキサンを合成できることが報告された. その結果, カテナン, ロータキサンの化学は, 超分子化学の一分野として認められ, その合成法のみならず, その分子そのものの応用に注目が集まるようになった.

カテナン, ロータキサンの応用分野としては, 大きくは二つ考えられており, まず第 1 に新たな高分子材料の開発である. これまでの共有結合でつながった線状一次元合成高分子から, 高分子の主鎖構造に非共有結合相互作用を積極的に組み込んだ新構造高分子の開発が求められており⁶⁾, その中の一端としてポリカテナン⁷⁾, ポリロータキサン⁸⁾の合成が検討されている. 第 2 には, この論文の主題である, その特徴的な構造を利用した分子デバイスへの応用である⁹⁾.

ここでは, シクロビス(パラコット-*p*-パラフェニレン)との電荷移動相互作用に基づき構築される, 包接錯体, 分子カメレオン, ロータキサン, カテナンの溶液中での各種外部刺激によって誘起される, もしくは制御可能な分子運動特性の例について述べ, これまで培ってきた知識に基づく分子設計の能力と, その分子を合成する技術があれば, 希望する分子スイッチのシステムを構築する

ことができることを示す.

2 包接錯体

2.1 分子設計

1988 年にシクロビス(パラコット-*p*-パラフェニレン) **1** の鑄型直接合成が報告¹⁰⁾ されて以来, 改良が加えられ最近では, 室温で 62%, 加圧下で 81% の高収率で **1** が合成されている¹¹⁾. このシクロファン **1** は, 種々の π 電子豊富な芳香族ゲストと包接錯体を形成することが知られている¹²⁾. この錯体形成挙動を外部刺激 (化学, 電気化学, 光など) によってコントロールすることができれば, Fig. 1 に示すような単純な分子スイッチを構築することができると考えられる.

2.2 アルカリ金属イオン添加による分子運動¹³⁾

多くの場合 **1** と芳香族ゲストとの錯形成は電荷移動相互作用に基づくものであり, 可視領域に錯体由来の吸収帯 (CT 帯) が観察される. シクロファン **1** と 18-クラウン-6-エーテルを有するナフタレン誘導体 **2** およびベンゼン誘導体 **3** を 1:1:1 の比で含むアセトニトリル混

浅川真澄 (ASAKAWA Masumi) 物質工学工業技術研究所・主任研究員 (305-8565 つくば市東 1-1)

1988 年長岡技術科学大学工学部卒, 1993 年同学材料工学研究科博士課程修了, 同年英国バーミンガム大学博士研究員, 1996 年物質工学工業技術研究所研究員, 1998 年同主任研究員, 現在に至る. この間, 1997 ~ 1998 年マンチェスター工科大学客員研究員.

Fig. 1. A schematic representation of the mechanical movement relating inclusion complex and free molecules.

Fig. 2. A chemically driven molecular switch based on the competitive formation of two inclusion complexes.

Fig. 3. Electrochemically induced molecular motions in inclusion complexes.

合溶液を調製し、紫外可視吸光スペクトルを測定した。その結果、溶液の色は **1** と **2** からなる包接錯体由来の紫色 ($\lambda = 518 \text{ nm}$) を呈することがわかった (Fig. 2)。このことより、ベンゼン誘導体 **3** より π 電子豊富なナフタレン誘導体 **2** が **1** によって分子認識され **1-2** 包接錯体がより優先的に生成したことがわかる¹⁴⁾。次に、この溶液にアルカリ金属塩 (KPF_6) を 10 当量添加することにより、混合溶液の色が瞬時にオレンジ色 ($\lambda = 475 \text{ nm}$) に変化するが観察された。これは、18-クラウン-6-エーテルを有する **2** がアルカリ金属 (K^+) を捕捉したため、シクロファンとアルカリ金属の間で正電荷どうしの静電反発が起こり、**1** から **2** が抜けて空になった **1** に新たに **3** が包接されたため、発現した現象である。これは、アルカリ金属イオン添加 (化学的刺激) による分子スイッチの一例である。

2.3 電気化学的に制御される分子運動¹⁵⁾

シクロファン **1** と TTF 誘導体 **4** はアセトニトリル中で包接錯体 **1-4** を形成し、TTF とシクロファンと電荷

移動相互作用に特徴的な吸収帯 ($\lambda = 830 \text{ nm}$) を有する緑色溶液を示すことがわかった (Fig. 3)。この **1-4** 錯体溶液を -0.3 V で電気化学的に還元することにより、シクロファン **1** を選択的に還元すると、**1-4** 錯体より **4** が抜けて特徴的な錯体由来の緑色が消え、それに代わり還元シクロファン由来の青色を示した。また、この溶液を 0 V で電気化学的に酸化することにより、再び溶液の色が緑色に戻ることを確認した。さらに、この **1-4** 錯体溶液を $+0.5 \text{ V}$ で酸化すると、TTF が選択的に酸化され、**1** より **4** が抜けて緑色が消失し、酸化 TTF に特徴的な茶色を示すことがわかった。この酸化溶液を再度 0 V で還元すると、元の緑色に溶液を戻すことができる。このことから、この系では、電気化学的に還元、酸化両方向で **4** の物理的位置を **1** の内部から外部へ、外部から内部へと自由にコントロールすることがわかった。これは、電気化学的に駆動する酸化還元両方向型分子スイッチである。

Fig. 4. Light induced molecular motions in inclusion complexes.

Fig. 5. A polycatenane or macrobicyclic derived from 6 and 1,4-bis(bromomethyl)benzene.

2.4 光によって誘起される分子運動⁽⁶⁾

trans-アゾベンゼンは紫外光 ($\lambda=310\sim370$ nm) の照射により異性化し、*cis*-アゾベンゼンになる。また、*cis*-アゾベンゼンは加熱もしくは可視光 ($\lambda>370$ nm) の照射により熱力学的に安定な *trans*-アゾベンゼンへと戻ることが知られている。この異性化は可逆的であり繰り返し行うことができることが知られている。分子内に *trans*-アゾベンゼンを有する分子 **5** (*trans*) とシクロファン **1** は、アセトニトリル中において 1:1 包接錯体 **1-5** (*trans*) を形成する (Fig. 4)。この包接錯体 **1-5** (*trans*) に溶液中で紫外光 ($\lambda=360$ nm) を照射すると、*trans*-アゾベンゼンの一部が *cis*-アゾベンゼンへ異性化する。その結果、*cis*-異性体 **5** (*cis*) とシクロファン **1** は錯形成しないことから、包接錯体の解離が促進されることが ¹H NMR スペクトル観察によりわかった。また、この溶液を加熱すると **5** (*cis*) は再び *trans*-異性化し、**1-5** (*trans*) を形成することを確認している。この例では、光で制御可能な分子運動を示した。

Fig. 6. The solid-state structure of 8.

Fig. 7. The formation of the inclusion complex **8-TTF** illustrates how the self-complexing macrobicyclic acts as a chromophoric receptor.

Fig. 8. A schematic representation of the mechanical movement of molecular shuttle.

3 分子カメレオン¹⁷⁾

3.1 分子設計と合成

相補的に認識するビスビピリジンとナフタレンを有するクラウンエーテルが共通のベンゼン環を共有する形で連結した化合物 **6** を合成した。Fig. 5 に示すように、この **6** を用いてポリカテナン **7** の合成を試みた結果、期待したポリカテナンもしくはオリゴカテナンは得られなかった。一方、この反応から得られた主生成物は、相補的に認識するシクロファンとクラウンエーテルを1分子内に有するシクロファン-クラウンエーテル化合物 **8** であった (Fig. 6)。

3.2 ゲスト分子添加に基づく分子運動制御

化合物 **8** はその溶液が紫色であること、¹H NMR および X 線結晶解析の結果から、分子内電荷移動相互作用に基づきナフタレンがシクロファンに包接されていることがわかった (Fig. 6)。化合物 **5** の溶液にテトラチアフルバレン (TTF) を添加すると溶液の色が瞬時にまるで

カメレオンのように深緑色に変化した。それぞれの溶液の ¹H NMR スペクトル観察の結果、TTF を添加することによってシクロファン内部に包接されていたナフタレンが TTF と入れ替わって **8-TTF** 錯体が形成されていることがわかった (Fig. 7)。これは、ナフタレンに比べ TTF の方が π 電子豊富であるため、シクロファン部位とより強く電荷移動相互作用をしたためである。分子の添加により色を変化させる新しいタイプの分子スイッチである。

4 [2] ロータキサン (分子シャトル)¹⁸⁾

4.1 分子設計

ダンベル型分子とシクロファン **1** が機械的結合で連結したロータキサンの構築には、通常ダンベル分子の棒の部分に **1** を認識する部位が1カ所あれば、十分である。一方、シクロファン **1** の認識部位を2カ所以上有するダンベル分子を用いて合成された [2] ロータキサンは、その認識部位 A, B がそれぞれ異なる場合、Fig. 8 に示す

Fig. 9. An environmentally controllable molecular shuttle.

Fig. 10. A schematic representation of the mechanical movement of [2]catenane.

ように二つの認識部位（ステーション）の間を行き来することにより，ロータキサンの特徴的な異性化（シャトリング）を示す，このシャトリングを制御することができれば分子デバイスとしてロータキサンが機能すると考えられる。

4.2 溶媒によって制御可能な分子運動

シクロファン**1**とダンベル型の分子からなるロータキサン**9**は、そのダンベル分子の棒の部分にヒドロキノンとテトラチアフルバレンという異なったシクロファン認識部位（ステーション）を有している（Fig. 9）。そのためロータキサン**9**の¹H NMR スペクトルにおいてシクロファンがヒドロキノン上に存在する異性体**I**とテトラチアフルバレン上に存在する異性体**II**が観察され、両方ステーション間を行ったり来たりしていることがわかった。このシクロファンの動き（シャトリング）は、溶媒の極性を変えることにより異性体の存在比を制御できるため、溶媒依存型の分子スイッチとして位置づけられる。

5 [2] カテナン¹⁹⁾

5.1 分子設計

シクロファン**1**と二つの異なった芳香環**A**, **B**を有するクラウンエーテルから構築される[2]カテナンは、

Fig. 11. The solid-state structure of **10**.

Fig. 10 に示すように **1** の内部に **A** が存在する場合と、**B** が存在する場合で異性体として区別される。この系では、 π 電子欠乏のビピリジニウム環と π 電子豊富な芳香環との電荷移動相互作用が支配的に構造を決定している。このため通常は、より π 電子豊富な芳香環が **1** の内部に存在する異性体構造のみが観察される。このとき、何らかの方法で一方の芳香環の π 電子密度を変えることができれば、[2] カテナンの異性化をコントロー

Fig. 12. A chemically driven molecular switch based on the oxidation/reduction of [2]catenane.

ルすることができると思われる。

5.2 化学的酸化還元による分子運動制御

シクロファン **1** とナフタレンおよび TTF を 1 分子内に有するクラウンエーテルからなる [2] カテナン **10** を合成した。 **10** は、そのアセトニトリル溶液が緑色 ($\lambda = 835 \text{ nm}$) であること、 $^1\text{H NMR}$ および X 線結晶解析の結果から、分子内電荷移動相互作用のより強くはたらく TTF が **1** に包接されていることがわかった (Fig. 11)。 **10** のアセトニトリル溶液に $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を 2 当量加え、化学的に TTF 環を酸化すると、835 nm の吸収帯が完全に消失し、新たに 515 nm に吸収が現れることがわかった。この新たな吸収帯は、ナフタレンが **1** に包接されるときに観察される特徴的な吸収帯であることから、TTF を酸化することにより、異性体 **I** から異性体 **II** へスイッチしたと考えられる (Fig. 12)。また、この溶液にさらにビタミン C (アスコルビン酸) を 2 当量加えて還元することにより、再び異性体 **II** から異性体 **I** へスイッチすることが紫外可視吸光スペクトル観察より確認された。また、サイクリックボルタンメトリー法を用いた実験の結果、電気化学的にも可逆的に異性体間をスイッチングできることがわかった。これは、化学的および電気化学的に分子運動を制御できるカテナン型分子スイッチである。

6 分岐型ロータキサンによる単分子膜の構築²⁰⁾

これまで、溶液中での外部刺激による分子運動制御について多方面から述べてきたが、実際にこれらの分子をスイッチとして利用しようと考えたとき、溶液のままでは応用が困難である。そこで、高分子中に分子を分散する、分子自体を高分子化する、液晶中に分子を分散する、液晶性を分子に付与する、両親媒性分子とともに膜を形成させる、分子そのもので単分子膜を作るなどの方法により、固体基板上での分子運動特性の評価ができれば分子デバイスとしての応用の範囲が広がると考えられる。以上の考えから、まずは分子そのものの単分子膜の形成を検討した。用いた分子は、比較的合成が容易であり、[2] ロータキサン、[3] ロータキサン、[4] ロータキサンとシリーズでそろえられる分岐型ロータキサンで

ある。水面上に各種ロータキサンのクロロホルム溶液を展開し、ラングミュア・プロジェット法による π -A 曲線を測定することによって、安定な単分子膜の形成を確認した。さらに、得られた単分子膜は、マイカ基板上に写し取り原子間力顕微鏡観察にも成功した。ここで用いたロータキサンは分子スイッチとしての特性を有する分子ではないが、直接これら分子の単分子膜を固体基板上で安定に形成できることが示せたことは、今後この系の分子スイッチの応用に道を拓くものである。

7 ま と め

シクロビス(パラコット-*p*-パラフェニレン)との電荷移動相互作用に基づき構築される、包接錯体、分子カメレオン、ロータキサン、カテナンの溶液中での各種外部刺激によって誘起される、もしくは制御可能な分子運動特性の例について述べた。これらの例から理解できることは、すでに現時点において、分子を上手く設計することができれば、自分の希望する分子を合成し、その分子の運動を外部刺激によって制御することができる。また、分子の運動によって得られる特定の信号を取り出すことができる程度可能であるということである。今後は、われわれ有機合成化学者と各方面の技術者が協力することにより、これらの分子系においてインプットする外部刺激とアウトプットとして得られる信号をいかに利用することができるのか、また、材料として分子デバイスおよび分子スイッチを利用するためにはどのような分子設計が必要なのかを話し合い解決していくことが不可欠になってくると思われる。

謝 辞 本稿のカテナン、ロータキサンに関する研究は、清水敏美博士、増田光俊、小木曾真樹各研究員(物質研: ポリマーオブジェクトグループ)、樋口真弘、八瀬清志各博士(物質研)、J. F. Stoddart 教授、F. M. Raymo 博士(カリフォルニア大学ロサンゼルス校)、D. J. Williams 教授(インペリアル大学)、V. Balzani 教授(ボローニャ大学)との共同研究によるものであり、ここに厚く感謝申し上げる。

文 献

- 1) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967); C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1021 (1988); D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1009 (1988); J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
- 2) P.-L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 193 (1992); D. G. Hamilton, N. Feeder, L. Prodi, S. J. Teat, W. Clegg, and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1096 (1998).
- 3) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, and J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5098 (1983); C. O. Dietrich-Buchecker and J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7791 (1989).
- 4) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5303 (1992); F. Vogtle, S. Meier, and R. Hoss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1619 (1992); A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, and M. D. Deegan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1209 (1995).
- 5) M. Fujita and K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 249 (1996).
- 6) H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, and J. M. Frechet, *Chem. Mater.*, **8**, 961 (1996); R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997); 清水敏美, 増田光俊, 小木曾真樹, 浅川真澄, 高分子論文集, **54**, 815 (1997); E. R. Zubarev, M. U. Pralle, L. Li, and S. I. Stupp, *Science*, **283**, 523 (1999).
- 7) J.-L. Weidmann, J.-P. Sauvage, Y. Geerts, D. Muscat, and K. Mullen, *Chem. Commun.*, 1243 (1996); D. Muscat, A. Witte, W. Kohler, K. Mullen, and Y. Geerts, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 233 (1997); S. Shimada, K. Ishikawa, and N. Tamaoki, *Acta Chem. Scand.*, **52**, 374 (1998); C. Hammers, F. M. Raymo, and J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.*, 2109 (1998); S. Menzer, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Belohradsky, C. Hamers, F. M. Raymo, A. N. Shipway, and J. F. Stoddart, *Macromolecules*, **31**, 295 (1998).
- 8) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3192 (1994); A. Harada, *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 141 (1997).
- 9) D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1155 (1996); V. Balzani, M. Gómez-López, and J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 405 (1998); J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 611 (1998).
- 10) B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1547 (1988).
- 11) M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **61**, 9591 (1996).
- 12) P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1550 (1988); T. T. Goodnow, M. V. Reddington, J. F. Stoddart, and A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4335 (1991); M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 181 (1991); D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1584 (1991); A. R. Bernardo, J. F. Stoddart, and A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10624 (1992); E. Cordova, R. A. Bissell, N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, and A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **58**, 6550 (1993); A. Mirzoian and A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **60**, 8093 (1995); S. A. Staley and B. D. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 283 (1996); M. A. Lipton, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 287 (1996); M. Asakawa, P. R. Ashton, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, S. Toppet, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **3**, 772 (1997); M. Asakawa, P. R. Ashton, W. Hayes, H. M. Janssen, E. W. Meijer, S. Menzer, D. Pasini, J. F. Stoddart, A. J. P. White, and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 920 (1998); M. Asakawa, H. M. Janssen, E. W. Meijer, D. Pasini, and J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.*, 983 (1998).
- 13) M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, and N. D. Tinker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 976-978 (1996).
- 14) 1 と 2 から得られる包接錯体 1-2 の錯形成定数 (K) は, アセトニトリル中, 25°C において $K = 910 \text{ M}^{-1}$ であり, 包接錯体 1-3 の錯形成定数は, $K = 75 \text{ M}^{-1}$ であった. その際観察された CT 帯は, それぞれ $\lambda = 530 \text{ nm}$ (紫色) と $\lambda = 475 \text{ nm}$ (オレンジ色) であった.
- 15) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balazani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart, and M. Venturi, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1992 (1997).
- 16) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, O. A. Matthews, S. P. Newton, F. M. Raymo, A. N. Shipway, N. Spencer, A. Quick, J. F. Stoddart, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **5**, 860 (1999).
- 17) R. Wolf, M. Asakawa, P. R. Ashton, M. Gómez-López, C. Hamers, S. Menzer, I. W. Parsons, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 975 (1998).
- 18) P.-L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Gorski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1113 (1997).
- 19) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 333 (1998); M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffili, J. F. Stoddart, M. Venturi, and D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.*, 985 (1999).
- 20) D. B. Amabilino, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balazani, M. Belohrasky, A. Credi, M. Higuchi, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, M. Venturi, and K. Yase, *New J. Chem.*, **1**, 959 (1998).

[Comprehensive Papers]

Construction of Molecular Switches Based on Catenanes and Rotaxanes

Masumi ASAKAWA*¹

**¹Department of Organic Materials, National Institute of Materials and Chemical Research (1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565 Japan)*

Mechanical movements in pseudorotaxanes, a molecular chameleon, rotaxanes, and catenanes induced as a result of some external stimuli have been described. Structures of such supramolecules were investigated using X-ray crystal analyses, ¹H NMR, and UV/Vis spectroscopy.

KEY WORDS Molecular Recognition / Supramolecular Chemistry / Catenanes / Rotaxanes / Molecular Switches /
(Received April 1, 1999; Accepted May 18, 1999) [Kobunshi Ronbunshu, 56(8), 524—531 (1999)]