

電子供与体(D)-受容体(A)系の光誘起電子移動反応と 超分子構造制御の効果に関する研究

米村, 弘明

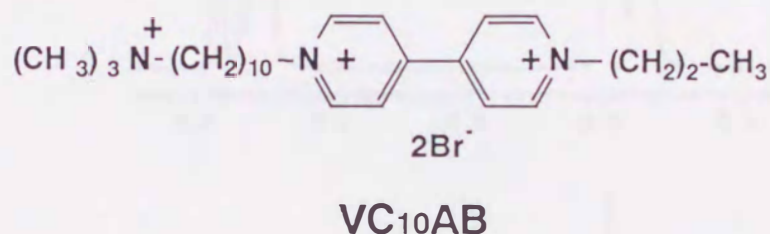
<https://doi.org/10.11501/3105036>

出版情報 : 九州大学, 1995, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

3-5 非対称ビオローゲン誘導体を用いた Through-Ring シクロデキストリン錯体

(実験方法)

400 MHz ^1H -NMR 測定装置を用いて、 ^1H -NMR スペクトルを測定した。但し、DSS を D_2O に溶解した溶液をキャピラリーに入れ、これを封じサンプル管に同封し外部基準とした。測定は 30°C にて行った。



(結果及び考察)

ビオローゲン部分のプロトンについて、添加する α -CD の濃度を変化させながら測定した (図 3-49)。 α -CD を添加すると非錯体種のシグナルと異なる錯体種のシグナルが離れて別々に観測された。従って、非錯体種と錯体種間の交換速度は NMR の時間域よりも遅い動的に安定な錯体を形成していることがわかった。VC10AB についても、D-A 連結化合物 (CzCnV ($n=8, 10, 12$), PhnV ($n=8, 10, 12$)) と同様な 1:1 の Through-Ring CD 錯体を形成していると考えられる。

ここで、この D-A 連結化合物の結果と事なり、過剰量 (100mM) の α -CD 添加し、完全に錯体を形成させた時にも、錯体種のピークは単純な double doublet にならなかった (図 3-49 (D))。これは、錯体種の 2 種類存在すると考えられる。ここで、ビオローゲン部分とトリメチルアンモニウム部分をつなぐメチレン鎖は 10 個なので、2 個以上の α -CD がメチレン鎖に包接した結果とは考えにくい。従って、この結果は α -CD の向きの異なる 2 種の 1:1 の Through-Ring CD 錯体が存在すると考えられる (図 3-50)。

この事について詳細を調べるために、ビオローゲン部分以外のプロトンについて検討した。VC10AB (2 mM)、 α -CD (10 mM) の条件での、 α -CD の 1 位のプ

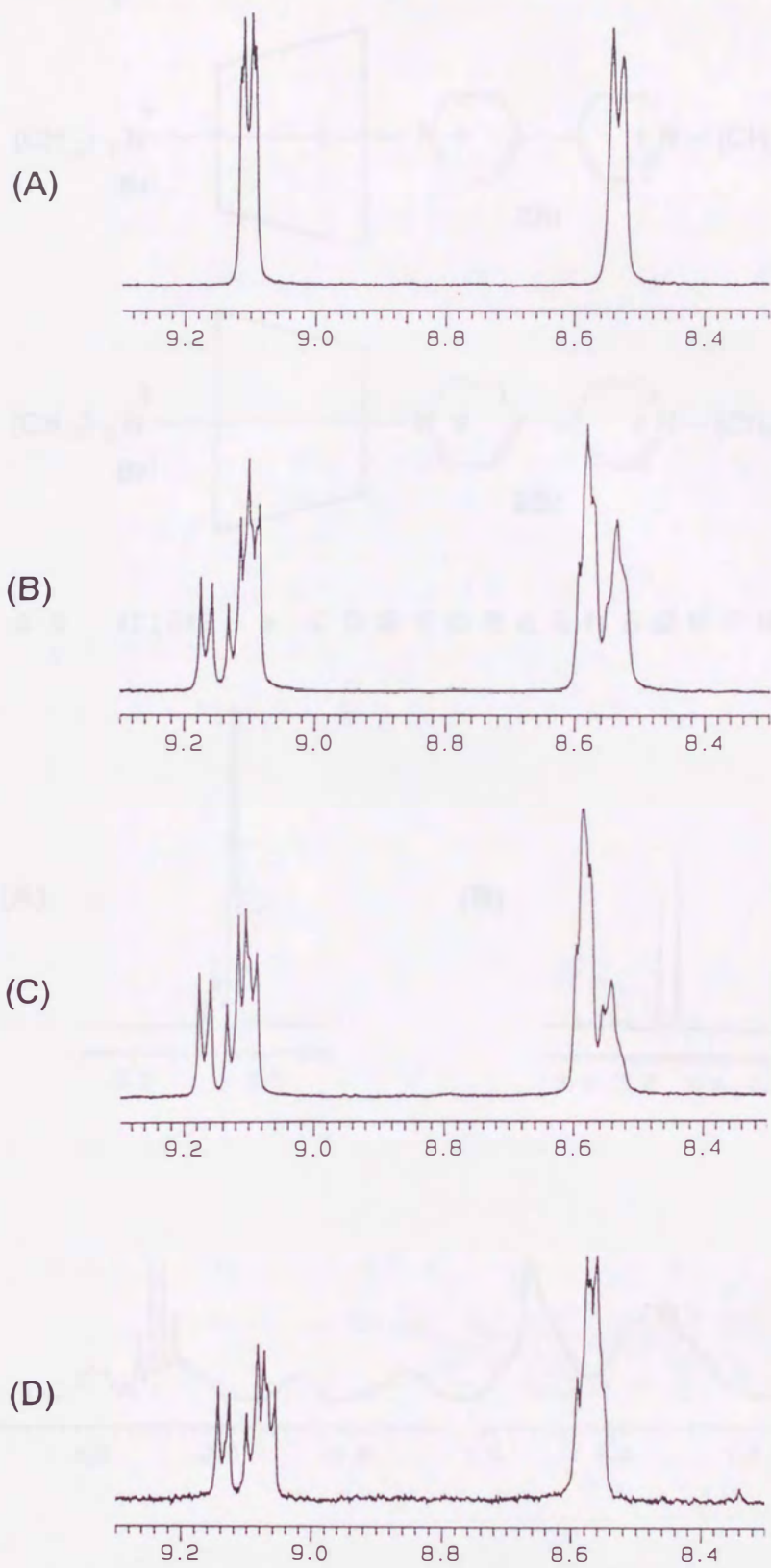


図 3 - 4 9 VC10ABにおける芳香族プロトンの ^1H -NMR スペクトルに及ぼす α -C Dの濃度効果： $[\text{VC10AB}] = 2 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C
 α -C D濃度：(A) 無添加、(B) 4 mM、(C) 10 mM、(D) 100 mM

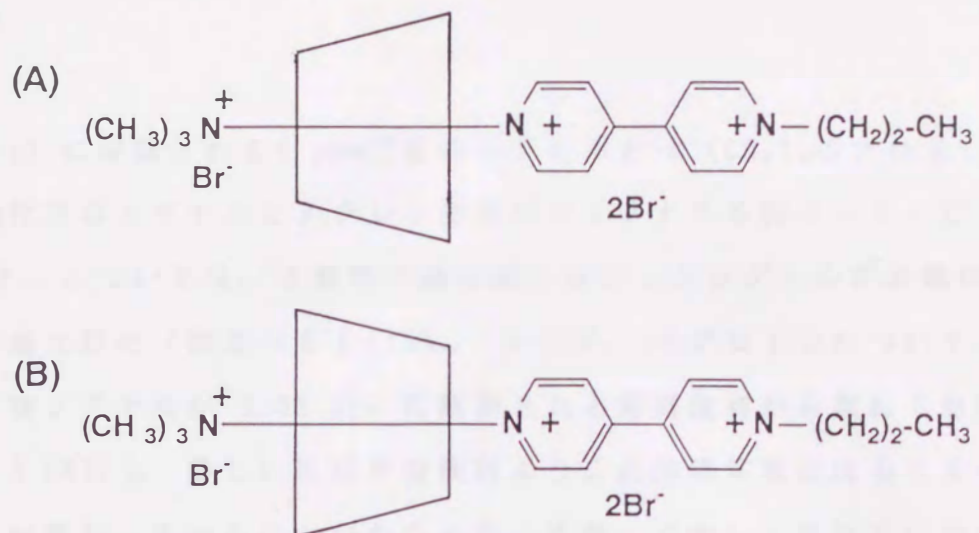


図 3 - 5 0 VC10AB- α -CD 系での考えられる錯体の構造の模式図

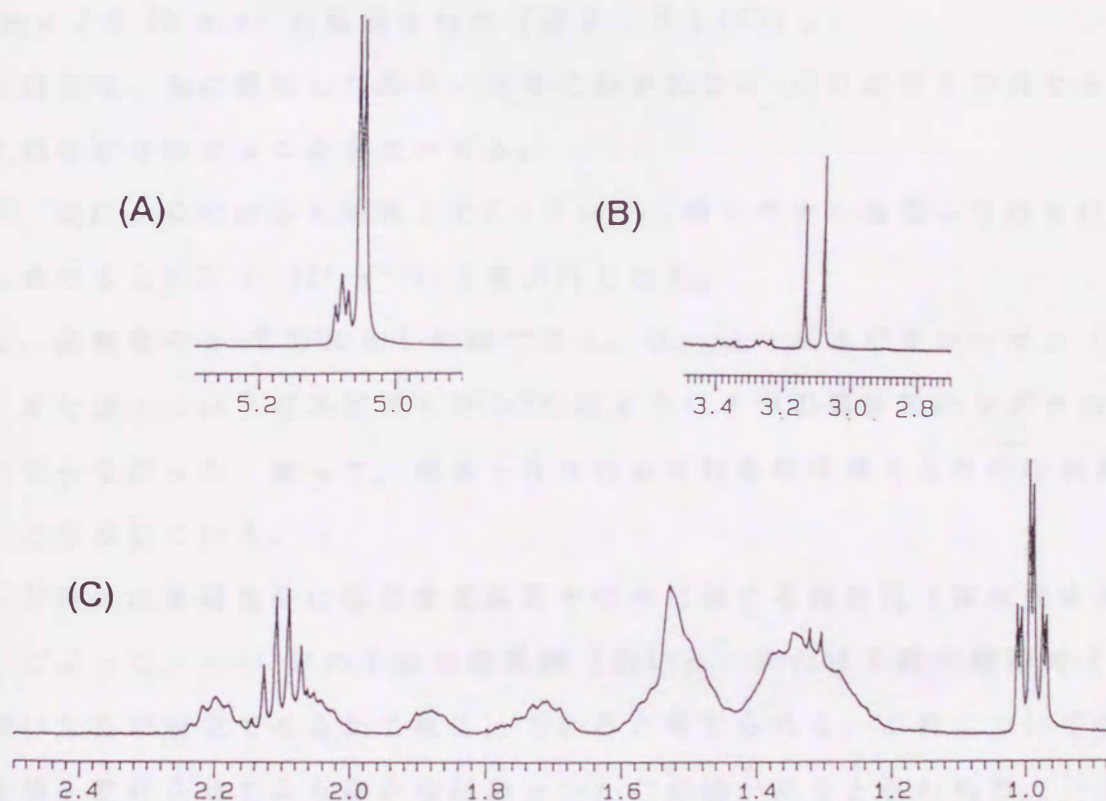


図 3 - 5 1 VC10AB- α -CD 系での ^1H -NMR スペクトル

$[\text{VC10AB}] = 2 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 10 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C

(A) α -CD の H-1 プロトン部分、(B) $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ のプロトン部分、(C) 連結メチレン部分

ロトン (H-1) に帰属される 5 ppm 付近のシグナルと $-N^+(CH_3)_3$ のプロトンに帰属される 3 ppm 付近のシグナルとメチレン鎖部分のシグナルを図 3-51 に示した。H-1 のプロトンについては、2 種類の錯体種が重なったシグナルが非錯体種より低磁場側に観測された (図 3-51 (A))。 $-N^+(CH_3)_3$ のプロトンについては 3.14 ppm に錯体種シグナルが 3.08 ppm に観測される非錯体種から離れて観測された (図 3-51 (B))。 詳しい NMR の検討よりこの非錯体種にはもう 1 つの錯体種のピークが重なっていることがわかった。また、メチレン鎖部分については非錯体種と比較してブロードなシグナルになった。さらに、CzC16V の錯体において議論した (図 3-44 参照) メチレンプロトン ($1-CH_2$) では 2 種類のシグナル (2.20 ppm と 2.06 ppm) が観測された (図 3-51 (C))。

以上の結果は、先に議論した図 3-50 に示される α -CD の向きの異なる 2 種の 1:1 錯体が存在することを支持する。

ここで、仮に CD の向きを無視して H-1 プロトンのシグナル強度より錯生成定数 (K) を求めると $2.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ という値が得られた。

さらに、過剰量の α -CD 添加した時でさえ、 α , ω -ビスビオローゲン (図 3-41) または α , ω -ビスビピリジン²⁴⁾ のように 2 つの錯体種のシグナル強度は等価にならなかった。従って、図 3-50 に示される錯体種 A と B の存在比が異なることを示している。

両者の存在比は末端部分に存在する基同士の水に対する親和性 (疎水性または親水性) によって、 α -CD の 1 級水酸基側 (狭い孔) または 2 級水酸基側 (広い孔) が向いた方が安定であるかで決まっていると考えられる。これについての議論は化合物を変化させてより確かな証拠をつかむ必要があると思われる。

C Dに対する芳香族ゲスト分子の配向を検討する有力な方法として誘起円偏光二色性 (Induced Circular Dichroism : I C D) がある。

理論的計算を行うと、一般的にC Dの分子軸に平行な電子遷移モーメントを持つゲスト分子の遷移は正のI C Dを与える、これに対してC Dの分子軸に垂直な電子遷移モーメントを持つゲスト分子の遷移は負のI C Dを与える。この規則によって、多くの実験結果が議論されている³¹⁾。

ここで、N M Rスペクトルの結果より、フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物において β -C Dの場合には連結化合物の連結メチレン鎖に包接すると共にフェノチアジン環部分に β -C Dが包接することが示唆された。

そこで、フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のフェノチアジン部分が β -C Dに確かに包接されているか、またどの様に包接されているかをI C Dによって検討した。

次に、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物において γ -C Dの場合にはカルバゾールとビオローゲンと一緒に γ -C Dに取り込まれていることがN M Rスペクトルの結果より示唆された。そこで、連結化合物において観測される分子内C T錯体のI C Dを調べた。これによって上記の考え方の妥当性を調べた。

最後に、先に述べた規則は芳香族ゲスト分子がC Dの空洞内にある時のみ有効であって、C Dの空洞外の芳香族ゲスト分子に関しては適用できない。最近、小高によって、Heptylviologenの α -C DにおけるI C Dについて理論的考察が行われている³²⁾。ビオローゲンの遷移($\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$)に負のI C Dが得られ、結果として α -C Dが1級水酸基側をビオローゲンに向けてアルキル鎖部分に存在することが示唆された。さらに、小高はこの規則を一般的マクロ環化合物の包接にも適用できることを報告している³³⁾。同様な方法でThrough-Ring C D錯体において α -C Dがメチレン鎖部分に存在することがN M R以外のI C Dによっても支持できると考えられる。そこで、Through-Ring C D錯体を形成する連結化合物についてI C Dの測定を行った。

3-6-1 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の β -シクロデキストリン
錯体におけるICD

(実験) PH12V ($20\ \mu\text{M}$) に β -CD ($0.4\ \text{mM}$) を添加した系の CD スペクトルを
室温で測定した。CD スペクトルは日本分光 J-40S 型自記円二色分散計を用いて
測定した。尚、セルは 1cm 石英セルを用いて測定した。

(結果及び考察)

PH12V ($20\ \mu\text{M}$)、 β -CD ($0.4\ \text{mM}$) の水溶液の CD スペクトルを図 3-5 2
に示した。明らかにフェノチアジン部分に帰属される吸収部分に正のコットン効
果が観測された。同様な結果がビオローゲンのない PH12AB においても得られた。

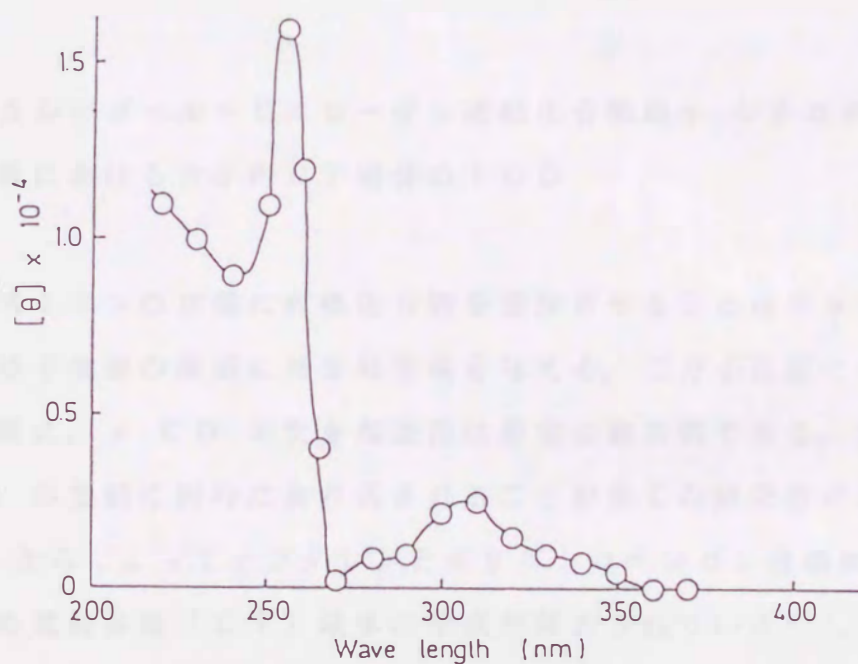


図 3-5 2 PH12V- β -CD 系の水溶液での CD スペクトル

$[\text{PH12V}] = 20\ \mu\text{M}$ 、 $[\beta\text{-CD}] = 0.4\ \text{mM}$ の水溶液

また、この ICD はプロマジンに代表されるフェノチアジン誘導体の β -CD における ICD スペクトル³⁴⁾と一致した。従って、フェノチアジン環が β -CD に包接されていることがわかった。さらに、フェノチアジンの長軸方向の遷移に正の Cotton 効果が観測されるので、図 3-53 に示される様にフェノチアジンが包接されていることがわかった。

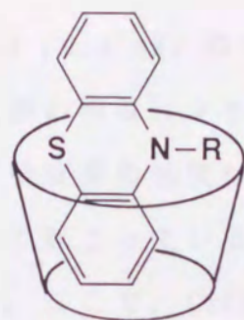


図 3-53 PH12V のフェノチアジン環への β -CD の包接の模式図

3-6-2 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の γ -シクロデキストリン錯体における分子内 CT 錯体の ICD

シクロデキストリンの空洞に有機化合物を包接させることは色々な化学反応を制御できる超分子構造の構成に効果的の意味を与える。二分子反応における活性部位を構築する際に、 γ -CD の大きな空洞は非常に魅力的である。二分子の発色分子が γ -CD の空洞に同時に取り込まれることが多くの研究者によって報告されている²⁸⁾。長らによってナフタレンとポリニトロベンゼン誘導体を用いて γ -CD の空洞での電荷移動 (CT) 錯体の形成が報告されている²⁹⁾。もし、ドナー (D) とアクセプター (A) が適当なスペーサーによってつながれたならば、CT 錯体の取り込みは容易になるであろう。そこで、D-A 連結化合物の γ -CD への取り込みを ICD で調べた。また、この現象に及ぼすメチレン鎖長の効果も検討した。

(実験)

CzCnV ($n=4, 6, 8, 10, 12$) (0.4 mM) に γ -CD を添加した時の CD スペクトルを測定した。CD スペクトルは日本分光円二色性分散計 J-500C 型を用いて室温で測定した。各吸収域の吸光度にあわせて、0.1、1.0、10.0 cm セルを使い分けて測定した。

(結果及び考察)

3-3 で述べた様に、CzCnV (0.4 mM) の水溶液では 420 nm 付近に CT 吸収帯が観測される。また、この吸収帯の強度はメチレン鎖長によって変化することについても述べた。さらに、CT 吸収帯の強度は連結化合物の濃度に比例するので、CT は分子内相互作用によって起こっていることがわかった。最も強く CT が観測されるのは CzC12V であった。ここで、CzC12V に関して α -または β -CD を加えると、この CT 吸収帯は消失した。この興味深い挙動は Through-Ring CD 錯体の形成によって face-to-face の相互作用が抑制される結果であることはすでに 3-3 で述べた。一方、 γ -CD を加えても CT 吸収帯はほとんど変化しなかった。この CT 吸収帯わずかに長波長にシフトした (図 3-54 (A))。カルバゾールの吸収に関しては、 γ -CD を加えると短波長側のバンド (230 ~ 270 nm) は少し長波長にシフトし、長波長側のバンド (320 ~ 360 nm) は幾分短波長にシフトした (図 3-54 (B))。CzC12V- γ -CD の溶液では、連結化合物のカルバゾールとピオローゲンの分子内 CT 錯体の吸収域に明かな負の ICD が観測された (図 3-55)。CT 錯体の吸収の最大であるに 420 nm において (分子楕円率: $\theta=60$) である ICD のピークが観測された。ICD のピークは 5 倍等量の γ -CD を加えると僅かに増加した ($\theta=70$)。これらの結果は連結化合物のカルバゾール部分とピオローゲン部分が同じ γ -CD の空洞に同時に取り込まれていること強く示している。

メチレン鎖の短い化合物 (CzCnV: $n=4, 6, 8, 10$) では CzC12V の場合に比較して顕著な ICD は観測されなかった (図 3-55)。この著しい違いは連結化合物と γ -CD の相互作用の様式に及ぼすメチレン鎖長の効果を示しているのかもしれない。

上記の考えは $^1\text{H-NMR}$ によっても支持され、CzC12V のシグナルは γ -CD の添

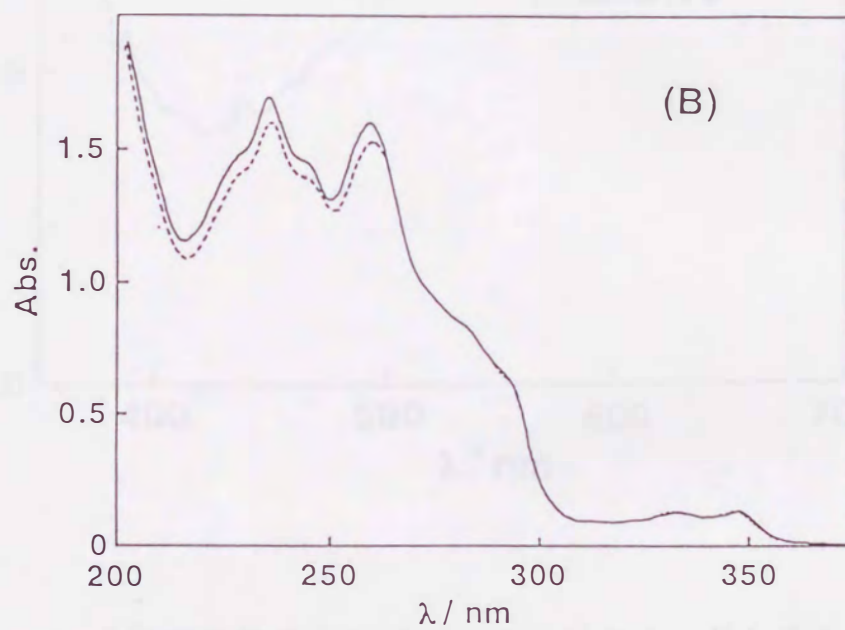
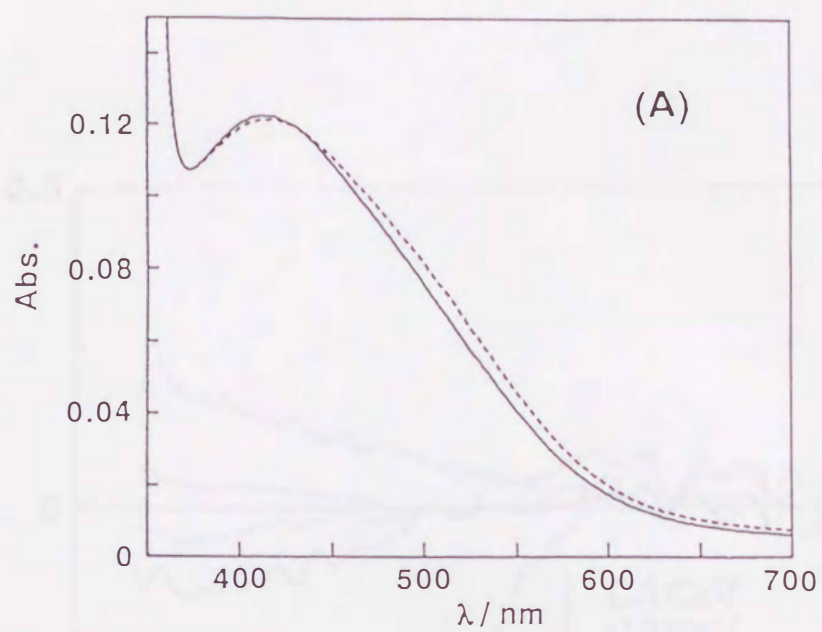


図 3 - 5 4 CzC12Vの吸収スペクトルに及ぼす γ -CD添加効果

[CzC12V] = 0.4 mMの水溶液

(—) 無添加、(---) γ -CD添加 : [γ -CD] = 0.4 mM

(A) 1 cmセル、(B) 0.1 cmセルを使用、30℃

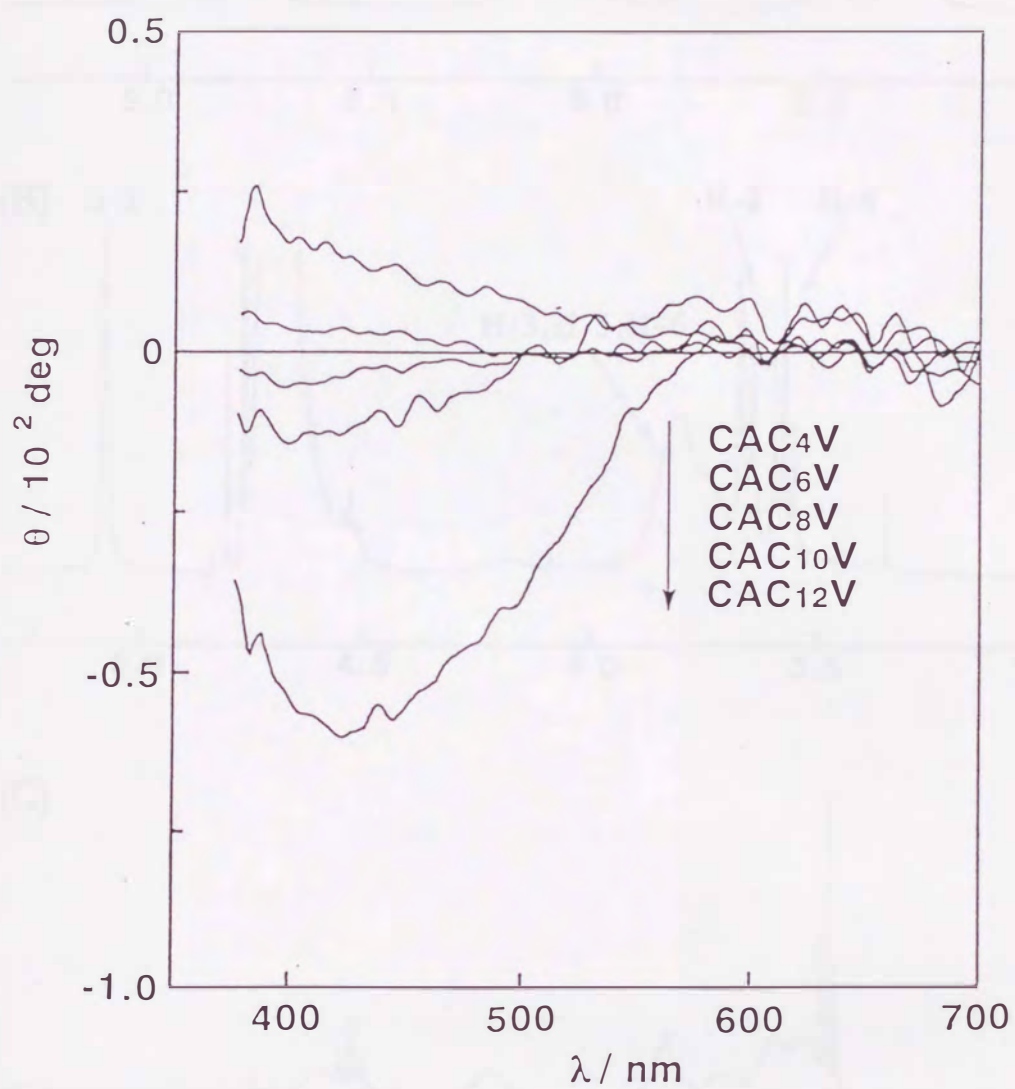


図 3 - 5 5 γ -C D 添加時のカルバゾール-ビオローゲン連結化合物における
C D スペクトルに及ぼすメチレン鎖長の効果

$[\text{CzC12V}] = 0.4 \text{ mM}$ 、 $[\gamma\text{-CD}] = 0.4 \text{ mM}$ の水溶液

10 cmセルを使用

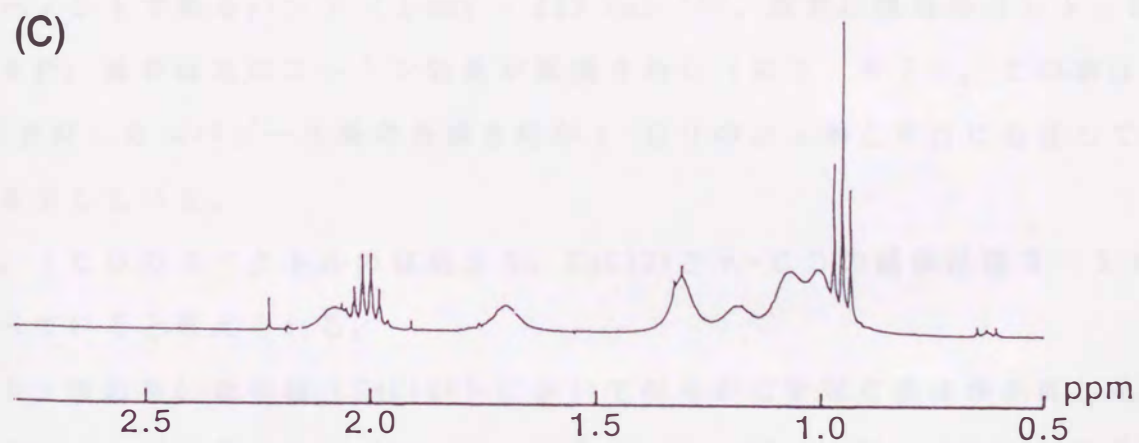
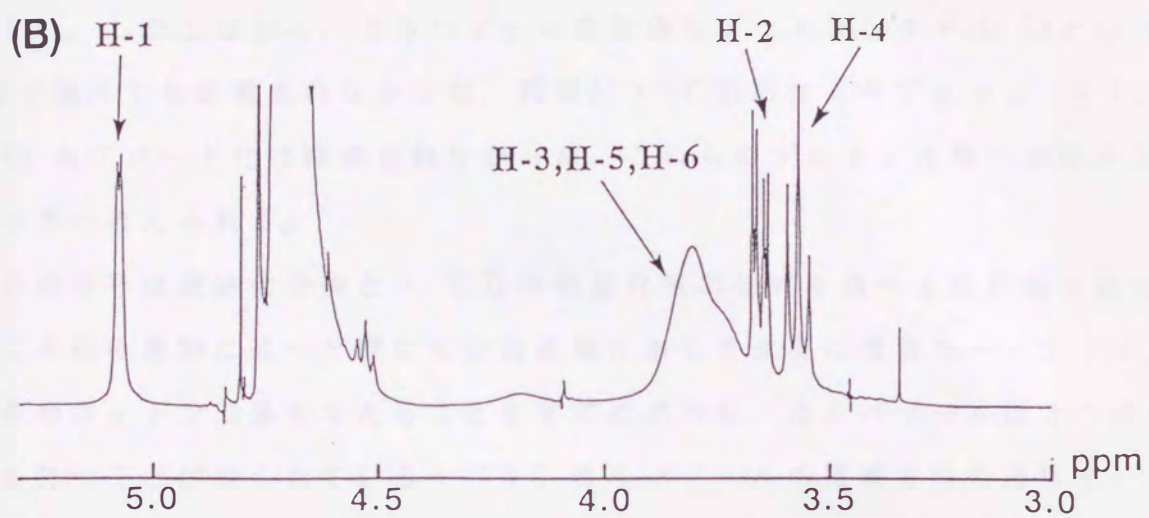
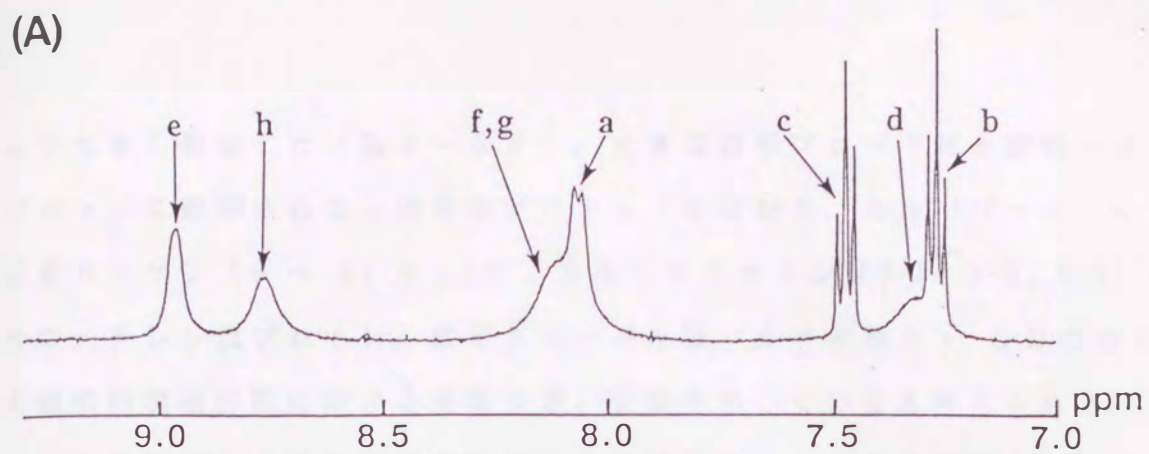


図 3 - 5 6 $\text{CzCl2V} - \gamma\text{-CD}$ 系での $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

$[\text{CzCl2V}] = 0.4 \text{ mM}$ 、 $[\gamma\text{-CD}] = 0.4 \text{ mM}$ の D_2O 溶液、 30°C

(A) 芳香族プロトン部分、(B) $\gamma\text{-CD}$ プロトン部分、(C) 連結メチレン部分

加によって大きく変化した（図 3-56）。大きな線形ブロード化と誘起シフトが次のプロトンに観測された：芳香族プロトン（すなわち、カルバゾール（a と d）とビオローゲン（e ~ h）と γ -CD の空孔内プロトン（H-3、H-5、H-6）とスパーサのメチレン鎖プロトン。線形ブロード化はバルク水相と γ -CD の空孔内の異なる磁気的環境の間における適切な速い交換を示していると考えられる。また、分子運動抑制による緩和速度の増加による線形ブロード化も寄与しているかもしれない。しかしながら、カルバゾールの特殊なプロトンシグナル（b と c）は γ -CD を加えても影響されなかった。同様に γ -CD の空孔外プロトン（H-1、H-2、H-4）もブロード化は観測されなかった。これらのプロトンは常に水分子と接触していると考えられる。

ICD の符号は連結化合物と γ -CD の相互作用の様式を調べる有用な手段である。この節の最初に述べた様に CD 対象軸に対して垂直に遷移モーメントがある時に負のコットン効果を与えることをすでに述べた。カルバゾールは 2 つの電子遷移を持つことが知られている：（1）カルバゾールの短軸方向の遷移モーメントであるバンド（ $\lambda_{\max} = 333$ と 347 nm）と（2）カルバゾールの長軸方向の遷移モーメントであるバンド（ $\lambda_{\max} = 233$ nm）³⁵²。前者には負のコットン効果が観測され、後者は正のコットン効果が観測された（図 3-57）。この事は γ -CD の空洞にカルバゾール環の長軸方向が γ -CD の分子軸と平行に包接していることを示している。

主に、ICD のスペクトルの証拠より、CzCl₂V と γ -CD の錯体は図 3-58 の様になっていると考えられる。

メチレン鎖の長い化合物（CzCl₂V）において明らかに安定な錯体が生成した。これは連結メチレン鎖のコンホメーションとホスト-ゲスト相互作用におけるゲストの疎水性が原因になっているかもしれない。この錯形成は電子移動及び酸化還元における超分子による分子構築に有用と考えられる。

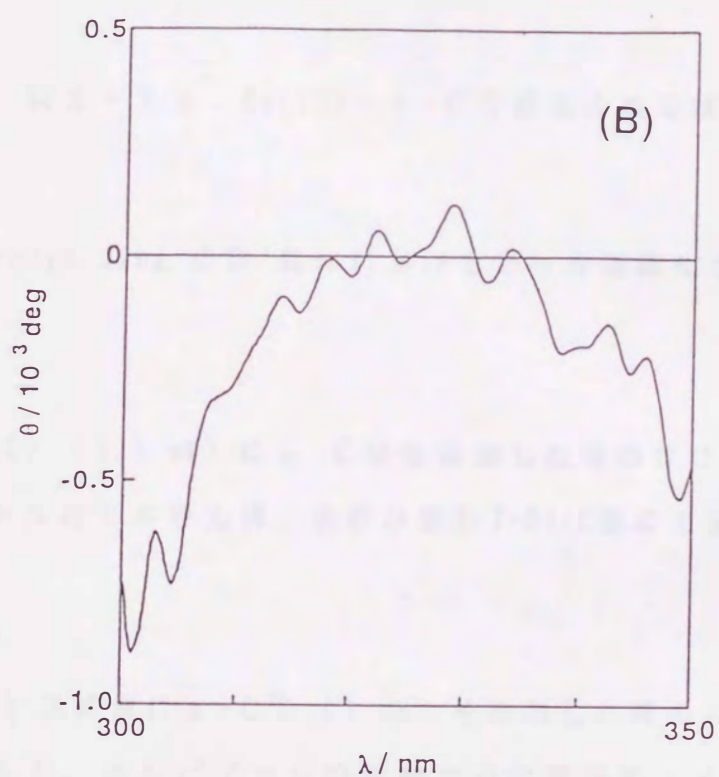
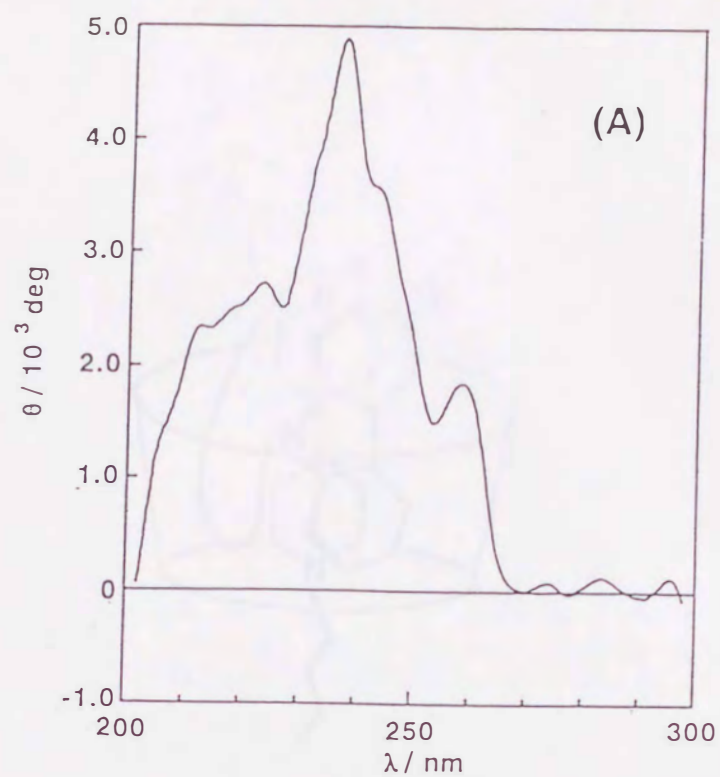


図 3 - 5 7 CzC12V- γ -CD系のCDスペクトル

[CzC12V] = 0.4 mM、[γ -CD] = 0.4 mMの水溶液

(A) 200~300 nm、(B) 300~350 nmの波長領域

(A) 0.1 cmセル、(B) 1 cmセルを使用

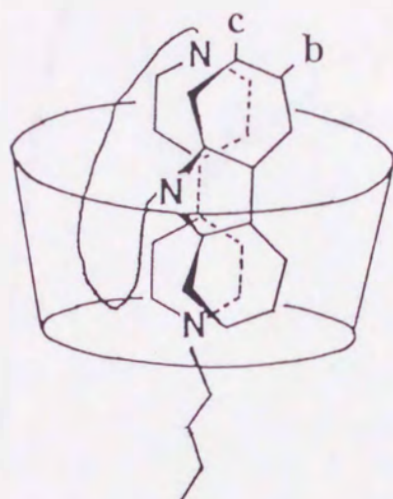


図 3 - 5 8 CzCl₂V- γ -C D 錯体の推定構造

3-6-3 Through-Ring C D 錯体における D-A 連結化合物の I C D

(実験)

CzCnV ($n=12, 16$) (0.1 mM) に α -C D を添加した時の C D スペクトルを測定した。C D スペクトルは日本分光円二色性分散計 J-500C 型にて室温で測定した。

(結果及び考察)

CzCl₂V (0.1 mM) 水溶液に α -C D (1 mM) を添加した時の C D スペクトルを図 3-59 に示した。カルバゾールの短軸方向の遷移モーメントであるバンド ($\lambda_{\max} = 333$ と 347 nm) と長軸方向の遷移モーメントであるバンド ($\lambda_{\max} = 233$ nm) に正のコットン効果が観測された。260 nm 付近の吸収領域に負のコットン効果が観測された。

まず、ビオローゲンの吸収帯に注目する。この吸収帯は 280 nm を極大とするブロードな吸収が観測される。ここで、小高は Heptylviologen のアルキル鎖に α -C D が包接した場合にビオローゲンの吸収帯 ($\lambda_{\max} \sim 280$ nm) に負の I C D が観測

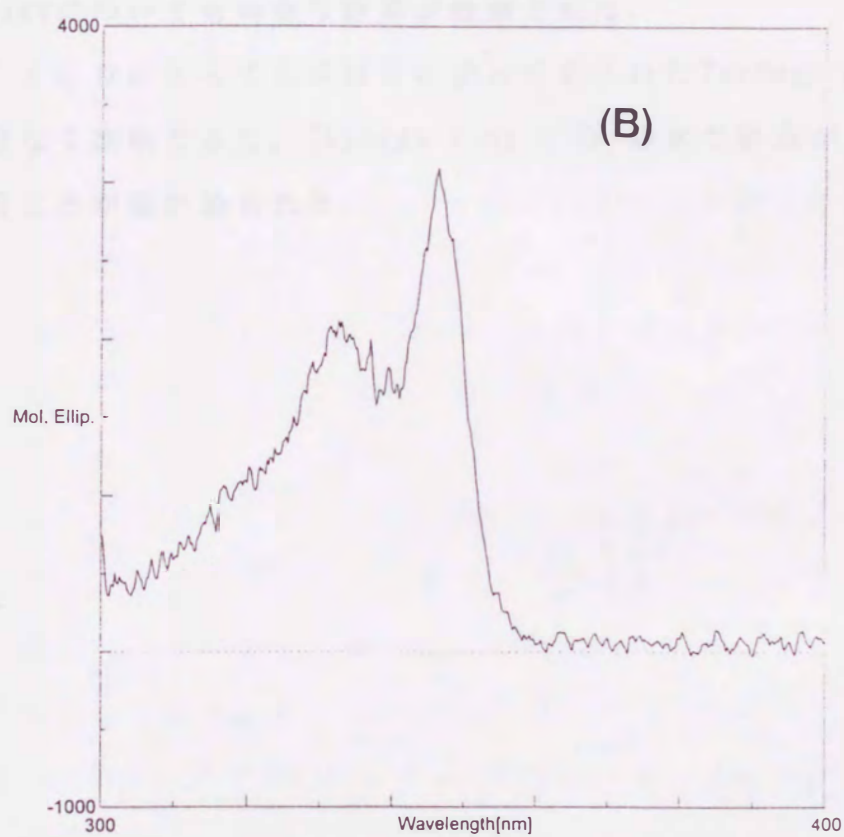
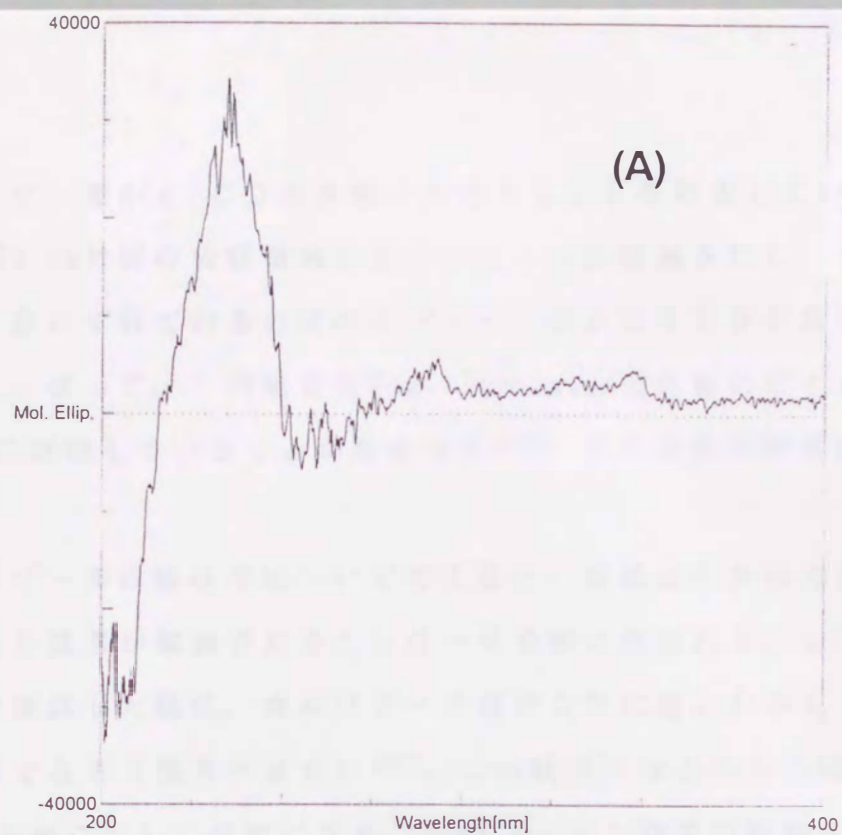


図 3 - 5 9 CzC12V- γ -CD 系の CD スペクトル

[CzC12V] = 0.1 mM、[α -CD] = 1 mM の水溶液

(A) 200~400 nm、(B) 300~400 nm の波長領域

(A) 0.1 cm セル、(B) 1 cm セル を使用

され、ビオローゲン環が α -CDの外側に存在することを報告している³²⁾。上記では、同様に260 nm付近の吸収領域に負のコットンが観測された。ICDのピークの極大が短波長にずれているのはカルバゾールの正のICDが重なっているためと考えられる。従って、この場合もHeptylviologenと同様にビオローゲン環が α -CDの外側に存在していることがわかった³²⁾。この事はNMRの結果と良く一致した。

次に、カルバゾールの吸収帯について考えると、短軸及び長軸方向のバンドともに正のコットン効果が観測されることは一見奇妙に思われる。しかし、NMRの節のNOEで検討した様に、カルバゾール環がCDに覆いかぶさっているならば、容易に理解できる(図3-26)³³⁾。この状況ではどちらの遷移モーメントも α -CDの分子軸に対して垂直になり、正のコットン効果が観測されることになる。また、CzC16Vについても同様な結果が観測された。

したがって、ICDによってもNMRによって示されたThrough-Ring CD 錯体の構造が矛盾なく説明できた。Through-Ring CD 錯体の構造がより妥当性のある構造であることが確かめられた。

本章では第2章で合成したD-A連結化合物とシクロデキストリン(CD)の間の包接錯体の構造と動的挙動について述べた。

D-A連結化合物としてフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物 またはカルバゾール-ビオローゲン連結化合物を用いて、空洞の大きさの異なる3種類のCD(α -CD、 β -CD、 γ -CD)との錯体を主に $^1\text{H-NMR}$ 測定によって調べた。その結果、メチレン鎖の長い(メチレン鎖長8以上)化合物と α また β -CDを組み合わせた場合においては、非錯体種と錯体種のシグナルがNMR測定で別々に観測された。従って、この錯体は交換速度の非常に遅い、動的に安定な錯体を形成していることが明らかになった。このような交換速度の遅いCD錯体が観測されたのは本研究の結果がはじめての例である。 $^1\text{H-NMR}$ より求めた錯生成定数もD-A連結化合物のメチレン鎖長12の場合で 10^4 M^{-1} のオーダーで静的にも安定な錯体を形成していることも明らかになった。これに対して、 γ -CDの錯体またはメチレン鎖の短い(メチレン鎖長4または6)化合物のCD錯体では交換速度の速い通常のCD錯体が観測された。

NOEなどの分光的手法によって、上記の安定な錯体の構造を検討すると、CDがメチレン鎖に錯化したロタキサン型の錯体(Through-Ring CD錯体)を形成していることがわかった。

錯化反応によるD-A連結化合物のコンホメーション変化をDとAの間の分子内電荷移動吸収帯に及ぼすCDの添加効果およびCD添加によるDとAの芳香族部分の $^1\text{H-NMR}$ の誘起シフトによって調べた。これらの検討により、D-A連結化合物は水溶液中ではD部分とA部分が重なったface-to-faceのコンホメーションをとっているが、Through-Ring CD錯体の形成によって、延びたコンホメーションになることがわかった。

$^1\text{H-NMR}$ シグナルの線形に及ぼす温度効果を調べると β -CD錯体では室温から90℃の間でコアレッセンスが観測されるが、 α -CD錯体ではコアレッセンスが観測されなかった。この違いはビオローゲン部分がCDを貫通する時に α -CDの場合のみに歪みを生ずるためと考えられた。

Through-Ring CD 錯体の生成機構を調べるために代表して α -CD 錯体の場合の熱力学パラメータを分光学的方法で求めた。最初に、錯化反応の熱力学パラメータ (ΔG 、 ΔH 、 ΔS) を $^1\text{H-NMR}$ の温度変化より求めた。 ΔH はメチレン鎖に関係なくほぼ一定であり、 ΔS がメチレン鎖長の増加と共に負に大きくなった。従って、メチレン鎖長に伴って錯生成定数が増加するのはエントロピー変化によって起こることがわかった。

また、CT 吸収帯の消失速度の温度変化より活性化状態の熱力学パラメータ (ΔG^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger) を求めた。等速関係則が成り立ち、メチレン鎖長に関係なく、同じ反応機構によって起こっていることがわかった。また、求めた熱力学パラメータによって、この錯体は親水基であるビオローゲン部分が CD の疎水性空洞を貫通する時の活性化エネルギーによって、この錯体の安定化が起こっていることがわかった。この活性化エネルギーは脱溶媒和によっておこっていると考えられた。

ビスビオローゲン誘導体の Through-Ring α -CD 錯体との比較によって、D-A 連結化合物の Through-Ring α -CD 錯体では α -CD のメチレン鎖への錯化は CD の小さな空洞 (1 級水酸基側) からのみ起こっており、選択的に α -CD がメチレン鎖に錯化していることがわかった。

メチレン鎖長を 16 個にのばしたカルバゾール-ビオローゲン連結化合物では 2 個の α -CD が連結メチレン鎖に錯化した Through-Ring α -CD 1:2 錯体を形成していることがわかった。さらに、Through-Ring α -CD 1:2 錯体において、メチレン鎖に錯化した α -CD の向きによって 4 つの立体異性体が考えられるが、実際は 4 つの異性体の中のただ 1 つの異性体しか生成しなかった。このような立体選択的包接挙動がこの錯体において初めて見いだされた。

また、ビフェニル基をスペーサに持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物についても上記と同様な Through-Ring α -CD 1:2 錯体を形成することが明らかになった。

さらに、CD 錯体の構造を円偏光二色性スペクトル測定によって検討した。まず最初に $^1\text{H-NMR}$ 測定によって示唆されたフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物における β -CD のフェノチアジン部分への包接が I CD によって確認できた。

2番目に、カルバゾール-ビオコーゲン連結化合物（メチレン鎖長が12の化合物）の γ -CD錯体系のICDを測定すると、CT吸収帯にICDが観測された。この結果より、カルバゾール部分とビオローゲン部分が γ -CDの同じ空洞に取り込まれる特異的包接挙動が明らかになった。3番目に、NMR測定によって明らかになったThrough-Ring CD錯体の構造がICDによっても示唆された。

第3章 参考文献

- 1) M. L. Bender, M. Komiyama, Cyclodextrin Chemistry; Springer-Verlag: New York, 1978.
W. Saenger, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 344 (1980).
- 2) I. Tabushi, Acc. Chem. Res. 15, 66 (1982).
D.F. Eaton, Tetrahedron 43, 1551 (1987).
V. Ramamurthy, D.F. Eaton, Acc. Chem. Res. 21, 300 (1988).
- 3) Y. Kotake, E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc. 111, 2066 (1989).
Y. Kotake, E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc. 110, 3699 (1988).
Y. Kotake, E. G. Janzen, Chem. Phys. Lett., 150, 199 (1988).
- 4) R. I. Gelb, L.M. Schwartz, J. Incl. Phenom. 7, 465 (1989).
- 5) M. Kodaka, T. Fukaya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 1154 (1989).
A.E. Kaifer, P.A. Quintela, J.M. Schuette, J. Incl. Phenom. 7, 107 (1989).
- 6) R.J. Bergeron, M.A. Channing, K.A. McGovern, W.P. Roberts, Bioorg. Chem. 8, 263 (1979).
R.I. Gelb, L.M. Schwartz, B. Cardelino, H.S. Fuhrman, R.F. Johnson, D. A. J. Am. Chem. Soc., 103, 1750 (1981).
R.J. Bergeron, P.S. Burton, J. Am. Chem. Soc., 104, 3664 (1982).
Y. Inoue, H. Hoshi, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 107, 2319 (1985).
L.D. Hall, T.K. Lim, J. Am. Chem. Soc., 108, 2503 (1986).
R. Fornasier, V. Lucchini, P. Scrimin, U.J. Tonellato, J. Org. Chem. 51, 1769 (1986).
R. Fornasier, V. Lucchini, P. Scrimin, U.J. Tonellato, J. Incl. Phenom., 4, 291 (1986).
Y. Yamamoto, Y. Inoue, J. Carbohydr. Chem. 8, 29 (1989).
J.P. Behr, J.M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., 98, 1743 (1976).
- 7) P.V. Demarco, A.L. Thakkar, Chem. Commun. (1970) 2.
- 8) ESR測定では錯体種のピークがフリー種と別々に観測されている。

- R.M. Paton, A.E. Kaifer, J. Am. Chem. Soc., 92, 4723 (1970).
- K. Flohr, R.M. Paton, A.E. Kaifer, J. Am. Chem. Soc., 97, 1209 (1975).
- M. Okazaki, K. Kuwata, J. Phys. Chem., 88, 4181 (1984).
- C. Ebel, K.U. Ingold, J. Michon, A. Rassat, Tetrahedron Lett. 28, 467 (1987).
- 9) G. Schill, "Catenanes, Rotaxanes, and Knots", Academic Press (1971).
- D. Philp, J.F. Stoddart, Synlett, 455 (1991).
- 10) C.O.D.-Buchecker, J.-P. Sauvage, Chem. Rev. 87, 795 (1987).
- 11) J.-P. Sauvage, Acc. Chem. Res., 23, 321 (1990).
- 12) F. Bitsch, C.O.D.-Buchecker, A.-K. Khemiss, J.-P. Sauvage, A.V. Dorsselaer, J. Am. Chem. Soc., 113, 4023 (1991).
- 13) P.R. Ashton, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, M.V. Reddington, A.M. Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Vilcent, D.J. Williams, Angew., Chem., Int. Ed. Engl. 28, 1396 (1989).
- 14) P.L. Anelli, N. Spencer, J.F. Stoddart, J. Am. Chem. Soc., 113, 5131 (1991).
- 15) D.B. Amabilino, P.R. Ashton, A.S. Reder, N. Spencer, J.F. Stoddart, Synlett, 33, 433 (1994).
- D.B. Amabilino, P.R. Ashton, A.S. Reder, N. Spencer, J.F. Stoddart, Synlett, 33, 1286 (1994).
- 16) J. F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 846 (1992).
- 17) H. Ogino, J. Am. Chem. Soc., 103, 1303 (1981).
- K. Yamanari, Y. Shimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2283 (1983).
- H. Ogino, K. Ohata, Inorg. Chem., 23, 3312 (1984).
- R. S. Wylie, D.H. Macartney, J. Am. Chem. Soc., 114, 3136 (1992).
- 18) R. Isnin, A. E. Kaifer, J. Am. Chem. Soc., 113, 8188 (1991).
- R. Isnin, A. E. Kaifer, Pure & Appl. Chem., 65, 495 (1993).
- 19) T. V. S. Rao, D. S. Lawrence, J. Am. Chem. Soc., 112, 3614 (1990).
- J.S. Manka, D. S. Lawrence, J. Am. Chem. Soc., 112, 2440 (1990).
- 20) G. Wenz, E.V.D. Bey, L. Schmidt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 31, 736

(1992).

- 21) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature*, 356, 325 (1992).
A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Proc. Japan Acad., Ser. B*, 69, 39(1993)
A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules*, 26, 5698 (1993).
A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules*, 26, 5267 (1993).
- 22) H. Yonemura, H. Saito, S. Matsushima, H. Nakamura, T. Matsuo.
Tetrahedron Lett., 30, 3143 (1989).
- 23) H. Yonemura, M. Kasahara, H. Saito, H. Nakamura, T. Matsuo, *J. Phys. Chem.*, 96, 5766 (1992).
- 24) H. Saito, H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, (1990) 535.
- 25) M. Sakurai, M. Kitagawa, H. Hoshi, Y. Inoue, R. Chujo, *Chem. Lett.*, (1988) 895.
(M. Kitagawa, H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 4225 (1988).
- 26) J. Sandstrom, "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, London (1982).
- 27) A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 921.
K. Kano, I. Takenoshita, T. Ogawa, *Chem. Lett.*, (1982) 321.
K. Kano, H. Matsumoto, S. Hashimoto, M. Sisido, Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6117 (1985).
J. Emert, D. Kadali, R. Catena, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 758.
N. J. Turro, T. Okubo, G.C. Weed, *Photochem. Photobiol.* 35, 325 (1982).
R.A. Yellin, D.F. Eaton, *J. Phys. Chem.*, 87, 5051 (1983).
- 28) N. Kobayashi, A. Ueno, T. Osa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 340.
N. Kobayashi, R. Saito, A. Ueno, T. Osa, *Makromol. Chem.* 184, 837 (1983).

- 29) K. Harada, H. Uedaira, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 375 (1975).
- 30) M. Kodaka, T. Fukuya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2032 (1986).
- M. Kodaka, T. Fukuya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1154 (1989).
- 31) M. Kodaka, J. Am. Chem. Soc., 115, 3702 (1993).