

로택산과 카테난을 이용한 인공 분자 기계

Rotaxanes and Catenanes as Artificial Molecular Machines

이 정 재 | Jung-Jae Lee

MIT Building 76 Room 661, 500 Main Street, Cambridge, MA 02139
300 Longwood Ave. Children's Hospital Boston, Enders 361, Boston, MA 02115
E-mail: jlee7@MIT.EDU

1. 서 론

우리들의 일상적인 생활에서 쓰여지는 일반적인 기계들과 같이 우리 몸 속의 세포에서도 모터 단백질(motor proteins)이라고 불리는 살아있는 복합적인 분자 시스템이 작동하고 있다. 바이오나 에너지 분야에 적용할 수 있는 나노미터 스케일의 인공 모터 및 기계의 설계와 건설은 현재 과학자들의 소형화 경쟁을 이끌고 있고 원자나 분자의 움직임을 조절하는 상향식 전략(bottom-up strategies)으로 나노 스케일의 장치 개발에 박차를 가하고 있다. 자연계의 분자 모터는 매우 복잡한 시스템이기 때문에 몇가지 밝혀진 메카니즘을 제외하고 아직 미개척 분야이다. 현재 인공 분자 기계에서 우리가 할 수 있는 것은 움직임을 조절할 수 있는 몇가지 분자들의 조합을 통한 기본 모델들의 움직임을 제어하거나 정보를 얻는 수준에 머물러 있어, 앞으로 기초 연구나 새로운 응용 분야로써 더욱 확장되는 분야로 각광받고 있다.¹

지금까지 일반적으로 인공 분자 모터나 기계들은 DNA를 포함한 여러 종류의 분자나 초분자 시스템으로부터 디자인되어왔고 특히 대부분 로택산이나 카테난과 관련된 구조를 이용해서 고안되어왔다.² Rotaxane의 어원은 라틴어로 rota와 axis의 복합어로 wheel(바퀴)와 axle(축)을 뜻하고 Catenane은 catena로써 chain(체인)을 뜻한다. 로택산은 그림 1(a)에서와 같이 아령 모양의 분자 구조에 마크로 링 분자가 둘러싸여 있는 형태로 양 끝은 bulky group(stoppers)으로 막혀있어 마크로 링 분자가 빠져나오는 것을 방지하는 구조이고, 카테난은 그림 1(b)와 같이 두 개의 마크로 링 분자가 서로 interlocked 되어있는 형태이다. 그림 2에서와 같이 로택산과 카테난은 shuttling과 ring rotation을 통해서 분자 기계의 설계를 가능케 한다.

두 시스템의 중요한 기능은 구성 요소 분자들 사이의 작용이 공유결합으로 이루어져 있지 않고 전자 주개-받개 능력(electron donor-acceptor ability), 수소결합, hydrophobic-hydrophilic character, π - π stacking, coulombic forces, metal-ligand 결합 등과 같은 효율적인 템플릿으로 이루어져 있어서 인공 분자 기계로 활용하기 위해서 이러한 상호 작용을 외부의 조건에 의해서 제어함으로써 그 이용 가치를 높일 수 있다.

Author



이정재

2003-2009
2009-2011
2011-present

Ph.D., Department of Chemistry and Biochemistry, University of Notre Dame
Postdoctoral research associate in NDIF, University of Notre Dame
Postdoctoral associate in Koch institute, MIT and Department of Anaesthesia, Harvard Medical School

2. 본 론

로텍산과 카테난의 가장 일반적인 유형 중 하나는 π -electron acceptor(e.g. 4,4'-bipyridinium derivative)와 π -electron donor(e.g. dioxaromatic unit이나 tetrathiafulvalene derivative) 사이의 charge-transfer(CT) 상호작용을 이용한 형태와 크라운 에테르(crown ether-dibenzo[24]crown-8, DB24C8)와 ammonium functions(e.g. dibenzylammonium ion) 사이의 수소결합을 이용한 것이다.

카테난의 characterization의 예로써, 그림 3(a)는 카테난의 charge-transfer 상호작용의 low energy charge-transfer excited states를 보여주고 있고 그림 3(b)는 카테난 상호작용이 형성 되었을 때 산화환원이 더 힘들어짐을 보여주고 있다. 그러나 외부에서 electron acceptor나 electron donor를 각각 환원시키거나 산화시켰을 때 charge-transfer 상호작용이 깨지면서 각각 구성분자의 움직임을 조절 또는 유도할 수 있게 된다.

2.1 로텍산의 선형모션 모델들

로텍산의 독특한 구조는 최소한 두 가지의 흥미로운 모션을 보여주는데 첫째는 shuttling이고 둘째는 마크로 링 분자의 순환 회전이다. 가장 일반적인 로텍산의 움직임은 첫째 선형 모션인데 보통 molecular shuttles(분자 셔틀)이라고 불린다. 만약 양쪽 인식 사이트가 동일하다면 아령 모양의 분자를 둘러싼 마크로 링 분자는 선형 모션으로 움직임을 반복적으로 계속하면서 평형 상태를 유지할 것이고 인식 사이트가



그림 1. (a) 로텍산과 (b)카테난의 모형도.

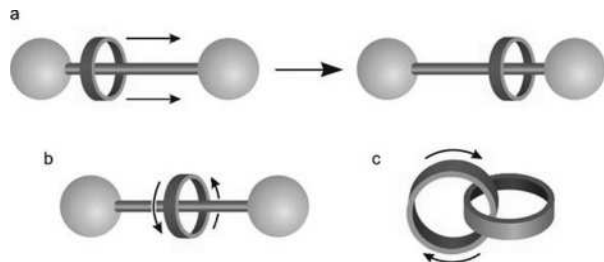


그림 2. 로텍산과 카테난의 모션들: (a) shuttling, (b, c) ring rotation.

양쪽으로 다를 경우에는 두 가지의 평형 상태가 형성되면서 외부의 조건에 의해서 마크로 링 분자의 위치를 조절할 수 있게 된다. 예를 들면, 그림 4에서와 같이 양쪽의 인식 사이트가 다를 경우 외부에서 이 평형 상태를 끊어주기 전까지 마크로 링 분자는 A위치(state 0)에 계속 머무르게 되고, 새로운 에너지가 외부에서 전해졌을 때 마크로 링 분자는 브라우닝 모션을 따라서 B위치(state 1)로 움직이게 된다. 다시 원래 에너지 상태로 돌아가면 마크로 링 분자는 원래 위치로 복원된다. 보통 이러한 전환 과정은 화학적, 전기화학적 및 분광화학적 자극을 통한 가역 화학 반응으로 조절되는데 그 예로 protonation-deprotonation, reduction-oxidation, isomerization 등을

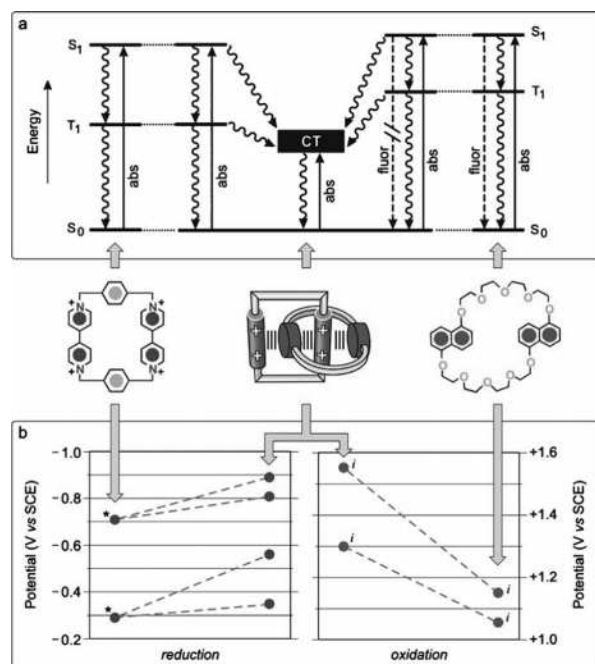


그림 3. (a) 카테난의 charge-transfer(CT) 상호작용의 schematic energy level diagram, (b) 카테난과 분리된 구성요소간의 potential values.

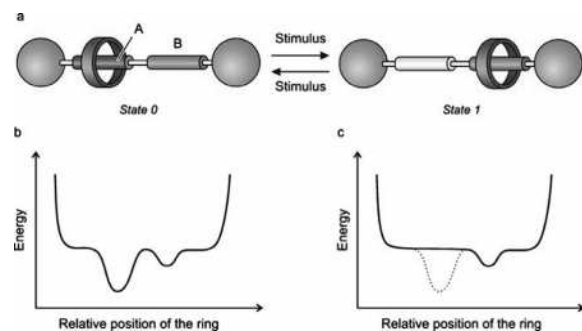


그림 4. (a) 제어 가능한 분자 셔틀의 두가지 state의 로텍산 도식 표현, 외부자극을 주기 전 (b)과 후 (c)의 에너지 전환 그래프.

들 수 있다.

이 분야에서 선구자적인 역할을 해 온 Stoddart group은 naphthalene(NP)과 mono-pyrrolotetrathiafulvalene(MPTTF)을 이용하여 산화환원에 의해 두 위치가 조절 가능한 [2]로텍산을 발표하였다.³ 그림 5에서와 같이 relaxed state에서는 cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)(CBPQT⁴⁺)은 electron-rich한 tetrathiafulvalene(TTF)과 서로 상호작용을 보여주면서 위치하다가 화학적으로나 전기화학적인 산화 자극에 의해서 TTF가 산화된 이후에는 CBPQT⁴⁺는 NP쪽으로 이동하게 된다. 전기화학적으로 세 위치가 조절 가능한 [2]카테난 시스템(그림 6)도 같은 그룹에서 발표되었다. 예를 들어, CBPOT⁴⁺ 고리의 위치가 전기 자극에 따라 세가지 다른 binding constants (TTF:DNP:BZ = 380,000:36,400: 1,100 M⁻¹)에 의해서 위치를 조절 가능하게 되고 각 위치마다 다른 CT에 의해서 세가지 칼라(빨강, 파랑, 녹색)를 보여주는 새로운 형태의 필름

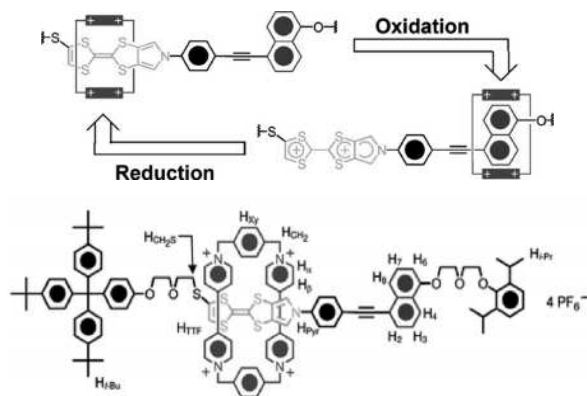


그림 5. 산화환원에 의해 제어 가능한 분자 셔틀의 두가지 state의 로텍산 도식 표현.

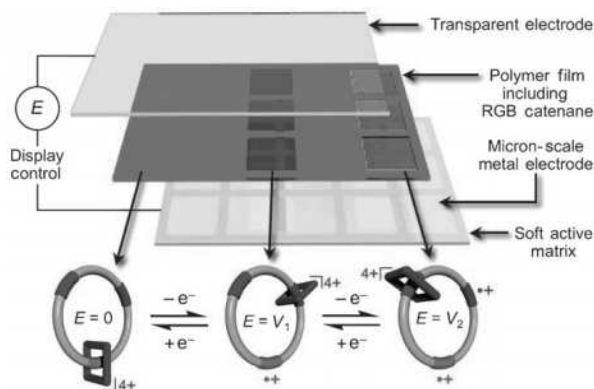
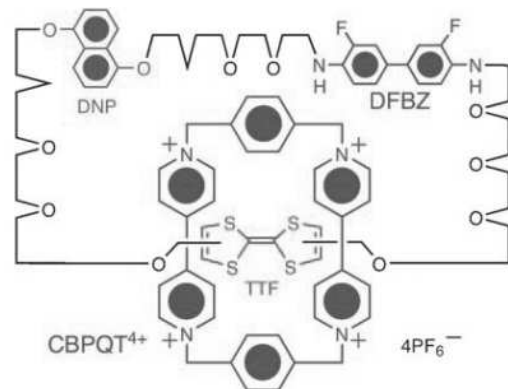


그림 6. 전기화학적으로 조절가능한 세가지 state의 카테난 디자인과 구조. 세가지 위치에 따라서 빨강색, 파란색, 녹색을 띌 수 있는 필름의 states.

을 고안 발표하였다.⁴

2.2 산염기로 조절되는 분자 셔틀

그림 7에서와 같이 산염기로 조절 가능한 분자 셔틀이 보고되었다.⁵ 아령 모양의 구조는 ammonium(AMH)과 electron acceptor인 bipyridinium(BPM)으로 구성되어 있고 anthracene은 각 state를 absorption이나 luminescence를 통해서 모니터링 할 수 있는 보고자 역할을 한다. 마크로 링 분자는 electron donor인 DB24C8로 구성되는데 이들은 각각 수소 결합과 CT 상호작용을 통해서 두가지 state를 형성할 수 있다. 먼저 protonation이 되는 경우에는 마크로 링 분자와 AMH의 수소 결합력이 마크로 링 분자와 BPM과의 CT 상호작용보다 더 강하기 때문에 마크로 링 분자는 anthracene 쪽으로 치우쳐져 있는 구조를 형성하게 되고(state 0, a), 염기에 의해서 deprotonation 된 이후에는 CT 상호작용력이 더 크기 때문에 마크로 링 분자는 브라우닝 모션을 통해서 BPM 쪽으로 이동하게 된다(state 1, c). 즉 protonation과 deprotonation을 통한 분자 셔틀 좌우 움직임은 여러 사이클로 조절 가능하다. 또한 이러한 산염기 분자 셔틀을 이용한 분자 근육(molecular muscles)도 최근에 보고되었다(그림 8).⁶ 이 분자 근육은 두 개의 로텍산을 연결한(rotaxane dimer)구조를 하고 있고 산염기 조절에 의해서 근육처럼 수축과 이완을 할 수 있는 분자 기계 형태를 취하고 있다. state 0, 즉 protonation 상태에서는 DB24C8 마크로 링 분자는 AMH에 머물러 있는 3.1 nm 길이의 이완된 형태의 로텍산 구조를 유지하다가 염기에 의해 deprotonation되면 state 1인 두 개의 로텍산이 BPM 쪽으로 움직이면서 근육이 수축하는 모양으로 그 길이가 29% 줄어든



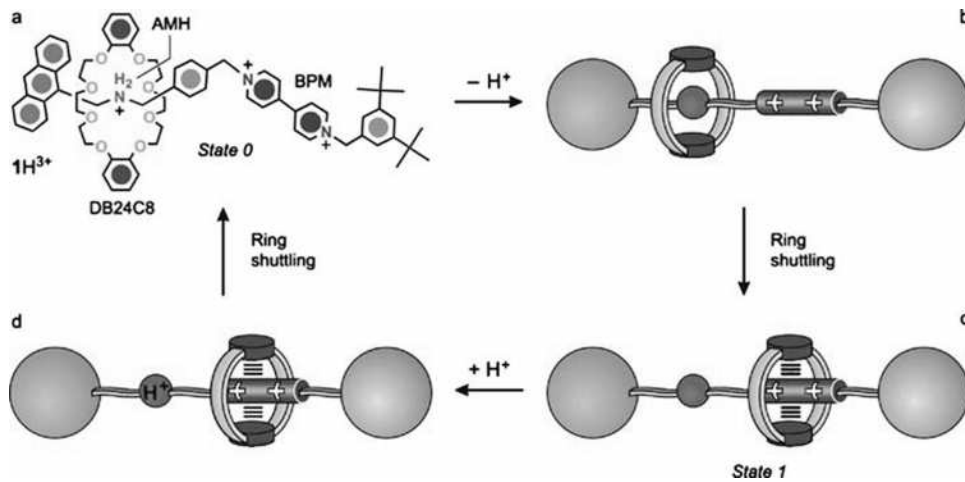


그림 7. 산염기로 조절 가능한 분자 셔틀.

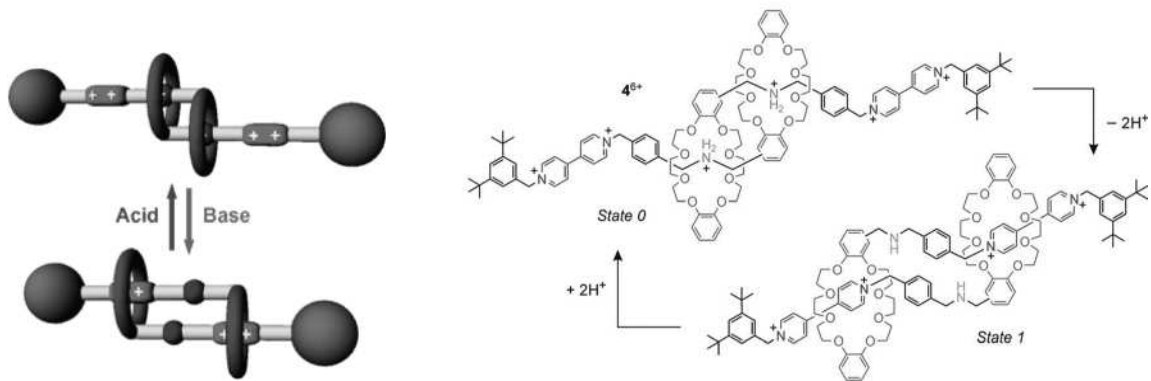


그림 8. 산염기로 조절 가능한 분자 근육.

2.2 nm의 로택산 구조로 바뀌게 된다.

그림 9에서와 같이 산염기를 조절하면서 마크로 링 분자 상하 운동을 제어할 수 있는 더 복잡한 구조의 분자 엘리베이터(molecular elevator)라고 불리는 나노머신이 발표되었다.⁷ 발표된 구조는 2.5 nm 높이에 3.5 nm 지름의 세개의 발을 가지고 있는 형태이며 기본적인 움직임 메카니즘은 앞에서 거론된 산염기 조절을 통한 호스트 분자의 셔틀링이다. 이 무한정 반복되는 상하 움직임의 거리는 0.7 nm이며 측정된 힘은 200 pN으로써 자연계에서 일어나는 선형 운동력의 10배 이상의 힘을 보여주고 있다.

2.3 빛에 의한 분자 모터

빛에 의해 조절되는 분자 셔틀은 화학적인 조절보다 결과물의 안정성과 화학작용에 의해 잃어버리는 결과물이 없다는 점에서 많은 장점이 있다. 이와 같은 장점을 이용해서 그림

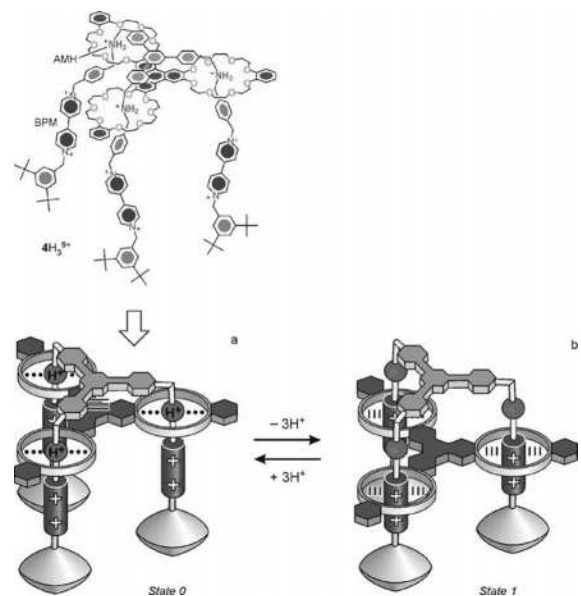


그림 9. 산염기로 조절 가능한 분자 엘리베이터.

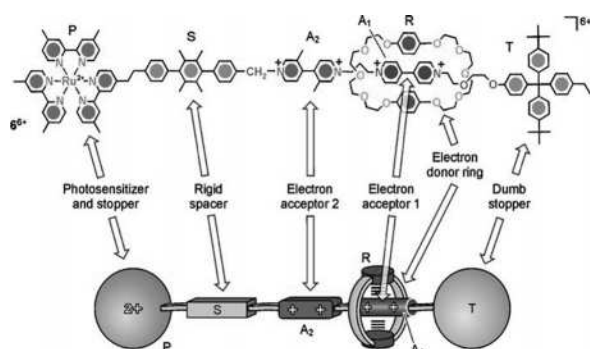


그림 10. 빛에 의해 조절되는 분자 모터의 화학적 구조.

10과 같이 photoinduced 링 셔틀링을 조절할 수 있게 고안된 로텍산이 연구, 발표되었다.⁸ 복잡하게 보이는 구조를 더 자세히 들여다보면 light-fueled 모터와 stopper 역할을 동시에 하는 ruthenium(II)-polypyridine 구조물인 P, *p*-terphenyl 형태의 rigid 공간 역할을 하는 S, 여기서 키 역할을 하는 두 가지 다른 electron acceptor인 4,4'-bipyridinium A₁과 3,3'-dimethyl-4,4'-bipyridinium A₂, 그리고 두번째 stopper 역할을 하는 tetraarylmethane T들이 아령 구조물을 형성하고 있고 electron donor인 마크로 링 분자 R과 함께 로텍산을 이루고 있다. State 0인 6⁺에서는 마크로 링 분자 R이 더 강한 electron acceptor인 A₁과 CT 상호작용으로 인한 로텍산 구조를 이루고 있다.⁹

그림 11에서는 빛에 의해 A₁과 A₂ 사이의 움직임을 조절하는 네가지 작동 메커니즘을 보다 자세히 설명해 놓았다. 먼저 첫번째 a스텝은 빛에 감응하는 P가 외부 빛에 의해 흥분된 electron이 A₁으로 transfer된 후 마크로 링 분자 R로 둘러싸인 A₁은 환원되면서 deactivation된다. 링 R은 브라우닝 모션을 통해서 환원된 A₁에서 보다 더 강한 electron acceptor인 A₂로 1.3 nm 이동하게 되고, 그 후 electron은 다시 환원

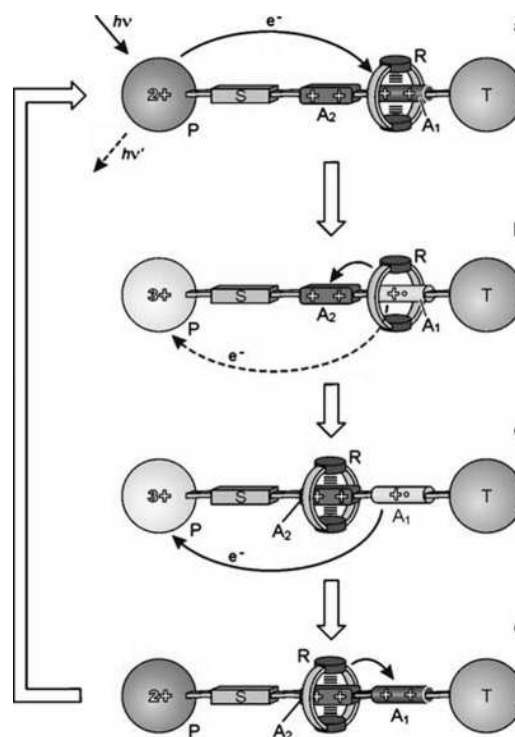


그림 11. 빛에 의해 작동되는 네가지 형태의 도식표.

된 A₁에서 산화된 P로 transfer하는 과정이 된다. Electron-transfer가 완료되면 A₁은 다시 A₂보다 더 강한 electron acceptor로 되돌아오고 브라우닝 모션을 통해서 R은 A₂에서 A₁으로 복원 이동을 하게 된다. 이 모든 과정은 상온에서 가시광선 영역의 빛을 이용해서 얻어진 결과들이다.

최근에 또한 second-generation 분자 셔틀이 고안 설계되었는데 이 시스템은 두가지 안정된 산화 환원 분자 셔틀과 photoinduced charge separation의 모듈로 형성되어 있다 (그림 12).¹⁰ 작동 원리는 state 0인 안정된 isomer 형태에서는 마크로 링 분자 R이 더 강한 electron donor인 TTF와 상

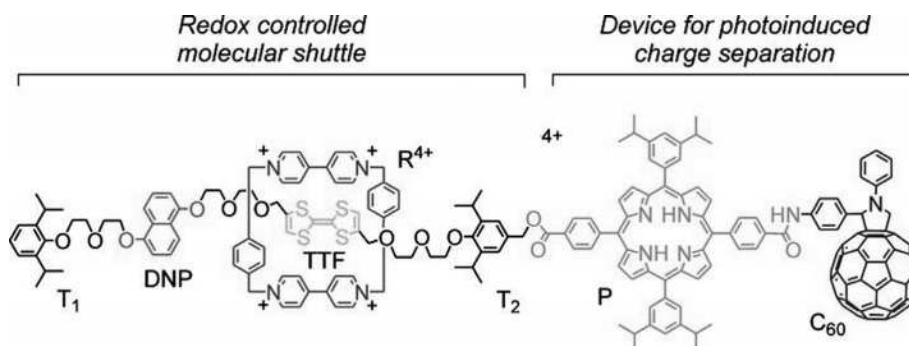


그림 12. 광화학적으로 조절 가능한 로텍산.

호작용하는 위치에 있다가 가시광선에 의해서 흥분된 porphyrin P의 electron이 C_{60} 로 이동하게 되면서 전자가 +4에서 +6로 산화가 된다. Porphyrin P가 산화되면서 TTF의 electron이 porphyrin P쪽으로 다시 이동하게 되는데, 이때 TTF는 deactivation되면서 DNP보다 더 약한 electron donor로 바뀌게 된다. 따라서 마크로 링 R은 브라우닝 모션을 통해서 DNP로 이동하게 되는 셔틀 운동을 보여주게 되고 모든 electron이 복원되었을때 마크로 링 R도 원래 위치로 회복되는 운동을 보여준다. 이 새로운 시스템이 가지는 빛에 의한 분자 셔틀 이전보다 향상된 성능은 세가지로 요약할 수 있다. 첫째로는 charge-separated state의 life-time이 이전에 소개된 시스템보다 더 효율적으로 길어졌다는 것과, 둘째로는 마크로 링 분자 R과 빛에 의해 산화된 TTF 사이의 강한 electrostatic repulsion에 의해서 치환되는 속도가 훨씬 증가 되었고, 마지막으로 counter ions에 의한 hampering effect가 현저히 줄어드는 결과를 얻어내게 되었다.

2.4 표면에서 작동되는 로텍산 시스템

최근에 solid supports 위에 분자 기계를 depositing하는 노력이 계속 진행중인데 표면이나 solid-state interfaces에서 직접적으로 작동되는 분자 기계 움직임을 관찰하는 방법에 대해 매우 어려움을 겪고 있다. 가장 큰 문제 중의 하나는 과

연 지금까지 보여주었던 용액 안에서의 분자 움직임들이 solid-state에서도 변하지 않고 조절 가능한지에 대한 의문이었다. 여러가지 접근 방법 중에 최근에 용액 안에서 이루어졌던 전기화학적 조절에 의한 단분자(CBPQT⁴⁺)의 움직임을 골드 표면에서 STM(scanning tunneling microscopu)을 통해서 직접 보여주는 결과가 발표되었다(그림 13).¹¹

또한 안정되고 잘 정리된 Langmuir-Blodgett(LB) 필름을 얻기 위해 amphiphilic한 TTF-DNP 로텍산의 합성이 성공되었고 그 성향의 관찰도 그림 14에서처럼 자세히 연구 발표되었다. Solid substrates 위의 LB 필름에서 TTF의 화학적 산화에 의해서 이루어지는 링 셔틀링은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 방법을 통해서 이루어질 수 있다는 연구 결과가 최근에 발표되었다.¹²

Au 위에서 self-assembled monolayers(SAMs)도 로텍산에 의해서 형성됨을 보여주는 결과들이 발표되었는데 그림 15와 같이 electron acceptor인 cyclophane과 electron donator인 diiminobenzene로 이루어진 로텍산이 전기화학적 조절에 의해 움직임을 관찰하는데 성공하였다.¹³ 이 연구는 chronoamperometry와 impedance 이용해서 cyclophane 링의 셔틀링 rate constants를 계산하였는데, 그 결과 환원될 때 80 s⁻¹와 다시 산화될 때 320 s⁻¹를 각각 상온에서 측정하여 보여주었다. 특히 대부분의 분자 모터의 작동이 열에너지와 관련이 있는데 이 시스템

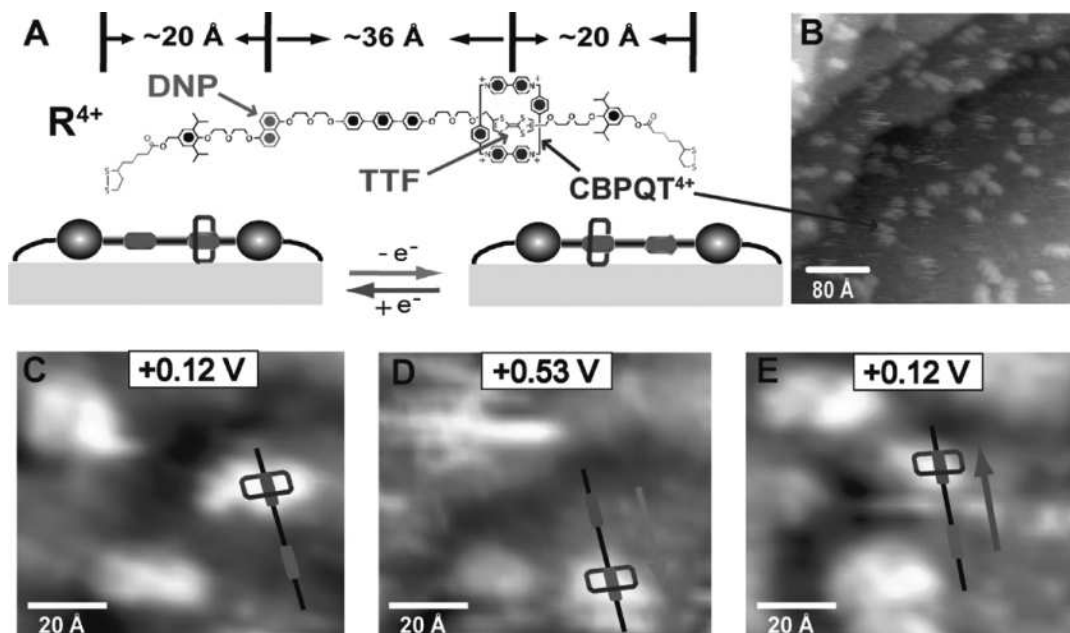


그림 13. Au(111) 표면에서의 로텍산의 구조와 움직임(ESTM).

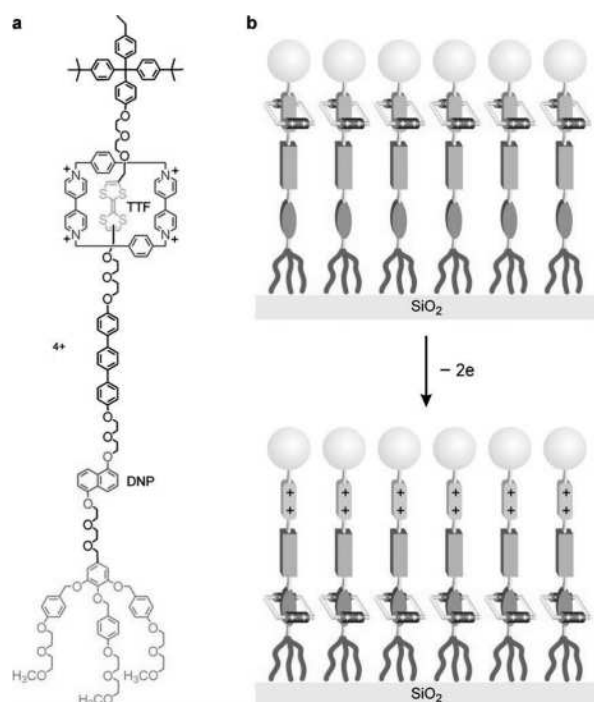


그림 14. (a) Amphiphilic TTF-DNP 로택산 구조와 (b) LB monolayer의 산화환원의 조절 도식표.

의 셔틀링은 열에너지에 독립적이라는 결과도 도출해냈다.

2.5 기능성의 물질과 장치들

분자 스케일 기계 장치의 응용 분야로 조절 가능한 drug delivery, signal transduction, nanofluidic systems, 그리고 센서들에 대한 연구가 계속 증가되고 있는 추세이다. 최근에 발표된 분자 셔틀의 움직임에 의해서 조절 가능한 nano-container는 이들의 요구를 충분히 충족시킬 수 있는 연구 결과로 여겨지는데 그 작동원리는 다음과 같다. 기본적인 container 구조물은 silica nanopore로 되어 있고 그 입구가 로택산의 기계적 움직임에 따라 열리고 닫힐 수 있는 디자인으로 되어 있어서 silica nanopore 안에 drug 같은 입자들을 넣고 뱉 수 있는 기능적인 장치로 고안되었다.¹⁴ 더 자세한 작동원리는 그림 16과 같이 마크로 링 분자가 TTF와 상호 작용할 때 nanopore의 입구는 나노 입자들이 자유로이 드나들 수 있도록 열려있는 상태의 구조로 존재하고 TTF가 화학적으로 산화 되면 마크로 링 분자가 nanopore입구 가까이 있는 또 다른 electron donor 쪽으로 이동하면서 nanopore의 입구가 막히게 되면서 nanopore 안 쪽에 있던 나노 입자들은 TTF가 산화되어 다시 마크로 링이 원상 복귀 하기 전까지 막혀서 나오

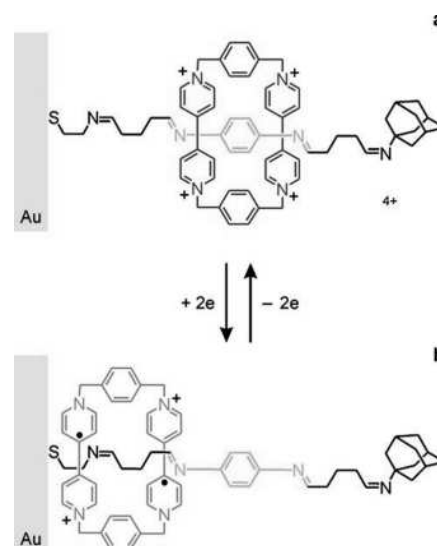


그림 15. Au-SAM에서 전기화학적으로 링 셔틀링이 조절 가능한 로택산.

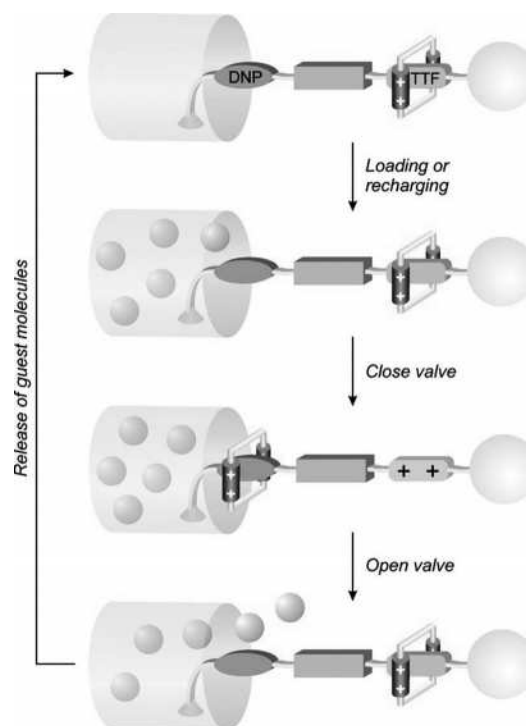


그림 16. 산화환원에 의한 분자 밸브의 작동 도식표.

지 못하는 구조로 설계되어 있다. 이러한 메커니즘을 이용한 다른 연구들이 최근에 발표되었는데 spacer의 길이를 조절하는 연구¹⁵나 조절시스템을 pH¹⁶나 enzyme¹⁷으로 바꾸는 연구도 활발히 진행되고 있다.

또한 앞에서 언급했던 분자 근육의 메커니즘을 이용한 응

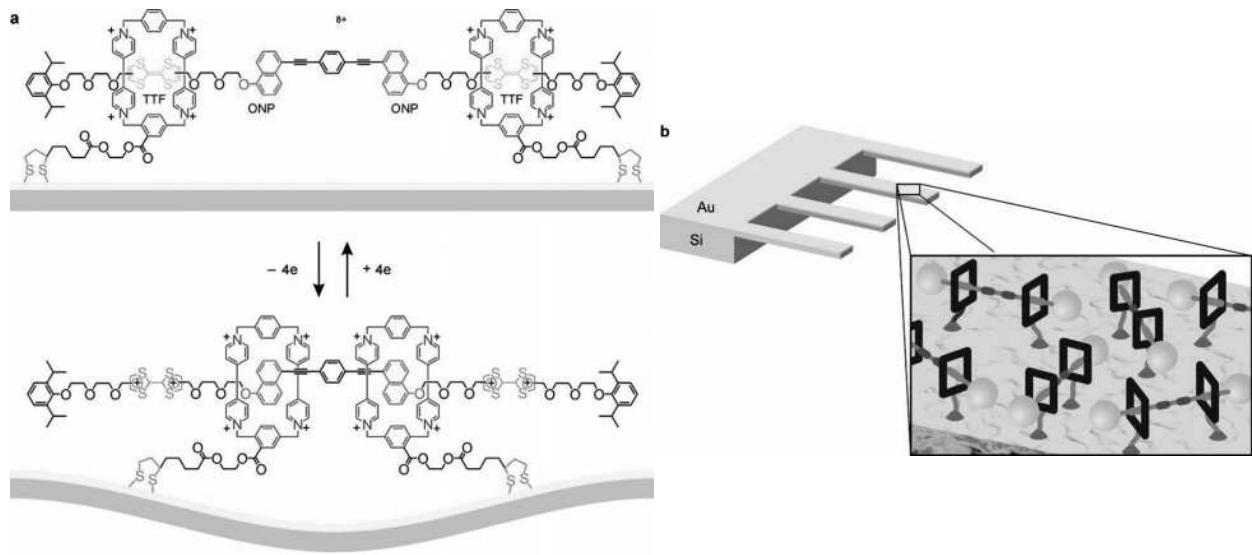


그림 17. 분자 근육의 작동 원리.

용된 연구 결과가 그림 17에서와 같이 최근 발표되었다.¹⁸ 새로운 시스템은 두개의 TTF와 oxynaphthalene(ONP)으로 아령 구조를 이루고 있고 두개의 마크로 링이 state 0에서 각각 TTF와 상호작용하면서 그 끝은 골드 표면에 SAM으로 붙어 있는 로텍산 구조를 하고 있다. 각 microcantilever(500 × 100 × 1 nm)마다 약 60억 개의 로텍산이 올려져 있는 표면을 고안하는데 성공하였다. State 1, 즉 TTF가 화학적으로 산화가 되면 양쪽의 마크로 링이 중앙에 있는 ONP로 이동하게 되는데 두 링의 거리가 4.2 nm에서 1.4 nm로 줄어들게 되고 이때 microcantilever의 골드 표면도 수축되는 힘을 받

아 약 35 nm의 광선이 위쪽으로 꺾임 현상이 일어나는 것을 관측할 수 있었다. TTF가 다시 원 상태로 환원되었을 때 모두 state 0 상태로 돌아가는 것을 확인할 수 있었고 이러한 반복 재생은 몇 차례 동안 계속되는 것도 관찰되었다. 이 결과는 분자 수준의 셔틀링이 보다 큰 기계적인 일을 이끌어 낼 수 있다는 것을 보여준 획기적인 것이라고 볼 수 있다.

2.6 카테난 시스템

카테난은 앞에서 언급한 바와 같이 두 개의 interlocked 된 마크로 링 분자로 구성되어있다. 외부의 에너지에 의해서 두개의 다른 인식 사이트가 조절 가능한 구조로서 주로 링의 회전이 주요한 움직임이다. 그림 18에서 보여지는 카테난은 symmetric 구조의 두 개의 electron acceptor 인 bipyridinium

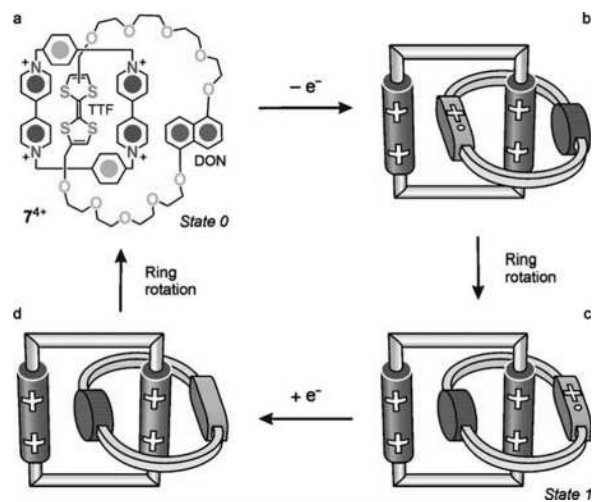


그림 18. 산화환원에 의해 조절되는 카테난의 링 회전.

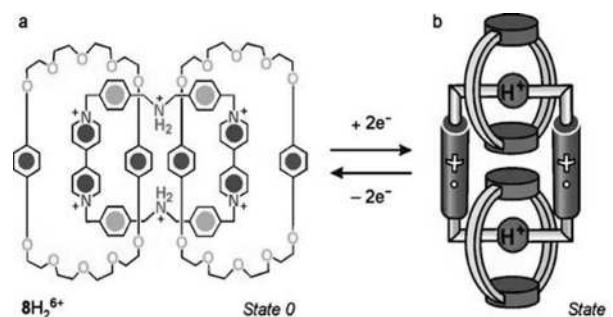


그림 19. 산화환원에 의해 조절되는 세개의 마크로 링으로 구성된 카테난의 링 회전 운동.

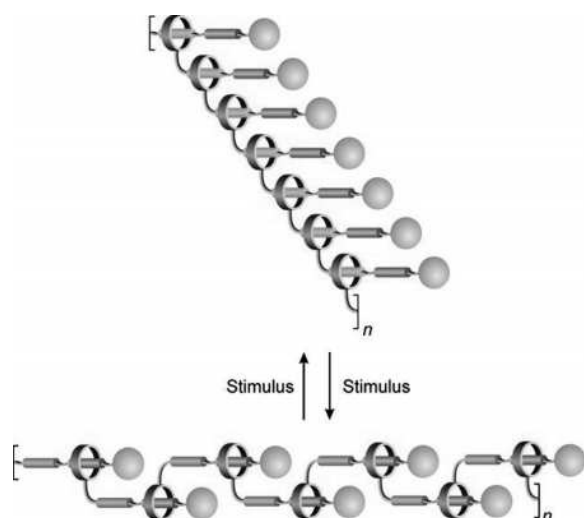


그림 20. 조절 가능한 로택산 고분자.

로 구성된 tetracationic 링과 non-symmetric 구조인 TTF와 1,5-dioxynaphthalene(DON)으로 형성되어 있다. TTF는 DON보다 더 나은 electron donor이기 때문에 마크로 링 분자와 상호작용하는 thermodynamically 안정된 구조의 state 0(a)의 형태로 존재하고 전기화학적으로 산화가 되면 TTF는 더 이상 electron donor로서 존재하지 않는 positive-charge(b)가 되면서 마크로 링은 electron rich한 DON 방향으로 이동하게 된다(c). 다시 산화된 TTF가 환원이 되면 electron donor로 회복되면서 마크로 링은 원래의 state 0의 구조로 돌아가게 된다.¹⁹ 그림 19와 같이 산화환원을 조절 가능한 세 개의 interlocked 마크로 링 분자를 이용해서 보여지는 회전에 대한 연구 또한 발표되었다.²⁰ 이와 같은 카테난 구조의 적용 분야로 random access memory(RAM) 저장에 대한 연구가 보고되었고²¹ electrochromic 시스템을 디자인해서 산화환원 상태에 따라 다른 색깔이 보여지는 연구 또한 활발히 진행되고 있다.²²

3. 결론

용액 상태에서의 로택산이나 카테난의 분자 셔틀과 회전에 대한 연구 조사는 자연계에서 일어나는 현상에 대한 기초 과학적인 접근과 이해도를 높일 수 있고 또한 일상 생활에서 일어나는 동력 시스템을 모방한 나노 스케일의 분자 동력이나 기계들을 고안 생산 할 수 있는 응용 분야에도 많은 매력을 가지고 있다. 최근 연구 발표된 논문들은 이러한 단순한 움직

임들을 이용해서 고안된 인공 근육이나 microfluidic 네트워크의 흐름의 방향을 조절하고 drug delivery system과 나노 물질들의 이동을 유도하는 등 다차원적으로 노력이 이루어지고 있다. 그림 20에서와 같이 화학적, 전기적인 조절을 통해 다른 종류의 폴리머의 구조를 결정하는 결과들도 발표되고 있다. 즉 이러한 노력들이 결실이 맺히기 위해서는 기초과학과 응용과학 모두 공동 연구를 통해 보다 발전된 분자 기계나 동력들을 개발해 나가야 한다.

참고문헌

1. V. Balzani, A. Credi, B. Ferrer, S. Silvi, and M. Venturi, *Top. Curr. Chem.*, **262**, 1 (2005).
2. (a) T. R. Kelly, H. De Silva, and R. A. Silva, *Nature*, **401**, 150 (2000), (b) T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, and Y. J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **12**, 6935 (2000), (c) R. A. an Delden, N. Koumura, A. Schoevaars, A. Meetsma, and B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 33 (2003), (d) X. L. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4540 (2004), (e) S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, and M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 494 (2001), (f) M. Gray, A. O. Cuello, G. Cooke, and V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7882 (2003), (g) K. Moon, J. Grindstaff, D. Sobransingh, and A. E. Kaifer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5496 (2004), (h) W. S. Jeon, E. Kim, Y. H. Ko, I. H. Hwang, J. W. Lee, S. Y. Kim, H. J. Kim, and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 87 (2005), (i) C. Mao, W. Sun, Z. Shen, and N. C. Seeman, *Nature*, **397**, 144 (1999), (j) B. Yurke, A. J. Turberfield, A. P. Jr. Mills, F. C. Simmel, and J. L. Neumann, *Nature*, **406**, 605 (2000), (k) H. Yan, X. Zhang, Z. Shen, and N. C. Seeman, *Nature*, **415**, 82 (2002).
3. J. P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker, Editors, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
4. T. Ikeda, S. Saha, I. Aprahamian, K. C. F. Leung, A. Williams, W. Q. Deng, A. H. Flood, W. A. Goddard, and J. F. Stoddart, *Chemistry-an Asian Journal*, **2**, 76 (2007).
5. (a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M. V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 11932 (1998), (b) S. Garaudée, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, A. H. Flood, and J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 2145 (2005).

6. J. Wu, K. C. F. Leung, D. Benitez, J. Y. Han, S. J. Cantrill, L. Fang, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7470 (2008).
7. (a) V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, J. N. Lowe, J. D. Badjic, J. F. Stoddart, and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5348 (2003), (b) J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, and J. F. Stoddart, *Science*, **303**, 1845 (2004).
8. (a) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1301 (1993), (b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Chem. Eur. J.*, **3**, 152 (1999), (c) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, and S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, **4**, 2413 (1998), (d) P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11190 (1998).
9. (a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, and S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, **6**, 3558 (2000), (b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, and M. Venturi, *Int. J. Photoenergy*, **3**, 63 (2001).
10. (a) S. Saha, A. H. Flood, J. F. Stoddart, S. Impellizzeri, S. Silvi, M. Venturi, and A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12159 (2007), (b) D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 40 (2001).
11. T. Ye, A. S. Kumar, S. Saha, T. Takami, T. J. Huang, J. F. Stoddart, and P. S. Weiss, *Acc. Nano.*, **4**, 3697 (2010).
12. (a) H. R. Tseng, S. A. Vignon, P. C. Celestre, J. Perkins, J. O. Jeppesen, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, and J. F. Stoddart, *Chem. Eur.*, **10**, 155 (2004), (b) T. J. Huang, H. R. Tseng, L. Sha, W. Lu, B. Brough, A. H. Flood, B. D. Yu, P. C. Celestre, J. P. Chang, J. F. Stoddart, and C. M. Ho, *Nano. Lett.*, **4**, 2065 (2004), (c) S. S. Jang, Y. H. Jang, Y. H. Kim, W. A. Goddard III, J. W. Choi, J. R. Heath, B. W. Laursen, A. H. Flood, J. F. Stoddart, K. Nørgaard, and T. Bjørnholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14804 (2005), (d) X. Guo, Y. Zhou, M. Feng, Y. Xu, D. Zhang, H. Gao, Q. Fan, and D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 763 (2007).
13. (a) I. Willner, V. Pardo-Yssar, E. Katz, and K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.*, **497**, 172 (2001), (b) E. Katz, O. Lioubashevsky, and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15520 (2004), (c) E. Katz, R. Baron, I. Willner, N. Richke, and R. D. Levine, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 2179 (2005).
14. T. D. Nguyen, H. R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, **102**, 10029 (2005).
15. T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C. F. Leug, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 626 (2007).
16. S. K. Oh, M. Nakagawa, and K. Ichimura, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2262 (2002).
17. K. Patel, S. Angelos, W. R. Dichtel, A. Coskun, Y. W. Yang, J. I. Zink, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2382 (2008).
18. (a) T. J. Huang, B. Brough, C. M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, M. S. Ballaer, and S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5391 (2004), (b) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H. R. Tseng, J. A. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Ballaer, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard III, C. M. Ho, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9745 (2005).
19. (a) 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.*, **37**, 333 (1998), (b) V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **65**, 1924 (2000).
20. P. R. Ashton, V. Baldoni, V. Balzani, A. Credi, H. D. A. Hoffmann, M. V. Martinez-Diaz, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, and M. Venturi, *Chem. Eur. J.*, **7**, 3482 (2001).
21. (a) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, *Science*, **289**, 1172 (2000), (b) Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H. R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 519 (2002).
22. D. W. Steuerman, H. R. Tseng, A. J. Peters, A. H. Flood, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6486 (2004).