

OD JEDNÉ MOLEKULY KE KOMPLEXNÍM SUPRAMOLEKULÁRNÍM STRUKTURÁM

JIŘÍ KALETA*

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.,
Flemingovo náměstí 542/2, 166 10 Praha 6
kaleta@uochb.cas.cz

Došlo 25.10.17, přijato 18.1.18.

Klíčová slova: inkluzní sloučeniny, molekulární zařízení, TPP, supramolekulární chemie

Obsah

1. Úvod
2. Jak to vše začalo – objev prvních inkluzních solvátů
3. Znovuobjevení cyklotrifosfazenové matrice
4. Inkluzní sloučeniny polymerů a plynů
5. Organizovaná pole molekulárních rotorů a motorů
6. Závěr

1. Úvod

Příprava a studium molekulárních zařízení, jako jsou například molekulární motory, rotory a jiné objekty, neustále přitahuje zájem vědecké obce, což je demonstrováno desítkami vědeckých prací, rozsáhlých referátů či kapitolami v odborných knihách. V neposlední řadě je třeba zmínit, že výzkum právě v této oblasti byl vloni oceněn Nobelovou cenou za chemii. V současné době se pozornost vědců začíná zaměřovat na pravidelná uskupení (ať již 2D či 3D) takovýchto objektů, které mohou mít zcela neočekávané vlastnosti, z části díky amplifikaci efektu jednotlivých molekul. Jedna z možností jejich přípravy je využití substrátu se známou a definovanou topografií a jednotlivé molekuly na něj cíleně usadit. Následující text tedy pojednává o osudu jednoho takového materiálu – od jeho přípravy a skromných počátků až po neočekávané aplikace na poli supramolekulární chemie.

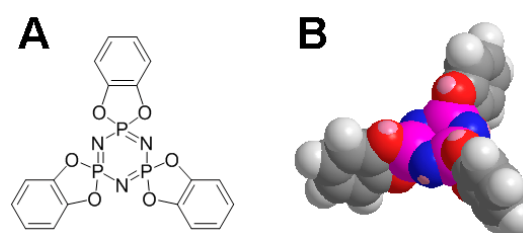
2. Jak to vše začalo – objev prvních inkluzních solvátů

Psal se únor roku 1963, když Harry R. Allcock publikoval v rámci výzkumu polymerních materiálů na bázi fosfazenu krátké sdělení popisující přípravu tris(*o*-fenylen-dioxy)cyklotrifosfazenu nyní obvykle označovaného jako TPP (cit.¹). Látka byla získána triviální kondenzací jednoho ekvivalentu hexachlorcyklotrifosfazenu se třemi ekvivalenty katecholu v THF za přítomnosti šesti ekvivalentů triethylaminu jakožto báze (následná modifikace využívající Na₂CO₃ namísto Et₃N výrazně zjednodušila separaci a čištění produktu)¹. Jedná se o spirocyklickou sloučeninu, ve které jsou tři benzenová jádra orientována kolmo na centrální cyklotrifosfazenový kruh (obr. 1).

Záměnou katecholu např. za 2,3-dihydroxynaftalen, *o*-fenylen-diamin, toluen-3,4-dithiol, 2,2'-dihydroxybifenyl apod., byla dále připravena celá plejáda obdobných spirocyklických sloučenin², ale žádná z nich si doposud nevydobyла stejnou slávu jako TPP.

TPP byl izolován jako bílá krystalická látka s bodem tání 244–245 °C, která při teplotě 230 °C (0,05 mm Hg) sublimuje¹. UV-vis spektra prozradila, že TPP je transparentní nad cca 280 nm (cit.²). Těto vlastnosti bylo s výhodou později využito. Infračervenému spektru dominují vibrace charakteristických skupin³ jako jsou: 1270 (O–fenyl), 1220 (P=N), 835 (P–O–fenyl) a 745 cm⁻¹ (fenyl). Dále bylo zjištěno³, že molekula má relativně velký dipólový moment 1,9±0,2 D a na rtuťové elektrodě se redukuje při potenciálu zápornějším než –3 V (cit.⁴).

Na základě fyzikálních vlastností se zdá, že se jedná o zcela tuctovou sloučeninu. O její toxikologii není nic známo, a tak by se látka s CAS číslem 311-03-5 brzy stala



Obr. 1. TPP: chemický vzorec (A) a 3D prostorový model molekuly (B)

* Autor je laureátem ceny Alfreda Badera za organickou chemii pro rok 2016.

jen další položkou na seznamu statistických uměle připravených chemických struktur, nebýt jedné pozoruhodné vlastnosti, které si brzy její tvůrci všimli. Ukázalo se totiž, že TPP velmi ochotně vytváří solváty s celou řadou jednoduchých organických rozpouštědel. Byl-li totiž čerstvě sublimovaný materiál vystaven jejich parám, tak došlo k viditelnému bobtnání jednotlivých krystalků a i po důkladném vysušení jeví takto získaný materiál viditelný váhový přírůstek, který byl natolik velký, že se nemohlo jednat o obyčejnou povrchovou sorpci⁵. Objev to byl natolik zajímavý, že detailní příprava TPP a následná tvorba solvátů/komplexů TPP s rozpouštědly byla již v roce 1967 patentována⁶. Bylo zjištěno, že takovéto komplexy lze připravit třemi způsoby, a to (i) krystalizací TPP přímo z daného rozpouštědla, (ii) jeho prostým odpařením, a nebo (iii) difuzí par organických rozpouštědel přímo do čerstvě sublimovaného práškovitého TPP. Takto byly do struktury TPP reverzibilně zabudovány alifatické uhlovodíky [heptan (1), 2,2,4-trimethylpentan (2), cyklohexan (3), *trans*-dekalin (4), 2,5-norbornadien (5)] a aromatické uhlovodíky [benzen (6), benzen-*d*₆ (7), styren (8), *para*-xylen (9), kumen (10), tetralin (11)], ethery [diethylether (12) a THF (13)], halogenované uhlovodíky [chloroform (14) a dichlormethan (15)], ethanol (16), ethyl-acetát (17), sirouhlík (18), aceton (19) a akrylonitril (20), (obr. 2)⁶.

O přesném umístění jednotlivých molekul rozpouštědla uvnitř TPP matrice toho však ještě nebylo moc známo, poněvadž se nepodařilo vypěstovat krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Předpokládalo se však, že jsou buď v kavitách či kanálcích procházejících napříč krystalem. Rentgenovou difrakční analýzou práškových vzorků bylo alespoň zjištěno, že čerstvě sublimovaný TPP krystalizuje v jednodílné či trojdílné krystalové soustavě, zatímco komplexy s rozpouštědlem již krystalizují v soustavě šesterečné^{5,6}. Zahříváním komplexů za vakua došlo k pozvolnému uvolnění sorbovaných molekul následované přechodem původně šesterečného TPP zpět do původní jednodílné formy⁵.

Vhodné monokrystaly pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány pozvolnou krystalizací z benzenového (6) a *o*-xylenového (21) roztoku o několik let později⁷. Dle očekávání byla obě rozpouštědla do struktury matrice zabudována. Vyřešením struktury šesterečného TPP byly tedy jednoznačně zodpovězeny otázky týkající se tvaru a velikosti dutin uvnitř krystalu. Šesterečná forma má vrstevnatou strukturu, každá vrstva má tloušťku jedné ležící molekuly TPP (cca 5,1 Å) a rovina, v níž se nachází jednotlivé molekuly v rámci vrstvy, je definována jejich cyklotrifosfazenovými kruhy. Sousední vrstvy jsou pak vůči sobě pootočené o 60° (obr. 3). Tímto způsobem vzniká síť dlouhých rovnoběžných kanálků, které vždy propojují dvě protější krystalové plochy. Kanálky, které mají šestiúhelníkový půdorys a cca 4,5–5,0 Å v průměru, jsou v trojúhelníkovitě uspořádání a jejich středy jsou od sebe vzdáleny cca 11 Å (cit.⁷).

A proč tedy TPP vytváří tak ochotně inkluzní sloučeniny s celou řadou rozpouštědel? Velký podíl na tom má neobvyklý tvar jeho molekuly, která připomíná lopatkové

kolo. S takovou geometrií není snadné nalézt vhodné uspořádání v krystalu, které by co nejvíce vyplňovalo jeho objem. Pokud jsou tedy molekuly uspořádány v grupě s relativně vysokou symetrií, jako je právě ta šesterečná, tak vzniká mřížka, která v sobě obsahuje velké prázdné prostory. Molekuly rozpouštědla pak fungují jako jakási vycpávka, která celý systém stabilizuje a snižuje jeho entalpii⁸. Diferenciální termická analýza ukázala, že vypuzení navázaných molekul je endotermní proces, který probíhá za atmosférického tlaku při teplotách cca 170–220 °C. Naproti tomu spontánní vyplnění kanálků rozpouštědlem, jako je např. benzen, prováděné při teplotě 25 °C je proces silně exotermní^{5,8}.

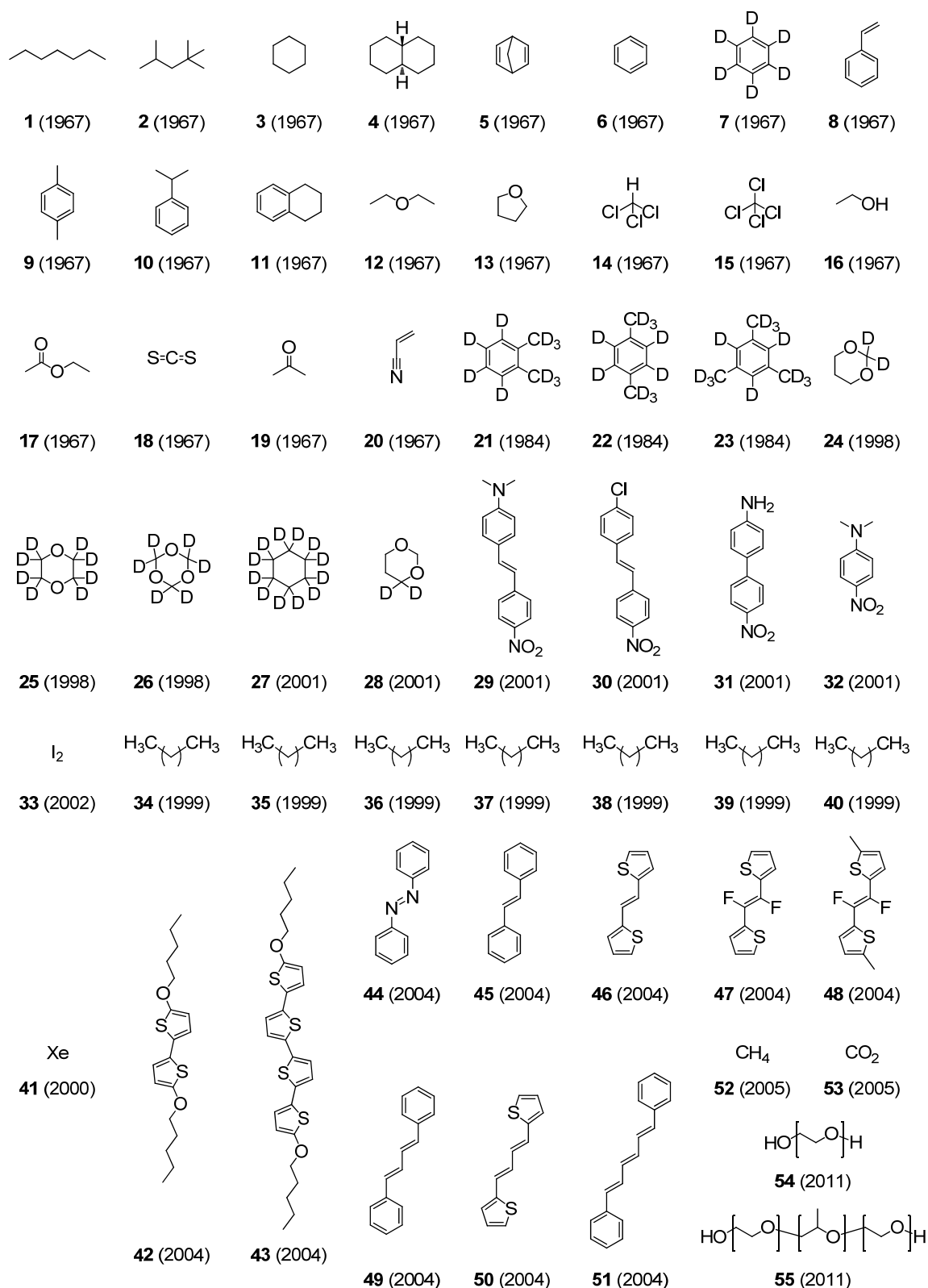
Krystalová struktura matrice TPP sice byla vyřešena, ale analýza elektronové hustoty nacházející se uvnitř kanálků prokázala, že molekuly rozpouštědel zde nejsou pevně fixovány, ale mohou se nejen otáčet, ale také se uvnitř volně posouvat, a to i při teplotách kolem –60 °C, což bylo nezávisle potvrzeno i ¹H NMR analýzou práškových komplexů⁷. To jen potvrdilo dřívější pozorování, že některá rozpouštědla dokáží z kanálků v krystalu velmi ochotně vytěsnit jiná (např. heptan téměř kvantitativně substituují benzen, atp.)⁵. Studium dynamiky sorbovaných molekul se tak stalo předmětem výzkumu pro několik následujících let. To bylo umožněno hlavně díky pokroku ve vývoji experimentálních technik ²H NMR v pevné fázi, spojených s formulováním nových teorií zabývajících se dynamickými efekty, jenž ovlivňují tvar NMR signálů. Ty šly ruku v ruce s rozvojem syntetické chemie umožňující selektivní isotopové značení organických látek.

Teplotně závislou ²H NMR analýzou práškového komplexu TPP s benzenem-*d*₆ (7) prováděnou v rozmezí 120–295 K tak bylo např. zjištěno, že benzen-*d*₆ nacházející se uvnitř kanálků se za pokojové teploty otáčí s frekvencí rovnou či vyšší 10⁸ s⁻¹ podél jeho C₆ osy symetrie⁹. Získaná data navíc naznačovala, že se molekuly benzenu nacházejí v kanálcích ve vzpřímené pozici a roviny definované jednotlivými benzenovými kruhy jsou rovnoběžné s osou kanálku. Podobných výsledků – minimálně co se orientace molekul uvnitř matrice týče – bylo dosaženo i studiem inkluzních sloučenin *o*-xylen-*d*₁₀ (21)^{9,10}, *p*-xylen-*d*₁₀ (22)^{9,10} a mesitylen-*d*₁₂ (23)^{10,11}, jejichž C₂ osy symetrie jsou rovnoběžné s osou procházející středem kanálku.

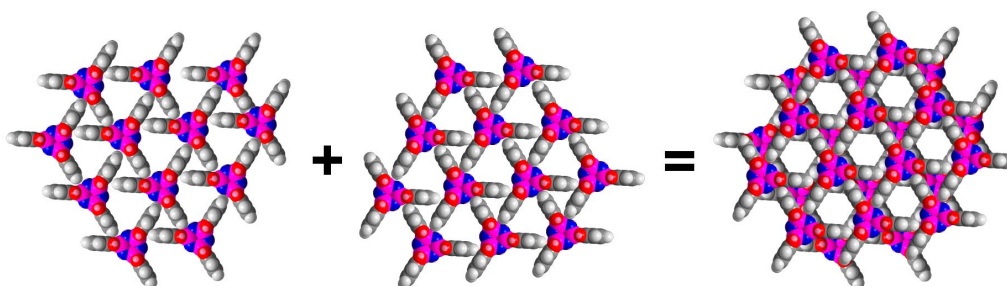
V tento okamžik se zdálo, že vše zajímavé, co se na TPP dalo vyzkoumat, již bylo objeveno a na následujících bezmála 15 let pak zájem o tento pozoruhodný materiál upadl. Vše se změnilo na konci milénia, kdy výzkum inkluzních sloučenin v TPP zažívá renesanci. Jejich studiem se v krátkém časovém období začíná zabývat několik vědeckých skupin.

3. Znovuobjevení cyklotrifosfazenové matrice

Nejprve tým profesora Klause Müllera připravil inkluzní sloučeniny 1,3-dioxanu-(2,2)-*d*₂ (24)¹², 1,4-dioxanu-*d*₆ (25)¹², 1,3,5-trioxanu-*d*₆ (26)^{12,13}, cyklohexanu-*d*₁₂ (27)¹⁴,



Obr. 2. Seznam látek, které byly použity pro tvorbu inkluzí v šesterečném TPP. (Číslo v závorce představuje rok, kdy byla příslušná inkluze publikována)



Obr. 3. Hexagonální TPP – překryvem dvou sousedních vrstev vzniká charakteristická síť kanálků

1,3-dioxanu-(4,4)- d_2 (**28**)¹⁴ a benzenu- d_6 (**7**)¹⁵, které byly následně studovány pomocí ^2H NMR spektroskopie v pevném stavu. Všechny vzorky byly analyzovány v širokém rozsahu teplot od 30 K do 370 K. Srovnáním naměřených spekter s těmi simulovanými, jež zohledňují různé pohyby, které může komplexovaná molekula vykonávat, bylo zjištěno následující¹⁵:

- Molekuly jsou uvnitř kanálků orientovány rovnoběžně s jeho hlavní osou, což je ve shodě s již dříve získanými daty^{9–11}.
- Benzen se při teplotě 40 K ještě stále dokáže otáčet kolem C_6 osy symetrie (ta je kolmá na hlavní osu procházející středem TPP kanálku).
- V rozmezí 30–150 K dominují pohyby, při kterých se molekuly otáčejí kolem osy TPP kanálku a osy, která je na ni kolmá (C_6 u **7**, C_3 u **26**, etc.). Aktivační energie jednotlivých rotačních pohybů pro molekuly **7**, **24**, **26**, **27** a **28** jsou shrnuty v tab. I.
- Nad 200 K se začínají u **24–28** projevovat i konformační změny. Aktivační energie takového přechodu pro **26** je 50 kJ mol^{-1} a je téměř identická s hodnotou získanou v roztoku. Prostředí TPP kanálku má tedy na konformační změny šestičlenných kruhů naprosto zanedbatelný vliv.
- Za pokojové teploty vykazují studované látky v matici mobilitu srovnatelnou s mobilitou v roztoku.

Jiným směrem se ubíral výzkum prof. Hulligera. Jeho tým nejprve připravil komplex TPP s THF (**13**)¹⁶. Poměr obou komponent byl stanoven na TPP : THF = 1 : 0,58 a tyto přibližně 1 mm dlouhé čiré bezbarvé tyčinkovité

krystaly byly následně podrobeny dvěma typům experimentů, jejichž účelem byla cílená náhrada molekul THF za látky **29–32**, které mají nelineární optické vlastnosti. V prvním případě byly krystaly zahřívány na 120°C po dobu několika dní v evakuovaných ampulích obsahujících látky **29–32** (cit.¹⁶). Jelikož mají všechny čtyři látky světle žlutou barvu, bylo možno průběh difuze sledovat vizuálně. V počátečních stádiích experimentů se žlutě zbarvily konce krystalů, které obsahovaly vyústění jednotlivých kanálků. S prodlužujícím se časem a postupující difuzí látek došlo k celkovému zežloutnutí krystalů. Jednotlivé molekuly **29–32** tak difundovaly proti pohybu původně sorbovaného THF.

Při druhém experimentálním uspořádání byl krystalek solvátu TPP pevně ukotven plochou obsahující vyústění kanálků na konec kapiláry, která byla připojena na zdroj vakua. Druhou stranou pak byl krystal vystaven látkám **29** až **32**, které byly zahřívány na cca 100°C . Tímto způsobem byly z krystalu jednou stranou vysávány molekuly THF a zároveň jeho druhou stranou byly nasávány molekuly **29** až **32**. V podstatě se tedy jednalo o jednosměrnou difuzi¹⁶.

Oba experimenty byly prováděny, dokud poměr THF a nově sorbovaných látek nebyl konstantní. Ve všech případech se poměr TPP:THF:**29–32** pohyboval v rozmezí 1 : 0,50–0,52 : 0,05–0,08. Molekuly THF tedy z krystalu nebyly zcela vypuzeny, ale jejich koncentrace se alespoň částečně snížila.

Nově připravené materiály jevily zajímavé optické vlastnosti: při pohledu ve směru jednotlivých kanálků byly

Tabulka I

Aktivační energie (kJ mol^{-1}) rotačních pohybů několika látek vytvářejících inkluzní sloučeniny s TPP¹⁵

| Sloučenina | Rotace kolem osy kanálku [kJ mol^{-1}] | Rotace kolem osy molekuly [kJ mol^{-1}] |
|--------------------------------------|---|--|
| Benzen- d_6 (7) | 5,4 | 2,1 |
| 1,3,5-Trioxan- d_6 (26) | 10,9 | 10 |
| Cyklohexan- d_{12} (27) | 8,4 | 6,1 |
| 1,3-Dioxan (24 a 28) | 3,9 | – ^a |

^a Hodnota nebyla změřena

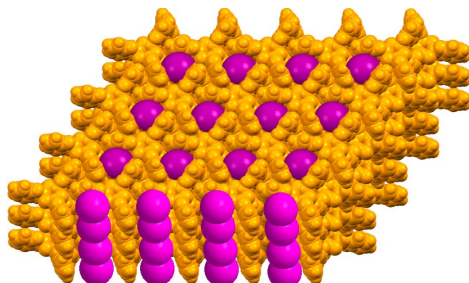
krystaly sytě žluté, zatímco při pohledu kolmo na kanálky byla jejich barva výrazně světlejší. Inkluze všech čtyř látek vykazovaly poměrně silný „second harmonic generation effect“ ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$), který však byl pozorován pouze ve směru souběžném s orientací kanálků uvnitř TPP matrice¹⁶.

Vystavením dříve připraveného komplexu TPP s THF parám jodu (**33**) došlo opět k parciální substituci molekul rozpouštědla a finální materiál měl složení TPP : THF : I₂ = 1 : 0,40 : 0,16. I v tomto případě bylo možné průběh substituce sledovat vizuálně, neboť molekuly jodu vstupující do kanálků uvnitř TPP barvily krystal dohněda¹⁷. Změnou reakčních podmínek spočívající v pomalé krystalizaci TPP z roztoku mesitylenu (při teplotě 80–100 °C) obsahujícího I₂ (**33**) byly získány temně hnědé až hnědofialové krystaly o velikosti 1–2 mm a složení TPP : I₂ = 1 : 0,65–0,75 (cit.¹⁷). Bylo zjištěno, že mesitylen nebyl do struktury šesterečného TPP zabudován, jednotlivé molekuly jodu kanálky proto zcela vyplňovaly a vytvářely uvnitř krystalu útvary připomínající souběžné „řetízky“ (obr. 4).

Následná měření prokázala, že vodivost krystalu ve směru kanálků nasycených jodem je při vložení potenciálu 50 V a teplotě 25 °C přibližně $10^{-6} - 10^{-8} \text{ W}^{-1} \text{ m}^{-1}$ a je tedy srovnatelná s vodivostí krystalického jodu ($1,7 \cdot 10^{-6}$ při 25 °C). Ve směru kolmém na kanálky je pak tato hodnota přibližně 30× nižší¹⁷.

4. Inkluzní sloučeniny polymerů a plynů

Nezaměnitelnou stopu na studiu inkluzních sloučenin TPP zanechal výzkum profesora Sozzaniho a jeho týmu. Již v roce 1999 publikovali přípravu inkluzních sloučenin různě dlouhých lineárních alifatických uhlovodíků **35–39** a polyethylenu **40** ($M_w = 10^5$) v TPP (obr. 2)¹⁸. Inkluzní sloučeniny **35–39** byly získány krystalizací TPP z příslušných roztoků v benzenu (ten do struktury krystalu zabudován nebyl), zatímco inkluze látky **40** byla získána opakovanou tavbou obou komponent. Důkladná DSC analýza jednotlivých vzorků prokázala, že nově připravené materiály tají za mnohem vyšších teplot (290–340 °C) než příslušné uhlovodíky (z nichž nejvyšší bod tání má **40**, a to



Obr. 4. Symbolické znázornění fragmentu krystalu TPP (pro větší přehlednost je zobrazen žlutě) se zabudovanými molekulami jodu

přibližně 129 °C). Bod tání čisté matrice je 245 °C. Ze získaných dat je jasné, že inkluzní sloučeniny vykazují mnohem vyšší stabilitu než její jednotlivé komponenty¹⁸.

Tyto vzorky proto představují unikátní systémy umožňující studium konformačních změn dlouhých uhlovodíkových řetězců při teplotách i 200 °C nad jejich bodem tání. ¹³C NMR analýzou pevných vzorků bylo zjištěno, že množství *gauche* konformací se snižuje se vzrůstající délkou uhlovodíkového řetězce. Kanálky uvnitř šesterečného TPP jsou navíc dostatečně úzké na to, aby udržely jednotlivé řetězce téměř výhradně v *trans* konformacích^{18,19}.

Milníkem ve výzkumu TPP se stal rok 1999, kdy byly poprvé připraveny krystaly jeho šesterečného polymorfu, které ve svých kanálcích neobsahovaly žádné molekuly rozpouštědla²⁰. Byly jednoduše získány opatrným odpařením benzenu z příslušného komplexu při teplotě pod 75 °C a tlaku 10^{-2} Torr (cit.^{20,21}). Kompletní vymizení rozpouštědla bylo potvrzeno termogravimetricky a ¹³C NMR v pevné fázi. Práškovou difrakční analýzou bylo dále zjištěno, že takto získaný materiál (prostorová grupa symetrie $P2_1/n$, $a = 11,646$, $b = 10,2101$, $c = 11,5106$) se jen velmi málo liší od původního komplexu (prostorová grupa symetrie $P6_3/m$, $a = 11,6013$, $c = 10,0365$)²⁰. Nově připravený TPP byl důkladně charakterizován s využitím ¹³C a ³¹P NMR v pevné fázi²⁰ a difuze plynu do prázdných kanálků byla poprvé sledována pomocí ¹²⁹Xe NMR s využitím hyperpolarizovaného xenonu (**41**)²¹. Ten se tak stal vůbec prvním plynem detegovaným uvnitř matrice. Bylo zjištěno, že pokud se krystalem, jehož kanálky obsahují hyperpolarizovaný xenon, otáčí podél osy procházející jejich středem (osa je navíc souběžná se směrem magnetického pole), pak nedochází k žádnému chemickému posunu ve ¹²⁹Xe NMR spektrech, která jsou charakterizována jedním singletem. Pokud se však krystal naklápěl v úhlu 0° až 90°, tak došlo k chemickému posunu ze 111,9 ppm až k 80,9 ppm (cit.²²).

Následně byl výzkum zaměřen na přípravu inkluzních sloučenin konjugovaných aromatických látek **42–51** (obr. 2)²³. I v těchto případech byly získány kokrystalizací TPP s roztoky jednotlivých látek v *o*-xylenu a získané materiály měly na základě DSC analýzy o 100–200 °C vyšší body tání než nekomplexované aromatické látky. Použitím pokročilých 2D NMR technik v pevné fázi (ultrarychlá rotace vzorku pod magickým úhlem a užití Leeova-Goldburgova decouplingu) se podařilo prokázat CH \cdots π interakce mezi komplexovanými molekulami a fenylly TPP matrice²³. Tyto interakce, ač jako jednotlivé jsou velmi slabé, vytvářejí dohromady neobyčejně stabilní strukturu.

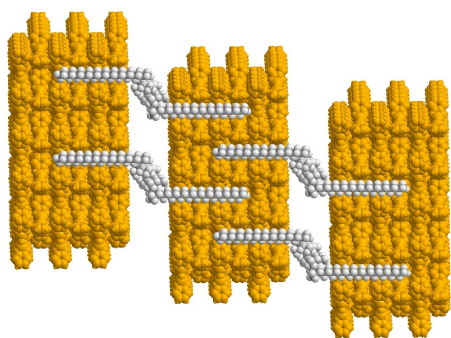
Studiem inkluzních sloučenin **42** a **43** pomocí NMR v širokém teplotním rozsahu od 4 K do 295 K bylo zjištěno, že při teplotách nad 200 K dochází k překvapivě rychlé rotaci thiofenových kruhů (s frekvencí cca 10^{10} s^{-1}), zatímco alifatické řetězce vykazují výrazně pomalejší reorientaci. Naprosto totožný trend byl pozorován i u příslušných fotoexcitovaných tripletů generovaných z thiofenů pomocí laserových pulzů. Rotace byla v tomto případě studována

časově rozlišenou EPR (cit.²⁴).

Dalším průlomovým objevem bylo zjištění, že „solvent-free“ šesterečný TPP, jehož struktura byla potvrzena i rentgenovou analýzou monokrystalu²⁵, dokáže do svých prázdných kanálků velmi ochotně vstřebávat molekuly methanu (**52**) a CO₂ (**53**). První jmenovaný je vyplňuje z 60 %, zatímco CO₂ (**53**) ze 100 %. Oba plyny jsou navíc vázány přednostně před dusíkem, kyslíkem a vodíkem. Tím byly nastíněny některé z možných aplikací, jako např. separace plynů, ukládání paliva či odstraňování CO₂ z atmosféry²⁵.

Následná aplikace posunula TPP do středu zájmů supramolekulárních chemiků a předznamenala tak jeho osud na několik dalších let. Již mnohem dříve bylo zjištěno, že šesterečný TPP vytváří inkluzní sloučeniny s polyethylenem (**40**)¹⁸. Není proto překvapením, že poly(ethylenoxid) (**54**) se chová analogicky²⁶. Naproti tomu poly(propylenoxid) již inkluzi nevytváří, pravděpodobně kvůli methylovým skupinám, které způsobují, že je průměr tohoto polymerního řetězce větší než průměr TPP kanálku. Kombinací obou polymerních řetězců byl proto připraven kopolymer poly(ethylenoxid-*b*-propylenoxid-*b*-ethylenoxid) (**55**) s definovanými délkami všech tří segmentů. Tímto způsobem byly připraveny kompozitní materiály, kdy se TPP navázal pouze na části kopolymeru tvořeného poly(ethylenoxidem) a jednotlivé agregáty byly propojeny flexibilní poly(propylenoxidovou) spojkou (obr. 5). Nový materiál měl laminární strukturu a velikost jednotlivých domén se dala ovlivnit délkou příslušných polymerních řetězců tvořících výsledný kopolymer²⁶.

Pro přípravu těchto inkluzních sloučenin byly mimo jiné vypracovány zcela nové postupy: v prvním případě byly obě komponenty taveny, později se však ukázalo, že stačí, jsou-li obě složky směsi – polymer a „solvent-free“ šesterečný TPP – důkladně rozetřeny/rozemlety. Reakce tedy probíhá v pevném stavu, kdy molekuly polymeru difundují do pórů matrice. Průběh difuze byl sledován mimo jiné i práškovou difrakcí s využitím synchrotronu²⁶.



Obr. 5. Schématické zobrazení kopolymeru poly(ethylenoxid-*b*-propylenoxid-*b*-ethylenoxid) (**55**) částečně inkludovaného do TPP. TPP je pro větší přehlednost zobrazen žlutě

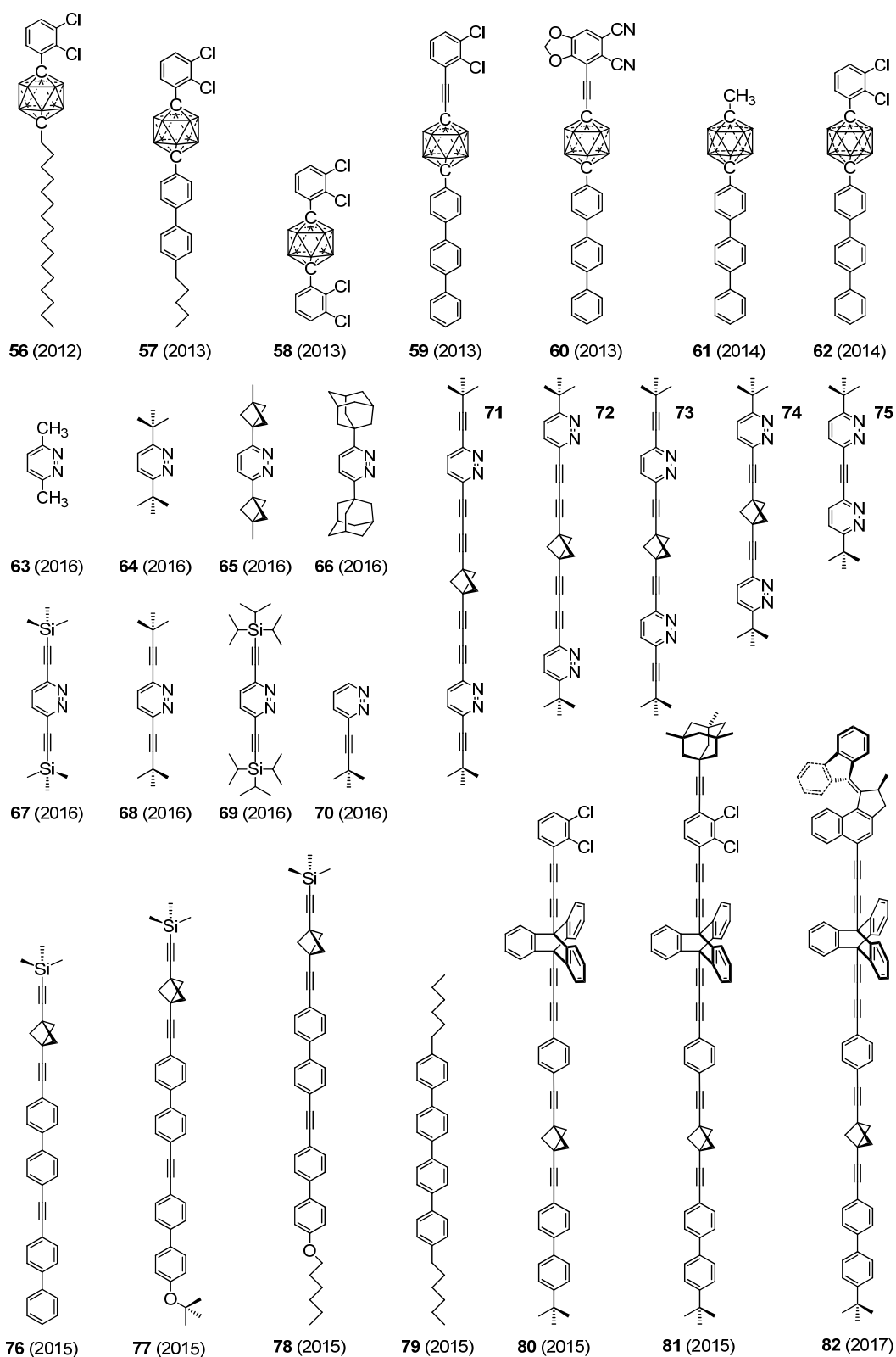
5. Organizovaná pole molekulárních rotorů a motorů

Prozatím poslední stránky výzkumu TPP jsou psány prof. Michlem a jeho spolupracovníky. Jejich výzkum je zaměřen na přípravu dvoj- a trojrozměrných polí dipolárních molekulárních rotorů, které mají vykazovat ferroelektrické chování²⁷. Jednotlivé dipóly tak bude možné natáčet externím elektrickým polem a takové systémy mohou nalézt uplatnění při výrobě nové generace molekulární elektroniky, zpořádkovačů či paměťových zařízení²⁸. Prozatím se může zdát, že tato problematika nemá s inkluzními sloučeninami v TPP nic společného, avšak opak je pravdou. Jednou z klíčových vlastností, které musí organizované pole dipólů splňovat, je, že jednotlivé molekuly, které jej tvoří, musí být v trojúhelníkovitém uspořádání – a přesně takto jsou organizovány kanálky v šesterečném TPP (obr. 3). TPP tedy tvoří podklad, do jehož kanálku mohou být ukotveny molekulární stroje.

Nejprve byla studována dvojrozměrná pole rotorů, které byly navrženy tak, aby pokrývaly pouze plochy TPP krystalu obsahující vyústění kanálků. První generace molekulárních rotorů byly poměrně jednoduché struktury **56** až **62** (obr. 6) sestávající se z dichlorfenylového rotátoru (kromě látky **60**, kde je nahrazen jiným rotátorem a struktury **61** obsahující pouze methylovou skupinu, poněvadž látka byla použita jako standard), jenž tvořil funkční srdce celého rotoru. Dále obsahoval *p*-karboran, který měl sloužit jako záložka, která brání úplnému zasunutí molekuly dovnitř kanálu a lineární alifatické popř. aromatické kotvičky, která měla afinitu k vnitřku kanálku a upevňovala molekulu na povrchu krystalu^{29–32}. Ukázalo se však, že *p*-karboran, jehož průměr je o něco větší než průměr TPP kanálku, se do něj dokáže také částečně zanořit a s největší pravděpodobností se nachází v první vrstvě TPP. Rotace dichlorfenylu v **56** a **57** byla proto ztížena a změřená bariéra rotace měla hodnotu cca 7,4 kcal mol⁻¹ pro **56** (cit.²⁹) a 8,9 kcal mol⁻¹ pro **57** (cit.³⁰). Obě hodnoty jsou výrazně vyšší v porovnání s volnými rotory.

Jako možné řešení se proto nabízelo prodloužení spojnice rotátoru s *p*-karboranovou jednotkou. Jednoduchá C–C vazba byla nahrazena ethynovou jednotkou. Analýza inkluzních sloučenin **59** a **60** však bylo zjištěno, že obě struktury byly s velkou pravděpodobností téměř kompletně zanořeny v matrici a rotátory se nacházely poblíž jejího povrchu, čemuž odpovídaly i relativně vysoké rotační bariéry³¹. Analogické chování bylo pozorováno i u zbylých tří struktur obsahujících *p*-karboranovou záložku **58**, **61** a **62** (cit.^{30,32}).

V průběhu výzkumu byla dále modifikována technika výroby inkluzí. Nedílnou součástí mletí obou komponent tvořících budoucí komplex se stalo několikahodinové aneolování vzorku při teplotách cca 70 °C, jehož cílem bylo zvýšení krystalinity vzorku. Dále byl původní TPP-*h*₁₂ nahrazen jeho plně deuterovanou verzí – TPP-*d*₁₂. To mělo za následek mnohem snazší interpretaci ¹³C NMR spekter v pevné fázi. Při použití ¹³C CP MAS techniky (cross-polarization magic-angle spinning), spočívající



Obr. 6. Struktury tyčinkovitých molekul použitých pro tvorbu povrchových a *bulk* inkluzí v TPP. (Čísla v závorkách značí rok, kdy byla příslušná struktura publikována)

v selektivním ozařování vodíkových jader a následném přenosu polarizace na nejbližší uhlíkové atomy, došlo k výraznému potlačení intenzity atomů uhlíku perdeuteriované matrice. Příslušné uhlíkové rezonance jsou ve spektru stále detegovatelné díky přenosu polarizace přes prostor z atomů vodíku navázaných na vnořenou látku na uhlíky perdeuteriovaného TPP a tato skutečnost je vnímána jako další důkaz úspěšné tvorby inkluzní sloučeniny³⁰. V neposlední řadě byla se vzrůstajícím počtem inkluzních sloučenin zavedena i nová nomenklatura ve formátu X%Y@TPP, kde X znamená množství molárních procent látky Y zanořené do TPP matrice. Ustáleným se stalo i rozdělení inkluzních sloučenin na „surface inclusions“, neboli povrchové inkluze označující látky ukotvené výhradně na povrchu TPP krystalu a „bulk inclusions“ zahrnující látky, které jsou zanořeny dovnitř kanálků a více méně je kompletně vyplňují (jelikož stejně výstižný a stručný český ekvivalent neexistuje, bude tento termín používán v následném textu) (obr. 7).

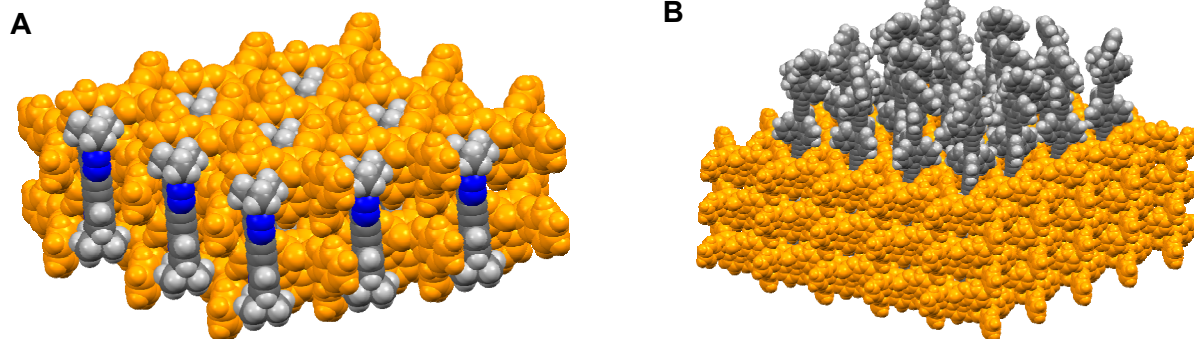
Ochota, s jakou látky **56–62** vytvářejí „bulk“ inkluze namísto těch povrchových, nasměrovala další výzkum na nějaký čas právě tímto směrem. Stericky objemný *o*-dichlorfenyl byl nahrazen za mnohem menší pyridazin, u nějž se předpokládala mnohem nižší rotační bariéra. Z připravených rotorů **63–70** nevytvářel povrchovou inkluzi pouze rotor **69**, jehož terminální TIPS skupiny byly příliš objemné a molekula se tudíž do kanálku nevešla³³. Dielektrická spektroskopie ukázala, že jednotlivé bariéry rotace se pohybují v intervalu 0,62–4,40 kcal mol⁻¹ a jsou silně závislé na typu substituce v polohách 3 a 6 pyridazinového kruhu. Obecně se dá říci, že stericky objemné skupiny jako *t*-butyl, ale ještě lépe bicyklo[1.1.1]pentyl či adamantyl přítomné ve strukturách **64**, **65** a **66** výrazně snižují rotační bariéru, zatímco trojná vazba ji zvyšují. Objemné skupiny pravděpodobně roztahují TPP kanálek (to bylo potvrzeno mírnou expanzí krystalové mřížky pozorované práškovou difrakční analýzou), což má za následek více prostoru pro rotaci pyridazinového rotátoru. Naproti tomu struktury nesoucí v polohách 3 a/nebo 6 trojnou vazbu mají výrazný „banánový tvar“ kvůli různým délkám

C–C, C–N a N–N vazeb v pyridazinovém kruhu, a rotor tedy v průběhu otáčení narážel do stěn kanálku, což se projevilo vyšší rotační bariérou³³. „Bulk“ inkluze 30%**66**@TPP-*d*₁₂ vykazovala ferroelektrické chování, zatímco 30%**65**@TPP-*d*₁₂ antiferroelektrické korelace³³.

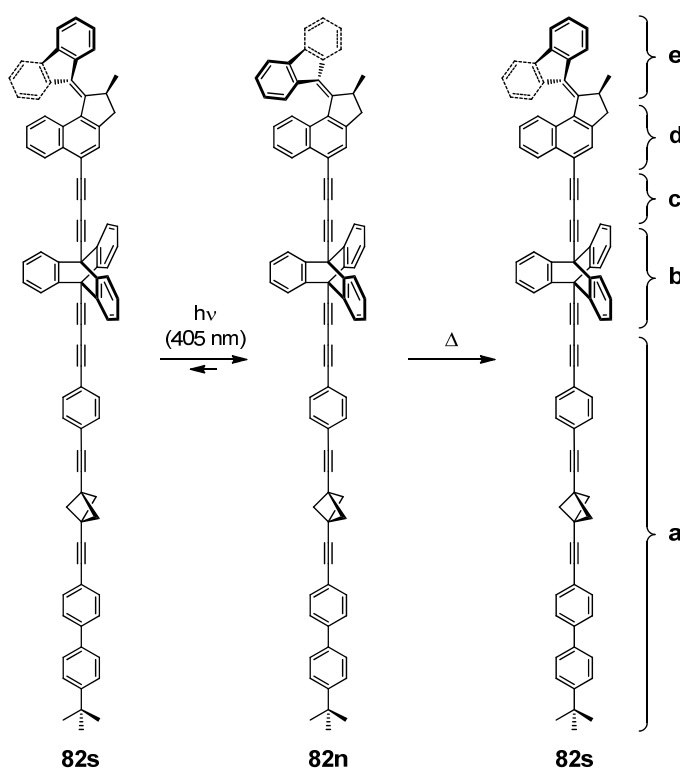
Ukázalo se, že pro vznik ferroelektrické fáze je rozhodující, aby vzdálenost mezi dvěma sousedními dipóly, tj. dipóly nacházejícími se v sousedních TPP kanálcích, byla menší než vzdálenost mezi dvěma dipóly v rámci jednoho kanálku. V opačném případě dipóly v rámci jednoho kanálku zaujmou antiferroelektrické uspořádání (jejich efekt se proto navzájem vyruší). V současné době jsou proto studovány struktury **71–75** obsahující dvě pyridazinová jádra navzájem propojená rigidní spojkou, která přesně definuje intramolekulární vzdálenost pyridazin-pyridazin. Intermolekulární vzdálenost je u plně nasycených inkluzí určena délkou terminálních skupin³⁴.

Doposud byla všechna rozhodnutí, zda inkluzní sloučenina vznikla či nikoliv, provádnána na základě důkladné NMR analýzy. Zavedením vhodného chromoforu, kterým byl prostý bifenylyl, do struktury molekulárních tyčinek **76** až **79** (obr. 6) bylo možné využít techniku „time-resolved fluorescence anisotropy decay“³⁵. Jedná se o alternativní cestu umožňující rychlé posouzení, zda analyzovaná struktura je nebo není inkludovaná uvnitř matrice. Z principu již však nedokáže rozlišit, o jaký typ inkluze se jedná. NMR analýzou bylo zjištěno, že **76–78** vytváří povrchové inkluze, zatímco **79** charakteristickou „bulk“ inkluzi³⁵.

Následně se pozornost vědců opět zaměřila na povrchové inkluze. Byly připraveny dvě komplexní struktury **80** a **81** (cit.³⁶), které se výrazně lišily od první generace molekul určených pro tyto účely (**56**, **57**, **59–62**). Oba nově syntetizované molekulární rotory se lišily jen v rotorové části, a proto bude k popisu molekuly sloužit obr. 8. Molekulární rotory mají tvar tyčinky, která je na jednom konci uzpůsobena k proniknutí do TPP kanálku (obr. 8, sekce „a“). Tato část molekuly obsahuje na konci *t*-butylovou skupinu a přibližně ve středu pak bicyklo[1.1.1]pentylovou klíčku. Příslušné alifatické uhlíkové atomy poskytují v NMR spektru charakteristické signály,



Obr. 7. Zobrazení „bulk“ inkluze (A) a povrchové inkluze (B). TPP matrice je pro větší přehlednost zobrazena žlutě



Obr. 8. Průběh světlem iniciované jednosměrné rotace molekulárního motoru **82**

keré se nepřekrývají se zbylými převážně aromatickými signály a slouží tudíž jako ukazatele při vyhodnocení vzniklých inkluzí. Přítomnost dvou NMR markerů dovoluje odhadnout, jak hluboko je tato část molekuly do TPP zanořena. Zátkou, která zabránila kompletnímu zasunutí struktury do kanálku, je triptyceny (obr. 8b). Butadiynová osička (obr. 8c) má umožňovat téměř volnou rotaci rotátoru, kterým je jak v **80**, tak v **81** dichlorfenyl. Jeho průměr navíc zaručuje, že se struktura **80** nenasouká do kanálku opačnou stranou. Nevýhodou butadiynu je jeho relativně vysoká flexibilita, která by mohla způsobit nežádoucí agregaci sousedních rotátorů, a proto je látka **81** vybavena objemnou trimethyladamantylou klíčkou, která tomu má zabránit³⁶.

NMR analýzou bylo zjištěno, že triptyceny opravdu působil jako zarážka. Molekuly **80** i **81** však nebyly na povrchu v jedné vrstvě, avšak ve dvou vrstvách. Jejich relativní zastoupení bylo cca 1:1. Předpokládá se, že přibližně 50 % ukotvených molekul nasedá triptyceny na povrch krystalu, zatímco zbývajících 50 % molekul bylo do povrchu zasunuto jen částečně, avšak stejně hluboko³⁶. Tomu odpovídal i profil dielektrických křivek pro **80**: rotátory ukotvené na molekuly, jež jsou zasunuty hlouběji, jsou obklopeny sousedními molekulami a tudíž vykazují vyšší rotační bariéru (9,64 kcal mol⁻¹).

Naproti tomu rotace rotorů, které byly zasunuty jen částečně, nebyla ovlivňována okolím, poněvadž čněly nad povrch a tomu odpovídaly i nízké rotační bariéry (3,98 kcal mol⁻¹)³⁶.

Syntéza vedoucí k oběma rotorům byla modulární a umožňovala záměnu dichlorfenylového rotátoru za téměř libovolný (hetero)aryl s využitím standardního protokolu pro Sonogashirův coupling, jak bude demonstrováno níže.

Poslední práce zabývající se TPP je jen několik měsíců stará³⁷. Tým pod vedením Dr. Kalety využil dřívějších znalostí s přípravou povrchových inkluzí³⁶ a ve spolupráci s předloňským nositelem Nobelovy ceny za chemii navrhl a následně připravil komplexní molekulární motor **82** (obr. 8), který byl poté ukotven na povrch TPP krystalu. Sekce „a“ – „c“ jsou identické s předešlými dvěma molekulárními rotory **80** a **81** (cit.³⁶). Části „d“ a „e“ pak představují indenový stator a fluorenový rotor molekulárního stroje. Ozáření molekuly světlem o vlnové délce 405 nm došlo k rychlému fotochemickému kroku, při kterém se fluorenový rotor pootočil o 90° (přechod ze stabilní formy **82s** na nestabilní **82n**). Poté následoval mnohem pomalejší termální krok, při němž rotor vykoná rotaci o dalších 90° (obr. 8, přechod z nestabilní formy **82n** zpět na stabilní **82s**). Otočení o 360° tedy vyžaduje dva fotochemické a dva termální kroky.

Pro tvorbu příslušných povrchových inkluzí byly použity dvě různé molární koncentrace (5%**82**@TPP-*d*₁₂ a 10%**82**@TPP-*d*₁₂), které odpovídají 50% a 100% zaplnění přítomných kanálků. NMR analýzou bylo zjištěno, že v obou případech jsou molekuly motoru nasoukány do matrice stejně hluboko. UV-vis analýza potvrdila, že schopnost rotace není ovlivněna hustotou pokrytí povrchu. Kinetická data popisující tepelný krok u navázaných rotorů v pevném stavu jsou téměř identická pro obě koncentrace ($\Delta G^\ddagger = 87 \pm 12$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger = 106 \pm 6$ kJ mol⁻¹, $t_{1/2} = 369 \pm 130$ s při 20 °C a $k^0 = 0,0019 \pm 0,0006$ s⁻¹ při 20 °C) a jsou srovnatelná s hodnotami získanými pro molekulární motor v roztoku³⁷.

6. Závěr

V průběhu posledních bezmála 60 let vykonal výzkum šesterečného TPP a jeho inkluzních sloučenin obrovský pokrok. Do dnešních dnů bylo popsáno více jak 80 látek, které se dokáží do struktury TPP zabudovat a jejich komplexnost se každým rokem zvyšuje. Od jednoduchých rozpouštědel jako heptan či benzen jsme se tak přesunuli k molekulárním rotorům či motorům, které se připravují přibližně 30 syntetickými kroky. TPP se tak v průběhu let posunul z jakési laboratorní kuriozity na pozici důležitého hráče při tvorbě supramolekulárních struktur a jen čas ukáže, jakou budoucnost má pro něj dále přípravu.

Autor si velmi váží podpory, kterou poskytuje Dr. Alfred Bader mladým českým organickým chemikům a biochemikům.

LITERATURA

- Allcock H. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4050 (1963).
- Allcock H. R., Kugel R. L.: *Inorg. Chem.* **6**, 1016 (1966).
- Allcock H. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2591 (1964).
- Allcock H. R., Birdsall W. J.: *Inorg. Chem.* **10**, 2495 (1971).
- Allcock H. R., Siegel L. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5140 (1964).
- Allcock H. R. (American Cyanamid Co): US3356768 (A) – 1967-12-05.
- Allcock H. R., Allen R. W., Bissell E. C., Smeltz L. A., Teeter M.: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5120 (1976).
- Allcock H. R.: *Acc. Chem. Res.* **11**, 81 (1978).
- Meirovitch E., Belsky I., Vega S.: *J. Phys. Chem.* **88**, 1522 (1984).
- Meirovitch E., Rananavare S. B., Freed J. H.: *J. Phys. Chem.* **91**, 5014 (1987).
- Meirovitch E.: *J. Phys. Chem.* **88**, 6411 (1984).
- Liebelt A., Müller K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **313**, 145 (1998).
- Liebelt A., Detken A., Müller K.: *J. Phys. Chem. B* **106**, 7781 (2002).
- Liebelt A., Tiritiris I., Müller K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **356**, 527 (2001).
- Villanueva-Garibay J. A., Müller K.: *J. Phys. Chem. B* **108**, 15057 (2004).
- Hertzsch T., Kluge S., Weber E., Buddle F., Hulliger J.: *Adv. Mater.* **13**, 1864 (2001).
- Hertzsch T., Budde F., Weber E., Huliger J.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2282 (2002).
- Comotti A., Simonutti R., Catel G., Sozzani, P.: *Chem. Mater.* **11**, 1476 (1999).
- Sozzani P., Comotti A., Bracco S., Simonutti R.: *Chem. Commun.* 768 (2004).
- Comotti A., Simonutti R., Stramare S., Sozzani P.: *Nanotechnology* **10**, 70 (1999).
- Sozzani P., Comotti A., Simonutti R., Meersmann T., Logan J. W., Pines A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2695 (2000).
- Comotti A., Bracco S., Ferretti L., Mauri M., Simonutti R., Sozzani P.: *Chem. Commun.* **2007**, 350.
- Sozzani P., Comotti A., Bracco S., Simonutti R.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2792 (2004).
- Brustolon M., Barbon A., Bortolus M., Maniero A. L., Sozzani P., Comotti A., Simonutti R.: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15512 (2004).
- Sozzani P., Bracco S., Comotti A., Ferretti L., Simonutti R.: *Angew. Chem.* **117**, 1850 (2005).
- Bracco S., Comotti A., Ferretti L., Sozzani P.: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8982 (2011).
- Rozenbaum V. M., Ogenko V. M., Chuiko A. A.: *Sov. Phys. Usp.* **34**, 883 (1991).
- Zhao K., Dron P. I., Kaleta J., Rogers C. T., Michl J.: *Top. Curr. Chem.* **354**, 163 (2014).
- Kobr L., Zhao K., Shen Y., Comotti A., Bracco S., Shoemaker R. K., Sozzani P., Clark N. A., Price J. C., Rogers C. T., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10122 (2012).
- Kobr L., Zhao K., Shen Y., Polívková K., Shoemaker R. K., Clark N. A., Price J. C., Rogers C. T., Michl J.: *J. Org. Chem.* **78**, 1768 (2013).
- Kobr L., Zhao K., Shen Y., Shoemaker R. K., Rogers C. T., Michl J.: *Adv. Mater.* **25**, 443 (2013).
- Kobr L., Zhao K., Shen Y., Shoemaker R. K., Rogers C. T., Michl J.: *Cryst. Growth. Des.* **14**, 559 (2014).
- Dron P. I., Zhao K., Kaleta J., Shen Y., Wen J., Shoemaker R. K., Rogers C. T., Michl J.: *Adv. Funct. Mater.* **26**, 5718 (2016).
- Kaleta J., Bastien G., Dračinský M., Tortorici E., Wen J., Císařová I., Beale P. D., Rogers C. T., Michl J.: *Odesláno k publikování.*
- Cipolloni M., Kaleta J., Mašát M., Dron P. I., Shen Y., Zhao K., Rogers C. T., Shoemaker R. K., Michl J.: *J. Phys. Chem. C* **119**, 8805 (2015).
- Kaleta J., Dron P. I., Zhao K., Shen Y., Císařová I., Rogers C. T., Michl J.: *J. Org. Chem.* **80**, 6173 (2015).
- Kaleta J., Chen J., Bastien G., Dračinský M., Mašát M., Rogers C. T., Feringa B. L., Michl J.: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10486 (2017).

J. Kaleta (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **From Single Molecule to Complex Supramolecular Structures**

Hexagonal form of tris(*o*-phenylenedioxy)-cyclotriphosphazene (usually abbreviated as TPP) has remarkable ability to complex various organic molecules and gases. This review gives a brief overview of all key milestones which finally helped to profile this material as unique matrix for preparation of supramolecular assemblies.

Keywords: inclusion compounds, molecular-level devices, TPP, supramolecular chemistry