



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Franka Sunjka

# Uporaba kemijskog goriva za disipativnu kontrolu fluorescencije kaliks[4]arena

## Kemijski seminar 1

Doktorski studij Kemija

1. godina studija, smjer: Fizikalna kemija

prema radu: E. Spatola, F. Rispoli, D. Del Giudice, R. Cacciapaglia, A. Casnati, L. Marchiò,  
L. Baldini, S. Di Stefano, *Org. Biomol. Chem.* **20** (2022) 132–138.

Zagreb, 2026.

# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Kemijska goriva .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Fluorescencija kaliks[4]arena .....</b>	<b>3</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Eksperimentalni uvjeti metoda praćenja utjecaja kemijskog goriva.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Sinteza odabranog kaliks[4]arena .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Uporaba trifluoroctene kiseline kao kemijskog goriva.....</b>	<b>8</b>
<i>2.3.1. Spektri <sup>1</sup>H NMR kaliks[4]arena.....</i>	<i>8</i>
<i>2.3.2. Fluorimetrijska titracija kaliks[4]arena sa trifluorocetenom kiselinom .....</i>	<i>9</i>
<b>2.4. Uporaba trikloroctene kiseline kao kemijskog goriva .....</b>	<b>10</b>
<i>2.4.1. Praćenje reakcije kaliks[4]arena i kemijskog goriva spektroskopijom <sup>1</sup>H NMR.....</i>	<i>10</i>
<i>2.4.2. Fluorimetrijsko praćenje reakcije kaliks[4]arena i kemijskog goriva.....</i>	<i>11</i>
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>13</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XIV</b>

## § 1. UVOD

### 1.1. Kemijska goriva

Inspiracija za uporabu kemijskih goriva proizlazi iz same prirode, s obzirom da molekule u kojima je skladištena kemijska energija (termodinamički aktivirane, ali kinetički stabilne) služe za razne svrhe. Primjerice, za sintezu drugih biomolekula i aktivaciju bioloških pumpi i motora te strukturnu organizaciju stanice preko kontrole procesa samoudruživanja kao u slučaju mikrotubula.<sup>1,2</sup>

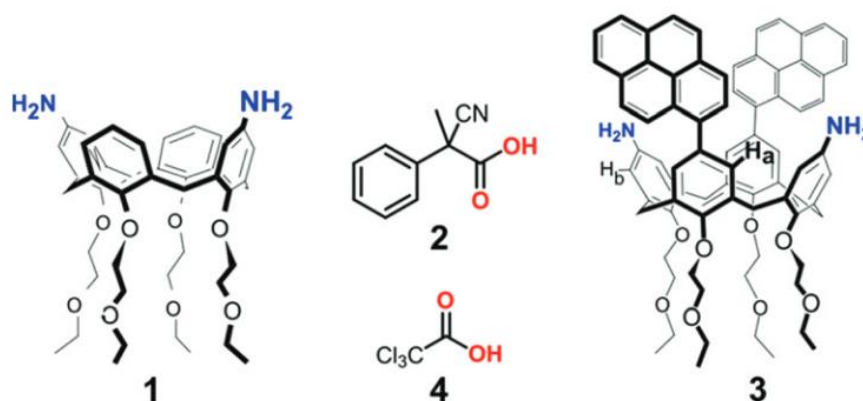
Kemijsko gorivo odnosi se na jednu ili više molekula koje pokreću cikluse gibanja nekog molekuskog stroja, odnosno omogućuju da se takva gibanja iskoriste za rad.<sup>3</sup> Iskorištavanje kemijskog goriva omogućava biokemijskim sustavima provođenje njihove funkcije pod disipativnim režimom na molekulskoj razini, odnosno u sustavima koji se mijenjaju s vremenom i van ravnoteže. Upravo se zato u novije doba posvećuje pažnja osmišljavanju artificijelnih sustava koji odgovaraju na podražaje poput promjene pH, temperature ili ionske jakosti. Takvi sustavi u mogućnosti su funkcionirati u disipativnim uvjetima te su značajni za područja samoudruživanja, supramolekulskih materijala, sintetske DNK nanotehnologije (primjena za detekciju, komputaciju i dr.) i abiotičkih molekularnih strojeva, odnosno onih bez bioloških komponenti.<sup>4-7</sup> Izraz „molekularni stroj“ odnosi se na molekulu ili supramolekulski sustav koji može izvršavati „zadatak“ kao odgovor na odgovarajuću stimulaciju, pri čemu su najsofisticiraniji među njima u mogućnosti postići orijentirano relativno gibanje svojih komponenti i u suštini vršiti rad kao pravi motor. O njihovoj važnosti svjedoči i činjenica da je Nobelova nagrada za kemiju 2016. godine proizašla upravo za „dizajn i sintezu molekulskih strojeva“.<sup>3,8</sup>

Postoje i optički kontrolirani sustavi u kojima se usmjereno gibanje postiže fotoekscitacijom. Njihova je prednost manja količina generiranog otpada, ali ne pružaju istu selektivnost poput kemijskih goriva i ovisе o optičkoj gustoći materijala.<sup>5,9,10</sup>

Polimerni materijali koji su kontrolirani kemijskim gorivima predstavljaju veliki potencijal za buduće tehnologije, od izrade ljepila do primjene u robotici. Na svojstva takvih materijala može se utjecati sprežanjem sa reakcijama sa kemijskim gorivima koje oponašaju biološke procese, pri čemu je ponovno važno istaknuti kako je riječ o sustavima van ravnoteže koji se mijenjaju s vremenom i kinetički su kontrolirani, za razliku od sustava u ravnoteži koji

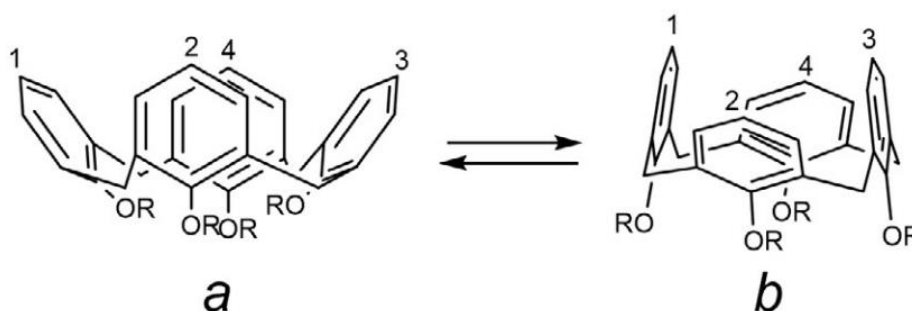
su termodinamički kontrolirani. Tako se može postići samoudruživanje materijala, ili pak gelacija, bubrenje i „zacjeljivanje,“ no potrebna su daljnja istraživanja za optimizaciju procesa, kao što je preciznija kontrola brzine kojom se određena svojstva pojavljuju odnosno nestaju.<sup>9</sup> Nadalje, nešto su rjeđi sustavi u kojima se samo jedno kemijsko gorivo koristi za zatvaranje ciklusa gibanja molekuskog stroja, te su rana istraživanja bila temeljena na dodatku i *anti*-goriva kao što je kombinacija kiseline i baze.<sup>11,12</sup>

Razvijeni su disipativni sustavi koji funkcioniraju upravo mijenjanjem pH otopine, npr. hidrolizom aktiviranih laktona ili dekarboksilacijom aktiviranih karboksilnih kiselina. Primjerice, kao kemijsko gorivo poslužila je 2-cijano-2-fenilpropanska kiselina u sustavu sa [2]katenanom<sup>13</sup>, [2]rotaksanom<sup>14</sup> te u radu D. Del Giudice i sur. 2020. godine<sup>15</sup> kako bi se kontroliralo „disanje“ između dviju konformacija spljoštenog stošca 1,3-diaminokaliks[4]arena (1) prikazanog na slici 1. U prisutnosti navedene karboksilne kiseline (2) dolazi do monoprotoniranja kaliks[4]arena (1) što pak „zaključava“ njegovu geometriju u kojoj dva anilinska prstena dijele proton, na način da dva suprotna aromatska prstena konvergiraju, a druga dva divergiraju. Kad se kemijsko gorivo potroši, kaliks[4]aren vrati se u izvorno „otključano“ stanje, ali trajanje „zaključanog“ stanja može se kontrolirati upravo variranjem količine ili pak strukture korištenog kemijskog goriva. Tako se za kontrolu geometrije kaliksarenske okosnice u konformaciji stošca mogu koristiti i *p*-Cl, *p*-CH<sub>3</sub> te *p*-OCH<sub>3</sub> derivati 2-cijano-2-fenilpropanske kiseline.<sup>4,15</sup> Kad se za kiselo-bazne oscilacije koristi trikloroctena kiselina, tijekom dekarboksilacije osim ugljikova dioksida nastaje i kloroform kao otpadni produkt.<sup>10,16</sup>



Slika 1. Strukture karboksilnih kiselina, 2-cijano-2-fenilpropanske kiseline (2) i trikloroctene kiseline (4) koje potiču „disanje“ 1,3-diaminokaliks[4]arena (1) i 1,3-dipirenil-2,4-diaminokaliks[4]arena (3).<sup>4</sup>

Promjena konformacije složenih molekula u prirodi je često korišten način modifikacije svojstava biomolekula kao što su sposobnost vezanja ili katalitička aktivnost ako je riječ o alosteričkim proteinima. Općeniti slučaj promjene geometrije kaliks[4]arena između dvije konformacije spljoštenog stošca prikazan je na slici 2. Posljedice promjene geometrije kaliks[4]arena mogu obuhvaćati promjenu njegovih spektroskopskih svojstava ili pak dostupnost aromatske šupljine za vezanje molekule „gosta“. Iako se promjena geometrije može postići i promjenom korištenog otapala, navedeno je vremenski zahtjevnije od uporabe kemijskog goriva.<sup>15</sup>



Slika 2. Promjena geometrije kaliks[4]arena u konformaciji spljoštenog stošca, pri čemu je u geometriji *a* maksimalna udaljenost ugljikovih atoma 1 i 3, dok je u geometriji *b* njihova udaljenost minimalna.<sup>15</sup>

## 1.2. Fluorescencija kaliks[4]arena

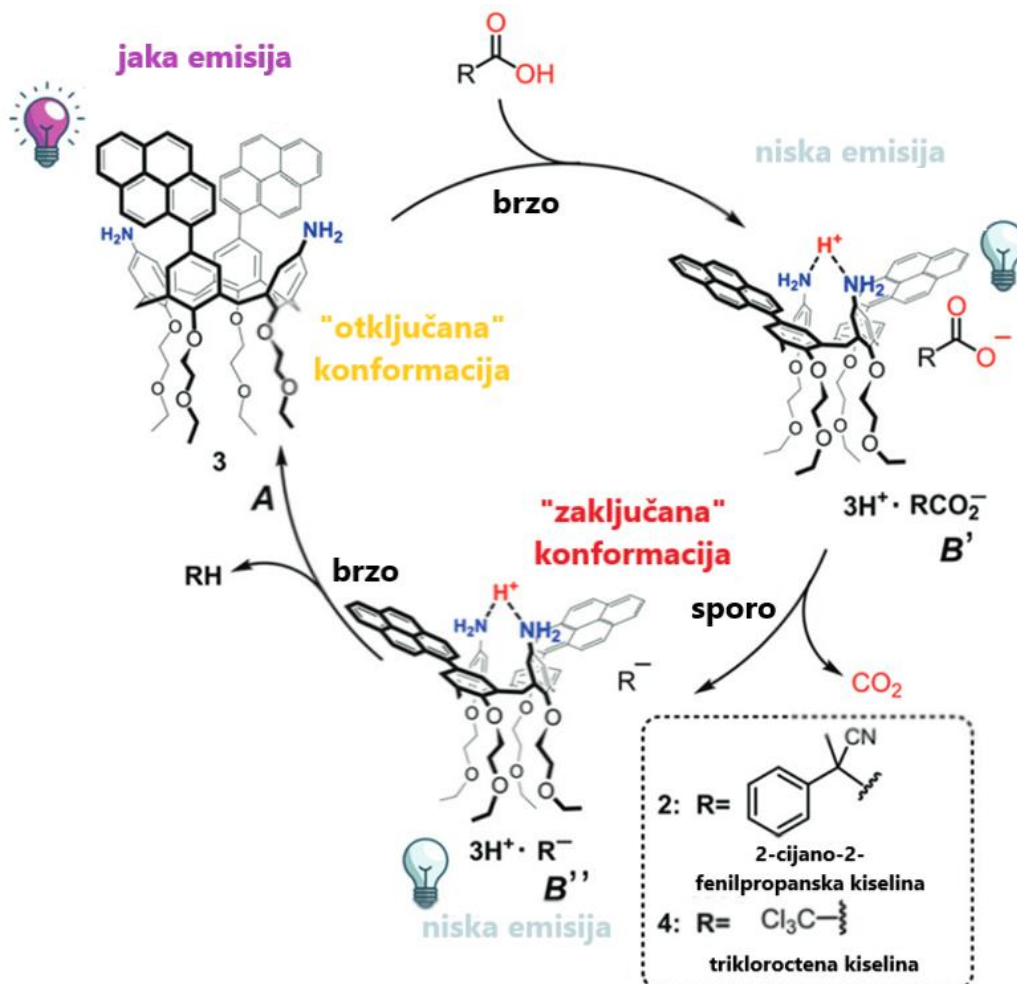
Kaliks[*n*]areni ciklički su oligomeri koji potječu iz *p-tert*-butilfenola (opisani još 1970-ih), a u supramolekularnoj se kemiji učestalo koriste kao abiotičke okosnice zahvaljujući jednostavnoj funkcionalizaciji na gornjem i donjem obodu. Nakon krunastih etera i ciklodekstrina, kaliks[*n*]areni smatraju se trećom generacijom makrocikličkih molekula „domaćina“. Primjenjuju se u raznovrsnim područjima, od katalize, ionske ekstrakcije i senzora za ione ili neutralne molekule do dostave lijekova i znanosti o materijalima. No, njihova svojstva, posebice ukoliko se razmatraju kao receptori, ovise o konformaciji koju zauzimaju (stožac, djelomični stožac, 1,2-djelomični stožac i 1,3-djelomični stožac) i stupnju fleksibilnosti. Naime, ukoliko su moguće rotacije oko veza ili pak supstituenti na obodu međusobno interagiraju, može doći do prijelaza između dvije konformacije ili tzv. „disanja“ prstena. Kaliks[4]areni mogu se modificirati i sa kromoforima ili fluorescentnim bojama te se učestalo koriste antracen, naftalen, danzil, kumarin i piren, a pritom različite geometrije okosnice

(stožac ili djelomični stožac) mogu usmjeriti kromofore na iste ili suprotne strane. Fluorescentni kaliksareni imaju posebno velik potencijal u primjeni kao receptora ili pak u biooslikavanju.<sup>15,17–20</sup>

Kad je riječ o pirenilnim derivatima, za njih je karakteristična emisija monomera, ali i ekscimera uslijed  $\pi$ – $\pi$  interakcija između dvije pirenilne jedinice. Zabilježena je promjena signala emisije monomera (raspon 370–430 nm) i ekscimera (oko 480 nm) uslijed specifičnog vezanja, primjerice vezanja iona poput  $\text{Pb}^{2+}$  ili  $\text{Hg}^{2+}$  i potom dodatka drugog iona što je pogodno za tvorbu *on-off* fluorescentnog kemosenzora. Omjer intenziteta emisije ekscimera i intenziteta emisije monomera stoga je osjetljiv na konformacijske promjene receptora odnosno same okosnice.<sup>21–23</sup> Y. Deng i sur. proučili su i promjenu polarnosti otapala kako bi utjecali na intramolekulsku udaljenost pirenilnih jedinica (tzv. *fine tuning*) što dakako utječe i na emisiju ekscimera.<sup>24</sup> Dva su mehanizma intramolekulske emisije ekscimera u slučaju više od jedne pirenilne jedinice receptora. Prvi mehanizam uključuje  $\pi$ – $\pi$  slaganje prstena u slobodnom stanju (smanjenje intenziteta emisije ekscimera), a drugu interakciju pobuđene pirenilne jedinice sa onom u osnovnom stanju.<sup>22</sup> Dakle, jasno je kako kontrola fluorescencije i sličnih procesa pomoću vanjske stimulacije kao što je dodatak kemijskog goriva predstavlja mogućnost izvršavanja novih funkcija na molekularnoj razini.<sup>23</sup>

Kontrola fluorescencije otopine kaliks[4]arena sa dvije pirenilne skupine na gornjem obodu u smjesi diklormetan/acetonitril (1:1) postignuta je dodatkom trikloroctene kiseline kao kemijskog goriva.<sup>4</sup> U ovom seminarskom radu pokazat će se da trikloroctena kiselina može kontrolirati geometriju 1,3-dipirenil-2,4-diaminokaliks[4]arena (3) i posljedično njegovu fluorescenciju. Naime, kad je konformacija navedenog kaliks[4]arena „otključana“ (slika 3, stanje A), dvije pirenilne jedinice mogu se približiti te bi u fluorescencijskom spektru bila prisutna emisija ekscimera. No, prema hipotezi bi dodatak karboksilne kiseline kao kemijskog goriva potaknuo prvu geometrijsku promjenu „zaključane“ konformacije spljoštenog stošca (stanje B') u kojoj bi dva kromofora bila udaljena zbog konvergencije dva anilinska prstena koja dijele proton. U tom slučaju trebala bi biti prisutna samo fluorescencija monomera jer se prigušuje emisija ekscimera. Nastali karboksilatni anion ( $\text{RCO}_2^-$ ) bi sporim gubitkom ugljikova dioksida tvorio ionski par  $3\text{H}^+\cdot\text{R}^-$  u stanju B". Naposljetku, povratak u izvorno „otključano“ stanje A odvija se prijenosom protona iz protoniranog kaliks[4]arena ( $3\text{H}^+$ ) na karbanion, pri čemu je otpadni produkt RH.

Dakle, dodatak kemijskog goriva mogao bi „ugasiti“ fluorescenciju ekscimera uslijed udaljavanja kromofora (pirenilnih jedinica), a njegovo trošenje pak uzrokovati povratak izvornog intenziteta fluorescencije.



Slika 3. Očekivani konformacijski ciklus 1,3-dipirenil-2,4-diaminokaliks[4]arena (3) uz disipativnu kontrolu sa 2-cijano-2-fenilpropanskom kiselinom (2) ili trikloroocetnom kiselinom (4) koje služe kao kemijsko gorivo.<sup>4</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Eksperimentalni uvjeti metoda praćenja utjecaja kemijskog goriva

Reakcije osjetljive na vlagu provedene su u atmosferi dušika ili argona uz degazirana otapala. Analitička tankoslojna kromatografija (TLC) provedena je na pločicama silikagela. Spektri  $^1\text{H}$  NMR i raspregnuti spektri  $^{13}\text{C}$  NMR snimljeni su na spektrometru od 400 MHz i 300 MHz, a kao unutarnji standardi za kemijski pomak korištena su djelomično deuterirana otapala. Kinetički eksperimenti provedeni su u termostatiranim cjevčicama NMR uz referentne pomake signala rezidualnih protona otapala ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  pri 5,32 ppm i  $\text{CD}_3\text{CN}$  pri 1,94 ppm).

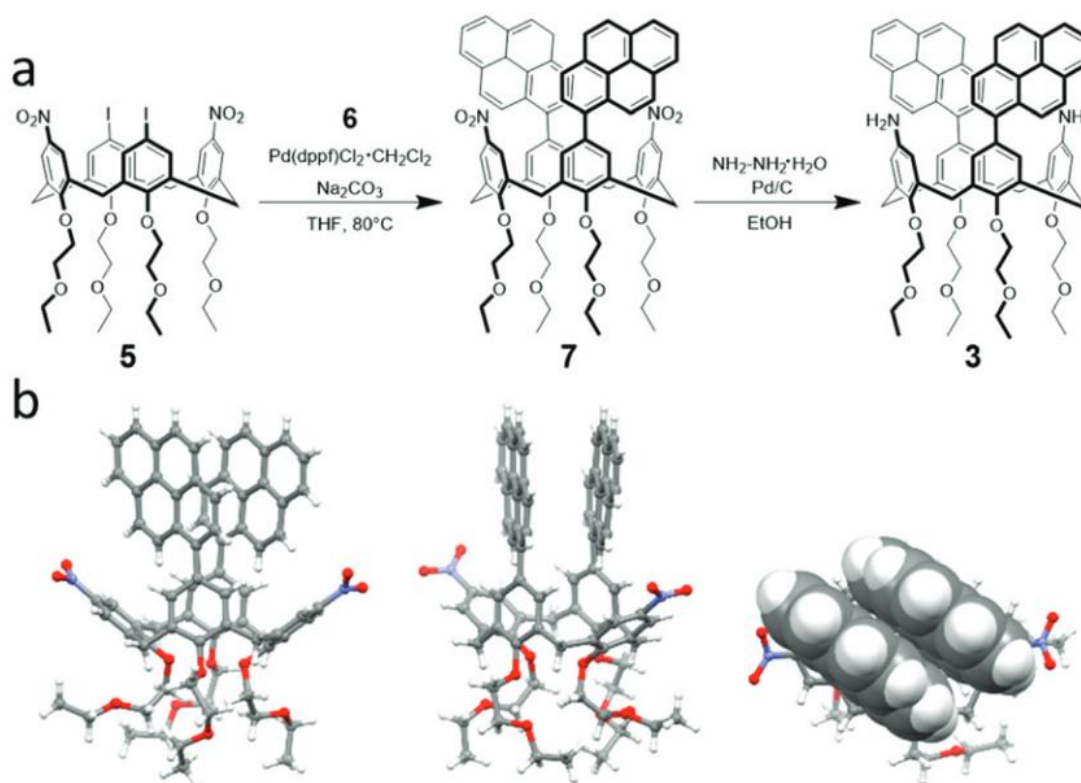
Spektrometrija masa uz ionizaciju elektroraspršenjem (ESI-MS) provedena je u pozitivnom modu rada uz metanol ili acetonitril kao otapala, dok je spektar masa visoke rezolucije dobiven uz metanol. Apsorpcijski spektri snimljeni su na spektrofotometru u svježe priređenim otopinama pri sobnoj temperaturi dok je mjerenje fluorescencijske emisije provedeno na fluorimetru u kvarcnim kivetama ( $l = 1$  cm) i širini ekscitacijskog i emisijskog otvora 1 nm uz korekcije podataka za slabiju osjetljivost u bliskom infracrvenom (NIR) području.<sup>4</sup>

### 2.2. Sinteza odabranog kaliks[4]arena

Na slici 4 a) prikazana je sinteza 1,3-dipirenil-2,4-diaminokaliks[4]arena (3) u dva koraka iz polaznog spoja 5,17-dijod-11,23-dinitro-25,26,27,28-tetrakis(2-etoksietoksi)kaliks[4]arena (5).

Pirenilne jedinice uvedene su Suzukijevim sprežanjem polaznog kaliks[4]arena (5) sa 4,4,5,5-tetrametil-2-(piren-1-il)-1,3,2-dioksoborolanom (6) uz [1,1'-bis(difenilfosfino)ferocen]diklorpaladij(II), THF i 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  te miješanje pri 80 °C tijekom 2 dana. Dobiven je kaliks[4]aren (7), odnosno 5,17-(dipiren-1-il)-11,23-dinitro-25,26,27,28-tetrakis(2-etoksietoksi)kaliks[4]aren kao svijetložuta krutina sa iskorištenjem od 60% nakon trostruke ekstrakcije sa diklormetanom i pročišćavanja na kolonskoj kromatografiji. Kaliks[4]arenu (7) određeno je talište (247,7–248,2 °C) te je okarakteriziran pomoću spektroskopije  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR i spektrometrije masa uz ionizaciju elektroraspršenjem (ESI-MS), a njegova je struktura prikazana na slici 4 b).

Potom su nitro ( $\text{NO}_2$ ) skupine kaliks[4]arena (7) u otopini etanola uz hidrazin i Pd/C reducirane u amino ( $\text{NH}_2$ ) skupine kaliks[4]arena (3), odnosno 5,17-(dipiren-1-il)-11,23-diamino-25,26,27,28-tetrakis(2-etoksietoksi)kaliks[4]arena. Nakon refluksiranja 24 h, evaporacije filtrata pri niskom tlaku, otapanjem u diklormetanu i ispiranjem sa destiliranom vodom te sušenjem, dobiven je ciljani kaliks[4]aren (3) u obliku svijetložute krutine sa konačnim iskorištenjem od 80%. Kaliks[4]arenu (3) određeno je i talište ( $180,7 - 181,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) te je okarakteriziran pomoću spektroskopije  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR te spektrometrije masa visoke rezolucije (HR-MS).<sup>4</sup>



Slika 4. (a) Sinteza 1,3-dipirenil-2,4-diaminokaliks[4]arena (3) u 2 koraka iz 5,17-dijod-11,23-dinitro-25,26,27,28-tetrakis(2-etoksietoksi)kaliks[4]arena (5). (b) Molekulska struktura kaliks[4]arena (7) dobivena rendgenskom difrakcijom.<sup>4</sup>

## 2.3. Uporaba trifluoroctene kiseline kao kemijskog goriva

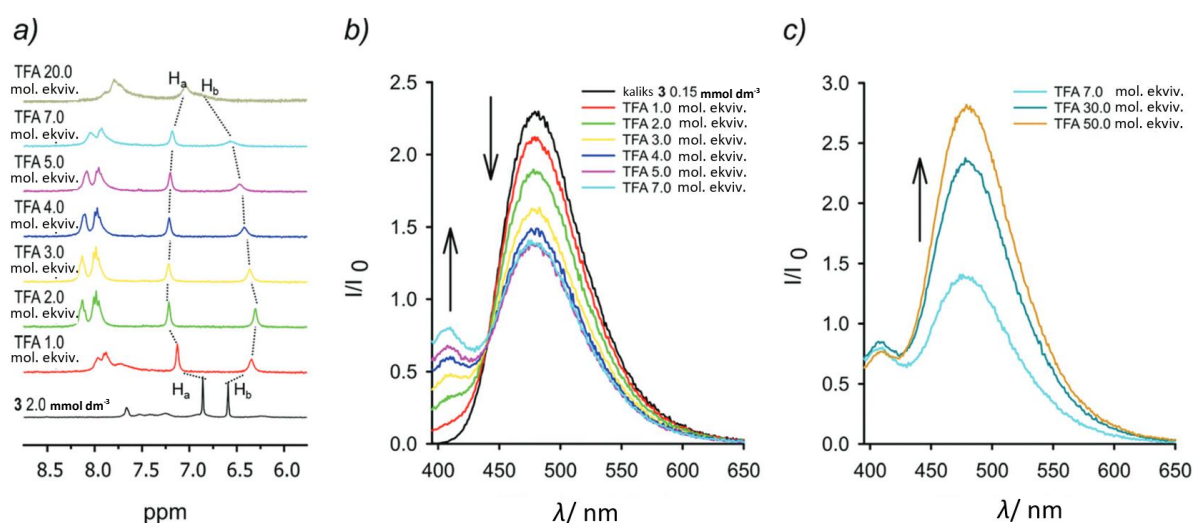
### 2.3.1. Spektri $^1\text{H}$ NMR kaliks[4]arena

Spektar  $^1\text{H}$  NMR pri sobnoj temperaturi kaliks[4]arena (7) i u  $\text{CDCl}_3$  i u toluenu- $d_8$  sadrži oštre signale za protone kaliks[4]arena i široke signale koji odgovaraju signalima pirenilnih jedinica što pak ukazuje na zakočenu rotaciju skupina oko C–C veze između kaliks[4]arena i pirena. Kad je riječ o aromatskim protonima kaliks[4]arena, njihovi kemijski pomaci u spektru  $^1\text{H}$  NMR indiciraju na konformaciju spljoštenog stošca u kojoj su fenolni prstenovi supstituirani pirenom paralelno, a nitrofenolni prstenovi divergiraju. Sve navedeno ukazuje na  $\pi$ – $\pi$  interakcije između pirenilnih jedinica i molekulsku geometriju sličnu konformaciji koju u čvrstom stanju zauzima kaliks[4]aren (7) kao što je i prikazano na slici 4 b).

Kao i u spektru  $^1\text{H}$  NMR kaliks[4]arena (7), spektar  $^1\text{H}$  NMR kaliks[4]arena (3) u različitim otapalima ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , toluen- $d_8$ ) sadrži oštre signale protona kaliks[4]arena i široke signale protona pirenilnih jedinica što također ukazuje na  $\pi$ – $\pi$  interakcije između pirenilnih jedinica. Fluorescencijski spektar kaliks[4]arena (3) sadrži vrpce nalik ekscimeru što je dodatna potvrda da su pirenilne jedinice blizu te da je konformacija samog kaliks[4]arena u „otključanom“ stanju (stanje A).

Titracija  $^1\text{H}$  NMR kaliks[4]arena (3) koncentracije  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  sa trifluorocetnom kiselinom (TFA) prikazana je na slici 5 a) (otapalo  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$  1:1,  $25^\circ\text{C}$ ) i provedena je dodatkom titranta *stock* koncentracije  $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$  u alikvotima od  $5 \mu\text{L}$ . Eksperiment indicira da protoniranje kaliks[4]arena (3) isprva uzrokuje pomicanje signala aromatskih protona koji su *ortho*  $\text{NH}_2$  skupinama sa  $6,59 \text{ ppm}$  na niže vrijednosti. Navedeno se slaže i sa prijašnjim rezultatima u vidu kaliks[4]arena (1) te je karakteristično za „zaključanu“ konformaciju spljoštenog stošca sa anilinskim prstenovima koji pomalo konvergiraju u usporedbi sa pirenilnim. Taj neobičan pomak signala protona *ortho*  $\text{NH}_2$  skupini nakon protoniranja uzrokovan je zasjenjujućim stošcem koji divergirajući aromatski prstenovi usmjeruju na konvergirajuće. Signali aromatskih protona pirenilnih jedinica se pak nakon protoniranja pomiču prema višim vrijednostima kemijskog pomaka te postaju oštrijeg oblika što ukazuje na veću konformacijsku slobodu, odnosno kidanje  $\pi$ – $\pi$  interakcije između pirenilnih jedinica. Međutim, dodatkom više od 2 ekvivalenta trifluorocetne kiseline, signal protona aromatskih prstenova sa  $\text{NH}_2$  skupinama postaje šireg oblika i vraća se izvornim vrijednostima kemijskog pomaka. Signal protona aromatskog prstena sa pirenilnim jedinicama osim što postaje šireg oblika pomiče se prema nižim vrijednostima kemijskog

pomaka što se može pripisati drugoj protonaciji kaliks[4]arena (3). Time bi nastao  $3\text{H}_2^{2+}$  gdje je po jedan proton na svakoj od dvije  $\text{NH}_2$  skupine te bi njihovo elektrostatsko odbijanje dovelo do djelomičnog približavanja pirenilnih skupina. Vrijedi spomenuti da je kaliks[4]aren (1) iz prethodnog istraživanja bazičniji od kaliks[4]arena (3) te je za njegovo monoprotoniranje bio potreban 1 ekvivalent trifluoroctene kiseline, no generalno se ponašaju slično. Zaključno, u monoprotoniranom obliku kaliks[4]arena (3), dvije  $\text{NH}_2$  skupine dijele proton uslijed čega su u „zaključanoj“ konformaciji zarotirane prema unutra.<sup>4</sup>



Slika 5. a) Titracija  $^1\text{H}$  NMR kaliks[4]arena (3) koncentracije  $2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  sa trifluorocetenom kiselinom ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$  1:1,  $25^\circ\text{C}$ ) pri čemu je  $\text{H}_b$  proton *ortho*  $\text{NH}_2$  skupini, a  $\text{H}_a$  proton *ortho* pirenilnoj skupini. b) Fluorimetrijska titracija kaliks[4]arena (3) koncentracije  $0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$  sa trifluorocetenom kiselinom ( $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1,  $25^\circ\text{C}$ ). c) Dodatni fluorescencijski spektr dobiven nakon dodatka većih količina trifluorocetene kiseline (7,30 i 50 ekvivalenata).<sup>4</sup>

### 2.3.2. Fluorimetrijska titracija kaliks[4]arena sa trifluorocetenom kiselinom

Stock otopina kaliks[4]arena (3) razrijeđena je u kvarcnoj kiveti na koncentraciju  $0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$  te je otopina titrirana sa trifluorocetenom kiselinom (slika 5 b);  $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1,  $25^\circ\text{C}$ ) uz dodatak alikvota od  $5 \mu\text{L}$  stock otopine  $0,09 \text{ mol dm}^{-3}$ . U fluorescencijskom je spektru opaženo smanjenje emisijske vrpce ekscimera pri  $475 \text{ nm}$  i povećanje vrpce pri  $408 \text{ nm}$  uslijed monomerne emisije pirenilnih jedinica. Time se zapravo potvrđuje kako monoprotonirani oblik kaliks[4]arena (3) zauzima konformaciju spljoštenog

stošca u kojoj pirenilne jedinice divergiraju. No, vrpca ekscimera pri 475 nm povećava se nakon dodatka trifluoroctene kiseline u velikom suvišku (slika 5 c), odnosno do 50 ekvivalenata. Naime, u tom slučaju dolazi do protoniranja obje NH<sub>2</sub> skupine čija elektrostatska repulzija potom dovodi do približavanja pirenilnih jedinica.

Usljed svega navedenog, potvrđeno je kako protoniranje učinkovito dovodi do očekivanih konformacijskih promjena kaliks[4]arena (3) što pak otvara mogućnost uporabe kemijskog goriva (karboksilnih kiselina) za kontrolu njegove geometrije.<sup>4</sup>

## 2.4. Uporaba trikloroctene kiseline kao kemijskog goriva

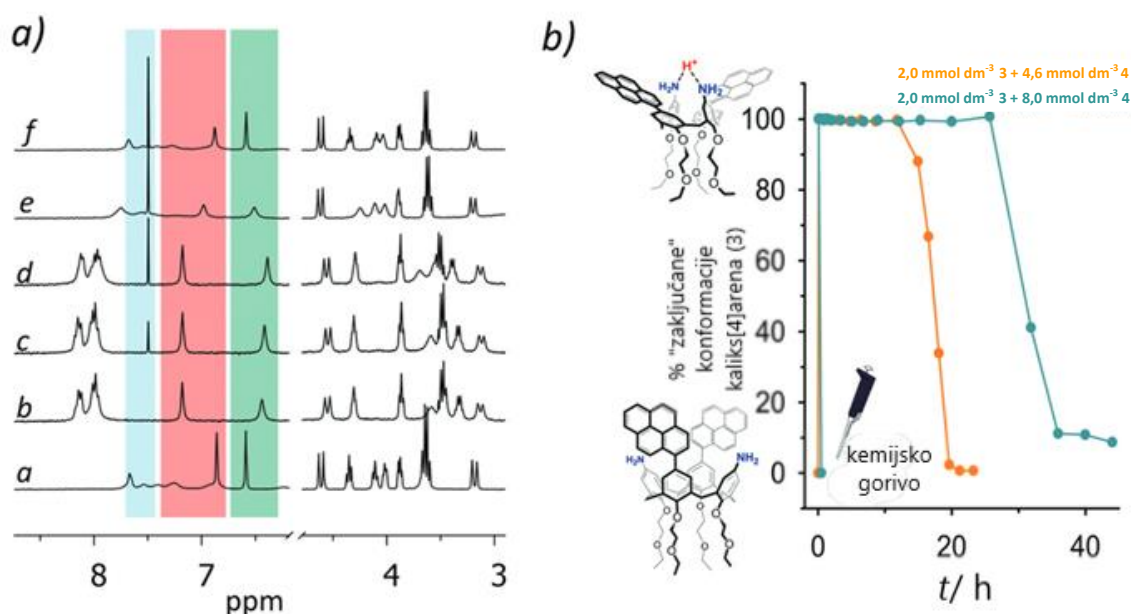
### 2.4.1. Praćenje reakcije kaliks[4]arena i kemijskog goriva spektroskopijom <sup>1</sup>H NMR

Provedeni su eksperimenti u kojima je kao kemijsko gorivo upotrijebljena 2-cijano-2-fenilpropanska kiselina, međutim, nije opaženo očekivano gašenje emisije fluorescencije ekscimera što bi se moglo objasniti umetanjem aromatskog dijela kiseline između pirenilnih jedinica kaliks[4]arena (3). Stoga je kao kemijsko gorivo upotrijebljena trikloroctena kiselina unatoč njenoj delikvescenciji.

Na slici 6 a) prikazani su spektri <sup>1</sup>H NMR nakon dodatka 2,3 ekvivalenta trikloroctene kiseline kaliks[4]arenu (3) koncentracije 2,0 mmol dm<sup>-3</sup>, snimani u vremenskim odmacima od dodatka kemijskog goriva. Uočen je niz promjena u kemijskim pomacima koje nalikuju promjenama opaženima u spektrima <sup>1</sup>H NMR tijekom titracije sa trifluorocetenom kiselinom. Primjerice, veće razdvajanje signala aromatskih protona kaliks[4]arena (3) (crveno i zeleno označeno) te pomicanje ka višim vrijednostima kemijskog pomaka signala za protone pirenilnih jedinica što pak ukazuje na zauzimanje „zaključane“ konformacije spljoštenog stošca kaliks[4]arena (3). U razdoblju 12–13 h nakon dodatka trikloroctene kiseline, uočena je samo dodatna promjena u vidu povećanja signala pri 7,49 ppm (plavo označen dio *c* i *d* spektara <sup>1</sup>H NMR na slici 6 a) ) uslijed nastalog kloroforma tijekom dekarboksilacije trikloroctene kiseline. Nakon više od 12 h, signali koji pripadaju kaliks[4]arenu (3) počinju se vraćati na izvorne vrijednosti kemijskog pomaka. Naposljetku, nakon 21 h konačni spektar <sup>1</sup>H NMR gotovo je identičan početnom (usporedba spektara *a* i *f* na slici 6 a) ) što ukazuje na izvršen ciklus konformacijskih izmjena kaliks[4]arena (3).

Dakle, dok god je prisutan suvišak kemijskog goriva, kaliks[4]aren bit će prisutan u „zaključanoj“ konformaciji spljoštenog stošca. Vrijeme koje će provesti u navedenoj konformaciji može se produljiti povećanjem količine dodanog kemijskog goriva kao što je i

opaženo dodatkom 4 ekviva lenta trikloroctene kiseline uslijed čega se vrijeme od 13 h povećalo na 32 h (slika 6 b) ).<sup>4</sup>



Slika 6. a) Praćenje reakcije kaliks[4]arena (3) koncentracije 2,0 mM i 2,3 ekvivalenta trikloroctene kiseline pomoću spektroskopije  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$  1:1,  $25^\circ\text{C}$ ). Spektri od *b* do *f* snimljeni su 5 min, 7 h, 12,8 h, 18 h i 21,2 h nakon dodatka kiseline. Plavo označeni signali pripadaju  $\text{CHCl}_3$ , dok crveno i zeleno označeni signali pripadaju aromatskim protonima *ortho* pirenilnim jedinicama i  $\text{NH}_2$  skupinama. b) Udio kaliks[4]arena (3) u „zaključanoj“ konformaciji kao funkcija vremena za reakcije u prisutnosti 2,3 ekvivalenta (narančasto označeno) i 4,0 ekvivalenta (tirkizno označeno) trikloroctene kiseline.<sup>4</sup>

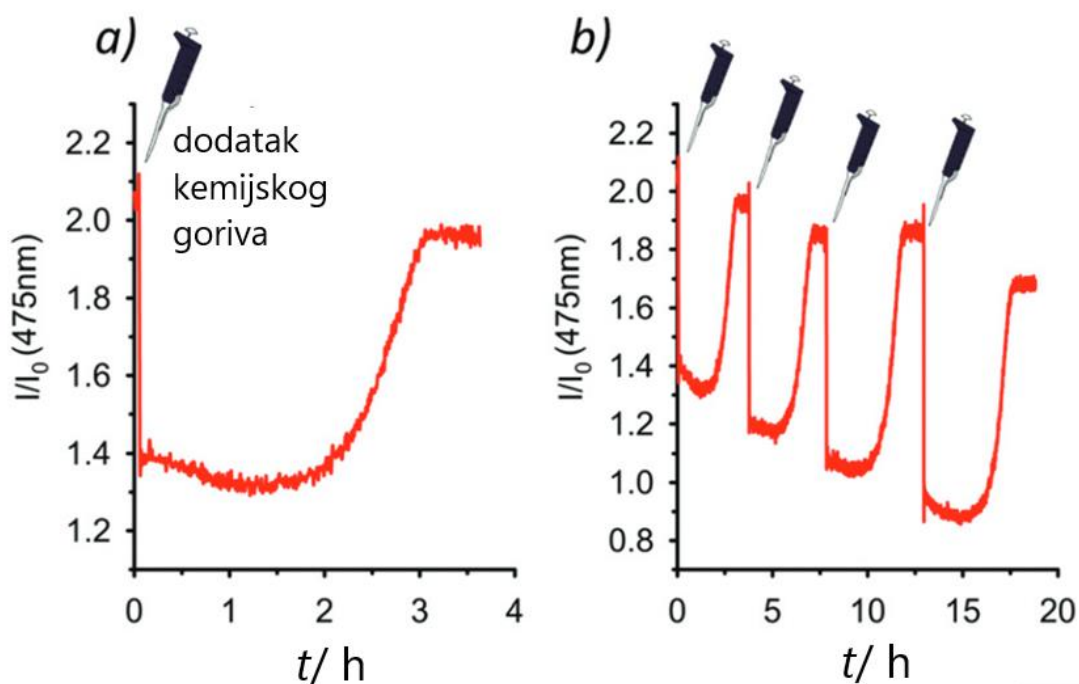
#### 2.4.2. Fluorimetrijsko praćenje reakcije kaliks[4]arena i kemijskog goriva

Praćen je intenzitet emisije fluorescencije pri 475 nm nakon pobude pri 385 nm otopine kaliks[4]arena (3) koncentracije  $0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$  nakon dodatka 5 ekvivalenata trikloroctene kiseline (slika 7 a) ). Uslijed dodatka kemijskog goriva, opaženo je smanjenje fluorescencije intramolekulskog ekscimera uslijed udaljavanja pirenilnih jedinica („zaključana“ konformacija). Intenzitet emisije pri 475 nm vraća se na izvornu vrijednost nakon približno 3 h, s obzirom da se tad zatvara ciklus konformacijskih promjena kaliks[4]arena (3) i pirenilne se jedinice ponovno približavaju.

Uočeno je kako je reakcija brža pri nižoj koncentraciji kaliks[4]arena (3) u odnosu na višu koncentraciju ( $2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) što se vjerojatno može objasniti slabijim ionskim sparivanjem

$3\text{H}^+$  i  $\text{RCO}_2^-$  pri nižim koncentracijama čime se olakšava dekarboksilacija uslijed povećanja nestabilnosti karboksilatnog aniona. Osim toga, važna je i uloga otapala na karakter ionskih parova jer se dekarboksilacija ne odvija u čistom diklormetanu.

Također, na slici 7 b) prikazano je kako se 4 uzastopna konformacijska ciklusa uz smanjivanje i povećanje emisije fluorescencije pri 475 nm mogu postići uz 4 uzastopna dodatka kemijskog goriva čime je pokazano kako je osmišljeni sustav reverzibilan i robustan.<sup>4</sup>



Slika 7. a) Praćenje emisije fluorescencije pri 475 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 385$  nm) prije i nakon dodatka 5 ekvivalenata trikloroctene kiseline ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1, 25 °C). b) Višestrukim dodacima 5 ekvivalenata trikloroctene kiseline ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1, 25 °C) postignuto je do 4 disipativnih konformacijskih ciklusa.<sup>4</sup>

### § 3. ZAKLJUČAK

U ovom je seminarskom radu opisana uporaba trikloroctene kiseline ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ) kao kemijskog goriva koje može izravno kontrolirati konformacijski ciklus 5,17-(dipiren-1-il)-11,23-diamino-25,26,27,28-tetrakis(2-etoksietoksi)kaliks[4]arena, odnosno izmjene između „otključane“ i „zaključane“ konformacije spljoštenog stošca.

Ovisno o međusobnoj udaljenosti dviju pirenilnih jedinica, odnosno kada one divergiraju, dolazi do gašenja emisije fluorescencije (vrpca ekscimera) jer dodatak trikloroctene kiseline dovodi do protoniranja  $\text{NH}_2$  skupina kaliks[4]arena koji onda dijele proton i tako dovode do pojave „zaključane“ konformacije. Nakon što se kemijsko gorivo potroši, konformacijski ciklus se zatvara i dolazi do povratka izvorne emisije fluorescencije kaliks[4]arena uslijed ponovnog približavanja pirenilnih jedinica.

Sustav koji su osmislili Spatola i sur. pokazao se kao reverzibilan i robustan, te je uz određene dodatke kemijskog goriva poput trikloroctene kiseline moguće postići više uzastopnih ciklusa konformacijskih izmjena sintetiziranog kaliks[4]arena.

Nadalje, doprinos spoznaja Spatola i sur. značajan je za područje uporabe kemijskih goriva u vidu dizajna receptora ili pak općenito supramolekulskih materijala te predstavlja proširenje prethodnih spoznaja o uporabi sličnih kemijskih goriva (aktivirane karboksilne kiseline) na različite molekulske strojeve poput katenana, rotaksana, kaliksarena i sl.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. K. Das, L. Gabrielli, L. J. Prins, *Angew. Chem.* **133** (2021) 20280–20303.
2. T. Heuser, A.-K. Steppert, C. Molano Lopez, B. Zhu, A. Walther, *Nano Lett.* **15** (2015) 2213–2219.
3. C. Biagini, S. Di Stefano, *Angew. Chem.* **132** (2020) 8420–8430.
4. E. Spatola, F. Rispoli, D. Del Giudice, R. Cacciapaglia, A. Casnati, L. Marchiò, L. Baldini, S. Di Stefano, *Org. Biomol. Chem.* **20** (2022) 132–138.
5. L. S. Kariyawasam, M. M. Hossain, C. S. Hartley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** (2021) 12648–12658.
6. L. Heinen, A. Walther, *Chem. Sci.* **8** (2017) 4100–4107.
7. A. Ghosh, I. Paul, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 5319–5323.
8. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/popular-information/>.
9. C. W. H. Rajawasam, D. Konkolewicz, C. S. Hartley, *ChemSystemsChem* **7** (2025) e202400090.
10. S. Erbas-Cakmak, S. D. P. Fielden, U. Karaca, D. A. Leigh, C. T. McTernan, D. J. Tetlow, M. R. Wilson, *Science* **358** (2017) 340–343.
11. C. Biagini, S. Albano, R. Caruso, L. Mandolini, J. A. Berrocal, S. Di Stefano, *Chem. Sci.* **9** (2018) 181–188.
12. J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **303** (2004) 1845–1849.
13. J. A. Berrocal, C. Biagini, L. Mandolini, S. Di Stefano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 6997–7001.
14. A. Ghosh, I. Paul, M. Adlung, C. Wickleder, M. Schmittel, *Org. Lett.* **20** (2018) 1046–1049.
15. D. Del Giudice, E. Spatola, R. Cacciapaglia, A. Casnati, L. Baldini, G. Ercolani, S. Di Stefano, *Chem. – Eur. J.* **26** (2020) 14954–14962.
16. B. R. Brown, *Q. Rev. Chem. Soc.* **5** (1951) 131–146.
17. I. Tosi, M. Segado Centellas, E. Campioli, A. Iagatti, A. Lapini, C. Sissa, L. Baldini, C. Cappelli, M. Di Donato, F. Sansone, F. Santoro, F. Terenziani, *ChemPhysChem* **17** (2016) 1686–1706.

18. K. Leko, A. Usenik, N. Cindro, M. Modrušan, J. Požar, G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, V. Tomišić, *ACS Omega* **8** (2023) 43074–43087.
19. A. Usenik, M. Modrušan, K. Leko, J. Borovec, S. Marinac, L. Hok, N. Cindro, R. Vianello, G. Horvat, J. Požar, T. Hrenar, V. Tomišić, *Int. J. Mol. Sci.* **26** (2025) 1264.
20. X. Han, Y. Han, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** (2025) e202424276.
21. Z. Jarolímová, M. Vishe, J. Lacour, E. Bakker, *Chem. Sci.* **7** (2016) 525–533.
22. S. K. Kim, S. H. Lee, J. Y. Lee, J. Y. Lee, R. A. Bartsch, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 16499–16506.
23. M. Kumar, A. Dhir, V. Bhalla, *Eur. J. Org. Chem.* **2009** (2009) 4534–4540.
24. Y. Deng, S. K.-M. Lai, L. Kong, H. Y. Au-Yeung, *Chem. Commun.* **57** (2021) 2931–2934.