



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Filip Grdović

# KIROOPTIČKI AKTIVNI SUSTAVI S MICELARNIM KAPSULAMA TEMELJENIM NA TERPENIMA

**Kemijski seminar 1**

Izrađen prema radu:

Y. Hashimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **146** (2024) 23669-23673;

doi: 10.1021/jacs.4c07193

Zagreb, 12. ožujka 2025.

## Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	2
2.1. Razvoj kiralnih supramolekulskih kapsula.....	3
2.2. Prijenos kiralnosti u sustavima domaćin-gost.....	4
2.3. Utjecaj strukture gosta na prijenos kiralnosti .....	4
2.4. Sinteza i karakterizacija micelarne kapsule MA .....	5
2.5. Sinteza i karakterizacija kompleksa domaćin-gost.....	9
2.5.1. Optička svojstva kompleksa domaćin-gost.....	9
2.5.2. Optička svojstva kompleksa $(MA)_n \cdot (TPE)_m$ .....	10
2.6. Zaključak.....	13
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	14
§ 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	15

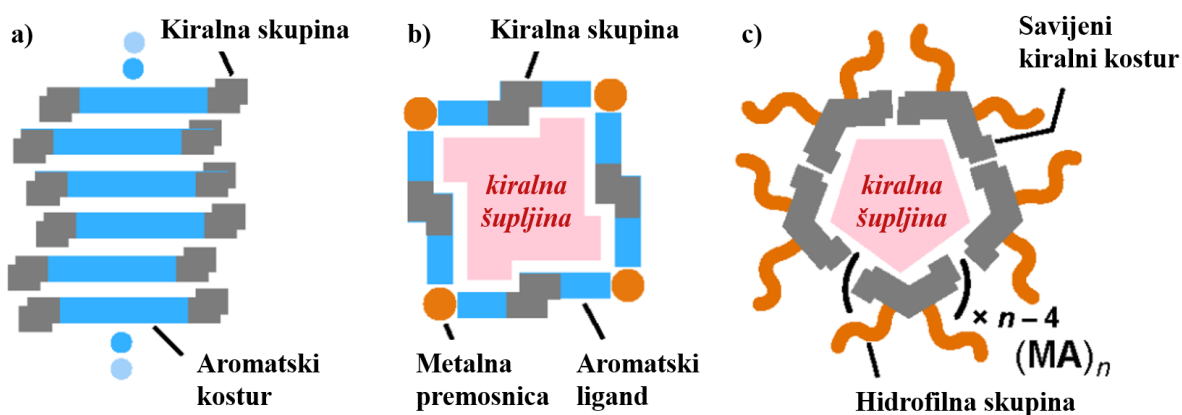
## § 1. UVOD

Sinteza kapsula i kaveza koje sadrže kiralne šupljine predstavlja strategiju za razvoj novih kirooptički aktivnih sustava. Nekovalentne interakcije domaćin-gost unutar ovih šupljina mogu generirati neuobičajene kirooptičke značajke na jednostavan i podesiv način. Kombinacija sintetskih organskih boja i kiralnih skupina generira kirooptički aktivne sustave čija se inducirana kiralnost može pratiti tehnikama cirkularnog dikroizma (CD, engl. *circular dichroism*), cirkularno polarizirane luminiscencije (CPL, engl. *circularly polarized luminescence*) te fotoluminiscencije (PL, engl. *photoluminescence*) u vodenim uvjetima. Supramolekulske interakcije unutar kompleksa domaćin-gost omogućile su razvoj naprednih funkcionalnih materijala, čime se stvaraju nove platforme za visokoprecizne senzore, katalizatore i optičke uređaje.<sup>1,2,3</sup>

Ovaj Kemijski seminar 1 se fokusira na razvoj i karakterizaciju novih kirooptički aktivnih sustava domaćin-gost temeljenih na terpenskim micelarnim kapsulama, s posebnim naglaskom na rad Hashimota i suradnika (2024).<sup>4</sup> Njihova istraživanja predstavljaju novi iskorak u području supramolekulskih sustava s prijenosom kiralnih svojstava. Autori inspiraciju crpe iz prethodnih istraživanja supramolekulskih helikalnih sustava, koji su pokazali sposobnost prijenosa kiralnosti putem samoorganizacije molekula.<sup>5</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

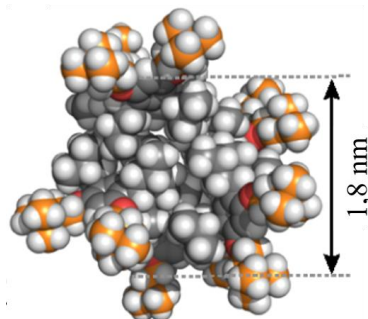
Beskonačni helikalni nizovi (slika 1) aromatskih boja s kiralnim skupinama/centrima tipični su primjeri sustava u kojima se kiralnost monomera učinkovito prenosi putem nekovalentnih interakcija. Supramolekulski kavezi i kapsule s kiralnim šupljinama predstavljaju drugu strategiju za razvoj novih kirooptički aktivnih sustava. Upotreba nekovalentnih interakcija domaćin-gost unutar ovih šupljina može generirati neuobičajene kirooptičke značajke na jednostavan i podesiv način. Do sada je opisano nekoliko supramolekulskih domaćina s kiralnim šupljinama, formiranih putem koordinacijskih, vodikovih veza i  $\pi$ -interakcija. Međutim, njihova sposobnost prihvata gostiju u šupljini je relativno ograničena zbog rigidnih okvira domaćina i slabih interakcija domaćin-gost. Načelo dizajna molekula domaćina, odnosno gosta za učinkovit prijenos kiralnosti još nije u potpunosti utvrđeno te se na tu temu provode brojna istraživanja.



Slika 1. Kirooptički aktivni sustavi: (a) beskonačni helikalni niz, (b) koordinacijski kavez i (c) micelarna kapsula  $(MA)_n$  s kiralnom šupljinom.

Hashimoto i suradnici<sup>4</sup> razvili su micelarnu kapsulu  $(MA)_n$  koja osigurava fleksibilnu kiralnu šupljinu okruženu amfifilima na bazi terpena (slika 2), a time nadilazi osnovni problem rigidnosti strukture što povećava vjerojatnost inkapsulacije molekule gosta unutar šupljine. Amfifili su kemijski spojevi koji se sastoje od dva dijela, hidrofilnog i hidrofobnog. Struktura nove kapsule  $(MA)_n$  omogućuje spontanu samoorganizaciju u polarnim otapalima, primjerice vodi, kao posljedicu hidrofobnog efekta. Njihova kapsula nudi: Visoku sposobnost prihvata

akiralnih fluorescentnih boja različitih veličina i oblika u vodi; učinkovit optički prijenos kiralnosti s domaćina na gostujuće boje popraćen umjerenom do visokom CPL unutar kiralne šupljine.



Slika 2. DFT optimizirana struktura kiralne micelle (MA)<sub>6</sub>. Micela sadrži šupljinu veličine 1,8 nm u koju se može smjestiti molekula gosta.

## 2.1. Razvoj kiralnih supramolekulskih kapsula

Dizajn kapsula temelji se na sposobnosti monoterpena da formiraju stabilne supramolekulske agregate putem hidrofobnih interakcija i vodikovih veza. Time se omogućuje stvaranje kompaktnih kapsularnih struktura koje su sposobne zadržati različite molekule gosta i inducirati kiralnost putem interakcija domaćin-gost.<sup>1</sup> Ovakvi sustavi pružaju visoku razinu prilagodljivosti, jer se sastav kapsule može modificirati kako bi se poboljšala kompatibilnost s različitim vrstama gostiju, uključujući fluorescentne boje i katalizatore.

Prethodna istraživanja pokazala su da strukturna fleksibilnost kapsule igra ključnu ulogu u prijenosu kiralnosti i stabilizaciji supramolekulskih kompleksa. Prethodne studije na helikalnim sustavima pokazale su također da se amplifikacija kiralnosti može postići preciznim podešavanjem međumolekulskih interakcija, što otvara nove mogućnosti za optimizaciju ovih kapsularnih struktura.<sup>6</sup> Nadalje, eksperimentalni podaci potvrđuju da se kiralna svojstva terpenkih kapsula mogu prilagoditi modifikacijom njihovih funkcionalnih skupina, što omogućuje dodatnu kontrolu nad učinkovitosti prijenosa kiralnosti. Kapsule su dizajnirane da spontano nastaju u vodi pri sobnoj temperaturi, tvoreći šupljine promjera ~2 nm sposobne za učinkovito vezanje akiralnih fluorescentnih boja.

S obzirom na ove prednosti, kiralne kapsule nalaze sve širu primjenu u raznim granama znanosti i tehnologije, uključujući razvoj optičkih materijala, senzorskih uređaja i katalitičkih

sustava. Njihova sposobnost selektivnog prepoznavanja i stabilizacije određenih kiralnih molekula čini ih iznimno vrijednim alatima za istraživanja u kemiji funkcionalnih materijala.<sup>7</sup>

## 2.2. Prijenos kiralnosti u sustavima domaćin-gost

Efikasni sustavi domaćin-gost zahtijevaju učinkovit prijenos kiralnosti s domaćina na gosta. U primjeru terpenске micelle, takav prijenos kiralnosti primijećen je na tetrafeniletenu (TPE) i BODIPY boje, što rezultira izraženim signalima cirkularnog dikroizma (CD) i cirkularno polarizirane luminescencije (CPL).<sup>4,5</sup> Mehanizam prijenosa kiralnosti u ovim sustavima temelji se na kombinaciji različitih interakcija koje uključuju vodikove veze, interakcije aromatskog slaganja ( $\pi$ - $\pi$  interakcije) i hidrofobne efekte. Jakost ovih interakcija određuje učinkovitost prijenosa kiralnosti, a optimizacijom micelle domaćina moguće je dodatno poboljšati rezultate.<sup>1</sup> Osim toga, prijenos kiralnosti može biti pojačan vanjskim podražajima poput temperature, pH ili svjetlosne pobude, što omogućuje dinamičku kontrolu optičkih svojstava.<sup>5</sup> Taj fenomen može se dodatno optimizirati korištenjem specifičnih funkcionalnih skupina koje omogućuju jače nekovalentne interakcije unutar micelle.<sup>3,5</sup> Dodatno pojačanje prijenosa kiralnosti moguće je postići i korištenjem supramolekulskih agregata zbog jačih međumolekulskih interakcija gosta s domaćinom, čime se dodatno povećava intenzitet CD signala.<sup>7</sup> S druge strane, manji i fleksibilniji gosti mogu imati slabiju interakciju.<sup>6</sup>

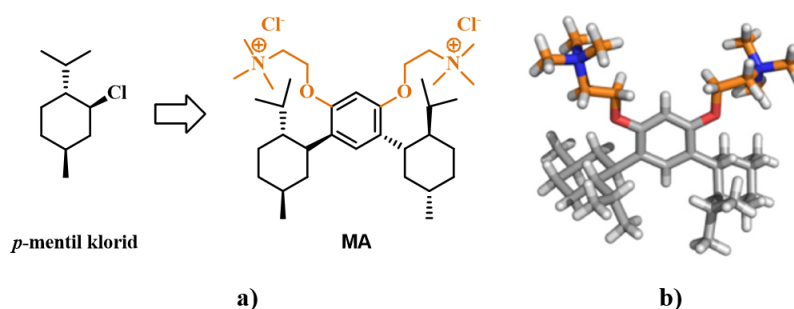
## 2.3. Utjecaj strukture gosta na prijenos kiralnosti

Različiti gosti, uključujući planarne i sterički zahtjevne fluorescentne boje, pokazali su različito efikasni prijenos kiralnosti unutar micelle. Primijećeno je da sterički glomaznije molekule poput DBB (di(tert-butil)pentametil BODIPY) pokazuju pojačani prijenos zahvaljujući jačim van der Waalsovima interakcijama.<sup>5</sup> Takvi rezultati sugeriraju da su međumolekulske sile ključne za učinkovit prijenos kiralnosti, što omogućava prilagodbu domaćin-gost sustava i olakšava njihovu primjenu. Na primjer, planarni aromatski sustavi poput perilen-diimida pokazali su slabiji kiralni prijenos u usporedbi s voluminoznijim gostima.<sup>1</sup> Ovaj fenomen može se objasniti smanjenim brojem ostvarenih međumolekulskih interakcija između gosta i micelle domaćina, što ograničava mogućnost učinkovitog prijenosa kiralnosti.

Također je uočeno da termička stimulacija može dodatno poboljšati prijenos kiralnosti, povećavajući CD signale i do 3.3 puta.<sup>4</sup> Ovi rezultati upućuju na to da se i fleksibilnost micela može iskoristiti za regulaciju međumolekulskih interakcija unutar kompleksa.<sup>5</sup> Slična svojstva primijećena su u koordinacijskim kavezima, gdje se prijenos kiralnosti poboljšava povećanjem fleksibilnosti strukture domaćina.<sup>5</sup> Utjecaj na stupanj prijenosa kiralnosti ima i uvođenje specifičnih funkcionalnih skupina na molekule gosta. Na primjer, derivati BODIPY-a s dodatnim alifatskim lancima pokazali su izraženiji prijenos kiralnosti u usporedbi s njihovim jednostavnijim analogima.<sup>6</sup>

## 2.4. Sinteza i karakterizacija micelarne kapsule MA

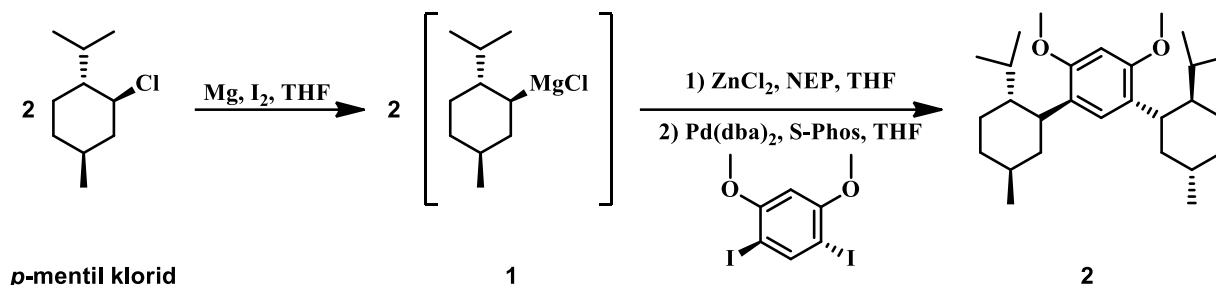
Za dizajn nove kiralne kapsule<sup>4</sup> s dobro definiranom, ali fleksibilnom strukturom domaćina, korišten je derivat cikličkog monoterpena, *p*-mentana, kao prokiralni spoj prisutan u prirodi, a najviše se koristi u proizvodnji preparata za odbijanje insekata. Kiralni *p*-mentil klorid lako je dostupan iz mentola i koristi se za pripremu kiralne podjedinice domaćina **MA** (slika 3). U usporedbi s drugim cikličnim zasićenim strukturama poput cikloheksilnih i adamantilnih skupina, terpenški strukturni motiv osigurava široku i relativno fleksibilnu hidrofobnu površinu s ekvatorijalnim metilnim i izopropilnim skupinama za učinkovite međumolekulske interakcije.



Slika 3. (a) Amfifilna molekula MA i (b) njena kristalna struktura.

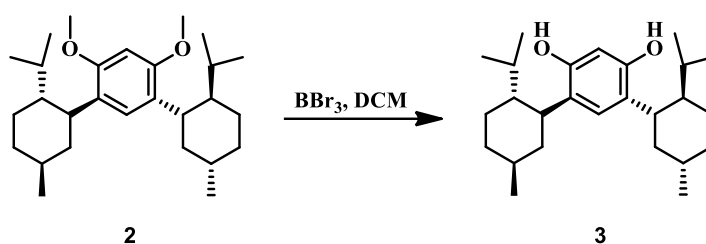
Sinteza molekule **MA** započinje pripremom Grignardova reagensa **1**. Pripravljeni organometalni međuprodukt se, zbog svoje osjetljivosti na vlagu i kisik, ne izolira, već se direktno podliježe idućoj reakciji. Dodatkom cinkove soli dolazi do supstitucije magnezija cinkom, odnosno *in-situ* generiranja organocinkovog spoja. Nastali prekursor potom reagira u

standardnoj Negishi reakciji<sup>8</sup> s aril-halogenidom uz prisustvo Pd(0)-kompleksa te rezultira sintezom spoja **2**.



Slika 4. Priprava Grignardova reagensa **1** iz prekursora *p*-mentil klorida kojoj slijedi Negishijska reakcija u kojoj je dobiven spoj **2**.

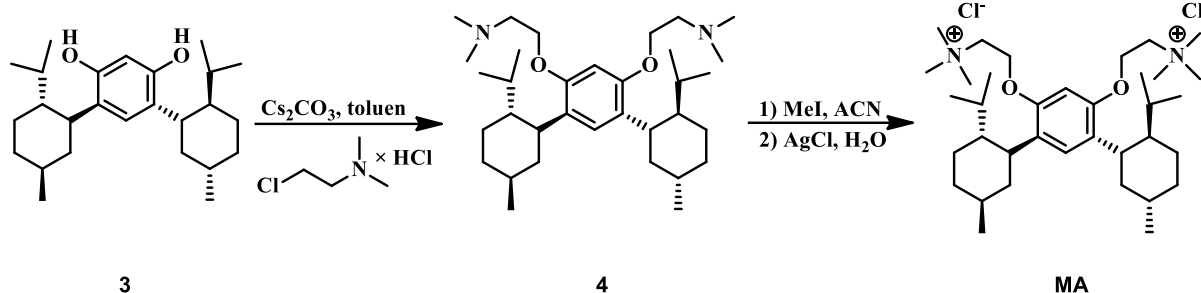
Spoj **2** je potom podvrgnut reakciji cijepanja etera uz jaku Lewisovu kiselinu,  $\text{BBr}_3$ , što rezultira sintezom derivata rezorcinola **3**. Standardna reakcija cijepanja etera obično se provodi pomoću bromovodika, no u ovom slučaju bolji je izbor reakcija s  $\text{BBr}_3$ . On djeluje kao jaka Lewisova kiselina i selektivno cijepa arilne etere pod blagim uvjetima u DCM pri sobnoj temperaturi. S druge strane,  $\text{HBr}$  djeluje kao jaka Brønstedova kiselina te cijepa i arilne i alkilne etere, ali zahtijeva više temperature (100–150 °C) i duže vrijeme kako bi reakcija bila učinkovita.  $\text{BBr}_3$  je otrovan i osjetljiv na vlagu iz zraka, ali omogućuje selektivnu reakciju bez neželjenog pretvaranja fenola u bromide, dok  $\text{HBr}$  može dovesti do potpune zamjene ( $-\text{OH} \rightarrow -\text{Br}$ ).



Slika 5. Reakcija cijepanja metilnih etera s  $\text{BBr}_3$  rezultira diolom **3**.

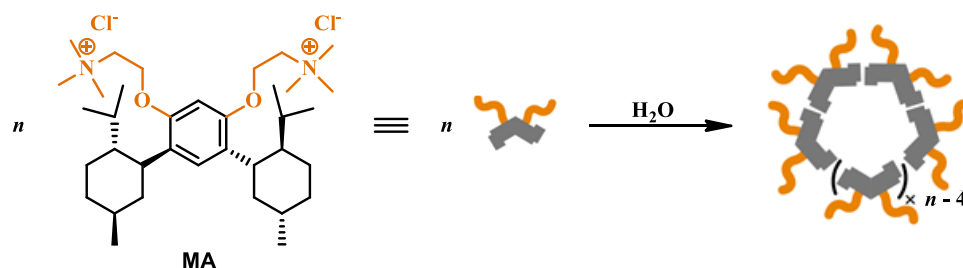
Derivat rezorcinola **3** potom je podvrgnut reakciji Wiliamsonove sinteze etera pri čemu je kao baza korišten  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  u toluenu.<sup>9</sup> Na nastalom aminu **4**, zatim je provedena reakcija metilacije, koja rezultira sintezom amfifilne molekule **MA**.





Slika 6. Williamsonova sinteza etera **4** i njegova metilacija te prevođenje u amonijevu sol **MA**.

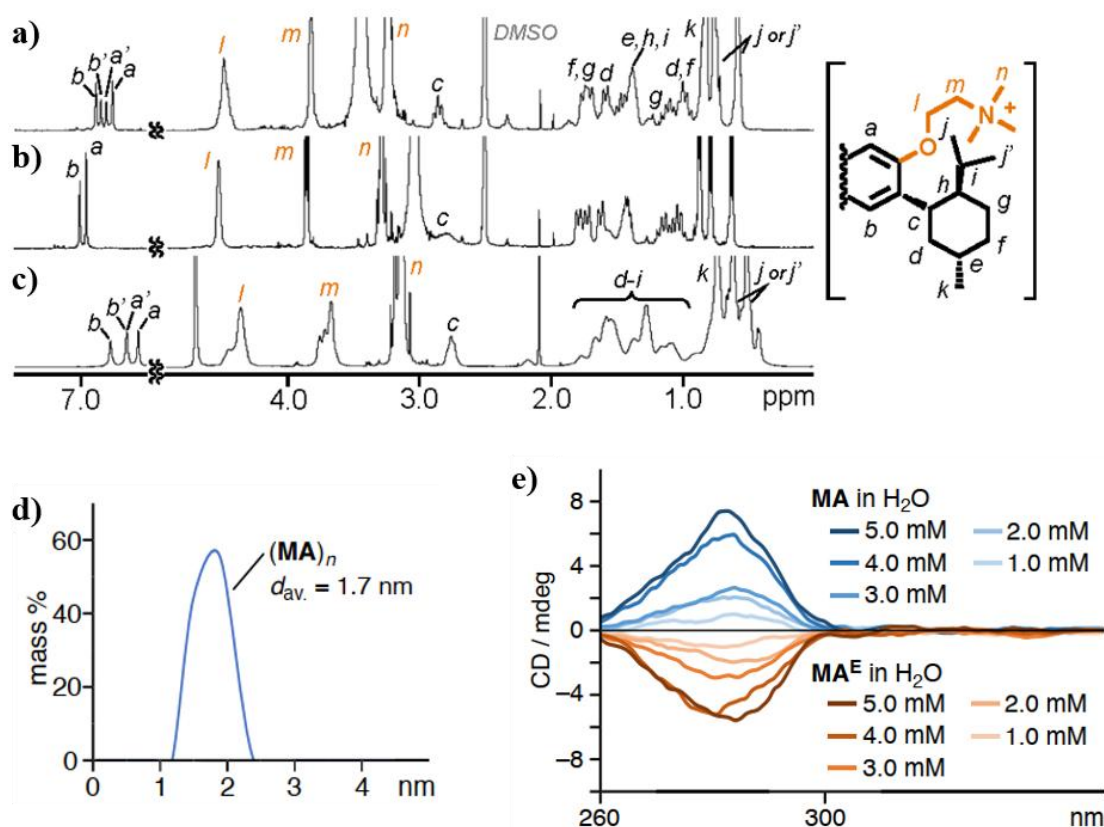
Jedan od ključnih koraka sinteze je prevođenje amina **4** u amonijevu sol **MA**. Dodatkom te funkcionalnosti poboljšava se topljivost spoja u vodi i stabilnost formiranja micela. Metilacija amina omogućuje stvaranje trajnog pozitivnog naboja na molekuli, čime se poboljšavaju i elektrostatske interakcije s potencijalnim molekulama gosta te povećava vjerojatnost njegove inkapsulacije unutar micela. Otapanjem sintetiziranog spoja **MA** u vodi dolazi do spontanog formiranja micela (slika 7) zbog njegove amfifilnosti, odnosno prisutnosti hidrofobnog dijela, koji izbjegava kontakt s vodom, i hidrofilnog dijela, koji se povoljno otapa u vodi, što rezultira samoorganizacijom molekula u sferne agregate s hidrofobnim jezgrama i hidrofilnim površinama koje u svom središtu mogu primiti molekulu gosta.



Slika 7. Prikaz slaganja **MA** u micelu. **MA** je amfifilna molekula – sadrži i hidrofilni i hidrofobni dio molekule.

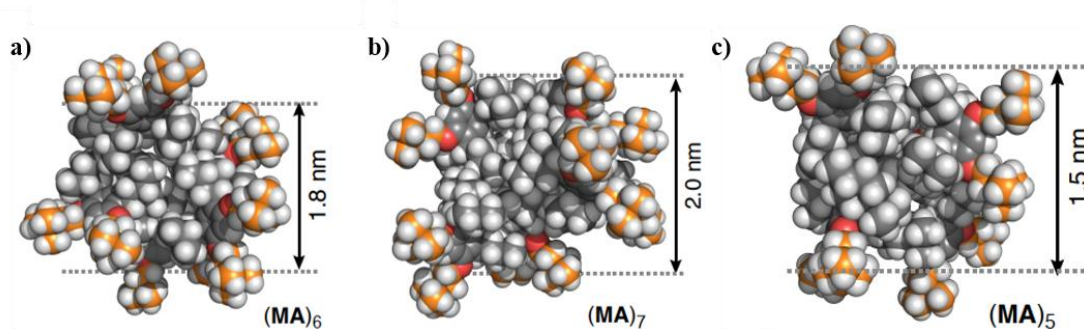
Za razliku od  $^1\text{H}$  NMR spektra **MA** u  $\text{DMSO-}d_6$  (slika **8a**),  $(\text{MA})_n$  u  $\text{D}_2\text{O}$  pokazao je dva skupa pomaknutih aromatskih signala i proširenih alifatskih signala u rasponu 0,40-1,80 ppm, koji se pripisuju mentilnim skupinama (Slika **8c**), što ukazuje na kvantitativno stvaranje micela. DLS analiza (engl. *dynamic light scattering*) vodene otopine **MA** pokazala je da prosječni promjer micela  $(\text{MA})_n$  iznosi 1,7 nm (slika **8d**). Iz oblika signala dobivenog DLS mjerenjem, uočava se

relativno uska raspodjela veličine čestice, što je u slaganju sa slikom 9 na kojoj su prikazane najvjerojatnije strukture micelnarnih kapsula u kojima je „ $n$ “ u  $\text{MA}_n = 5-7$ . Radijus čestice određen je i spektroskopijom DOSY NMR te iznosi 2,0 nm. Pri određivanju radijusa pomoću DOSY NMR metode koriste se aproksimacije prema kojima se čestice promatraju kao idealne sfere, pri čemu su zanemarene međumolekulske interakcije između kapsula, kao i specifične interakcije s otapalom. Kiroptička svojstva produkta u vodi potvrđena su koncentracijski ovisnim studijama cirkularnog dikroizma. U spektru CD-a uočen je pozitivan Cottonov efekt visokog intenziteta pri 250–300 nm (slika 8e). Enantiomerna kapsula  $(\text{MA}^E)_n$ , formirana iz enantiomera  $\text{MA}^E$ , također pokazuje intenzivan Cottonov efekt suprotnog predznaka.<sup>4</sup>



Slika 8.  $^1\text{H}$  NMR spektar  $\text{MA}$  u  $\text{DMSO}-d_6$  pri (a) s.t. i (b)  $80^\circ\text{C}$ , i  $(\text{MA})_n$  u  $\text{D}_2\text{O}$  pri s.t. (d) DLS mjerenje  $(\text{MA})_n$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , s.t., 25 mM  $\text{MA}$ ). (e) CD spektri (s.t., 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0 mM)  $\text{MA}$  i  $\text{MA}^E$  u  $\text{H}_2\text{O}$ .

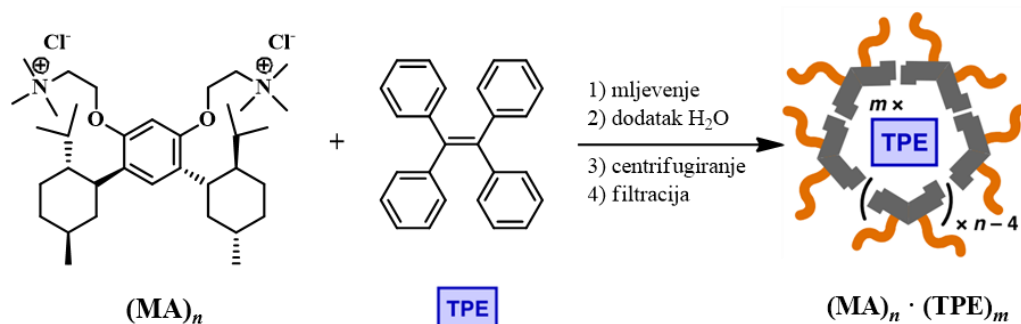
Kombinacijom navedenih eksperimentalnih studija i studija molekularnog modeliranja predloženo je najvjerojatnije stvaranje heksamera  $(\text{MA})_6$  sa sfernom mentilnom jezgrom kao prosječnim produktom (slika 9).



Slika 9. Optimizirane strukture (MM računa) kapsula (a)  $(MA)_5$ , (a)  $(MA)_6$ , (a)  $(MA)_7$ .

## 2.5. Sinteza i karakterizacija kompleksa domaćin-gost

Sinteza svih micela provedena je jednakim, optimiziranim postupkom. U nastavku je, kao primjer, prikazana sinteza  $(MA)_n$  micela s molekulom gosta **TPE** (tetrafeniletlen). Mješavina **MA** i **TPE** u omjeru 1:1 ručno je samljevena upotrebom ahatnog tarionika i tučka, a zatim otopljena u vodi. Centrifugiranjem i filtracijom suspendirane smjese nastala je bistra bezbojna otopina, uključujući kompozit domaćin-gost  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$  (slika 10).<sup>4</sup>



Slika 10. Optimizirani postupak sinteze  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$ .

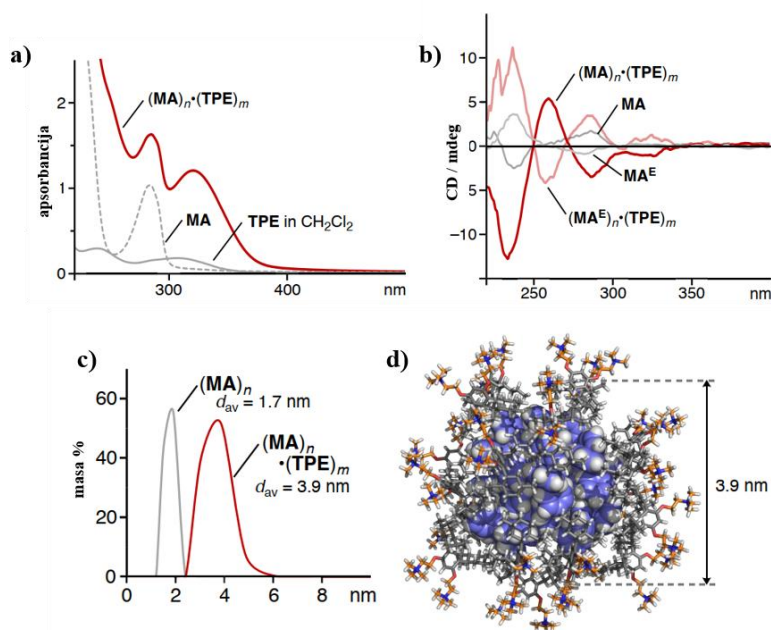
### 2.5.1. Optička svojstva kompleksa domaćin-gost

UV-Vis spektroskopija omogućila je karakterizaciju interakcija između domaćina i gosta unutar supramolekulske micela. Primijećen je značajan hipokromni (plavi) pomak apsorpcijskih maksimuma molekula gosta unutar kapsule, što upućuje na jake interakcije s molekulom donora. To se posebno odnosi na BODIPY i **TPE** boje, čije su apsorpcijske vrpce pomaknute za približno 10-20 nm prema nižim valnim duljinama u odnosu na njihove slobodne forme.

Ovaj plavi pomak može se objasniti stabilizacijom elektronskih stanja gosta unutar micela, kao posljedica međumolekulskih interakcija. Slični fenomeni su primijećeni u prethodnim istraživanjima supramolekulskih sustava temeljenih na koordinacijskim spojevima.<sup>1</sup> Posljedica inducirane kiralnosti su Cottonovi efekti u spektrima, što potvrđuje uspješan prijenos kiralnosti s domaćina na gosta. Najizraženiji CD signali uočeni su kod kompleksa kapsule s BODIPY bojama. Nadalje, primijećeno je da termička obrada sustava može dovesti do značajne reorganizacije interakcija domaćin-gost, a time i do promjene intenziteta i položaja pikova u spektrima. Ova svojstva omogućuju upotrebu supramolekulskih micela kao dinamičkih optičkih modulatora, čime se otvara prostor za istraživanja u području prilagodljivih optičkih materijala.<sup>6</sup>

### 2.5.2. Optička svojstva kompleksa $(MA)_n \cdot (TPE)_m$

UV-Vis spektar pokazuje nove široke apsorpcijske vrpce pri 270 i 320 nm, koje potječu od gosta,  $(TPE)_m$  unutar micela (slika 11a). CD spektar  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$  pokazao je pozitivne i negativne Cottonove efekte u rasponu od 250 do 340 nm s umjerenim faktorom apsorpcijske disimetrije ( $|g_{abs}| = 2,7 \times 10^{-4}$  na 259 nm), čiji je intenzitet vrpce veći od intenziteta  $(MA)_n$  (>3 puta) pri istoj koncentraciji domaćina (slika 11b). Zrcalni, simetrični spektar uočen je kod enantiomera  $(MA^E)_n \cdot (TPE)_m$ . Ovi rezultati pokazali su učinkovit prijenos kiralnosti iz kapsule  $(MA)_n$  u agregat fluorescentne boje  $(TPE)_m$  putem unosa gosta. Struktura kompleksa gost-domaćin okarakterizirana je kombinacijom DLS studije, UV-Vis-a, NMR-a i molekularnog modeliranja. DLS mjerenje  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$  pokazalo je stvaranje malih čestica s prosječnim promjerom jezgre od 3,9 nm (Slika 11c). Studije molekularnog modeliranja sugeriraju da je struktura micela sastavljena od  $(MA)_{21} \cdot (TPE)_{12}$  na sferičan način, dajući promjer kapsule od 3,9 nm (slika 11d), zbog učinkovitih CH- $\pi$  interakcija domaćin-gost i hidrofobnog efekta unutar šupljine micela.<sup>4</sup>

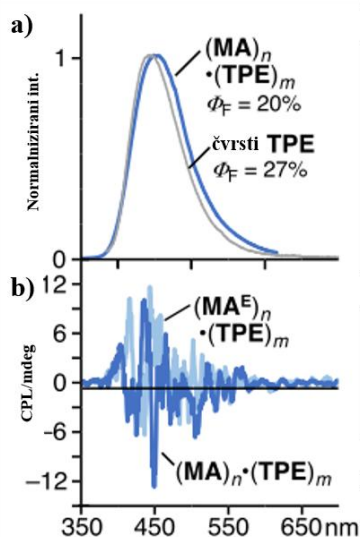


Slika 11. Formiranje supramolekulskog kompleksa domaćin-gost  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$ . (a) UV-Vis spektar  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$ , MA, TPE u DCM. (b) CD spektri  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$  i  $(MA^E)_n \cdot (TPE)_m$  u vodi. (c) Usporedba DLS spektra  $(MA)_n$  i  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$ . (d) DFT optimizirana struktura  $(MA)_{21} \cdot (TPE)_{12}$ .

Osim karakterizacije UV-Vis i CD spektroskopijom, navedenim kapsulama su razjašnjena i svojstva fotoluminiscencije (PL) i CPL u vodenim uvjetima. Slobodni TPE u DCM-u pokazuje izrazito slabu fotoluminiscenciju s kvantnim prinosima emisije ( $\Phi_F$ ) od 0-1%, nakon ozračivanja na 320 odnosno 366 nm. Sama kapsula  $(MA)_n$  emitira nešto jaču PL ( $\Phi_F = 10\%$ ) u vodi. S druge strane, vodene otopine  $(MA)_n \cdot (TPE)_m$  pokazuju relativno jaku plavu fluorescenciju (slika 12a) s  $\Phi_F = 20\%$  ( $\lambda_{\max} = 450$  nm) odnosno  $63\%$  ( $\lambda_{\max} = 485$  nm). Kvantni prinosi znatno su veći u usporedbi s onima u organskom otapalu, zbog neobičnog ponašanja inkapsulacije izazvanog AIE-efektom. Emisija izazvana agregacijom (AIE) je fenomen u kojem određene organske fluorescentne boje pokazuju jaču emisiju svjetlosti u svom agregiranom ili čvrstom stanju u usporedbi s otopljenim.<sup>10</sup> Ovo ponašanje je u suprotnosti s većinom organskih spojeva, koji obično pokazuju smanjenu fotoemisiju u čvrstom stanju zbog procesa kao što je gašenje uzrokovano agregacijom. AIE se prvenstveno pripisuje ograničenom molekularnom kretanju u agregiranom stanju (smanjena fleksibilnost), što potiskuje neradijacijsko rasipanje energije i povećava učinkovitost fluorescencije.<sup>11</sup> Neočekivani AIE efekt u slučaju kapsule

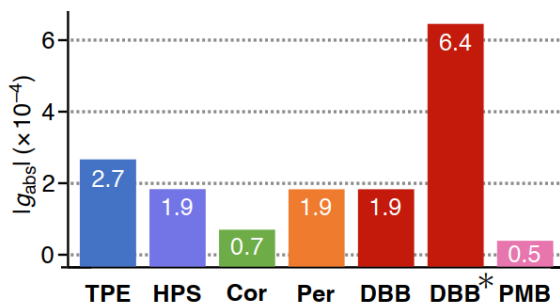
$(\text{MA})_n \cdot (\text{TPE})_m$  dodatno potvrđuje inkapsulaciju gosta u micelu što se očituje pojavom plave fluorescencije relativno jakog intenziteta.<sup>4</sup>

CPL spektri  $(\text{MA})_n \cdot (\text{TPE})_m$ , kao i njen izomer baziran na  $\text{MA}^E$ , pokazuju grubo simetrične, zrcalne vrpce u rasponima 400–550 odnosno 420–550 nm (slika 12b). Apsolutni faktori asimetrije emisije ( $|g_{\text{lum}}|$ ) kompozita domaćin-gost  $(\text{TPE})_m$  procijenjeni su na  $0,8 \times 10^{-3}$  odnosno  $1,7 \times 10^{-4}$ .



Slika 12. (a) Fluorescencijski i (b) CPL spektri  $(\text{MA})_n \cdot (\text{TPE})_m$ .

Osim **TPE** gosta, pripravljene su i  $(\text{MA})_n$  micelle s drugim bojama, kao što su **HPS**, **Cor**, **Per**, **DBB**, and **PMB**. Najizraženiji CD signali uočeni su kod kompleksa micelle s **TPE** i BODIPY bojom **DBB**, tek nakon zagrijavanja na 80 °C što se pripisuje značajnoj reorganizaciji interakcija domaćin-gost, čime se mijenjaju intenzitet i položaj spektralnih karakteristika.  $(\text{MA})_n \cdot (\text{DBB})_m$  imala je i najvišu  $|g_{\text{lum}}|$  vrijednost od svih proučavanih kompozita, oko 6 puta veću od kompozita **TPE**. U literaturi je do sada opisano mnogo primjera<sup>4</sup> s kovalentnim CPL sustavima, no nekovalentni kompoziti domaćin–gost, koji su relativno mali ( $d < 10$  nm), a imaju umjerene do visoke CPL vrijednosti ( $|g_{\text{lum}}| > 10^{-3}$ ) još uvijek su rijetki u vodi.



Slika 13. Apsolutni faktori disimetrije apsorpcije ( $H_2O$ , sobna temperatura, 1,0 mM MA) kompleksa domaćina (MA)<sub>n</sub> uključujući boje TPE, HPS, Cor, Per, DBB i PMB (\*: nakon zagrijavanja na 80 °C).

## 2.6. Zaključak

Terpenske micelarne kapsule predstavljaju učinkovitu platformu za prijenos kiralnosti s domaćina na gosta. Sadrže dobro definiranu i fleksibilnu kiralnu šupljinu koja se formira u vodi iz amfifila na spontan i kvantitativan način. Njihova sposobnost indukcije kiralnosti kod različitih akiralnih boja otvara mogućnosti za široku primjenu. Dobiveni kompoziti domaćin-gost pokazuju intenzivne CD vrpce, zbog učinkovitog nekovalentnog prijenosa optičke kiralnosti s domaćina (kapsule) na gosta (fluorescentnu boju). Micelarna kapsula omogućuje laku pripremu dobro definiranih kompozita domaćin-gost (~4 nm u promjeru) s podesivim kiroptičkim svojstvima, jednostavnim unosom različitih akiralnih boja, za razliku od većine prethodno prijavljenih domaćina s krutim kiralnim šupljinama. Dobiveni kompoziti domaćin-gost mogu se koristiti u vodi, bez kovalentne funkcionalizacije odgovarajućih bojila.

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **116** (2016), 13752–13990.
2. M. Liu, L. Zhang, T. Wang, *Chem. Rev.* **115** (2015), 7304–7397.
3. T. Mori, *Chem. Rev.* **121** (2021) 2373–2412.
4. Y. Hashimoto, Y. Tanaka, D. Suzuki, Y. Imai, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (2024) 23669–23673.
5. Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **59** (2020) 9888–9907.
6. A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46** (2007) 8948–8968.
7. P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 502–518.
8. J. R. Calvin et al., *Org. Process Res. Dev.* **28** (2024) 1734–1751.
9. Y. Liu, T. Lu, W.-F. Tang, J. Gao, *RSC Adv.* **8** (2018) 28637.
10. L. J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 2555–2576.
11. Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 5361–5388.



## § 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

AIE – emisija izazvana agregacijom

BBr<sub>3</sub> – borov tribromid

BODIPY – 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen

CD – dirkularni dikroizam

Cor – koronen

CPL – cirkularno polarizirana luminiscencija

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – cezijev karbonat

DBB – di(tert-butil)pentametil BODIPY

DCM - diklormetan

HBr – bromovodik

HPS – 1,1,2,3,4,5-heksametilsilol

MA – 2,2'-((4-((1R,2R,5S)-2-izopropil-5-metilcikloheksil)-6-((1S,2R,5S)-2-izopropil-5-metilcikloheksil)-1,3-fenilen)bis(oksi))bis(N,N,N-trimetiletanaminij) klorid

TPE – tetrafeniletan

Pd-kompleks – paladijev kompleks

Per – perilen

PL – fotoluminiscencija (engl. *photoluminescence*)

PMB – pentametil borodipirometan

UV-Vis spektroskopija – spektroskopija ultraljubičastog i vidljivog zračenja