

A molekuláris környezet hatása egyes molekulák gyenge kölcsönhatására

MTA doktori értekezés



Dr Kunsági-Máté Sándor

Pécsi Tudományegyetem

Pécs
2018

Tartalom

<i>Bevezetés</i>	5
1. Áttekintés, irodalmi előzmények	7
1.1. Kalixarének	7
1.1.1. A kalixarének szerkezete	8
1.1.2. A kalixarén kehelyméretének szabályozása	8
1.1.3. A kalixarének konformációja	9
1.1.3. A kalixarének szelektív funkcionálizálása és ennek gyakorlati következményei	10
1.1.4. Kalixarének kölcsönhatásai semleges molekulákkal	10
1.2. Antocianidok és polifenolok kölcsönhatása	11
1.2.1. Vörösborok színe	11
1.3. Oldószer-elegyek	14
2. A gyenge kölcsönhatások vizsgálatára alkalmazott anyagok és módszerek	15
2.1. Modellvegyületként alkalmazott, aromás szegmenssel rendelkező molekulák	15
2.1.1. Kalixarének	15
2.1.2. Benzotrifluoridok	17
2.1.3. Fenolok	17
2.1.4. Fullerén származékok	18
2.1.5. Antocianinok	18
2.1.6. Polifenolok	18
2.2. Fluoreszcenciás mérések	19
2.2.1. Intenzitásfüggő mérések	19
2.2.2. Intenzitásfüggetlen mérések	22
2.3. Kalorimetriás mérések	23
2.3.1. Kinetikai paraméterek mérése pásztázó kalorimetriás módszerrel	24
2.4. Műszerek	24
3. Eredmények	25
3.1. Kalixarén származékok kölcsönhatásai semleges molekulákkal	25
3.1.1. Kalixarének kölcsönhatásai kis permittivitású oldószerekben	25
3.1.1.1. Kalix[4]arén és <i>t</i> Bu-kalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumai kloroform oldószerben és kölcsönhatásuk <i>p</i> -klór-benzotrifluoriddal	26

3.1.1.2. Kalix[4]arén és <i>t</i> Bu-kalix[4]arén, valamint benzotrifluorid származékokkal alkotott komplexeik anizotrópia-élettartama kis permittivitású kloroform és nagyobb permittivitású dimetilformamid oldószerekben	28
3.1.1.3. A kalixarén kehely konformációjának hatása a komplexek stabilitására	30
3.1.1.4. A kalixarén és benzotrifluorid molekulák által alkotott komplexek számított stabilitása és a fluoreszcencia intenzitás változásának összefüggése	31
3.1.1.5. Kalix[4]arén foszfonsav és foszfonsav-észter származékainak 4-klór-benzotrifluoriddal alkotott komplexei stabilitása kloroformban	35
3.1.1.6. A kalix[4]arén foszfonsav és foszfonsav-észter származékainak 4-klór-benzotrifluoriddal alkotott komplexei stabilitásának kvantumkémiái vizsgálata	38
3.1.1.7. A kehely-konformáció hatásának értelmezése	40
3.1.2.1. Kalix[4]arén és <i>t</i> Bu-kalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumai primer alkoholokban és kölcsönhatásuk 4-klór-benzotrifluoriddal	40
3.1.2.2. Az oldószer permittivitásának hatása a komplex stabilitására	41
3.1.3.1. A vendégmolekula elektrofil karakterének hatása a komplexek stabilitására vizes oldatban	42
3.1.3.2. A fluoreszcenciás és kalorimetriás mérési eredmények összehasonlítása	45
3.1.3.3. Egyensúlyi konformáció	45
3.1.3.4. A termodinamikai paraméterek változása a vendégmolekula elektrofil karakterének függvényében	46
3.1.3.5. Az entrópia változása kalixarén-fenol gazda-vendég komplex képződésekor	46
3.1.3.6. Kalix[6]arén-hexaszulfonát kölcsönhatása <i>para</i> - és <i>orto</i> -krezol vendégmolekulákkal	47
3.1.3.7. A gazdamolekula konformációjának és az oldószer permittivitásának hatása	48
3.1.3.8. Rezorcinarének és kavítandok fenollal mutatott komplexképzési hajlamának összehasonlítása	52
3.1.4. Kalixarének kölcsönhatása aromás szegmenssel rendelkező molekulákkal vizes oldószerben	56
3.1.4.1. Fullerének extrakciója vizes oldószerbe kalixarénekkel	56
3.1.4.2. Az entrópia szerepe funkcionizált fullerének és kalixarének kölcsönhatásakor	63

3.1.5.1. Vas(II) és vas(III) ionok hatása kalixarén és fenol komplexek stabilitására	64
3.1.5.2. A gazda-molekula sav – bázis egyensúlya	64
3.1.5.3. Az 1f rezorcinarén kölcsönhatása vas ionokkal	66
3.1.5.4. Rezorcinarén – vas(II) komplexek kölcsönhatása fenolokkal	68
3.2. Antocianinok kölcsönhatása polifenolokkal	72
3.2.1. Malvidin-3- <i>O</i> -glükozid kölcsönhatása polifenolokkal	72
3.2.2. Vas(II) és vas(III) ionok hatása malvidin-3- <i>O</i> -glükozid polifenolokkal alkotott komplexeinek stabilitására	75
3.2.3. Komplexek stabilitása a fermentációs időszakban. Malvidin-3- <i>O</i> -glükozid kölcsönhatása ellagsavval változó molekuláris környezetben	77
3.2.4. Malvidin – ellagsav komplexek modellezése	80
3.2.5. Oldószer-relaxációs mérések	83
3.2.6. Az entrópia szerepe a solvatációs héj szerkezet-változásában víz-etanol elegyben	85
3.2.7. Az oldószer-relaxáció vizsgálata malvidin – polifenol komplexeken	85
3.2.7.1. A malvidin-3- <i>O</i> -glükozid fluoreszcencia élettartamának függése az oldószer összetételétől	86
3.2.7.2. Oldószer-relaxációs mérések malvidin-3- <i>O</i> -glükozidon	88
3.2.7.3. Polifenolok oldószer-relaxációs idejének mérése	89
3.2.8. Gyakorlati alkalmazások	91
3.2.9. Malvidin – ellagsav komplexek oldószer-elegyekben történő képződésének kinetikai vonatkozásai	93
3.3. Oldószer-elegyekre vonatkozó további vizsgálatok	95
3.4. Oldószer-elegyek tömbfázisának szerkezetére vonatkozóan végzett vizsgálatok	100
Összefoglalás	101
Az eredmények hasznosítása, hasznosíthatósága	111
A dolgozatban felhasznált saját publikációk	112
Irodalom	115
Köszönetnyilvánítás	122

Bevezetés

Biológiai rendszerek működésében a gyenge molekuláris kölcsönhatásokon alapuló kémiai egyensúlyok igen fontos szerepet játszanak. A bonyolultabb biokémiai folyamatok mellett meghatározóak gyógyszermolekulák dokkolásában egyes transzfer fehérjéken, de más óriásmolekulák, például DNS-hez történő beépülésükben is. E gyenge kölcsönhatások ugyancsak fontosak a gyógyszermolekulák kimutatására, vagy molekuláris csomagolására fejlesztett konténermolekulák, vagy molekuláris kapszulák működésében, működésük szabályozásában is. Az egymással kölcsönhatásban lévő molekulákat, ill. molekula részleteket körülvevő szolvátburok kialakulásának és szétesésének folyamatai az egyensúlyok hőmérsékletfüggésének szabályozásában is meghatározóak. Mindezen gyakorlati jelentőségű okok miatt jelen dolgozatban az elmúlt két évtizedben a hidrogénkötéses oldószerek, ill. ezek elegyeiben, néhány esetben aprotikus oldószerekben, összességében széles permittivitás-tartományt átfogó oldószerekben tanulmányozott kémiai egyensúlyok termodinamikai és kinetikai sajátosságaira vonatkozóan szerzett tapasztalatokat foglaltam össze.

Közelebbről szemlélve a fentiekben említett gyenge kölcsönhatásokat kiemelendő, hogy a természetben, különösen az élő rendszerekben előforduló molekulák igen nagy hányada rendelkezik aromás, π -pályákon elhelyezkedő, delokalizált elektronokat tartalmazó szerkezeti részlettel. E molekulák között többnyire csak igen gyenge kölcsönhatás jöhet létre, aminek azonban döntő jelentősége van például a biológiai makromolekulák szerkezetének kialakításában is. Emellett ez a kölcsönhatás számos, gyakorlati szempontból is kiemelkedően fontos felhasználási lehetőséggel bír, többek között a kémiai érzékelők, a kémiai analízis, valamint az elválasztástechnika területén.

Az elmúlt néhány év során az aromás molekulák π - π kölcsönhatásának molekulaszervezeti vonatkozásait, valamint a molekuláris környezetnek a kölcsönhatásra kifejtett hatását tanulmányoztuk. A modellrendszerként választott kalixarén és monociklusos aromás molekulák közötti kölcsönhatás vizsgálata során leírtuk a molekula-konformációnak, az oldószer permittivitásának, valamint a kölcsönható aromás rendszerek elektronsűrűségének a π - π kölcsönhatásra gyakorolt hatását. Kimutattuk, hogy 'lágý' ionok a kation- π kölcsönhatás révén képesek az egyébként közel neutrális molekularészek kölcsönhatását jelentős mértékben felerősíteni. A vizsgálatokhoz alkalmazott nagyérzékenységű fluoreszcenciás, mikrokcalorimetriás és elméleti kémiai módszerek a π - π kölcsönhatások részletes

termodinamikai leírását tették lehetővé. Megállapítottuk, hogy a kölcsönhatást a kinetikai és termodinamikai folyamatok versengése jellemzi, ami a kalixarének molekuláris kapszulákként való alkalmazhatóságát nagymértékben kiszélesítheti. Az alap kutatás során szerzett ismereteink a vörösborok színének kialakításában nagy jelentőségű kopigmentáció leírásában, ill. szabályozásában nyertek gyakorlati alkalmazást. Oldószer-elegyekben végzett vizsgálatok szerint az oldószermolekulák aromás szegmensek körüli koordinációját az entrópia változása nagymértékben befolyásolja. E hatás nagy gyakorlati jelentőséggel bír, ugyanis mind a biológiai rendszerekben lejátszódó egyensúlyok, mind pedig a kémiai érzékelők alkalmazásai összetett mátrixban történnek.

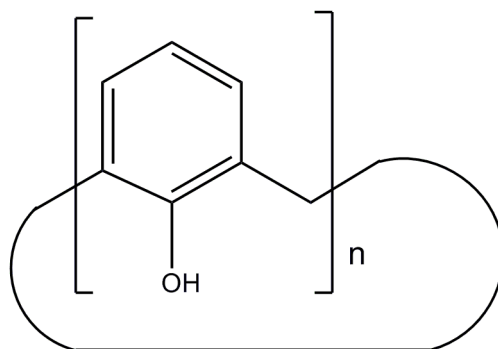
A fenti tematikus csoportosításnak megfelelően a vizsgálatok eredményeit az alábbiak szerint mutatom be:

- A) Kalixarének és semleges aromás molekulák kölcsönhatása*
- B) Policiklusos molekulák π - π kölcsönhatása*
- C) Gyenge molekuláris kölcsönhatások oldószer – elegyekben*

1. Áttekintés, irodalmi előzmények

1.1. Kalixarének

A kalixarének olyan, fenol-származékokból felépülő vegyületek, melyeket legtöbbször a 2-es és 6-os pozícióban atomok, vagy atomcsoportok (alapesetben metilén-csoportok, továbbá pl. kén /tiakalixarének/ vagy $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ /oxakalixarének/) gyűrűszerűen kapcsolnak össze (1.1. ábra).¹ A vegyületcsoport egyes tagjai kationokkal vagy anionokkal, esetenként semleges molekulákkal szelektív komplexképző kölcsönhatást mutatnak. Ez a tulajdonság széleskörű gyakorlati alkalmazást biztosít számukra az analitikai kémia, ezen belül a szelektív kémiai érzékelők területén.^{2,3} Emellett ezek a molekulák napjainkban azért is a tudományos érdeklődés homlokterébe kerültek, mert a kalixarén 'gazda' molekula például a gyógyszerkémiaiában molekuláris csomagolóanyagként, a környezeti kémia területén pedig érzékeny detektorként is fontos szerepet játszhat. A kalixarének analitikai és elválasztástechnikai alkalmazásáról,² ionokkal történő kölcsönhatásuk termodinamikai⁴ tulajdonságairól, a molekulák oxidációs sajátosságairól,⁵ folyamatosan jelennek meg közlemények. Elméleti kémiai modellezésükről,^{6,7} fémionok irányába tapasztalt komplexképzési hajlamukról összefoglaló közlemények is megjelentek.^{8,9,10} A kalixarének vonatkozásában néhány hazai kutatócsoport is nagyon jelentős eredményeket ért el, például igen széleskörű szintézisük,^{11,12,13} részletes karakterizálásuk,¹⁴ és szelektív kémiai érzékelőkben történő alkalmazásuk,¹⁵ rezgési analízisük¹⁶ áll a hazai érdeklődés középpontjában. A kalixarének fluoreszcenciás viselkedése komplexképzéskor jelentősen megváltozik, ami lehetővé teszi a komplexképződés nagy érzékenységgű fluoreszcenciás módszerrel történő detektálását.



$$n = 4-8$$

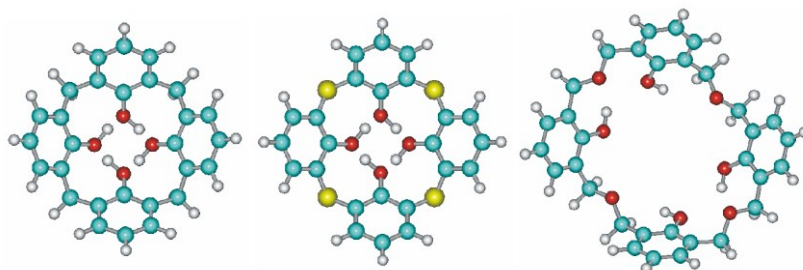
1.1. ábra Kalix[n]arén

1.1.1. A kalixarének szerkezete

A kalixarének kehely alakú molekulászerkezete széles körben ismert, ezért itt csak azokat a szerkezeti tulajdonságokat mutatom be, melyek a gyenge molekuláris kölcsönhatásokban jelentős szerepet játszanak. Első és talán legfontosabb tulajdonság az, hogy ha a kalix váz alsó peremén OH csoportok vannak, akkor az alsó peremen ciklikus hidrogénkötés jöhet létre. Ez a molekulát u.n. 'erősen nyitott', kónikus konformációban stabilizálja. Amennyiben a ciklikus hidrogénkötés kialakul, és az egyes konformerek közötti átmenetet más effektusok nem gátolják, akkor a kónikus konformerén kívül más nem fordulhat elő e konformer kimagasló stabilitása miatt. Abban az esetben azonban, amikor az egyes konformerek közötti átmenetet jelentős aktiválási energiák jellemzik, vagy sztérikus hatások – például a felső peremen nagy térkitöltésű *tercier*-butil csoportok - gátolják, akkor a szintézis során többféle konformációjú termék keletkezhet.

1.1.2. A kalixarén kehelyméretének szabályozása

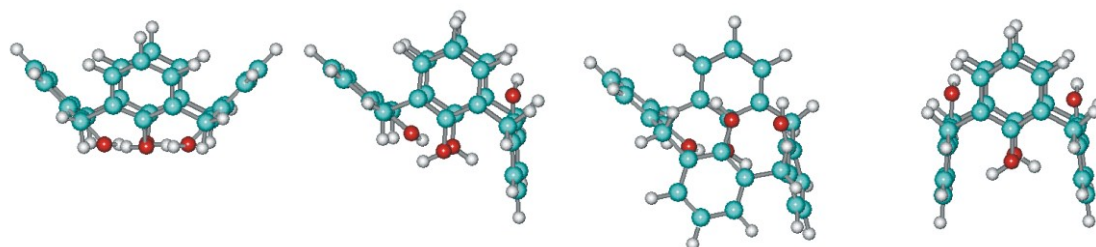
A kalixarén kehely méretét elsősorban az határozza meg, hogy hány fenol szegmens kapcsolódik gyűrűszerűen egymáshoz. Emellett további paraméter a gyűrűket összekötő hidak mérete: attól függően, hogy e hidakat milyen méretű atomok, ill. milyen hosszú atomcsoportok alkotják, a kehely mérete viszonylag pontosan változtatható. Az 1.2. ábrán metil-, tia- és oxa-kalix[4]aréneket láthatunk. Az első esetben szén, a másodikban kén, a harmadikban oxigén és szén atomok vesznek részt a kehely alkotó fenolgyűrűk összekapcsolásában.



1.2. ábra Kalix[4]arének kehelyének változása az összekötő hidak méretével (felülnézet). Kalix[4]arén (bal oldalon), tiakalix[4]arén (középen) és oxakalix[4]arén (jobb oldalon)

1.1.3. A kalixarének konformációja

A kalixarének konformációját alapvetően a gyűrűk száma és a gyűrűket összekötő hidak mérete együttesen határozza meg. Legelterjedtebb származékok a 4, 5 vagy 6 gyűrűből álló kalixarének, de 8 gyűrűből álló származék is gyakran szerepel az irodalomban. Ennél nagyobb gyűrűszámmal, ill. kehelymérettel rendelkező kalixarének azért nem terjedtek el, mert molekulavázuk annyira flexibilis, hogy a számtalan konformer eredményes vizsgálata vagy célirányos felhasználása nagyon nehézkes. A kalixarén származékok legnépszerűbb családját kétségtelenül a kalix[4]arének képezik. A kalix[4]aréneknek négy szterikus szempontból jól elkülöníthető konformációja ismert. Ezek a kónikus, a részlegesen kónikus, disztális, illetve proximális alternáló változat (1.3. ábra). A konformációk az aromás szerkezeti elemek orientációja szerint különböznek, vagyis abban, hogy a fenolgyűrűk –OH csoportjai milyen irányban helyezkednek el.



1.3. ábra Kalix[4]arének jellemző konformációi.

Balról jobbra: kónikus, részlegesen kónikus, proximális-alternáló és disztális-alternáló.

A fentiek közül a kónikus konformáció kitüntetett szerepet játszik. Ennek oka az alsó peremen elhelyezkedő ciklikus hidrogénkötés, mely a kalixarén kelyhét stabilizálja és ezáltal egy kehelyszerű, szobahőmérsékleten stabilis konformert hoz létre. Az egyensúlyi konformációt az említett hidrogénkötéseken kívül a 4-helyzetű szubsztituensek, gyakran *tercier*-butil csoportok szterikus hatása, valamint a gyűrűket összekapcsoló hidakon fellépő torziós hatások is befolyásolják. Ezen effektusok felhasználásával lehetőség van a kehelyszerű szerkezet konformációjának célirányos megváltoztatására. Így például a kalix[4]arének esetében két átellenes benzolgyűrűn elhelyezkedő –OH csoportnak más, különböző lánchosszú, például metilén, etilén, propilén, stb. csoportokkal történő helyettesítésével a kehely körszimmetriája torzítható. Ezzel a komplexképzési hajlam változtatható.¹⁷

1.1.3. A kalixarének szelektív funkcionálizálása és ennek gyakorlati következményei

A kalixarének, főként a kalix[4]arének alsó peremen történő funkcionálizálásának lehetősége az alsó peremen ciklikus hidrogénkötésekkel rendelkező alapvegyület szerkezetének felderítését követően azonnal felvetődött. Az OH csoportok éterekké és észterekké történő egyszerű átalakítása során olyan származékokhoz jutottak, melyek az alapvegyületétől teljesen eltérő fizikai-kémiai sajátságokkal rendelkeznek.¹⁸ Azonban a kalixarének akkor váltak különösen közkedvelt vegyületekké a szupramolekuláris kémiában, amikor az alsó peremen lévő OH csoportok szelektív funkcionálizációját sikerült megvalósítani.^{19,20,21,22}

A kalixarén váz alsó pereméhez kapcsolt szubsztituensek közül a foszfor tartalmúak szinte mindegyike kiemelkedő gyakorlati jelentőséggel rendelkeznek. Az irodalomban elsőként foszfor donor atomot tartalmazó kalixarén vegyületekről számoltak be,^{23,24,25,27} majd ezek réz,²⁴ platina^{25,26} és arany²⁷ komplexeinek vizsgálatáról jelentek meg közlemények. Lantanoidák és aktinoidák elválasztására kalix[n]arén foszfin-oxidokat,²⁸ míg platina-, palládium- és ródiium-katalizált karbonilezési reakciókban foszfin- és foszfinit ligandumú kalixaréneket használtak.²⁹ Lantanoidák szerves oldószerben történő extrakciójára foszfonát csoportot tartalmazó kalixaréneket használtak fel.³⁰

1.1.4. Kalixarének kölcsönhatásai semleges molekulákkal

Habár a kalixarének ionokkal történő kölcsönhatását korábban felismerték, kondenzált fázisú mérések során azonnal felmerült, hogy – amennyiben a komplexképződés a kalixarén kelyhében történik – kisméretű oldószermolekulák befogadása is megvalósulhat. Először Arena és munkatársainak ¹H NMR mérései adtak egyértelmű kísérletes bizonyítékot arra, hogy vízdoldható kalixarének kisméretű, semleges szerves molekulákkal (alkoholok, ketonok és nitrilek) komplexet alkotnak.³¹ Megállapították, hogy a CH-kötéseket tartalmazó, kisméretű, poláros szerves molekulák szilárd fázisban a kalix[4]arének apoláros kelyhének belsejében találhatóak.³² Ezzel párhuzamosan a kalixarén kehely semleges molekulák irányába mutatott komplexképzési hajlamát *ab-initio* számításokkal is tanulmányozták.^{33, 34} Megállapították, hogy a kehely szelektivitása, ill. molekulafelismerő karaktere annak tulajdonítható, hogy az alsó és felső peremen elhelyezkedő szubsztituensek szterikus gátló hatása az aromás szegmenseket összekötő hidakon fellépő torziós hatásokkal párosulnak. A komplexképzést és a vendégmolekula belépésének folyamatát vizes oldószerben

finom konformációs és elektrosztatikus effektusok szabályozzák. Jól ismert, hogy valamely CH csoport kölcsönhatása az aromás vegyületek π -elektron-rendszerével energetikailag kedvezményezett.^{35,36} Szintén kimutatták, hogy a vendégmolekulák kehelyben történő stabilizálásához a CH- π típusú kölcsönhatások jelentős, néha meghatározó szerepet játszanak.^{37,38} Novoa és Mota³⁹ CH- π , illetve OH- π kölcsönhatásokat mutatott ki olyan vegyületek molekulái között, melyek π -elektronokat és -CH, valamint -OH csoportokat egyaránt tartalmaznak. A CH- π kölcsönhatás *p*-xilol - kalixarén komplexek esetében érdekes 'cikk-cakk' kristályos szerkezet kialakulásához vezet.⁴⁰

1.2. Antocianidok és polifenolok kölcsönhatása

Az antocianidok (vagy antocianidinek) a 2-fenilbenzopirán só polihidroxi és polimetoxi származékai. E vegyületek különböző monoszacharidokkal képzett glikozidjai az antocianinok, melyek a természetben nagyon elterjedtek, számtalan gyümölcs, zöldség, virágok és más növényi részek színéért elsődlegesen felelősek.^{41,42} E vegyületek a rájuk jellemző színtartományban különböznek más flavonoktól és egyes protonált formáik aránya a pH változtatásával módosítható.⁴³ Az antocianinokat növényekből és növényi maradványokból extrahálják, pl. a szőlő héjából is számottevő mennyiségben állítják elő. E vegyületeket élelmiszer színezékként, gyógyhatású készítményekben és gyógyszerekben is alkalmazzák.⁴⁴

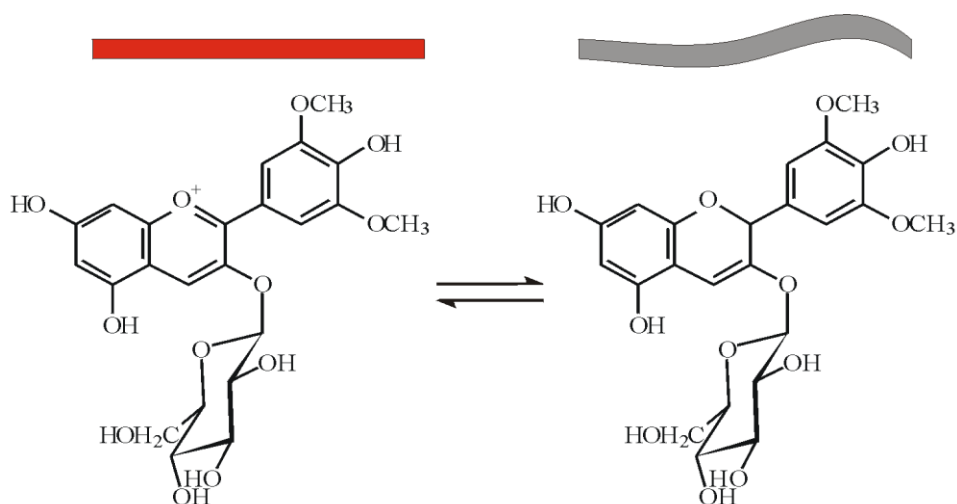
1.2.1. Vörösborok színe

Számos kutatási eredmény kimutatta, hogy más anyagok jelenléte, így például fenolok, flavonok és fémionok, továbbá más antocianinok is a kopigmentáció jelenségén keresztül az antocianinok színét módosítják.⁴⁵ Az antocianinok és polifenolok együttes jelenléte kifejezettebb színérzetet kelt, aminek oka a spektrális tulajdonságok hiperkrom, ill. hipszokrom eltolódása.⁴⁶ A spektrális tulajdonságok kölcsönhatás miatt bekövetkező változása lehetővé teszi, hogy a molekulák asszociációját, vagyis az antocianin-polifenol komplexek kialakulását UV/VIS spektrofotometriás, vagy a sokkal érzékenyebb fluoreszcenciás módszerrel nyomon követhessük.

Az antocianinok szerkezete a színhatást és a komplexképződést is közismerten befolyásolja, így például az antocianin – diglükózid nagyobb hiperkrom eltolódást mutat, mint a mono-glükózid.⁴⁷ A gerjesztett elektronállapothoz rendelhető

elektrontranszferre⁴⁸ és a töltéstranszferre épülő kopigmentációra vonatkozóan⁴⁹ a közelmúltban részletes vizsgálatok történtek.

A fentiek gyakorlati jelentősége abban rejlik, hogy a vörösbor színe az egyik legfontosabb minőségi paraméter, amely döntően befolyásolja a borok érzékszervi megítélését. A fogyasztók döntéshozatalában is jelentős szerepet játszik a termék színe. A vásárlók inkább a mélyebb színárnyalatú vörösborokat választják, ezért meg kell akadályoznunk, hogy a tárolás ideje alatt a bor veszítsen eredeti színéből. A borok sok élelmiszerüzletben a polcon intenzívebb fényhatásnak vannak kitéve, melynek következtében az öregedési folyamat gyakran a sokszorosára gyorsul fel. Éppen ezért nagyon fontos, hogy olyan eszközt adjunk a borászok kezébe, melynek segítségével a lehető legnagyobb mértékben képesek stabilizálni boraik színét és természetesen a vásárlók elvárása is az, hogy a hagyományos magyar borok kóstolásakor bizonyos idejű tárolás után is a szőlőfajtura jellemző színnel rendelkezzen a bor.



1.4. ábra A malvidin-3-*O*-glükózid két származéka: mélyvörös színt eredményező flavílium kation (balról) és színtelen kromenol (jobbról)

A vörösborok színét nagyon sok tényező befolyásolja, melyek közül kiemelkedő jelentőséggel bír a korábban már említett kopigmentáció. A jelenség annak köszönhető, hogy egyrészt laza kötés alakul ki a színalkotó antocianinok és más (színtelen) vegyületek, az ún. kopigmentek között, másrészt kovalens kötések jönnek létre a két csoport között. A folyamat során a színtelen vegyületek molekulái - mintha „szendvicset” alkotnának - az antocianinokkal párhuzamosan helyezkednek el és így eltolják a kémiai egyensúlyt a halvány/színtelen kromenol és az erős vörös színű

flavílium kation között, a flavílium kation javára. A folyamatot követően a bor színe sötétebb, mélyebb lesz. Míg a fiatal bor színének kialakításában a szabad antocianinok szerepe a legmeghatározóbb, addig a legújabb kutatások azt mutatják, hogy az idősebb borok színeképződésében a kopigmentáció 30-50%-ban játszhat szerepet. Fontos tehát, hogy részletesen foglalkozzunk a kopigmentáció jelenségével, hogy jobban megértsük a folyamat hátterét és lehetséges megoldásokat keressünk a hagyományos vörösborok színének stabilizálására.

Korábbi vizsgálatok során^{50,51} a legfontosabb kopigmenteknek a tanninokat és a flavan-3-olokat tartották, de az újabb vizsgálati eredmények szerint különösen a hidroxifahéjsavak sokkal meghatározóbb szerepet töltenek be a kopigmentáció létrejöttében.^{52,53} Megállapították, hogy a kávéssav és a szinapinsav a vörösbor erős kopigmentjei. A kávéssav a modell oldatban is erőteljes stabilizáló hatást gyakorolt a kianidin-3,5-glükozidra. Korábbi vizsgálatok szerint^{54,55} a *p*-kumársav még erősebb kopigmentáló hatású, mint a kávéssav. Természetesen a szőlőfajta is fontos szerepet játszik abban, hogy milyen mértékben zajlik le a kopigmentáció. Ezt az antocianidok kémiai struktúrája alapján állapították meg, majd Berké és de Freitas vizsgálatai támasztották alá.⁵⁶ Kutatási eredményeik szerint nemcsak az antocianidok között van nagy különbség, hanem az antocianinokon belüli sztereokémiai viszonyok is meghatározó szerepet játszanak a kopigmentáció mértékében.

Jelenleg kevés információ áll rendelkezésünkre arról, hogy milyen energetikai állapotok uralkodnak a kopigment-komplex kialakulása folyamán. Az azonban nyilvánvaló, hogy a kopigmentációt a molekulák asszociációjának szabadentalpia-változása határozza meg. Az ehhez kapcsolódó egyik munkában⁵⁷ megvizsgálták, hogy a malvin szinapinsavval létrejövő kopigmentációja során milyen asszociációs folyamatok játszódnak le és meghatározták ezek szabadentalpia (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) és entrópia-változását (ΔS^0). Megállapították, hogy a pH=2,5-ről pH=3,6-ra való átmenet során a szabadentalpia-változás jelentősen megnőtt. A kopigmentáció, mint komplexképződési folyamat termodinamikai hátterének részletesebb megismerése után pontosabban megbecsülhető, hogy mely szintelen fenolok csoportosulnak a színeképző antocianinok köré/mellé és így milyen mértékben stabilizálják a bor színét.

1.3. Oldószer-elegyek

A molekulák közötti gyenge kölcsönhatások a természetben ismert meghatározó szerepet töltenek be. Ezekre a kölcsönhatásokra a molekuláris környezet jelentős hatást gyakorol, különösen kondenzált fázisban és többkomponensű oldószerekben.^{58,59} Az összetett, többkomponensű oldószerek összetett tulajdonságainak az egyes komponensek fizikai-kémiai tulajdonságainak felhasználásával történő leírására jelentős erőfeszítések történtek.^{60,61} E vizsgálatok az oldószer molekulák két jellemzőjére helyezték a hangsúlyt: egyrészt a folyadékfázist alkotó oldószermolekulák asszociációkészségére, másrészt a folyadék fázis permittivitására. Így e vizsgálatok során az elegyek fizikai-kémiai tulajdonságainak leírása a komponensek jelentős⁶² ill. elhanyagolható⁶³ asszociációkészsége, továbbá a hasonló⁶⁴ ill. jelentősen eltérő⁶⁵ permittivitásuk alapján történt. E kérdéseket az ionfolyadékok, mint speciális kétkomponensű oldószerek vizsgálata ismét előtérbe helyezte.⁶⁶ A dielektromos tulajdonságok figyelembevétele során folytonos elektromos tér jelenlétét feltételezik annak ellenére, hogy egy napjainkban megjelent,⁶⁷ valamint több korábbi úttörő munka^{68,69} is rávilágított a többkomponensű oldószerek dielektromos sajátságainak a folytonos háttérrel feltételező modellek felhasználásával számítható és a mérési eredmények közötti jelentős eltérésekre. E tekintetben ezideig nem született átfogó, értelmező munka, aminek feltételezhető oka az, hogy az egyes konkrét esetek teljesen eltérő vizsgálati módszereket igényelnek. Esetünkben sem tudunk teljességre törekedni, mindössze azt tűzhattük ki célul, hogy egyes antocianin és polifenol molekulák esetében – a borok fermentációs időszakára jellemző oldatösszetétel vonatkozásában – részletesebben megvizsgáljuk, hogy az adott kölcsönhatást az oldószer elegyek milyen paraméterei befolyásolhatják lényegesen.

2. A gyenge kölcsönhatások vizsgálatára alkalmazott anyagok és módszerek

2.1. Modellvegyületként alkalmazott, aromás szegmessel rendelkező molekulák

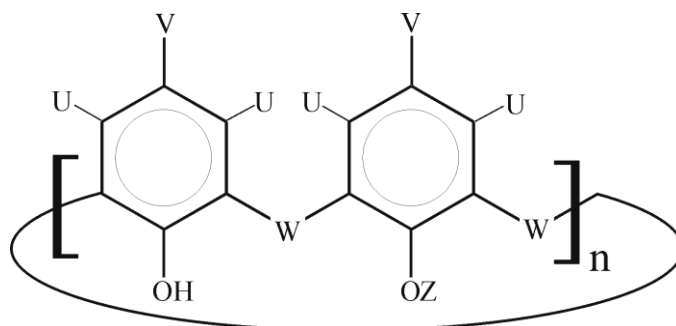
A méréseink során alapvetően hat vegyületcsoportot, ill. ezek kölcsönhatását tanulmányoztuk:

- 1: kalixarének, rezorcinarének és kavitandok
- 2: benzotrifluoridok
- 3: fenolok
- 4: fullerének
- 5: antocianidok
- 6: polifenolok

2.1.1. Kalixarének

A vizsgálatainkhoz alkalmazott kalixarén származékok nagyobb részének szintézise Bitter István munkája. A kavitandok és egyes kalixarén származékok előállítását Kollár László és Csók Zsolt végezte. A szintézis részletei nem képezik e dolgozat tárgyát, ezért e tekintetben csak a vonatkozó közleményekre hivatkozunk.

A kalixarének vegyületcsoportján belül három származékkal foglalkoztunk részletesen: a klasszikus értelemben vett kalixarénekkel, ahol a kelyhet felépítő aromás gyűrűk legalább egyike fenol szegmens, ezenkívül rezorcinaréneket és kavitandokat vizsgáltunk. Utóbbiak esetében az aromás gyűrűk *meta* helyzetben történő összekapcsolása merev molekulaszervezetet eredményez.



2.1. ábra Kalixarének

A 2.1. táblázatban foglaltuk össze az általunk vizsgált kalixaréneket. Az azonos sajátossággal rendelkező molekulák jól elkülöníthetők. Így például az **1ax**, **1bx**, **1cx** és **1dx** családok valamennyien kalix[4]arének. Az **1ax** csoport a felső peremen hidrogént,

az **1bx** csoport a felső peremen *tercier*-butil csoportokat tartalmaz, az alsó peremen egymással szemközti pozícióban *-O*-alkil csoportokat tartalmaz. Az **1cx**, ill. **1dx** családot az alsó peremen foszfonsav, ill. foszfonsav-észter, felső peremen hidrogén, vagy *tercier*-butil csoportok jellemzik.

2.1. táblázat Kalixarén származékok

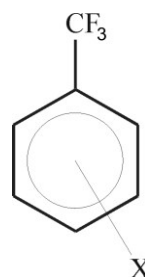
Csoport	Jelölés	Szubsztituens				
		U	V	Z	W	n
kalix[4]arén	1aa	H	H	H	CH ₂	2
	1ab	H	H	-CH ₃	CH ₂	2
	1ac	H	H	-C ₂ H ₅	CH ₂	2
	1ad	H	H	-C ₃ H ₇	CH ₂	2
	1ae	H	H	-C ₄ H ₉	CH ₂	2
<i>t</i> Bu-kalix[n]arén	1ba	H	- <i>t</i> Bu	H	CH ₂	2
	1bA	H	- <i>t</i> Bu	H	CH ₂	3
	1bb	H	- <i>t</i> Bu	-CH ₃	CH ₂	2
	1bc	H	- <i>t</i> Bu	-C ₂ H ₅	CH ₂	2
	1bd	H	- <i>t</i> Bu	-C ₃ H ₇	CH ₂	2
kalix[4]arén foszfonsav	1be	H	- <i>t</i> Bu	-C ₄ H ₉	CH ₂	2
	1ca	H	- <i>t</i> Bu	-CH ₂ P(O)(OH) ₂	CH ₂	2
	1cb	H	- <i>t</i> Bu	-(CH ₂) ₂ P(O)(OH) ₂	CH ₂	2
	1cc	H	- <i>t</i> Bu	-(CH ₂) ₃ P(O)(OH) ₂	CH ₂	2
	kalix[4]arén foszfonsav észter	1da	H	- <i>t</i> Bu	-CH ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	CH ₂
1db		H	- <i>t</i> Bu	- (CH ₂) ₂ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	CH ₂	2
1dc		H	- <i>t</i> Bu	- (CH ₂) ₃ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	CH ₂	2
kalix[6]arén	1ea	H	-SO ₃	H	CH ₂	3
tiakalix[4]arén	1eb	H	-SO ₃	H	CH ₂	2
kalix[4]rezorcinarén oktakarboxilát	1f	OCH ₂ COOH	H	H	S	2
nitrokalix[4]arén	1ga (kónikus)	H	-NO ₂	-C ₂ H ₅	- CH- CH ₃	2
	1gb (részlegesen kónikus)	H	-NO ₂	-C ₂ H ₅	CH ₂	2
rezorcinarén	1ha	-OH	-CH ₃	H	CH ₂	2
kavitand	1hb	U+U = OCH ₂ O	-CH ₃	H	- CH- CH ₃	2

2.1.2. Benzotrifluoridok

Környezeti kémiai jelentőségük miatt a jelen vizsgálataink egy részéhez vendégmolekulaként a növényvédőszerekben szerkezeti részletként megtalálható benzotrifluoridok egy csoportját, nitro- csoportokkal, ill. klór-atomokkal szubsztituált származékokat választottuk. A benzotrifluoridok jelölését az alábbi táblázat tartalmazza.

2.2. táblázat Benzotrifluoridok

Jelölés	NO ₂	Cl
	pozíció	
2a	3	4
2b	3,5	4
2c	5	2
2d	-	2,4
2e	-	3,4,5
2f	-	4
2g	-	2



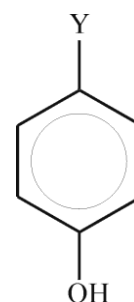
2.2. ábra
Benzotrifluoridok

2.1.3. Fenolok

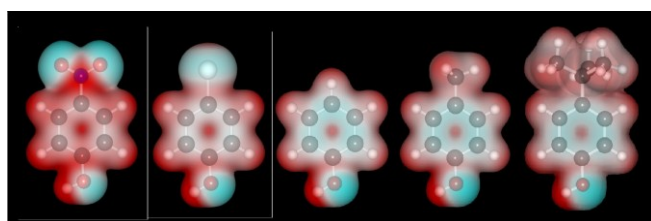
Az aromás szegmessel rendelkező molekulák esetében tanulmányozni kívántuk az aromás gyűrű elektronsűrűségének a kölcsönhatásra gyakorolt hatását. Ehhez para-szubsztituált fenolok egy csoportját választottuk és ezt a tulajdonságot a funkciós csoportok Hammett-paraméterével jellemeztük.

2.3. táblázat Fenolok

Jelölés	Hammett paraméter	para-szubsztituens Y	
3a	0.78	NO ₂	
3b	0.23	Cl	
3c	0.00	H	
3d	-0.17	CH ₃	<i>p</i> -krezol
3e	-0.21	<i>t</i> Bu	
3f	-0.17	<i>o</i> -CH ₃	<i>o</i> -krezol



2.3. ábra Fenolok



2.4. ábra Fenolszármazékok (**3a-e**) B3LYP DFT/6-31G módszerrel számított elektronsűrűsége. (balról jobbra: *p*-nitrofenol (**3a**), *p*-klór-fenol (**3b**), fenol (**3c**), *p*-krezol (**3d**), *p*-*t*Bu-fenol (**3e**))

2.1.4. Fullerén származékok

Vizsgálatainkhoz három fullerén vegyületet használtunk: a C₆₀ alapvegyületet, valamint ennek kétféle funkcionizált származékát: *N*-fenil-fulleropirrolidint és *N*-metil-fulleropirrolidint. A dolgozatban az alábbiak szerint jelöltem őket:

2.4. táblázat Fullerének

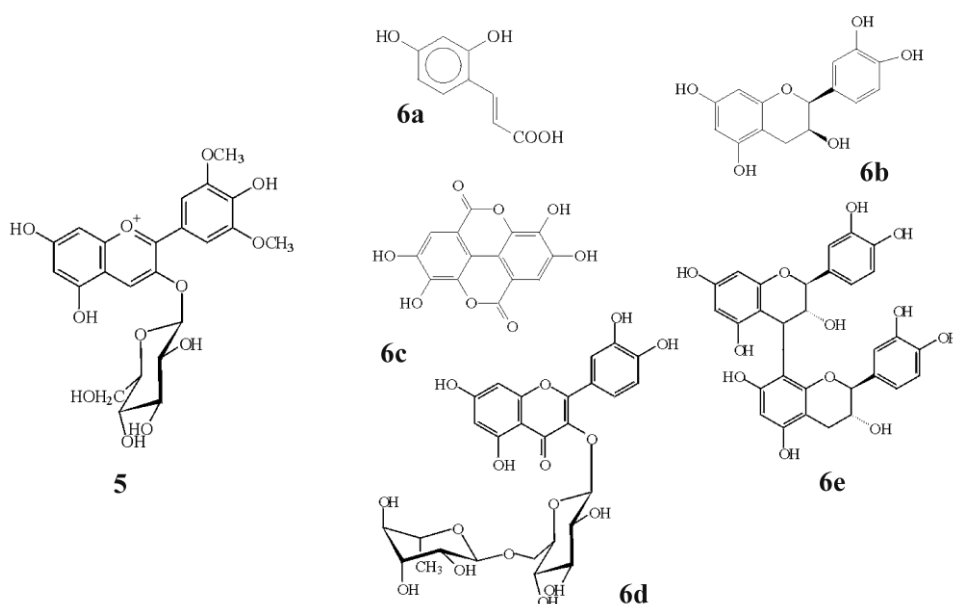
jelölés	név
4a	C ₆₀
4b	<i>N</i> -fenil-fulleropirrolidin
4c	<i>N</i> -metil-fulleropirrolidin

2.1.5. Antocianinok

malvidin-3-*O*-glükózid (**5**, 2.5. ábra)

2.1.6. Polifenolok

Szintelen polifenolok (2.5. ábra): **6a**: kávésav, MW=180.16; **6b**: katechin, MW=290.28; **6c**: ellagsav, MW=302.20; **6d**: rutin (kvercetin-3-*O*-rutinozid), MW=610.53; és **6e**: procianidin B2 (epikatechin-(4β,8)-epikatechin, MW=610.53); gyártó: Extrasynthese (Genay, France), további tisztítás nélkül kerültek felhasználásra.

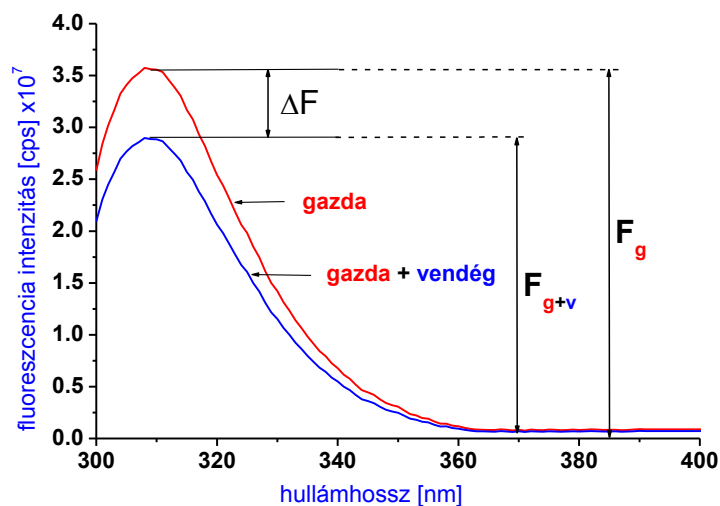


2.5. ábra Malvidin (**5**) és polifenolok: **6a**: kávésav, **6b**: katechin, **6c**: ellagsav, **6d**: rutin (kvercetin-3-*O*-rutinozid), és **6e**: procianidin B2 (epikatechin-(4β,8)-epikatechin)

2.2. Fluoreszcenciás mérések

2.2.1. Intenzitásfüggő mérések

A kalixarén származékok az aromás gyűrű jelenléte miatt a közeli ultraibolya spektrumtartományban jelentős fluoreszcenciát mutatnak. A fluoreszcenciás tulajdonság komplexképződéskor jelentősen megváltozik, ami lehetőséget nyújt a gazda és vendég molekula közötti gyenge molekuláris kölcsönhatásnak a nagyérzékenyséű fluoreszcenciás módszerrel történő vizsgálatára.



2.6. ábra A fluoreszkáló gazda-molekulák és vendégmolekulák gyenge kölcsönhatásának mérési elve

A fluoreszcenciának a gyenge kölcsönhatás révén történő megváltozását sok paraméter befolyásolja. A kalixarének fluoreszcenciájának (spektrum alakja, és/vagy a fluoreszcencia intenzitása) változása értelemszerűen függ a vendégmolekula vagy ion sajátosságaitól is. Általánosan azt mondhatjuk, hogy míg az aromás rendszerek ionokkal történő kölcsönhatása során a Stark-effektus eredményeként a spektrum eltolódása is megfigyelhető, a semleges molekulákkal történő kölcsönhatás esetében jellemzően csak a fluoreszcencia intenzitása változik. Tekintettel arra, hogy jelen dolgozat keretében a aromás rendszerek kölcsönhatását vizsgáltuk, ezért többnyire csak az utóbbi jelenséget figyeltük meg, azaz csak az intenzitás változott, míg a spektrum alakja változatlan maradt. Ettől eltérés olyan esetekben történt, amikor a vendégmolekula belépése a gazdamolekula jelentős konformációváltozását eredményezte. Ilyen jelenséget figyeltünk meg például kalix[6]arének és semleges fenolszármazékok kölcsönhatása során.

Méréseink során a fluoreszcencia intenzitása általában csökkent, de megfigyeltünk olyan eseteket is, amikor egyes benzotrifluorid-származékok komplexálása során a

kalixarének intenzitása megnőtt. Arra vonatkozóan nem sikerült általános elvet megfogalmazni, hogy a fluoreszcencia intenzitás mikor csökken, ill. mikor nő, azonban azt az alábbi folyamatok versengése határozza meg: az aromás rendszerek közötti kölcsönhatás a fluoreszcenciát csökkenti, mert a molekulapályák a kölcsönhatás eredményeképp úgy tolódnak el, hogy a pályae energiák különbsége nem egyezik meg a gerjesztő foton energiájával. Másrészt a kalixarének kelyhe is és más molekulák szerkezete is a kölcsönhatás során általában merevebb lesz. Így például a kalixarén kehely hosszú periódusidejű rezgéseit (kehely torzulásához tartozó rezgés) a vendégmolekula befogadása gátolja. Ennek következtében a molekula ritkábban ütközik az oldószer molekuláival, vagyis a gerjesztett elektronállapotból nem tud sugárzásmentesen az alapállapotba visszajutni. A folyamat eredményeképp a fluoreszcencia intenzitása nő. A fentebb vázolt két folyamat verseng egymással és a változást értelemszerűen az a folyamat határozza meg, amelyik kifejezettebb az adott rendszerben, ideértve a kölcsönható molekulákon kívül az oldószer által meghatározott molekuláris környezetet is.

A termodinamikai paraméterek meghatározása a széleskörűen elterjedt elveknek megfelelően az alábbiak szerint történt: a kölcsönható anyagokat eltérő koncentrációarányban tartalmazó minták fluoreszcencia spektrumait a szobahőmérséklet közelében, általában a 15°C-tól a 35°C-os hőmérséklet tartományban mértük. A kiértékelés előtt a Job-féle módszerrel meghatároztuk a rendszer sztöchiometriáját. Amennyiben a sztöchiometria 1:1 volt, akkor a stabilitási állandók meghatározásához a jól ismert Benesi-Hildebrand módszert⁷⁰ alkalmaztuk és az eltérő koncentrációarányok mellett felvett fluoreszcenciás spektrumok adott hullámhosszon vett intenzitásértékeire az alábbi egyenletet illesztettük:

$$\frac{[B]_0}{Abs} = \frac{1}{[A]_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot K} + \frac{1}{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

ahol $[A]_0$ ill. $[B]_0$ az A és B anyag koncentrációi, ε a moláris abszorbancia, K pedig a komplex stabilitási állandó. A stabilitási állandónak a legjobb illeszkedés mellett kapott K értéket tekintjük.

Amennyiben a sztöchiometria ettől eltérőnek adódott, akkor a kiértékeléshez a HyperQuad programcsomagot^{71, 72, 73} használtuk. Ezt a programcsomagot 2004-től kezdtük alkalmazni, ugyanis az illesztési algoritmusát a szerzők ekkor pontosították. Ezt megelőzően a stabilitási állandók számítására saját programot készítettünk. Ehhez a fluoreszcencia intenzitásváltozását például egy maximum 1:4 sztöchiometriát mutató

AB_n ($n \leq 4$) komplex esetében az alábbi egyenletek alapján írtuk fel. Az intenzitás megváltozását az egyes, eltérő sztöchiometriájú komplexek koncentrációinak (AB_n), valamint az egyes specieszek képződésére jellemző intenzitásváltozások (f_{AB_n}) variálásával végeztük:

$$\Delta F = f_{AB} [AB] + f_{AB_2} [AB_2] + f_{AB_3} [AB_3] + f_{AB_4} [AB_4] \quad (2.2)$$

ahol $\Delta F = F - F_0$ a nem fluoreszkáló komponens jelenlétében, ill. anélkül mért fluoreszcencia intenzitások különbsége. Az f_{AB} , f_{AB_2} , f_{AB_3} és f_{AB_4} paraméterek a fluoreszcencia intenzitás eltérő csökkenését írják le az egyes, eltérő sztöchiometriájú komplexek képződése során, azaz:

$$f_{CM_i} = \frac{F([A]) - F([AB_i])}{F([A])} \Big|_{[AB_i]=[A]} \quad (i = 1,2,3,4) \quad (2.3)$$

Felhasználva az A és B anyagok koncentrációinak kifejezését, a fluoreszcencia intenzitásváltozása kifejezhető az alábbiak szerint:

$$[A]_0 = [A] + K_1[A][B] + K_1K_2[A][B]^2 + K_1K_2K_3[A][B]^3 + K_1K_2K_3K_4[A][B]^4 \quad (2.4)$$

$$[B]_0 = [B] + K_1[A][B] + 2K_1K_2[A][B]^2 + 3K_1K_2K_3[A][B]^3 + 4K_1K_2K_3K_4[A][B]^4 \quad (2.5)$$

$$F - F_0 = \frac{[A]_0 \{ f_{CM_1} K_1 [B] + f_{CM_2} K_1 K_2 [B]^2 + f_{CM_3} K_1 K_2 K_3 [B]^3 + f_{CM_4} K_1 K_2 K_3 K_4 [B]^4 \}}{1 + K_1 [B] + K_1 K_2 [B]^2 + K_1 K_2 K_3 [B]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [B]^4} \quad (2.6)$$

ahol $[A]_0$ a fluoreszkáló komponens analitikai, $[A]$ az egyensúlyi koncentrációja, míg $[B]_0$ ill. $[B]$ a nem fluoreszkáló reaktáns analitikai, ill. egyensúlyi koncentrációja. K_i ($i=1,2,3,4$) az egyes specieszek képződéséhez tartozó parciális, vagy lépcsőzetes egyensúlyi állandó.

Figyelembe kell vennünk azonban, hogy célunk a komplexképződés termodinamikai paramétereinek meghatározása. Mivel a stabilitási állandók ismerete nem minden esetben fontos, a paraméterbecslést közvetlenül a termodinamikai paraméterek variálásával is elvégezhetjük. Ehhez a van't Hoff egyenletet használjuk fel:

$$\ln K_i = -\frac{\Delta G_i}{RT} = -\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R} \quad (i = 1,2,3,4) \quad (2.7)$$

Az egyenletben ΔG_i az egyes komplexek képződéséhez tartozó szabadentalpia, ΔS_i , ill. ΔH_i az adott koordinációs lépés entrópia- és entalpia-változása.

Néhány esetben további megfontolásokat kellett tennünk. Így például a belső szűrő hatás figyelembe vétele szükséges amennyiben a gerjesztés hullámhosszán a minta jelentős elnyelést mutat. Ez nem feltétlenül jelentett hátrányt, ugyanis amennyiben a komplex fényelnyelése a gerjesztés hullámhosszán nagyobb a szabad molekulák fényelnyelésénél miközben a fluoreszcencia határfoka is csökken a komplexképződés hatására, akkor e két hatás felerősíti egymást, ami a módszer érzékenységét is fokozza.

2.2.2. Intenzitásfüggetlen mérések

Első méréseink során különösen, de később is igyekeztünk figyelmet fordítani arra, hogy eredményeinket független mérési módszerekkel ellenőrizzük. Az a körülmény, hogy a komplex mérete a kölcsönható molekulák méreténél nagyobb, lehetőséget kínál arra, hogy a komplexképződést fluoreszcencia-anizotrópia vagy polarizációfok mérésével ellenőrizzük. Ha a komplex mérete és az oldat viszkozitása kicsi, akkor az anizotrópia-élettartam mérésével nyílik lehetőség a komplexképződés tanulmányozására. Mindkét módszer azért alkalmazható, mert az ekvipartíció tétel értelmében az átlagos forgási energiáknak adott hőmérsékleten azonosaknak kell lenniük, így a nagyobb részecske átlagosan lassúbb forgást végez, ami az anizotrópiát és az anizotrópia élettartamot egyaránt megnöveli. Az anizotrópia azért lép fel,^{74,75} mert először a polarizált gerjesztést követően fotoszelekció történik, vagyis a molekuláris rendszerben csak azon molekulák kerülnek gerjesztett állapotba, melyek alap és gerjesztett állapota közötti átmeneti momentum iránya megegyezik a gerjesztő fény polarizációjának irányával. Mivel az emisszió általában csak néhány ns múlva követi az abszorpciót, ezen idő alatt az átmeneti momentum vektora a molekula rotációs diffúziója folytán elfordul. Az elfordulás mértéke annál nagyobb, így az anizotrópia annál kisebb, minél kisebb a molekula tehetetlenségi nyomatéka és minél hosszabb a fluoreszcencia élettartama. Mivel a komplex tehetetlenségi nyomatéka általában nagyobb, mint a különálló fluoreszkáló komponens nyomatéka, ezért az fluoreszcencia anizotrópia a komplexképződéskor megnő. Ez a növekedés azonban a képződött komplex koncentrációjával bonyolult összefüggést mutat, aminek következtében a stabilitási állandók meghatározására nem minden esetben alkalmazható. Ezért ezen mérési módszert leginkább a komplexképződés tényének kimutatására alkalmaztuk.

Az oldószer molekuláinak mozgását az oldószer-relaxáció^{74,75} mérésével tanulmányoztuk. A fluoreszkáló molekula emissziós spektruma függ környezetük polárosságától, az oldószer polárosságának növelésével az emissziós spektrum általában

a vörös felé eltolódik. Az eltolódás azért lép fel, mert a poláros oldószermolekulák elektromos terében a fluoreszkáló molekula energiaszintjei a Stark-effektusnak köszönhetően eltolódnak. Ennek megfelelően a Stokes-i eltolódás, amit elsősorban a vibrációs energia kondenzált fázisban kifejezett disszipációja okoz, szintén megváltozik. Mivel az oldószermolekulái az oldott fluoreszkáló molekulának a gerjesztés következtében megváltozott elektroneloszlását igyekeznek követni, a fluorofor emissziós spektruma időben eltolódik. Ezt az emissziós spektrum súlypontjának eltolódásával szokás követni. Az oldószermolekula és a fluorofor közötti kölcsönhatások következtében az alap és gerjesztett állapotok energiáinak megváltozását nem-protikus oldószerekben a Lippert-egyenlet jó közelítéssel leírja:

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f \cong \frac{2}{h \cdot c} \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \cdot \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + konst. \quad (2.8)$$

ahol $\bar{\nu}_a, \bar{\nu}_f$ az abszorpció ill. a fluoreszcencia átlagos hullámszámai, ε a dielektromos állandó, n a törésmutató, h a Planck-állandó, c pedig a fénysebesség. Az „ a ” paraméter a fluorofórt tartalmazó, gömb alakú ún. Onsager üreg sugara. Esetünkben kvantitatív megállapításokra az oldószermolekula-relaxációs méréseket éppen amiatt nem használtuk, mert a mérések során túlnyomórészt protikus oldószereket alkalmaztunk.

2.3. Kalorimetriás mérések

A komplexképződés termodinamikai paramétereinek független módszerrel meghatározása két szempontból is fontos: egyrészt a fluoreszcenciás mérési eredményeket így ellenőrizni tudjuk, másrészt a komplexképződés mechanizmusáról is némileg részletesebb képet alkothatunk. A vonatkozó elmélet szerint ugyanis a kalorimetriás és a van't Hoff entalpiák egyezése valószínűsíti, hogy a rendszerben nincs köztitermék. A kalorimetriás módszerek közül az izoterm titrálás megfelelő módszernek mutatkozik esetünkben is. Erre vonatkozóan tett kísérleteink azonban nem sikerültek, a mérésekhez szükséges nagy koncentrációt ugyanis az oldhatóság korlátozta. Ezért a pásztázó kalorimetriás módszerhez fordultunk az alábbiak szerint:

A van't Hoff egyenlet (2.7) kifejezését felhasználva a komplex koncentrációja kifejezhető, mint a komplexképződési reakcióhoz tartozó entalpia, entrópia és a hőmérséklet függvénye. Mivel ezt két eltérő T_1 és T_2 hőmérsékletre is ki tudjuk számítani – jelentős közelítések, ill. szigorú feltételek teljesülése esetén - lehetőségünk van arra, hogy a komplexképződés termodinamikai paramétereit pásztázó kalorimetriás

módszerrel is meghatározzuk. Feltételezve, hogy $T_2 > T_1$, továbbá feltételezve, hogy csak 1:1 sztöchiometriájú komplex képződik, az AB komplex $T_1 \rightarrow T_2$ hőmérséklet-emelkedés hatására létrejövő koncentrációváltozása felírható az alábbiak szerint:

$$[AB]_{diss} = [AB(\Delta H, \Delta S, T_2)] - [AB(\Delta H, \Delta S, T_1)], \quad (2.9)$$

ahol ΔH és ΔS a komplexképződési reakció moláris entalpia, ill entrópia-változása. Ezek után az adott rendszerben a DSC görbékből megfigyelhető entalpiaváltozás:

$$\Delta_R H = \Delta H \cdot [AB]_{diss} = \Delta H \cdot \{ [AB(\Delta H, \Delta S, T_2)] - [AB(\Delta H, \Delta S, T_1)] \} \quad (2.10)$$

A ΔH és ΔS termodinamikai mennyiségek, mint paraméterek variálásával a különböző koncentrációarányú A és B komponenseket tartalmazó minták pásztázó kalorimetriás mérésekből meghatározott $\Delta_R H$ értékei illeszthetők, így a kölcsönhatás entalpia és entrópiaváltozása meghatározható.

2.3.1. Kinetikai paraméterek mérése pásztázó kalorimetriás módszerrel

Egyes esetekben, amikor a kémiai átalakulás folyamata elegendően lassú, lehetőség van a reakció Arrhenius-paramétereinek kalorimetriás meghatározására. Esetünkben a marha szérum albumin ('bovine serum albumin', BSA) tranzícióját vizsgáltuk pásztázó kalorimetriás módszerrel. Ebben az esetben Kissinger módszerét⁷⁶ követtük. Eszerint az E_a aktiválási energia és az A pre-exponenciális tényező kiszámítható, amennyiben az

$\ln\left(\frac{H_r}{RT_{\max}^2}\right)$ mennyiséget az $1/T_{\max}$ függvényében ábrázoljuk és a mérési pontokra

egyeneset illesztünk:

$$\ln\left(\frac{H_r}{RT_{\max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{A}{E_a}\right) \quad (2.11)$$

2.4. Műszerek

FLUOROLOG $\tau 3$ spektrofluoriméter

(abszorpció, fluoreszcencia, fluoreszcencia polarizáció, élettartam, ill. anizotrópia élettartam, valamint termodinamikai paraméterek mérése, szerkezet-meghatározás)

LABRAM HR Raman spektrométer

SETARAM Nano II DSC mikrokaloriméter

3. Eredmények

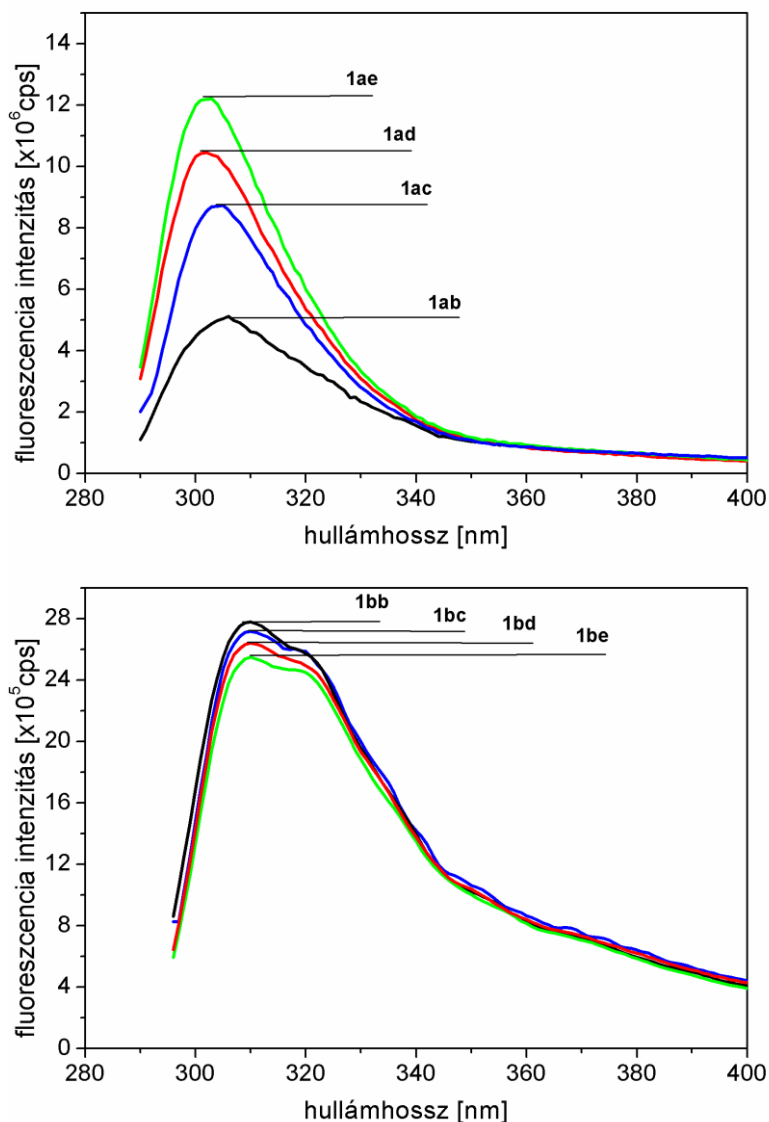
3.1. Kalixarén származékok kölcsönhatásai semleges molekulákkal

3.1.1. Kalixarének kölcsönhatásai kis permittivitású oldószerekben

Az eredmények bemutatása során általában a vizsgálatok tényleges időrendjét követjük, ezért ezt a fejezetet a vízben nem, vagy csak igen korlátozott mértékben oldódó kalixarén származékoknak semleges molekulákkal történő kölcsönhatásának ismertetésével kezdjük. A vizsgálatok kezdetén ugyanis úgy ítéltük meg, hogy a vizes oldószerekben megjelenő eltérő mértékben protonált formák jelenléte a kiértékelést jelentősen bonyolítaná. Másrészt úgy gondoltuk, hogy a fluoreszcenciás módszerrel meghatározott kölcsönhatások elektrokémiai alapokon nyugvó szenzorkémiai vizsgálatokban eredménnyel alkalmazhatók. Az elektrokémiai alkalmazások ugyanis feltételezik a szenzormolekulák membránban történő immobilizálását, vagyis az esetünkben vizsgált, nagy permittivitású oldószerekben nem oldható szenzormolekulák membránból történő kioldódása eleve gátolt. Az irodalmi áttekintés során általánosságban bemutattuk, hogy a kalixarének a makrociklusok egy különleges osztályát képezik, fém- vagy szerves ionokkal, továbbá semleges molekulákkal egyaránt képesek kölcsönhatásba lépni. Így molekulavázuk egyszerűsége, kehelyszerű alakja, sokoldalú felismerő tulajdonsággal párosul. A kalixaréneknek az a tulajdonsága, hogy semleges molekulákkal is képesek komplexképzésre, további, gyakorlati szempontból fontos alkalmazási lehetőségeket biztosít. Ilyen például egyes semleges szerves molekuláknak kalixarénekkel, mint mesterséges érzékelő molekulákkal történő felismerése, mely – elsősorban az említett környezetvédelmi szempontok miatt – jelenleg a szupramolekuláris és az analitikai kémiai kutatások homlokterében áll.^{1,18}

Oldatfázisban a kalixarének komplexei képződése szempontjából alapvetően kétféle kölcsönhatás különíthető el.^{77,78,79} Egyrészt a kalixarén kölcsönhatásba lép az oldószer molekuláival, másrésztől gyenge, 'gazda-vendég'-típusú kölcsönhatást mutat az oldószerben előforduló más semleges molekulákkal. Aromás vendégmolekulák belépésekor kialakuló π - π komplexek esetében a komplexek stabilitását alapvetően három paraméter - 1) a 'gazda' molekula konformációja, 2) az oldószer permittivitása és 3) a 'vendég' molekula elektrofil jellege - határozza meg, így első lépésként a kölcsönhatásokat e három paraméter függvényében tanulmányoztuk.

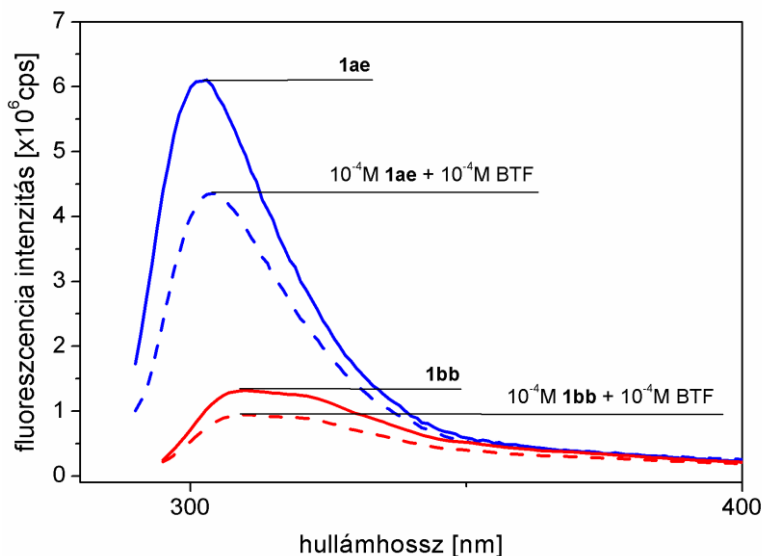
3.1.1.1. Kalix[4]arén és *t*Bu-kalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumai kloroform oldószerben és kölcsönhatásuk *p*-klór-benzotrifluoriddal



3.1.1. ábra Kalix[4]arén (**1ab-e**) és 4-*terc*-butilkalix[4]arén (**1bb-e**) fluoreszcencia spektruma kloroform oldószerben 280 nm-es gerjesztési hullámhossz mellett

A 3.1.1. ábrán az alsó peremen disztális pozícióban *O*-alkil láncokkal szubsztituált kalix[4]arének (**1ab-e**) és 4-*terc*-butilkalix[4]arének (**1bb-e**) (2.1. táblázat) kloroformos oldatának fluoreszcencia spektrumai láthatók. A gerjesztés mindkét vegyületcsoport esetében 280 nm-en történt. Megfigyelhető, hogy a calix[4]arének fluoreszcencia intenzitása nagyobb, mint a 4-*terc*-butilkalix[4]arén származékoké, továbbá a disztális disztális-szubsztituensek egyik vegyületcsoport esetében sem gyakorolnak hatást a spektrumok alakjára. Ugyanakkor egyik-egyik csoporton belül megfigyelhetjük, hogy az alkil-lánc hosszával a fluoreszcencia intenzitás a kalix[4]arének esetében nő, míg a 4-

tert-butilkalix[4]arének esetében csökken. Ez valószínűleg a 3.1. pontban leírt versengő folyamatok eredménye.



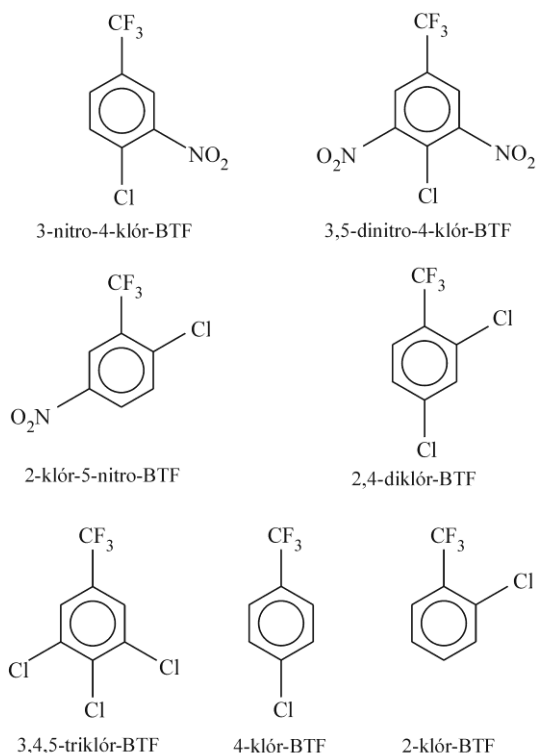
3.1.2. ábra Kalix[4]arén (**1ae**) és 4-*tercier*-butilkalix[4]arén (**1bb**) fluoreszcencia intenzitásának változása 4-klór-benzotrifluorid jelenlétében

A kalixarének 4-klór-benzotrifluoridtal történő kölcsönhatásának tanulmányozása céljából ekvimoláris, 2×10^{-4} M koncentrációjú kalixarén és benzotrifluorid oldatokat készítettünk. A törzsoldatok felhasználásával 10^{-4} M koncentrációjú kalixarén, valamint és 2×10^{-5} M, 4×10^{-5} M, 6×10^{-5} M, 8×10^{-5} M, továbbá 10^{-4} M koncentrációjú 4-klór-benzotrifluoridot tartalmazó mintákat készítettünk, majd felvettük a minták fluoreszcencia-spektrumait. Valamennyi esetben megfigyelhető volt, hogy a benzotrifluorid jelenléte nem változtatta meg lényegesen a spektrumok alakját, azonban a spektrumok intenzitására a benzotrifluorid jelenléte jelentős hatást gyakorolt. Tekintettel arra, hogy 280 nm-en történő gerjesztés és a kalixarének mérésénél alkalmazott 2 nm-es gerjesztési és emissziós sáv szélesség mellett a benzotrifluoridok nem mutatnak jelentős fluoreszcenciát, a spektrumok megváltozását a kalixarének fluoreszcenciás folyamatában a benzotrifluoridokkal történő kölcsönhatás miatt bekövetkező változásnak tulajdoníthatjuk. Ez a változás egyúttal lehetőséget nyújt a kalixarén – benzotrifluorid kölcsönhatás fluoreszcenciás nyomonkövetésére.

A fluoreszcencia intenzitás csökkenésének magyarázatául kézenfekvőnek tűnik, hogy azt a benzotrifluorid molekulákkal történő kölcsönhatás okozza azáltal, hogy utóbbi a kalixarén aromás gyűrűjének elektronszerkezetét a kölcsönhatás során megváltoztatja.

3.1.1.2. Kalix[4]arén és *t*Bu-kalix[4]arén, valamint benzotrifluorid származékokkal alkotott komplexeik anizotrópia-élettartama kis permittivitású kloroform és nagyobb permittivitású dimetilformamid oldószerekben

A kalixarén és benzotrifluorid molekulák között a fluoreszcenciás mérések által valószínűsített kölcsönhatás tényleges meglétét független módszerrel kívántuk ellenőrizni. Első lépésként - kísérleti oldalról független módszerként - az intenzitás-független anizotrópia-élettartam mérését választottuk. Az általunk alkalmazott kalixarének ugyanis elegendően nagyméretű molekulák ahhoz, hogy a 2 ps időfelbontással rendelkező fázisfluoriméterünket az anizotrópia mérésére eredménnyel alkalmazzassuk. Tekintettel arra, hogy a fázisfluorimetriás élettartam-méréshez először a fluoreszcencia élettartamot kell meghatározni, ami fázisfluorimetriás készülékkel viszonylag hosszadalmas, a modell-rendszerünket úgy állítottuk össze, hogy a komplexképződés meghatározásával az esetleges oldószerhatásra, ill. a gazda és vendégmolekula konformációjára vonatkozóan is információt nyerhessünk. Ezért a következő modellt használtuk: egy kisebb kehellyel rendelkező kalix[4]arén és egy nagyobb kehellyel rendelkező kalix[6]arén gazda molekulát választottunk. Utóbbi a nagyobb ciklikus szerkezet miatt rendkívül flexibilis molekulavázzal rendelkezik. Ezért a kalix[6]arén esetében a *tercier*-butil származékot választottuk annak érdekében, hogy a nagy térkitöltésű szubsztituens a gyűrűk átfordulását és így a kónikus szerkezet összeomlását megakadályozza. A *tercier*-butil csoportok kismértékű elektronküldő sajátsága miatt a *tercier*-butil csoportokkal rendelkező kalixarén származékok kelyhének elektronsűrűsége nagyobb, mint a *tercier*-butil szubsztituenseket nem tartalmazó származékoké. A vendégmolekulák vonatkozásában az aromás gyűrűk elektronsűrűségét a különböző elektronszívó képességű nitro-, ill. kloro-szubsztituensek változó lokalizációjával módosítottuk. Ez a vegyületcsoport toxikus hatású, mivel rovarölő szerekben alkalmazásra kerültek, így kalixarénekkal történő kimutatásuk környezeti szempontból is fontos lehet.



3.1.3. ábra Benzotrifluorid származékok. Az eltérő koordinációjú és elektronszívó karakterű szubsztituensek hatására az aromás gyűrű elektronsűrűsége változik.

2a: 3-nitro-4-klór-BTF
2b: 3,5-dinitro-4-klór-BTF
2c: 2-klór-5-nitro-BTF
2d: 2,4-diklór-BTF
2e: 3,4,5-triklór-BTF
2f: 4-klór-BTF
2g: 2-klór-BTF

3.1.1. táblázat 4-*tert*-butilkalix[6]arén (**1bA**) és kalix[4]arén (**1aA**) gazda molekulák anizotrópia-élettartam adatai benzotrifluorid (**2a-g**) származékok jelenlétében

vendég molekula	4- <i>tert</i> -butilkalix[6]arén (1bA)					
	kloroform oldószer			dimetilformamid oldószer		
	komplex	τ [ps]	<i>változás</i>	komplex	τ [ps]	<i>változás</i>
3-nitro-4-klór-BTF	nem	239 ± 5	nem jelentős	igen	390 ± 9	jelentős növekedés
2-klór-5-nitro-BTF	nem	241 ± 5	nem jelentős	nem	242 ± 7	nem jelentős
3,4,5-triklór-BTF	igen	343 ± 12	jelentős növekedés	igen	351 ± 8	jelentős növekedés
2-klór-BTF	igen	358 ± 5	jelentős növekedés	igen	383 ± 17	jelentős növekedés
3,5-dinitro-4-klór-BTF	nem	236 ± 4	nem jelentős	igen	343 ± 18	jelentős növekedés
2,4-diklór-BTF	igen	342 ± 5	jelentős növekedés	igen	422 ± 8	jelentős növekedés
4-klór-BTF	igen	367 ± 6	jelentős növekedés	igen	366 ± 12	jelentős növekedés

vendég molekula	kalix[4]arén (1aA)					
	kloroform oldószer			dimetilformamid oldószer		
	komplex	τ [ps]	<i>változás</i>	komplex	τ [ps]	<i>változás</i>
3-nitro-4-klór-BTF	nem	221 ± 10	nem jelentős	nem	234 ± 8	nem jelentős
2-klór-5-nitro-BTF	nem	216 ± 7	nem jelentős	nem	229 ± 7	nem jelentős
3,4,5-triklór-BTF	igen	360 ± 14	jelentős növekedés	nem	232 ± 11	nem jelentős
2-klór-BTF	igen	389 ± 15	jelentős növekedés	igen	424 ± 11	jelentős növekedés
3,5-dinitro-4-klór-BTF	igen	312 ± 5	jelentős növekedés	nem	233 ± 7	nem jelentős
2,4-diklór-BTF	nem	220 ± 4	nem jelentős	nem	232 ± 6	nem jelentős
4-klór-BTF	igen	379 ± 7	jelentős növekedés	nem	232 ± 9	nem jelentős

A mérésekhez a kalixarénekből és a benzotrifluorid származékokból egyaránt 2×10^{-4} M-os törzsoldatot készítettünk, majd ezekből a gazda- és a vendég-molekulákat 1:1

arányban tartalmazó ('ekvimoláris') mintákat készítettünk. Valamennyi mintát 280 nm-en gerjesztettük, a fluoreszcencia élettartam és anizotrópia mérésekhez egyaránt 5 nm-es gerjesztési és 5 nm-es emissziós sávszélességet alkalmaztunk. A benzotrifluoridot nem tartalmazó minták kalix[4]arén (**1aa**) és 4-*terc*-butilkalix[6]arén (**1bA**) minták anizotrópia élettartama kloroformban 220 ± 7 ps-nak, ill. 239 ± 7 ps-nak, dimetilformamidban 232 ± 8 ps-nak, ill. 242 ± 11 ps-nak adódott. A táblázat adataiból megfigyelhető, hogy egyes (**2a-g**) benzotrifluorid molekulák jelenlétében a kalixarének anizotrópia élettartama jelentősen megnő. Tekintettel arra, hogy a benzotrifluorid származékok ezen oldószerekben és adott, 280 nm-es gerjesztés mellett nem mutatnak jelentős fluoreszcenciát, az anizotrópia élettartam növekedése a komplexek lassúbb forgásának következményeként értelmezhető. A táblázat adatait áttekintve ez azt is jelenti, hogy a komplexek kialakulása jelentősen függ a vendégmolekulák szerkezetétől és az egyes szubsztituensek sztérikus gátlása valószínű fontos szerepet játszik abban, hogy a kisebb kehelymérettel rendelkező kalix[4]arén származék összességében kevesebb benzotrifluoriddal alkot komplexet, mint a nagyobb kehelymérettel rendelkező 4-*tercier*-butilkalix[6]arén. Másrészt a két, jelentősen eltérő permittivitású oldószerben a komplexképzési hajlam is jelentős különbséget mutat. Ezek alapján a további mérések szempontjából két fontos következtetést vontunk le: i) Amennyiben a kehely szerkezetének, elektronsűrűségének a komplexképzési hajlamra gyakorolt hatását szeretnénk tanulmányozni, akkor olyan szimmetrikus vendégmolekulát célszerű választani, amelyek szubsztituensei még a kis kehelyméretű kalix[4]arén esetében sem okoznak sztérikus gátlást. ii) A kiválasztott vendégmolekulával a kalixarének komplexképzési hajlama különböző oldószerekben eltérő legyen. Mindezek alapján a további vizsgálatainkhoz a 4-klór-benzotrifluoridot (**2f**) választottuk.

3.1.1.3. A kalixarén kehely konformációjának hatása a komplexek stabilitására

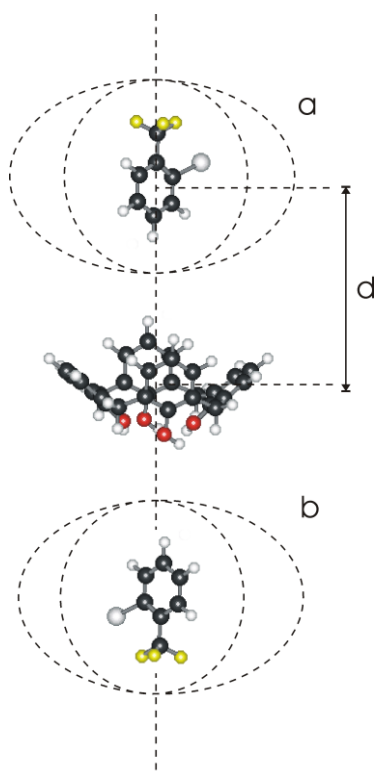
A kalixarének szerkezetével kapcsolatosan ismert, hogy ha a váz alsó peremén OH csoportok vannak, akkor ciklikus hidrogénkötés jöhet létre, ami a molekulát kónikus konformációban stabilizálhatja. Emellett a kónikus szerkezet nyitottságát a 4-helyzetű szubsztituensek sztérikus hatása, valamint a gyűrűket összekapcsoló hidakon fellépő torziós hatások befolyásolják. A felső peremen elhelyezett szubsztituensek legtöbbször az oldhatóságot hivatottak befolyásolni, így például a *tercier*-butil csoportok az alacsony relatív permittivitású, míg a szulfonát csoportok a magas relatív permittivitású oldószerekben történő oldhatóságot segítik elő. Az alsó peremen alkalmazott

szubsztitúció többnyire szelektíven valósul meg és ezért legelterjedtebben az 1-es és 3-as pozícióban elhelyezkedő hidrogén atom cseréjét alkalmazzák. Így például a kalix[4]arének esetében a két átellenes aromás gyűrűn elhelyezkedő OH csoport metoxi, etoxi, propiloxi, stb. csoporttá történő átalakításával a kehely körszimmetriája torzítható.⁸⁰ A disztális helyzetben szubsztituált származékok esetében az OH csoportok között fellépő hidrogénkötéseknek az átellenesen elhelyezkedő gyűrűkre gyakorolt 'nyitó' hatását a másik két, 1-es helyzetben alkil-láncokkal szubsztituált gyűrű 'záródása' kíséri. E hatásnak az a következménye, hogy a 'gazda' kalixarén két szemközti gyűrűje és a 'vendég' molekula aromás gyűrűjének síkja eltérő szöveget zárnak be egymással a különböző, disztális pozícióban *O*-alkil csoportokat tartalmazó kalixarének esetében.

3.1.1.4. A kalixarén és benzotrifluorid molekulák által alkotott komplexek számított stabilitása és a fluoreszcencia intenzitás változásának összefüggése

A kísérletek azt mutatták, hogy a fluoreszcencia intenzitásának megváltozása és a kalixarén és 4-klór-benzotrifluorid molekulák közötti kölcsönhatás erőssége között összefüggés van, mégpedig e két paraméter egymással arányos. Kvantitatív összefüggések felállítása céljából elméleti kémiai számításokat végeztünk. Modellünk felépítésekor felhasználtuk, hogy a kalixarén kehely - még az alsó peremen végrehajtott disztális szubsztitúciót követően is - C_{2v} szimmetriát mutat (3.1.4. ábra). Ez a körülmény a számításokat jelentősen gyorsítja, a nagyobb molekulák esetében ez teszi lehetővé. A számítások során megköveteltük, hogy a benzotrifluorid molekula súlypontja mindig a C_2 szimmetriatengelyen maradjon, de súlypontja körül szabadon elmozdulhasson. A viszonylag nagyméretű kalixarén molekulák miatt nem volt lehetőség nagy pontosságú *ab initio* számítások végzésére. Ehelyett először szemiempirikus – általában AM1 – módszerrel optimalizáltuk a kölcsönható molekulák és komplexeik geometriáját, majd az így kapott geometriákat 6-31+G* bázissal finomítottuk. Végül MP2/6-311+G* szinten kiszámítottuk a rendszer teljes energiáját ($E_{\text{kalixarén+BTF}}$). Ez az energia tehát nem az MP2/6-311+G* szinten teljes mértékben relaxált geometriához tartozik. Hasonlóképpen számítottuk ki a szétválasztott molekulák energiáit ($E_{\text{kalixarén}}, E_{\text{BTF}}$), majd ezekből a szokásos módon határoztuk meg a kölcsönhatási energiát: $E_{\text{kölcs}} = E_{\text{kalixarén+BTF}} - E_{\text{kalixarén}} - E_{\text{BTF}}$. A kalixarén alapvegyületek komplexei esetében a Boys-Bernardi módszerrel a báziskészlet-szuperpozíciós hibát (Basis Set Superposition Error – BSSE) is meghatároztuk.⁸¹ Előzetes számításaink

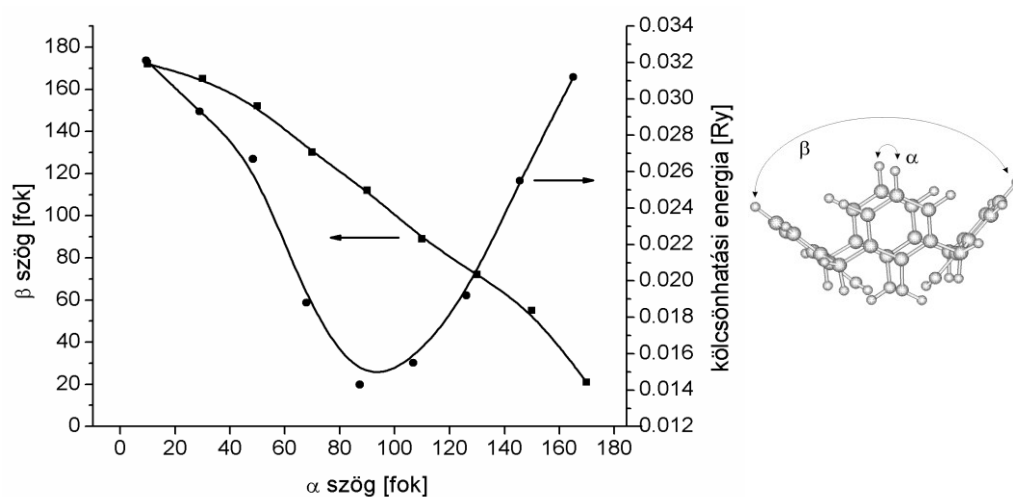
azt mutatták, hogy komplex csak akkor jöhet létre, amikor a vendég-molekula a kalixarén kelyhében foglal helyet, ezért a későbbiek során csak ezzel a konformációval végeztük vizsgálatainkat.



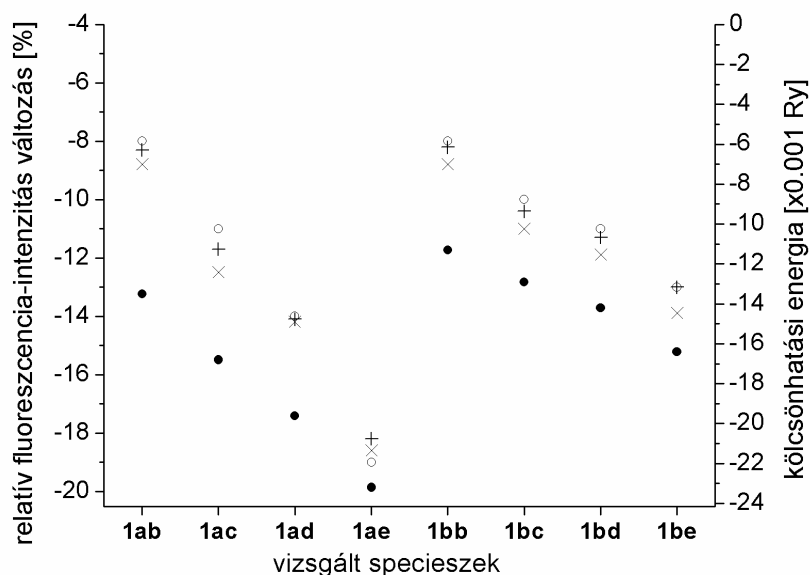
3.1.4. ábra A kalixarén és benzotrifluorid molekulák kölcsönhatási energiájának számításához alkalmazott modell

A 3.1.4. ábrán bemutatott modell lehetővé teszi, hogy a konformáció és a komplex stabilitása közötti összefüggéseket a disztális helyzetű szubsztituensek természetétől függetlenül tanulmányozhassuk. Ezen elméleti vizsgálatok során a kalix[4]arén alapváz konformációját változtattuk a következőképpen: az α szöget 10^0 és 170^0 között 20^0 -os lépésekkel módosítottuk és a β szöget a geometria teljes energiára történő optimalizációval határoztuk meg. Ezek után a kalixarén konformációját befagyasztottuk és a vendég benzotrifluorid molekula helyzetét optimalizáltuk. A komplexre így meghatározott energiából kivontuk a szétválasztott molekulák azonos módszerrel számított energiáit. A 3.1.5. ábrán a kölcsönhatási energia, mint a α szög függvénye (jobb oldali tengely), továbbá a β szög α szögtől való függése (bal oldali tengely) látható. A kölcsönhatási energiagörbe 90^0 környékén minimumot mutat, majd ismét emelkedik. Ennek oka az, hogy a vendég benzotrifluorid molekula mindig a kisebb szöget bezáró kalixarén gyűrűpár között helyezkedik el, vagyis 90^0 környékén a

vendégmolekula 90 fokkal elfordul. Ez tehát azt is jelenti, hogy a stabilis konformációban a kalixarén és a vendégmolekula gyűrűi egymással csak kis szöget zárnak be és emellett π -elektronfelhők átfednek. Ez rámutat arra, hogy a kalixarén – benzotrifluorid komplexeket π - π kölcsönhatások stabilizálják. Természetesen nem zárható ki a vendégmolekula CH csoportjai és a kalixarének szétnyíló gyűrűi között – CH ... π kötések kialakulása sem, ez azonban minden bizonnyal gyengébb, mint ahogy azt korábbi munkák⁸² valószínűsítették. Toluol vendégmolekula esetében, amikor a kismértékben elektronküldő metil-szubsztituens miatt a vendégmolekula aromás gyűrűjének elektronsűrűsége a benzotrifluoridokénál nagyobb, a kehelyben történő komplexképződést kísérletileg is igazolták.⁸³ Az α és β szögek egymástól való függéséből kiolvasható, hogy a kehely alternáló mozgást végez: amikor az α szög kicsi, a β szög nagy. Szobahőmérsékleten ez a szabad – vendégmolekula nélküli – kalixarén szemközti gyűrűinek folyamatos alternáló mozgását eredményezi. Kvantitatív összefüggések felállítása céljából molekuladinamikai számításokat végeztünk MM+ potenciálok felhasználásával. Ekkor értelemszerűen sem a gyűrűk π - π , sem az említett CH ... π kölcsönhatások nincsenek figyelembe véve, a metil hidakon fellépő torziós hatások viszont igen. Eredményül azt kaptuk, hogy a gyűrűk fent említett alternáló mozgása a kehely mintegy 150 – 180 fs periódusidejű lélegzését eredményezi. Itt szeretnénk megemlíteni, hogy ezt a mozgást a vendégmolekula belépése már szterikus gátlása miatt is korlátozza, ami a rendszer rendezettségét növeli és egyúttal az entrópia csökkenését eredményezi.



3.1.5. ábra Kalix[4]arén és benzotrifluorid molekulák számított kölcsönhatási energiája (MP2/6-311G+) a kehely konformációjának függvényében



3.1.6. ábra 1ab-e és 1bb-e kalixarén származékok fluoreszcencia-intenzitás változása

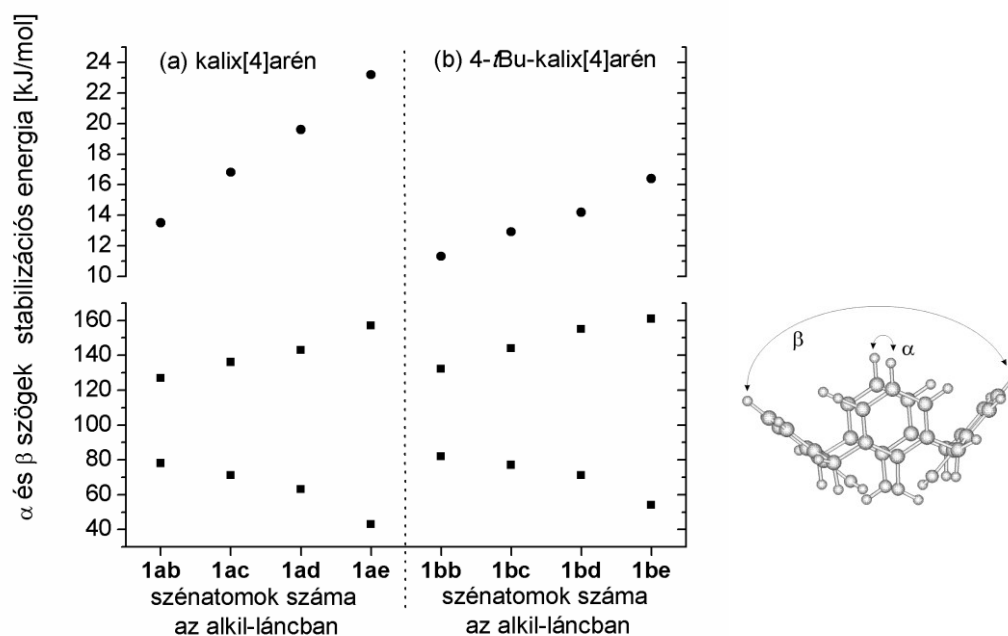
4-klór-BTF (**2f**) jelenlétében (●) és a MP2/6-311+G* szinten (○) ill. MPWB1K/6-31+G(d,p)^{84,85} szinten (+) számított kölcsönhatási energiája közötti korreláció. A BSSE korrekciókat tartalmazó adatokat (x) szimbólum jelöli. A mérések 293 K-en történtek.

A 3.1.6. ábrán az **1ab-e** és **1bb-e** kalixarén származékok és 4-klór-benzotrifluorid (**2f**) 10^{-4} M koncentrációjú ekvimoláris kloroformos oldatának a csak 10^{-4} M koncentrációjú kalixarént tartalmazó oldatához viszonyított, szobahőmérsékleten mért relatív fluoreszcencia-intenzitás-változása látható, melyet az alábbiak szerint számítottunk ki:

$$\Delta I_{rel} = \frac{I_{kalix+BTF} - I_{kalix}}{I_{kalix}},$$

ahol $I_{kalix+BTF}$ a kalixarén – benzotrifluorid ekvimoláris oldat, míg I_{kalix} a csak kalixarént tartalmazó oldat 293 K-en mért fluoreszcencia-intenzitása. Amint az ábrán látható, a relatív intenzitás-változás annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a kalixarén alsó peremén a disztális helyzetű szubsztituensek térkitöltése. Ezen értékeket a számított kölcsönhatási energiával összevetve az adatok jó korrelációját állapíthatjuk meg.

A számított stabilizációs energiák és a kehely konformációja közötti kapcsolatot mutatja az 3.1.7. ábra. Az ábra alsó részén megfigyelhető a szemközti gyűrűk alternáló mozgása és az α szög csökkenésével egyidejűleg a komplexek számított stabilitása nő. Összehasonlítva a 3.1.6. és 3.1.7. ábrákat látható, hogy a fluoreszcencia intenzitás változása és a komplexek számított stabilitása a kalixarén kehely konformációjától hasonló függést mutat.



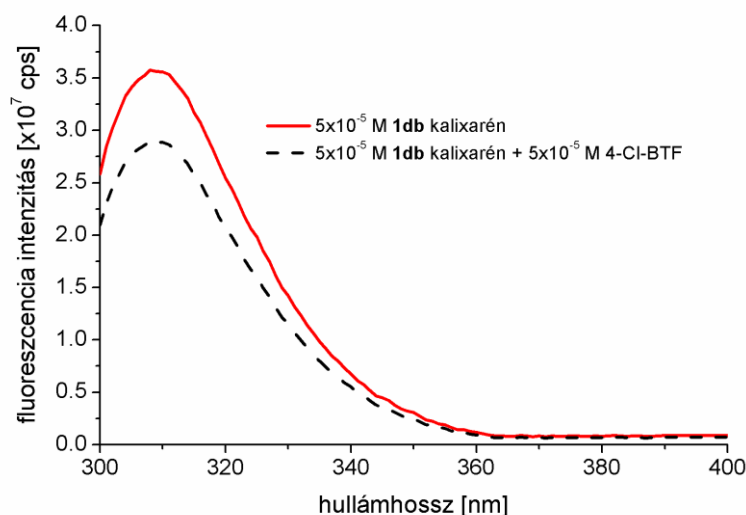
3.1.7. ábra Kalixarén származékok konformációja és számított kölcsönhatási energiája közötti korreláció.

3.1.1.5. Kalix[4]arén foszfonsav és foszfonsav-észter származékainak 4-klórbenzotrifluoriddal alkotott komplexei stabilitása kloroformban

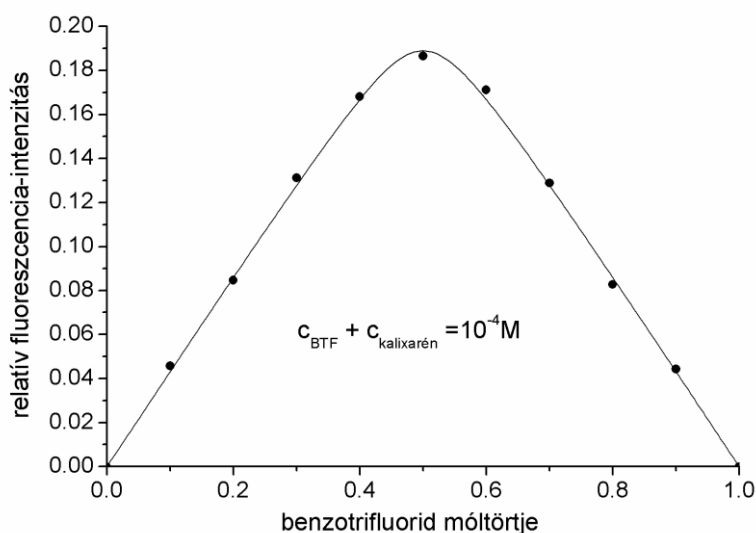
Az előzőekben bemutatott stabilitási állandók logaritmusának a számított kölcsönhatási energiával történő összevetése a két mennyiség között egyenes arányosságot mutatott. Mindez arra engedett következtetni, hogy a kalixarének π - π kölcsönhatáson alapuló kölcsönhatásai esetében a van't Hoff egyenlet a termodinamikai paraméterek kiszámítására alkalmazható. Ennek részleteit a 4-*tert*-butilkalix[4]arének foszfonsav (2.1. táblázat, **1ca-c**) és foszfonsav észter (2.1. táblázat, **1da-c**) származékainak 4-klórbenzotrifluoriddal (**2f**) történő kölcsönhatása, mint modellrendszer vizsgálatával végeztük. A kölcsönhatást kloroform oldószerben tanulmányoztuk.

A 3.1.8. ábrán az **1db** 4-*tert*-butilkalix[4]arén-*O*-etil-foszfonsavészter származék 4-klór-benzotrifluorid (**2f**) hatására bekövetkező fluoreszcencia intenzitás változását mutatjuk be. Korábbi vizsgálatainkhoz hasonlóan a stabilitási állandók meghatározásához 10^{-4} M koncentrációjú törzsoldatokat készítettünk. Ebben az esetben a kiértékeléshez a hasonló komplexek vizsgálatára elterjedten alkalmazott^{86,87,88} Job-féle módszert használtuk: a relatív fluoreszcenciaintenzitás-változást a benzotrifluorid móltörtjének függvényében ábrázoltuk. A mérések eredményeképp minden komplex esetében szimmetrikus görbét kaptunk (3.1.9. ábra), ami 1:1 sztöchiometriájú

komplexek jelenlétére utal. Ezt követően a görbékre az 1:1 komplexek koncentrációjának jól ismert kifejezését illesztettük és így a stabilitási állandókat kiszámítottuk.



3.1.8. ábra 5×10^{-5} M **1db** kalixarén fluoreszcenciaspektrumának 5×10^{-5} M 4-klór benzotrifluorid hatására bekövetkező változása. $T=298$ K.



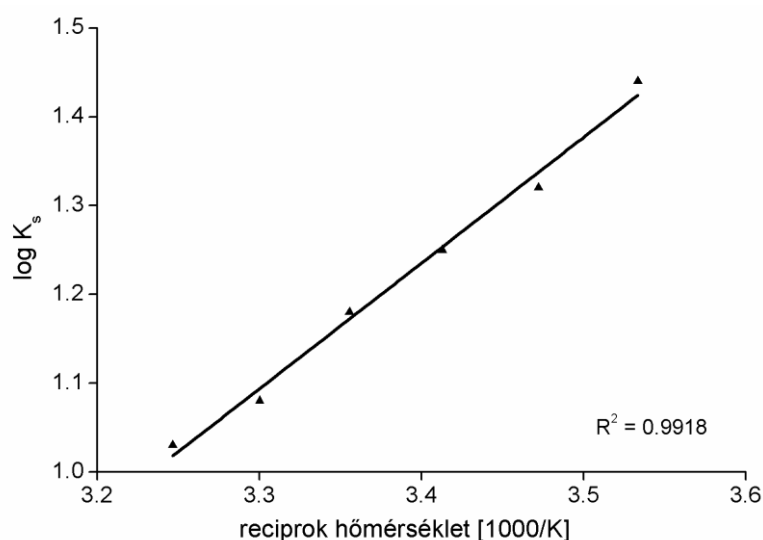
3.1.9. ábra A kalix[4]arén *-O*-metil-foszfonsav származékának (**1ca**) relatív fluoreszcenciaintenzitás-változása a benzotrifluorid (**2f**) vendégmolekula móltörtjének függvényében (Job-féle ábrázolás). A kölcsönható specieszek összkoncentrációja 10^{-4} M. $T=298$ K.

3.1.2. táblázat A kalix[4]arén foszfonsav (**1ca-c**) és foszfonsav-észter (**1da-c**) származékainak 4-klór-benzotrifluoriddal alkotott komplexei képződésének termodinamikai paraméterei. $T=298$ K. (A vegyületek jelölése a 2.1 táblázatban látható)

gazda Molekula	$\log K_s$	ΔG^0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
1ca	1.25 ± 0.05	-6.67 ± 0.14	-27.62 ± 0.04	-70.26 ± 0.02

1cb	1.98±0.03	-10.81±0.16	-29.43±0.05	-62.43±0.02
1cc	2.89±0.03	-15.94±0.14	-32.42±0.04	-55.26±0.02
1ba	2.54±0.04	-13.96±0.14	-31.34±0.04	-58.26±0.02
1bb	3.34±0.03	-18.52±0.15	-34.16±0.04	-52.43±0.02
1cc	3.96±0.04	-22.02±0.14	-36.43±0.04	-48.32±0.02

A stabilitási állandókat 6 különböző hőmérsékleten mértük a 278 K ... 313 K hőmérséklettartományban 5 K lépésközt alkalmazva. Ezt követően a van't Hoff egyenlet alapján a stabilitási állandók logaritmusát ábrázoltuk a hőmérséklet reciprokanak függvényében. Az így kapott pontokra a legkisebb négyzetek módszerével egyenest illesztettünk. A 3.1.10. ábrán az **1ca** kalixarén benzotrifluoriddal alkotott komplexképződéséhez tartozó adatok van't Hoff ábrázolása látható. Az illesztett egyenes meredekségéből a komplexképződési reakció entalpiaváltozása, tengelymetszetéből pedig az entrópia megváltozása számítható ki. Eredményeinket a 3.1.2. táblázatban foglaltuk össze.



3.1.10. ábra A kalix[4]arén *-O*-metil-foszfonsav származékának benzotrifluoriddal alkotott komplexei stabilitásának hőmérsékletfüggése van't Hoff-féle ábrázolásban

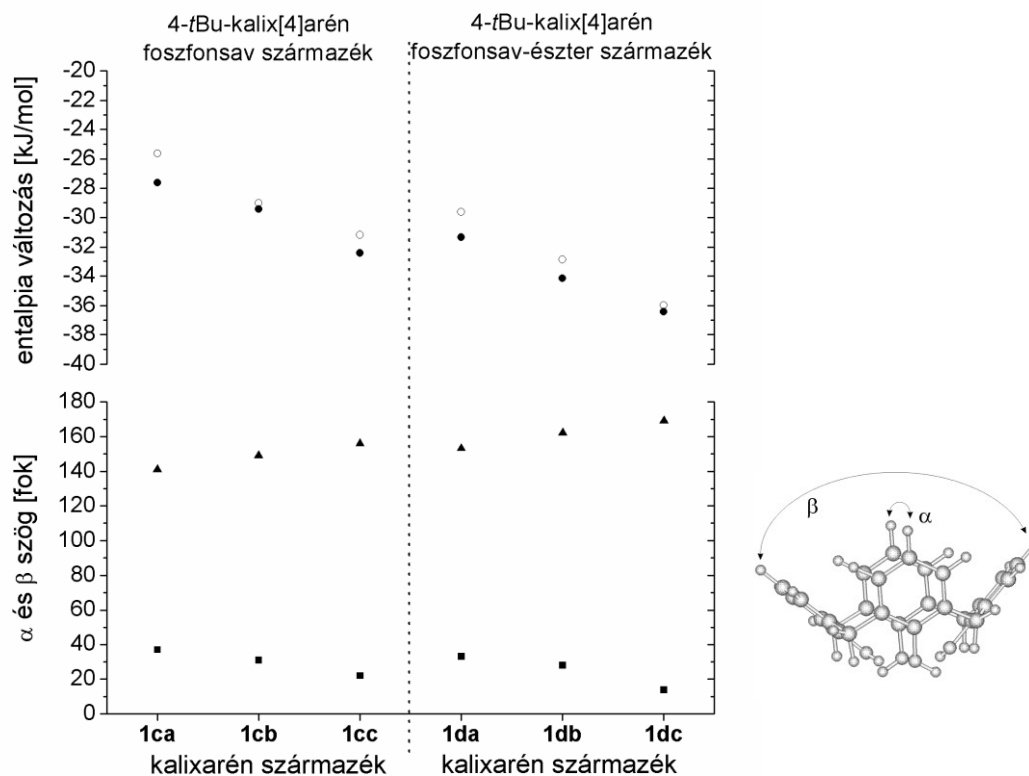
Az eredmények valamennyi termodinamikai paraméter jelentős függését mutatják a foszfonsav, ill. foszfonsav-észter csoportban végződő alkil-lánc hosszától. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a foszfonsav-észter csoportot tartalmazó kalixarének (**1da**, **1db**, **1dc**) nagyobb stabilitású komplexet alkotnak a benzotrifluorid molekulákkal, mint

a foszfonsav csoportot tartalmazó kalixarének (**1ca**, **1cb**, **1cc**). Ezen eredményeink teljes összhangban vannak a 3.1.1.3. és 3.1.1.4. fejezetekben ismertetett eredményeinkkel. Hasonlóan ahhoz az esethez, amikor a kalixarének az alsó peremen disztális pozícióban alkil-csoportokkal rendelkeznek, jelen esetben is a foszfonsav, ill. foszfonsav-észter csoportok jelentős térkitöltése, valamint ezáltal a kalixarén aromás gyűrűit összekötő metil-hidakon fellépő torziós hatás együttesen a kalixarén két szemközti gyűrűjének párhuzamos elhelyezkedését eredményezi. Ez a hatás a kalixarén két szemközti gyűrűjének alsó peremén elhelyezkedő szubsztituensek növekvő térkitöltésével magyarázható. A párhuzamosan elhelyezkedő gyűrűkkel rendelkező kalixarének stabilabb komplexet alkotnak aromás vendégmolekulákkal, ahogy az a 3.1.2. táblázatban is látható. Ezen eredményeink összhangban vannak mások által az alsó peremen hidroxiamid csoportokat tartalmazó kalixarénekre vonatkozóan publikált eredményekkel,⁸⁹ továbbá ciklodextrinek esetében tapasztalt hasonló konformációs hatásokkal.⁹⁰⁻⁹²

3.1.1.6. A kalix[4]arén foszfonsav és foszfonsav-észter származékainak 4-klór benzotrifluoriddal alkotott komplexei stabilitásának kvantumkémiai vizsgálata

Az **1ca**, **1cb**, **1cc**, **1da**, **1db** és **1dc** kalixarének **2f** benzotrifluoriddal alkotott komplexképződésének pontosabb megértése céljából elméleti számításokat végeztünk. A kölcsönhatási energiát a következőképpen számítottuk: A benzotrifluorid molekula súlypontját kalixarén kehely C₂ szimmetriatengelyére rögzítettük. Ebből a kiindulási helyzetből AM1 szemiempirikus módszerrel geometria-optimalizációt végeztünk, majd a szemiempirikus módszerrel nyert egyensúlyi geometriából kiindulva a számításokat *ab initio* szinten megismételtük. A kölcsönhatási energiát az *ab initio* adatokból a 3.1.1.4. pontban leírtaknak megfelelően számítottuk.

Számításaink csak akkor eredményeztek stabil komplexeket, amikor a benzotrifluorid molekula a kalixarén belsejében helyezkedett el. Ez megegyezett Brouwer és munkatársai által röntgen-diffrakciós és NMR mérésekkel meghatározott konformációkkal.⁹³



3.1.11. ábra . A kalixarén-benzotrifluorid komplexek képződését kísérő entalpiaváltozás (zárt körök), valamint a számított kölcsönhatási energia (üres körök) függése a kalixarén kelyhének α és β szögekkel leírt alakjától

A 3.1.11. ábra a számított kölcsönhatási energiák és a mért entalpiaváltozások összehasonlítását mutatja. Az ábrán megfigyelhető, hogy a kölcsönhatási energiák alkil-lánc hosszától való függése teljesen hasonló ahhoz, mint amit korábban az alsó peremen szemközti pozícióban csak alkil-láncokat tartalmazó kalixarénekre vonatkozóan ismertettünk. Fontos azonban emlékeztetni, hogy ott a vizsgálatok a stabilitási állandókra irányultak. A termodinamikai paraméterek meghatározását a foszfonsav és foszfonsav-észter származékok esetében végeztük el először, mégpedig akkor, amikor a stabilitási állandók logaritmusának a hőmérséklet reciprokatól való lineáris függése igen jó közelítéssel teljesült. A számított és mért értékek hasonlóan nagyobb stabilitású komplexek képződését jelzik akkor, amikor az alsó peremen nagyobb térkitöltésű szubsztituensek vannak. Ugyanakkor a számított és mért energiaértékek közvetlenül nem hasonlíthatók össze, ugyanis míg az előbbieket 0 K-re vonatkozó eredmények, a termodinamikai paraméterek meghatározása szobahőmérséklet környezetében történt.

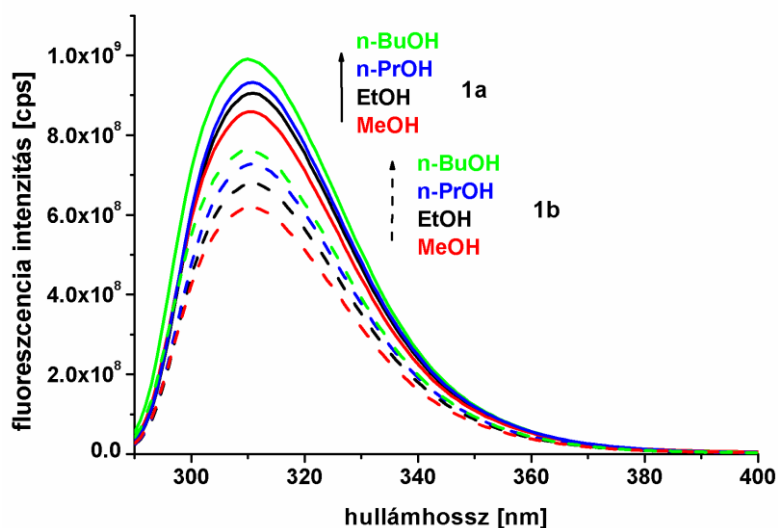
3.1.1.7. A kehely-konformáció hatásának értelmezése

A kalixarének kónikus konformációjának stabilitására vonatkozóan ismert, hogy az alsó peremen elhelyezkedő -OH csoportok szerepe amiatt nagy, mert a kialakuló hidrogénhidak ciklikus hidrogénkötést képesek létrehozni.⁸⁶ Nyilvánvaló, hogy a kónikus konformáció stabilitása nagymértékben csökken, ha a ciklikus hidrogénkötést – például a szemközti pozícióban történő átalakítás révén – megbontjuk. A fenolos -OH csoportok átalakításának hatására részlegesen kónikus vagy alternáló konformerek alakulhatnak ki.⁹⁴ Az alsó peremen disztális pozíciókban foszfonsav vagy foszfonsav észter csoportokat tartalmazó kalixarének esetében a konformerek között az átalakulás a nem szubsztituált gyűrűk átfordulásával valósulhat meg. Erre vonatkozóan molekuladinamikai számításokat végeztünk a következőképpen: az AM1 szemiempirikus módszerrel 298 K-en 10 ps időtartamban végzett szimulációhoz tartozó mintegy 1000 konformer átlagolásával kiszámítottuk a kalixarének és benzotrifluorid molekulák, valamint komplexeik átlagos geometriáját. E konformerek AM1 szinten számított teljes energiáit tekintettük a reaktánsok és termékek energiáinak, majd a két geometriából kiindulva a HyperChem algoritmusát használva átmeneti energiákat számoltunk. Eredményeink szerint a **1ca** konformer esetében a kónikus és részlegesen kónikus konformáció energiakülönbsége 37,32 kJ/mol volt, míg a két állapotot egy 63,26 kJ/mol nagyságú energiagát választja el. Ez azt jelenti, hogy az általunk vizsgált kalixarének szobahőmérsékleten megőrzik kónikus konformációjukat. A molekuladinamikai számítások nagy erőforrásigénye nem tette lehetővé az oldószer hatásának figyelembe vételét, azonban Otter és Briels kísérleti adatai⁹⁵ azt mutatták, hogy a kloroform a kalixarének kónikus konformációjának stabilitását a fentiekén túl megnöveli.

3.1.2.1. Kalix[4]arén és *t*Bu-kalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumai primer alkoholokban és kölcsönhatásuk 4-klór-benzotrifluoriddal

A stabilitási állandók meghatározásához első lépésként a vendégmolekulát nem tartalmazó kalixarének fluoreszcenciás spektrumait mértük. A 3.1. ábrán a 10^{-4} M koncentrációjú kalix[4]arén (**1aa**) és *t*Bu-kalix[4]arén (**1ba**) primer alkoholokban felvett fluoreszcencia spektrumai láthatók $\lambda_g=380$ nm-es gerjesztés mellett. A spektrumokat 5 különböző hőmérsékleten mértük, az ábrán a 25 °C-on felvett spektrumokat ábrázoltam.

A kalixarének emissziós spektruma az oldószertől és a molekulák szerkezetétől is jelentős függést mutat. Ennek magyarázata abban keresendő, hogy az alacsonyabb permittivitású oldószerekben a molekulák valószínűleg merevebb szerkezettel rendelkeznek. Így ugyanis a merev szerkezet az oldószer molekuláival kevesebbet ütközik, vagyis nincs mód a gerjesztési energia sugárzásmentes átadására. Ennek eredményeképp mindkét molekula esetében az *n*-butanol oldószerben tapasztaltuk a legnagyobb fluoreszcencia intenzitást. Ugyanakkor a felső peremen *t*Bu csoportokat tartalmazó kalixarén származék azonos koncentrációjú oldatának fluoreszcencia intenzitása minden esetben alacsonyabb volt, mint a felső peremen hidrogén atomokat tartalmazó származéké. Ennek oka feltehetően az, hogy a jelentős rezgéseket végző, kiterjedt *t*Bu csoportok az oldószermolekulákkal történő ütközéseik révén segítenek a gerjesztési energia sugárzásmentes átadásában.



3.1.12. ábra Kalix[4]arén (**1a**) és *t*Bu-kalix[4]arén (**1b**) fluoreszcenciás spektrumai $\lambda_g=380$ nm-es gerjesztés mellett.

3.1.2.2. Az oldószer permittivitásának hatása a komplex stabilitására

A különböző permittivitású oldószerekben (kloroform, metil-, etil-, *n*-propil-, *n*-butil-alkohol, dimetil-formamid és víz) végzett mérésekkel megállapítottuk, hogy nagyobb permittivitású oldószerekben a stabilitás csökken, ami a ‘host-guest’ kölcsönhatásban kulcsszerepet játszó aromás π -elektronoknak az oldószermolekulák által történő részleges blokkolására vezethető vissza.⁹⁶ Ennek valószínű oka az, hogy nagyobb permittivitású oldószer esetén az oldószer molekulái erősebb kölcsönhatást hoznak létre a kalixarén gyűrűinek azon π -elektronjaival, melyek meghatározóak a semleges aromás

vendégmolekulákkal kialakuló kölcsönhatásban is. Ezen eredmények vizes közegben rendkívül gyenge komplexeket valószínűsítenek, azonban egyes komplexek stabilitása vas ionok jelenlétében megnő.^{97,98} A komplexek stabilitásának oldószertől való függése felhasználható pl. fullerének vizes közegbe történő extrakciójában is.⁹⁹

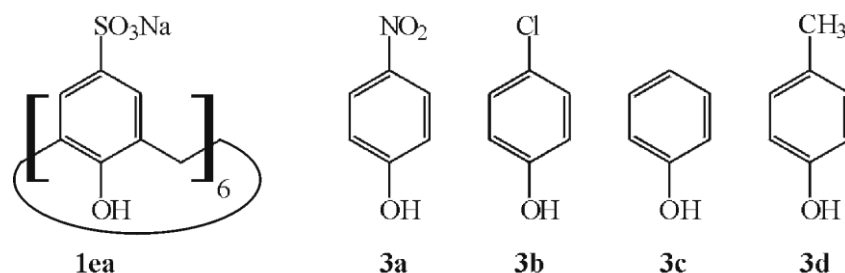
3.1.3. táblázat Kalix[4]arén és *t*Bu-kalix[4]arén mint 'gazda' *p*-klór-benzotrifluoriddal mint 'vendég' molekulával alkotott komplexeinek stabilitási állandói különböző permittivitású oldószerekben 20 °C-on

Oldószer	Relatív permittivitás (20 °C)	kalix[4]arén (1aa)		<i>t</i> Bu-kalix[4]arén (1ba)	
		K_s [dm ³ /mol]	log K_s	K_s [dm ³ /mol]	log K_s
n-BuOH	17,8	220,7	2,34 ± 0,04	74,2	1,87 ± 0,04
n-PrOH	20,1	110,3	2,04 ± 0,04	19,3	1,28 ± 0,04
EtOH	25,3	46,3	1,66 ± 0,05	21,2	1,32 ± 0,05
MeOH	32,6	26,3	1,41 ± 0,05	24,6	1,39 ± 0,05

3.1.3.1. A vendégmolekula elektrofil karakterének hatása a komplexek stabilitására vizes oldatban

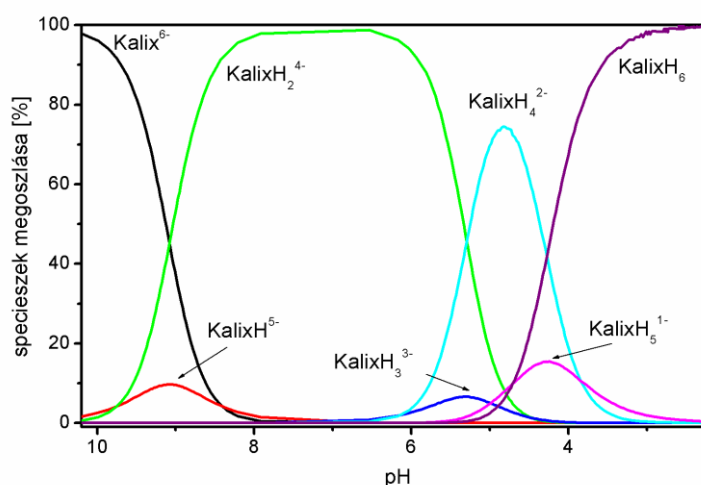
Különböző elektronszívó csoportokkal *para*-helyzetben szubsztituált fenolszármazékok (2.3. táblázat, **3a...3e**) esetében megvizsgáltuk a vendégmolekula elektronhiányosságának mértéke és a kalixarénnel alkotott komplexeik erőssége közötti kapcsolatot. Modell gazda-molekulaként kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) nátrium sóját választottuk.

A kalix[6]arén-hexaszulfonát nátrium sója a kalix[6]arén koncentrált kénsavval történő szulfonálásával készült, szintézisét Bitter István és munkatársai végezték.¹⁰⁰ A különböző fenol származékokat (1.ábra, *p*-nitro-fenol (**3a**), *p*-klór-fenol (**3b**), fenol (**3c**), *p*-metil-fenol (**3d**)) vásároltuk (Merck, Németország), és további tisztítás nélkül használtuk fel őket.



3.1.13. ábra Kalix[6]arén-hexaszulfonát gazda molekula (**1ea**) és különböző 'guest' molekulák (*p*-nitro-fenol (**3a**), *p*-klór-fenol (**3b**), fenol (**3c**), *p*-metil-fenol (krezol) (**3d**))

A vizes oldat sav-bázis egyensúlyát potenciometriás titrálással (Triode pH-elektrod, Orion 420 Aplus pH mérő) tanulmányoztuk. A mérési eredményeket HyperQuad 2000 programcsomaggal^{71,72,73} (Protonic Software) értékeltük ki. A sav-bázis titrálás eredményei azt mutatták, hogy a 7-es pH környékén csaknem 100%-ban a kétszeresen protonált forma van jelen. Ezért a további vizsgálatokat 7-es pH-n végeztük. A későbbiek során a pH beállítása foszfát pufferrel (0.025 mol/kg Na₂HPO₄ + 0.025 mol/kg KH₂PO₄) történt. A foszfát puffert azért használtuk, mert a mérések során a hőmérsékletet változtatnunk kellett, mégpedig a 0 és 50 °C fok közötti tartományban és a foszfát puffer pH-jának hőmérsékletfüggése az adott hőmérséklet-tartományban ehhez elegendően kismértékű, mindössze 0,16 pH/50 °C egység volt.



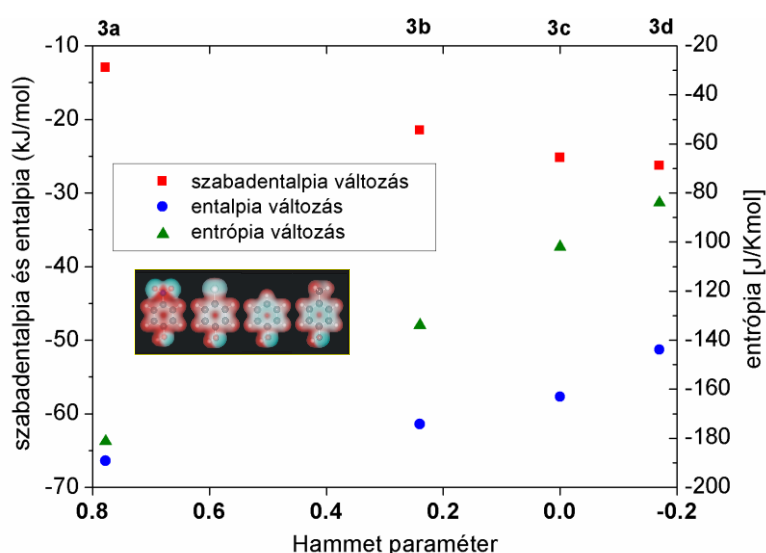
3.1.14.ábra A kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) különböző protonáltsági állapotú speciesszeinek megoszlása a pH függvényében

A kalorimetriás mérések kivitelezéséhez nagy érzékenyséű nano-II-DSC 6100 (Setaram, Franciaország) készüléket használtunk. A mérések során alkalmazott nyomás $(3 \pm 0,05) \times 10^5$ Pa volt. Mérés előtt a mintákat 15 percig, kb. 15 Pa nyomáson gázmentesítettük. A méréseket 0-50°C közötti hőmérséklettartományban végeztük, 0,5 K/perc szkennelési sebesség mellett. A kalorimetriás mérési eredmények becsült hibája ± 5 mJ volt.

A mérések kivitelezéséhez ekvimoláris, 10^{-3} M kalix[6]arén-hexaszulfonátot és 10^{-3} M fenolt tartalmazó oldatot készítettünk foszfát-pufferben. E törzsoldatból hígítással ugyancsak ekvimoláris, $c=10^{-3}$, 8×10^{-4} , $6,4 \times 10^{-4}$, $5,14 \times 10^{-4}$, $4,096 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú oldatokat készítettünk. Ezen oldatok DSC görbéit foszfátpufferrel

szemben vettük fel. A többlet-hőkapacitás számítását a kaloriméter szoftverével, hárompontos alapvonal illesztéssel végeztük (CpCalc/SETARAM, 2003).

A fluorimetriás vizsgálatokhoz 10^{-4} M oldatokat készítettünk foszfát pufferben. A méréseket Fluorolog τ -3 spektrofluoriméterrel (Jobin-Yvon /Spex), 4 különböző hőmérsékleten végeztük 288-303K között 5K lépésenként. Adatgyűjtési integrációs időnek 0,2 másodpercet választottunk. A monokromátorokon a gerjesztési, illetve az emissziós oldalon a sávszélességet 1nm-re állítottuk. A mérésekhez 1mm rétegvastagságú küvettát és – a belső szűrő hatás kiküszöbölésére – elülső oldali detektálást alkalmaztunk. A mérési eredményeket a Job-módszerrel értékeltük ki.



3.1.15. ábra Kalix[6]arén hexaszulfonát (**1ea**) különböző fenolokkal (**3a** ... **3d**) létrejövő komplexképződésének termodinamikai paramétereit

3.1.4.táblázat Kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) *para*-szubsztituált fenolokkal (**3a**...**3d**) alkotott komplexeinek képződését kísérő termodinamikai paraméterek (T=298 K)

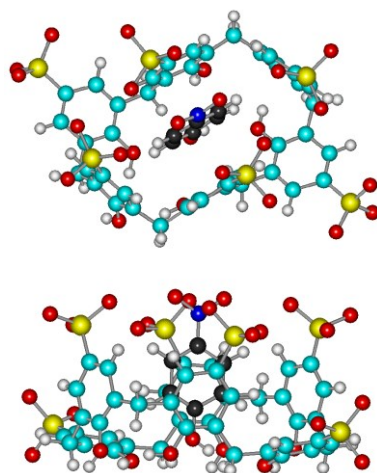
fenol-származék	Kalorimetriás eredmények			Fluoreszcenciás eredmények		
	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
<i>p</i> -nitro	-13,07 (12)	-68,2 (5)	-185 (12)	-12,96 (6)	-66,4 (4)	-181 (7)
<i>p</i> -klór	-21,57 (12)	-62,4 (7)	-137 (12)	-21,47 (6)	-61,4 (4)	-134 (5)
fenol	-25,32 (14)	-58,7 (7)	-112 (13)	-25,22 (6)	-57,7 (5)	-102 (5)
<i>p</i> -metil	-26,78 (13)	-53,3 (7)	-89 (13)	-26,27 (6)	-51,3 (4)	-84 (8)

3.1.3.2. A fluoreszcenciás és kalorimetriás mérési eredmények összehasonlítása

A 3.1.4. táblázat a két különböző, független – kalorimetriás és fluoreszcenciás – módszerrel meghatározott mérési eredményeinket tartalmazza. Valamennyi anyag esetében a különböző módszerekkel meghatározott termodinamikai paraméterek nagyon jó egyezése figyelhető meg. A fluorimetriás eredmények kiértékelésekor a van't Hoff egyenletet alkalmaztuk, ezért az így meghatározott entalpiát van't Hoff entalpiának nevezzük. Ugyanakkor a vonatkozó elméleti megfontolások szerint amennyiben egy reakció van't Hoff entalpiája, ill. a kalorimetriás entalpiaváltozás megegyezik, akkor úgynevezett kétállapotú rendszerről van szó. Esetünkben az egyik állapotot a komplexképződési reakciót megelőzően még különálló gazda- és vendég-molekula képviseli, a másik állapot pedig a komplex, amelynek eszerint csak egyetlen stabil konformációja lehetséges.

3.1.3.3. Egyensúlyi konformáció

A komplex szerkezetének DFT/B3LYP/6-311+G* szintű kvantumkémiai analízisével meghatározott eredményeket a *p*-nitro-fenol vendégmolekulával alkotott komplex esetén a 3.1.16. ábrán mutatjuk be. Eszerint a fekete szénatomokkal jelölt aromás vendégmolekula a kalix[6]arén két szemközti, párhuzamosan elhelyezkedő gyűrűje között, szendvicsszerűen helyezkedik el a komplexben. Valamennyi általunk vizsgált vendégmolekula esetében a komplex az itt láthatóval azonos szerkezetet mutatott. Ez a szendvicsszerű elrendeződés, amint látni fogjuk, döntően befolyásolja a komplexképződés természetét. Meg kell azonban említeni, hogy habár a konformáció a legtöbb esetben elsődleges a semleges molekulákkal kialakított komplexek tekintetében, azonban emellett sok esetben a molekularezgéseknek is jelentős szerepe lehet.¹⁰¹



3.1.16. ábra Kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) és *p*-nitro-fenol (**3a**) komplexének egyensúlyi konformációja

3.1.3.4. A termodinamikai paraméterek változása a vendégmolekula elektrofil karakterének függvényében

A 3.1.4. táblázatban bemutatott fluorimetriás és kalorimetriás mérési eredményeink elemzéséből látható, hogy miközben a π -elektronok sűrűsége a *p*-nitro-fenoltól a *p*-metil-fenolig (azaz *p*-krezolig) folyamatosan nő, a szabadentalpia csökken, miközben az exoterm komplexképződés entalpiaváltozása abszolút értékben csökken.

A korábban említett van't Hoff egyenlet értelmében ez azt jelenti, hogy az elektronsűrűség emelkedése a komplex stabilitását növeli annak ellenére, hogy a komplexképződési reakció entalpiaváltozása ezzel párhuzamosan csökken. Mindez csak egyetlenegy módon lehetséges, mégpedig úgy, hogy az entalpiaváltozás csökkenését a jól ismert entalpia-entrópia kompenzációs effektusnak megfelelően az entrópiaváltozás túlkompenzálja. Az entrópiaváltozást is mutató táblázatokból látható, hogy ez pontosan így is van. Igaz ugyan, hogy mindegyik vendégmolekula esetében az entrópia csökken, ami a komplexképződést fékezi, hiszen energiát igényel, azonban az entrópiacsökkenés mértéke, így annak energiaigénye is az elektronsűrűség növekedésével (*p*-krezol) folyamatosan egyre kisebb lesz. Ahhoz, hogy megérthessük, hogy az entrópia a komplexképződéskor miért csökken, további megfontolásokat kellett tennünk.

3.1.3.5. Az entrópia változása kalixarén-fenol gazda-vendég komplex képződésekor

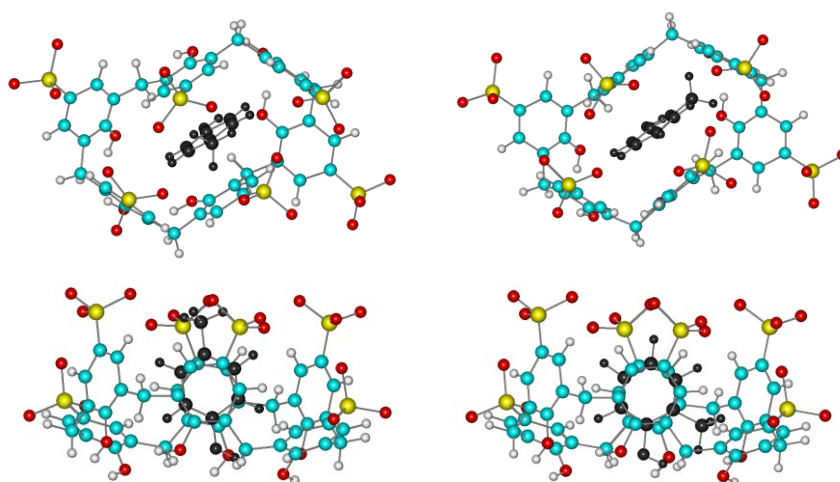
Egy komplexképződési reakciót megelőzően az oldatban mind a gazda, mind a vendégmolekulák szolvatáltak, azaz körülöttük az oldószermolekulák viszonylag rendezetten helyezkednek el. Ahhoz, hogy a vendégmolekula beléphessen a kalixarén kelyhébe, egyrészt a vendégmolekulának el kell veszítenie a szolvátburkát, másrészt a kalixarén kelyhéből az oldószermolekuláknak ki kell lépniük, hogy helyet adjanak a vendégmolekulának. Ez a lépés a sok, általában kisméretű oldószermolekula rendezetlenségének, azaz az entrópiának a jelentős növekedését eredményezi. A következő lépésben a vendégmolekula belép a kalixarén kelyhébe, ezzel két nagy molekula egy rendezettebb helyzetet vesz fel, vagyis összességében a rendezettség az oldatban kismértékben nő. Végeredményben az entrópiának komplexképződéskor - a mi méréseinkkel ellentétben - kismértékben, de növekednie kellene.

A *p*-nitro-fenol esetében a molekula két átellenes oldalán, 1-es és 4-es pozícióban egy-egy elektronszívó csoport helyezkedik el, ami a vendégmolekula aromás gyűrűjének pozitív töltésű jelleget kölcsönöz. Ennek következtében a komplexképződés során a kalixarén gyűrűiben az elektroneeloszlás megváltozik, mégpedig úgy, hogy a gyűrű

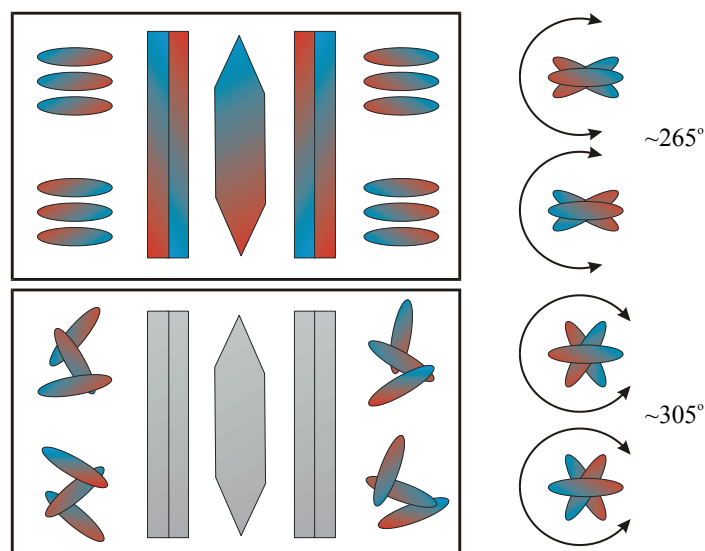
külső része elektronhiányos lesz. Ez a pozitív jelleg a jelentős permanens dipólusmomentummal rendelkező vízmolekulák rendezettségét idézi elő. Ugyanez a hatás - vagyis az oldószermolekulák fokozott rendeződése a komplexképződéskor - egy olyan molekula esetében, amelyik kisebb pozitív töltésű, vagy semleges aromás gyűrűvel rendelkezik, sokkal kisebb. Az oldószermolekulák ilyen elrendeződését a vonatkozó kvantumkémiai számítások is megerősítették.

3.1.3.6. Kalix[6]arén-hexaszulfonát kölcsönhatása *para*- és *orto*-krezol vendégmolekulákkal

Az előző fejezetben ismertetett eredmények arra mutatnak, hogy a kalixarén aromás gyűrűinek polarizálhatósága szerepet játszhat az entrópia sajátos változásában. Az *orto*-krezol esetében a kismértékű elektron-küldő karakterű metil-csoport közvetlenül a kismértékben elektronszívó karakterű –OH csoport mellett kapcsolódik az aromás gyűrűhöz, míg a *para*-krezol esetében a kapcsolódás a gyűrű ellenkező oldalán történik. Emiatt a *p*-krezol jelentősebb, míg az *o*-krezol kisebb permanens dipólusmomentummal rendelkezik. A **3d** és **3f** vendégmolekulák eltérő polarizáló hatásának következtében a solvatációs héjban lévő oldószermolekulák mozgása eltér a komplex képződését követően. Az AM1 szinten, 10 ps-os időtartamban 298K-en végzett molekuladinamikai számítások eredményeinek átlagolásával az oldószermolekulák a *p*-krezol belépésekor átlagosan 265°-os, az *o*-krezol belépésekor 305°-os forgást, ill. átlagos rotációs diffúziót végeznek.



3.1.17. ábra Az **1ea** kalix[6]arén-hexaszulfonát *para*-krezol (**3d**) és *orto*-krezol (**3f**) vendégmolekulákkal alkotott komplexeinek DFT/B3LYP/6-31++G szintű kvantumkémiai számításokkal optimalizált szerkezete

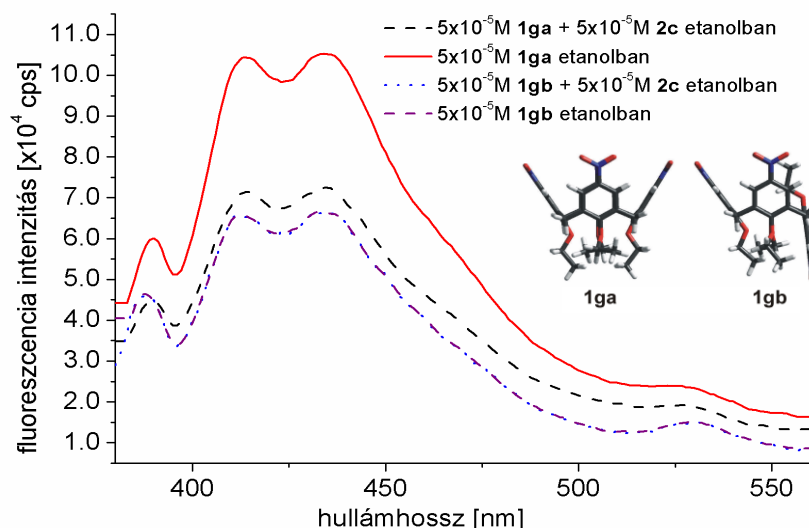


3.1.18. ábra Az **1ea** kalix[6]arén-hexaszulfonát *para*-krezol (**3d**) és *orto*-krezol (**3f**) vendégmolekulákkal alkotott komplexeinek molekuladinamikai vizsgálata AM1 szemiempirikus módszer alkalmazásával.

3.1.3.7. A gazdamolekula konformációjának és az oldószer permittivitásának hatása

Felhasználva nitrokalixarének (**1ga** és **1gb**) primer alkoholokban történő jó oldhatóságát, valamint a *para*-szubsztituált fenolok (**3a-e**) ugyanezen tulajdonságát, a kalixarének és fenolok kölcsönhatásának az oldószer permittivitásától való függését e rendszeren tanulmányoztuk. A mérés elve megegyezett a korábban, az **1ea** kalix[6]arén-hexaszulfonát és **3a-d** fenolok kölcsönhatásánál leírtakkal, ezért itt ezt nem ismertetjük részletesen.

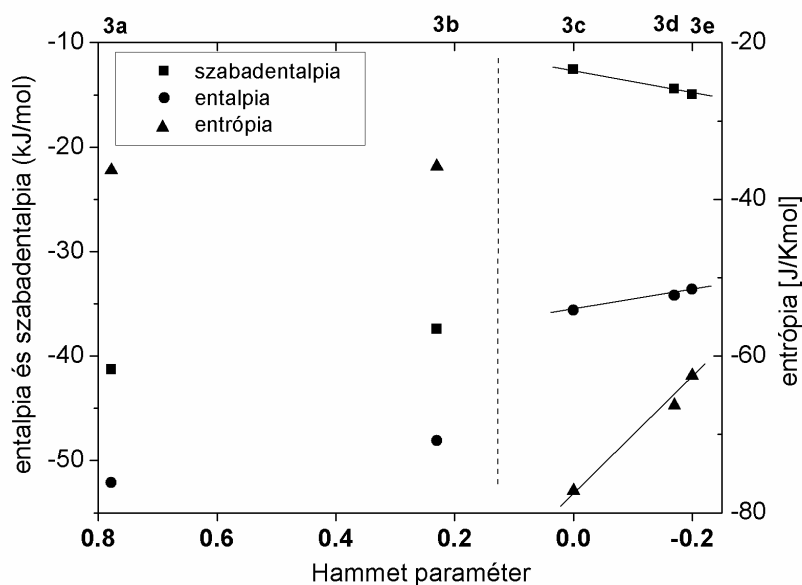
A 3.1.19. ábrán a kónikus (**1ga**) és részlegesen kónikus (**1gb**) nitrokalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumainak fenolok hatására bekövetkező változása látható. Fenolok jelenlétében csak a kónikus kalixarén fluoreszcencia spektruma mutat változást a tiszta kalixarén oldathoz viszonyítva. Eszerint vagy csak a kónikus szerkezet képes az aromás fenolokkal stabil komplexet alkotni, vagy a fluoreszcenciás jel nem alkalmas a részlegesen kónikus szerkezettel történő komplexképződés kimutatására. Utóbbi azonban azért nem valószínű, mert az **1gb** kalixarén fenol jelenlétében és anélkül mért emissziós spektruma pontosan megegyezik. Ilyen viszonylag kisméretű molekula esetében a fluoreszcenciás jelnek a molekula bármely részén bekövetkező kölcsönhatás esetén változnia kellene.



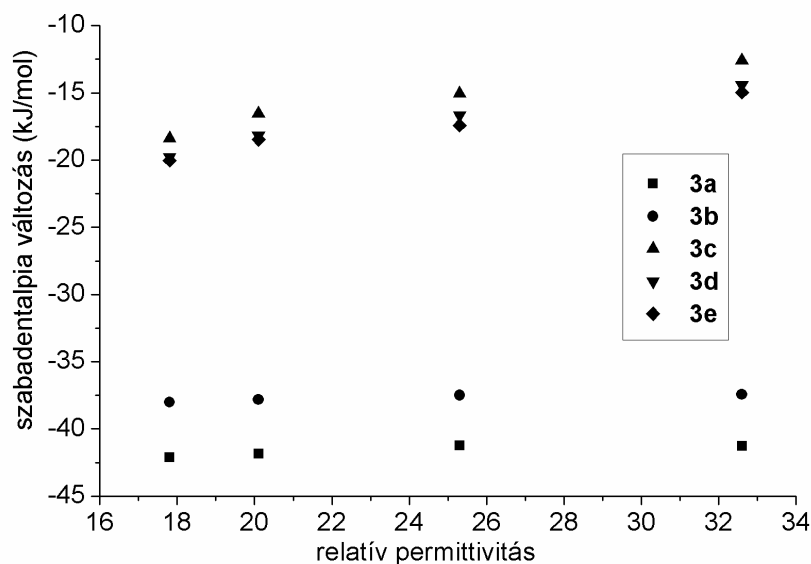
3.1.19. ábra Kónikus (**1ga**) és részlegesen kónikus (**1gb**) nitrokalix[4]arén származékok fluoreszcencia spektrumainak változása **3a-e** fenolok hatására

3.1.5. táblázat Az **1ga** nitrokalix[4]arén *para*-szubsztituált fenolokkal **3a-e** alkotott komplexei képződésének termodinamikai paraméterei

oldószer	<i>p</i> -szubsztituens	ΔH^0 kJ/mol	ΔS^0 J/Kmol	ΔG^0 (298.16 K) kJ/mol	Log K (298.16 K)
metanol	NO ₂ -	-52,1 (2)	-36,3 (2)	-41,3 (3)	7,24
	Cl-	-48,1 (2)	-35,8 (2)	-37,4 (3)	6,55
	H-	-35,6 (3)	-77,2 (2)	-12,6 (3)	2,21
	CH ₃ -	-34,2 (3)	-66,3 (2)	-14,4 (4)	2,52
	<i>t</i> Bu-	-33,6 (3)	-62,5 (3)	-15,0 (4)	2,63
etanol	NO ₂ -	-52,0 (2)	-36,1 (2)	-41,2 (3)	7,22
	Cl-	-48,1 (2)	-35,6 (2)	-37,5 (3)	6,57
	H-	-37,2 (3)	-74,3 (2)	-15,0 (3)	2,63
	CH ₃ -	-35,8 (3)	-64,2 (3)	-16,7 (3)	2,93
	<i>t</i> Bu-	-35,1 (3)	-59,3 (3)	-17,4 (3)	3,05
n-propanol	NO ₂ -	-52,4 (2)	-35,4 (2)	-41,8 (3)	7,32
	Cl-	-48,3 (2)	-35,2 (2)	-37,8 (3)	6,62
	H-	-37,9 (3)	-71,6 (2)	-16,6 (3)	2,91
	CH ₃ -	-36,4 (3)	-61,1 (2)	-18,2 (3)	3,19
	<i>t</i> Bu-	-35,4 (3)	-56,8 (3)	-18,5 (3)	3,24
n-butanol	NO ₂ -	-52,6 (2)	-35,2 (2)	-42,1 (3)	7,38
	Cl-	-48,4 (2)	-34,9 (2)	-38,0 (3)	6,66
	H-	-38,7 (3)	-68,2 (2)	-18,4 (3)	3,22
	CH ₃ -	-37,2 (3)	-58,4 (2)	-19,8 (3)	3,47
	<i>t</i> Bu-	-35,9 (3)	-53,2 (3)	-20,0 (3)	3,50



3.1.20. ábra. A termodinamikai paraméterek változása a fenol *para*-szubsztituenseinek függvényében kónikus **1ga** nitrokalix[4]arén és **3a-e** fenolok kölcsönhatása során metanolban



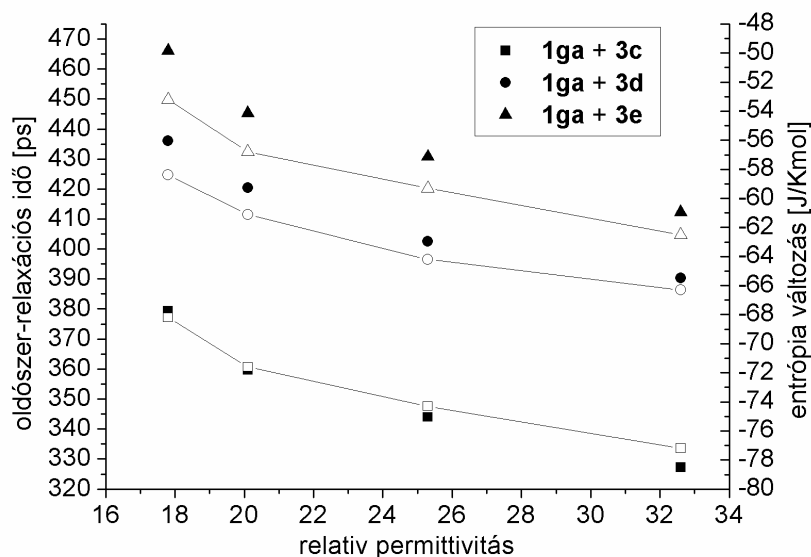
3.1.21. ábra A szabadentalpia változása kónikus **1ga** nitrokalix[4]arén és **3a...3e** fenolok kölcsönhatása során primer alkoholokban az oldószer permittivitásának függvényében

Az **1ga** kalixarén **3a...3e** fenolokkal alkotott komplexeinek képződését kísérő, primer alkohol oldószerekben mért termodinamikai paramétereket a 3.1.5. táblázatban foglaltuk össze. A termodinamikai paraméterek az egyes oldószerek permittivitásával azonos változást mutatnak. A valamennyi **1ga-3** komplex esetében a szabadentalpia

változás a permittivitástól azonos függést mutat, mégpedig a permittivitás csökkenésével csökken. Eszerint kisebb permittivitású oldószerben stabilabb **1ga-3** komplexek alakulnak ki.

Ugyanakkor az **1ga-3a** és **1ga-3b** komplexek esetében az **1ga-3c**, **1ga-3d** és **1ga-3e** komplexekhez viszonyítva a szabadentalpia értékek jelentős különbséget mutatnak. A 3.1.20. ábrán az is látható, hogy utóbbi csoport tagjainak stabilitása jelentősebb függést mutat az oldószer permittivitásától. Ebben az esetben feltételezzük, hogy a változás oka megegyezik a korábban vízben¹⁰² és szén-tetrakloridban¹⁰³ megfigyelt jelenséggel: a stabilitás permittivitas-függése mindkét esetben az oldószermolekulának a gazdamolekula solvatációs héjában a vendégmolekula belépésének hatására bekövetkező rendeződésre vezethető vissza. A rendeződést a kalixarén aromás gyűrűjének polarizációja okozza. Esetünkben azonban a nitrocsoportok elektronszívó sajátossága miatt elektronhiányos kehely alakul ki, aminek polarizációját és polarizálhatóságát az ugyancsak elektronhiányos **3a** és **3b** vendégmolekulák nem képesek számottevően módosítani. Ezzel szemben a **3c**, **3d** és **3e** fenol vendégmolekulák belépésekor a kalixarén kehely polarizálhatósága és így az oldószermolekulák rendeződése a fenolokról a kalixarén gyűrűkre irányuló töltéstranszfer miatt megnő. A 3.1.5. táblázatban jól látható, hogy az elmondottakkal összhangban a **3c**, **3d** és **3e** fenolok belépését a **3a** és **3b** vendégmolekulák belépéséhez viszonyítva jóval nagyobb entrópiacsökkenés kíséri.

Korábbi vizsgálataink szerint a nagy permittivitású oldószerekben az elektrosztatikus, alacsony permittivitású oldószerekben inkább diszperziós erőkön alapuló kölcsönhatások következtében az oldószer molekulái az oldott anyag környezetében rendeződnek. Ismert, hogy a rendeződés következtében az az elektrosztatikus tér, amiben a fluoreszkáló gazdamolekula van, megváltozik. Ez lehetővé teszi az oldószermolekulák mozgásának fluoreszcenciás méréseken alapuló oldószer-relaxációs^{104, 105, 106} vizsgálatát. Az **1ga** kalixarén esetében fenol jelenléte nélkül metanolban mért oldószer-relaxációs idő 234 ± 15 ps. Ez az érték a **3a** és **3b** fenolok jelenlétében csak alig észrevehetően, míg a **3c** esetében metanolban 327 ± 15 ps-ra nő. Ugyanezen érték butanolban az **1ga-3e** komplex esetében jóval nagyobb, 466 ± 15 ps-nak adódott.

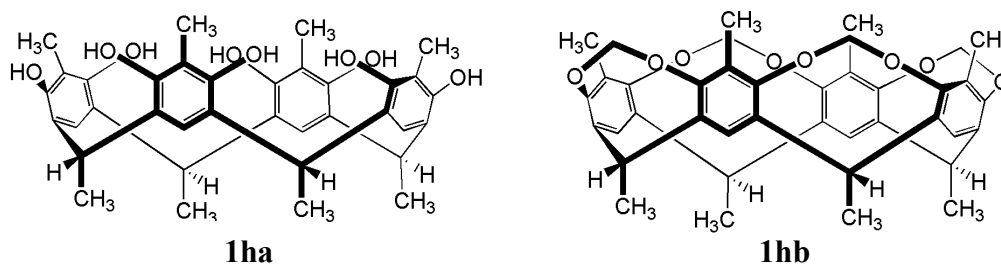


3.1.22. ábra Az **1ga** kalixarén **3c**...**3e** fenolokkal alkotott komplexei képződésének entrópiaváltozása (üres szimbólumok) és ugyanezen minták oldószer-relaxációs idejének (zárt szimbólumok) korrelációja. Az ábra az adatokat az oldószer permittivitásának függvényében ábrázolja. Az entrópia adatok pontosságát a 3.1.5. táblázat tartalmazza, míg az oldószer-relaxációs idők pontossága 15 ps.

A 3.1.22. ábra a mért oldószer-relaxációs idők és az entrópia változás korrelációját mutatja a permittivitas függvényében. Egyrésztől látható, hogy a vendégmolekula aromás gyűrűjének nagyobb elektronsűrűsége esetén az entrópiaváltozás kisebb, másrésztől a permittivitas növekedése nagyobb entrópiacsökkenést és rövidebb oldószer-relaxációs időt eredményez. Utóbbi háttérben az oldott anyag és az oldószer molekulái között nagyobb permittivitasú oldószer esetén felerősödő elektrosztatikus kölcsönhatás állhat.

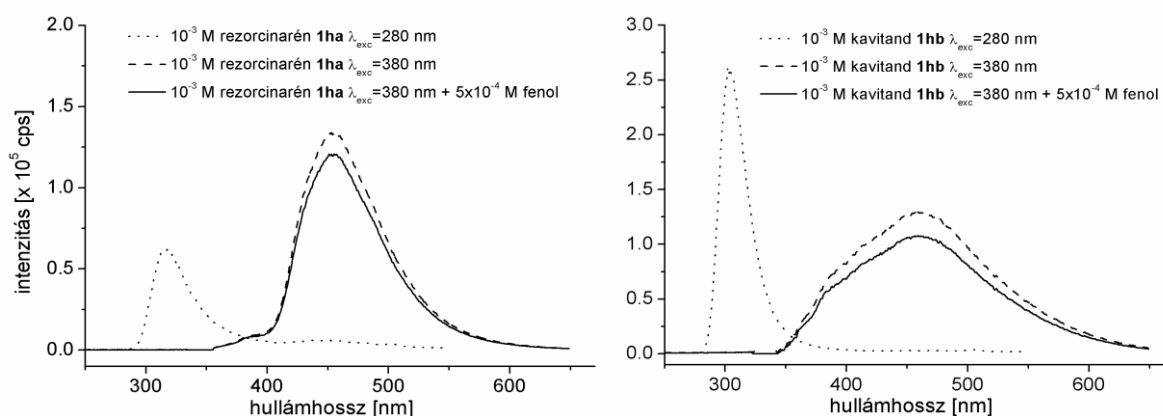
3.1.3.8. Rezorcinarének és kavitandok fenollal mutatott komplexképzési hajlamának összehasonlítása

A 3.1.1.6. és 3.1.1.7. fejezetekben bemutattuk, hogy a kalixarének kelyének konformációja fontos szerepet játszik az aromás vendégmolekulákkal kialakított komplexeik stabilitásában. Felmerül a kérdés, hogy amennyiben a kehely mérete és alakja közel megegyezik, akkor az a körülmény, hogy a kehely szerkezete mennyire flexibilis, lehet-e meghatározó a komplexképzési hajlam alakításában. E vizsgálatokhoz két olyan molekulát választottunk, melyek egyike flexibilis molekulavázzal rendelkező rezorcinarén (**1ha**) a másik molekula pedig merev szerkezetű kavitand (**1hb**).



3.1.23. ábra Flexibilis vázzal rendelkező rezorcinarén (**1ha**) és merev szerkezetű kavítand (**1hb**) molekulák

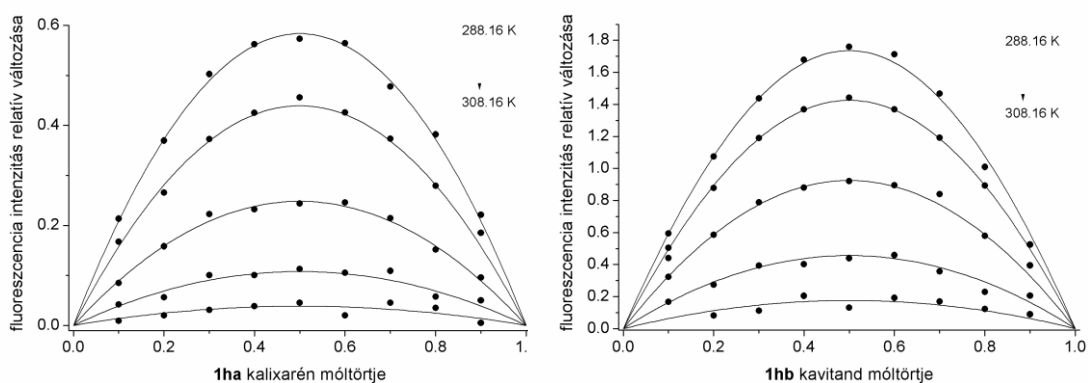
Az 3.1.24. ábra a rezorcinarén (**1ha**) és kavítand (**1hb**) vegyületek fluoreszcencia spektrumának **3c** fenol hatására bekövetkező változását mutatja. A gerjesztés két hullámhosszon (280 nm és 380 nm) történt, az emissziós spektrumot a 290 nm és 700 nm-es tartományban regisztráltuk. A 280 nm és 380 nm gerjesztési hullámhosszaknak megfelelően az emissziós csúcsok 305 nm-nél és 460 nm-nél jelennek meg. A 305 nm-nél megjelenő csúcsok alakja nagyon hasonló, ugyanakkor a 380 nm-es gerjesztés hatására 460 nm-en megjelenő emisszió a flexibilis rezorcinarén (**1ha**) esetében sokkal intenzívebb. Fenol jelenlétében az emissziós maximumok jelentősen csökkennek, ami lehetővé teszi a komplexképződés fluoreszcenciás módszerrel történő követését.



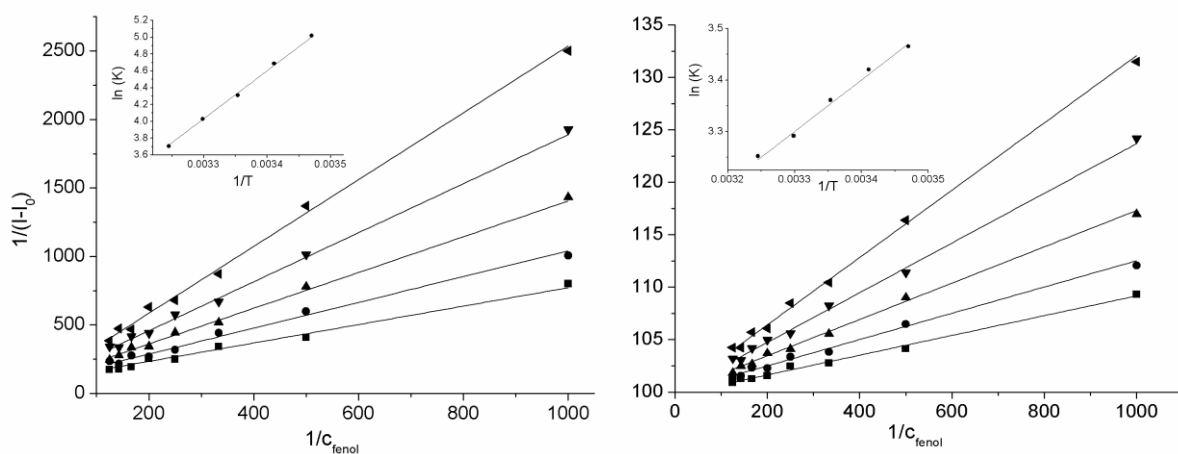
3.1.24. ábra Az a rezorcinarén (**1ha**) és kavítand (**1hb**) vegyületek fluoreszcencia spektrumának **3c** fenol hatására bekövetkező változása. (T=298.16 K).

A Benesi-Hildebrand módszer alkalmazását megelőzően a komplex sztöchiometriáját kell ellenőriznünk, esetünkben ehhez a Job-módszert alkalmaztuk. A 3.1.25. ábrán az

1ha rezorcinarén és **1hb** kavitand fenolokkal történő kölcsönhatása során bekövetkező relatív fluoreszcencia intenzitásának Job-féle ábrázolása látható. E mérésekhez az **1ha** és **1hb** gazdavegyületek, valamint a **3c** fenol 10^{-3} M koncentrációjú oldatát használtuk, majd a szokásos módon ezekből különböző, 1:9 ... 9:1 koncentráció-arányú mintákat készítettünk. A mintasorozatot a 288.16 K ... 308.16 K hőmérséklet-tartományban, 5 különböző hőmérsékleten mértük. Az adott hőmérsékleten fenolt nem tartalmazó, ill. fenolt tartalmazó oldatok 460 nm-en mért intenzitásértékeinek különbségét elosztottuk a fenolt nem tartalmazó oldat által mutatott intenzitással és ezen értékeket a rezorcinarén, ill. kavitand móltörtjének függvényében ábrázoltuk. A Job-görbék ebben a hőmérséklettartományban kizárólag 1:1 sztöchiometriájú komplexek jelenlétét mutatták.



3.1.25. ábra Az **1ha** rezorcinarén és **1hb** kavitand fenolokkal történő kölcsönhatása során bekövetkező relatív fluoreszcencia intenzitásának Job-féle ábrázolása. A szimmetrikus görbék valamennyi hőmérsékleten 1:1 sztöchiometriájú komplexek jelenlétét bizonyítják.



3.1.26. ábra Az **1ha** rezorcinarén és **1hb** kavitand **3c** fenollal történő kölcsönhatásának számítása Benesi-Hildebrand módszerrel. Az inzertált ábrák a van't Hoff görbékét ábrázolják. Az egyes görbék felülről lefelé rendre a 288.16 K, 293.16 K, 298.16 K, 303.16 K és 308.16 K hőmérsékletre tartoznak

3.1.6. táblázat Az **1ha** rezorcinarén és **1hb** kavítand **3c** fenolokkal történő kölcsönhatását leíró stabilitási állandók hőmérsékletfüggése

hőmérséklet (K)	Stabilitási állandó (dm ³ /mol)	
	1ha rezorcinarén + 3c fenol	1hb kavítand + 3c fenol
288.16	151.4 ±4	1071.7 ±7
293.16	108.6 ±4	667.8 ±7
298.16	74.5 ±3	506.3 ±5
303.16	56.2 ±2	329.4 ±4
308.16	40.7 ±2	251.2 ±3

Az **1ha** rezorcinarén és **1hb** kavítand **3c** fenollal történő kölcsönhatásának termodinamikai paramétereit a szokásos módon határoztuk meg: Az 5 különböző hőmérsékleten mért fluoreszcencia spektrumok maximumainak változásaiból a Benesi-Hildebrand módszerrel a stabilitási állandókat, majd ezek hőmérsékletfüggéséből a van't Hoff egyenlet alkalmazásával az asszociáció entalpia és entrópiaváltozását számítottuk ki. Az eredmények azt mutatják, hogy az **1ha** rezorcinarén kevésbé stabilis komplexet képez a fenollal, mint az **1hb** kavítand. Meglepő módon a komplexképződés entalpiaváltozása közel azonos a két molekula esetében, mégpedig $\Delta H = -47,4 \pm 0,7$ kJ.mol⁻¹ az **1ha-3c** és $\Delta H = -47,11 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹ az **1hb-3c** komplexek esetében. Ugyanakkor a komplexképződést kísérő entrópiaváltozás nagyon különböző, $\Delta S = -123$ J.K⁻¹mol⁻¹ az **1ha-3c** és $\Delta S = -86$ J.K⁻¹mol⁻¹ az **1hb-3c** komplexek esetében. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a két gazda molekula esetében a komplexképződési reakció során a rendezettség mindkét esetben nő. A komplexek rendezettsége azonban nem lehet lényegesen különböző, ugyanis a vendégmolekula befogadását követően az **1ha** rezorcinarén molekula szerkezetének hasonlónak kell lennie, mint a kavítand – fenol komplexé, hiszen a vendégmolekulával történő kölcsönhatás a rezorcinarén komplexképződést megelőzően szabadabban mozgó gyűrűinek további mozgását megakadályozza. Ezért az entrópiának az **1ha-3c** komplex képződése során tapasztalt nagyobb entrópiacsökkenését úgy magyarázhatjuk, hogy azt a szabad rezorcinarén molekulának a kavítand molekulához képest nagyobb rendezetlensége okozhatja. Ez a nagyobb rendezetlenség tehát a flexibilisebb molekulaváz következménye lehet, ugyanis az **1ha** rezorcinarén kelyhét csak a gyűrűket összekötő etilidén (CH₃CH) hidakon fellépő torziós hatások stabilizálják. Ezzel szemben az **1hb** kavítand esetében a kehely stabilizálásában a metilidén hidakon kívül egy második, metiléndioxi (OCH₂O) híd is részt vesz. Emiatt tehát a flexibilis kehely rendeződése a komplexképződés során nagyobb és így az entrópia is az **1ha-3c** komplex képződésekor nagyobb csökkenést

mutat. A fenti értékekkel szobahőmérsékletre számított szabadentalpia változás az **1ha-3c** komplex képződése során $-10,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, míg az **1hb-3c** komplex képződésekor $-21,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ez azt jelenti, hogy szobahőmérsékleten az **1hb-3c** komplexek stabilabbak, mint a **1ha-3c** komplexek, vagyis szenzorkémiai alkalmazások szempontjából az **1hb** molekula alkalmasabb a fenolok kimutatására. Ugyanakkor a komplex stabilitását a szabadentalpia határozza meg, utóbbi hőmérsékletfüggését pedig az entrópia befolyásolja. Így az **1hb** kavitand felhasználásával készíthető kémiai érzékelők nemcsak érzékenyebbek, hanem érzékenyséjük hőmérsékletfüggése is kisebb, mint az **1ha** rezorcinarénnel készíthető eszközök.

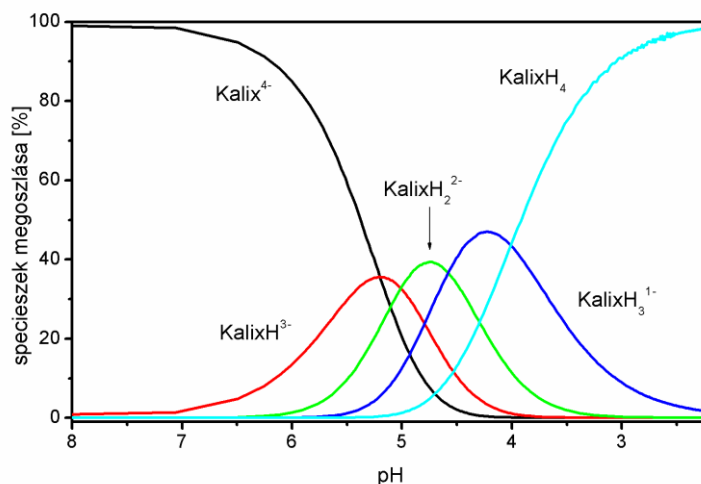
A molekuláris mozgásokat legtöbb esetben a molekuláris környezet módosítja. Ennek jelentősége elsősorban nem a kémiai egyensúlyok esetén jelenik meg, hanem a kémiai reakciók kinetikáját módosítja. Példaként említjük meg, hogy aszimmetrikus olefinek egy csoportján végzett vizsgálataink szerint a reakcióban résztvevő molekulák és környezetük között jelenlévő ütközések mellett a molekuladinamikai számításokban esetenként alkalmazott Langevin – modell által leírt súrlódás-szerű erők is fellépnek. Ezek a molekula egyes részein a kinetikus energia egyenetlen eloszlását eredményezik.¹⁰⁷ Ez a hatás elemi disszociációs reakciók mellett¹⁰⁸ egyes szteroidok palládium-katalizált reakcióinak sebességét, e reakciók hozamát is jelentősen képes megváltoztatni,¹⁰⁹ valamint egyes felületi reakciók esetében a termodinamikai egyensúlyt jelentősen módosítani.^{110,111}

3.1.4. Kalixarének kölcsönhatása aromás szegmenssel rendelkező molekulákkal vizes oldószerben

3.1.4.1. Fullerének extrakciója vizes oldószerbe kalixarénekekkel

A fullerének esetében jól ismert, hogy nagyon kevés oldószerben oldhatók. Ugyanakkor a fullerének például molekuláris kapszulaként történő alkalmazása felfedezésük után közvetlenül felmerült.¹¹² Az alacsony permittivitású toluolban jól oldódó fullerének magas permittivitású oldószerbe, például vízbe történő extrakciója fontos alkalmazási lehetőségek felé nyithat kaput. Ennek egy lehetséges módja a ciklodextrinekkel^{113,114} vagy kalixarénekekkel^{115,116} történő zárványkomplexek kialakítása. Az előző fejezetekben kimutattuk, hogy kalixarének képesek semleges aromás rendszerekkel kölcsönhatásba

lépni, ezért kézenfekvőnek tűnt, hogy a szintén aromás gyűrűkből felépülő fullerének vízzeloldható kalixarénekkal vizes közegbe extrahálhatók. Kétféle kalixarén állt e célra rendelkezésünkre: kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) és tiakalix[4]arén-tetraszulfonát (**1eb**). Mindkét anyag esetében első lépésként a vizes oldószerben legvalószínűbb specieszek pH-függését kellett megvizsgálni.

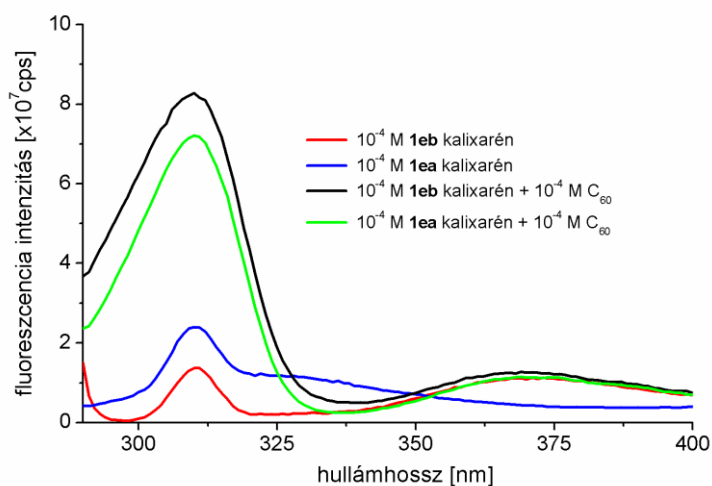


3.1.27. ábra A tiakalix[4]arén-hexaszulfonát (**1eb**) különböző protonáltsági állapotú specieszeinek megoszlása a pH függvényében

Tekintettel arra, hogy a kalix[6]arén-hexaszulfonátra vonatkozó eredményeinket korábban ismertettük, a 3.1.27. ábrán csak a tiakalix[4]arénre vonatkozó eredményeket mutatjuk be. A tiakalix[4]arén (**1eb**) esetében látható, hogy a kalix[6]arén-hexaszulfonáthoz (**1ea**) hasonlóan a pH=7 környezetében szinte kizárólag a kétszeresen protonált forma van jelen az oldatban. Ezért a további vizsgálatokhoz ezt a pH-t választottuk és a méréseket sósavval beállított TRIS (tris(hidroximetil)aminometán) pufferben végeztük.

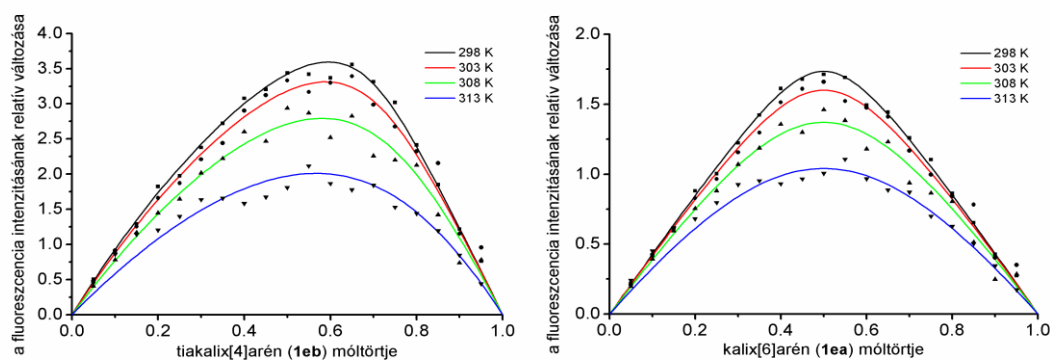
A kalixarének C₆₀ fullerénekkal létrejövő kölcsönhatásának vizsgálata a következőképpen történt: 10⁻⁴ M koncentrációjú kalixarén törzsoldatokat készítettünk vizes oldószerben, valamint ugyanilyen koncentrációjú C₆₀ fullerén oldatokat készítettünk toluolban. A kiértékeléshez a 2. fejezetben leírtak szerint a Job-módszert alkalmaztuk, ehhez a törzsoldatokat eltérő arányban összemértük, majd 3 perc elegyítés (keverés) és 2 perc várakozást követően felvettük a minták vizes fázisának

fluoreszcencia spektrumát. Az 3.1.28. ábrán a 10^{-4} M koncentrációjú tiszta kalixarén és C_{60} fullerénnel alkotott komplexeik fluoreszcencia spektruma látható. A fullerén megjelenése a kalixarének által mutatott fluoreszcencia intenzitásának jelentős növekedését eredményezte. A méréseket a 293 K és 308 K közötti hőmérséklettartományban, összesen 4 hőmérsékleten mértük.



3.1.28. ábra A tiakalix[4]arén-tetraszulfonát (**1eb**) és kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) fluoreszcencia spektrumainak változása C_{60} fullerén hatására

A relatív fluoreszcencia-változásokat az **1ea** és **1eb** kalixarének móltörtjének függvényében a 3.1.29. ábra mutatja. A Job-görbék lefutása arra utal, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban 2:1 sztöchiometriájú **1eb** – C_{60} és 1:1 sztöchiometriájú **1ea** – C_{60} komplexek keletkeznek. A 2.2.1 fejezetben leírt módszer alkalmazásával a Job-görbéket a kísérleti adatokra illesztve a kölcsönhatás termodinamikai paraméterei meghatározhatók. Meg kell azonban említeni, hogy ugyan a számított termodinamikai paraméterek a kalixarén-fullerén kölcsönhatásra utalnak, az adott hőmérsékletre jellemző számított egyensúlyi állandók extrakciós koefficienseknek tekintendők.



3.1.29. ábra A tiakalix[4]arén-tetraszulfonát (**1eb**, bal oldalon) és a kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**, jobb oldalon) fluoreszcencia intenzitásának változása C_{60} fullerén jelenlétében

3.1.7. táblázat Tiakalix[4]arén-tetraszulfonát (**1eb**) C_{60} fullerénnel alkotott komplexei képződésének termodinamikai paramétereit

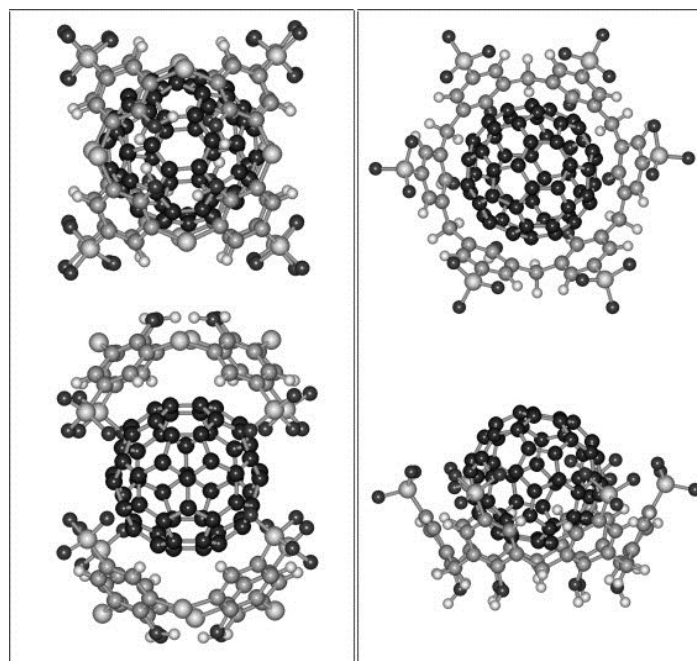
Koordinációs lépés	Log K_i	log β_i	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1	5,08 (5)	5,08	-28,97(8)	-37,11(5)	-27,32 (3)
2	4,98 (5)	10,06	-28,43(8)	-38,41(5)	-33,46 (3)

3.1.8. táblázat Kalix[6]arén-hexaszulfonát (**1ea**) C_{60} fullerénnel alkotott komplexei képződésének termodinamikai paramétereit

Koordinációs lépés	Log K_i	log β_i	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1	5,48 (4)	5,48	-31,29(8)	-42,37(5)	-37,17 (3)

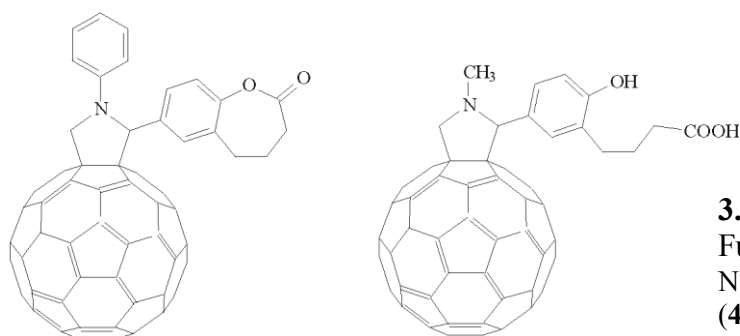
A 3.1.7. és 3.1.8. táblázatok a kalixarén – fullerén kölcsönhatás termodinamikai paramétereit tartalmazzák. A Job-görbék által valószínűsített maximálisan 2:1 sztöchiometriájú tiakalix[4]arén – fullerén komplexek kialakulása során az egyes koordinációs lépések termodinamikai paramétereit csaknem megegyeznek. Ez arra enged következtetni, hogy a szulfonát csoportok nem kerülnek túlságosan közel egymáshoz, valamint a hidrátburok a negatív töltésüket árnyékolja. A negatív entrópiaértékek szintén arra mutatnak, hogy a hidrátburok a kölcsönhatás során nem változik lényegesen, a magasabb rendezettségű komplex molekularezgéseit a fullerén vendégmolekula gátolja. Ezzel szemben a kalix[6]arén – fullerén komplexek sztöchiometriája valószínűleg két okból nem lehet 1:1-nél nagyobb: a nagyobb kavitású kalix[6]arén kelyhébe a fullerén jobban belesüllyedhet, így egy második kalixarén koordinációját a fullerén lecsökkent szabad felülete nem képes stabilizálni. Emellett egy

második gazda molekula szulfonát csoportjainak komplexképzéskor jobban meg kellene közelítenie a már komplexképzésben résztvevő kalixarén szulfonát csoportjait, amit azok Coulomb-taszítása meggátol. A komplex szerkezetére vonatkozó, *ab initio* HF/6-31G* szintű számításaink alátámasztják a kísérletekből valószínűsített szerkezetet (3.1.30. ábra).



3.1.30. ábra Az **1eb** - C₆₀ (balra) és **1ea** - C₆₀ (jobb) komplexek egyensúlyi konformációi

A fullerének magasabb permittivitású oldószerekbe történő extrakciójára a hidrofil csoportokkal történő kovalens funkcionálizálás^{117,118} ugyancsak elterjedt módszer. Sok esetben azonban a funkciós csoport önmaga nem képes az oldhatóságot biztosítani, ekkor ismét inklúziós komplexek kialakítása tűnik célravezetőnek. A kovalens funkcionálizáció azonban az előzőekben bemutatott inklúziós-, vagy zárványkomplexek kialakítását a szterikus effektusok miatt megváltoztatja. Ezt a jelenséget *N*-fenil-fulleropirrolidin és *N*-metil-fulleropirrolidin **1ea** és **1eb** kalixarénnel történő extrakcióján, mint modellen tanulmányoztuk.



3.1.31. ábra

Funkcionalizált fullerének:

N-fenil-fulleropyrrolidin származék
(**4b**, balra),

N-metil-fulleropyrrolidin származék
(**4c**, jobbra)

A komplexek stabilitását és a komplexképződés termodinamikai paramétereit a fullerén alapvegyületnél leírtak szerint határoztuk meg, az eredményeket a 3.1.9. táblázat tartalmazza.

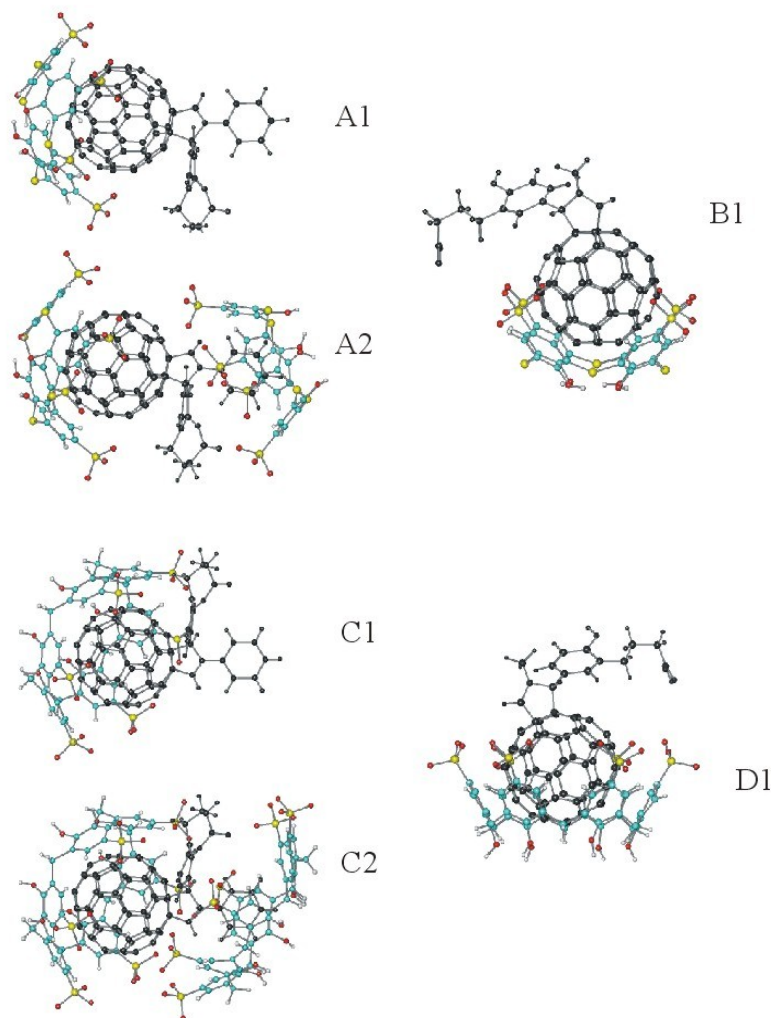
3.1.9. táblázat **1ea** és **1eb** kalixarének *N*-fenil-fulleropyrrolidin (**4b**) és *N*-metil-fulleropyrrolidin (**4c**) molekulákkal létrejövő komplexképződését leíró termodinamikai paraméterek

Kölcsönható molekulák	konformáció (3.1.32. ábra)	sztöchiometria	Log K_i	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1eb + 4b	A1	1:1	4,73 (5)	-27,00 (8)	-35,52 (5)	-28,57 (3)
1eb + 4b	A2	2:1	2,34 (5)	-5,81 (8)	-27,31 (5)	-72,16 (3)
1eb + 4c	B1	1:1	3,92 (5)	-22,39 (9)	-30,73 (5)	-27,96 (4)

Kölcsönható molekulák	konformáció (3.1.32. ábra)	sztöchiometria	Log K_i	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1ea + 4b	C1	1:1	5,35 (5)	-30,55 (8)	-41,55 (5)	-36,88 (3)
1ea + 4b	C2	2:1	2,94 (5)	-16,78 (8)	-21,45 (4)	-15,67 (3)
1ea + 4c	D1	1:1	5,10 (5)	-29,11 (8)	-39,95 (5)	-36,35 (3)

Az **1eb** kalixarének **4b** fullerénnel alkotott komplexei esetében nagyon hasonló szabadentalpia változást figyeltünk meg, mint az alap fullerén váz (C₆₀) komplexálása során. Az entalpia és entrópia értékek ugyancsak nagyon hasonlóak. Azonban a második **1eb** kalixarének a már létrejött **1eb** - **4b** komplexhez történő koordinációjához sokkal kisebb szabadentalpia változás és az első koordinációs lépéstől eltérő entalpia és entrópiaváltozás tartozik. Ennek oka abban keresendő, hogy a második kalixarén nem a fullerén vázához koordinálódik, hanem a fenil szubsztituens befoglalásával kapcsolódik a **4b** fullerén származékhoz. Ez a 2:1 sztöchiometriájú komplex stabilitása azonban nagyon kicsi, szobahőmérsékleten a szabadentalpia csökkenése mindössze 5.81 kJ/mol, ami az adott hőmérsékleten átlagosan 3.8 kJ/mol

kinetikus energiával összehasonlítva nagyon gyenge kölcsönhatásnak számít. Ez azonban nem meglepő, hiszen a pirrolidin csoport sztérikus gátlása megakadályozza, hogy a fenil szegmens mélyen a kalixarén kelyhébe juthasson és ezáltal erősebb π - π kölcsönhatás jöjjön létre.



3.1.32. ábra Az **1ea** (alul) és **1eb** (felül) kalixarének **4b** és **4c** funkcionáliszt fullerén származékokkal alkotott komplexeinek szerkezete

Az **1eb** kalixarén a **4c** fullerénnel 1:1 sztöchiometriájú komplexet alkot. Ezt a **4c** fullerén pirrolidin csoportjának hidrofíl karaktere okozhatja, aminek jelenléte miatt nem tud egy második **1eb** kalixarén molekula a fullerénhez koordinálódni, vagyis nem tud az alap fullerén (**1ea**) vázhoz hasonló, a 3.1.30. ábrán bemutatott szerkezet kialakulni.

Az **1ea** kalixarén a **4b**, ill. **4c** fullerénnel 2:1, ill. 1:1 sztöchiometriájú komplexet alkot. A 2:1 sztöchiometriájú **1ea-4b** komplex stabilitása jóval nagyobb, mint az **(1eb)₂-4b** kalixarén-fullerén komplex stabilitása. Valószínűleg azért, mert az **1ea** kalixarén gyűrűi jobban képesek illeszkedni a fullerén felületéhez. A 3.1.32. ábrán látható, *ab initio* HF/6-31G* szinten optimalizált kalixarén-fullerén szerkezetek jól mutatják, hogy a **4b** fullerén funkciós csoportjának aromás gyűrűi mindig a gazda kalixarén molekulák szemközti gyűrűi között helyezkednek el. A nagyobb kehelymérettel rendelkező **1ea** kalix[6]arén szemközti gyűrűi szinte párhuzamos elhelyezkedésűek, ezért aromás szegmessel rendelkező molekulákkal jóval stabilabb komplexek kialakítására képesek, mint az **1eb** tiakalix[4]arének.

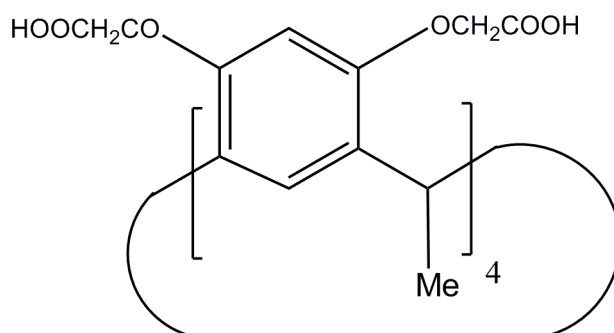
3.1.4.2. Az entrópia szerepe funkcionalizált fullerének és kalixarének kölcsönhatásakor

Az entrópia változását figyelembe véve az egyes kalixarének **4b** fullerén származékkal történő komplexképzése molekuláris szinten eltérő. Az **1eb-4b** komplex kialakulását, vagyis az első koordinációs lépést mintegy 2.5-szer kisebb entrópiacsökkenés kíséri, mint a **(1eb)₂-4b** kalixarén-fullerén komplex kialakulását, vagyis a második koordinációs lépést. Az **(1ea)₂-4b** kalixarén-fullerén komplex esetében ez ponosan fordítva történik: az első koordinációs lépés entrópiacsökkenése nagyobb. Az első, **(1eb)₂-4b** komplex esetében ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a szabad kalixarén molekulák rotációja a második koordinációs lépésben nagyobb mértékben csökken, mint az elsőben, ugyanis a nagyobb **1eb-4b** komplex már lassúbb rotációs diffúziót végez, mint a szabad fullerén molekula az első koordinációs lépést megelőzően.

Az **1ea** kalixarén esetében azonban egy másik effektust is figyelembe kell vennünk. Mindkét kalixarén esetében az alsó peremen elhelyezkedő –OH csoportok ciklikus hidrogénkötést hoznak létre, ami a kónikus szerkezet stabilizálásában fontos szerepet játszik. Ez a hidrogénkötéses rendszer azonban az **1ea** kalixarén esetében gyengébb, ami a kalix[6]arénnek jóval flexibilisebb molekulavázat kölcsönöz. Ugyanakkor a komplexképződés során mindkét molekula merevebb lesz, hiszen a gyűrűk mozgását a fullerénnel való kölcsönhatás lassítja. Az elmondottak miatt azonban a gyűrűk szabad mozgása az **1ea** kalixarén esetében nagyobb mértékben csökken, mint az **1eb** kalixarén esetében. E jelenség dominanciája okozhatja az **1ea** kalixarén esetében a komplexképződés első koordinációs lépésében tapasztalt nagyobb entrópiacsökkenést.

3.1.5.1. Vas(II) és vas(III) ionok hatása kalixarén és fenol komplexek stabilitására

A vas(II) és vas(III) ionok igen fontos élettani, biokémiai hatása jól ismert.¹¹⁹ Emellett e két ion partikuláris jelentősége abban is megnyilvánul, hogy aromás rendszerek esetében, mint amilyenek például az aromás aminosavakat tartalmazó fehérjék, e két ion eltérő koordinációs tulajdonságot mutat. Az eggyel kevesebb elektronnal rendelkező vas(III) ionok keményebb, míg a vas(II) ionok lágyabb Pearson-sav^{120,121,122} karakterűek. Canevet és munkatársai kimutatták,¹²³ hogy a lágyabb vas(II) ionok aromás rendszerekhez erősebben koordinálódnak, mint a keményebb vas(III) ionok. Ezen eredmények alapján várható volt, hogy e két ion eltérő hatást gyakorol a π - π kölcsönhatáson alapuló kalixarén – fenol komplexek stabilitására is. Az oktaszubsztituált kalix[4]rezorcinarén (1) molekula lágy (aromás gyűrűk) és kemény (karboxilát karok) kötőhelyekkel egyaránt rendelkezik, így várható, hogy a vas(II), ill. vas(III) ionok a kalixarén – fenol kölcsönhatást eltérő módon módosítják.



3.1.33. ábra C-metil-3,5-bisz(karboximetoxi)kalix[4]rezorcinarén (1f)

3.1.5.2. A gazda-molekula sav – bázis egyensúlya

Első lépésként azt kellett megállapítanunk, hogy a gazda rezorcinarén molekula milyen protonáltsági állapotban fordul elő és létezik-e egy olyan pH, ahol a lehetséges 9 forma (nyolcféle protonált és egy deprotonált) közül túlnyomórészt csak egy fordul elő. Természetesen figyelembe kellett vennünk azt is, hogy ezen a pH-n a vas(II), ill. vas(III) ionok vizes oldatban előfordulhatnak.

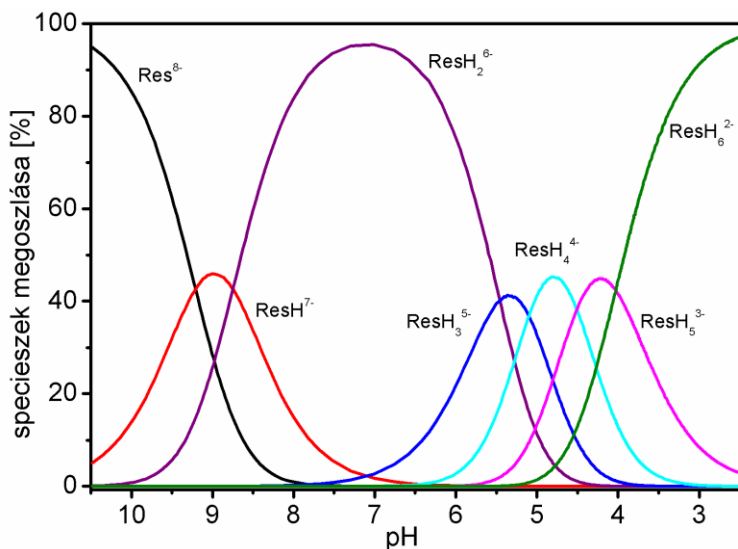
A C-metil-kalix[4]rezorcinarén származék protonálódási tulajdonságait 25.0 ± 0.1 °C-on végzett sav-bázis titrálással határoztuk meg 0.1 mol dm^{-3} ionerősség mellett, melyet tetraetilammónium-perkloráttal ($[\text{Et}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$) állítottunk be. A rezorcinarén vizes oldatának koncentrációja 10^{-2} M volt, a titrálási görbék felvétele legkevesebb 250

ponton történt. A stabilitási állandókat és a megoszlási görbéket a HyperQuad programcsomag segítségével határoztuk meg.^{71,72,73}

A 3.1.10. táblázatban a kumulatív (β_i) és a lépcsőzetes (K_i) protonálódási állandókat tüntettük fel, míg a 3.1.34. ábra a rezorcinarén egyes, eltérő mértékben protonált formáinak megoszlási görbéit mutatja. Az ábrán jól látható, hogy pH=7 környékén a rezorcinarén kétszeresen protonált (ResH_2^{6-}) formája csaknem 100%-ban van jelen, vagyis ezen a pH-n a rezorcinarén egyetlen, jól meghatározott formáját kell figyelembe venni a vas ionokkal történő kölcsönhatás során. 10-es pH felett gyakorlatilag csak az oktaanion forma található az oldatban, míg a pH csökkenésével a penta-, ill. tetraanion formák fordulnak elő jelentősebb koncentrációban. A pH<4 értékeknél a titrálási görbék a rezorcinarén molekulák dimerizációjára utalnak, ami összhangban van a vonatkozó irodalmi adatokkal.¹²⁴ Ez az asszociáció a karboxil karok között létrejövő hidrogénkötéseken keresztül valósul meg.¹²⁴ A fentiek szerint tehát a 7-es pH vizsgálatainkhoz megfelelőnek bizonyult, ugyanis egyrészt a rezorcinarénnek csak egy formája van jelen az oldatban, másrészt ezen a pH-n a vas(II) és vas(III) ionok egyaránt jól oldódnak vizes oldószerben.¹²⁵

3.1.10. táblázat: A C-metil-kalix[4]rezorcinarén kumulatív (β_i) és a lépcsőzetes (K_i) protonálódási állandói vizes oldószerben ($I=0.1$ M tetraetilammónium-perklorát)

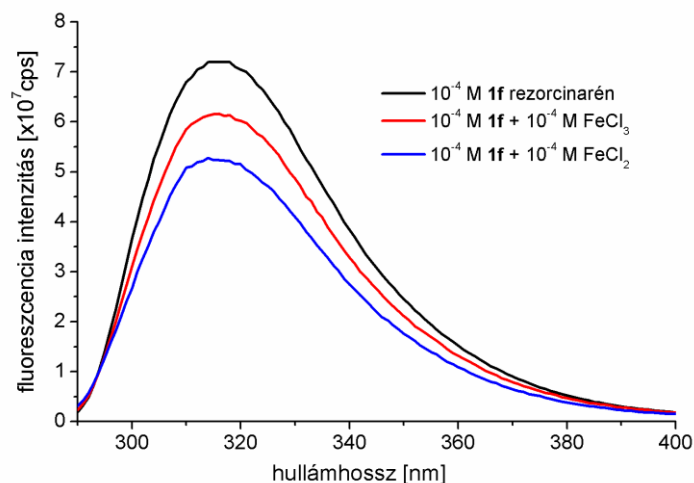
forma	log K_i	log β_i
ResH^{7-}	9,20	9,20
ResH_2^{6-}	8,75	17,95
ResH_3^{5-}	5,48	23,43
ResH_4^{4-}	5,08	28,51
ResH_5^{3-}	4,51	33,02
ResH_6^{2-}	4,03	37,05



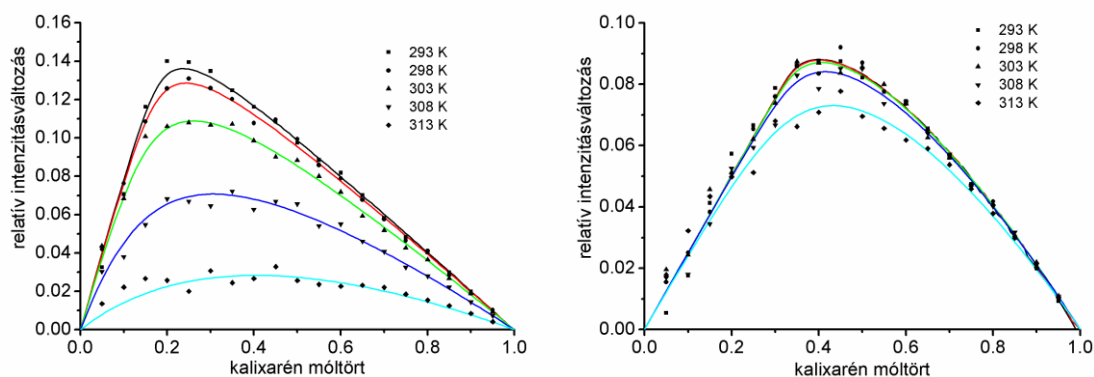
3.1.34. ábra Kalix[4]rezorcinarén-oktakarboxilát (**1f**) eltérő protonáltsági állapotú specieszeinek megoszlása a pH függvényében

3.1.5.3. Az **1f** rezorcinarén kölcsönhatása vas ionokkal

Az **1f** rezorcinarén-oktakarboxilát vas(II) és vas(III) ionokkal történő kölcsönhatását vizes oldószerben tanulmányoztuk. Ez a korábbiakhoz hasonlóan 10^{-4} M koncentrációjú **1f**, FeCl₂ and FeCl₃ törzsoldatokat készítettünk, majd ezek felhasználásával a Jobb módszernek megfelelő, eltérő koncentráció-arányú mintákat készítettünk. A méréseket TRIS pufferrel beállított 7-es pH-n, 0.1 M [Et₄N][ClO₄] ionerősség mellett végeztük. Az 3.1.35. ábrán az **1f** rezorcinarén vas(II), ill. vas(III) ionok jelenlétében, ill. anélkül felvett fluoreszcencia-spektruma látható. A gerjesztés minden esetben 280 nm-en történt. Megfigyelhető, hogy a spektrum alakjában a vas ionok hatására nem következik be lényeges változás, azonban a fluoreszcencia intenzitása jelentősen csökken. A spektrum maximuma a tiszta **1f** és az **1f** + FeCl₂ oldatok esetében egyaránt 312 nm, míg az **1f** FeCl₃ jelenlétében mért spektrumának maximuma 318 nm-re tolódott. A fluoreszcencia intenzitásának változása saját korábbi és mások eredményei alapján ¹²⁶ is komplexképződésre utal.



3.1.35. ábra A *C*-metil-kalix[4]rezorcinarén (**1f**) FeCl_2 , ill. FeCl_3 hatására bekövetkező fluoreszcencia-intenzitás-változása 298 K-en.



3.1.36. ábra A *C*-metil-kalix[4]rezorcinarén (**1f**) FeCl_2 , ill. FeCl_3 hatására bekövetkező fluoreszcencia-intenzitás változásának Job-féle ábrázolása.

Az 3.1.11. táblázat a *C*-metil-kalix[4]rezorcinarén (**1f**) vas(II) és vas(III) ionokkal alkotott komplexei képződésének termodinamikai paramétereit összegzi. Látható, hogy a rezorcinarén vas(II) ionokkal alkotott komplexei stabilitása jelentős, a Job-görbékéből leolvashatóan maximálisan 1:4 sztöchiometriájú rezorcinarén – vas(II) komplexek alakulnak ki. A szabadentalpia értéke a koordinációs lépésektől függetlenül közel azonos. Ez nemcsak a szabadentalpia változására érvényes, hanem az entalpia és entrópiaváltozásra is. Ez arra mutat, hogy az egyes vas(II) ionok koordinációja egymástól függetlenül történik és az asszociációs reakcióban nem jut jelentős szerephez az azonos rezorcinarénhez koordinálódó vas(II) ionok Coulomb-taszítása sem. Ugyanakkor az **1f** rezorcinarén vas(III) ionokkal alkotott komplexeinek képződése más

termodinamikai sajátosságokkal rendelkeznek. Az 1:1 és 1:2 sztöchiometriájú komplexek esetében a termodinamikai paraméterek csaknem azonosak és az entalpiaváltozás értéke csaknem kétszerese, mint amit a vas(II) koordinációja során tapasztaltunk. Ugyanakkor az 1:2 és 1:4 komplexek kialakulása szobahőmérsékleten nem preferált, a rendkívül kis entalpiaváltozás a kimutatási határ közelében volt. Ez az eredmény a Job-görbéken is jól látható, ezek a vas(II) ionok esetében maximálisan 1:4 sztöchiometriájú, a vas(III) ionok esetében maximálisan 1:2 sztöchiometriájú komplexek kialakulását mutatják. Szükséges azonban megjegyezni, hogy a vas(II) ionokkal képzett komplexek sztöchiometriája erősen függ a hőmérséklettől, ami későbbi méréseink szempontjából jelentős hátránnyal jár.

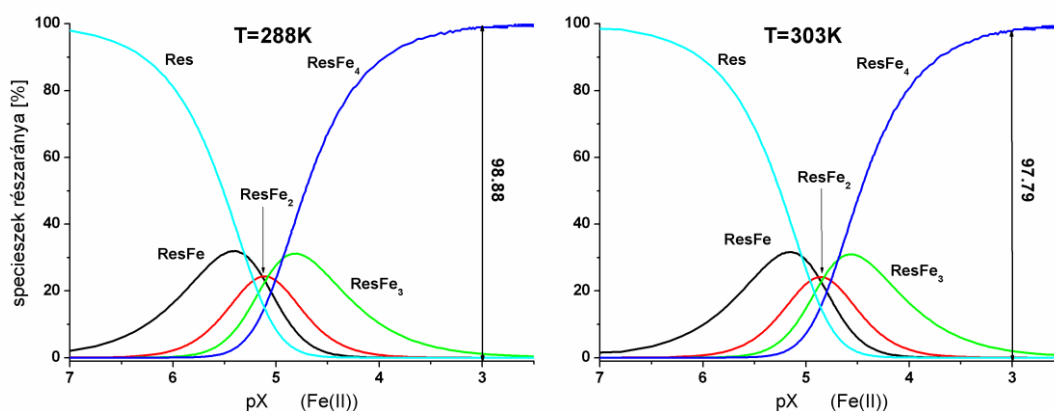
3.1.11. táblázat A C-metil-kalix[4]rezorcinarén (1f) vas(II) és vas(III) ionokkal alkotott komplexei képződésének kumulatív (β_i) és lépcsőzetes (K_i) stabilitási állandói, valamint termodinamikai paraméterei. (A $\log K_i$, $\log \beta_i$ és ΔG^0 értékeket T=298 K-re vonatkoznak)

vas(II)					
Koordinációs lépés	$\log K_i$	$\log \beta_i$	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1	5,13	5,13	-29,25	-58,21	-97,18
2	4,96	10,09	-28,30	-57,12	-96,71
3	4,91	15,00	-28,01	-56,82	-96,68
4	4,77	19,77	-27,21	-55,65	-95,43
vas(III)					
Koordinációs lépés	$\log K_i$	$\log \beta_i$	ΔG^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1	6,83	6,83	-38,98	-77,17	-128,16
2	6,52	13,35	-37,18	-76,28	-131,21
3	0,26	13,61	-1,51	-21,23	-66,19
4	0,13	14,74	-0,76	-19,69	-63,52

3.1.5.4. Rezorcinarén – vas(II) komplexek kölcsönhatása fenollokkal

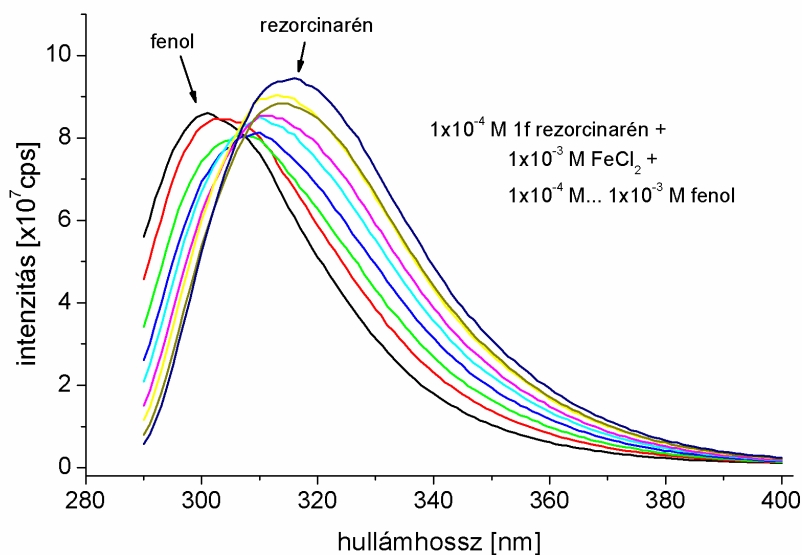
Irodalmi¹²⁷ és az előzőekben ismertetett saját eredményeink azt mutatták, hogy a lágyabb vas(II) ionok a kalixarének aromás gyűrűihez koordinálnak és ez a koordináció kation – π kölcsönhatáson keresztül aromás szegmensek kölcsönhatását erősítheti.^{128, 129, 130} Ugyanakkor amennyiben egy ilyen erősítő határról kvantitatív értékelést szeretnénk adni, a rezorcinarén–vas(II) komplexek stabilitásának és sztöchiometriájának jelentős hőmérsékletfüggése miatt körültekintően kell eljárni. Lehetőség van ugyan a hármas rezorcinarén–vas–fenol rendszer együttes kezelésére, azonban ez az illesztési paraméterek számának jelentős növekedését és a módszer

pontatlanságát eredményezi. Ennek kiküszöbölésére célszerűnek látszott először olyan rezorcinarén : vas(II) koncentrációarányt meghatározni, ahol az 1:4 rezorcinarén : vas(II) komplex minden, a van't Hoff egyenlet alkalmazása miatt megkövetelt mérési hőmérsékleten túlnyomórészt van jelen. A 3.1.37. ábrákon az **1f** rezorcinarén – vas komplexek különböző sztöchiometriájú specieszeinek a 3.1.11. táblázatban közölt termodinamikai paraméterek felhasználásával számított megoszlása látható a vas(II) koncentráció függvényében. A rezorcinarén koncentrációja 10^{-4} M. Megfigyelhető, hogy 10^{-4} M rezorcinarén és 10^{-3} M vas(II) koncentráció mellett a legkisebb 288 K hőmérsékleten 98.88 %-ban az 1:4 sztöchiometriájú rezorcinarén-vas(II) komplex van jelen az oldatban. Ez a részarány a mérések során alkalmazott legmagasabb, 303 K hőmérsékleten csak 97.79%-ra csökken. Emiatt a további méréseket 10^{-4} M rezorcinarén és 10^{-3} M vas(II) koncentráció mellett végeztük.



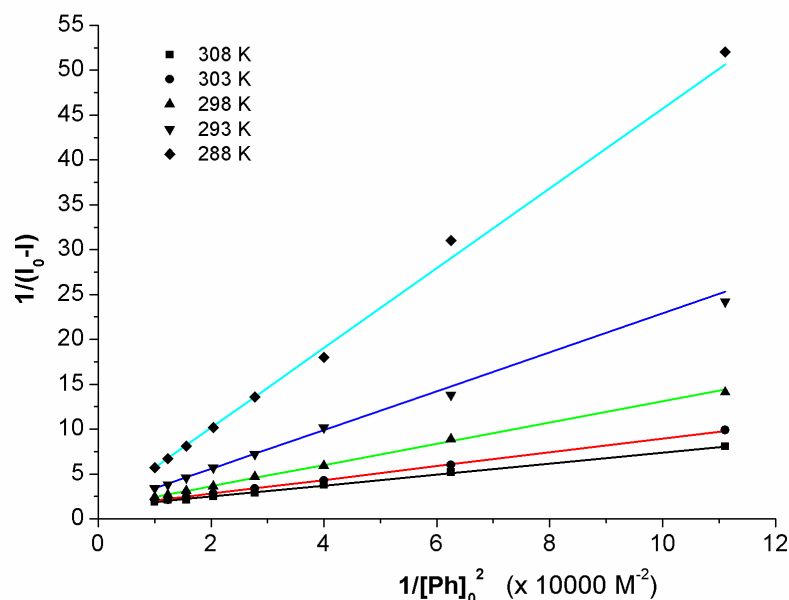
3.1.37. ábra Eltérő sztöchiometriájú **1f** rezorcinarén – vas komplexek megoszlása a vas(II) koncentrációjának függvényében. A rezorcinarén koncentrációja 10^{-4} M.

Az 3.1.38. ábrán a 10^{-4} M **1f** rezorcinarént és 10^{-3} M vas(II) iont tartalmazó minták 280 nm-es gerjesztéshez tartozó 298 K-en felvett fluoreszcencia spektrumai láthatók 10^{-4} M és 10^{-3} M között változó fenol koncentráció mellett. Megfigyelhető, hogy a rezorcinarénhez tartozó 318 nm-es emissziós csúcs a fenol koncentrációjának növekedésével csökken, míg az ugyanezen gerjesztés mellett fluoreszcenciát mutató fenolra jellemző 300 nm-es emissziós csúcs a koncentrációval nő. A spektrumot a gerjesztési energiával arányos hullámhosszkálára konvertálva, majd Gauss-görbékre bontva a rezorcinarén intenzitás-csökkenése pontosan kiszámítható. A méréseket 288 K és 308 K között, 5 K-es lépésközzel, 5 különböző hőmérsékleten végeztük.



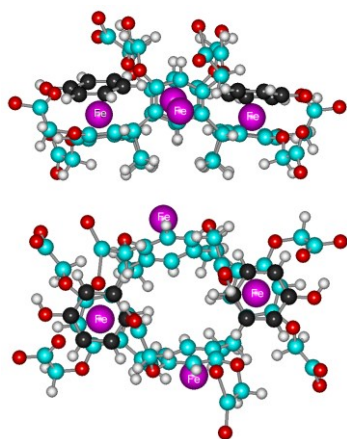
3.1.38. ábra 10^{-4} M **1f** rezorcinarént és 10^{-3} M vas(II) iont tartalmazó minták 280 nm-es gerjesztéshez tartozó 298 K-en felvett fluoreszcencia spektrumai. A fenol koncentrációja 10^{-4} M és 10^{-3} M között változott.

Korábbi munkáinkban elsősorban a Job-féle módszernek a van't Hoff egyenlettel történő kombinációját használtuk a kölcsönhatások termodinamikai paramétereinek meghatározására. Ezt a módszert azonban most nem követhettük, mert a rezorcinarén koncentrációjának változtatása az **1f**-[Fe(II)]₄ speciesz koncentrációjának változását eredményezte volna. Ezért a Benesi-Hildebrand módszer 1:2 sztöchiometriájú komplexekre vonatkozó alakját alkalmaztuk, ahol a rezorcinarén és a vas(II) ionok koncentrációja állandó, csak a fenol koncentrációja változik az előzőekben leírt módon. A 3.1.39. ábrán a Gauss-görbékre bontással meghatározott rezorcinarén intenzitásváltozás reciproka látható a fenol koncentráció négyzetének reciproka függvényében.



3.1.39. ábra Az **1f** rezorcinarén fluoreszcencia intenzitásának változása **3c** fenollal történő kölcsönhatása során vas(II) ionok jelenlétében, Benesi-Hildebrand ábrázolásban.

A 3.1.39. ábrán látható, hogy 1:2 sztöchiometriát feltételezve az egyenes illesztése igen kis hibával ($r > 0.98$) valósítható meg. A számítások eredményeként $-12.1(8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ szabadentalpia változás, $-17.1(5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entalpiaváltozás és $-16.1(6) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ entrópiaváltozás adódott mindkét koordinációs lépésben. Ez azt is jelenti, hogy a fenol molekulák egymástól függetlenül koordinálódnak a rezorcinarén – vas(II) komplexhez (3.1.40. ábra).



3.1.40. ábra **1f**-[Fe(II)]₄-(**3c**)₂ komplex *ab initio* HF/6-31G* módszerrel számított egyensúlyi konformációja

3.2. Antocianinok kölcsönhatása polifenolokkal

A vörösbor színe az egyik legfontosabb minőségi paraméter, amely döntően befolyásolja a borok érzékszervi megítélését. A vörösborok színét nagyon sok tényező befolyásolja, melyek közül kiemelkedő jelentőségű a kopigmentáció. A kopigmentációban résztvevő anyagok polifenolok, melyeket a színadó antocianinok, a szintelen tanninok, flavonolok, flavanolok és a hidroxifahéjsavak csoportjába sorolhatunk. A jelenség során egyrészt laza kötés alakul ki a színalkotó antocianinok és más (szintelen) vegyületek, az ún. kopigmentek között, másrészt kovalens kötések jönnek létre a két csoport között. A folyamat során a szintelen vegyületek - mintha „szendvicset” alkotnának - az antocianinokkal párhuzamosan helyezkednek el és így eltolják a kémiai egyensúlyt a halvány/szintelen kromenol és az erős vörös színű flavilium ion között, a flavilium ion javára. A folyamatot követően a bor színe sötétebb, mélyebb lesz.

3.2.1. Malvidin-3-*O*-glükozid kölcsönhatása polifenolokkal

Jelen vizsgálataink során célunk, hogy meghatározzuk a vörösborra jellemző pH tartományban (3.0 – 3.5) a kopigmentáció során zajló termodinamikai folyamatokat, és a fenolok egy csoportjára tisztázzuk, hogy melyek azok a fenolok, melyek a legerőteljesebb kopigmentáló hatást fejtik ki és fizikokémiai szempontból energetikailag előnyt élveznek. Ezen kívül megvizsgáljuk a komplexek kialakulásakor zajló energiaváltozásokat is, és tanulmányozzuk, hogy maximálisan hány kopigment képes egy malvidin molekulát stabilizálni. E munka során a figyelem középpontjába a bor legfontosabb fenoljait állítjuk, amelyek rendszerint 1 mg/l-t meghaladó koncentrációban vannak jelen a vörösborokban. Ezek a következők (ld. 2.5. ábra): Malvidin (**5**) és polifenolok: **6a**: kávésav, **6b**: katechin, **6c**: ellagsav, **6d**: rutin (kvercetin-3-*O*-rutinozid), és **6e**: procianidin B2 (epikatechin-(4β8)-epikatechin).

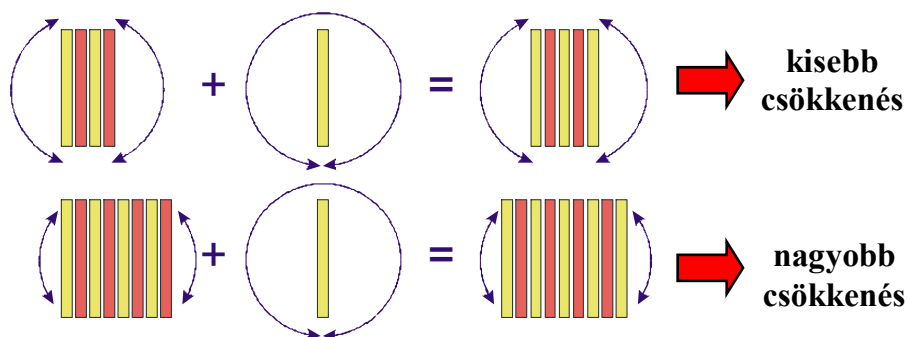
A komplexképződés fluoreszcenciás vizsgálata során azt használjuk fel, hogy a fluoreszcencia intenzitása π - π kölcsönhatáson alapuló komplexek képződésekor csökken. Ennek oka a komplexek stabilizálásában résztvevő π -elektronok szerepében keresendő, melyek a fluoreszcencia folyamatában gerjesztődnek. A fluoreszcálós speciesz móltörtjének függvényében ábrázolva a relatív (koncentrációval elosztott) intenzitásváltozást különböző hőmérsékleten, a sztöchiometriára is utaló Job-görbét kapjuk. A mérések során 350 nm-es gerjesztési hullámhosszt használtunk és a mérések kiértékelése 420 nm-es emissziós csúccsal történt. Ez lehetővé tette a szintelen

polifenolok emissziójának elkülönítését, ugyanis ezek nem mutatnak jelentős fluoreszcenciát a 350 nm-es gerjesztési hullámhosszon. A van't Hoff egyenlet felhasználásával a Job-görbék leíró kifejezésben a stabilitási állandók felírhatók a hőmérséklet, továbbá az entalpia- és entrópia-változások függvényeként. Az egyenletet illetve a kísérleti adatokra a komplexképződés termodinamikai paramétereit meghatározhatók.

A fentebb ismertetett módszereink felhasználásával megvizsgáltuk a malvidin-3-O-glükozid különböző polifenolokkal alkotott komplexképződését. Megállapítottuk, hogy a polifenolok jelenlétében a fluoreszcencia intenzitása jelentősen lecsökkent. Emellett a spektrum maximuma is - az abszorpciós spektrumokéhoz hasonlóan - kismértékben eltolódott. Az intenzitáscsökkenést - korábbi tapasztalataink alapján - a komplexképződés tanulmányozásához releváns optikai jelként használhattuk fel. A méréseket 15-35°C-os hőmérséklet-tartományban végeztük, pH=3,2 mellett. Mérési eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Megállapítottuk, hogy a π - π komplex kialakulását 1:1 sztöchiometria esetén kíséri a legnagyobb entalpiaváltozás, majd az ennél magasabb koordinációs lépések esetében az entalpiaváltozás kisebb. A magasabb koordinációs lépésekben az egy lépéshez tartozó entalpiaváltozás lényegében állandó. Ennek valószínű oka az, hogy az első koordinációs lépésben a kölcsönhatásban részt vevő malvidin és polifenol aromás π -elektronjai teljes mértékben részt tudnak venni a π - π kölcsönhatásban, míg a magasabb koordinációs lépésekben részben már kötöttek egy másik π - π kötés kialakításához. Ugyanakkor valamennyi anyag esetében megfigyelhetjük, hogy az entrópia a magasabb koordinációs lépések irányába haladva fokozatosan egyre nagyobb mértékben csökken. E meglepő jelenség oka részben az lehet, hogy az éppen koordinálódni szándékozó részecskék az oldatban miközben rendezetlenül mozognak, gyakorlatilag szabadon foroghatnak is. Alacsonyabb koordinációs lépésnél, amikor ezek a részecskék egy már kialakult, de kicsi komplexhez koordinálódnak, forgásuk csak kismértékben csökken. A szabadsági fok csökkenése rendezettséghez, vagyis az entrópia csökkenéséhez vezet. Magasabb koordináció során, az addig szabad forgást, pontosabban rotációs diffúziót végző molekula, az előbbinél sokkal kisebb, ill. lassúbb forgást végző molekulához kapcsolódik, vagyis a koordináció eredményeként forgása sokkal nagyobb mértékben csökken. Ez az entrópia nagymértékű csökkenését eredményezi. Ez a modell (3.2.1.ábra) tehát az entrópia általunk megfigyelt sajátos változására magyarázatként szolgálhat.

3.2.1. táblázat A vizsgált malvidin-3-*O*-glükozid (**5**) és polifenol (**6a-e**) komplexek képződésének termodinamikai paraméterei. A táblázatban a sztöchiometria az egyes oszlopokban lefelé nő (1:1; 2:2;...10:10). ΔG pontossága ± 0.6 kJ/mol

a malvidinnal kölcsönható polifenol (ΔH^0 és ΔG^0 kJ/mol-ban, ΔS^0 J/(Kmol) egységben adottak														
Kávésav (6a)			Katechin (6b)			Ellagsav (6c)			Procianidin (6d)			Rutin (6e)		
ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0
-57,3	-87	-31,9	-52,3	-112	-19,7	-55,4	-131	-17,3	-44,6	-111	-12,3	-47,2	-63	-28,9
-48,3	-102	-18,6	-49,6	-117	-15,6	-51,3	-138	-11,1	-42,3	-114	-9,1	-44,6	-70	-24,2
-48,2	-120	-13,2	-49,7	-123	-13,9	-51,5	-146	-9,0	-42,1	-117	-8,0	-44,4	-78	-21,7
-48	-137	-8,1	-49,6	-128	-12,4	-51,2	-154	-6,4	-42	-121	-6,8	-44,3	-86	-19,3
-48,1	-149	-4,7	-49,4	-135	-10,1	-51	-161	-4,2	-41,8	-124	-5,7	-44,1	-93	-17,0
			-49,2	-140	-8,5	-50,8	-170	-1,3	-41,6	-128	-4,4	-43,9	-101	-14,5
			-49,5	-146	-7,0				-41,6	-131	-3,5	-43,9	-110	-11,9
			-49,7	-151	-5,8							-43,7	-121	-8,5
			-49,2	-156	-3,8							-43,6	-131	-5,5
												-43,6	-140	-2,9



3.2.1. ábra Az entrópia sajátos változásának egy modellje magasabb sztöchiometriájú antocianin – polifenol komplexek képződésekor

Miután a komplex stabilitását a szabadentalpia csökkenése határozza meg, valamint figyelembe véve, hogy a specieszek kinetikus energiája a szobahőmérsékleten mintegy 5 kJ/mol-nál kisebb szabadentalpia változással járó folyamatok esetében a komplexképződést kizárja, a fenti adatokból a kopigmentáció felső határa meghatározható. Az entalpia és az entrópia sajátos változásának tehát az a következménye, hogy az egyébként gyengébb komplexek nagyobb méretűek. Vizsgálataink tehát egyértelműen azt mutatják, hogy a kopigmentációt az entrópiaváltozás nagyobb mértékben befolyásolja, mint az entalpia-változás. Nyilvánvaló ugyanakkor, hogy a molekulakörnyezet a kopigmentáció szempontjából nagyon fontos, ezért vizsgálatainkat, a pH, valamint az oldószer permittivitásának

figyelembe vételével folytatjuk. Reményeink szerint eredményeink segíthetik a nagyobb színestabilitást eredményező új borkezelési eljárások kifejlesztését.

3.2.2. Vas(II) és vas(III) ionok hatása malvidin-3-O-glükózid polifenollokkal alkotott komplexeinek stabilitására

Mivel a vas ionoknak az aromás π -elektron-rendszereket tartalmazó molekulák kölcsönhatására gyakorolt hatása ismert,¹³¹,¹³² ezért valószínűsíthető, hogy a vörösborkban jelenlévő vas a kopigmentációban is szerepet játszhat. Ez amiatt is fontos lehet, mert a bor tárolása során a vas oxidációfokában bekövetkező változás a kopigmentációt is befolyásolhatja. Ezen okok miatt megvizsgáltuk vas ionoknak a malvidin-3-O-glükózid (**5**) és ellagsav (**6c**) közötti kölcsönhatásra gyakorolt hatását.

Korábbi vizsgálataink alapján a kölcsönhatás a malvidin és a polifenol aromás π -elektronjai között jön létre. A fentebb ismertetett módszereink felhasználásával vizsgálatokat végeztünk malvidin-ellagsav modellrendszeren. A polifenol jelenlétében a malvidin fluoreszcencia spektrumának jelentős megváltozását figyeltük meg. Egyrészt a malvidin fluoreszcencia intenzitása lecsökkent, másrészt a spektrum maximuma is - az abszorpciós spektrumokéhoz hasonlóan - kismértékben eltolódott ellagsav jelenlétében. Az intenzitáscsökkenést - korábbi tapasztalataink alapján - a komplexképződés tanulmányozásához releváns optikai jelként használhattuk fel. A méréseket 15-35°C-os hőmérséklet-tartományban végeztük, 3,2 pH mellett. A mérési eredményeinket a 3.2.2. táblázatban foglaltuk össze.

Eredményeink szerint a π - π komplex kialakulásának első lépését, vagyis az 1:1 sztöchiometriájú komplex képződését kíséri a legnagyobb entalpiaváltozás, majd az ennél magasabb koordinációs lépések esetében az entalpiaváltozás kisebb. A magasabb koordinációs lépésekben az egy lépéshez tartozó entalpiaváltozás lényegében állandó. Ugyanakkor valamennyi anyag esetében megfigyelhetjük, hogy az entrópia fokozatosan egyre nagyobb mértékben csökken a magasabb koordinációs lépések irányába. E meglepő jelenség oka részben az lehet, hogy a magasabb koordináció esetén a következő, éppen koordinálódó molekula nagyobb tömegű, lassúbb forgást végző asszociátumhoz kapcsolódik, ami szabadsági fokának jelentősebb csökkenését, így az entrópia nagyobb mértékű csökkenését eredményezi.

A táblázat adataiból látható, hogy a vas(II) ionok jelenléte a komplex stabilitást növeli. A szabadentalpia változások nagyobbak, mint a vas(II) ionok jelenléte nélkül. A

szabadentalpia változás az első koordinációs lépésben lényegesen nagyobb, mint magasabb koordináció esetén. Ezzel párhuzamosan az első koordinációs lépésben bekövetkező jelentős szabadentalpia csökkenést követően a szabadentalpia a koordinációs lépések függvényében lényegesen lassabban csökken, mint a vas ionok jelenléte nélkül. Ennek nagyon fontos következménye az, hogy a vas(II) ionok jelenlétében lényegesen nagyobb asszociátumok alakulhatnak ki, mint a vas(II) ionok jelenléte nélkül, ami valószínűleg a bor színében is változást eredményez.

3.2.2. táblázat A vizsgált malvidin-ellagsav komplexek képződésének termodinamikai paraméterei. A táblázatban a sztöchiometria az egyes oszlopokban lefelé nő (1:1; 2:2;...9:9). A termodinamikai paraméterek minden esetben az $A_{n-1}B_{n-1} + A + B \rightleftharpoons A_nB_n$ lépcsőzetes asszociáció adott lépésére vonatkoznak.

Malvidin kölcsönhatása ellagsavval (ΔH és ΔG kJ/mol-ban, ΔS J/(Kmol) egységben adottak, a 298 K-en számított ΔG pontossága ± 0.6 kJ/mol)								
Ellagsav			Ellagsav + 10^{-3} M Fe(II)			Ellagsav + 10^{-3} M Fe(III)		
ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0
-55,4	-131	-17,3	-62,6	-87	-36,6	-59,4	-135	-19,2
-51,3	-138	-11,1	-46,7	-89	-20,2	-51,2	-152	-5,9
-51,5	-146	-9,0	-45,4	-93	-17,7	-51	-155	-4,8
-51,2	-154	-6,4	-45,3	-95	-17,0	-50,7	-162	-2,4
-51	-161	-4,2	-45,3	-98	-16,1	-50,4	-168	-0,3
-50,8	-170	-1,3	-45,1	-101	-15,0			
			-45,0	-105	-13,7			
			-44,8	-110	-12,0			
			-44,6	-113	-10,9			

A vas(III) ionok ettől lényegesen eltérő hatást gyakorolnak a kopigmentációra. Az első koordinációs lépéshez tartozó entalpiaváltozás nagyobb, ugyanakkor a magasabb koordináció esetén az entalpiaváltozás csaknem megegyezik a vas ionokat nem tartalmazó oldatok esetében mért entalpiaváltozásokkal. Az első koordinációs lépés jóval kisebb entrópiaváltozást mutat, mint a kettőnél nagyobbak, ahol a vas ionokat nem tartalmazó oldatokéhoz viszonyítva mintegy 10 %-al nagyobb entrópiaváltozást mértünk. Mindezek következménye, hogy a vas(III) ionok esetében gyengébb komplexek képződnek, mint vas(II) jelenlétében, vagy vas ionok jelenléte nélkül.

Összességében azt mondhatjuk, hogy amennyiben vas ionok vannak a rendszerben, azok oxidációfoka nagyon fontos szerepet játszik a kopigmentáció alakításában. Mindennek igen fontos gyakorlati jelentősége lehet. Ugyanis, amennyiben a bor a

készítését követően jelentős mennyiségű vas(II) ionokat tartalmaz, akkor a későbbi csapadék-képződés (pl. foszfát ionokkal) miatt a kopigmentáció gyengülhet, ill. az addig képződött malvidin-polifenol asszociátumok széteshetnek. A vas(II) oxidációja vas(III) ionná kevésbé stabilis komplexek kialakulásához vezet. E két folyamat a bor színe szempontjából kedvezőtlen színváltozást eredményezhet. Mivel a molekulakörnyezet, vagyis a pH, továbbá az oldószer permittivitása is jelentősen befolyásolhatja a komplexképződést, ezért pontosabb megállapításokhoz további vizsgálatok szükségesek.

3.2.3. Komplexek stabilitása a fermentációs időszakban. Malvidin-3-*O*-glükózid kölcsönhatása ellagsavval változó molekuláris környezetben

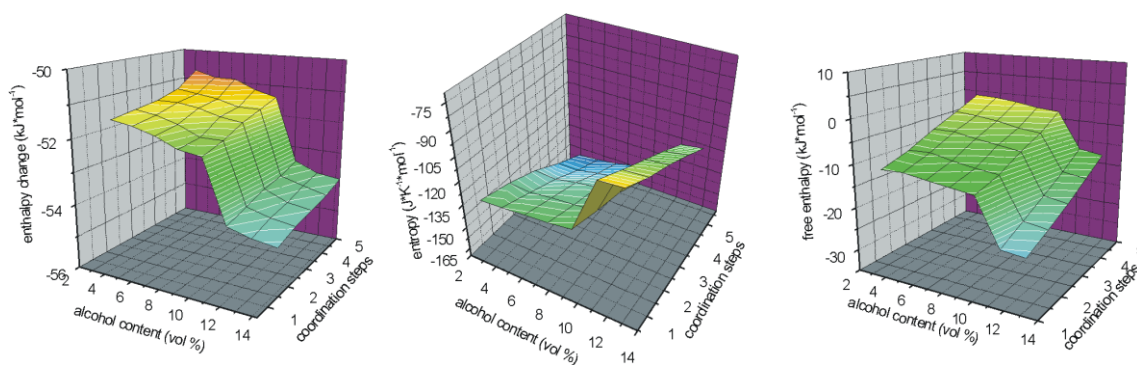
Eddigi vizsgálataink során a vörösborok pH-jára és alkoholtartalmára jellemző adatokat készítettünk. Ugyanakkor jól ismert, hogy a szőlő feldolgozását követő mintegy két hét alatt a must alkoholtartalma 0-ról 12-14 %-ra emelkedik. Tekintettel arra, hogy mind a polifenolok, mind a túlnyomórészt a szőlőhéjban található malvidin a mustban jelen van, a kopigmentációs komplexek kialakulása a feldolgozást követően megindul, miközben a must alkoholtartalma fokozatosan emelkedik. Célszerűnek látszott tehát a komplexek stabilitását az alkoholtartalom függvényében meghatározni.

A korábbiakban bemutatott eredményeink azt mutatták, hogy malvidin és polifenolok kölcsönhatása során ugyan 1:1-nél nagyobb sztöchiometriájú komplexek is kialakulhatnak, azonban ezekre mindig érvényes, hogy a komplexet alkotó molekulák számának különbsége nem lehet egynél nagyobb. A 3.2.3. táblázatban az **5** antocianin (malvidin-3-*O*-glükózid) **6c** ellagsavval létrejövő komplexének első hat koordinációs lépéséhez tartozó termodinamikai paramétereket tartalmazza. Az alkoholtartalom 0 és 14 térfogatszázalék között változik.

3.2.3. táblázat Az **5** antocianin **6c** ellagsavval alkotott komplexei képződéséhez tartozó termodinamikai paraméterek. A termodinamikai paraméterek minden esetben az $A_{n-1}B_{n-1} + A + B \rightleftharpoons A_nB_n$ lépcsőzetes asszociáció adott lépésére vonatkoznak.

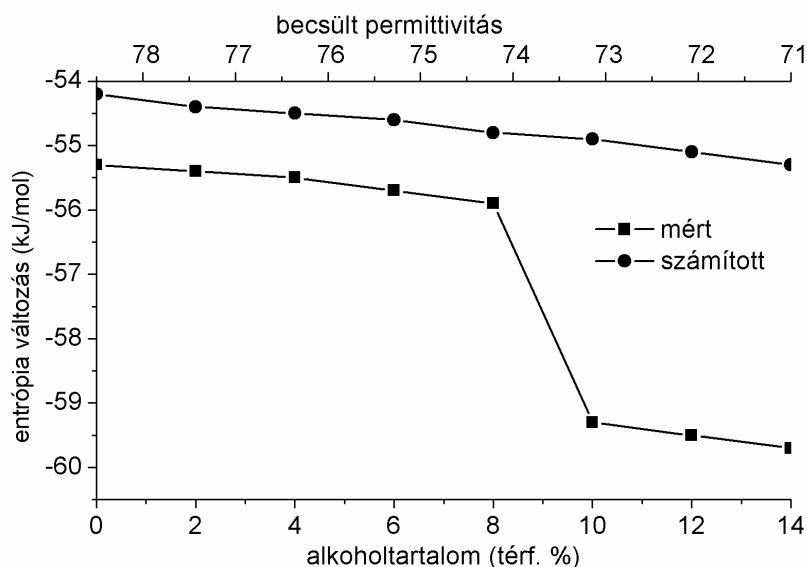
Sztöchiometria	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	Stoichiometria	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0
	(kJ mol ⁻¹)	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)		(kJ mol ⁻¹)	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
alkohol tartalom 0 %				alkohol tartalom 8 %			
1:1	-55,3 (3)	-131 (2)	-16,9 (3)	1:1	-55,9 (3)	-126 (2)	-19,0 (3)
2:2	-51,6 (3)	-136 (2)	-11,7 (3)	2:2	-52,3 (3)	-132 (2)	-13,6 (3)
3:3	-51,5 (3)	-143 (2)	-9,8 (3)	3:3	-52,1 (3)	-137 (2)	-11,9 (3)
4:4	-51,4 (3)	-153 (2)	-6,5 (3)	4:4	-51,8 (3)	-146 (2)	-9,0 (3)
5:5	-51,2 (3)	-161 (2)	-4,0 (3)	5:5	-51,6 (3)	-153 (2)	-6,7 (3)
6:6	-50,7 (3)	-169 (2)	-1,2 (3)	6:6	-51,4 (3)	-164 (2)	-3,3 (3)
alkohol tartalom 2 %				alkohol tartalom 10 %			
1:1	-55,4 (3)	-130 (2)	-17,3 (3)	1:1	-59,3 (3)	-92 (2)	-32,3 (3)
2:2	-51,7 (3)	-137 (2)	-11,5 (3)	2:2	-54,2 (3)	-102 (2)	-24,3 (3)
3:3	-51,6 (3)	-144 (2)	-9,4 (3)	3:3	-54,0 (3)	-111 (2)	-21,5 (3)
4:4	-51,4 (3)	-153 (2)	-6,5 (3)	4:4	-53,8 (3)	-120 (2)	-18,6 (3)
5:5	-51,3 (3)	-160 (2)	-4,4 (3)	5:5	-53,7 (3)	-130 (2)	-15,6 (3)
6:6	-50,9 (3)	-169 (2)	-1,4 (3)	6:6	-53,5 (3)	-141 (2)	-12,2 (3)
alkohol tartalom 4 %				alkohol tartalom 12 %			
1:1	-55,5 (3)	-129 (2)	-17,9 (3)	1:1	-59,5 (3)	-91 (2)	-32,8 (3)
2:2	-51,9 (3)	-135 (2)	-12,3 (3)	2:2	-54,4 (3)	-101 (2)	-24,8 (3)
3:3	-51,8 (3)	-141 (2)	-10,5 (3)	3:3	-54,2 (3)	-109 (2)	-22,2 (3)
4:4	-51,5 (3)	-150 (2)	-7,5 (3)	4:4	-54,1 (3)	-118 (2)	-19,5 (3)
5:5	-51,4 (3)	-158 (2)	-5,1 (3)	5:5	-53,9 (3)	-128 (2)	-16,4 (3)
6:6	-50,9 (3)	-167 (2)	-1,9 (3)	6:6	-53,8 (3)	-139 (2)	-13,1 (3)
alkohol tartalom 6 %				alkohol tartalom 14 %			
1:1	-55,7 (3)	-128 (2)	-18,2 (3)	1:1	-59,7 (3)	-90 (2)	-33,3 (3)
2:2	-52,2 (3)	-134 (2)	-12,9 (3)	2:2	-54,5 (3)	-99 (2)	-25,5 (3)
3:3	-52,1 (3)	-139 (2)	-11,4 (3)	3:3	-54,3 (3)	-107 (2)	-22,9 (3)
4:4	-51,7 (3)	-148 (2)	-8,3 (3)	4:4	-54,2 (3)	-116 (2)	-20,2 (3)
5:5	-51,6 (3)	-155 (2)	-6,2 (3)	5:5	-54,1 (3)	-126 (2)	-17,2 (3)
6:6	-51,2 (3)	-165 (2)	-2,8 (3)	6:6	-53,9 (3)	-136 (2)	-14,0 (3)

Korábban ismertetett eredményeinkkel összhangban a nagyobb koordinációs lépésekhez kisebb szabadentalpia csökkenés tartozik, jelezvén, hogy nagyobb komplexek kialakulása termodinamikai szempontból nem preferált. Az ugyancsak korábban elmondottak miatt, amennyiben a szabadentalpia csökkenése abszolút értékben mintegy 3.8 kJ mol⁻¹ alá csökken, komplexek biztosan nem alakulhatnak ki, mert a kölcsönható részecskék kinetikus energiája szobahőmérsékleten nagyobb lenne, mint a stabilitást biztosító potenciálgödör mélysége.



3.2.2. ábra A termodinamikai paraméterek változása **5** antocianin és **6c** ellagsav kölcsönhatásakor az oldat alkoholtartalmának és a koordinációs lépések függvényében

A 3.2.2. ábrán az **5** antocianin és **6c** ellagsav kölcsönhatásakor mért szabadentalpia, entalpia és entrópiaváltozások láthatók. Valamennyi termodinamikai parameter esetében megfigyelhető, hogy azok jelentős változást mutatnak amikor az oldat alkoholtartalma 8 és 10 % között változik. Az adatokat a 3.2.3. táblázat foglalja össze.



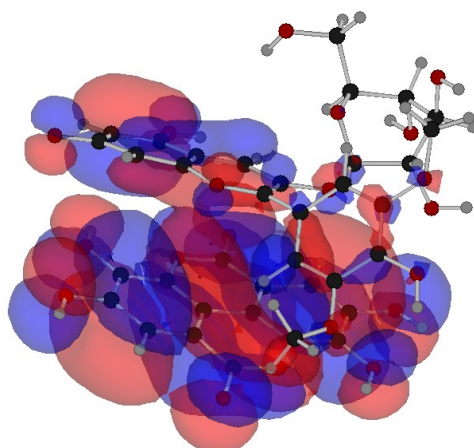
3.2.3. ábra Az **5** antocianin és **6c** ellagsav kölcsönhatásakor az első koordinációs lépéshez tartozó entalpiaváltozás számított és mért értéke.

A 3.2.3. táblázat adataiban megfigyelhető, hogy például a 2:2 sztöchiometriájú **5-6c** complex esetében miközben az alkoholtartalom 8-ról 10 %-ra nő, a szabadentalpia változás -13.6 kJmol^{-1} -ről $-24,3 \text{ kJmol}^{-1}$ -ra változik. Ugyanakkor lényegesen kisebb entalpiaváltozás figyelhető meg, az entalpia -52.3 kJmol^{-1} -ről mindössze -54.2 kJmol^{-1} -

ra változik. A 3.2.3. táblázat adataiban valamennyi koordinációs lépés esetében hasonló változásokat figyelhetünk meg. Mindez arra mutat, hogy a szabadentalpia változásáért az entrópia nagyon kis oldószerösszetétel-változás során bekövetkező hirtelen megváltozása a felelős. Az entrópiára vonatkozó megfelelő adatok: $132 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (8% alkohol) és $102 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (10% alkohol), ami a komplex szerkezetének jelentős változására enged következtetni. Azonban a szerkezeti változás minden bizonnyal a molekulák közvetlen, 0 K-en számítható entalpiaváltozásával járna együtt, aminek ráadásul jelentős spektrális változásokkal kellene párosulnia. Ilyet azonban nem tapasztaltunk. Emellett a táblázat adatai is azt mutatják, hogy az entalpia a szabadentalpia-változásnak csak nagyon kis hányadért felelős. Mindezek alapján kézenfekvő azt feltételezni, hogy a jelentős entrópiaváltozás háttérében a malvidin – polifenol komplex solvatációs héjában bekövetkező változások állhatnak. Ennek igazolására kétféle módszerrel végeztünk vizsgálatokat:

3.2.4. Malvidin – ellagsav komplexek modellezése

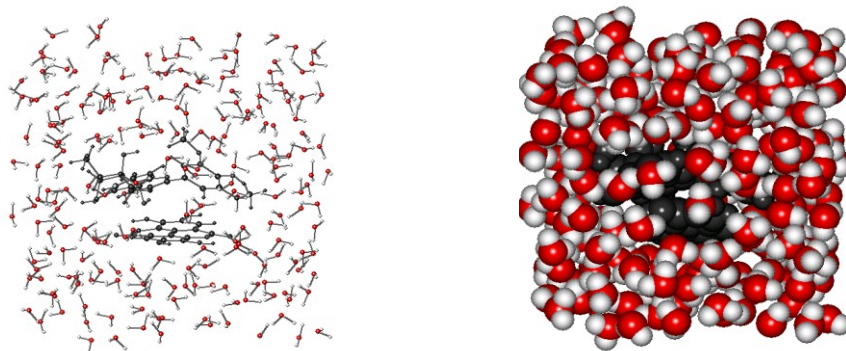
Ahhoz, hogy pontosabb képet alkothassunk a molekuláris szintű szerkezetéről, kvantumkémiai vizsgálatokat végeztünk. Ezek két különböző szinten történtek. Egyrészt 0 K-en PCM/MP2/6-311++G(d,p) szinten számítások történtek a konformációra és az elektronszerkezetre vonatkozóan. A 3.2.4. ábra a malvidin – ellagsav szerkezet egyensúlyi konformációját mutatja víz oldószerben. Ehhez a Gaussian programcsomag¹³³ PCM (Polarizable Continuum Model) módszerbe beépített paraméterezést használtuk. Az ábrán látható, hogy a HOMO molekulapálya a kromán molekularészleten lokalizálódik. Tekintettel arra, hogy a fluoreszcenciás mérések során ezen a pályán lévő elektronokat gerjesztjük és a fluoreszcenciás jel érzékeny a polifenollokkal történő kölcsönhatásra, e két körülmény együttesen arra mutat, hogy a kölcsönhatás a kromán molekularész és a polifenolok gyűrűi között megy végbe.



3.2.4. ábra Malvidin (**5**) és ellagsav (**6c**) 1:1 sztöchiometriájú komplexének egyensúlyi geometriája. A számítások MP2/6-311++G(d,p) módszerrel, víz oldószer PCM szintű modellezése mellett történtek.

Ugyanakkor a molekuláris környezet permittivitásának figyelembe vétele érdekében a fenti számításokat megismételtük úgy, hogy a PCM módszerben a permittivitás értékét az alkoholtartalomnak megfelelően 78.5-ről 71.0-ra módosítottuk, ami 20 °C-on pontosan annak felel meg, mintha a tömbfázis alkoholtartalma 0-ról 14 %-ra emelkedne. A 3.2.3. ábrán a számítási eredményeket a kísérletekkel hasonlítjuk össze. Megfigyelhető, hogy az alacsonyabb alkoholtartalomhoz, így magasabb permittiváshoz tartozó baloldali szakasz a kísérleti adatokkal egészen jól egyezik. Ugyanakkor a számítások egyáltalán nem követik a kísérleti görbét a 8 térfogatszázaléknál több alkoholt tartalmazó szakaszon. Meg kell azonban említeni, hogy a módszer a számított kölcsönhatási energia abszolút értéke mellett azok permittivitásfüggésének jellegét is jól leírja, tehát nagyobb permittiváshoz kisebb kölcsönhatási energia tartozik. Az, hogy a 8%-os alkoholtartalom környékén a számított görbe nem mutatja a kísérletek által jelzett ugrásszerű változást, annak következménye, hogy a PCM modell a molekuláris háttérnek csak az átlagos sajátságait közvetíti. E hiányosság miatt molekuladinamikai számításokat végeztünk. Természetesen a rendszerünk túlságosan nagy ahhoz, hogy a molekuladinamikai módszert *ab initio* szinten alkalmazhassuk. Kompromisszumot számunkra az AMBER erőállandó módszernek a TIP3P módszerrel történő kombinációja jelentette. Ebben az esetben valódi kvantumkémiai számítások nem történnek, viszont egy, a komplexet tartalmazó dobozon belül az oldószer molekulák mozgását a módszer explicite figyelembe veszi.

A 3.2.5. ábrán a malvidin – ellagsav komplex egy $35\text{\AA} \times 35\text{\AA} \times 35\text{\AA}$ méretű kockában helyezkedik el. A komplex konformációja megegyezik a korábban 0 K-re, *ab initio* módszerrel kapott konformációval, azonban az oldószer molekulák szabad translációs és rotációs mozgást végezhetnek.

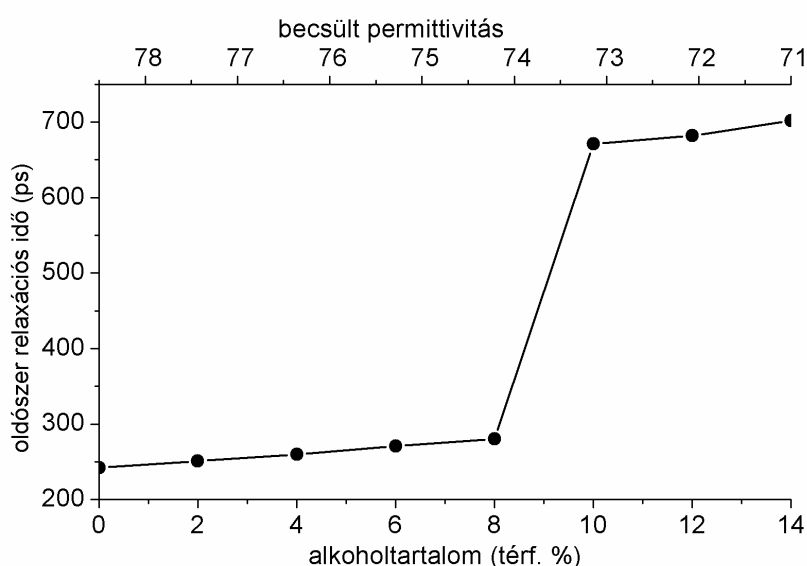


3.2.5. ábra Malvidin – ellagsav complex solvatációjának számítási modellje

A nagy számítási igény miatt csak két sorozat számítást végeztünk: egyrészt amikor az oldat 0 térfogatszázalék alkoholt, másrészt amikor 14 térfogatszázalék alkoholt tartalmazott. Eszerint az első esetben 1416 vízmolekula, a második esetben 1260 vízmolekula és 110 etanol molekula reprezentálta az oldószert. A molekuladinamikai számításokat 1fs-os időfelbontással 100 ps időtartamban végeztük. Ezen időtartam végén megszámoltuk az etanol molekulákat a komplex körüli első koordinációs szférában. Ez körülbelül a komplexet alkotó molekuláktól 5\AA távolságon belül elhelyezkedő oldószermolekulákat jelentette. Az eredmények szerint a malvidin – ellagsav komplex környezetében 20 vízmolekula és 20 etanol molekula helyezkedik el, vagyis a solvatációs héj összetétele jelentősen eltér a tömbfázis szerkezetétől. Fontos azt is megjegyezni, hogy az alacsonyabb permittivitású oldószermolekuláinak száma lényegesen nagyobb, mint ami a tömbfázis összetételéből következne. Ez az eredmény önmagában is magyarázatot ad arra a körülményre, hogy miért jóval nagyobb a komplexek stabilitása a 8 térfogatszázaléknál több etanolt tartalmazó oldatok esetében. Figyelembe véve a számításokra alkalmazott módszer igen nagy közelítéseit, eredményeinket kísérleti úton szeretnénk volna ellenőrizni.

3.2.5. Oldószer-relaxációs mérések

Az eredmények kísérleti ellenőrzése érdekében oldószer-relaxációs méréseket végeztünk. Amennyiben a szolvátburokban 8 térfogatszázalékos etanol tartalomnál jelentős változások történnek, akkor az oldószer-relaxációs időkben a stabilitás-permittivitás görbéhez hasonló változásnak kell megjelenne. A 3.2.6. ábrán az oldószer-relaxációs időkre vonatkozó mérési eredmények láthatók. Az oldószer-relaxációs idők a permittivitás csökkenésével lassú emelkedést mutatnak, de mindvégig a 240 ... 280 ps-os időtartományban maradnak, amíg az etanol koncentrációja nem haladja meg a 8 térfogatszázalékot.



3.2.6. ábra Malvidin-ellagsav komplexek által mutatott oldószer-relaxációs idők az oldószer összetételének függvényében. (T=298 K) A mérés pontossága 20 ps.

Azonban, amikor az oldószer etanol-tartalma meghaladja a 8 térfogatszázalékot, az oldószer-relaxációs idő ugrásszerűen megnő. Ismert, hogy az oldószer-relaxációs időt a fluoreszcencia-spektrumok súlypontjának időbeli eltolódásából számítjuk.¹³⁴ Esetünkben azonban nemcsak az eltolódás időbeli lefutása változik meg (aminek időállandója a relaxációs idő), hanem az eltolódás mértéke is ugrásszerűen megváltozik a következőképpen: tiszta oldószerben a spektrumok súlypontja 29340 cm^{-1} -ről 27400 cm^{-1} -re változik, ami 1940 cm^{-1} eltolódást jelent. Ugyanez az eltolódás az etanolt 14 térfogatszázalékban tartalmazó oldat esetében mindössze 550 cm^{-1} , a spektrum súlypontja 27910 cm^{-1} -ről 27360 cm^{-1} -re változik a relaxáció alatt. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a solvatációs héjban levő molekulák mozgásában nem egyszerűen a

tömbfázis összetételének változása miatt bekövetkező permittivitás-változás hatására történik változás, hanem a víz és etanol molekulák a solvatációs héjban kicserélődnek. Mindezek, a malvidin-ellagsav komplexek képződésére vonatkozó megfigyelések a következő molekuláris szintű folyamatokkal értelmezhetők. Vízben a komplex körül hidrátburok alakul ki, ami a poláros vízmolekulák által létrehozott erős elektrosztatikus tér következtében a malvidin elektronszerkezetében jelentős Stark-eltolódást eredményez. A vízmolekulák jelentős permanens dipólusmomentuma miatt mozgásuk alatt az elektrosztatikus tér szerkezetében és erősségében is jelentős változás történik.¹³⁵ Ez a jelentős változás az oldószer-relaxációs mérések során a fluoreszcencia spektrum súlypontjának jelentős, 1940 cm⁻¹-es eltolódását eredményezi.

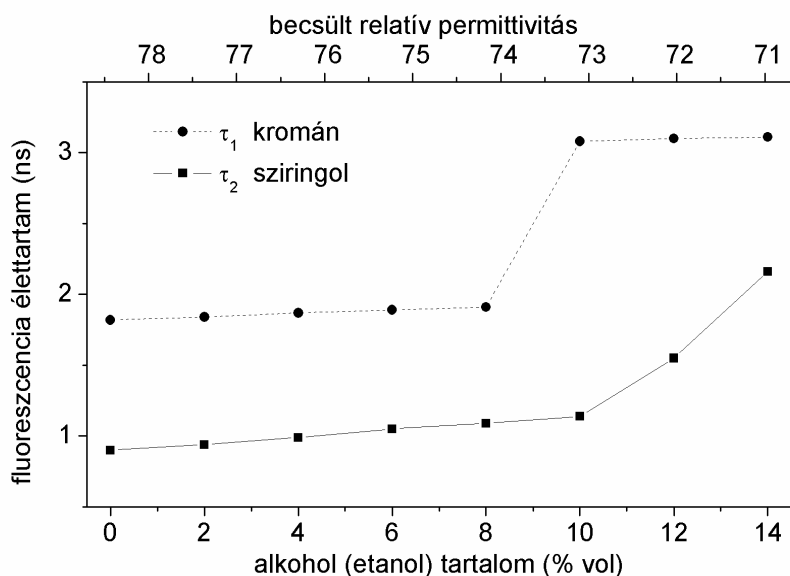
Az entalpiaértékeket vizsgálva látható, hogy ebben a nagy permittivitású környezetben a malvidin és ellagsav molekulák közötti kölcsönhatási energia kisebb, mint az alacsonyabb permittivitású oldószerben. Ennek hátterében a vízmolekuláknak az oldott malvidin és ellagsav molekulák hidroxil csoportjaival, valamint az aromás gyűrűk elektronjaival létrejövő erős permanens és induktív kölcsönhatása állhat, ugyanis így az aromás gyűrűk elektronjainak más kölcsönhatásai valószínűleg gyengülnek. Ezzel szemben etanol oldószer molekulák esetén, melyek lényegesen kisebb dipólusmomentummal rendelkeznek, az oldószer és oldott anyag közötti kölcsönhatás gyengébb, így az aromás gyűrű elektronjainak más kölcsönhatásban történő részvétele erősebb lehet. Ez a modell a kísérleteket pontosan leírja, ugyanis egyrészt a kisebb dipólusmomentummal rendelkező etanol molekulák megjelenésével a malvidin – ellagsav kölcsönhatás erősödik, másrészt az oldószer-relaxációs idők is eszerint változnak. Az oldószer és oldott anyag közötti erősebb kölcsönhatás az optikai gerjesztés következtében bekövetkező töltéseloszlás-változást követő reorientáció idejét rövidíti, míg kisebb kölcsönhatáshoz hosszabb reorientáció, vagyis hosszabb relaxációs idő tartozik. Ez összhangban van az entalpia – entrópia kompenzációs effektussal is, ugyanis, amennyiben a kölcsönható specieszek közötti kölcsönhatás erős és így az oldószer molekulákra kisebb orientáló erő hat, akkor a reakciót követően az oldott anyag + oldószer molekulák rendezettsége kisebb lesz, vagyis az entrópia kisebb mértékben csökken az asszociáció során.

3.2.6. Az entrópia szerepe a solvatációs héj szerkezet-változásában víz-etanol elegyben

A solvatációs héj szerkezetében a társ-oldószer molekuláinak megjelenésével bekövetkező, előzőekben ismertetett szerkezetváltozásban az entrópia fontos szerepet játszhat. Ez a következő lépésekből tevődhet össze: mielőtt az etanol molekulák megközelítik az oldott malvidin – polifenol komplexet, a komplexnek legalább részlegesen dehidratálódnia kell. Ebben a folyamatban az entrópiának nőnie kell, hiszen a sok, kisméretű, erősen kötött vízmolekulák szabaddá válásával a rendezetlenség nő és így az entrópia is nő. Ezt követően az etanol molekulák, melyek némileg gyengébben kötődnek a solvatációs héjban, szabad mozgásukat elveszítik. Emellett figyelembe kell vennünk azt is, hogy az ekvipartíció tétel miatt a kisebb méretű vízmolekulák gyorsabb forgást végezhetnek, pontosabban rotációs diffúziójuk nagyobb, mint az etanol molekuláké. Emiatt a vízmolekulák rotációs entrópiája nagyobb, mint a nagyobb méretű és így lassúbb rotációs diffúziót mutató etanol molekuláké. Végül tehát az entrópiaváltozásokat a teljes folyamatra összegezve az entrópia nő. Ez azt jelenti, hogy amennyiben az entrópianövekedés képes túlkompenzálni a víz és etanol molekulák oldott molekulákkal történő kölcsönhatása entalpiaváltozásának különbségét, akkor a folyamat spontán végbemegy. Ezt a jelenséget aromás vegyületek molekuláin történő mérésekkel igazoltuk és a 3.2.7. alfejezetben ismertetjük.

3.2.7. Az oldószer-relaxáció vizsgálata malvidin – polifenol komplexeken

Az előzőekben ismertetett jelenséget más, ellagsavtól különböző polifenolok esetében is megvizsgáltuk. A mélyebb megértés érdekében azt is megnéztük, hogy a malvidin polifenolokkal történő kölcsönhatásában mely molekularészek vesznek részt. Ehhez a fluoreszcencia élettartamokat és az oldószer-relaxációs időket mértük a malvidin molekulán.



3.2.7. ábra A malvidin-3-*O*-glükózid (**5**) molekula fluoreszcencia élettartamának függése az oldószer összetételétől.

3.2.7.1. A malvidin-3-*O*-glükózid fluoreszcencia élettartamának függése az oldószer összetételétől

Az oldószer bármilyen összetétele mellett a fluoreszcencia élettartam biexponenciális karakterű. Ez a tulajdonság valószínűleg annak következménye, hogy az emittált fény az **5** antocianin két különböző szegmensétől származik: az egyik fluoreszkáló szegmens két gyűrűből áll és kromán szerkezetet alkot, míg a másik egy dimetoxifenol (sziringol) szegmens. Ez a két molekularészlet a hidrofób jelleg tekintetében kismértékben különbözik. Ez elsősorban a kromán molekularész oxigén atomjának elektronszívó sajátságából adódik, ami végül a sziringol molekularésznek a kromán részlettel összehasonlítva nagyobb dipólusmomentumot kölcsönöz. Végeredményben ez a malvidin sziringol és kromán szegmensei, valamint a permanens dipólusmomentummal rendelkező oldószer molekulák közötti, a sziringol részlet esetében nagyobb Coulomb és dipól-dipól kölcsönhatások következtében a sziringol molekularész erősebb hidrofíl karakterében nyilvánul meg. Eszerint tehát vizes oldószerben a poláros vízmolekulák és a sziringol molekularész közötti kölcsönhatás erősebb, mint a vízmolekulák és a kromán molekularész közötti kölcsönhatás. Ez azt jelenti, hogy a hosszabb élettartamú fluoreszcencia a kromán molekularészhez rendelhető. Az oldószer molekulák és a sziringol szegmens közötti erős kölcsönhatás a felerősödő sugárzásmentes

energiaátadási folyamatok miatt megakadályozza e molekularész hosszú idejű radiatív relaxációját.

Amikor az oldat etanol tartalma 0%-ról 14%-ra emelkedik, a fluoreszcencia élettartamban érdekes változásokat figyelhetünk meg (3.2.7. ábra). A hosszabb élettartammal rendelkező komponens, amelyik a fentiek szerint a kromán molekularészhez rendelhető, 8 térfogatszázalék alkoholtartalomnál ugrásszerű változást mutat. Ezzel szemben a rövidebb élettartamú komponens, amelyik a sziringol részlethez rendelhető, a fluoreszcencia élettartamnak csak jóval kisebb növekedését mutatja, azt is csak 10 térfogatszázalékot meghaladó etanoltartalom felett.

Ahhoz, hogy megérthessük a megfigyelt jelenség molekuláris hátterét, figyelembe kell vennünk, hogy mivel mind az alkoholok, mind a víz protikus, hidrogénkötéses oldószerek, így az alkohol molekulák a vízmolekulákkal komplexet alkotnak.^{136,137} E komplexek jelenléte valószínűsíti, hogy az alkohol-víz klaszterek az oldott molekulák és komplexeik solvatációs héjának kialakításában is részt vesznek. Az a folyamat, amely felelős azért, hogy a solvatációs héjban lévő, vízmolekulákból álló klaszterek víz-etanol klaszterekké alakuljanak, két okra vezethető vissza: i) egyrészt az oldószer és az oldott anyag között fellépő erők, és ii) az entrópia növekedésére.

Az alkoholok kisebb dipólusmomentuma miatt valószínűsíthető, hogy az etanol molekulák kisebb mértékben kötődtek a malvidin solvatációs héjában, mint a vízmolekulák. Ez a malvidin körül kizárólag vízmolekulákból álló solvatációs héj kialakulását preferálja. Azonban így a vízmolekulák és az oldott anyag közötti erős kölcsönhatás következtében egy erősen rendezett, alacsony entrópiájú szerkezet jön létre.

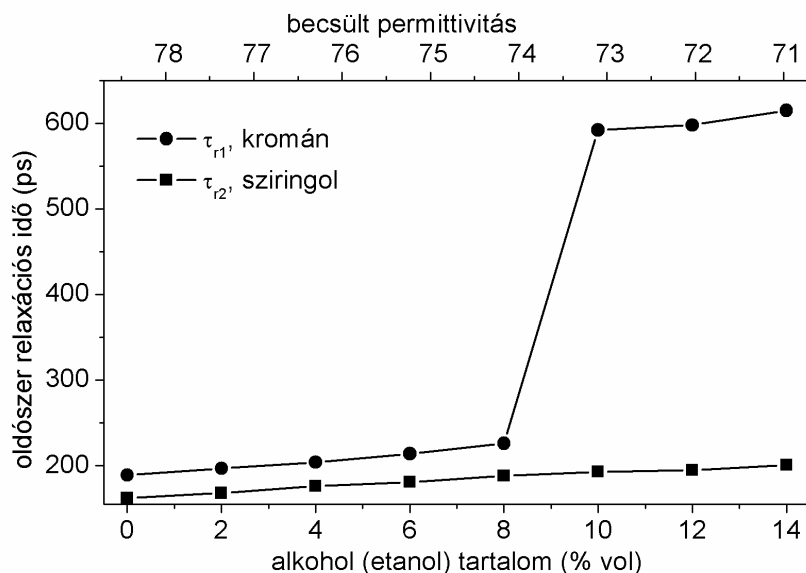
Ezzel szemben az alkohol molekulák esetében az apoláros jelleg miatt a solvatációs héj kialakulásakor kisebb rendezettségű szerkezet formálódik, az alkoholmolekulák szabadsága sokkal inkább megmarad, mint ugyanezen folyamatban a vízmolekulák szabadsági foka. Ezek után a teljes kicserélődési folyamatot szemlélve azt látjuk, hogy a vízmolekulák solvatációs héjból történő kilépésekor sokkal nagyobb mértékben emelkedik az entrópia, mint amennyit az etanol molekulák solvatációs héjba történő belépésekor csökken. Összességében tehát elmondható, hogy a vízmolekuláknak etanol molekulákra történő kicserélődési folyamata akkor megy spontán végbe, amikor az entrópiatermelés túlkompensálja azt az energiavesztést, ami az etanol kisebb solvatációs entalpiájából adódik és így a nettó folyamatban a szabadentalpia negatív lesz. Ezzel az is érthetővé válik, hogy a sziringol molekularész esetében a változások

csak magasabb etanoltartalom mellett történhetnek meg, mert a vízmolekulák a sziringol szegmenst körülvevő solvatációs héjban jobban kötöttek.

Összegezve a fentieket, az alábbi megállapítások tehetők. Miközben az oldat etanoltartalma emelkedik, a következő folyamatok történhetnek: először az etanol molekulák a hidratált malvidin molekulák hidratációs héjára adszorbeálódnak, ezzel az oldott molekula környezetének permittivitását csökkentik. A kritikus, 8 térfogatszázalékos etanolkoncentráció elérésekor a víz-etanol klaszterek az etanol metilcsoportjával a malvidin kromán szegmense felé fordulnak. A lecsökkent oldószer-oldott anyag kölcsönhatás eredményeként a kromán részlethez rendelhető fluoreszcencia-élettartam jelentősen megnő. Magasabb etanolkoncentrációnál azonban a kromán szegmens fluoreszcencia-élettartama változatlan marad, ami arra utal, hogy e körül a szegmens körül a solvatációs héjban lényeges változás nem történik.

3.2.7.2. Oldószer-relaxációs mérések malvidin-3-*O*-glükózidon

A fentebb ismertetett elképzelés kísérleti ellenőrzése céljából oldószer-relaxációs méréseket végeztünk a fenti mintákon. Az eredményeket a 3.2.8. ábrán mutatjuk be.



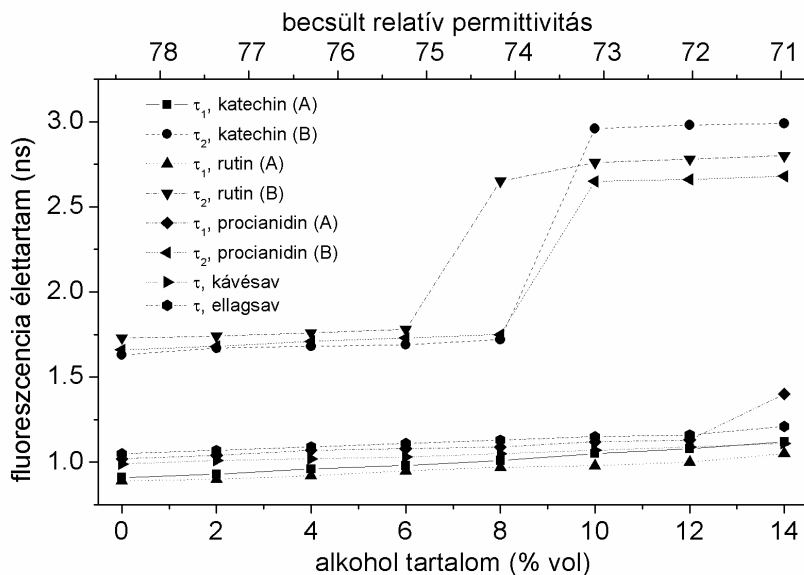
3.2.8. ábra A malvidin-3-*O*-glükózid (5) molekula oldószer-relaxációs élettartamának függése az oldószer összetételétől

Az oldószer-relaxációs mérések 8 térfogatszázaléknál kisebb etanol koncentráció mellett két, közel azonos relaxációs időt mutatnak, melyek mindegyike a tömbfázis etanoltartalmának emelkedésével lassú növekedést mutat. Ennek valószínű oka az, hogy

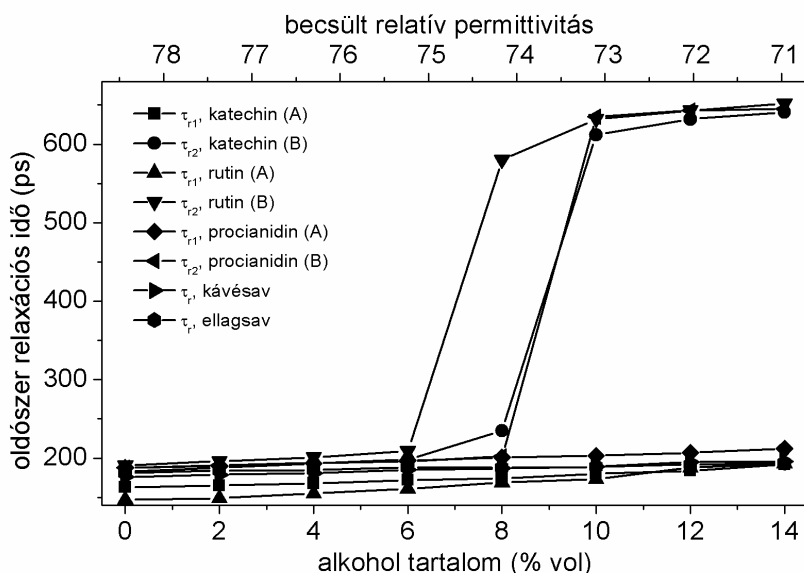
ehhez a tartományhoz tartozó oldószer-összetételnél mind a kromán, mind a sziringol molekularész szinte kizárólag hidratációs héj veszi körül. A 8 %-ot meghaladó etanolkoncentráció mellett a kromán molekularész solvatációs héjában a hidrátburok víz-etanol klasztereket tartalmazó solvátburokra cserélődik, ami a megfelelő oldószer-relaxációs idő növekedését okozza. Ezzel egyidejűleg a sziringol molekularész hidratációs héjában nincs számottevő változás, hanem csak a molekuláris környezet relatív permittivitásának csökkenése által okozott lassú növekedés figyelhető meg az oldószer-relaxációs időben.

3.2.7.3. Polifenolok oldószer-relaxációs idejének mérése

Ahogy azt az előzőekben a malvidin-3-*O*-glükózid (**5**) példáján bemutattuk, az eltérő elektronsűrűséggel rendelkező szegmensek etanol – víz elegyben nagyon eltérő solvatációs dinamikát mutatnak. Ennek megfelelően várható, hogy a szintelen polifenolok – a gyűrűs molekularészleten lévő jelentősen eltérő szubsztituenseknek köszönhetően – eltérő elektronsűrűségű aromás szegmensekkel rendelkeznek. Ezek jellemzően az ultraibolya tartományban gerjeszthetők, így a további mérésekhez 280 nm-es gerjesztési hullámhosszakat használtunk és az emissziós spektrumokat a jellemzően 315 nm-es emissziós csúcson értékeltük ki. A borokban jelentősebb koncentrációban előforduló polifenolok (**6a-e**) aromás szegmensei két jól elkülöníthető csoportba sorolhatók: ezek egyik típusán az OH csoportok *orto*-pozícióban (**6a**, **6c**, valamint a **6b**, **6d** és **6e** polifenolok 3,4-dihidroxifenil csoportjai) helyezkednek el, míg a másik csoport esetében *meta*-helyzetűek (*m*-dihidroxifenil csoport a kromán szegmensen a **6b**, **6d** és **6e** esetében). A fluoreszcencia-élettartamban és az oldószer-relaxációs időkből megfigyelt különbségek a fentebb taglaltak miatt az eltérő polaritással értelmezhetők. Az –OH csoportra jellemző induktív effektus következtében a *meta*-pozícióban szubsztituált gyűrűk kisebb dipólusmomentummal rendelkeznek, vagyis az elektronegativitás ezen a gyűrűkön homogénebb. Ez végül a gyűrűnek erőteljesebb hidrofób karaktert kölcsönöz, mint amivel az *orto*-pozícióban szubsztituált gyűrűk rendelkeznek. Ennek megfelelően mind a fluoreszcencia-élettartam, mind pedig az oldószer-relaxációs mérések a malvidin esetében tapasztaltakkal megegyező lefutású görbéket eredményeztek.



3.2.9. ábra A borra jellemző polifenolok (6a-e) fluoreszcencia élettartamának függése az oldószer összetételétől.



3.2.10. ábra A borra jellemző polifenolok (6a-e) oldószer-relaxációs idejének függése az oldószer összetételétől.

A borra jellemző **6a-e** polifenolok fluoreszcencia élettartamának és oldószer-relaxációs idejének az oldószer összetételétől való függését a 3.2.9. és 3.2.10. ábrák mutatják. Mind a kávésav, mind az ellagsav esetében a fluoreszcencia élettartam és az oldószer-relaxációs idők egyaránt monoexponenciális lefutásúak és egyikük sem mutat számottevő függést az oldószer összetételétől, ill. az etanol koncentrációjának

növekedésétől. Mindez arra mutat, hogy az etanol vizsgált koncentráció-tartományában sem az ellagsav (**6c**), sem a kávésav (**6a**) dehidratációja nem történik meg.

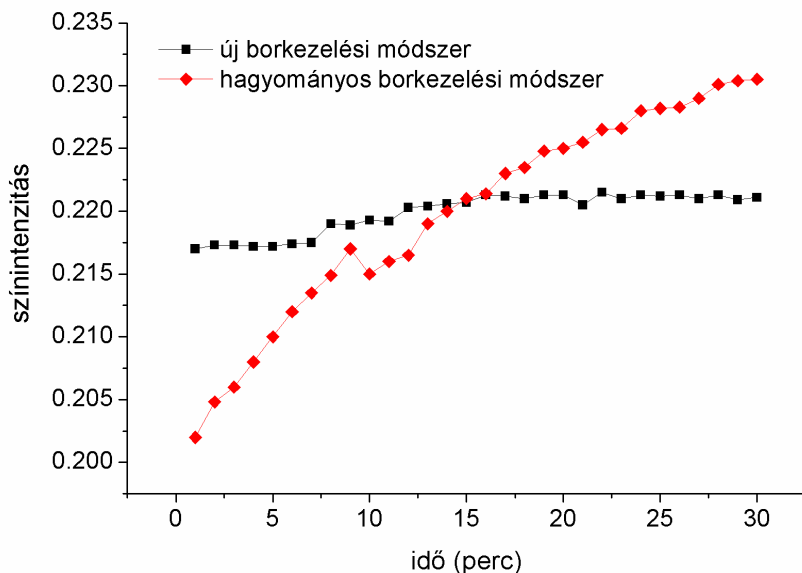
Ezzel szemben a katechin (**6b**), procianidin (**6e**) és rutin (**6d**) fluoreszcencia élettartama és oldószer-relaxációs ideje is biexponenciális lefutású. Ezen görbék lefutása teljesen hasonló a malvidin esetében nyert görbékéhez, ami az ott ismertetett elképzeléssel értelmezhető.

3.2.8. Gyakorlati alkalmazások

Az eddigiekben bemutatott munkánk fontos eredménye, hogy az alkoholnak jelentős szerepe van a színtabilitást biztosító komplexek stabilizálásában. Megmutattuk, hogy 8 térfogatszázalék felett a kopigment komplexek kialakulása kedvezményezettebb, ami stabilabb malvidin-polifenol komplexek kialakulásához vezet, főleg katechin és procianidinok, tehát tanninok esetén. A kölcsönhatás erőssége nagymértékben függ a kölcsönható molekulák szerkezeti változásaitól, így a protonáltság fokától és a molekuláris környezettől, például az oldószer permitivitásától. Ugyanakkor a fermentáció alatt más változások is történnek, például a must savassága is igen gyorsan változik. A változások nagy része az első 10 napban történik, ezért a fentiek gyakorlati kipróbálásához erre a 10 napos időtartamra koncentráltunk. Amint az alábbiakban látható, a fermentálódó must kettős, a kétféle oldószer – víz és etanol - eltérő karakterének szerepe a permittivitás szerepénél fontosabbnak bizonyult. A tapasztalatok alapján a weinsbergi Német Állami Szőlészeti és Borászati Kutatóintézet munkatársaival kidolgoztunk egy új borkészítési technológiát, mely által biztosítani tudjuk a vörösborok színének eddigieknél nagyobb stabilitását. Ennek lényege, hogy a szőlő feldolgozását, préselését követően a színalkotó antocianidok legnagyobb részét tartalmazó héjat eltávolítjuk és benne - például hűtéssel - az erjedést megakadályozzuk. Amikor a must alkoholtartalma 8% fölé emelkedik a héjat visszatesszük a mustba és néhány nap múlva ismét kipréseljük. Ekkor a 3.2. fejezetben taglaltak miatt olyan kopigment komplexek alakulnak ki, melyeket a jóval stabilisabb heteromolekulás solvatációs héj vesz körül és melyben a komplexek stabilitása is jóval nagyobb. Ugyanakkor meg kell említenünk, hogy a komplexek kialakulása feltételezi a heteromolekulás solvátburok legalább részleges felbomlását is. Mivel ennek stabilitása nagyobb a víz – etanol elegyben, mint vízben, ezért a komplexképzési folyamat aktiválási energiája is nagyobb lesz. Végeredményben tehát ezzel a technológiával a bor hosszabb idő alatt éri el a végleges színét, azonban ez a szín jóval tartósabb lesz. Ezt a

technológiát már alkalmazzák kis mennyiségű minőségi borok előállításához a villányi Vylyan Pincészetnél is.

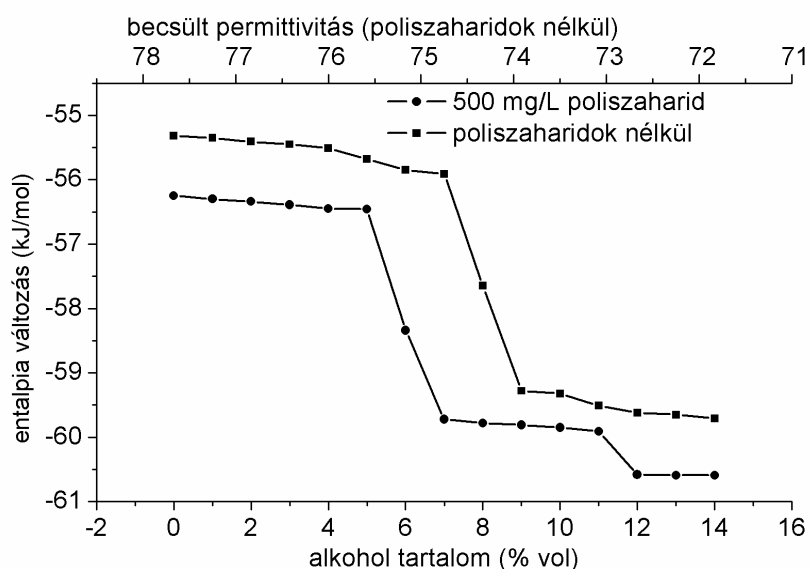
A fentiekre példaként a 3.2.11. ábrán a Kékfrankossal (német megfelelője: Lemberger) végzett egy kísérletünket mutatjuk be.



3.2.11. ábra A Kékfrankos bor színintenzitásának változása hagyományos és új borkezelési eljárással¹³⁸

A kopigment komplexek alkohollal történő stabilizálására példaként az alábbi kísérletet mutatjuk be: A Pinot noir szőlőt hagyományos módszerrel dolgoztuk fel, majd két részre osztottuk. A fermentációs periódust az egyik (kontroll) mintával és a másik minta 80%-val a hagyományos eljárás szerint végeztük. A másik minta 20%-ának erjedését gyors pasztörizálással megakadályoztuk. Amikor a második minta nem pasztörizált részének alkoholtartalma meghaladta a 8%-ot a minta pasztörözött részét elegyítettük az eredeti musttal. Míg a hagyományos módszerrel fermentált bor esetén a magas hőmérséklet rövid időn belül erőteljes színintenzitás növekedést okoz, az új módszerrel készített bor színintenzitása közel állandó marad. Az erőteljes növekedést a hagyományos módon készített bor színintenzitásában a 420 nm-nél mért magasabb értékek okozzák, melyek a végbemenő oxidációs folyamatokra jellemzőek. Ezek azonban a barna pigmentek mennyiségét növelik. Ugyanakkor az új módszerrel

előállított bor kevésbé hajlamos a magas hőmérséklet által bekövetkező oxidációra. Végezetül megemlítjük, hogy legújabb eredményeink szerint a borban jelenlévő poliszacharidok az előzőekben bemutatott eredményeket módosítják, mégpedig a borkezelési eljárások szempontjából kedvező módon. Amint az a 3.2.12. ábrán látható, 500 mg szőlőből extrahált poliszacharid jelenlétében a malvidin – ellagsav komplexek stabilitása tovább nő és ezenkívül a stabilitás oldószerfüggése már 6 térfogatszázalék etanoltartalom felett jelzi a jóval stabilabb komplexek megjelenését.



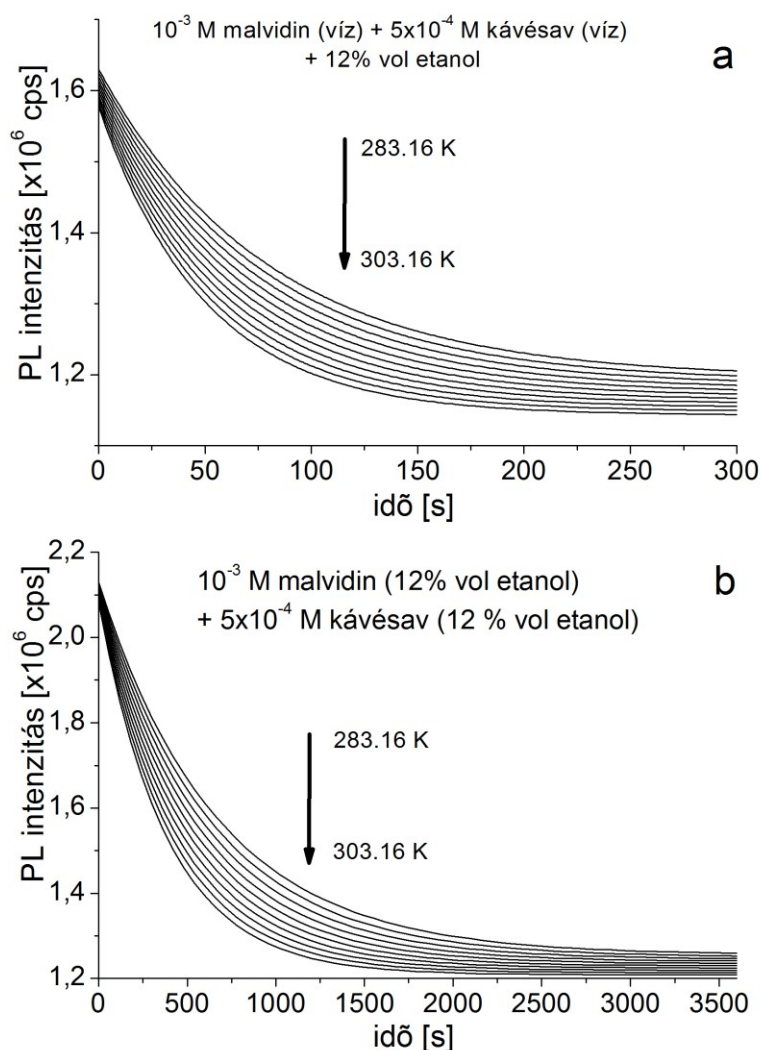
3.2.12. ábra Malvidin – ellagsav komplexek képződését kísérő entalpiaváltozás függése az oldat etanol-tartalmától

3.2.9. Malvidin – ellagsav komplexek oldószer-elegyekben történő képződésének kinetikai vonatkozásai

A fentiek alapján a biner oldószer elegyekben a komplexképződés kinetikája ugyancsak szükségképpen függ az oldószer összetételétől. Ennek oka az a körülmény, hogy a vegyesmolekulás szolvatációs héj kialakulása éppen azért történik meg, mert stabilabb, mint az elsődleges oldószer molekuláiból felépülő szolvatációs héj. A vörösborok esetében ez azt jelenti, hogy a 8%-ot meghaladó etanoltartalom esetében létrejön egy, az alacsonyabb etanol koncentrációhoz viszonyítva jóval stabilabb szolvatációs héj egyrészt a már kialakult komplexek, másrészt a reaktáns molekulák (malvidin, ill. polifenol) körül. Tekintettel arra, hogy a komplexképződést megelőzően a szolvatációs héjnak legalább részlegesen fel kell bomlaniuk és ehhez energia szükséges, ezért a 8 % - ot meghaladó etanoltartalmú oldatokban az asszociációs reakció aktiválási ebergiája

várhatóan magasabb, mint az egykomponensű vizes oldószerben. Ez amiatt csak várható, mert a szolvatációs héj felbomlásakor az entrópia növekszik, tehát nem elképzelhetetlen, hogy az entrópiakompensáció fedezi, vagy legalábbis csökkenti a folyamatot kísérő entalpiaváltozást. A fenti gondolatmenet következtetéseinek ellenőrzése céljából az alábbi kísérletsorozatot terveztük, ill. végeztük el.

Malvidin és kávésav kölcsönhatásának kinetikáját mértük vízben, ill. víz-etanol oldószer elegyben.¹³⁹ A méréseket kétféleképpen végeztük, mindkét esetben a víz - etanol elegyben kialakuló malvidin – kávésav komplexek koncentrációjának időbeli változását mértük. Az asszociációs reakciót a malvidin kávésavval történő kölcsönhatása során bekövetkező fluoreszcencia intenzitás - csökkenésével követtük. Eredményeinket a 3.2.13. ábra mutatja.



3.2.13. ábra Malvidin – kávésav oldatok fluoreszcencia intenzitásának időbeli változása
a) vizes oldatok elegyítése, majd etanoltartalmának 12 % vol-ig történt növelését, ill. b)
12 %vol etanoltartalmú malvidin és kávésav oldatok elegyítését követően

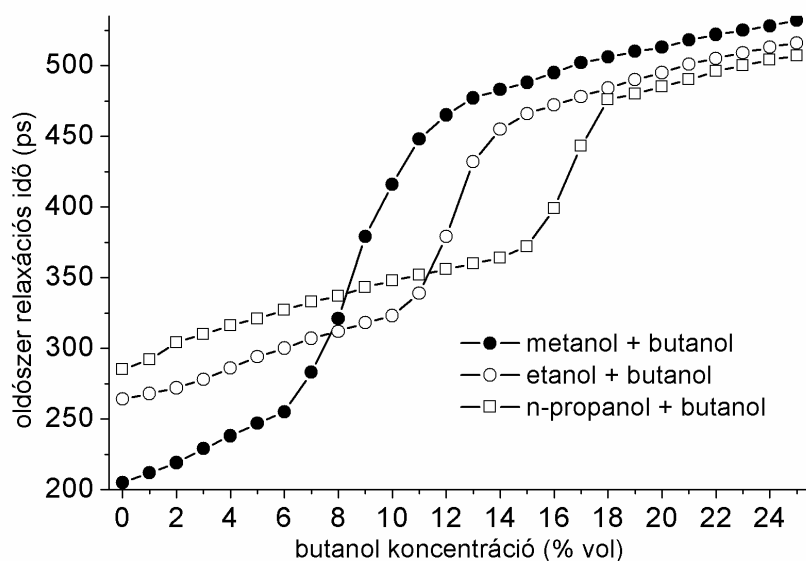
A fluoreszcencia időbeli csökkenése – a korábbi tapasztalatoknak^{44,142,138} megfelelően – a malvidin – a kávésav komplexek koncentrációjával arányos. A kinetikai görbékből látható, hogy a komplexek képződésének sebessége mintegy egy nagyságrenddel gyorsabb akkor, amikor a komplexképződés vízben történik, majd ezt követően emeljük meg az oldószer etanoltartalmát. Ez a körülmény természetesen azt is mutatja, hogy a solvatációs héjban bekövetkező változások lassúbbak, mint a komplexképződés sebessége, hiszen ellenkező esetben a két folyamatban ugyanazt a képződési sebességet kellene mérnünk. Másrészt az eredményből csak kvalitatív következtetést lehet levonni, mert a fluoreszcenciás folyamatot önmagában a solvatációs héjban bekövetkező változások is módosítják.

3.3. Oldószer-elegyekre vonatkozó további vizsgálatok

Korábbi munkáinkban aromás szegmenssel rendelkező molekulák esetében kimutattuk, hogy a gyenge molekuláris kölcsönhatásokra az oldott molekulák kölcsönható részei közvetlen környezetének permittivitása jelentős hatást gyakorol.^{96, 140} Részletesen megvizsgáltuk a fenolszármazékok egy csoportjának kalixarén származékokkal történő kölcsönhatását nagy¹⁰² és kis¹⁰³ permittivitású oldószerekben. Korábbi megállapításainkkal összhangban valamennyi vizsgálatunk az entrópiának a kölcsönhatás során bekövetkező csökkenését mutatta, amit az oldószermolekuláknak a solvatációs héjban a komplexképződés során bekövetkező átrendeződésével értelmeztünk.¹⁴¹ Ezen elképzelésünket később oldószer relaxációs mérésekkel sikerült igazolnunk.^{142,143} Ezt követően a fentebb leírt eredményeink felhasználásával két, az élelmiszerkémiában fontos aromás vegyület molekuláinak kölcsönhatását tanulmányoztuk.¹⁴⁴ A malvidin-3-*O*-glükózid molekulának egyes polifenolok irányába mutatott komplexképzési hajlamát víz és etanol oldószerkelegyében tanulmányoztuk, ahol az etanol koncentrációt a fermentációs folyamat szimulációja érdekében 0 és 14 térfogatszázalék között változtattuk.¹⁴⁵ E vizsgálatok rámutattak, hogy a solvatációs héj összetétele különösen aromás szegmenseket tartalmazó molekulák víz-etanol oldószerkelegyben végbemenő kölcsönhatása során meghatározó jelentőségű.^{146,147}

1) Az antracén molekula solvatációs héjának kialakulását protikus alkohol oldószerkelegyében tanulmányoztuk. A vizsgálatokat oldószer-relaxációs és anizotropia-élettartam mérésekkel, valamint kvantumkémiai módszerekkel végeztük. Az

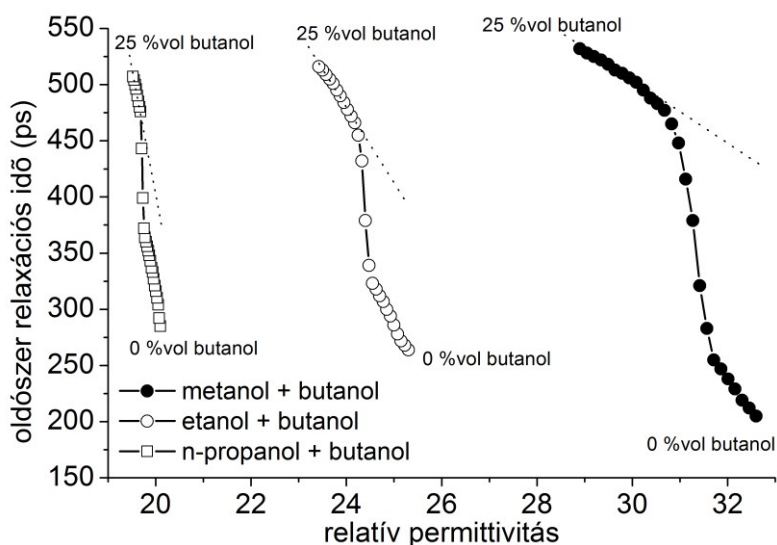
eredmények az antracén szolvatációs héjában jelentős változásokat mutatnak abban az esetben, amikor az antracént tartalmazó metanol-butanol, etanol-butanol, valamint propanol-butanol elegyben a butanol koncentráció meghalad egy kritikus értéket (3.3.1. ábra).



3.3.1. ábra Antracén oldószer-relaxációs idejének függése az oldószer összetételétől

Az oldószer-relaxációs és anizotrópia-élettartam mérések egyaránt oldószer-molekulákból álló klaszterek kialakulására utalnak az antracén molekula szolvatációs héjában. Az elméleti kémiai számítások energetikai szempontból preferált heteromolekulás klaszterek kialakulását jelzik ($X_2(\text{BuOH})_2$, $X=\text{MeOH}$, EtOH or PrOH) az oldott antracén molekulák környezetében. A részletek megértése azonban amiatt is nehézkes, mert már e hidrogénkötés kialakítására képes oldószer szerkezete^{148, 149} is felveti azt a kérdést, hogy klaszterek vagy individuális oldószer molekulák koordinálnak-e az oldott anyaghoz.¹⁵⁰ Az oldószer-relaxációs eredményekben megfigyelhető változások szintén az antracén molekula szolvatációs héjának protikus, kétkomponensű oldószerekben kialakuló meglepő szerkezetére utalnak. A szolvatációs héjban a tiszta oldószer összetételéhez viszonyítva a hosszabb alkil-lánccal rendelkező alkohol molekulák részaránya sokkal magasabb. E megfigyelés minden olyan molekuláris folyamat esetében fontos lehet, ahol a molekulakörnyezet szerepe nagy, például: gyenge molekuláris kölcsönhatások biológiai rendszerekben, reverzibilis kémiai érzékelők fejlesztésében, valamint gyógyszerkémiai szempontból fontos konténermolekulák tervezése és készítése során. Mindamellert vizsgálataink során a

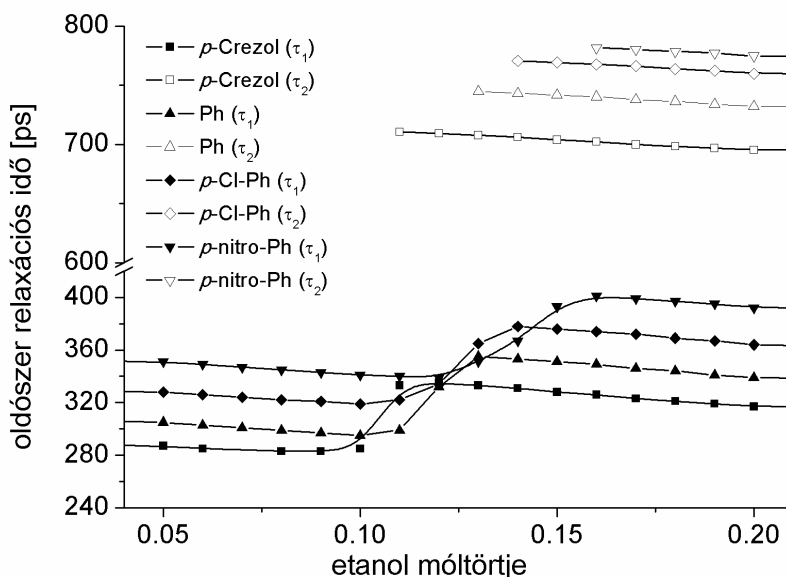
szolvatációs héj szerkezetének meghatározásában a hidrogénkötések nagyon fontosnak bizonyultak, ezért további vizsgálatokat tervezünk aprotikus oldószerekben.



3.3.2. ábra Antracén fluoreszcenciájának felhasználásával mért oldószer-relaxációs idők függése a tömbfázis permittivitásától

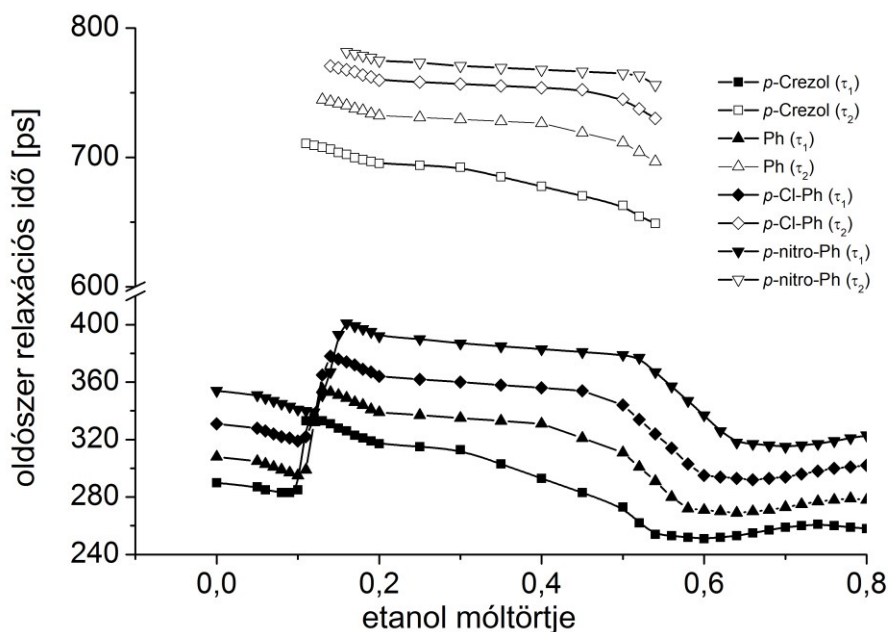
A 3.3.2. ábrán az antracén molekulához kapcsolódó oldószer-relaxációs időket ábrázoltuk a tömbfázis permittivitásának függvényében. Az ábrán jól nyomonkövethető az oldószer-elegyekben kialakuló szolvatációs héjak jellemző sajátága: egy, az oldószer és az oldott anyag által egyaránt meghatározott tömbfázis-összetétel mellett a szolvatációs héjban lévő oldószermolekulák viselkedése igen kis összetétel-változás tartományban igen nagy mértékben változik. Ennek kézenfekvő magyarázata az, hogy a szolvatációs héjban az elsődleges oldószer molekulái (esetünkben metanol, etanol vagy propanol molekulák) a társoldószer molekuláira (butanol) cserélődnek. A pontos molekuláris háttér folyamatok felderítése azonban további vizsgálatokat igényel.

2) Az oldószermolekulák mozgását egyes fenolszármazékok (**3a-d**) szolvatációs héjában víz-etanol oldószer-elegyben fázisfluorimetriás módszerrel végzett oldószer-relaxációs mérésekkel tanulmányoztuk (3.3.3. ábra).



3.3.3. ábra Fenolszármazékok oldószer-relaxációs idejének függése az oldószer összetételétől víz-etanol elegyben

Az eredmények azt mutatták, hogy egy jól meghatározott etanol koncentráció felett az oldószer-relaxáció monoexponenciális karaktere biexponenciálissá változik. Ez a kritikus koncentráció érték függ az oldott fenol molekulák aromás gyűrűjének elektronsűrűségétől. A kritikus koncentrációérték felett a solvatációs héjban az oldószeréhez viszonyítva sokkal magasabb etanoltartalmat figyeltünk meg. Ez a megfigyelés a kémiai folyamatok széles körében alkalmazható és további vizsgálatok szükségességére hívja fel a figyelmet a jelenség atomi szintű tanulmányozása végett. Ezen előzetes eredményeink rámutattak, hogy víz-etanol elegyekben i) a solvatációs héj összetétele jelentősen eltér az oldószernek az oldott anyagtól távoli tartományokban megfigyelhető összetételétől, valamint ii) az a kritikus koncentráció, ahol az oldószer-relaxáció biexponenciálissá válik, jelentős függést mutat az oldott aromás vegyület molekulái aromás gyűrűjének elektronsűrűségétől. Mindezen megfigyelések kiemelik az oldási folyamatnak a statisztikus termodinamikán túli, atomi szintű értelmezésének szükségességét.¹⁵¹ Felmerült ugyanakkor, hogy amennyiben a társoldószer koncentrációját tovább emeljük, vagyis amikor a társoldószer válik elsődleges oldószerré, akkor nem fordul-e meg a folyamat, vagyis nincs-e egy vagy több másik olyan kritikus koncentráció, ahol a solvatációs héjban hasonló, ugrásszerű változások történnek. E vizsgálatokhoz a fenti, fenolszármazékokon végzett méréseinket terjesztettük ki az etanol részarányának növelésével.



3.3.4. ábra Fenolszármazékok oldószer-relaxációs idejének függése az oldószer összetételétől víz-etanol elegyben

Az eredmények azt mutatták, hogy az etanol móltörtjének 0.5 és 0.6-os értéke közötti tartományban az oldószer-relaxációs idő jelentősen csökken, majd e feletti móltörtnél csak kis változást mutat. Az oldószer-relaxációs idő csökkenése azért meglepő, mert az egyre nagyobb számú etanol molekulához várhatóan hosszabb relaxációs idő tartozna. Ugyanakkor pontosan itt, vagyis az átmeneti tartomány közepénél, a 0.55-ös móltört feletti tartományban a második relaxációs idő ismét eltűnik.

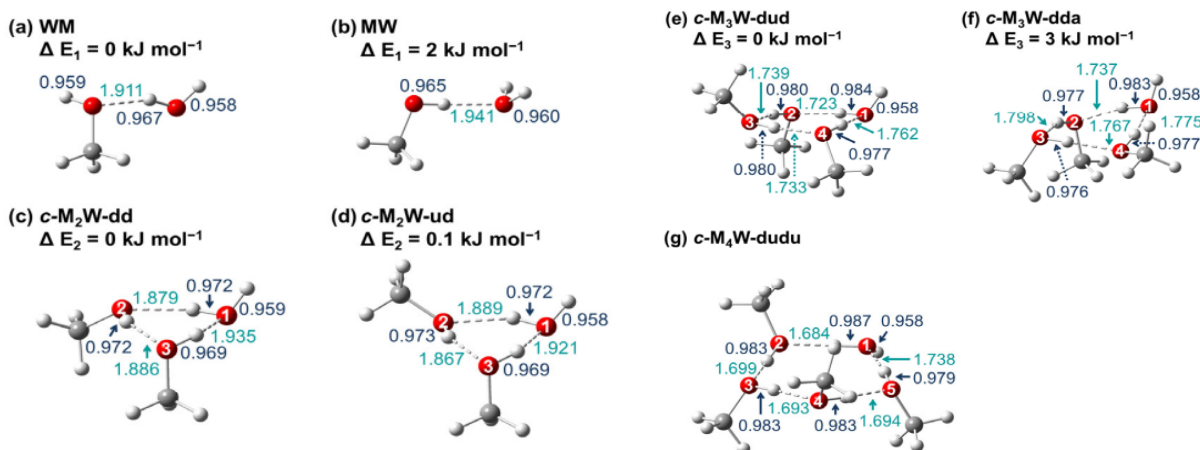
A fentiek pontosabb megértéséhez mindenképpen figyelembe kell vennünk, hogy valamennyi oldószer hidrogénhidas szerkezetet mutat, vagyis minden bizonynal klaszterek képződnek a solvatációs héjban is. Az oldószer-relaxációs görbék emiatt nem egyszerűen az oldószermolekulák mozgását mutatják, hanem egyrészt a klaszterek, másrészt a klaszterek rezgési során a lokális permittivásban bekövetkező fluktuációk okozta spektrális eltolódásokat is. Emiatt a solvatációs héj szerkezetére vonatkozóan pusztán kísérleti adatokból nagyon nehezen építhető fel megfelelő modell.

Nyitott kérdés maradt ugyanakkor a következő: ha a solvatációs héjban a vízmolekulák etanol molekulákra cserélődnek és emiatt a permittivitás csökken, elképzelhető, hogy az alacsonyabb permittivitású környezetben az etanol molekulákat nagyobb erő orientálja, ami végeredményben az oldószer – relaxációs idő csökkenését eredményezi. Ebben a

modellben nem kellene figyelembe vennünk, hogy protikus oldószerekről van szó, tehát az oldószerezrelaxáció klaszterképződés feltételezése nélkül is értelmezhető.

3.4. Oldószerelegyek tömbfázisának szerkezetére vonatkozóan végzett vizsgálatok

Az előző fejezetben vázolt okok miatt a protikus oldószerekben lejátszódó komplexképződés pontos leírásához a solvatációs héjak ismerete nem csak a kialakult komplex esetében fontos, hanem a reaktánsok esetében is, hiszen – ahogy azt a malvidin-ellágsav kölcsönhatás esetében bemutattuk, amennyiben a reaktánsok solvatációs héja stabilabb, akkor ennek a molekulák asszociációja előtti szükségszerű felbomlása miatt az aktiválási energia is nagyobb, vagyis a komplexképződés sebessége lassul.



3.3.5. ábra Víz – metanol elegy tömbfázisában kialakuló legstabilabb klaszterek¹⁵²

Ugyanakkor a solvatációs héjak komplexképződést megelőző felbomlása után a molekulák újraprendeződnek, ami ismét az entrópia csökkenéséhez vezet. Ennek részletes leírásához a tömbfázis pontos ismerete szükséges. Jelenleg több rangos nemzetközi kutatócsoport bevonásával végzünk erre vonatkozó kísérleti¹⁵² és elméleti vizsgálatokat.¹⁵³

Összefoglalás

Vizsgálataink eredményeit – a bevezetőben jelzett módon – az alábbi csoportosításban foglaljuk össze:

- A) *Kalixarének és semleges aromás molekulák kölcsönhatása*
- B) *Policiklusos molekulák π - π kölcsönhatása*
- C) *Gyenge molekuláris kölcsönhatások oldószer – elegyekben*

A rész : Kalixarének és semleges aromás molekulák kölcsönhatása

A kalixarének a ciklusos oligomerek analitikai alkalmazás szempontjából is jelentős csoportját képezik, érzékeny és szelektív befogadó molekulaként ismertek. A kehely alakú molekula kationokkal és anionokkal, továbbá semleges molekulákkal egyaránt komplexképző kölcsönhatást mutat. Fluoreszcenciás viselkedésük komplexképzéskor jelentősen megváltozik, ami lehetővé teszi a folyamat nagy érzékenységgű fluoreszcenciás módszerrel történő követését. Munkánk során kalixarének semleges molekulákkal alkotott komplexeit vizsgáltuk esetleges szenzorfunkció tanulmányozása céljából. Ehhez a 'gazda-vendég' komplex stabilitását és a kölcsönhatás termodinamikai paramétereit határoztuk meg. E vizsgálatok során az alábbiakban részletezett megállapításokat tettük:

1. A környezetvédelmi szempontból különösen fontos klór- és nitro-szubsztituált trifluormetil-benzol származékok kalix[4]arénnel, ill. kalix[6]arénnel létrejövő gazda-vendég ('host-guest') kölcsönhatásait tanulmányozva megállapítottuk, hogy a kalixarének a komplexképződés során bekövetkező fluoreszcencia intenzitás-változása a 'host-guest' komplex koncentrációjára vonatkozóan releváns jelet szolgáltat. Ez az eredmény felvetette az optikai érzékelőkben történő későbbi alkalmazás lehetőségét, másrésztől egy módszert kínált a kölcsönhatás pontosabb tanulmányozására is [1]. E megállapításainkat intenzitásfüggetlen anizotrópia-élettartam mérésekkel igazoltunk [2,3].
2. A kalixarének szerkezetével kapcsolatosan ismert, hogy ha a váz alsó peremén OH csoportok vannak, akkor ciklikus hidrogénkötés jöhet létre, amely a molekulát ún. 'erősen nyitott', kónikus konformációban stabilizálja. E hatás mellett az egyensúlyi

konformációt a gyűrűket összekapcsoló hidakon fellépő torziós erők is befolyásolják, ami lehetőséget nyújt a kalixarén kehely konformációjának célirányos megváltoztatására. Így például a kalix[4]arének esetében a két átellenes aromás gyűrűn elhelyezkedő OH csoportnak más, különböző lánchosszúságú, például metoxi, etoxi, propiloxi, stb. csoportokkal történő helyettesítésével a kehely körszimmetriája torzítható. E torzítás következményeként a kalixarén átellenes gyűrűi által egymással, valamint egy aromás vendégmolekula gyűrűjével bezárt szög is megváltozik. Bizonyítottuk, hogy mindezen hatások együttesen a kalixarén molekulák komplexképzési hajlamának változását, vagyis az alsó peremen elhelyezett csoportokkal történő szabályozhatóságát eredményezik [4].

3. Összefüggést találtunk a 'host-guest' kölcsönhatás által szabályozott kémiai egyensúlyt leíró egyensúlyi állandó és az oldószer permittivitása között. A kvantitatív vizsgálatokhoz eltérő oldószerek (víz, valamint dimetilformamid, metil-, etil-, n-propil-, n-butil-alkohol, kloroform és szén-tetraklorid) alkalmazásával a molekuláris környezet permittivitását széles tartományban ($\epsilon_r(\text{víz}, 25^\circ\text{C})=78$, $\epsilon_r(\text{DMF}, 25^\circ\text{C})=36.71$, $\epsilon_r(\text{CHCl}_3, 25^\circ\text{C})=4.9$ és $\epsilon_r(\text{CCl}_4, 25^\circ\text{C})=2.1$ között) változtattuk. Kvantumkémiai számításokkal megerősítettük, hogy a komplexek kialakulása a 'gazda' kalixarén molekula gyűrűi és az aromás 'vendég' molekulák között létrejövő π - π -kölcsönhatáson alapszik. Kimutattuk, hogy a nagy permittivitású vizes oldatokban az aromás gyűrűk közötti π - π kölcsönhatás jelentősen gyengül, ami a 'host-guest' kölcsönhatásban kulcsszerepet játszó aromás π -elektronoknak az oldószermolekulák által történő részleges blokkolására vezethető vissza [5].
4. A 4-*tercier*-butil-kalix[4]arén foszfonsav és foszfonsav-észter származékainak 1-klór-4-trifluorometil-benzollal megvalósuló komplexképződését fluorimetriásan és kvantumkémiai módszerekkel tanulmányoztuk. A számított kölcsönhatási energia és a mért komplex stabilitási állandók logaritmusai között lineáris összefüggést találtunk. Lineáris összefüggést találtunk továbbá egyazon anyag különböző hőmérsékleten mért komplex stabilitási állandóinak logaritmusai és a hőmérséklet reciproka között is, ami rámutatott a van't Hoff egyenlet 'host-guest' komplexekre történő alkalmazhatóságára. E módszerrel 1:1 komplexek esetében az entalpia- és entrópia-változásokat egymástól függetlenül tanulmányozhattuk [6].

5. Felmerült annak lehetősége, hogy a nagy permittivitású vizes oldatokban az aromás gyűrűk asszociációját kation- π kölcsönhatással felerősítsük. Ehhez meg kellett vizsgálnunk, hogy mely kationok képesek aromás gyűrűkhöz kapcsolódni. A modellrendszerként választott kalix[4]rezorcinarén-oktakarboxilátnak vas(II), ill. a kalix[4]rezorcinarén-oktakarboxilátnak vas(III) ionokkal történő komplexképzése során megmértük a termodinamikai paraméterek változását. Ezek elemzésével megállapítottuk, hogy a lágyabb ('soft') Pearson-sav jelleget mutató vas(II) ionok az aromás gyűrűkhöz, míg a vas(III) ionok a karboxil csoportokhoz koordinálódnak [7].
6. Az, hogy a nagy permittivitású vízben a π - π kölcsönhatás gyenge például a fenolszármazékok környezetvédelmi szempontból is fontos kimutatását is jelentősen nehezíti. Ezért az előző pontban tett megállapításunkat kalix[4]rezorcinarén-oktakarboxilát molekuláknak fenolokkal létrejövő komplexképzésének erősítésére használtuk fel. Megállapítottuk, hogy vas(II) ionoknak a kalixarén gyűrűkhöz történő koordinációja elősegíti egy szendvicsszerű szerkezet stabilizációját, amely a kalixarén – fenol kölcsönhatást többszörösére erősíti és ezáltal az adott kalixarén molekula szenzorkémiai alkalmazását is lehetővé teszi [8].
7. Amennyiben feltételezzük, hogy a mérések során alkalmazott hőmérséklet-intervallumban a kölcsönható részecskék állandó nyomáson mért hőkapacitásai függetlenek a hőmérséklettől, akkor pásztázó kalorimetriás módszerrel a kölcsönhatás entalpiaváltozása közvetlenül is meghatározható. Ez azért is fontos, mert a vonatkozó elméleti megfontolások szerint, amennyiben egy reakció van't Hoff entalpiája (esetünkben ez a fluorimetriás módszerrel meghatározott entalpia), ill. a kalorimetriás módszerrel meghatározott entalpiaváltozása megegyezik, úgynevezett kétállapotú rendszerről van szó. E megfontolásainkat kalix[6]arénnek 4-klór-benzotrifluoriddal létrejövő komplexképződésére alkalmaztuk. A kétféle módszerrel mért entalpiák jó egyezéséből arra következtethettünk, hogy a komplex egy stabil konformációval rendelkezik és a komplexképződés során lokális energiaminimumot mutató köztitermékek nem alakulnak ki [9]. (A SETARAM nano-II-DSC 6100 mikrokcaloriméterünket gyártó vállalat műszerleírásaiban e közleményünket azóta referenciaként jelöli meg.)

8. Fenolszármazékok egyszerű, szelektív és érzékeny kimutatására irányuló vizsgálatokhoz kapcsolódóan szükségessé vált az aromás vendégmolekulák elektrofil karakterének a komplexképződésre gyakorolt hatását részleteiben tanulmányozni. Megállapítottuk, hogy a vendégmolekula aromás gyűrűjének nagyobb elektronsűrűsége az exoterm komplexképződés entalpiaváltozását, valamint egyidejűleg az entrópia csökkenését is mérsékli, ami végül a szabadentalpia jelentős csökkenését, így nagyobb komplex stabilitást eredményez nagyobb elektronsűrűségű 'vendég'-molekulák esetében [10].
9. *Para*- és *orto*-krezol vendégmolekulák esetében kimutattuk, hogy nemcsak az elektronhiányosság mértéke, hanem az aromás gyűrű elektroneloszlása is meghatározó a kalix[6]arénnel történő komplexképződést kísérő entrópiaváltozás szempontjából. Mivel a *para*-krezol esetében az aromás gyűrű elektroneloszlása inhomogén, a létrejövő töltésszeparáció a [10]-ben közölt molekuláris háttérfolyamatok révén jelentős entrópiacsökkenést, így gyengébb komplex kialakulását eredményezi [11].
10. Valamennyi vizsgált komplex esetében a komplexképződés során az entrópia csökken. Anizotrópia-élettartam méréseink és kvantumkémiai számításaink megerősítették, hogy a csökkenéshez jelentősen hozzájárul, hogy a komplexképződéskor a szolvátburok jelentősen rendeződik. Fázisfluorimetriás módszerrel végzett oldószer-relaxációs méréseink a szolvátburkot alkotó oldószermolekulák mozgását mérő kinetikus energia és az entrópiaváltozás arányosságát mutatták, de ennek alakításában az oldószermolekulák eltérő mérete is jelentős szerephez jut [10].
11. Kémiai érzékelőkben az érzékelő molekulák immobilizálására széleskörűen alkalmaznak PVC összetételű, alacsony permittivitású membránokat. E molekuláris környezet hatásának tanulmányozására apoláris oldószerben oldódó kalix[4]arének komplexképződését vizsgáltuk *para*-pozícióban elektronszívó Cl, ill. elektronküldő CH₃ és *t*Bu csoportokat tartalmazó fenolszármazékokkal. A korábban is tapasztalt szokatlan entrópiaváltozás háttereként feltételezett, oldószermolekulák komplexképződés során bekövetkező újrendeződésének [2] kísérleti igazolására oldószer dinamikai méréseket végeztünk. Méréseket végeztünk továbbá a fenolos OH csoportoknak a komplex stabilizálásában játszott szerepének felderítésére. A

mérési eredmények 1:2, illetve 1:1 sztöchiometriájú komplexek keletkezésére utalnak. Megállapítottuk, hogy azon kalixarének esetében, amelyeknél a felső perem nem szubsztituált, az alsó peremen 1 és 3 pozícióban található benziloxi csoportokkal szubsztituált gyűrűk képesek annyira összehajolni, hogy egy újabb fenol vendégmolekula szendvicsszerű beépülését elő tudják segíteni. Raman spektroszkópiás vizsgálataink rámutatnak, hogy a szabad OH csoportok rezgési frekvenciáiban történő kismértékű (20cm^{-1} -es) eltolódást intramolekuláris kölcsönhatások hozhatják létre, ami megerősíti, hogy a fenolos OH csoportok nem vesznek részt a komplex stabilizálásában. Kvantumkémiai számítások és oldószer-relaxációs mérések rávilágítottak arra, hogy a tapasztalt, szokatlan entrópia-változás előidézésében az oldószer molekulák kalixarén-fenol komplex körüli újrendeződésének van szerepe [12].

12. A fullerének közismerten vízben oldhatatlan vegyületek. Ez a tulajdonságuk kedvezőtlen számos gyakorlati felhasználás során, ami vízoldhatóságuk növelését indokolja. Az oldhatósági problémák megoldásának egyik legígéretesebb módja a fullerének vízoldható vegyületekkel történő komplexálása ún. gazda-vendég kölcsönhatás megvalósításával. Ezért különböző kalixarén származékok és C_{60} fullerén kölcsönhatását vizsgáltuk fluoreszcenciás és kvantumkémiai módszerekkel. Eredményeink azt mutatták, hogy a tiakalix[4]arén-tetraszulfonát és kalix[6]arén-hexaszulfonát közreműködésével a C_{60} fullerén vízbe történő extrakciója nagy hatékonysággal valósítható meg [13].

13. Gyógyszerkémiai célok esetében azonban a fullerének hidrofil csoportokkal történő funkcionálizálását is elterjedten alkalmazzák, ezért kézenfekvőnek tűnt annak vizsgálata, hogy a kovalens funkcionálizáció milyen mértékben segíti elő, vagy gyengíti a vízoldható molekulákkal történő komplexképződést. Ezért két, különböző, anellációban pirrolidin szerkezeti részletet tartalmazó C_{60} fullerénnek tiakalix[4]arén-tetraszulfonáttal és kalix[6]arén-hexaszulfonáttal végbemenő komplexképződési reakcióját is tanulmányoztuk és a maximálisan 2:1 sztöchiometriájú kalixarén-fullerén komplexet eredményező komplexképződést kísérő entrópiaváltozás kitüntetett szerepét állapítottuk meg. Az első koordinációs lépés korábbi modellünk alapján értelmezhető, ugyanis a komplexképződés során a szabadsági fokok száma csökken, mert: i) a részecskék asszociációjával

rendezettebb rendszer képződik és ii) a komplex rotációs diffúziója a szabad részecskék rotációs diffúziójánál kisebb. Ez a komplex nagyobb tehetetlenségi nyomatékának köszönhető, mindamelllett az ekvipartíció tétel miatt a komplex forgására átlagosan ugyanakkora energia jut, mint kisebb részecskék esetén. Emiatt az 1:1 komplexek átlagosan lassúbb rotációs diffúziót mutatnak, mint a szabad fullerének. Ugyanakkor a második koordinációs lépésben a második kalixarén rotációs diffúziója nagyobb mértékben csökken, mint az elsőként koordinálódó kalixaréné az 1:1 komplex kialakulásakor. Mindez a második koordinációs lépésben az entrópia nagyobb mértékű csökkenését eredményezi [14].

14. A molekuláris környezetnek a kémiai egyensúlyra gyakorolt hatása mellett a gyakorlat szempontjából fontos az is, hogy ez az egyensúly mennyi idő alatt áll be. A reakció kinetikája ugyanis például szelektív kémiai érzékelők válaszidejét is képes meglepően nagymértékben befolyásolni. A molekuláris környezetnek egyes elemi kémiai reakciók sebességére gyakorolt hatását elméleti kémiai módszerekkel tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a reakcióban résztvevő molekulák és környezetük között jelenlévő ütközések és súrlódási erők a molekula egyes részein a kinetikus energia egyenetlen eloszlását eredményezik [15]. Ez a hatás elemi disszociációs reakciók mellett [16] egyes szteroidok palládium-katalizált reakcióinak sebességét, e reakciók hozamát is jelentősen képes megváltoztatni [17], valamint egyes felületi reakciók esetében a termodinamikai egyensúlyt jelentősen módosítani [18].

B rész: Policiklusos molekulák π - π kölcsönhatása

15. Malvidin-3-*O*-glükózid és különböző, a vörösborban számottevő mennyiségben jelenlévő polifenolok (kávésav, katechin, ellagsav, rutin és procianidin) között megvalósuló komplexképződés tanulmányozása során megállapítottuk, hogy az antocianin a polifenollokkal szendvics szerkezetű komplexet alkot, melynek sztöchiometriájára az A_nB_m , $|m-n| \leq 1$ összefüggés érvényes. Megállapítottuk, hogy a π - π komplex kialakulását 1:1 sztöchiometria esetén kíséri a legnagyobb entalpiaváltozás, majd az ennél magasabb koordinációs lépések esetében az entalpiaváltozás kisebb. A magasabb koordinációs lépésekben az egy lépéshez

tartozó entalpiaváltozás lényegében állandó. Ennek valószínű oka az, hogy az első koordinációs lépésben a kölcsönhatásban részt vevő malvidin és polifenol aromás π -elektronjai teljes mértékben részt tudnak venni a π - π kölcsönhatásban, míg a magasabb koordinációs lépésekben részben már kötöttek egy másik π - π kötés kialakításához. Ugyanakkor valamennyi polifenol esetében megfigyelhetjük, hogy az entrópia fokozatosan egyre nagyobb mértékben csökken a magasabb koordinációs lépések irányába. E meglepő jelenség oka részben az lehet, hogy a magasabb koordináció esetén a következő, éppen koordinálódó molekula nagyobb tömegű, lassúbb rotációs diffúziót végző asszociátumhoz kapcsolódik, ami szabadsági fokának jelentősebb csökkenését, így az entrópia nagyobb mértékű csökkenését eredményezi [19].

16. Tekintettel arra, hogy a bor fejlődése során alkoholtartalma változik, külön megvizsgáltuk, hogy az előző pontban leírt kopigmentációt a molekuláris környezet alkoholtartalma milyen módon változtatja meg. Az alkoholtartalom változásához kapcsolható permittivitás-változás hatásának vizsgálata azonban meglepő eredményre vezetett: az oldatok mintegy 8%-ot meghaladó alkoholtartalma mellett a kopigmentáció felerősödött, amit a komplexképződést kísérő szabadentalpia változás nagymértékű növekedése jelzett. Emellett az alkoholtartalom növekedésével feltételezhetően folytonosan változó oldószer-permittivitás ellenére a komplexképződési reakció entalpia és entrópiaváltozása is ugrásszerű változást mutatott. Kvantumkémiai számításaink ugyanakkor arra engedtek következtetni, hogy a molekuláris környezet szerkezete, ill. összetétele az oldott molekulák és komplexeik környezetében jelentősen eltér a tiszta oldószer-elegy szerkezetétől, ill. összetételétől. A malvidin-polifenol komplexeket körülvevő szolvátburok szerkezetében 8%-os alkoholtartalom körül bekövetkező változást oldószer-relaxációs mérésekkel sikerült igazolnunk [20]. Ezt a molekuláris folyamatot valamennyi, az előzőekben felsorolt polifenolnak malvidinnel létrejövő komplexe esetében sikerült kimutatnunk és a malvidin egyes, a komplexképződés szempontjából legfontosabb molekulárisrészeinek (kromán és sziringol) szerepét pontosítanunk [21].
17. Korábbi, vas(II) és vas(III) ionok rezorcinarénekhez történő koordinációjának [7], majd e koordinációnak a kalixarén-fenol kölcsönhatásokban játszott szerepére

vonatkozó eredményeinket [8] áttekintve felmerült ennek a kopigmentáció fokozására történő alkalmazhatósága. Ehhez kapcsolódóan modell-oldatokban kimutattuk, hogy a vas ionok oxidációfokuktól függően erősítik (vas(II)), ill gyengítik (vas(III)) a kopigmentációt. Ezt követően először modell-oldatok vizsgálata során megállapítottuk, hogy a vas ionok hatása egyes polifenol – malvidin komplexek esetében eltérő [22], majd közvetlenül vörösborokban igazoltuk, hogy ez a hatás a színparaméterek tekintetében hogyan érvényesül [23].

18. Az a körülmény, hogy a malvidin-polifenol komplexek stabilitása víz-etanol oldószer elegyekben 8% alkoholtartalom felett megnő, egyben a komplexképződés kinetikájára is döntő hatással van. A heteromolekulás szolvatációs héj kialakulása ugyanis azért preferált, mert magának a heteromolekulás szolvátburoknak a stabilitása is nagyobb, mint a homomolekulás szolvatációs héj stabilitása. Miután a malvidin - polifenol asszociációs reakció feltételezi a szolvatációs héj legalább részleges felbomlását, ezért a stabilabb szolvatációs héj felbontásához szükséges nagyobb energia az asszociációs reakció aktiválási energiáját megnöveli, ami a vörösborok színének lassúbb kialakulásához vezet [24].
19. A réteges szerkezetű malvidin-polifenol komplexek felbomlásukat követően hidrogénkötéses polimerekké alakulnak, ami egyrészt a borok barnulásához, másrészt a polifenolok kiválásához vezetnek. Nyilvánvaló, hogy amint a stabil, réteges szerkezetű malvidin-polifenol komplexek kialakultak, a nagyobb stabilitású komplexek felbomlása lényegesen hosszabb idő alatt megy végbe. Méréseinkkel igazoltuk, hogy az alkoholtartalom nemcsak a szín stabilitásában, hanem a malvidin és polifenol molekulák polimerizációjában is fontos szerepet játszanak [25].

C rész: Gyenge molekuláris kölcsönhatások oldószer - elegyekben

20. A malvidin-polifenol komplexek esetében felismert oldószerhatás alapján kézenfekvőnek tűnik, hogy más aromás molekulák szolvatációs héjának szerkezete oldószer-elegyekben hasonló viselkedést mutat. E feltételezés igazolása céljából az antracén molekula szolvatációs héjának kialakulását alkoholok kétkomponensű elegyében tanulmányoztuk. Az oldószer-relaxációs és anizotrópia-élettartam mérések egyaránt oldószer-molekulákból álló klaszterek kialakulására utalnak az antracén molekula szolvatációs héjában [26]. Ezt követően *para*-szubsztituált fenolszármazékok egy csoportjára vonatkozóan kimutattuk, hogy az aromás gyűrű elektronsűrűsége és a szolvatációs héj összetételének gyors változása között összefüggés van [27].
21. A jelenség részletesebb vizsgálata céljából először primer alkoholok elegyében megvizsgáltuk kalixarén-fenol komplexek stabilitásának permittivitás-függését. Kimutattuk, hogy a molekuláris háttér permittivitása nem önmagában, hanem a komplexképződési reakció entrópiaváltozásának szabályozása révén gyakorol hatást a komplexek stabilitására [27]. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy nem elegendő a háttér-permittivitás ismerete, hanem az individuális oldószer-molekuláknak és a kölcsönhatásban résztvevő molekulák rezgéseinek is fontos szerepe van. Ezt a hatást *p*-krezol molekulákon, mint egyes kalixarének építőkövein bemutattuk és igazoltuk [28].
22. Mindezen vizsgálati eredményeink rámutattak, hogy a heteromolekulás szolvatációs héjak kialakulása a tömbfázis összetételének igen kis koncentrációtartományon belül történő változásának hatására történik. Ez azt valószínűsíti, hogy biológiai rendszerekben kis koncentráció-gradiens jelenléte a kémiai egyensúlyok igen nagymértékű eltolódását eredményezi. A jelenség fontosságát és közvetlen hatását a Bovine Serum Albumin konformációváltozása során igazoltuk [29].
23. Az entrópia szerepét egyes szén nanocsöveknek, mint aromás szegmensekkel rendelkező speciesznek rendezett felületre történő adszorpciója kapcsán is tanulmányoztuk. Kimutattuk, hogy azáltal, hogy a sajátrezgések a felületre történő adszorpció során megváltoznak, az entrópia a folyamatban csökken. Tekintettel arra, hogy ez a csökkenés a felület szerkezetétől függ, az adszorpció nagy hatékonysággal csak meghatározott szerkezetű felületre mehet végbe [30].

24. Kimutattuk, hogy az entrópia kalixarén-fenol komplexek képződése során tapasztalt csökkenése a molekulaváz alacsony frekvenciájú, igen kis energiájú rezgéseivel is összefüggésben áll. Flexibilis rezorcinarén-származéknak és merev vázú kavitand molekuláknak fenolokkal létrejövő komplexképződése azt mutatta, hogy a flexibilis molekulaváz komplexképződés során bekövetkező nagyobb rendeződése nagyobb entrópiacsökkenést eredményez, ami kisebb stabilitású komplexek kialakulásához vezet [31].

Reményeink szerint eredményeink hozzájárulhatnak új kémiai érzékelő molekulák, semleges aromás molekulák vizsgálatára alkalmas elválasztástechnikai eszközök (kolonnák) fejlesztéséhez, valamint segítséget nyújthatnak új borkészítési eljárások kidolgozásában.

Az eredmények hasznosítása, hasznosíthatósága

Vizsgálataink eredményei három területen kerültek, ill. kerülhetnek alkalmazásra:

- 1) A gyenge molekuláris kölcsönhatások vizsgálata során nyert eredmények
 - i) gyógyszerkémiail alkalmazásokban, például bioaktív molekulák befogadására alkalmas molekuláris konténerek fejlesztésére,
 - ii) kémiai elválasztás területén kolonnák fejlesztésére,
 - iii) kémiai érzékelőkben, elsősorban szelektív elektródokban történő alkalmazásokban.

- 2) A malvidin – polifenol kölcsönhatás vizsgálata során elért eredményeink alapján, a magyar – német kooperációban, a Pécsi Tudományegyetem - Vylyan Pincészet (Kisharsány) – Német Állami Szőlészeti és Borászati Kutatóintézet (Weinsberg) részvételével kidolgozott új borkezelési eljárásunkat a Vylyan Pincészet alkalmazza. Eredményeink egy része azonban gyümölcslevek színtabilitásának növelésére is felhasználható, ugyanis a poliszacharidokra vonatkozó előzetes, a dolgozat 91. oldalán ismertetett eredményeink szerint e vegyületek jelenléte az antocianid – polifenol kölcsönhatást, így a színtabilitást is fokozza, de ezzel egyidejűleg a polifenolok hosszú távú oldhatóságát is elősegíti. A polifenolok kedvező élettani hatása miatt ennek szintén fontos gyakorlati jelentősége lehet.

- 3) A dolgozatban részletesen taglaltuk az entrópiának az egyes kölcsönhatásokban játszott szerepét. Erre támaszkodva szén nanocsöveknek nanoszerkezetű CeO₂ felületre történő adszorpcióját valósítottuk meg. A dolgozatban említett elméleti eredményeink alapján kísérleteket terveztünk és végeztünk. Az aromás molekularészletek kölcsönhatásfüggésére kapott eredmények alapján először oldatfázisban megvalósítottuk a nanocsövek asszociációját (Heng Li, Jia Cai Nie, S. Kunsági-Máté, Modified dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in acetonitrile, *Chem. Phys. Lett.* 492 (2010) 258-262.), majd ezzel a módszerrel az anyagtudomány szélesebb területén alkalmazható, nagy borítottságú rétegeket állítottunk elő (H. Li, A. Petz, H. Yan, J. C. Nie, S. Kunsági-Máté: Morphology Dependence of Raman Properties of Carbon Nanotube Layers Formed on Nanostructured CeO₂ Films, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1480-1483.). E rétegek iránt tapasztalt hazai és nemzetközi érdeklődés reményeink szerint szintén hozzájárul eredményeink mielőbbi gyakorlati alkalmazásához.

A dolgozatban felhasznált saját publikációk :

1. **S. Kunsági-Máté**, G. Nagy, L. Kollár : Host-guest interaction of calixarene molecules with neutral benzotrifluorides. Comparison of luminescence spectral data with results of model calculations relating to complex formation, *Analytica Chimica Acta* 428 (2001) 301-307.
2. **S. Kunsági-Máté**, G. Nagy, L. Kollár : Investigation of the interaction of calixarene (host) and neutral benzotrifluoride (guest). Comparison of luminescence characteristics of calixarenes with results of model calculations relating to complex formation, *Sensors and Actuators B*, (2001) 76(1-3) (2001) 545-550.
3. **S. Kunsági-Máté**, I. Bitter, A. Grün, G. Nagy, L. Kollár : Anisotropy decay study on the host guest interaction of distally dialkylated calix[4]arenes with 1-chloro-4-(trifluoromethyl)benzene, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 53 (2002) 101-108.
4. **S. Kunsági-Máté**, I. Bitter, A. Grün, G. Nagy, L. Kollár : Cavity shaped host-guest interaction of distally dialkylated calix[4]arenes with 1-chloro-4-(trifluoromethyl)benzene, *Analytica Chimica Acta* 443/2 (2001) 227-234.
5. **S. Kunsági-Máté**, I. Bitter, A. Grün, G. Nagy, L. Kollár : Solvent effect on the complex formation of distally dialkylated calix[4]arenes with 1-chloro-4-(trifluoromethyl)benzene, *Analytica Chimica Acta* 461(2) (2002) 273-279.
6. **S. Kunsági-Máté**, G. Nagy, P. Jurecka, L. Kollár : Complex formation between 1-chloro-4-(trifluoromethyl)benzene (guest) and 4-tert-butylcalix[4]arenes (host) distally substituted with phosphonic acid or phosphonic ester groups at the lower rim, *Tetrahedron* 58(25) (2002) 5119-5124.
7. **S. Kunsági-Máté**, L. Nagy, G. Nagy, I. Bitter, L. Kollár: Complex Formation of Fe(II) and Fe(III) Ions with Octafunctionalized C-Methyl-calix[4]resorcinarene Possessing -OCH₂COOH (K) Moieties, *Journal of Physical Chemistry B*. 107 (2003) 4727-4731.
8. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár: Increased complexation ability of water-soluble calix[4]resorcinarene octacarboxylate towards phenol by the assistance of Fe(II) ions, *Journal of Physical Chemistry B* 108(40) (2004) 15519-15524.
9. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár: Host-guest interaction between water-soluble calix[6]arene hexasulfonate and *p*-nitrophenol, *Thermochimica Acta* 425(1-2) (2005) 121-126.
10. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár: Unexpected Effect of Charge Density of the Aromatic Guests on the Stability of Calix[6]arene-Phenol Host-Guest Complexes, *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 5237-5242.
11. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, E. L. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár: The effect of the electron density distribution of guest on the entropy change during complex formation of calix[6]arene hexasulfonate host with *ortho*- and *para*-cresols as guests, *Supramolecular Chemistry* 18(3) (2006), 245-250.

12. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, B. Desbat, J.L.Bruneel, I. Bitter, L. Kollár: Complexation of phenols by calix[4]arene diethers in a low-permittivity solvent. Self-switched complexation by 25,27-dibenzyloxycalix[4]arene *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 7218-7223.
13. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár: Complex formation between water-soluble sulfonated calixarenes and C₆₀ fullerene, *Tetrahedron Letters* 45(7) (2004) 1387-1390.
14. **S. Kunsági-Máté**, G. Vasapollo, K. Szabó, I. Bitter, G. Mele, L. Longo, L. Kollár: Effect of Covalent Functionalization of C₆₀ Fullerene on its Encapsulation by Water Soluble Calixarenes, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 60(1-2) (2008) 71-78.
15. **S. Kunsági-Máté**, E. Végh, G. Nagy, L. Kollár: Influence of the Molecular Environment on the Three-Center versus Four-Center Elimination of HBr from Vinyl Bromide: A Theoretical Approach, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 6319-6324.
16. **S. Kunsági-Máté**, E. Végh, G. Nagy, L. Kollár: Quantum chemical investigations on the dynamics of hydrogen halide elimination from vinyl-halides: influence of the molecular environment, *Chemical Physics Letters* 388 (2004) 84-88.
17. **S. Kunsági-Máté**, R. Skoda-Földes, L. Szepes, E. Végh, L. Kollár: Unexpected reactivity difference between iodo-alkene moieties of steroids possessing remote lactame or cycloalkane structural units: a theoretical approach, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 61(1-2) (2004) 69-75.
18. **S. Kunsági-Máté**, C. Schür, E. Végh, T. Marek, H.P. Strunk: Molecular-dynamics-based model for the formation of arsenic interstitials during low-temperature growth of GaAs, *Physical Review B* 72 (2005) 75315-9.
19. **S. Kunsági-Máté**, K. Szabó, M. P. Nikfardjam, L. Kollár: Determination of the thermodynamic parameters of the complex formation between malvidin-3-O-glucoside and polyphenols. Copigmentation effect in red wines, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 69 (2006) 113-119.
20. **S. Kunsági-Máté**, E. Ortmann, L. Kollár, M. P. Nikfardjam: Effect of the Solvation Shell Exchange in the Formation of Malvidin-3-O-Glucoside-Ellagic Acid Complexes, *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 11750-11755.
21. **S. Kunsági-Máté**, E. Ortmann, L. Kollár, M. P. Nikfardjam: Entropy-driven complex formation of malvidin-3-O-glucoside with common polyphenols in ethanol-water binary solutions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (2008) 860-865.
22. **S. Kunsági-Máté**, E. Ortmann, L. Kollár, K. Szabó, M.P. Nikfardjam: Effect of ferrous and ferric ions on copigmentation in model solutions, *J. Molecular Structure* 891 (2008) 471-474.
23. **S. Kunsági-Máté**, E. Stampel, L. Kollár, M.P. Nikfardjam: The effect of the oxidation state of iron ions on the competitive complexation of malvidin by caffeic or ellagic acid *Food Research International* 41 (2008) 693-696.

24. **S. Kunsági-Máté**, A. Kumar, P. Sharma, L. Kollár, M.P. Nikfardjam: Effect of Molecular Environment on the Formation Kinetics of Complexes of Malvidin-3-O-glucoside with Caffeic Acid and Catechin, *J. Physical Chemistry B* 113 (2009) 7468-7473.
25. **S. Kunsági-Máté**, B. May, C. Tshiersch, D. Fetzer, I. Horváth, L. Kollár, M.P. Nikfardjam: Transformation of stacked π - π -stabilized malvidin-3-O-glucoside - Catechin complexes towards polymeric structures followed by anisotropy decay study, *Food Research International* 44 (2011) 23-27.
26. **S. Kunsági-Máté**, K. Iwata: Effect of cluster formation of solvent molecules on the preferential solvation of anthracene in binary alcoholic solutions, *Chemical Physics Letters* 473 (2009) 284-287.
27. **S. Kunsági-Máté**, K. Iwata, Electron Density Dependent Composition of the Solvation Shell of Phenol Derivatives in Binary Solutions of Water and Ethanol, *Solution Chemistry* 42 (2013) 165–171.
28. **S. Kunsági-Máté**, Zs. Csók, A. Tuzi, L. Kollár: Permittivity-Dependent Entropy Driven Complexation Ability of Cone and Paco Tetranitro-calix[4]arene toward *para*-Substituted Phenols, *J. Physical Chemistry B* 112 (2008) 11743-11749.
29. **S. Kunsági-Máté**, S. Bakonyi, L. Kollár, B. Desbat: Temperature-dependent solvent effect on the kinetic energy distribution on *p*-cresol molecule as building block of calixarene capsules, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 64(3-4) (2009) 283-288.
30. **S. Kunsági-Máté**, S. Lecomte, E. Ortmann, É. Kunsági-Máté, B. Desbat: The environment controlled effect of thiacalix[4]arene on the transition thermodynamics and kinetics of bovine serum albumin, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 66(1-2) (2010) 147-151.
31. **S. Kunsági-Máté** and Jia Cai Nie, Entropy-driven adsorption of carbon nanotubes on (001) and (111) surfaces of CeO₂ islands grown on sapphire substrate, *Surface Science* 604 (2010) 654-659.
32. **S. Kunsági-Máté**, Zs. Csók, K. Iwata, E. Szász, L. Kollár: Role of the Conformational Freedom of the Skeleton in the Complex Formation Ability of Resorcinarene Derivatives toward a Neutral Phenol Guest, *J. Physical Chemistry B* 115 (2011) 3339-3343.

Irodalom

1. Gutsche, C.D. *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol.1. Calixarenes*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1989**.
2. Ludwig, R. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 103-128.
3. de Namor, A.F.D.; Cleverly, R.M.; Zapata-Ormachea, M.L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2495-2525.
4. Beer, P.D.; Gale, P.A.; Chen, G.Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *12*, 1897-1909.
5. Varnek, A.; Wipff, G.; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1520-1531.
6. Varnek, A.; Wipff, G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *363*, 67-85.
7. Yordanov, A.T.; Roundhill, D.M. *Coordination Chem. Rev.* **1998**, *170*, 93-124.
8. Varnek, A.; Wipff, G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, *363*, 67-85.
9. Ikeda, A.; Shinkai, S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713-1734.
10. Yamamoto, H.; Sakaki, T.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1994**, *3*, 469-472.
11. Balazs, B.; Grün, A.; Bitter, I.; Toth, G. *Magnet. Resonance Chem.* **2008**, *46*, 707-712.
12. Grün, A.; Kerekes, P.; Bitter, I. *Supramol Chem.* **2008**, *20*, 255-263.
13. Csokai, V.; Grün, A.; Balazs, B.; Simon, A.; Toth, G.; Bitter, I. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10215-10222.
14. Varga, O.; Kubinyi, M.; Vidoczy, T.; Baranyai, P.; Bitter, I.; Kállay, M. *J. Photochem. Photobiol.* **2009**, *207*, 167-172.
15. Torma, F.; Grün, A.; Bitter, I.; Toth, K. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1961-1969.
16. Mohammed-Ziegler, I.; Billes, F. *J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem.* **2007**, *58(1-2)*, 19-42.
17. Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428*, 301-307.
18. Gutsche, C.D. *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol.6. Calixarenes Revisited*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1998**.
19. Bitter, I.; Grün, A.; Ágai, B.; Tőke, L. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7835-7840.
20. Tóth, K.; Lan, B.T.T.; Jeney, J.; Horváth, M.; Bitter, I.; Grün, A.; Ágai, B.; Tőke, L. *Talanta* **1994**, *41*, 1041.
21. Bitter, I.; Grün, A.; Tóth, G.; Szöllősy, Á.; Horváth, Gy.; Ágai, B.; Tőke, L. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 639-646.
22. Bitter, I.; Grün, A.; Tóth, G.; Balázs, B.; Tőke, L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9799-9812.
23. Floriani, C.; Jacoby, D.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1376-1377.
24. Xu, W.; Rourke, J.P.; Vittal, J.J.; Puddephatt, R.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *2*, 145-147.

-
25. Loeber, C.; Matt, D.; Cian, A.D.; Fischer, J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 297-306.
 26. Wieser, C.; Matt, D.; Toupet, L.; Bourgeois, H.; Kintzinger, J.-P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *21*, 4041-4044.
 27. Dieleman, C.B.; Matt, D.; Neda, I.; Schmutzler, R.; Thönnessen, H.; Jones, P.G.; Harriman, A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *13*, 2115-2121.
 28. Malone, J.F.; Mars, D.J.; McKervey, M.A.; O'Hagan, P.; Thompson, N.; Walker, A.; Arnaud-Neu, F.; Mauprivez, O.; Schwing-Weill, M.-J.; Dozol, J.-F.; Rouquette, H.; Simon, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *20*, 2151-2154.
 29. Csók, Zs.; Szalontai, G.; Czira, G.; Kollár, L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 23-29.
 30. Jurecka, P.; Vojtisek, P.; Novotny, K.; Rohovec J.; Lukes, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, *2*, 67-71.
 31. Arena, G.; Contino, A.; Giuseppe Gulino, F.; Magrí, A.; Sciotto, D.; Ungaro, R. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9327-9330.
 32. Ugozzoli, F. In *Calixarenes in Action*; Mandolini, L.; Ungaro, R., Eds. Imperial College Press: London, **2000**; 44-171.
 33. Quinonero, D.; Frontera, A.; Suner, G.A.; Morey, J.; Costa, A.; Ballester, P.; Deyá, P.M. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 247-254.
 34. Katsyuba, S.A.; Grunenber, J.; Schmutzler, R. *J. Mol. Struct.* **2001**, *559*, 315-320.
 35. Steiner, T. *Chem. Commun.* **1997**, *8*, 727-734.
 36. Laxmi Madhavi, N.N.; Katz, A.K.; Carrell, H.L.; Nangia, A.; Desiraju, G.R.; *Chem. Commun.* **1997**, *20*, 1953-1954.
 37. Takahashi, H.; Tsuboyama, S.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Nishio, M. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6185-6191.
 38. Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/π Interaction*; Wiley-VCH: New York, **1998**.
 39. Novoa, J.J.; Mota, F. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 345-354.
 40. Bottino, A.; Cunsolo, F.; Piattelli, M.; Gavuzzo, E.; Neri, P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10065-10069.
 41. Bridle, P.; Timberlake, C. F. *Food Chem.* **1997**, *58 (1-2)*, 103-109.
 42. Mazza, G.; Brouillard, R. *Phytochem.* **1990**, *29 (4)*, 1097-1102.
 43. Mazza, G.; Brouillard, R. *Food Chem.* **1987**, *25 (3)*, 207-225.
 44. Mauro, A.D.; Arena, E.; Fallico, B.; Passerini, A.; Maccarone, E. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50 (21)*, 5968-5974.
 45. Boulton, R. *Amer. J. Enol. Vitic.* **2001**, *52 (2)*, 67-87.
 46. Bloomfield, D.G.; Heatherbell, D.A.; Pour Nikfardjam, M.S. *Mitteilungen Klosterneuburg* **2003**, *53*, 195-198.
 47. Dimitric-Markovic, J.M.; Petranovic, N.A.; Baranac, J.M. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48 (11)*, 5530-5536.

-
48. Silva, P.F.; Lima, J.C.; Quina, F.H.; Macanita, A.L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10133-10140.
 49. Silva, P.F.; Lima, J.C.; Freitas, A.A.; Shimizu, K.; Macanita, A.L.; Quina, F.H. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7329-7338.
 50. Dangles, O.; Saito, N.; Brouillard, R. *Phytochemistry* **1993**, *34*, 1119-1124.
 51. Baranac, J.M.; Petranovic, N.A.; Dimitric-Markovic, J.M. *J. Agricult. Food Chem.* **1996**, *44*, 1333-1336.
 52. Eiro, M.J.; Heinonen, M. *J. Agricult. Food Chem.* **2002**, *50*, 7461-7466.
 53. Lefebvre, S.; Gerland, C.; Scotti, B.; Bonni, G. *Revue Francaise Oenol.* **2002**, *195*, 31-34.
 54. Bloomfield, D.G.; Heatherbell, D.A.; Pour Nikfardjam, M.S. *Mitteilungen Klosterneuburg* **2003**, *53*, 195-198.
 55. Bonerz, D.P.M.; Bloomfield, D.G.; Dykes, S.I.; Rawel, H.M.; Rohn, S.; Kroll, J.; Creasy, G.L.; Pour Nikfardjam, M.S. *Mitteilungen Klosterneuburg* **2004**, *54*, 86-95.
 56. Berké, B.; de Freitas, A.P. *Food Chem.* **2005**, *90*, 453-460.
 57. Markovic, J.M.D.; Petranovic, N.A.; Baranac, J.M. *J. Photochem. Photobiol. B* **2005**, *78*, 223-228.
 58. Chakrabarty, D.; Chakraborty, A.; Seth, D.; Sarkar, N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1764.
 59. Ben-Naim, A. *Solvation Thermodynamics*; Plenum: New York, **1987**.
 60. Ben-Naim, A. *Molecular Theory of Solutions*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **2006**.
 61. Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2896-2902.
 62. Shirota, H.; Castner, E. W., Jr. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2367.
 63. Luther, B. M.; Kimmel, J. R.; Levinger, N. E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3370.
 64. Jarzeba, W.; Walker, G. W.; Johnson, A. E.; Barbara, P. F. *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 57.
 65. Cichos, F.; Willert, A.; Rempel, U.; von Borczyskowski, C. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8179.
 66. Iwata, K.; Kakita, M.; Hamaguchi, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4914.
 67. Gayathri, B.R.; Mannekutla, J.R.; Inamdar, S.R. *J. Mol. Struct.* **2008**, *889*, 383.
 68. Bertolini, D.; Cassettari, M.; Salvetti, G. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 365.
 69. Mashimo, S.; Kuwabara, S.; Yagihara, S.; Higasi, K. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3292.
 70. Benesi, H.; Hildebrand, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703-2707.
 71. HyperQuad 2000. Ver. 2.1. Protonic Software, Leeds, Great Britain, **2006**.
 72. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **1996**, *43*, 1739-1753.

-
73. Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 311-318.
 74. Valeur, B. *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Publishers, 2002.
 75. Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999.
 76. Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702-1706.
 77. Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428*, 301-307.
 78. Kunsági-Máté, S.; Nagy, G.; Kollár, L. *Sensors and Actuators B* **2001**, *76(1-3)*, 545-550.
 79. Kunsági-Máté, S.; Bitter, I.; Grün, A.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Biochem. Biophys. Meth.* **2002**, *53*, 101-108.
 80. Kunsági-Máté, S.; Bitter, I.; Grün, A.; Nagy, G.; Kollár, L. *Anal Chim. Acta* **2001**, *443/2*, 227-234.
 81. Boys, S.F.; Bernardi, F.: *Mol. Phys.*, **1970**, *19*, 553.
 82. Cho, S.J.; Hwang, H.S.; Park, J.M.; Oh, K.S.; Kim, K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 485.
 83. Brouwer, E.B.; Enright, G.D.; Ratcliffe, C.I.; Facey, G.A.; Ripmeester, J.A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10604.
 84. Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2701.
 85. Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4209.
 86. Inoue, Y.; Yamamoto, K.; Wada, T.; Everitt, S.; Gao, X.-M.; Hou, Z.J.; Tong, L.H.; Jiang, S.K.; Wu, H.M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, *8*, 1807-1816.
 87. Liu, Y.; Jin, L.; Sun, S.-X. *Microchem. Journal* **2000**, *64*, 59-65.
 88. Liu, Y.; Kang, S.-Z.; Zhang, H.-Y. *Microchem. Journal* **2001**, *70*, 115-121.
 89. Smukste, I.; Smithrud, D.B. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9555-9561.
 90. Cai, W.-S.; Xia, B.-Y.; Shao, X.-G.; Guo, Q.-X.; Maigret, B.; Pan, Z.-X. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 708-712.
 91. Liu, L.; Guo, Q.-X. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3461-3467.
 92. Rekharsky, M.V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875-1917.
 93. Brouwer, E.B.; Enright, G.D.; Ratcliffe, C.I.; Facey, G.A.; Ripmeester, J.A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10604-10616.
 94. Gutsche, C.D.; Rogers, J.S.; Stewart, D.; See, K.-A. *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 485-489.
 95. den Otter, W.K.; Briels, W.J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4968-4978.
 96. Kunsági-Máté, S.; Bitter, I.; Grün, A.; Nagy, G.; Kollár, L. *Anal Chim. Acta* **2002**, *461(2)*, 273-279.
 97. Kunsági-Máté, S.; Nagy, L.; Nagy, G.; Bitter, I.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4727-4731.

-
98. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(40), 15519-15522.
 99. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*(7), 1387-1390.
 100. Shinkai, S.; Mori, T.; Tsubaki, T.; Sone, T.; Manabe, O. *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5315–5318.
 101. Billes, F.; Mohammed-Ziegler, I. *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 451-459.
 102. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5237-5242.
 103. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Desbat, B.; Bruneel, J.L.; Bitter, I.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(25), 7218-7223.
 104. Bakhsiev, N.G.; Mazurenko, Y.T.; Pitserskaya, I.V. *Opt. Spectrosc.* **1966**, *21*, 307-309.
 105. Bakhsiev, N.G.; Mazurenko, Y.T.; Pitserskaya, I.V. *Akad. Nauk. USSR, Bull. Phys. Sci.* **1969**, *32*, 1262-1266.
 106. Mazurenko, Y. T.; Bakhsiev, N. G.; *Opt. Spectrosc.* **1970**, *21*, 490-490.
 107. Kunsági-Máté, S.; Végh, E.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6319-6324.
 108. Kunsági-Máté, S.; Végh, E.; Nagy, G.; Kollár, L. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 84-88.
 109. Kunsági-Máté, S.; Skoda-Földes, R.; Szepes, L.; Végh, E.; Kollár, L. *J. Biochem. Biophys. Meth.* **2004**, *61*(1-2), 69-75.
 110. Kunsági-Máté, S.; Schür, C.; Végh, E.; Marek, T.; Strunk, H.P. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 75315-9.
 111. Kunsági-Máté, S.; Nie, J.C. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 654-659.
 112. Zhong, Z.-L.; Ikeda, A.; Shinkai, S., *Calixarenes 2001*, Asfari, Z.; Böhmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds.; *Chapter 26. Complexation of fullerenes*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**, 476-495.
 113. Andersson, T.; Nilsson, K.; Sundahl, M.; Westman, G.; Wennerstrom, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 604.
 114. Priyadarsini, K.I.; Mohan, H.; Tyagi, A.K.; Mittal, J.P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4756.
 115. Williams, R.M.; Verhoeven, J.M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 531.
 116. Ikeda, A.; Hatano, T.; Kawaguchi, M.; Suenaga, H.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **1999**, 1403.
 117. Richardson, C.F.; Schuster, D.I.; Wilson, S.R. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1011.
 118. Okamura, H.; Miyazono, K.; Minoda, M.; Komatsu, K.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3578.
 119. Ma, J.C.; Dougherty, D.A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303-1324.

-
120. Pearson, R.G. *Chemical Hardness - Applications From Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
 121. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–586.
 122. Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–648.
 123. Canevet, C.; Libman, J.; Shanzer, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2657-2660.
 124. Ma, S.; Rudkevich, D.M.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4977-4981.
 125. Zhao, R.; Pan, P. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 131-144.
 126. Liu, H.; Li, B.; Liu, D.; Xu, Z. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 441-446.
 127. Ma, J.C.; Dougherty, D.A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303-1324.
 128. Haupt, K.; Mosbach, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495-2504.
 129. Bakker, E.; Telting-Diaz, M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2781-2800.
 130. Newkome, G.R.; He, E.; Moorefield, C.N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746.
 131. Kunsági-Máté, S.; Nagy, L.; Nagy, G.; Bitter, I.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4727-4731.
 132. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15519-15522.
 133. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
 134. Demchenko A.P. *Ultraviolet spectroscopy of proteins*; Springer Verlag: Berlin, **1986**.
 135. Barth, H.-D.; Buchhold, K.; Djafari, S.; Reimann, B.; Lommatzsch, U.; Brutschy B. *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 49-64.
 136. Bastos, E.L.; Silva, P.L.; El Seoud, O.A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10287.
 137. Silva, P.L.; Bastos, E.L.; El Seoud, O.A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6173.
 138. Kerstin Riedel: "Farbstabilisierung in Spätburgunder". Diplomarbeit, Institut für Lebensmittelchemie, Universität Hohenheim. 2011.

-
139. Kunsági-Máté, S.; Kumar, A.; Sharma, P.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7468.
 140. Kunsági-Máté, S.; Csók, Zs.; Tuzi, A.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11743.
 141. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15519.
 142. Kunsági-Máté, S.; Ortmann, E.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11750.
 143. Kunsági-Máté, S.; Stampel, E.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P. *Food Res. Int.* **2008**, *41*, 693.
 144. Kunsági-Máté, S.; Ortmann, E.; Szabó, K.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P. *J. Mol. Struct.* **2008**, *891*, 471.
 145. Kunsági-Máté, S.; Ortmann, E.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *70*, 860.
 146. Kunsági-Máté, S.; Iwata, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *473*, 284-287.
 147. Kunsági-Máté, S.; Lecomte, S.; Ortmann, E.; Kunsági-Máté, É.; Desbat, B. *J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem.* **2010**, *66*(1-2), 147-151.
 148. Matisz, G.; Fabian, W.M.F.; Kelterer, A.-M.; Kunsági-Máté, S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, *956*, 103-109.
 149. Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3936-3941.
 150. Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10556-10564.
 151. Kunsági-Máté, S.; Iwata, K. *Solution Chemistry* **2013**, *42*, 165-171.
 152. Lee, Y-F; Kelterer, A.-M.; Matisz, G.; Kunsági-Máté, S.; Chung, C.-Y.; Lee, Y.-P. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 144308.
 153. Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *Phys.Chem.Chem.Phys* **2015**, *17*, 8467-8479.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton köszönöm Kollár László professzor úrnak mindig készséges szakmai segítségét, köszönöm, hogy példamutatásával és türelmével segítette munkámat, valamint felvetette a kalixarének és semleges molekulák közötti kölcsönhatások vizsgálatának lehetőségét.

Köszönettel tartozom Nagy Géza professzor úrnak szakmai és erkölcsi segítségéért, kutatásaim támogatásáért.

Hálával tartozom Marek Nándor egyetemi docens úrnak, akinek vezetése alatt álló intézetben munkámat elkezdhettem.

Ezúton mondok köszönetet Bitter István professzor úrnak, aki a dolgozatban szereplő kalixarén származékok többségének szintézisét végezte és munkámat tanácsaival támogatta.

Szeretném kifejezni köszönetemet külföldi munkatársaimnak, Horst Strunk, Bernard Desbat, Walter Fabian, Martin Pour Nikfardjam, Jia Cai Nie és Koichi Iwata professzor uraknak, akik a szakmai megbeszéléseken túl intézeteik korszerű műszerezettségével is hozzájárultak a vizsgálatokhoz kapcsolódó egyes mérések elvégzéséhez, köszönöm a számítógépes kapacitás biztosítását és tanítványaimnak nyújtott további önzetlen segítségüket.

Köszönetet mondok valamennyi jelenlegi és korábbi közvetlen munkatársamnak a napi feladatok során nyújtott segítségükért.