

Pécsi Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Általános és Fizikai Kémia Tanszék

Felső peremen karboxilcsoportot tartalmazó kavitand származék-kávésav kölcsönhatásának vizsgálata

Horváth Éva

Kémia BSc

Témavezető:

Dr. Czibulya Zsuzsanna

tudományos munkatárs



Pécs

2014

Tartalomjegyzék

Bevezetés és célkitűzés	3
I. Irodalmi áttekintés	4
I.1. Kávé oldat általános jellemzése	4
I.2. Kávé oldat általános jellemzése	6
I.3. Jelen vizsgálatok előzményei	7
II. Anyagok és módszerek	9
II.1. Vizsgált anyagok	9
II.2. Oldatkészítés	10
II.3. Kísérleti módszerek	10
II.3.1. Fotometriás mérések	10
II.3.2. Fluorimetriás mérések	11
II.4. Számítások	12
II.4.1. HyperQuad programcsomag	12
II.4.2. A van't Hoff egyenlet	13
II.4.3. A Stern-Volmer ábrázolásmód	13
III. Eredmények	15
III.1. Oldhatóság vizsgálata	15
III.2. Alapállapotú komplexek vizsgálata	15
III.2.1. Job módszer alkalmazása	19
III.3. Gerjesztett állapotú komplexek vizsgálata	20
III.3.1. 1:1 komplex kialakulási valószínűségének vizsgálata	20
III.3.1.1. Stern-Volmer ábrázolásmód és van't Hoff összefüggés alkalmazása	24
III.3.1.2. Kávé oldat dimerek kialakulásának vizsgálata	26
III.3.2. 1:2 komplex kialakulási valószínűségének vizsgálata	31
Összefoglalás	35
Irodalomjegyzék	36
Köszönetnyilvánítás	39

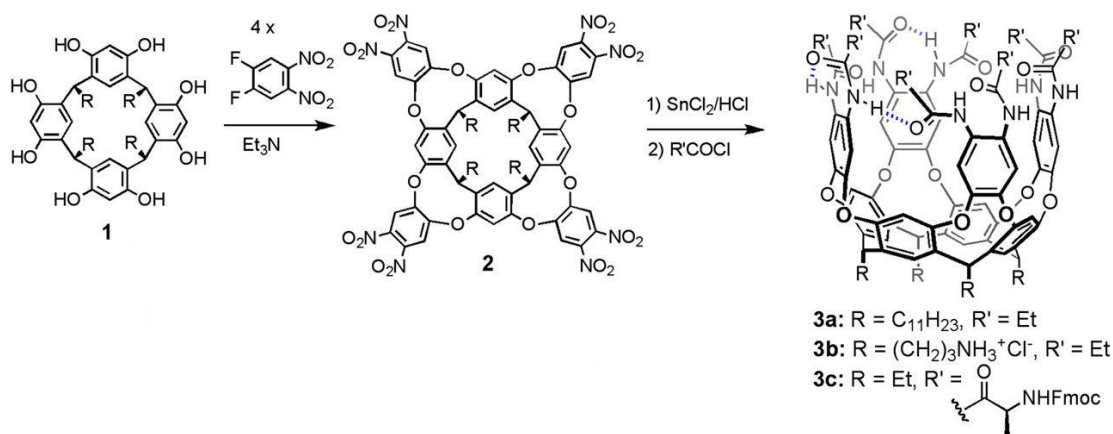
Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban a polifenolokat tartalmazó természetes anyagokat széles körben alkalmazzák táplálék-kiegészítőként, illetve gyógyhatású készítményként elsősorban azért, mert e vegyületek alkalmasnak tűnnek egyes tumorok kezelésére, valamint bizonyították az érlemeszesedés megelőzésére történő alkalmasságukat^{1,2} is. E fontos vegyületcsoporton belül a kávésav számos mezőgazdasági termékekben (például gyümölcsökben, zöldségekben, borban, olívaolajban, kávéban) fellelhető antioxidáns. Emiatt fontossá vált, hogy minél érzékenyebb és szelektívebb eszközök álljanak rendelkezésre a kávésav monitorozására. Mivel ismert, hogy a kavitandók olyan nagyméretű üregekkel rendelkező gazdamolekulák, melyek bizonyos mérettartomány alatt képesek vendégmolekulák szelektív befogadására³, célul tűztük ki egy kavitand származék kávésav irányába mutatott komplexképzési hajlamának vizsgálatát, mind spektrofotometriás (alapállapotú komplex), mind fluorimetriás módszerrel (gerjesztett állapotú komplex). Nagy jelentőséggel bír a megfelelő közeg kiválasztása, mely mind spektroszkópiás kimutatásra, mind elektrokémiai szenzorban való alkalmazásra megfelelő (etanol-víz, valamint tetrahidrofurán-víz elegy). Kutatásom fontos részét képezte továbbá a komplexképződés lejátszódásának vizsgálata, spektroszkópiai módszerekkel a termodinamikai paraméterek meghatározása, 1:1 illetve 1:2 komplex kialakulási valószínűségének meghatározása, valamint az egyéb közrejátszó folyamatok vizsgálata.

I.Irodalmi áttekintés

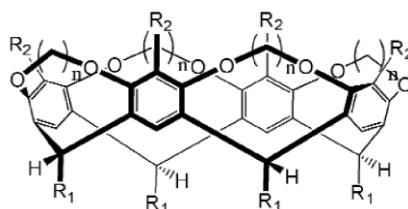
I.1.Kavitand általános jellemzése

A kavitandok nagyméretű üregekkel rendelkező gazdamolekulák, amelyek bizonyos mérettartományon belül képesek vendégmolekulák szelektív befogadására. Kehelyszerű szerkezetük miatt gázszenzorként, fluoreszcenciás nanoreaktorként vagy akár molekuláris kapszulaként való alkalmazásuk is ígéretesnek tűnik.^{3,4,5,6} A kavitand nevet Cram 1982-ben adta egy olyan szintetikus szerves vegyületcsaládnak, melynek tagjai konkáv üregekkel rendelkeznek, és elegendően nagyok ahhoz, hogy képesek legyenek más ionokat vagy molekulákat befogadni.^{7,8} A kavitandok népszerűsége az alap rezorcinarén váz **1** (**1. ábra**) hatékony szintézisével kezdődött, amelyek méretét aromás részek hozzákapcsolásával növelték **2** (**1. ábra**). Az összetett szerkezetéből adódóan kezdetben kizárólag vendégmolekulákként alkalmazták őket, de néhány konformációjuk elegendő méretű hellyel rendelkezett kis molekulák befogadására is. Szekunder amidok adagolásával a perem mentén a struktúra összehajtásával kehelyszerű, mélyített kavitandhoz jutottak, amelyeket intramolekuláris hidrogén hidakkal stabilizáltak **3** (**1. ábra**).⁹



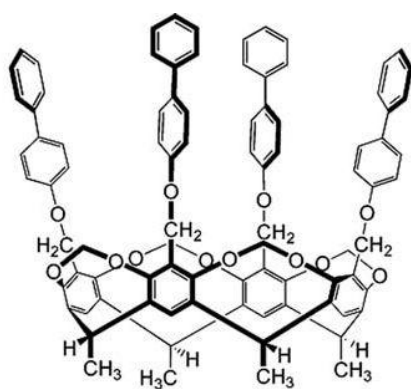
1. ábra

A PTE TTK Kémiai Intézetében néhány éve kutatásokat végeznek újszerű kavitand-
struktúrák szintézisére (Dr. Kollár László kutatócsoportja). A vizsgálatuk
középpontjában a **2. ábrán** feltüntetett általános szerkezetű kavitand áll, amely 3
módosítható szerkezeti egységgel rendelkezik (R_1 , R_2 , felső peremet rögzítő
csoport)¹⁰.

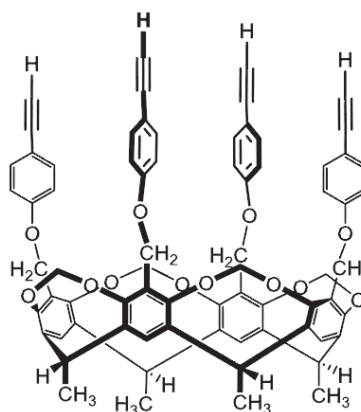


2. ábra

Hatékony reakciókat fejlesztettek ki a merev kavitand szerkezetéhez különböző
funkciós csoportok kapcsolására, ezek által újszerű kehely formájú vegyületeket
hoztak létre.³ Nagy hatékonyságú palládium katalizált aminokarbonilezési és
keresztkapcsolási reakciókat (Suzuki-, Sonogashira-, Still- kapcsolás) alkalmaztak az
alapvázon, mélyített, újszerű kavitandok szintézise érdekében, amelyek még nagyobb
molekuláris “kapszulák” létrehozását segítik elő.¹¹ Ezekre az „építkezésekre”
szemléletes példa a tertakisz(4-fenil-fenoximetil)kavitand¹² (**3. ábra**) vagy
tetra(etinil)kavitand³ (**4. ábra**).



3. ábra



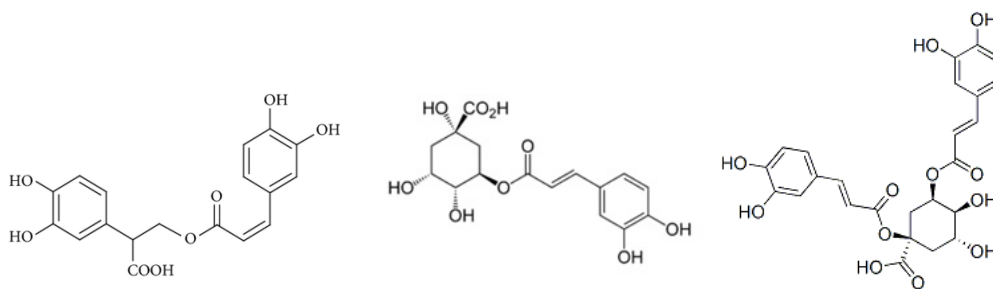
4. ábra

I.2.Kávésav általános jellemzése

A kávésav a természetes fenolos vegyületek közé sorolható, amely számos gyümölcsben, zöldségben, továbbá borban, olívaolajban és kávéban is megtalálható vegyület.¹³ E molekula és származékai természetes körülmények között dimerizációra, sőt trimerek vagy tetramerek kialakítására is képesek. Számos publikáció tanulmányozta ezek növényi részekből való izolálhatóságát.^{44,14}

A kávésav több jótékony hatásáról ismeretes, mint például antioxidánsként való viselkedése, amelyet különböző körülmények között is bizonyítottak^{15,16,17}; továbbá traumás agysérülések elleni hatása, gyulladás gátló hatása¹⁸, testsúly gyarapodását csökkentő hatása¹⁹, rák ellenes¹⁶, valamint antidepresszáns hatása²⁰. Manapság elkerülhetetlen, hogy az élelmiszereink egy részét tartósítsuk, ugyanakkor próbáljuk kerülni a mesterséges adalékanyagokat, így a kutatók figyelme a természetben előforduló anyagokra terelődött. Mivel az antioxidánsoknak a fehérje oxidáció gátló hatása van, gyakran használják őket²¹ különböző élelmiszerek tartósítására.

A kávésav molekula közvetlen hatásain túl számos az emberi szervezetre pozitív befolyással bíró származékai ismeretesek. Ilyenek például a rozmarinsav, klorogénsav, cinarin molekula. A rozmarinsav két kávésav molekula összekapcsolódásából származó észter, amely a rozmaring leveleiben található meg. Fűszernövényként való alkalmazásán kívül gyógynövényként is felhasználják, mivel különböző pozitív biológiai hatással rendelkezik, mint például antioxidánsként való viselkedés, antimutagén, gyulladáscsökkentő, antiangiogén hatása, valamint májvédő és antineurodegeneratív tevékenységek²². A klorogénsav a kinasav és a kávésav által alkotott észter, amely a kávéban nagy koncentrációban megtalálható. Jótékony hatásai közé sorolható antidiabetikus hatása, DNS védő hatása, és neuroprotektív hatása. Ezeken felül a klorogénsav gátló aktivitást mutat a hepatitis B vírus ellen. Mint antioxidáns, a klorogénsav is rendelkezik májvédő aktivitással és karcinogenezis elleni hatással²³. A cinarin jótékonyan befolyásolja a hepatobiliáris diszfunkciókat és emésztési panaszokat (például a telítettség érzése, étvágytalanság, hányinger és hasi fájdalom), valamint ezek kezelésének hatékonyságát, továbbá a lipid-csökkentő és májvédő hatását is megerősítették.²⁴



5. ábra Rozmarinsav (balra), klorogénsav (középen), cinarin (jobbra) molekula

Bár számos ilyen hasonló hatású vegyületről van tudomásunk, az általunk választott kávésav azért tűnik jó választásnak, mert jótékony hatását magas hőmérsékleten is megtartja. A triglicerolok és napraforgóolaj oxidáció vizsgálata során Marinova és társai (2003) kimutatták hogy a többi vizsgált fahéjsav származékkal egyetemben, magasabb antioxidáns aktivitást mutattak, mint a benzoésav származékok. Míg a benzoésav származékok a hőmérséklet emelésével veszítettek antioxidatív hatásukból, a fahéjsav származékok e pozitív hatása növekedést mutatott.²⁵ Mivel élelmiszereink egyre gyakrabban szennyezettek különböző mikotoxinokkal, mint például az ochratoxin, citrinin, patulin^{26,27}, fontossá vált olyan természetes molekulák keresése melyek ezeket a fehérjék felületéről leszorítani képesek. Példának okáért az Ochratoxin A elsődlegesen a Humán szérum albumin IIA aldoménjéhez (Subdomain II A, site I) kötődik²⁸, ezt a szintén ide kötődő kávésav képes lehet leszorítani.²⁹ Fontos lenne ezeket az anyagokat természetes úton a szervezetbe juttatni, így például olyan élelmiszerek fogyasztásával (például a korábban felsorolt fűszerek, vagy mértékkel fogyasztott vörös bor), amelyek megfelelő mennyiségben tartalmazzák azt.^{32,33}

I.3.Jelen vizsgálatok előzményei

Ismeretes, hogy a vörösborok mértékkel fogyasztva pozitív hatást gyakorolnak az egészségre³⁰, valamint a bennük található polifenolok³¹ (pl. kávésav, katechin) is számos jótékony hatással bírnak. Ez okból előtérbe került a vörösborok vizsgálata, színváltozásuk nyomon követése. Mivel vörös borok színe arányosan változik azok minőségével, és nagymértékben befolyásolja a borok eladhatóságát, témavezetőm és munkatársai vizsgálatokat végeztek különböző borok kopigmentációjának

követésére, a szín paramétereinek (intenzitás, színárnyalat) meghatározására, valamint annak hőmérséklet-, pH-, továbbá különböző ionoktól (K-ion) való függésére.^{32,33} Kutatásom során alkalmazott koncentráció-tartományt is a vörösborokban található kávéssav mennyisége alapján választottam meg (**1. táblázat**), amely 1×10^{-5} mol/dm³-től 1×10^{-4} mol/dm³-ig terjed.

Komponensek	c (mg/dm ³)
Galluszsav	31,6
Katechin	9,9
Epikatechin	10,8
Kaftársav	10,6
p-CGT	0,7
Kávéssav	4,0
Kutársav	4,4
Fertársav	0,7
p-kumarinsav	1,0
Delfinidin-3-glu	4,7
Cianidin-3-glu	0,6
Petronidin-3-glu	6,7
Peonidin-3-glu	3,8
Malvidin-3-glu	33,3

1. táblázat Kávéssav mennyisége borokban (Bikatory, 2009-es évjárat)³²

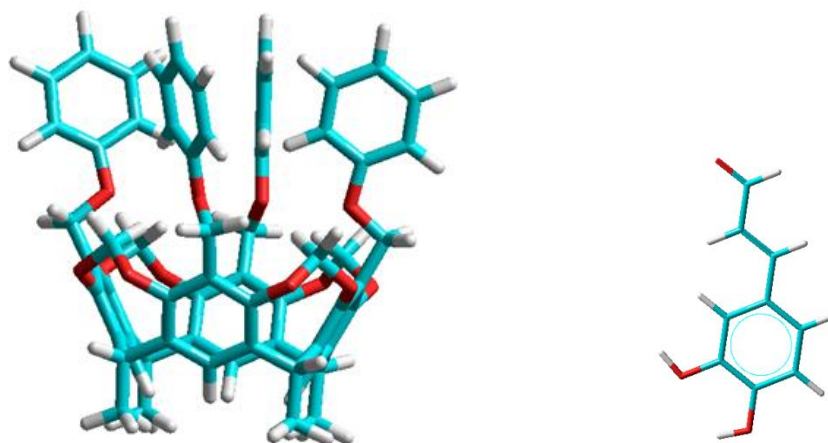
A borok összetettsége miatt, kutatócsoportunk modell borokat állított elő, így az egyes folyamatokat külön-külön is képesek voltak vizsgálni, az egyéb paraméterek állandó értéken tartása mellett. Korábbi munkák során, különböző módszerek segítségével tanulmányozták (UV-Vis spektrofotométer, fluorimetriás módszer, differenciális pásztázó kalorimetria) a malvidin kölcsönhatását katechinnel³⁴, kávéssavval^{34,35}, ellágsavval³⁵ továbbá egyéb fenollokkal.³⁶ Vizsgálták a komplex kialakulásának termodinamikáját, valamint a Job módszer és a van't Hoff összefüggés kombinációját alkalmazva^{35,36} meghatározták annak különböző paramétereit (a Gibbs szabad energia, entalpia, entrópia változást).

Vizsgálatok folytak továbbá a különböző kavitand származékok fémionokkal (Fe³⁺, Cu²⁺ stb) történő fluoreszcencia kioltásainak tanulmányozására is, valamint azok típusainak meghatározására a Stern-Volmer kinetika alapján.³⁷ Ezt követően HyperQuad programcsomag felhasználásával határozták meg a komplexképződési folyamat stabilitási állandóját, majd a kapott értékekből termodinamikai paraméterek meghatározását végezték^{3,38}.

II. Anyagok és módszerek

II.1. Vizsgált anyagok

A gazda-vendég molekula kölcsönhatás vizsgálatához egy a Pécsi Tudományegyetem Kémia intézetében szintetizált kavitand származékot, valamint kávéssavat választottam (**6. ábra**). A kavitand molekulát Dr. Kollár László kutatócsoportja szintetizálta és jellemezte. Ez egy felső peremén para helyzetben karboxilcsoportot tartalmazó molekula, melynek összegképlete $C_{68}H_{56}O_{20}$, molekulatömege 1193,16 g/mol. Az általuk (DFT módszer, PBE funkcionál, 6-31G $\times\times$ (vagy más néven 6-31G(d,p)) bázis készlet) optimalizált szerkezetet HyperChem programcsomag segítségével vizsgálva megállapítottuk, hogy a körülbelül 7 Å belső átmérőjű gyűrűvel rendelkező kehelybe a 2 db kávéssav molekula, dimer formában bizonyosan nem fér el, így amennyiben a kávéssav dimer kölcsönhatása a kavitanddal bizonyítást nyer, az feltehetőleg a peremhez kötődik. Vendég molekulaként választott kávéssav, VWR Darmstadt, Németország cégtől származik, amelynek molekulatömege 180,16 g/mol.



6. ábra Kavitand származék (balra) és kávéssav molekula (jobbra)

II.2.Oldatkészítés

Vizsgálataim során olyan oldószerkeletet kívántam alkalmazni, amely későbbiekben alkalmazható különböző, PVC alapú elektrokémiai szenzorok készítése során. Így próbaméréseket végeztem etanol/víz elegyben, valamint különböző összetételű tetrahidrofurán/víz elegyekben. A tapasztalataim alapján a már tanszékünkön korábban egyéb gazda-vendég kölcsönhatás vizsgálatoknál is megfelelő 66% tetrahidrofuránt és 34% vizet tartalmazó oldószerkelet³⁸ bizonyult megfelelőnek. Az általam használt tetrahidrofurán Sigma-Aldich gyártmányú, spektroszkópiai tisztaságú oldószer volt, társoldószerként szűrt ioncserélt vizet (Millipore) használtam. Mivel a kávéssav vízben és THF-ban is megfelelően oldódik, annak törzsoldatához előre elkészített oldószerkeletet használtam. A kavitand nem bizonyult vízoldhatóknak, ezért a víz cseppenként való hozzáadása előtt tetrahidrofurános szolubilizáció vagy teljes oldás, majd esetenként (kb. 1 perces) rövid ultrahangozás volt szükséges. A törzsoldatok koncentrációjaként, mind a kavitand, mind pedig a kávéssav esetében $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ választottunk. A titrálások során 1 ekvivalens mennyiségnek a $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú oldat felelt meg, így az 1 ekvivalens kavitand molekulát tartalmazó oldatot titráltam tömény kávéssav oldattal, úgy hogy annak koncentrációja rendre 0, 1, 2...10 ekvivalensnek feleljen meg.

II.3.Kísérleti módszerek

II.3.1.Fotometriás mérések

Fotométeres vizsgálatok során Specord Plus 210 spektrofotométer (Analytik Jena, Germany) segítségével regisztráltam az abszorpciós spektrumaimat. A méréseket 200-400 nm hullámhossz-tartományban végeztem 289-309 K között 2 K-enként haladva. Integrálási időnek 0,1 s-ot, résszélességnek 1 nm-t választottam. A mérésekhez $1 \times 1 \text{ cm}$ -es kétoldalú kvarc küvettát használtam, referenciának minden esetben az oldószerkeletet vettem.

Job módszer alkalmazásához szükséges mérések során a spektrumokat 288-308 K hőmérséklet-tartományban 5 K-enként haladva detektáltam. A további beállítások az előzőekben leírtakkal megegyezett.

II.3.2.Fluorimetriás mérések

A fluoreszcencia spektrumokat Fluorolog $\tau 3$ spektrofluoriméterrel detektáltam (Jobin-Yvon/SPEX), mely műszer gerjesztési, emissziós, polarizációs és anizotrópia-lecsengési görbék felvételére, valamint fluoreszcencia élettartam mérésére is alkalmas. Méréseket végeztem a legmegfelelőbb gerjesztési hullámhossz megállapítása érdekében úgy, hogy a kávésav (10^{-5} mol/dm³, 4×10^{-5} mol/dm³), valamint a kavítand (10^{-5} mol/dm³) emissziós hullámhosszát mértem a gerjesztési hullámhosszuk függvényében (Matrix Scan). Ezen mérések során a gerjesztési tartomány 250-500 nm, míg az emissziós tartomány 280-700 nm volt. Integrálási időnek 0,1 s-ot választottam, a sávszélességek 5 nm-esek voltak. A méréseket 298 K-en, elülső oldali (FrontFace, FF) detektálási módban végeztem, 1×1 cm-es kvarc küvettában.

Az emissziós spektrumokat különböző gerjesztések mellett (280 nm, 330 nm) 300-550 nm hullámhossz-tartományban detektáltam, 0,2 s integrálási idő és 5 nm-es gerjesztési és emissziós sávszélesség mellett. Az oldatok hőmérsékletfüggését a „Temperature Scan” funkcióval vizsgáltam 289-309 K hőmérséklet-tartományban, 2 K-es lépésekkel. A mintákat 0.01 K-es pontossággal temperáltam. A hullámhossz-tartomány, integrálási idő, valamint a sávszélességek megegyeztek az emissziós spektrumok felvételénél rögzítettekével.

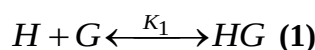
Gerjesztési spektrumokat 250-340 nm hullámhossz-tartományban 353 nm-es emisszió mellett, valamint 250-400 nm hullámhossz-tartományban 420 nm-es emisszió mellett detektáltam 299 K-en. A további beállítások az emissziós spektrumok felvételénél leírtakkal megegyezők voltak.

II.4.Számítások

II.4.1.HyperQuad programcsomag

A spektrumok kiértékeléséhez a HyperQuad programcsomagot (Protonic Software, Leeds, Nagy-Britannia, 2006) használtunk.

A számolások alapját a Benesi-Hildebrand módszer képezi, mely az 1:1 sztöchiometriájú komplexek stabilitási állandóinak meghatározására a legalkalmasabb, a megfelelő koncentráció-tartomány megválasztása mellett. Ez esetben feltételezhetően a következő reakció játszódik le, amelyben H (host), a gazdamolekulát, G (guest), a vendégmolekulát jelöli:



Benesi-Hildebrand egyenlet a következőképpen írható le:

$$\frac{I_0}{I - I_0} = \frac{1}{AK[G]^n} + \frac{1}{A} \quad (2)$$

ahol I_0 a kavitand fluoreszencia intenzitásának maximumát jelöli, I a kavitand-kávészav komplex maximum fluoreszencia intenzitása, az A konstans, K a stabilitási állandó, G a kávészav koncentrációja, n a kötőhelyek számát adja meg az egyenletben. Ha 1:1 komplexet feltételezünk, akkor az egyenlet bal oldalát ábrázolva a koncentráció reciprokának függvényében, egy egyeneshez jutunk, amelynek egyenletéből meghatározhatjuk a komplex stabilitási állandóját. A módszer továbbfejlesztett változatát használja a Hyperquad szoftver, így többféle sztöchiometriai összetételnél is alkalmazható. Például 1:1 összetételű komplexet feltételezve a következő egyenlet alapján számolhatunk³⁸:

$$I = I_0 + \frac{(I_{HG} - I_0)}{2 \cdot [H]_0} \cdot \left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K} - \sqrt{\left([H]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4 \cdot [H]_0 \cdot [G]_0} \right) \quad (3)$$

A komplex stabilitási állandók (K) kiszámításakor kezdetben 1:1 majd 1:2 kavitand:kávészav sztöchiometriát feltételeztünk. Ez utóbbi esetén első lépésként a

kávésav dimerizáció folyamatának jelenlétét, valamint a talált kölcsönhatás erősségét vizsgáltuk. A lgK értékeket a kutatócsoportunk korábbi publikációiban leírtak alapján határoztuk meg, a megfelelő hullámhosszokon, a térfogat változást figyelembe véve, volumetrikus módszerrel³⁸.

II.4.2. A van't Hoff egyenlet

A kölcsönhatás termodinamikai paramétereinek meghatározására szolgál a van't Hoff egyenlet³⁹, amely leírja az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését.

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

$$K = e^{-\Delta G / RT} = e^{-\Delta H / RT + \Delta S / R} \quad (5)$$

Az egyenletben feltüntetett ΔG szabadentalpia változást, a ΔH entalpiaváltozást, a ΔS entrópia változást, az R egyetemes gázállandót, a T hőmérsékletet, a K egyensúlyi állandót jelent. Ha ábrázoljuk az $\ln K$ értékeket a hőmérséklet reciprokanak függvényében, akkor egy egyeneshez jutunk, amelynek meredeksége $(-\Delta H/R)$ értékével, míg tengelymetszete $\Delta S/R$ értékével lesz azonos. Mivel R értéke állandó, ezért az egyenes egyenletéből kiszámítható a komplexképződést kísérő entalpia-, valamint az entrópiaváltozás, amelyből megkaphatjuk a szabadentalpia értékét is.

II.4.3. A Stern-Volmer ábrázolásmód

Azt a jelenséget, amikor a fluoroför intenzitásának értékeiben csökkenést vélünk felfedezni, fluoreszcencia kioltási folyamatnak nevezzük. A fluoreszcencia kioltás számos molekuláris kölcsönhatás következménye lehet. Ezek közé tartoznak például a gerjesztett állapotú molekulák reakciói, molekuláris átrendeződések, alapállapotú komplexek kialakulása, valamint az energiaátadás és az ütközéses kioltás. A kioltásnak két alaptípusa van: statikus és dinamikus. Mindkét eset a fluoroför és a kioltó anyag közötti kölcsönhatáson alapul.⁴⁰

Kioltások két alaptípusa:

- Statikus kioltás:

A kioltó anyag és a fluorofór egy nem fluoreszkáló, esetleg csökkent fluoreszcenciát mutató komplexet alkot. Ebből adódóan a komplex kialakulását a fluoreszcencia intenzitásának csökkenése jelzi.

- Dinamikus kioltás:

A fluorofór ütközve a kioltó anyaggal átadja a gerjesztési energiáját, így az visszakerül alapállapotba. Mivel ekkor a gerjesztett fluorofór energiavesztése sugárzásmentesen történik, ezáltal csökken a fluoreszcencia intenzitása.

A kioltási folyamat típusának vizsgálatára a Stern-Volmer egyenlet nyújt segítséget:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (6)$$

Ahol F_0 és F fluoreszcencia intenzitás a kioltó anyag nélkül illetve annak jelenlétében, K_{sv} a Stern-Volmer kioltási állandó, k_q a bimolekuláris kioltási állandó, τ_0 a fluorofór élettartama kioltó anyag nélkül, $[Q]$ pedig a kioltó anyag koncentrációja⁴¹. Ha ábrázolom az egyenlet bal oldalát a kioltó anyag koncentrációjának függvényében, akkor három eset alakulhat ki. Egyrészt pozitív eltérés figyelhető meg a lineáris szakaszhoz képest, ekkor feltételezhetően a kioltás nem tisztán statikus, hanem a dinamikus kioltással együttesen van jelen. További magyarázat lehet, hogy a folyamat során mind alap, mind pedig a gerjesztett állapotú komplexek is kialakulnak a kioltó anyaggal. A pozitív eltéréseken kívül kialakulhat egy olyan görbe is, amely az x-tengely felé hajlik. Ez esetben valószínűsíthető, hogy két kötőhelye van a vendégmolekulának, amiből az egyik jobban hozzáférhető a kioltó anyag számára, míg a másik kevésbé. Harmadik lehetőségként a leggyakrabban előforduló esetet szemléltetem, amely során a kapott pontokra egyenes illeszthető. Ekkor a statikus kioltás jelensége is felmerülhet⁴². A Stern-Volmer ábrázolásmóddal nem tudjuk megkülönböztetni a statikus és dinamikus kioltást, ám a hőmérséklet, viszkozitás illetve az élettartam mérésének segítségével már megvalósíthatóvá válik ez.

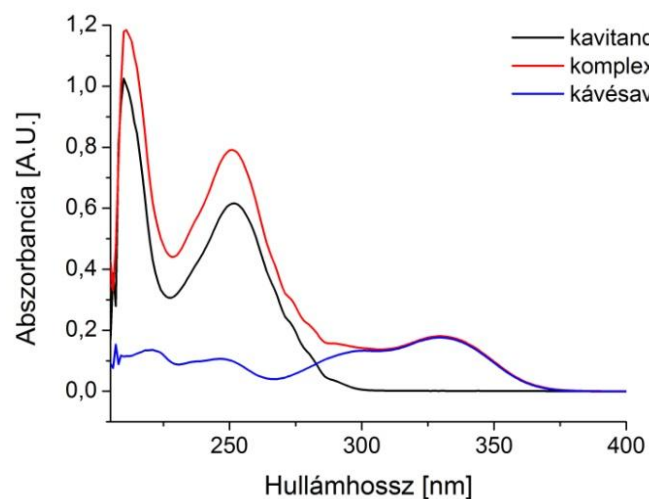
III. Eredmények

III.1. Oldhatóság vizsgálata

Mérések előzményeként fontos szerepet játszott a megfelelő oldószer elegy megválasztása, ezért elővizsgálatokat végeztem a kavitand oldhatóságának megismerésének érdekében. Több típusú oldószerben tanulmányoztam annak oldódását, úgy mint például vízben, etanolban, különböző lúgos oldószerekben (NaOH, KOH oldat), tetrahidrofuránban, valamint ennek vizes oldatában. Tapasztalataim azt mutatták, hogy vízben nem, bázikus sajátságú, valamint szerves oldószerekben viszont megfelelően oldódik. Célunk megvalósításának érdekében a tetrahidrofurán-víz (66%-34%) oldószerkelet bizonyult a megfelelőnek, mivel ez alkalmazható egyes elektrokémiai érzékelésre alkalmas membránok készítése során, amelyet alátámasztanak kutatócsoportunk által végzett eredmények is³⁷. Továbbá vizsgáltuk a kávéssav oldhatóságát is. Ismert, hogy a kávéssav vízben csak 333 K-t meghaladó hőmérsékleten oldódik.⁴³ Viszont tapasztalataink során láthattuk az általunk választott THF/víz elegyben a kávéssav és a kavitand is megfelelően oldódik szobahőmérsékleten.

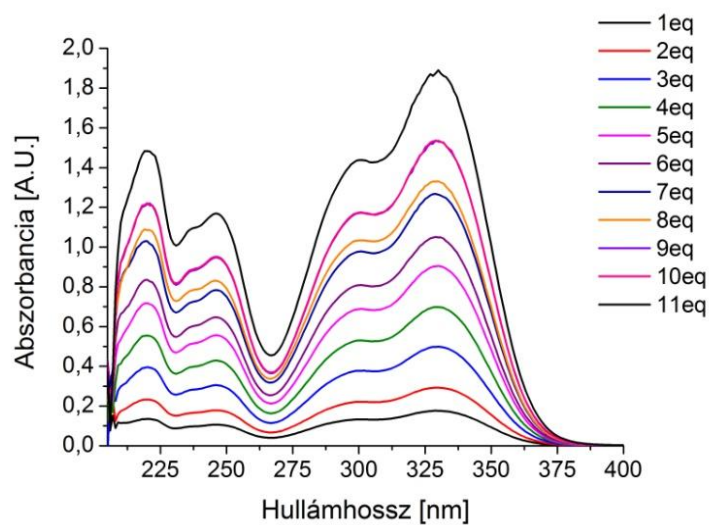
III.2. Alapállapotú komplexek vizsgálata

A választott vegyületek közötti kölcsönhatást első lépésben spektrofotometriás mérésekkel kívántam vizsgálni, mivel az információt szolgáltat arról, hogy képesek-e alapállapotú komplexet kialakítani. A **7. ábra** az 1 ekvivalens kavitandot (kavitand), 4 ekvivalens kávéssavat (kávéssav) és az 1 ekvivalens kavitandot, valamint 4 ekvivalens kávéssavat (komplex) együttesen tartartalmazó oldatok spektrumait szemlélteti. Látható, hogy a kavitandnak kettő (210 nm és 250 nm), míg a kávéssavnak négy (220 nm, 246 nm, 300 nm és 330 nm) maximuma jelenik meg az abszorpciós spektrumon. A komplex esetében szintén négy maximum figyelhető meg, amelyekhez tartozó hullámhosszai közel megegyeznek a kávéssav csúcsaival tartozóéval. A spektrum alapján elmondhatjuk, hogy az általunk választott koncentráció-tartományban az oldataink megfelelően detektálhatóak.



7. ábra Különböző oldatok UV-Vis spektrumai

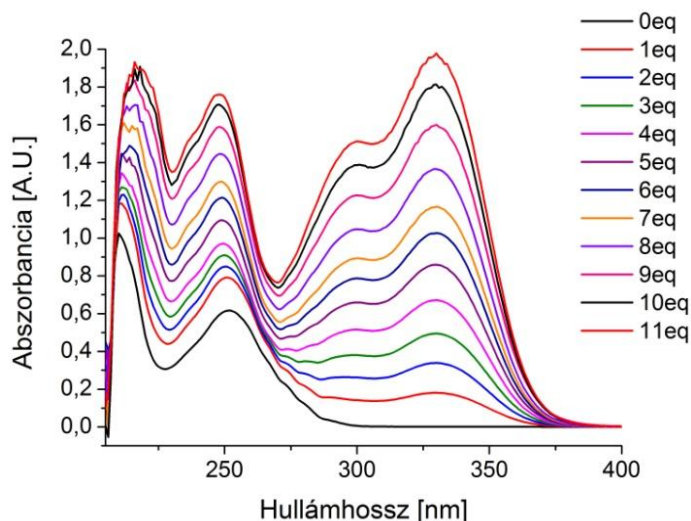
Először az alapállapotú kávésav dimer kialakulásának lehetőségét vizsgáltam, továbbá annak hőmérséklet-, valamint koncentráció-függését (**8. ábra**).



8. ábra Különböző koncentrációjú kávésav oldatok
UV-Vis spektrumai (289 K)

Mivel a spektrumok között lineáris függvénykapcsolat áll fenn, ezért úgy gondoljuk, hogy ebben a koncentráció-tartományban, ezzel a módszerrel az alapállapotú kávésav dimerek kialakulása nem mutatható ki.

Ezt követően megvizsgáltam az alapállapotú komplex képződését. Ennek érdekében állandó kavitand koncentráció mellett ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/dm³) növeltem a kávésav koncentrációját (1×10^{-5} mol/dm³ – $1,1 \times 10^{-4}$ mol/dm³) (9. ábra).



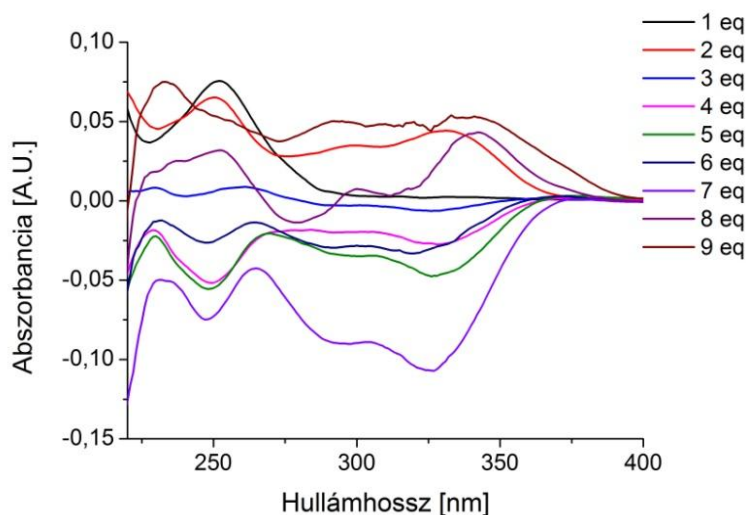
9. ábra 1 ekvivalens kavitandot és különböző koncentrációjú kávésavat tartalmazó oldatok UV-Vis spektrumai (289 K)

A spektrumok ismeretében a Hyperquad programcsomag segítségével igyekeztünk a komplex stabilitási állandókat kiszámítani. Ehhez mind az 1:1, mind pedig az 1:2 sztöchiometriájú komplexek kialakulását modelleztük. Az 1:1 komplex esetén nem kaptunk értelmezhető eredményt, ám az 1:2 komplex esetére igen. Az ebből számolt termodinamikai paramétereket a **2. táblázat** foglalja össze. Az eredményekből látható, hogy mivel az entalpia változás kis negatív érték és nagy az entrópia növekedés, ezért a komplex-képződés entrópia vezérelt folyamat. Ennek a hátterében az lehet, hogy amikor a kávésav belép a kavitand kelyhébe, akkor elveszíti a szolvátburkát. Továbbá a vendég molekula csak akkor tud a gazda molekula üregébe bejutni, ha onnan az oldószer molekulák kilépnek. Mind a két folyamat azt eredményezi, hogy addig a szolvátburokba kötött oldószer molekulák szabadabbá válnak, így a rendezetlenség mértéke, vagyis az entrópia megnő.

1:2 komplex kialakulása			
ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	T [K]	ΔG [kJ/mol]
-0,7323	156,3614	289	-45,92
		291	-46,23
		293	-46,55
		295	-46,86
		297	-47,17
		299	-47,48
		301	-47,80
		303	-48,11
		305	-48,42
		307	-48,74
		309	-49,05

2. táblázat Termodinamikai paraméterek 1:2 komplex esetén (289 K-re)

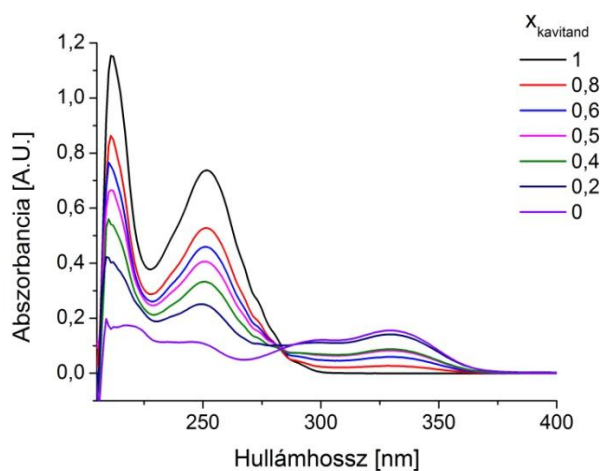
Kiszámoltuk a kizárólag a komplexhez tartozó elnyelési értékeket, úgy, hogy a mért komplex spektrum értékekből kivontuk a kavitand, valamint a megfelelő koncentrációjú kávésav értékeit (**10. ábra**). Ennek ábrázolásából látszik, hogy negatív értékekbe tolódnak a számolt spektrumok, ami az erőteljes fluoreszcencia miatt adódik. Ez a zavaró hatás arra is felhívja a figyelmet, hogy a fotometriás módszerrel az alap állapotú komplex kialakulásának termodinamikája csak közelítőleg határozható meg.



10. ábra Különböző koncentrációjú számolt komplex oldatok spektrumai (293 K)

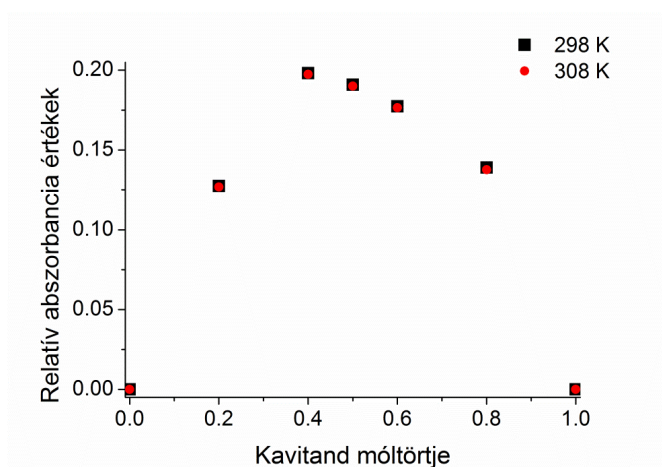
III.2.1. Job módszer alkalmazása

A korábban megállapított 1:2 sztöchiometria kialakulását, Job módszerrel kívántam alátámasztani. Az ehhez végzett méréseim során oldataim összetételét úgy választottam meg, hogy azok összes koncentrációja (kavitand és kávésav koncentráció) minden esetben 1×10^{-5} mol/dm³ legyen. Ennek érdekében a kavitand koncentrációját $1 \times 10^{-5} - 0$ mol/dm³, míg a kávésav koncentrációját $0 - 1 \times 10^{-5}$ mol/dm³ között változtattam a mérések során. A kapott spektrumokat a **11. ábra** szemlélteti.



11. ábra Különböző móltörtű oldatok fotometriás spektrumai

Ezt követően a relatív abszorbancia változás értékeit ábrázoltuk a kavitand móltörtjének függvényében.



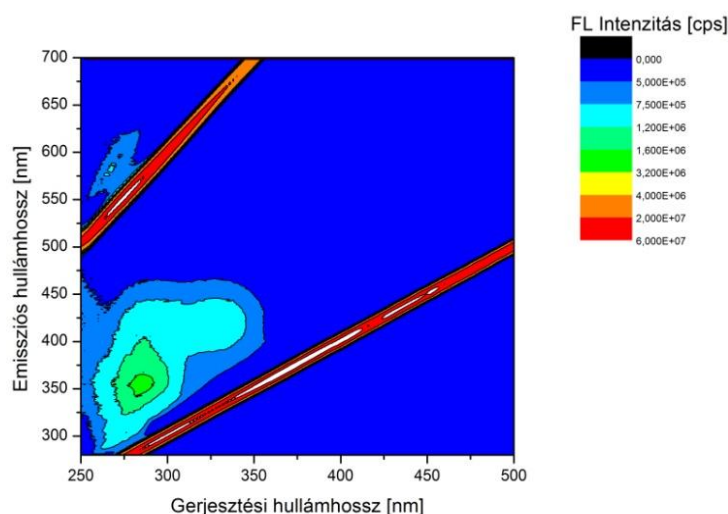
12. ábra Két különböző hőmérsékleten számolt Job görbe

Amint azt a **12. ábra** mutatja, a Job görbék 1:2 sztöchiometriájú komplexek jelenlétére utalnak. Mivel a 288K és 308K hőmérsékleten nagyon kis hőmérsékletfüggés tapasztalható, ez a mérési eredmény is entrópia vezérelt kompleképződési folyamatra utal, hiszen abban az esetben, amennyiben ΔH kicsi (a van't Hoff egyenlet alapján), a stabilitási állandónak nincs számottevő hőmérsékletfüggése.

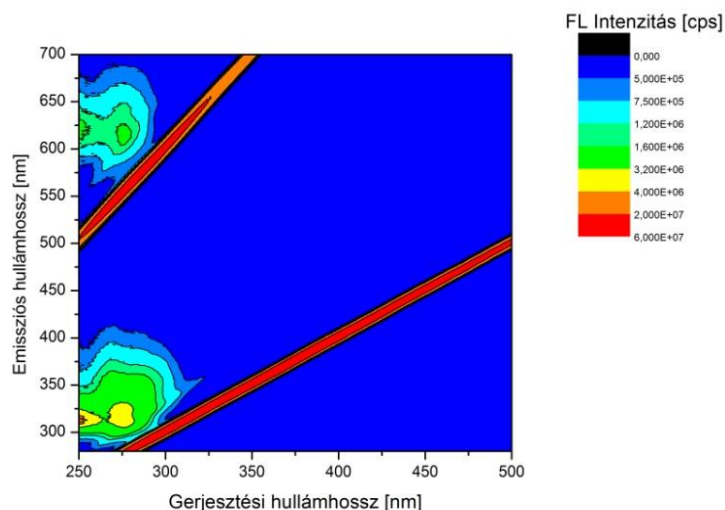
III.3. Gerjesztett állapotú komplexek vizsgálata

III.3.1. 1:1 komplex kialakulási valószínűségének vizsgálata

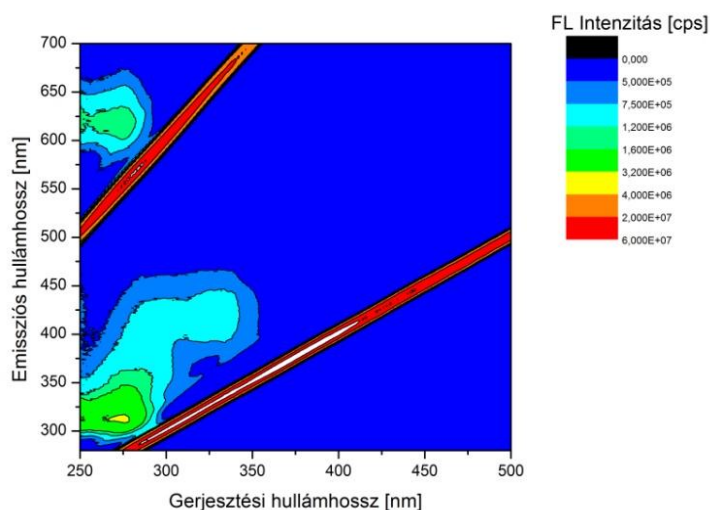
A fluorimetriás méréseim alapjául szolgált a megfelelő gerjesztés hullámhosszának meghatározása, amelyet úgy kaphattam meg, hogy felvettem az 1 ekvivalens kávéssavat tartalmazó oldat (10^{-5} mol/dm³) (**13. ábra**), az 1 ekvivalens kavitandot tartalmazó oldat (10^{-5} mol/dm³) (**14. ábra**), valamint az 1 ekvivalens mennyiségű kavitandot és kávéssavat tartalmazó oldat (**15. ábra**) emissziós spektrumát a gerjesztési hullámhosszuk függvényében (Matrix Scan).



13. ábra 1 ekvivalens kávéssavat tartalmazó oldat emissziós spektruma a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en



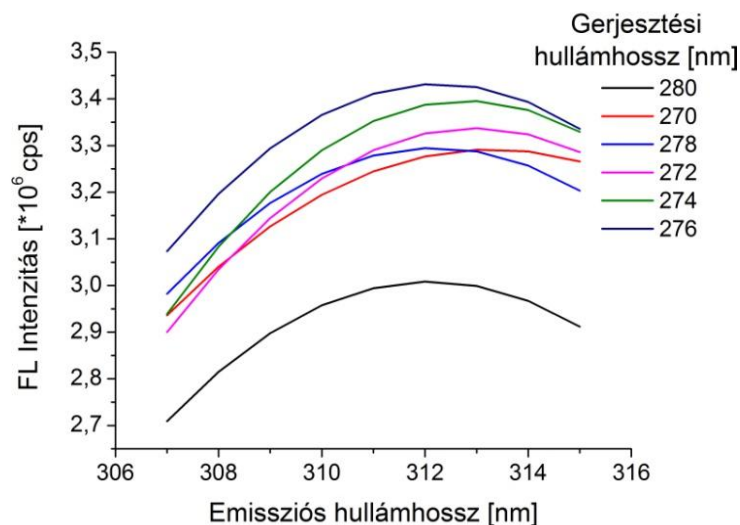
14. ábra 1 ekvivalens kavitandót tartalmazó oldat emissziós spektruma a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en



15. ábra 1 ekvivalens kavitandót és 1 ekvivalens kávésvat tartalmazó oldat emissziós spektruma a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en

A fluoreszencia intenzitást ábrázolva a gerjesztési hullámhossz függvényében, a megfelelő tartományokat kiválasztva, megkaphatjuk az emissziós spektrumok felvételéhez szükséges legkedvezőbb gerjesztési hullámhosszat. Erre mutat példát a **16. ábra**, amely az 1 ekvivalens kavitandót, valamint ugyanekkora mennyiségű kávésvat tartalmazó oldatra vonatkozik. Itt szeretném megemlíteni, hogy az ábrákon

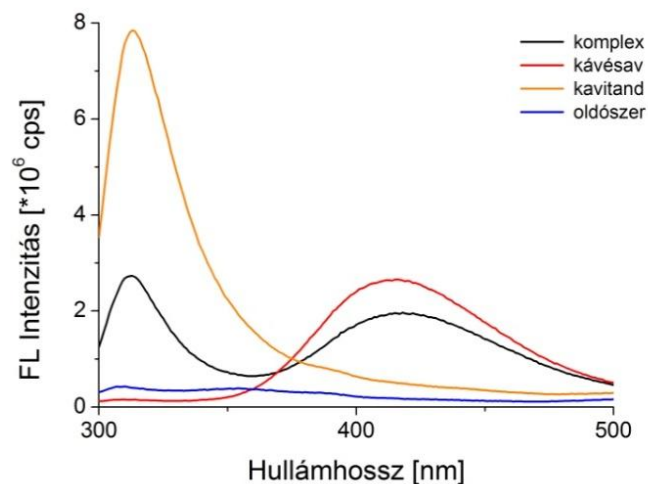
látható piros vonalak a Rayleigh-szórásból, ill. annak másodrendű elhajlási képéből adódik.



16. ábra Emissziós spektrumok felvételéhez szükséges legkedvezőbb gerjesztési hullámhossz meghatározása (1 ekvivalens kavitandot és kávésavat tartalmazó oldat)

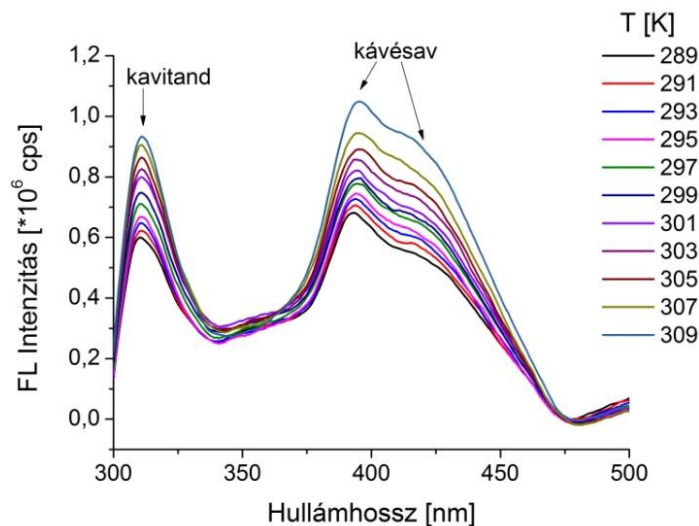
A mérések eredményeit kiértékelve arra jutottam, hogy az 1 ekvivalens kávésavat tartalmazó oldat esetén 286 nm-en, 1 ekvivalens kavitandot tartalmazó oldat esetén 276 nm-en, 1 ekvivalens kávésavat és ugyanannyi kavitandot tartalmazó oldat esetén 276 nm-en található a gerjesztési intenzitás maximum. Ennek tükrében 280 nm-t választottam a méréseim gerjesztési hullámhosszának.

Méréseimet 280 nm-es gerjesztés mellett vettem fel (emissziós spektrumok), a korábban leírt beállításokat alkalmazva. A **17. ábra** szemlélteti a különböző összetételű oldatokhoz tartozó spektrumokat. Megfigyelhető, hogy a kavitand csúcsa 313 nm, míg a kávésav csúcsa 413 nm körüli hullámhosszknál jelenik meg. Továbbá látható, hogy az oldószer által szórt fény intenzitása elhanyagolhatóan kicsi a másik két anyag fluoreszcencia értékeihez képest. Az ábra alapján elmondhatjuk, hogy az általunk vizsgált koncentráció-tartományban, 280 nm-es gerjesztési hullámhossz mellett az anyagaink mind külön-külön, mind pedig együtt is megfelelően detektálhatóak.



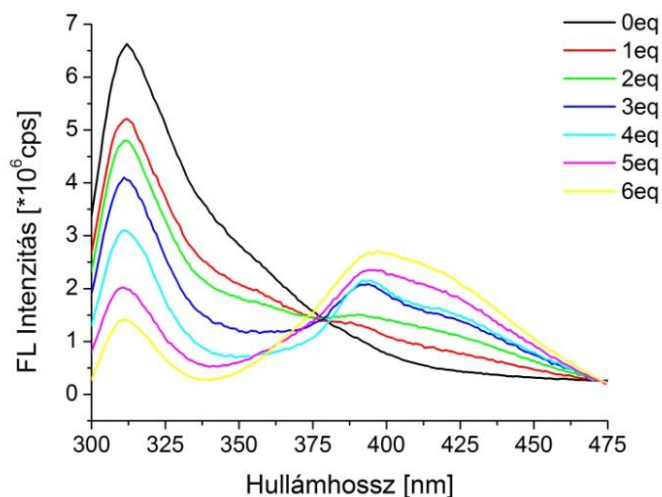
17. ábra Különböző oldatok emissziós spektrumai (280 nm-en gerjesztve)

Ezt követően megmértük a különböző összetételű oldatok fluoreszcencia spektrumainak hőmérséklet-, valamint koncentráció-függését is. A **18. ábra** a hőmérséklet-függés vizsgálatát szemlélteti. A méréseket 289-309 K hőmérséklet-tartományban végeztem, 2 K-enként haladva, a korábban leírt beállításokat alkalmazva. Mindkét anyaghoz tartozó intenzitás maximum a hőmérséklet növekedésével alacsonyabb értékeket vesz fel.



18. ábra 1 elvivalens kavitandot és 4 ekvivalens kávésavat tartalmazó oldat hőmérsékletfüggése

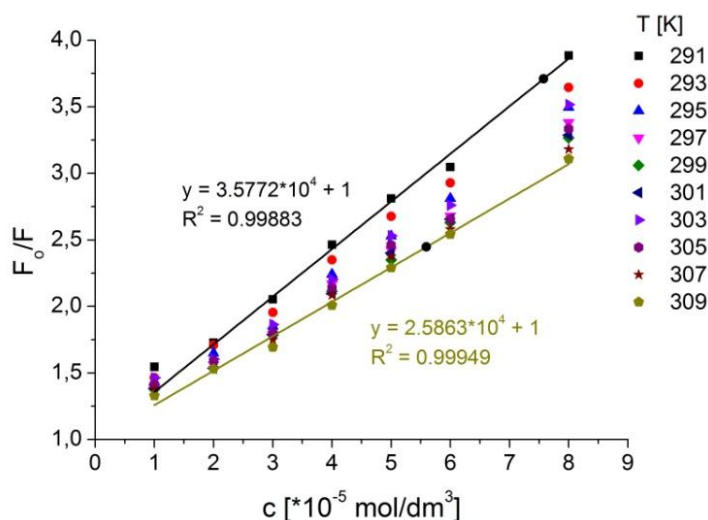
További mérések során vizsgáltuk a minták spektrumainak koncentrációfüggését is. Ennek egy példáját szemlélteti a **19. ábra**. Megfigyelhető, hogy a kávéssav adagolásával a kavitand fluoreszencia intenzitásának maximuma folyamatosan csökken, míg természetesen a kávéssavé nő. Továbbá látható, hogy 3 ekvivalens kávéssav mennyiséget meghaladva a kávéssavnak egy második intenzitás maximuma jelenik meg.



19. ábra Különböző kávéssav koncentrációjú oldatok spektrumai (291 K)

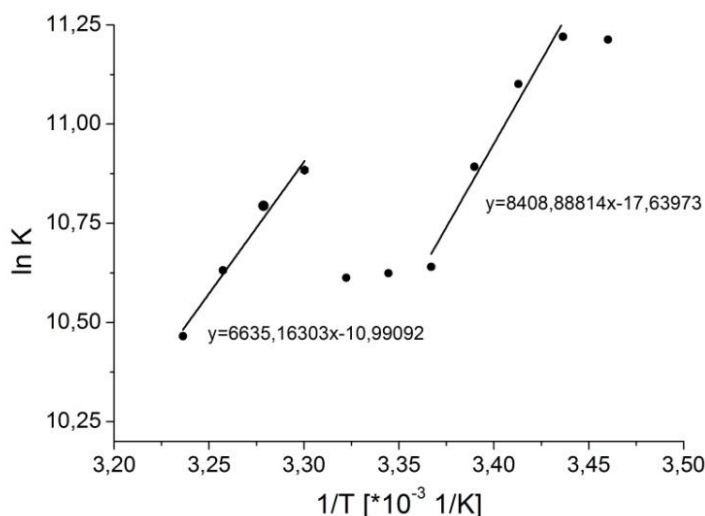
III.3.1.1. Stern-Volmer ábrázolásmód és van't Hoff összefüggés alkalmazása

A koncentráció-függés vizsgálatánál megállapítottuk, hogy a kávéssav koncentrációjának növelésével a kavitand intenzitásmaximuma csökken. Ez abból adódik, hogy a folyamat során fluoreszencia kioltás lép fel. Ennek vizsgálatára a Stern-Volmer összefüggést alkalmaztuk. Mivel az ábrázolás során egyeneshez jutottunk, azt feltételeztük, hogy többféle, dinamikus és statikus kioltást eredményező folyamat van egyidejűleg jelen. Láthatjuk, hogy a hőmérséklet emelésével az egyenesek meredeksége csökken, ami azonban a statikus komplexek jelenlétének dominanciájára utal. Ennek eldöntésére a későbbiekben élettartam-méréseket tervezünk elvégezni.



20. ábra Stern-Volmer ábrázolásmód 1:1 komplex esetén (313 nm)

Ezt követően alkalmaztuk a van't Hoff összefüggést a termodinamikai paraméterek meghatározásának érdekében (**21. ábra**). Az ehhez szükséges stabilitási állandók értékeit először 1:1 összetételű komplexet feltételezve a Hyperquad programcsomag segítségével határoztam meg.



21. ábra van't Hoff ábrázolásmód 1:1 komplex esetén

Amennyiben ábrázoljuk az $\ln K$ -t a hőmérséklet reciprokának függvényében a kapott pontokra két egyenest tudtunk illeszteni, amiből arra következtethetünk, hogy alacsonyabb, ill. magasabb hőmérsékleten két eltérő folyamat játszódik le. A kapott egyenesek alapján meghatároztuk a termodinamikai paramétereket – szabadentalpia-változást, entalpia-változást, entrópia-változást, amelyet az **3. táblázat** foglal össze.

van't Hoff ábrázolásból származó egyenes első része				van't Hoff ábrázolásból származó egyenes második része			
ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	T [K]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	T [K]	ΔG [kJ/mol]
-55,16	-91,38	289	-28,75	-58,43	-107,37	289	-27,40
		291	-28,57			291	-27,18
		293	-28,39			293	-26,97
		295	-28,21			295	-26,75
		297	-28,02			297	-26,54
		299	-27,84			299	-26,32
		301	-27,66			301	-26,11
		303	-27,48			303	-25,89
		305	-27,29			305	-25,68
		307	-27,11			307	-25,46
		309	-26,93			309	-25,25

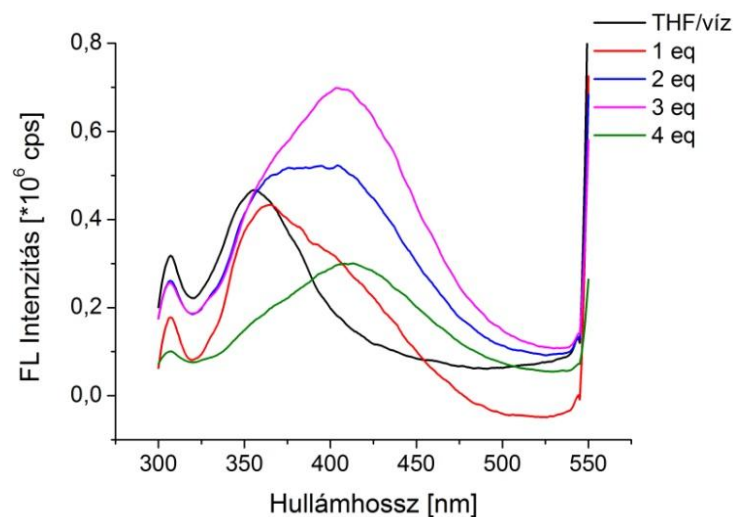
3. táblázat Termodinamikai paraméterek 1:1 komplex esetén

A kapott eredmények alapján feltételezzük, hogy a két folyamat lejátszódására utaló eredmények egyik oka, az lehet hogy a magasabb hőmérsékleten a vendégmolekula (kávéssav) teljes mértékben elveszíti a solvatációs héját, míg alacsonyabb hőmérsékleten nem, vagy csak részlegesen veszíti el azt.

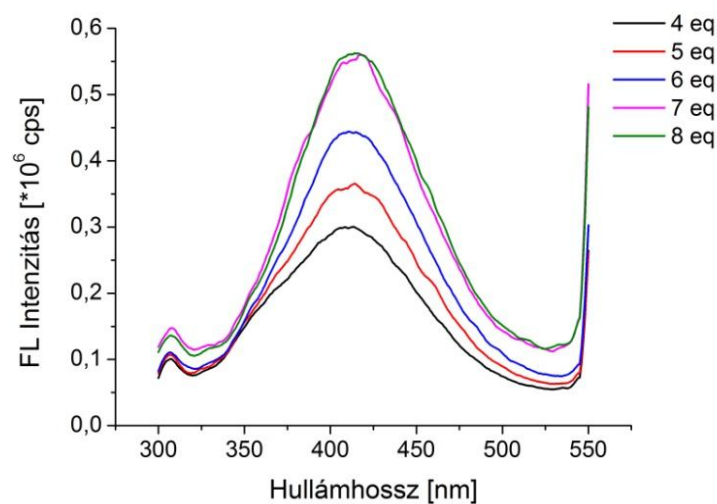
III.3.1.2. Kávéssav dimerek kialakulásának vizsgálata

A van't Hoff ábrázolásmód esetében fellépő két egyenes szakasz magyarázatára szolgálhat továbbá az is, hogy mivel a kávéssav a természetben gyakran dimer formájában van jelen^{44,45}, a komplexképződés előtt vagy esetleg közben dimerizáció játszódik le. Ennek vizsgálatára a kávéssav koncentrációját $0-10 \times 10^{-5}$ mol/dm³ növelve emissziós, valamint gerjesztési spektrumokat vettünk fel.

Első lépésként emissziós spektrumokat detektáltunk 280 nm-es gerjesztési hullámhosszt alkalmazva, néhány példát kiragadva mutat be a következő két ábra (22. ábra, 23. ábra).



22. ábra Különböző koncentrációjú kávésav oldatok emissziós spektrumai (0-4 eq)



23. ábra Különböző koncentrációjú kávésav oldatok emissziós spektrumai (4-8 eq)

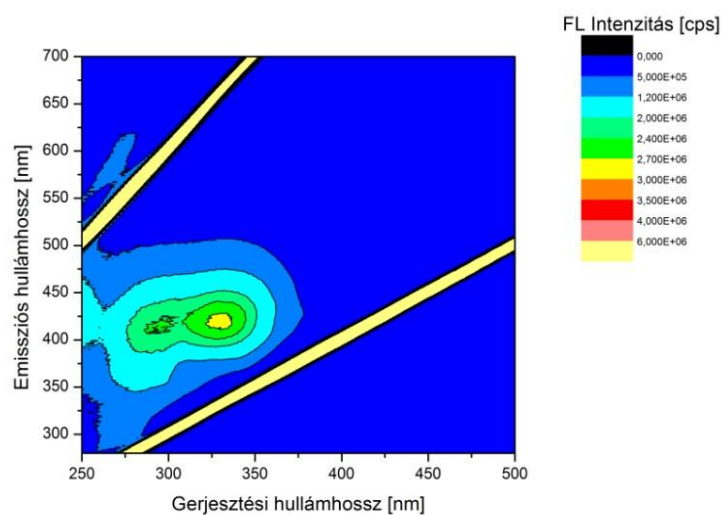
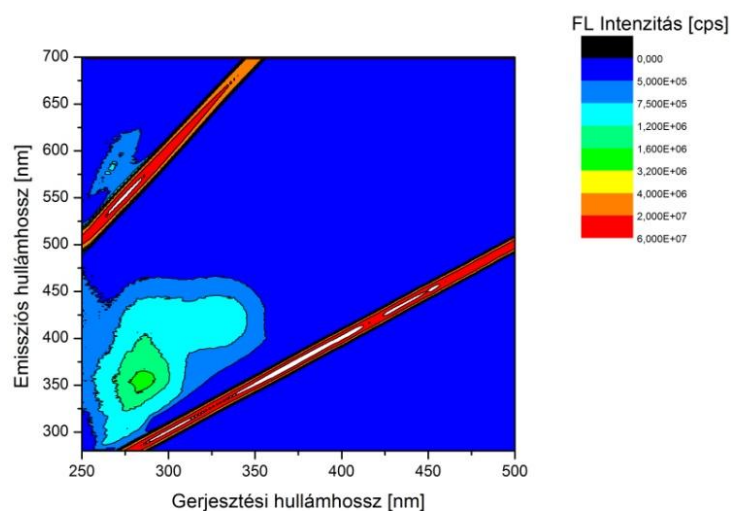
A spektrumok alapján láthatjuk, hogy 4 ekvivalens kávésav mennyiségig az intenzitás maximumok eltolódása figyelhető meg, míg 4 ekvivalens mennyiség után ezek az értékek közel azonos hullámhossznál találhatók. Ezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy 4 ekvivalens után kifejezetté válik a vizsgálandó folyamat, így ezt a tartományt tanulmányoztuk. A 4×10^{-5} mol/dm³ koncentráció

feletti tartományban Hyperquad programcsomag segítségével meghatározható volt a kávésav dimer kialakulásának stabilitási állandója, majd a kapott értékekből kiszámoltuk a termodinamikai paraméterek értékeit (**4. táblázat**). Az eredményekből láthatjuk, hogy a folyamat entrópia-vezérelt. Továbbá megfigyelhető, hogy az entalpiaváltozás értéke pozitív, amelyből arra következtethetünk, hogy a két molekula taszítja egymást. A dimerizációs folyamat azért jöhet mégis létre, mivel az entrópia-változás az entalpia növekedését szobahőmérsékleten túlkompenzálja. Az entrópia növekedés abból adódhat, hogy a kávésav dimer solvatációs héja nagyobb, mint a monomer formáé és így abból több oldószer molekula válik szabaddá, tehát a rendezetlenség mértéke a kávésav dimerrel történő komplexképződéskor jobban nő.

Kávésav dimer képződés			
ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	T [K]	ΔG [kJ/mol]
40,99	390,46	289	-71,85
		291	-72,63
		293	-73,41
		295	-74,20
		297	-74,98
		299	-75,76
		301	-76,54
		303	-77,32
		305	-78,10
		307	-78,88
		309	-79,66

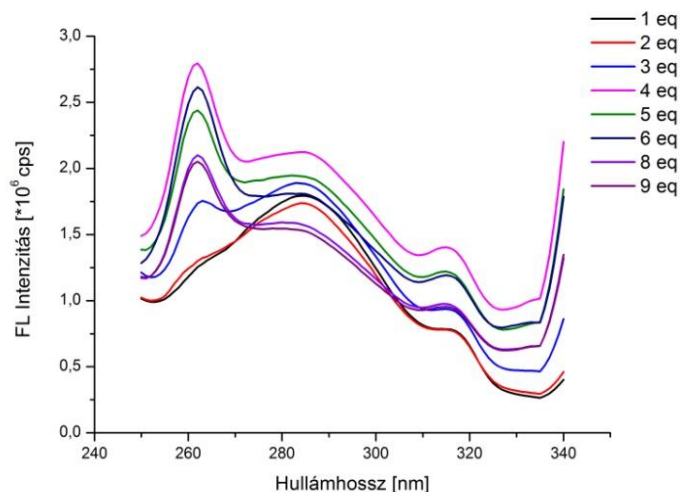
4. táblázat Termodinamikai paraméterek kávésav dimer képződése esetén

A dimerek kialakulásának alátámasztása érdekében felvettük a különböző koncentrációjú kávésav oldatok gerjesztési spektrumait is (299 K). A méréshez szükséges emissziós intenzitás maximumokat a gerjesztési intenzitásmaximumokhoz hasonlóan határoztuk meg. A mátrix scanneket 1 és 4 ekvivalens kávésavat tartalmazó oldatok esetén is vizsgáltam (**24. ábra**), mivel 1×10^{-5} mol/dm³ koncentrációjú oldat esetén nagyobb részt a monomerek, 4×10^{-5} mol/dm³ koncentrációjú oldat esetén pedig nagyobb részt dimerek jelenlétét feltételeztük.

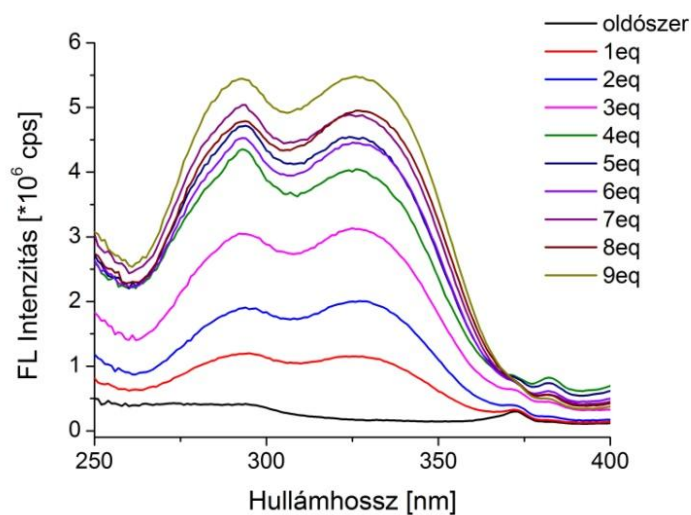


24. ábra Az 1 ekvivalens (fent) és a 4 ekvivalens (lent) kávéssavat tartalmazó oldatok fluoreszcencia spektruma a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en

Az eredmények alapján a gerjesztési spektrumokat 343 nm-en, valamint 420 nm-en detektáltuk. A kiértékelés során itt a gerjesztési hullámhosszak függvényében ábrázoltam a fluoreszcencia intenzitások értékeit. A mért spektrumokat a **25. ábra**, valamint a **26. ábra** szemlélteti.

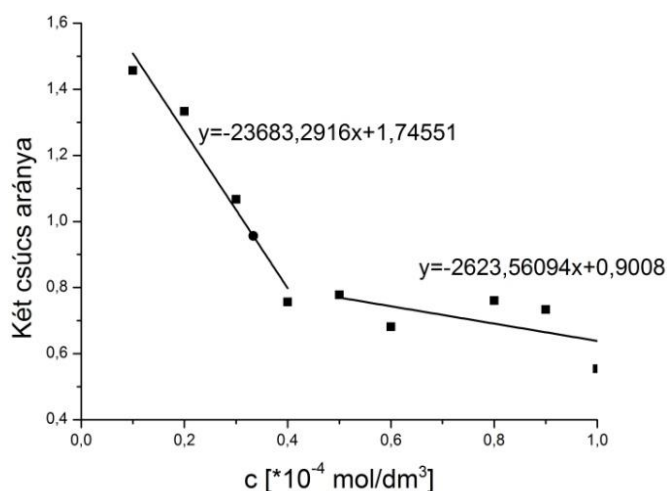


25. ábra 353 nm-en emittált kávésav oldatok gerjesztési spektrumai



26. ábra 420 nm-en emittált kávésav oldatok gerjesztési spektrumai

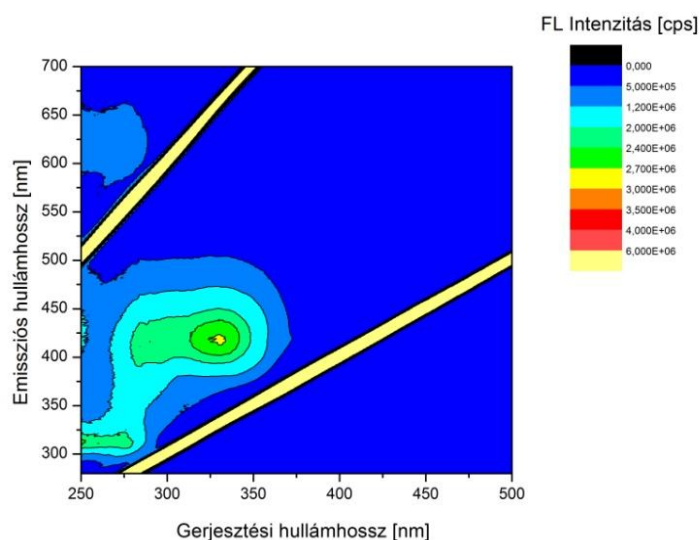
Ezt követően a monomerhez, valamint a dimerhez tartozó intenzitás maximumok arányát vizsgáltuk a koncentráció függvényében, amelyre a **27. ábra** (353 nm) mutat példát. Látható, hogy a kapott pontokra két egyenes illeszthető, amelynek metszete mindkét esetben közel $4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ -nél jelenik meg. Ebből arra következtettünk, hogy e felett a koncentráció felett már egy másik folyamat játszódik le, amely valószínűsíthetőleg a kávésav dimerizáció.



27. ábra Intenzitás maximumok arányának vizsgálta a koncentráció függvényében (353 nm)

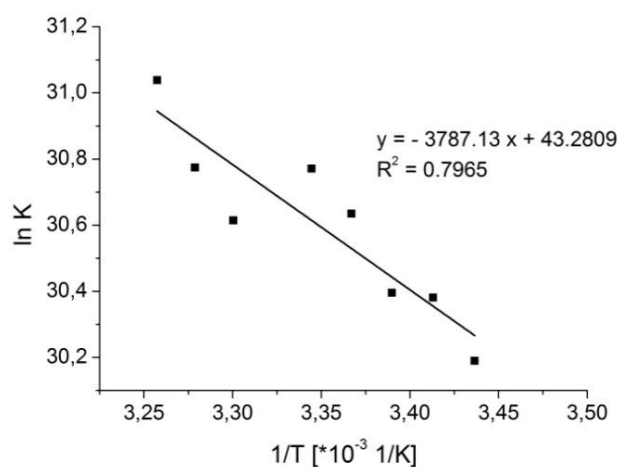
III.3.2. 1:2 komplex kialakulási valószínűségének vizsgálata

Ezek után felmerült a kérdés, hogy ha az előbb kimutatott kávésav dimerizációt elfogadjuk, nem lehetséges-e az 1:1 sztöchiometriájú komplexek mellett az 1:2 komplexek kialakulása is, és amennyiben igen, melyik folyamat a kedvezményezettebb. Ezért az 1:2 komplex kialakulását feltételező modellel is kiszámítottam a komplexképződés termodinamikai paramétereit is. Az 1:1 komplexhez hasonlóan az 1:2 komplex kialakulásának vizsgálatát is a megfelelő gerjesztés hullámhosszának meghatározásával kezdtem, melyhez a korábban bemutatott 1 ekvivalens kavitand (14. ábra), 4 ekvivalens kávésav (24. ábra, lent) és az ezek elegyét (28. ábra) tartalmazó oldat mátrix scan méréseit használtam fel. A mérési eredmények alapján, a 4 ekvivalens kávésavat tartalmazó oldatnak 280 nm és 330 nm-en is, az 1 ekvivalens kavitandot tartalmazó oldatnak 276 nm-en, 1 ekvivalens kavitandot és 4 ekvivalens kávésavat tartalmazó oldatnak szintén 280 nm-en és 330 nm-en található a gerjesztési intenzitás maximuma. Habár a kávésav és a kavitand-kávésav tartalmú oldat esetén is a 330 nm-es gerjesztés esetén kapunk magasabb emissziós intenzitás maximumokat, de az alacsonyabb gerjesztési hullámhossznál is megfelelően detektálhatóak a spektrumok.



28. ábra 1 ekvivalens kavitandot és 4 ekvivalens kávéssavat tartalmazó oldat fluoreszcencia spektruma a gerjesztési hullámhossz függvényében 298 K-en

Ez alapján feltételezhető, hogy mind 280 nm-en, mind pedig 330 nm-en gerjeszthető az 1:2 komplex. Ezért mind a két gerjesztési hullámhosszon vizsgálni kívántuk az emissziós intenzitás-változásokat. Vizsgálatainkat a 280 nm-es gerjesztési hullámhosszal mért spektrumokkal kezdtük. Ebben az esetben a korábban feltüntetett ábrákat használtuk (**17. ábra**, **18. ábra**, **19. ábra**) kiértékelés céljából. Számítások során a Hyperquad programcsomag segítségével úgy határoztuk meg a kavitand: kávéssav dimer komplex kialakulásának stabilitási állandóját, hogy figyelembe vettük a dimerizációból származó $\log \beta$ értékeket is. Az eltérő egyensúlyi állandók következtében a van't Hoff összefüggés is eltérő lesz. Ezt a **29. ábra** szemlélteti.



29. ábra van't Hoff ábrázolásmód 1:2 komplex esetén

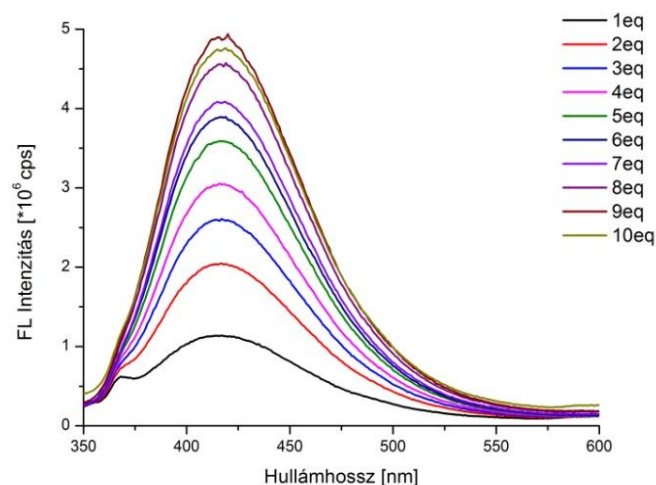
Az egyenes egyenletéből hasonlóan, mint az 1:1 komplex esetén, kiszámoltuk a folyamathoz tartozó termodinamikai paramétereket (**5. táblázat**).

Kavitand:kávészav dimer (1:2) komplex képződés			
ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	T [K]	ΔG [kJ/mol]
38,98	484,22	289	-100,96
		291	-101,93
		293	-102,90
		295	-103,86
		297	-104,83
		299	-105,802
		301	-106,77
		303	-107,74
		305	-108,71
		307	-109,68
		309	-110,64

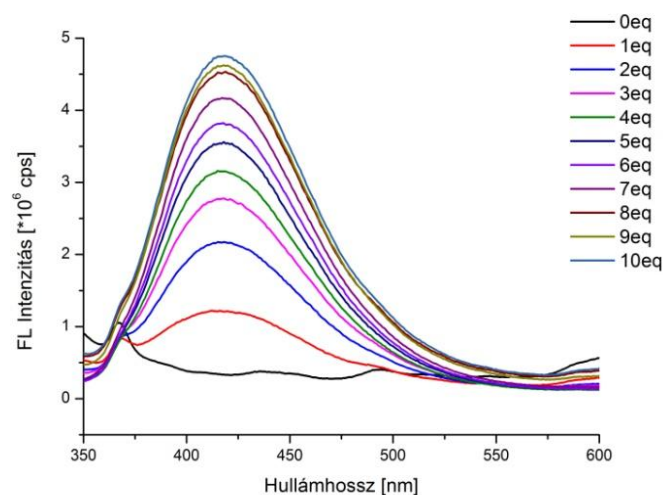
5. táblázat Termodinamikai paraméterek 1:2 komplex esetén

Ezek az eredmények arra utalnak, hogy mind a kavitand-kávészav, mind pedig a kávészav dimerek kialakulását entrópia-produkció vezérli, ami valószínűleg a szolvatációs héj felbomlásának következménye.

Ezt követően megvizsgáltuk 330 nm-es gerjesztési hullámhossz mellett kapott spektrumokat. Első lépésként a különböző koncentrációjú kávészavat (**30. ábra**), majd kavitandot és kávészavat tartalmazó oldatokat (**31. ábra**) vizsgáltuk egy hőmérsékleten (299 K).



30. ábra Különböző koncentrációjú kávésav oldatok emissziós spektrumai



31. ábra 1 ekvivalens kavitandót és különböző koncentrációjú kávésavat tartalmazó oldatok emissziós spektrumai

Habár ezek a vizsgálatok jelenleg is folyamatban vannak, az előzetes vizsgálatok alapján elmondható, hogy ezen a hullámhosszon valóban legnagyobb részt az 1:2 sztöchiometriájú komplex gerjeszthető, hiszen nem tapasztaltunk intenzitás maximum eltolódást, és a Hyperquad szoftverrel számolt egyensúlyi állandó értékek csak 1:2 komplex kialakulását feltételezve értelmezhetőek.

Összefoglalás

A **spektrofotometriás mérések** eredményei alapján az alapállapotú kávésav dimerek, valamint az 1:1 sztöchiometriájú kavítand:kávésav komplex kialakulását nem lehet kimutatni az általunk vizsgálni kívánt koncentráció-tartományban. Viszont az 1:2 sztöchiometriájú kavítand:kávésav-dimer komplex képződésére a Hyperquad programcsomaggal számolt $\log\beta$ értékekből a van't Hoff egyelet alapján meg tudtuk határozni a folyamatra jellemző termodinamikai paramétereket. Jobb módszer alkalmazásával alátámasztottuk az 1:2 arányú alapállapotú komplex kialakulását, továbbá eredményeink alapján erős kölcsönhatást, valamint entrópia vezérelt folyamatot feltételezhetünk.

A **fluorimetriás** eredményeink alapján valószínűsítjük azt, hogy 66% THF 34% víz oldószerelegyen végbemegy a kávésav dimerizációja, továbbá mind az 1:1, mind pedig az 1:2 arányú kavítand:kávésav komplex kialakulása jól mérhető.

A két mérési technikából származó eredményeket összegezve elmondható, hogy kis mértékben képződhet 1:1 arányú kávésav-kavítand komplex, de a kávésav dimer-kavítand komplexképződés valószínűbb folyamat.

Eredményeinkből az is látható, hogy míg az 1:1 sztöchiometriájú komplexek kialakulásáért az entalpiacsökkenés, addig az 1:2 sztöchiometriájú komplexek kialakulásáért az entrópiánövekedés felelős.

További célként tűztük ki az eredmények egyértelműsítését (mérési sorozat végzése, azon a hullámhosszon (330 nm) való gerjesztéssel, melyen a kávésav monomer-kavítand komplex képződése kevésbé kifejezetten látható, mint a dimer-kavítand komplexképződés) és ebből termodinamikai paraméterek számolását.

Irodalomjegyzék

- ¹ Leite F. R. F., Santos W. de J. R., Kubota L. T., *Sensors and Actuators B*, **2014**, 193, 238–246
- ² Filik H., Çetintaş G.,Avan A.A., Aydar S., Koç S.N., Boz I., *Talanta*, **2013**, 116, 245-250
- ³ Csók Zs., Kégl T., Li Y., Skoda-Földes R., Kiss L., Kunsági-Máté S., H. Todd M., Kollár L., *Tetrahedron*, **2013**, 69, 8186-8190
- ⁴ Kunsági-Máté, S; Szabó, K; Bitter, I; Nagy, G;Kollár, L; *Tetrahedron Lett.*, **2004** , 45, 1387-1390.
- ⁵ Kunsági-Máté, S; Szabó, K; Lemli, B; Bitter, I; Nagy, G; Kollár, L; *Thermochimica Acta*, **2005**, 425, 121-126
- ⁶ Kunsági-Máté, S; Szabó, K; Lemli, B.; Bitter, I; Nagy, G; Kollár, L. *J.Physical Chemistry B.*, **2004**, 108, 15519-15522.
- ⁷ John R. Moran, Stefan Karbach, and Donald J. Cram, *J. Am. Chem. SOC*, **1982**, 104, 5826-5828
- ⁸ Timmerman P., Verboom W., N. Reinhoudt D., *Tetrahedron*, **1996**, 52, 2663-2704
- ⁹ J. Hooley R., Rebek Jr. J., *Chemistry & Biology*, **2009**, 3, 255-264
- ¹⁰ Csók Zs., Kégl T., Kollár L.: Szupramolekuláris kémia, homogén katalízis, *Magyar Kémikusok Lapja*, **2014. 01.**
- ¹¹ Csók Zs., Takátsy A., Kollár L., *Tetrahedron*, **2012**, 68, 2657-2661
- ¹² Csók Zs., Kégl T., Párkányi L., Varga Á., Kunsági-Máté S., Kollár L., *Supramolecular Chemistry*, **2011**, 23, 710-719
- ¹³ Filik H., Çetintaş G., Aslıhan Avan A., Aydar S., Naci Koç S., Boz I., *Talanta*, **2013**, 116, 245-250
- ¹⁴ Agata I., Hatano T., Nishibe S., Okuda T., *Phytochemistry*, **1989**, 28, 2447-2450
- ¹⁵ Gülçin I., *Toxicology*, **2006**, 217, 213-220
- ¹⁶ Maurya D. K., Devasagayam T. P. A., *Food and Chemical Toxicology*, **2010**, 48, 3369–3373

-
- ¹⁷ Damasceno S. S., Santos N. A., Santos I. M. G., Souza A. L., Souza A. G., Queiroz N., *Fuel*, **2013**, 107, 641–646
- ¹⁸ Zhang L., Zhang W-P, Chen K-D, Qian X-D, Fang S-H, Wei E-Q, *Life sciences*, **2007**, 80, 530–537
- ¹⁹ Chung-Chia L., Ting-Tsz O., Cheng-Hsun W., Chau-Jong W., *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 11082–11088
- ²⁰ Takeda H., Tsuji M., Inazu M., Egashira T., Matsumiya T., *European Journal of Pharmacology*, **2002**, 449, 261–267
- ²¹ Emma M. Marinova, A. Toneva, N. Yanishlieva, *Food Chemistry*, **2009**, 114, 1498–1502
- ²² Ghaffari H., Venkataramana M., Ghassam B. J., Nayaka S. C., Nataraju A., N.P. Geetha, H.S. Prakash, *Life Sciences*, **2014**, 113, 7-13
- ²³ Coffee in Health and Disease Prevention, **2015**, 607–613
- ²⁴ Wegener T., Fintelmann V., *Wien Medizinische Wochenschrift*, **1999**, 149, 241-247
- ²⁵ Marinova E. M., Yanishlieva N. V., *Food Chemistry*, **2003**, 81, 189–197
- ²⁶ Li Y., Czibulya Zs., Poór M., Lecomte S., Kiss L., Harte E., Kőszegi T., Kunsági-Máté S., *Journal of Luminescence*, **2014**, 148, 18–25
- ²⁷ Mike N., Papp G., Certik M., Czibulya Zs., Kunsági-Máté S., Ember I., Vágvolgyi Cs., Pesti M., Gazdag Z., *Toxicon*, **2013**, 73, 130–143
- ²⁸ Poór M, Li Y, Matisz G, Kiss L, Kunsági-Máté S, Kőszegi T, *Journal of Luminescence*, **2014**, 145, 767-773
- ²⁹ Zhang Y., Yue Y., Li J., Chen X., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2008**, 90, 141–151
- ³⁰ Iriti M., Varoni E. M., *Journal of Applied Biomedicine*, **2014**, 12, 193 – 202
- ³¹ Nikfardjam M.S.P., Márk L., Avar P., Figler M., Ohmacht R., *Food Chemistry*, **2006**, 98, 453–462
- ³² Czibulya Zs., Horváth I., Kollár L., Kunsági-Máté S., *Food Research International*, **2012**, 45, 272-276
- ³³ Czibulya Zs., Kollár L., Nikfardjam M. P., Kunsági-Máté S., *Journal of Food Science*, **2012**, 77, 880-885

-
- ³⁴ Kunsági-Máté S., Kumar A., Sharma P., Kollár L., Nikfardjam M. P., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 11750-11755
- ³⁵ Kunsági-Máté S., Stampel E., Kollár L., Nikfardjam M. S. P., *Food Research International*, **2008**, 41, 693–696
- ³⁶ Kunsági-Máté S., Szabó K., Nikfardjam M. P., Kollár L., *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2006**, 69, 113–119
- ³⁷ Li Y., Csók Zs., Szuroczki P., Kollár L., Kiss L., Kunsági-Máté S., *Analytica Chimica Acta*, **2013**, 799, 51–56
- ³⁸ Poór M., Kunsági-Máté S., Matisz G., Li Y., Czibulya Zs., Peles-Lemli B., Kőszegi T., *Journal of Luminescence*, 2014, 135, 276–280
- ³⁹ Poór M., Kunsági-Máté S., Sente L., Matisz G., Secenji Gy., Czibulya Zs., Kőszegi T., *Food Chem.*, **2015**, 172,149
- ⁴⁰ Evale B. G., Hanagodimath S. M., *Journal of Luminescence*, **2010**, 130, 1330–1337
- ⁴¹ Forcha D., Brown K. J., Assefa Z., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2013**, 103, 90-95
- ⁴² Lakowicz J.R.,in: *Principles of Fluorescence Spectroscopy, thirded.*, Springer, New York, **2006** (Chapter8).
- ⁴³ Barreto W. J., Ando R. A., Estevão B. M., Zanoni K. P. da S., *Spectrochimica Acta Part A*, **2012**, 92, 16– 20
- ⁴⁴ Bailly F., Queffelec C., Mbemba G., Mouscadet J-F, Cotellet P., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2005**, 15, 5053–5056
- ⁴⁵ Ulcrand H., Cheminat A., Cheynier R. B. W., *Phytochemistry*, **1994**, 35, 499-505

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Czibulya Zsuzsannának tudományos munkatársnak, a munkám során nyújtott segítségéért.

Köszönetet mondok Dr. Kunsági-Máté Sándor tanszékvezető egyetemi docens úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék), hogy munkámat segítette és támogatta.

Továbbá köszönetet mondok Dr. Kollár László professzor úrnak (Pécsi Tudományegyetem, Szervetlen Kémia Tanszék), a kavitand származék szintéziséért.