

Az elért eredmények rövid ismertetése (2007):

1. Korábbi – kalix[4]arének kationokkal történő – komplexképződési vizsgálatainkat kiterjesztettük anionokra is, mely során ClO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , F^- , Br^- és AcO^- ionok komplexképzési sajátságait tanulmányoztuk. A legerősebb kötődés minden esetben HSO_4^- anion esetén volt megfigyelhető a lánchosszúság és az aromás gyűrűk szubsztitúciójának függvényében. Kimutattuk, hogy minden esetben a tert-butil-csoportot nem tartalmazó származékok kötik erősebben az aniont. Mivel az anion az áthidaló lánchoz és nem a tert-butil-csoportot tartalmazó kavitáshoz kötődik, ezért vizsgáltuk az ellenion hatását is a komplexképzés erősségére. Tetrabutyl-ammónium kation esetén a nagy térkitöltésű ellenion nem fér a kavitás közelébe, mivel azt a tert-butyl csoportok sztérikusan gátolják. NOESY térfogati integrálok méréséből számított aromás váz proton-proton távolságait vizsgálva megállapítottuk, hogy a tert-butyl-csoportot nem tartalmazó származékok esetén valóban kialakul kölcsönhatás az ellenion és az aromás kavitás között elősegítve ezzel az anion kötődését. Kisebb méretű K^+ elleniont választva ez a sztérikus gátlás nem valósul meg, ami az anion és a kalixarén közötti stabilitás erősségét növeli. Az ellenion szerepén túlmenően tanulmányoztuk az oldószer hatását is a komplexképzésre nézve, mivel a vegyületeket CDCl_3 -ban, illetve DMSO-d_6 -ban mérve a vegyületek kónikus konformációjának eltérő mértékű torzulását tapasztaltuk, ami mind az anion, mind az ellenion kötődését befolyásolhatja. Ezen vizsgálataink jelenleg is folyamatban vannak.

2. Előző vizsgálataink során kimutattuk, hogy a kalixarén + vendég kölcsönhatás eredményeként nemcsak a vendég molekula kémiai környezete és így jellemző kémiai eltolódásai változnak meg, hanem a gazda molekula aktuális térszerkezete is. A gazda/vendég kölcsönhatás együtt jár a kölcsönható partnerek és egyes esetekben bizonyos molekularészek mozgékonyságának megváltozásával is. Amennyiben a gazda és vendég molekula nagyon eltérő tömegű, nyilvánvaló, hogy ez a változás szignifikánsan a vendég molekulát érinti. A vegyületek kisméretű semleges szerves molekulával (pl. acetonitril, toluol, pirazin, butilamin, nitrometán) történő komplexképződését tanulmányozva az ^1H NMR titrálási eredményeinket kiegészítettük a molekulák ^{13}C T1 relaxációs idejeinek, illetve diffúziós állandóinak meghatározásával. A kapott eredmények jó egyezést mutattak. DOSY NMR spektroszkópiával vizsgáltuk a szerves vendég molekulák kötődésének egymás melletti meghatározását is. E célból a kalixarén oldatához acetonitrilt, nitrometánt és malonitrilt adtunk 1:1:1 arányban. A kapott diffúziós állandó értékek változásai megfeleltek az ^1H NMR titrálással kapott komplex stabilitási állandó erősségek sorrendjének.

3. Mivel vizsgálataink célja volt gazda/vendég kölcsönhatások tanulmányozása eltérő molekula kavitás méretek esetén, ezért a gazda molekulák áthidaló lánchosszúságának és a vázhoz történő különböző szubsztituensek bevitelével történő kavitás méret módosításokon túlmenően vizsgáltuk a nagyobb gyűrűtagszámú kalix, illetve tiakalixaréneket is. Szintéziseink során mono-, 1,4-di-, 1,2,3-tri és 1,2,4,5-tetraszubsztituált kalixaréneket állítottunk elő különböző szelektivitással. A vegyületek szerkezetét NMR spektroszkópiai vizsgálatokkal egyértelműen igazoltuk. A torzult,

kónikus szerkezetű 1,4-áthidalt vegyületek tetraészter származékai esetén – a reakció körülmények függvényében – a kónikus konformáció mellett a részlegesen kónikus konformert is azonosítottuk. Az 1D és 2D NMR mérések alapján megállapítottuk, hogy az egyik észter csoportot tartalmazó aromás gyűrű – a másik 5 aromás gyűrűhöz viszonyítva anti pozíciót vesz fel, melynek eredményeként a középső metilén csoportok negatív kémiai eltolódással rendelkeznek. Ezzel szemben megállapítottuk, hogy a vegyületek tetraallil származékai 1,2,3-alternáló konformációjúak, melyek fontos jellemzője, hogy az Ar-OR gyűrűk egymáshoz képest anti pozíciót vesznek fel, így a köztük lévő metilén csoportok geminális protonjai enantiotópok és az ¹H NMR spektrumban szingulett jelet adnak.

Az 1,2,3-alternáló vegyületek termikus stabilitását toluol-d₈ oldószerben hőmérsékletfüggő ¹H NMR mérésekkel vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy nincs konformáció változás a 298-370 K hőmérséklet tartományban. A vegyületek Ag⁺ ionnal történő vizsgálata során a komplexálódás hatására bekövetkező lassú konformációs változást figyeltünk meg. Az NMR vizsgálatok kimutatták, hogy a kalix[6]arén allil csoportjai kation- π kölcsönhatás révén kötik az Ag⁺ ionokat, miközben az 1,2,3-alternáló konformer kónikussá alakul.