

Egyes gyenge molekuláris kölcsönhatásokat kísérő érdekes entrópiaváltozások

PELES-LEMLI Beáta, MATISZ Gergely, CZIBULYA Zsuzsanna, LI Heng, LI Yin,
KUNSÁGI-MÁTÉ Sándor*

Pécsi Tudományegyetem, Általános és Fizikai Kémia Tanszék, Ifjúság útja 6., H-7624 Pécs, Magyarország

1. Bevezetés

A természetben, különösen az élő rendszerekben előforduló molekulák igen nagy hányada rendelkezik olyan szerkezeti részlettel, melyek egymással, vagy más molekulákkal gyenge kölcsönhatásba léphetnek. E gyenge kölcsönhatások döntő jelentőségűek például a biológiai makromolekulák szerkezetének kialakításában, emellett számos, gyakorlati szempontból is fontos felhasználási lehetőséggel bírnak többek között a kémiai érzékelők, a kémiai analízis, valamint az elválasztástudomány területén.

A gyakorlati szempontból fontos gyenge molekuláris kölcsönhatások többnyire kondenzált fázisban mennek végbe. A kölcsönhatás gyenge jellege azt eredményezi, hogy erősségét a molekuláris környezet jelentősen képes befolyásolni. A gyakorlati jelentőség éppen e tulajdonságban rejlik: a gyenge kölcsönhatások által kialakuló kémiai egyensúlyok érzékenyek a változó környezetre, így alkalmazásukkal kémiai érzékelésre alkalmas eszközök építhetők. Ugyanakkor az említett egyensúlyok reverzibilis folyamatok eredményei, ezért működésük időben nem korlátozott. Mérésüket jelentősen könnyíti a hőmérsékletfüggésük, ami a van't Hoff elmélet alkalmazásával a termodinamikai paraméterek közvetlen meghatározását teszi lehetővé.

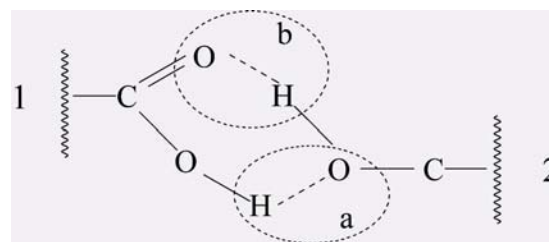
A fenti, kondenzált fázisban végbemenő folyamatok közös jellemzője, hogy a kölcsönható molekulákból, valamint ezek közvetlen környezetéből, szolvatációs héjából álló rendszer termodinamikai szempontból nyitott, a spontán folyamatokban a szabadentalpia csökken, míg az entrópia – természetesen a szabadentalpia csökkenését biztosító korlátok között – tetszőlegesen változhat.

Az entrópia megváltozásának egyes járulékait az alábbiak szerint is csoportosíthatjuk: i) Az oldószer molekuláihoz viszonyítva nagyobb kölcsönható molekulák asszociációja során a rendezettség csökken, azonban tekintettel arra, hogy ez viszonylag kisszámú molekulával történik, a teljes rendszer entrópiacsökkenése kismértékű. Az asszociáció termodinamikai paramétereire jellemző az ún. entrópiakompensáció. Ennek lényege, hogy mivel erősebb kötés nagyobb rendezettséget eredményez, az erősebb kötés kialakulása nagyobb entrópiacsökkenéssel jár. ii) A kölcsönhatásban résztvevő molekulák rezgési és forgási tulajdonságai az asszociáció során jelentősen megváltozhatnak, ami a kölcsönhatást kísérő rezgési, ill. forgási entrópiajárulékokban jelenik meg. iii) Kondenzált fázisban a molekulák asszociációját megelőzi a szolvatációs héj legalább részleges felbomlása, ami az oldószermolekulák

szabadsági fokát, így az entrópiát is jelentősen megnöveli. iv) A szolvatációs héj rendezettségének megváltozása ugyancsak jelentős entrópiaváltozást okozhat.

2. Eredmények

Az alábbiakban néhány olyan vizsgálati eredményünket ismertetjük, melyek során a kölcsönhatásokat a fenti négy csoportban felsorolt entrópiaváltozások döntően befolyásolják.



1. Ábra. Hidrogénhid kötésekkel stabilizált komplexek (primicin és olajsav kölcsönhatása).¹

2.1. Versengő hidrogénhid kötések

Az i) pontban jelzett entalpia-entrópia kompenzáció egyik modellként is ismert példája, ha két molekula egy vagy két hidrogénhid-kötéssel kapcsolódik egymáshoz:

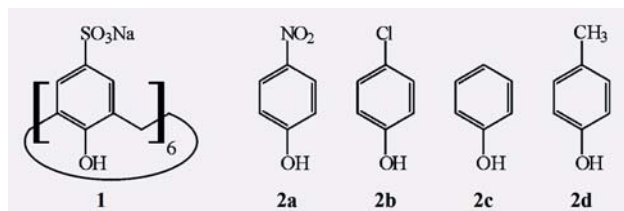
ha csak egy kötés létesül, a molekulák egymáshoz viszonyított helyzete szabadabban változhat, mint két kötés létrejöttékor. Így, habár egy kötés gyengébb, a rendszer rendezettsége is kisebb mértékben nő a komplex kialakulásakor. A primicin antibiotikum és az olajsav esetében pontosan ez történik,¹ de hasonló a helyzet az említett antibiotikumnak más membránalkotóval létrejövő kölcsönhatása során is.² Mivel a van't Hoff elmélet értelmében a komplex stabilitásának hőmérsékletfüggését kis hőmérséklet tartományban az entalpiaváltozás határozza meg, létezhet olyan hőmérséklet, aminél kisebb hőmérsékleteken az egy hidrogénhíddal stabilizált, míg magasabb hőmérsékleteken a két hidrogénhíddal stabilizált komplexek stabilabbak. Ennek jelentősége abban van, hogy az antibiotikum hatásmechanizmusa lázas szervezetekben vagy szervekben teljesen eltérhet a normál testhőmérsékleten végbemenő hatásmechanizmustól.¹

2.2. Entrópiakompensáció kalixarének és semleges molekulák kölcsönhatása során

Korábbi munkáinkban kimutattuk, hogy a molekuláris környezet igen jelentős mértékben befolyásolja kalixarének

* Főszerző. Tel.: +36-72-503600 (-24208); fax: +36-72-501518; e-mail: kunsagi@gamma.ttk.pte.hu

és semleges molekulák kölcsönhatását és ebben az entalpia-entrópia-kompenzációnak nagy szerepe van.³ Ehhez kapcsolódva jelen munkában azt vizsgáltuk, hogy a kompenzáció mennyire teljesül két, a víznél alacsonyabb permittivitású oldószerben. A primer alkoholok közül oldószerként metanolt és etanolt, modellként a korábban vizes oldószerben már részletesen tanulmányozott kalix[6]arén (2. ábra, 1) *p*-szubsztituált fenolszármazékokkal (2. ábra, 2) alkotott komplexeit választottuk.



2. Ábra. Kalix[6]arén hexaszulfonát (1) és *p*-szubsztituált fenolok (2a ... d) kölcsönhatásait vizsgáltuk.

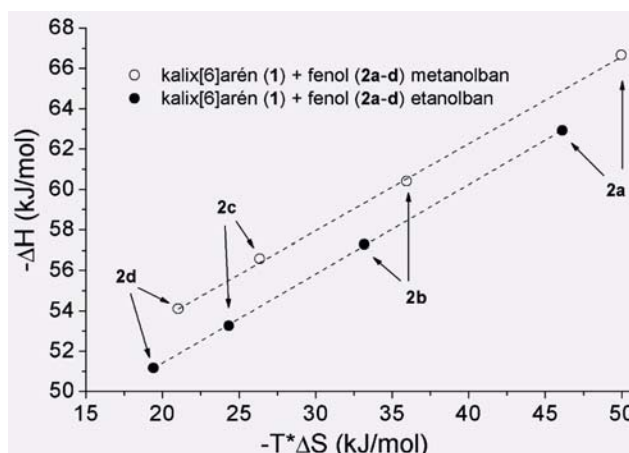
Az eredmények azt mutatják, hogy mindkét oldószerben a *p*-szubsztituensek Hammett-paramétereinek függvényében a *p*-nitrofenoltól a krezol irányába az asszociációt kísérő entalpiaváltozás egyre kisebb, míg a 298.16 K-en számított szabadentalpiaváltozás egyre stabilabb komplexek kialakulására utal (1. Táblázat). Ez csak úgy lehetséges, hogy az entalpiaváltozás irányát az entrópiaváltozás megfordítja. Megfigyelhető ugyanakkor, hogy etanolban, melynek permittivitása kisebb, mint a metanolé ($\epsilon_{\text{MeOH}, 298\text{K}}=33.2$, $\epsilon_{\text{EtOH}, 298\text{K}}=26.1$) mind az entalpiaváltozások, mind a szabadentalpia-változások nagyobbak.

Az entalpia-entrópia kompenzáció vizsgálata érdekében a szokott módon az entalpiaváltozást az entrópiaváltozás függvényében ábrázoltuk a 3. ábrán. Megfigyelhető, hogy ugyanazon oldószerben a mérési pontok igen jó közelítéssel egy egyenesre esnek, míg a különböző oldószerrekhöz eltérő egyenesek tartoznak. Ez arra utal, hogy az entrópiakompenzációért esetünkben az oldószer molekulái felelősek.

1. Táblázat. Kalix[6]arén (1) *p*-szubsztituált fenolokkal (2a ... d) alkotott komplexei képződésének termodinamikai paramétereit

oldószer	<i>p</i> -szubsztituens	ΔH^0 kJ/mol	ΔS^0 J/Kmol	ΔG^0 (298.16 K) kJ/mol
metanol	NO ₂ -	-62.9 (2)	-154.7 (3)	-16.8 (3)
	Cl-	-57.3 (2)	-111.3 (3)	-24.1 (3)
	H-	-53.3 (2)	-81.6 (3)	-28.9 (3)
	CH ₃ -	-51.2 (2)	-65.1 (3)	-31.7 (3)
etanol	NO ₂ -	-66.7 (2)	-167.6 (4)	-16.7 (3)
	Cl-	-60.4 (2)	-120.6 (4)	-24.5 (3)
	H-	-56.6 (2)	-88.4 (4)	-30.2 (3)
	CH ₃ -	-54.1 (3)	-70.5 (4)	-33.1 (3)

Korábbi vizsgálataink rámutattak,⁴ hogy ilyen esetekben valószínűleg az történik, hogy a krezol \rightarrow *p*-nitrofenol irányban a fenol vendégmolekulák aromás gyűrűje egyre



3. Ábra. Entalpia-entrópia kompenzáció kalix[6]arén *p*-szubsztituált fenolokkal alkotott komplexei képződése során (T=298 K).

elektronhiányosabb lesz. Emiatt felerősödő elektrosztatikus erők az oldószer molekuláit a gazda-vendég kölcsönhatás során jobban rendezik, ami az entrópia nagyobb csökkenését eredményezi. A folyamat eredményeképp a kalix[6]arén a *p*-nitrofenollal kisebb stabilitású komplexet alkot, mint a *p*-krezol molekulákkal. Ugyanakkor nem hagyható figyelmen kívül, hogy a bemutatott vizsgálatok során alkalmazott hidrogénkötéses oldószerreknél saját szerkezetük is van,⁵ emellett ilyen oldószerkelegyében a solvatációs héj összetétele is jelentősen eltér a tömbfázis összetételétől,⁶ valamint a mikrosolvatáció figyelembevételére⁷ is további vizsgálatok szükségesek. Az oldószer-elegyekben mért entrópiaváltozások a vörösborokban végbemenő kopigmentáció szabályozásában játszanak fontos szerepet.⁸

2.3. Molekularezgések entrópiajárulékának szerepe yenge kölcsönhatásokban

A komplexképződés során természetesen a molekulák rezgési és forgási állapotai egyaránt megváltozhatnak. A rendszer entrópiatartalmát ismert módon számíthatjuk:

$$S_{\text{vib}} = \sum_i \left\{ \frac{h\nu_i}{kT} [\exp(h\nu_i/kT) - 1]^{-1} - \ln[1 - \exp(-h\nu_i/kT)] \right\}$$

, ahol ν_i a rezgés vagy forgás frekvenciája, T pedig az abszolút hőmérséklet. Az egyenlettel kapcsolatban feltétlenül megjegyzendő, hogy habár egy alacsonyabb frekvenciájú rezgés, vagy forgás látszólag kisebb mértékben járul hozzá az entrópiához, szobahőmérséklet közelében e rezgések sokkal nagyobb mértékben betöltöttek, így az entrópiaváltozás meghatározásában nagyobb szerephez jutnak. Ennek szerepe jól megfigyelhető egyes koronaéterek alkáli ionokkal történő komplexképződése során is, ahol e jelenségnek a koronaéterek káliumion-szelektivitásában is meghatározó jelentősége van.⁹

Gyakorlati jelentősége miatt a rezgésállapot megváltozásának hatását szén nanocsövek felületi adszorpciója kapcsán vizsgáltuk. Ehhez mindenképp előtte fontos figyelembe venni, hogy a szén nanocsövek rendelkeznek egy hosszú periódusidejű, vagyis alacsony frekvenciájú rezgéssel,¹⁰ ami a nanocső keresztmetszetének periodikus változásával hozható összefüggésbe. Ez a rezgés alacsony frekvenciája miatt csak nagyon nehezen volna mérhető, azonban csatolódik a nanocső falát alkotó aromás gyűrűk sikregzéseihez, és így Raman-spektroszkópiai módszerrel

e 1586 $1/\text{cm}$ -es rezgés megváltozása nyomonkövethető.¹¹ Előzetes elméleti vizsgálataink¹² azt mutatták, hogy az adszorpció határfoka ugrásszerűen megnő, amikor a fentebb említett alacsony frekvenciájú rezgés az adszorpció során nem változik. Ezen elképzelésünket a későbbi kísérletek igazolták.¹³

2.4. Szén nanocsövek átmérője, a felület szerkezete és a borítottság összefüggései

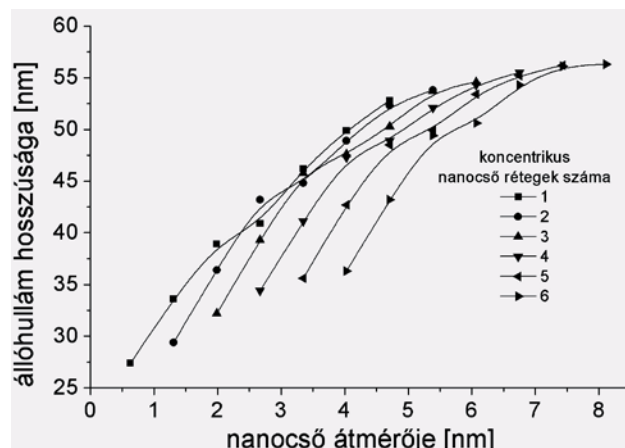
Többfalú szén nanocsövek nanoszerkezetű CeO_2 felületre történő adszorpciójára vonatkozóan végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy a felület borítottsága és a CeO_2 felület szerkezete között egyértelmű összefüggés van.¹¹ Az összefüggés hátterének felderítése érdekében első lépésként különböző átmérőjű szén nanocsövekre molekulamechanikai számításokat végeztünk az AMBER erőter-modell alkalmazásával, a HyperChem kvantumkémiai programcsomag felhasználásával. A számítások eredményeit a 4. ábrán mutatjuk be.

Számítási eredményeink szerint vékonyabb nanocsövek esetében a nanocsövet alkotó rétegek számától függetlenül a nanocsöveken kialakuló állóhullám hosszúsága az átmérőtől igen erős függést mutat. Ez a jelentős függés felveti annak lehetőségét, hogy az adott nanoszerkezetű CeO_2 felületeket a nanocsövek átmérő szerinti osztályozására felhasználhassuk. Látható ugyanakkor, hogy a nagyobb átmérőjű, vagy többfalú csövek esetében a módszer szelektivitása romlik, továbbá az állóhullámokon alapuló módszer elsősorban az átmérőre szelektív és nem képes a nanocsöveket a falat alkotó rétegek száma szerint elkülöníteni.

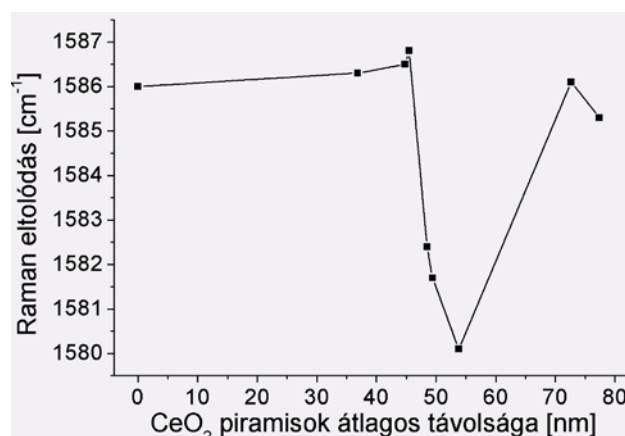
Az 5. ábrán a CeO_2 felületre adszorbeált szén nanocsövek falát alkotó aromás szegmensek síkrezgéseinek Raman eltolódása látható a felületet alkotó CeO_2 piramisok távolságának függvényében. Jól megfigyelhető, hogy amikor a piramisok távolsága 54 nm körüli, akkor a Raman-eltolódás hirtelen mintegy 6 cm^{-1} -el kisebb értéket vesz fel. Ennek hátterében minden bizonnyal a következő állhat: a szén nanocsövek falát alkotó aromás gyűrűk síkrezgései csatolódnak az alacsony frekvencián megjelenő, előzőekben ismertetett állóhullámokkal. A csatolás eredményeképp megjelenő kombinált rezgés 1580 cm^{-1} -nél figyelhető meg. Ezt a csatolást a felületen történő adszorpció megzavarja és emiatt az említett Raman-csúcs 1586 cm^{-1} -re tolódik. Amikor a nanocső állóhullámainak hullámhossza megegyezik a piramisok távolságával, akkor a rezgési csomópontoknál alátámasztott nanocsövek lényegében szabad rezgést végeznek, tehát a csatolás is zavartalan. Ez a megfigyelés technológiai szempontból igen fontos következménnyel jár: Tekintettel arra, hogy a termodinamikai rezgési szabadsága éppen ekkor korlátozódik legkevésbé, ezért az adszorpció folyamatban a rezgési entrópia kisebb mértékben csökken, mint azokban az esetekben, amikor az adszorpció megzavarja az állóhullámokat. Mivel ekkor az adszorpcióhoz rendelhető szabadentalpia-változást az entrópia csökkenése nem mérsékli, ezért az adszorpció kifejezettebb, a felület borítottsága pedig nagyobb lesz.

A 6a és 6b ábrákon két, azonos körülmények között előállított felületet hasonlítunk össze. A 6b felület esetében a felületen elhelyezkedő CeO_2 piramisok átlagos távolsága 40 nm, míg a 6a esetben az állóhullámok hullámhosszával megegyező

54 nm. Jól látható, hogy a 6a esetben a borítottság a 6b esetének többszöröse.



4. Ábra. Szén nanocsövek átmérője, rétegszáma és a rajtuk kialakuló állóhullámok hullámhossza közötti összefüggés.

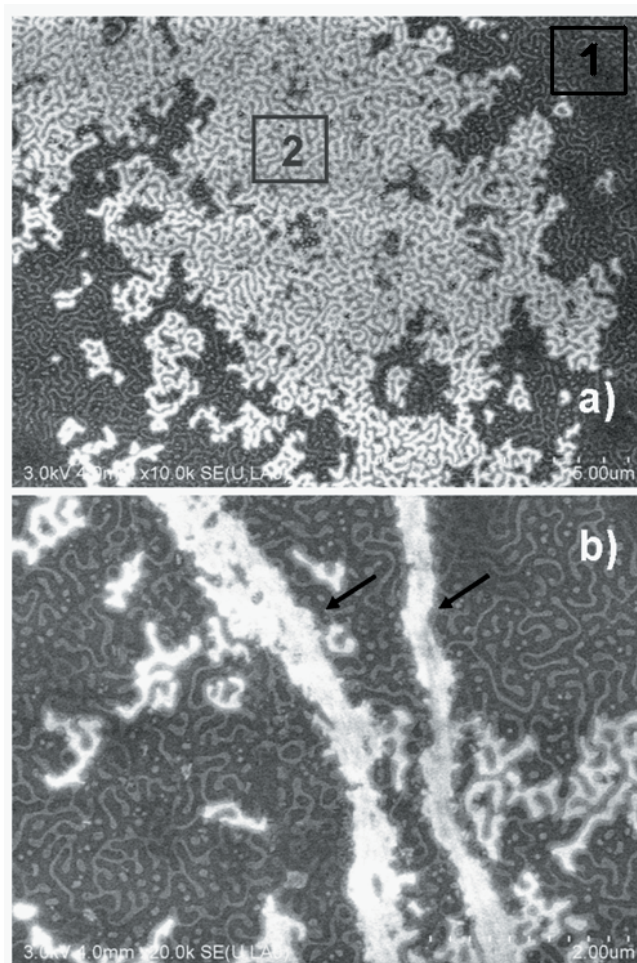


5. Ábra. Szén nanocsövek falát alkotó aromás szegmensek síkrezgéseinek Raman eltolódása a felületet alkotó CeO_2 piramisok távolságának függvényében.

A kompozit rétegek fentebb ismertetett előállításánál sikerült grafén lemezeket oldatfázisban, acetonitrilben előállítani.¹⁴ Miután acetonitrilben az elektrokémiai folyamatok jól tanulmányozhatók, felmerült e rétegek elektrokémiai alkalmazhatósága is. A jelenlegi vizsgálatok arra irányulnak, hogy e grafén rétegekre érzékelő molekulákat, pl. kalixaréneket vagy koronaétereket rögzítsünk, azaz ezen érzékelő molekulákat ezen a módon immobilizáljuk.

Kísérleti rész

A kalixarén – fenol kölcsönhatás termodinamikai paramétereinek meghatározásához felhasználtuk, hogy a kalixarének a konjugált fenolgyűrűkhöz köthető jelentős fluoreszcenciát mutatnak.^{15,16} A mérések során $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ koncentrációjú törzsoldatokat készítettünk, majd korábbi méréseinkhez hasonlóan¹⁷ felvettük ezen oldatok különböző arányú elegyeinek fluoreszcenciás spektrumait. A méréseket Fluorolog $\tau 3$ spektrofluoriméterrel (Jobin-Yvon /Spex), 4 különböző hőmérsékleten végeztük 288 K és 303 K között, 5 K lépésként. Adatgyűjtési integrációs időnek 0,2 másodpercet választottunk, 1 nm-es sávzélesség mellett.



6. Ábra. Szén nanocsövek adszorpciója CeO_2 felületen. A 6b felület esetében a felületen elhelyezkedő CeO_2 piramisok átlagos távolsága 40 nm, míg a 6a esetben 54 nm.

A mérésekhez 1 mm rétegvastagságú küvetát és – a belső szűrő hatás kiküszöbölésére – elülső oldali detektálást alkalmaztunk. A komplexek sztöchiometriáját a Jobb módszerrel ellenőriztük.

A CeO_2 - szén nanoszerkezet kompozitok felületi rezgési sajátságait HORIBA Jobin Yvon pásztázó konfokális Raman spektrométerrel tanulmányoztuk.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a munkában résztvevő hazai és külföldi munkatársainknak: Bitter István (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem), Huszthy Péter (Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem), Kollár László (Pécsi Tudományegyetem), Pesti Miklós (Pécsi Tudományegyetem), Koichi Iwata (Gakushuin University, Tokyo, Japán), Jia Cai Nie (Beijing Normal University, Peking, Kína), Walter Fabian (Karl Franzens University Graz, Austria), Anne-Marie Kelterer (Technical University of Graz, Austria), Horst P. Strunk (Max Planck Institut Stuttgart, Németország), Sophie Lecomte (University of Bordeaux, Bordeaux, Franciaország). Munkánkat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0065 projekt támogatta.

Hivatkozások

1. Virág, E.; Pesti, M.; Kunsági-Máté, S. *J. Antibiot.* **2010**, *63*, 113-117.
2. Virág, E.; Pesti, M.; Kunsági-Máté, S. *J. Antibiot.* **2012**, *65*, 193-196.
3. Kunsági-Máté, S.; Csók, Zs.; Tuzi, A.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11743-11749.
4. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Desbat, B.; Bruneel, J.L.; Bitter, I.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(25), 7218-7223.
5. Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3936-3941.
6. Kunsági-Máté, S.; Iwata, K. *Sol. Chem.* **2013**, *42*, 165-171.
7. Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10556-10564.
8. Czibulya, Zs.; Kollár, L.; Nikfardjam, M.P.; Kunsági-Máté, S. *J. Food Sci.* **2012**, *77*, 880-885.
9. Li, Y.; Huszthy, P.; Kunsági-Máté, S. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *533*, 45-49.
10. Peles-Lemli, B.; Matisz, G.; Kelterer, A.-M.; Fabian, W.M.F.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5898-5905.
11. Li, H.; Petz, A.; Yan, H.; Nie, J.C.; Kunsági-Máté, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1480-1483.
12. Kunsági-Máté, S.; Nie, J.C. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 654-659.
13. Li, H.; Nie, J.C.; Kunsági-Máté, S. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 183-187.
14. Li, H.; Nie, J.C.; Li, J.C.; Kunsági-Máté, S. *Carbon* **2013**, *54*, 495-497.
15. Gutsche, C.D. *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol.1. Calixarenes*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1989**.
16. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Lemli, B.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(40), 15519-15522.
17. Kunsági-Máté, S.; Szabó, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5237-5242.

Unexpected entropy changes associated to some weak molecular interactions

Weak molecular interactions ($\Delta G \sim$ few tens kJ/mol) are an important group of chemical processes due to their reversible, temperature-dependent behavior. This weak property has significant consequences at wide scale of chemistry and biochemistry especially when the species interacted are surrounded in complex environment. Due to the fact that the chemical processes are determined by the free enthalpy change associated to the molecular interactions, and considering that the enthalpy change of such interactions is small, the entropy term can play determinant role. For example, the interaction of oleic acid with primycin antibiotic shows complex character which preferably based on formation of molecular complexes stabilized by single or double hydrogen bonds (Fig. 1).^{1,2} Thermodynamic parameters derived by PL studies show similar free enthalpy change for both cases around room-temperature. However, quite different enthalpy and entropy change are associated to these different interactions. The resulted different temperature-dependence of the processes which stabilizes the oleic acid-primycin complexes could result significant effect on the reaction mechanism of primycin applied on differently fevered bodies.

In our previous works the π - π interaction-based inclusion complexation of calix[6]arene hexasulfonate as host with neutral aromatic guest molecules was studied in aqueous media.^{16,17} To vary the electron density on the guest's aromatic rings, the phenol parent compound was functionalized in the *para*-position with different electron-withdrawing groups, such as NO_2 and Cl , as well as H and CH_3 groups. To study the interaction between calixarene and the guests, PL, DSC, and quantum-chemical methods were used. The results indicate 1:1 stoichiometry for all host-guest

complexes examined. Although the enthalpy change predicts strong interaction between the host and the guest, the Gibbs free energy change of the complex formation is small, resulting in a relatively low complex stability. This property is due to the high and negative entropy change during the complex formation. Comparing the thermodynamic parameters determined on the series of the guests, we observed a decrease of the enthalpy change when the electron density on the guest's aromatic ring increased. However, the Gibbs free energy and therefore, the stability of the complexes increased when the enthalpy change lowered. Using molecular dynamic calculations, a redistribution of the electron density of calixarene rings, followed by the reordering of the solvent molecules around the solute was identified as a background of this unexpected entropy change at molecular level. These unexpected results are also based on the enthalpy-entropy compensation effect and probably due to the quite different entropy change related to the high and low electron density on the aromatic rings of different guest molecules.

Therefore, in this work the enthalpy – entropy compensation has been studied during the interaction of calix[6]arene hexasulfonate host molecules with *para*-substituted phenolic guests in different media (Fig.2). Results show straight linear correlation of the enthalpy and entropy term associated to these interactions in both cases when either methanol or ethanol solvents were used (Fig. 3).^{3,4} Considering that molecules of both these solvents can form hydrogen bonds with each other, the structure of these solvents itself and also the temperature dependence of this structure can affect the molecular interactions.⁵⁻⁷ To get deeper insights, benzene – methanol cluster structures were investigated in our earlier work with theoretical methods to describe the microsolvation of benzene and the benzene-methanol azeotrope. To model the benzene – MeOH azeotrope, several structures for $(C_6H_6)_2(MeOH)_3$ clusters have been calculated.^{5,7} The most stable structures contain a tilted T-shaped benzene dimer interacting by $\pi...H-O$ and $O...H-C$ (benzene) hydrogen bonds with a $(MeOH)_3$ chain. A slightly less negative interaction energy results for a parallel displaced benzene sandwich dimer with a $(MeOH)_3$ chain atop of one of the benzene molecules. This property is also applicable in the copigmentation effect known in red wines and associated to the interactions of the colored anthocyanines with the colorless polyphenols.⁸

Research highlighted the unique structure of the solvation shell formed in binary solutions around molecules possessing aromatic moieties. The stability of these solvation shells affects also the kinetics of complex formations. To get deeper insights into this property, the dynamics of solvent molecules around a family of phenolic derivatives was examined first in ethanol – water mixtures. Result shows significant change of the solvent relaxation times at a typical molar fraction of ethanol and highlights that the

composition of the solvation shell in binary mixtures is far from the composition of the bulk solution.⁶

Carbon-based highly ordered structures are promising candidates for building blocks of nanoscale devices due to their intrinsic small dimensions and versatile electronic properties. Achievement of the substantial potential of nanocarbon materials in their developed and potential applications requires the controlled and predictable assembly of well-ordered structures. Due to the potential applications mentioned above we got idea to compose combinatorial material by adsorption of carbon nanotubes onto the structured CeO_2 surface. The interaction of the armchair (5,5) and zigzag (8,0) nanotubes with the (001) and (111) surfaces of CeO_2 islands have been investigated first by theoretical methods. The thermodynamics of the adsorption were studied at the low surface coverage region. The interaction energy between the nanotube and the different CeO_2 surfaces shows significant increase when the size of the interface reaches 7-8 unit cells of CeO_2 and it remains unchanged in the larger interface region. However, the entropy term of the adsorption is significantly high when the distances of CeO_2 islands are equal to 27nm (adsorption of armchair (5,5) nanotube) or 32nm (adsorption of zigzag (8,0) nanotube). This property supports adsorption of nanotubes onto CeO_2 surfaces which possesses a very specific surface morphology. A long-wave vibration of nanotubes which is coupled with the in-plane vibration of aromatic carbon rings (1680 cm^{-1}) was identified as background of this unexpected phenomenon.

Since those results highlighted the importance of the entropy gain on the adsorption properties of the carbon nanotube onto the CeO_2 surface the dispersion of hydroxylated multiwalled carbon nanotubes was modified in non-protic acetonitrile solvent using a treatment by ethanol. The dispersion was examined by photoluminescence and Rayleigh scattering methods. In spite of well known very low solubility of nanotubes, present results showed presence of nanotube dimers in the solution with considerable concentration.¹³ The highly negative entropy term obtained is of great importance for the deposition of carbon nanotubes by liquid phase epitaxy to enlarge the surface coverage.

Accordingly, in this work, suspended graphene fractions in solution phase were deposited onto nanostructured CeO_2 film surface, and the entropy-driven reorganization process of which was investigated systematically.¹⁰⁻¹⁴ Results showed that on the nanostructured surface of specific morphology, the nanographite fractions are deposited into the valleys between the CeO_2 islands and therefore a selective pattern of nanographite was formed (Fig. 6).¹³ The layers formed were characterized either by Raman spectroscopy (Fig. 5) or scanning electron microscopy (Fig. 6).¹¹ Molecular dynamics calculations (Fig. 4) highlighted that adsorption and reorganization properties of the nanographite layers have considerable dependence on the morphology of CeO_2 nanostructures.¹²