

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



ALUMINÁT ÉS GLÜKONÁT KÖZÖTTI KONDENZÁCIÓS KOMPLEXKÉPZŐDÉSI REAKCIÓ BAYER-TÍPUSÚ OLDATOKBAN

Tudományos Diákköri Dolgozat

KÉSZÍTETTE:

Tasi Ágost Gyula
I. évf. Vegyész Msc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Sipos Pál
egyetemi docens

Dr. Pallagi Attila
tudományos munkatárs

Szeged

2012

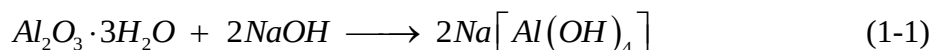
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és irodalmi áttekintés	2
1.1 A cukorkarbonsavak, illetve a glükonsav	2
1.2 A cukorsavak és a glükonát fémkomplexeinek rövid áttekintése	3
1.3 Egyensúlyok az Al(III)/glükonát rendszerben	7
1.4 Al(III)/glükonát rendszer vizsgálati lehetőségei	9
1.4.1 NMR-spektroszkópia	9
1.4.2 Polarimetria	12
1.4.3 Raman-spektroszkópia	14
1.4.4 Konduktometria.....	15
1.4.5 Fagyáspontcsökkenés mérés	17
2. Célkitűzés	18
3. Kísérleti rész.....	19
3.1 Vegyszerek és oldatkészítés.....	19
3.2 Alkalmazott berendezések, illetve mérési és kiértékelési módszerek.....	21
4. Eredmények ismertetése.....	23
4.1 Al(III)-glükonát kölcsönhatás bizonyítása pH > 12 oldatokban.....	23
4.1.1 Multinukleáris NMR-spektroszkópiás vizsgálatok	23
4.1.1.1 ²⁷ Al NMR	23
4.1.1.2 ¹³ C NMR	24
4.1.1.3 ¹ H NMR.....	24
4.1.2 Fagyáspontcsökkenés mérés	26
4.2 Az Al(III)-glükonát rendszerben fennálló egyensúlyok tárgyalása	27
4.3 Az Al(III)-glükonát komplex stabilitási állandójának meghatározása	28
4.3.1 Kvantitatív ¹ H NMR-spektroszkópiás mérések eredményei.....	28
4.3.2 Polarimetria alkalmazása.....	33
4.3.3 További vizsgálati módszerek használhatóságának elemzése	36
4.3.3.1 Raman-spektroszkópia	36

4.3.3.2	Konduktometriás titrálások	37
4.4	Az erősen lúgos oldatokban képződő „AlGluc” komplex szerkezete.....	41
4.4.1	^1H NMR spektrumok hőmérséklet-függésének vizsgálata.....	41
4.4.2	UV-Vis spektrofotometriás mérések eredménye	42
5.	Összefoglalás.....	45
	Irodalomjegyzék.....	47

1. Bevezetés és irodalmi áttekintés

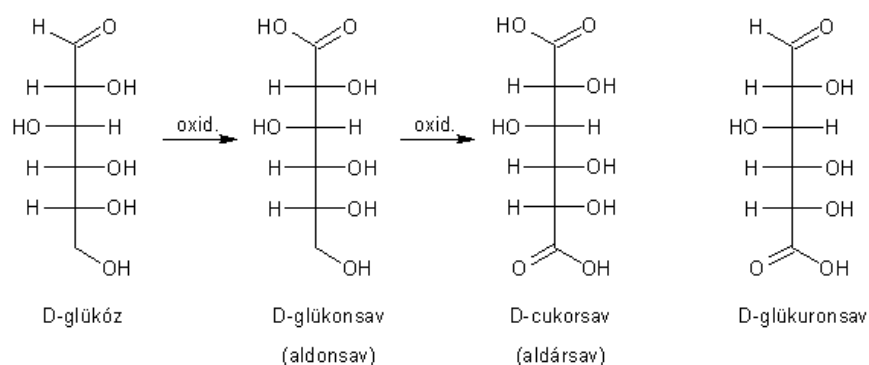
A nyers bauxitból történő alumínium előállítása a timföldgyártással kezdődik, melynek elsőszámú technológiája a Bayer-eljárás. Ezen művelet két fő folyamatból áll, a feltárásból és a kikeverésből. A feltárás (1-1) során tömény NaOH oldattal szelektíven kioldják az érc alumínium tartalmát, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ formájában, majd a kikeverés alatt a gibbszit kikristályosítása és leszűrése történik meg.



Mind a feltárást, mind pedig a kikeverést számos tényező jelentős mértékben befolyásolja. Ilyen faktoroknak minősülnek a jelenlévő szerves, ill. szervesetlen szennyező komponensek is, amelyek a képződő alumínáttal komplexeket képezhetnek, illetve a kiváló timföld felületére adszorbeálódhatnak, csökkentve ezzel a technológia hatékonyságát. Jelentős mennyiségben előforduló szerves szennyező komponensek az aldonsavak (cukorkarboxilátok) melyek, mint „kristályosítási mérgek” befolyásolják az adott folyamatot. A timföldgyártás során a timföld kinyerését tehát az alumínát mellett oldatban lévő szennyezők jelenlétében kell elvégezni.

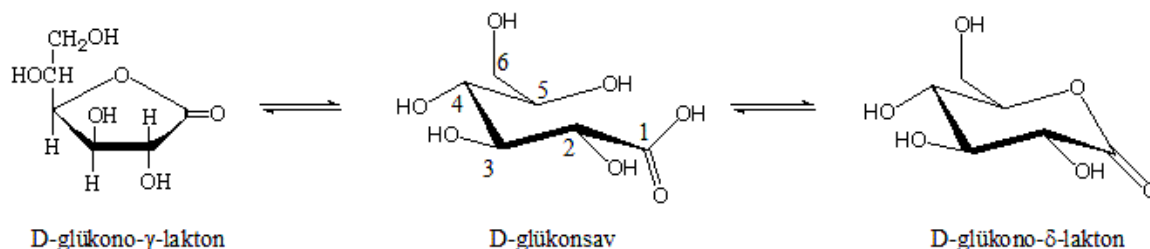
1.1 A cukorkarbonsavak, illetve a glükonsav^[4]

A 16 db aldohexóz közül csupán 3 terjedt el a természetben, a D-glükóz, a D-mannóz, illetve a D-galaktóz. Közülük is a D-glükóz, más néven szőlőcukor, kimagasló fontossággal bír. A monoszacharidok könnyen oxidálható vegyületek. Különösen igaz ez az előbb említett aldóz típusokra, melyekből már enyhe oxidatív hatásra „aldonsavak” (más néven polihidroxo-monokarbonsavak) keletkeznek. Az oxidáció támadáspontja elsősorban az aldehid-csoport ($-\text{CHO} \rightarrow -\text{COOH}$), míg erősebb behatásra a molekula másik végén lévő hidroximetilén-csoport is oxidálódhat karboxil-csoporttá. Brómos víz vagy híg salétromsav hatására az első, erősebb oxidálószer hatására pedig a második lépés is végbemegy. Az erősebb oxidálás során az aldóz típusokból, aldonsavakon át „cukorsavak”, vagy helyesebben cukordikarbonsavak, aldársavak keletkeznek. Ha az aldózt a formil-csoportjának védésével oxidáljuk, elkerülve annak oxidációját, akkor a megfelelő uronsav képződik (1. ábra).



1.ábra. A D-glükóz, és annak oxidációja során keletkező lehetséges termékek.

A szabad aldonsavak savas közegben igen könnyedén, molekulán belüli észterképzéssel laktonná alakulhatnak (2.ábra), éppen ezért a savanyú oxidációs elegy bepárlásánál mindig a jól kristályosodó laktont kapják termékül. A glükonsavnak kétféle laktonja létezik, a γ - ill. a δ -lakton, melyek közül a hattagú, azaz a δ -lakton képződése a kedvezményezettebb savas közegben.^[5] Lúgos körülmények között azonban a D-glükonsav (illetve az abból képződő D-glükonát) preferáltabb alakja a nyílt láncú forma.



2.ábra. D-glükonsav laktonizációs folyamatai. (A szénatomok feltüntetett számozási sorrendjét (C1-C6) fogjuk a továbbiakban alkalmazni.)

A glükonsav és sói nagy mennyiségben fordulnak elő gyümölcsökben, mézekben, kombucha-teákban és borokban.

1.2 A cukorsavak és a glükonát fémkomplexeinek rövid áttekintése^[6,7]

A cukor típusú ligandumok, illetve a cukorkarboxilátok előszeretettel képeznek komplexeket különféle fémionokkal. A kölcsönhatásuk mértékét a környezet (pH, ionerősség, stb.), a fémion minősége, mérete és a ligandum környezettől függő szerkezete is jelentős mértékben befolyásolja. Mindezek felett a legfontosabb tényező a megfelelő ligandum donorcsoportjainak minősége. Az ilyen típusú rendszerek pontos egyensúlyi leírása bizonyos

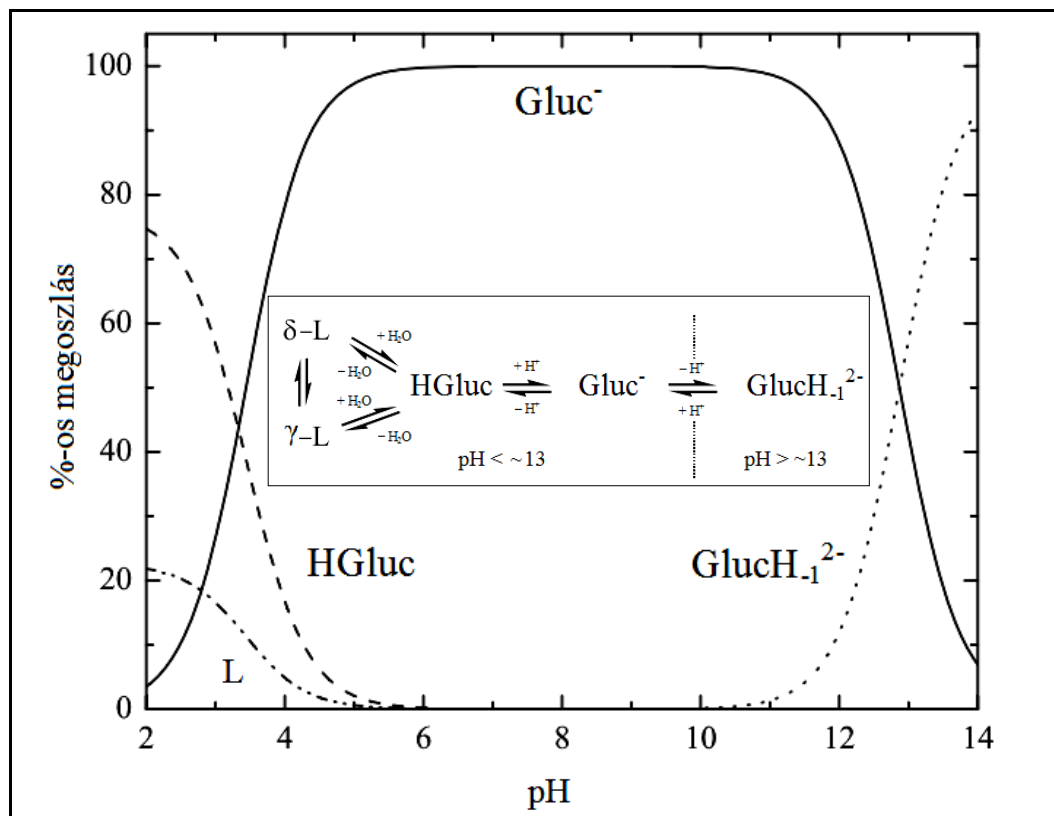
esetekben meglehetősen nehéz, ugyanis a csak alkoholos hidroxil-csoportot és/vagy aldehid-csoportot tartalmazó cukor típusú ligandumok fémkomplexei nagyon kis stabilitásúak savas közegben. Lúgos közegben a fémion hidrolízise tovább bonyolíthatja, illetve esetenként vizsgálhatatlanná teheti az egyensúlyokat.

A csak alkoholos OH-kat tartalmazó, gyenge savaknak minősülő ($12 > \text{pK}_s$) megfelelő cukor típusú ligandumok fémkomplexei csak úgy képződhetnek közel semleges közegben, hogyha a hidroxil-csoportok képesek kiszorítani a koordinálódó víz molekulákat a fémion hidratatúrából. Ennek következtében, mivel a fémion hidratációja igen nagy mértékű ilyen közegben, a polialkoholok kis stabilitású, többnyire 1:1 ligandum:fémion arányú komplexeket képeznek semleges és gyengén savas környezetben.

Egy vagy több erősen koordinálódó funkciós csoport, ún. horgony csoport jelenléte elősegítheti a többi alkoholos hidroxil-csoport deprotonálódását és/vagy koordinálódását, aminek következtében a stabilitási állandó akár nagyságrendekkel is megnőhet. Ilyen horgony csoportnak minősül a COO^- , az NH_2 , a S^- , és a PO_4^{2-} csoport is. Ha a molekulában egynél több horgony csoport található, akkor azok telíthetik a fémion koordinációs szféráját és egyúttal, szterikus okokból kifolyólag megnehezíthetik az OH-csoportok koordinációját, vagyis az alkoholos hidroxil-csoportokat tartalmazó ligandumnál egy horgony csoport jelenléte az ideális, hogy nagy stabilitású fémkomplex(ek) képződjenek. Ebből adódóan az egyes cukorsavak deprotonálódási állandói is nagyon fontos paraméterek ezekben a rendszerekben.

A D-glükonsavat először 1880-ban izolálta Boutroux egy tejsavas erjedéssel kapcsolatos tanulmánya során. Azóta számos tulajdonságát, oldategyensúlyát feltérképezték. A glükonsav deprotonálódási folyamatait, más cukorsavakkal együtt sokan tanulmányozták, például Escandar, Sala és munkatársai is.^[8] A deprotonálódási állandókat pH-potenciometriásan határozták meg, $20,0 \pm 0,1$ °C-on, ahol a glükonsavra a $\log K_s = 3,40 \pm 0,01$, ($I = 0,10$ M, NaNO_3), körüli értéket kapták. Az alkoholos hidroxil-csoport deprotonálódásával kapcsolatban csak korlátozott számú adat található az irodalomban. Egy részletes publikációban a korábban említett Zhang és munkatársai írnak^[5] erről a folyamatról, a laktonizációs egyensúlyok feltérképezésével egyetemben. A vizsgálataik alapján régebbi publikációk^[9,10] eredményét támasztották alá, miszerint a D-glükono- δ -lakton hidrolízisének sebessége sokkalta gyorsabb, mint a másik formáé, tehát ez a lakton-típus túlsúlyban van a megfelelő rendszerben. Az NMR-spektroszkópiás vizsgálataik alapján a D-glükonát (a továbbiakban Gluc^-) egy C-atomja kémiai eltolódás-változásának pH-függésében egy

inflexiós pontot észleltek az erősen lúgos tartományban. Erre a jelenségre kétféle magyarázatot adtak: (a) vagy egy alkoholos hidroxil-csoport deprotonálódása a kérdéses változás, (b) vagy pedig egy ionpár képződésről van szó a Na^+ -ion és a Gluc^- -ion között, ami okozhatja ezt a jelenséget. A kérdéses alkoholos hidroxil-csoport deprotonálódási állandójára a $\log K_s = 13 \pm 1$ értéket adták meg és a C4-es hidroxil-csoporton valószínűsítették folyamat végbemenetelét. Ezek alapján a glükonsav vizes oldataiban, a pH-tól függően az alábbi egyensúlyok állnak fent (3. ábra).



3. ábra. A glükonsav oldategyensúlyai a pH-tól függően (az „L” a glükonolaktonokat, „HGluc” a glükonsavat, „Gluc⁻” a glükonátot, a „GlucH₁²⁻” pedig az egyik hidroxil-csoportján deprotonálódott glükonátot szimbolizálja, ezeket a jelöléseket fogjuk a továbbiakban használni).

A Gluc^- komplexképződését igen sok fémionnal alkotott rendszerében tanulmányozták. Ezen publikációk mennyiségüket tekintve döntően az 1940 – 1970 közötti időszakban jelentek meg, azaz kijelenthetjük, hogy a téma ekkor élte a virágkorát. Az első publikáció ezen a területen 1938-ban jelent meg.^[11] Megállapításaik szerint a Gluc^- semleges és savas pH-n képződő alkáliföldfémekkel (Mg(II) , Ca(II) , Sr(II) , Ba(II)) alkotott komplexeinek viszonylag kicsi a bruttó stabilitási állandója, mivel valószínűsíthetően a fémion döntően a karboxil-csoporthoz koordinálódik. Általánosságban kijelentették, hogy az alkáliföldfémek Gluc^- komplexei 1:1 ligandum:fémion arányúak. Ezek közül már akkor is kivételt jelentett a

Ca(II)-ion, ahol bizonyos esetekben valószínűsíthetően jelen van a rendszerben egy semleges bisz-komplex is. Sok publikáció foglalkozott a Fe(III)/Gluc⁻ rendszerrel. Elsőként ezt a rendszert tanulmányozták igazán részletesen, kiterjesztve a pH-tartományt egészen az extrém lúgos körülményekig. Az összes publikáció 1:1 ligandum:fémion arányú komplexeket feltételezett a kérdéses rendszerben. A Fe(III)-Gluc⁻ komplexeit sokszor hasonlították az Al(III) Gluc⁻-tal képzett komplexeire.^[12]

Már 1965-ben megállapították, hogy a Gluc⁻ fémkomplexei sok esetben oktaédres szimmetriájúak, középpontban a fémionnal, amihez minden esetben koordinálódik egy vagy több további ligandum (vízmolekulák, illetve hidroxidionok)^[7], de van példa számos más szimmetriájú komplexre is. Extrém lúgos körülmények között több fémion/ Gluc⁻ rendszert is tanulmányoztak. Megállapították, hogy erősen alkalikus körülmények között képződő Gluc⁻-fémion komplexek relatíve nagyobb bruttó stabilitási állandóval bírnak, mint savas vagy semleges közegben. Egy részletes tanulmány szerint az Pb(II)-ion lúgos pH-n, illetve nagyobb Pb(II):Gluc⁻ aránynál képes egy kétmagvú komplex kialakítására a Gluc⁻-tal, míg extrém lúgos körülményekben csak 1:1 arányú komplex képződését figyelték meg polarográfián és optikai forgatóképesség vizsgálatával.^[13] Ugyancsak erősen lúgos körülmények között tanulmányozták a Bi(III)/Gluc⁻ rendszert is polarográfián, aminek eredményeként hasonló megállapításokat tettek.^[14] Mindkét tanulmány egyfajta folytatásaként, Sawyer beszámol arról, hogy az Pb(II), illetve a Bi(III) Gluc⁻-tal alkotott komplexeiben a Gluc⁻ alkoholos hidroxil-csoportján fémion-indukálta deprotonálódás tapasztalható extrém lúgos körülmények között és NMR-spektroszkópiás mérésekkel igazolta, hogy a karboxilát-csoport mellett vagy a C2 és/vagy a C3 alkoholát-csoportja is részt vesz a koordinációban.^[7]

Annak ellenére, hogy látszólag mélyen kiaknázták ezt a területet, mind a mai napig jelennek meg publikációk a különféle Gluc⁻ rendszerek tanulmányozásáról, köszönhetően a széleskörű alkalmazási lehetőségeinek. A korábban már említett Zhang és munkatársai például, a Cu(II)/Gluc⁻ rendszert is tanulmányozták különböző fémion/ligandum arányoknál, illetve a pH-tól is függően, a deprotonálódási folyamatok figyelembevételével együttesen.^[5] Megállapításuk szerint a Gluc⁻ a rézionhoz az C1 karboxilát-, illetve a C3 hidroxil-csoportján keresztül kapcsolódik, továbbá a megfelelő 3 egyensúlyt feltételezve meghatározták a képződő kelátkomplex bruttó stabilitási állandóit, illetve a deprotonálódási állandóit is, amiket az 1. táblázat foglal magába.

1. táblázat. A Gluc^- (L) és Cu(II) között képződő komplexnek stabilitási, illetve deprotonálódási állandói 20°C -on, $I = 0,10\text{ M}$ (NaNO_3).^[5]

Egyensúly	logK
$\frac{[\text{CuL}^+]}{([\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}^-])}$	3,02
$\frac{([\text{CuH}_{-2}\text{L}^-] \cdot [\text{H}^+]^2)}{[\text{CuL}^+]}$	-11,96
$\frac{([\text{Cu}_2\text{H}_{-3}\text{L}_2^-] \cdot [\text{H}^+]^3)}{([\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{L}^-])}$	-6,58

A $\text{Ca(II)}/\text{Gluc}^-$ rendszer részletes vizsgálatával Pallagi és munkatársai foglalkoztak.^[15] A ^1H ^{13}C ^{43}Ca NMR, illetve a pH-potenciometriás méréseik során jelentős háttérekrolit koncentrációt állítottak be ($1\text{ M} \leq I \leq 4\text{ M}$ (NaCl) ionerősség). Az adott pH-tartományon belül 1:1 arányú komplex képződését észlelték, azonban bizonyos esetekben feltételezhető volt egy kicsiny mennyiségű semleges bisz-komplex jelenléte is. Megállapították továbbá, hogy kétféle szerkezetű komplex létezik savas és semleges közegben, egy öttagú (a Gluc^- a C1 (karboxilát-csoportján) és a C2-es O-atomján keresztül koordinálódik a Ca(II) -ionhoz), illetve egy hattagú kelát gyűrűs komplex (ahol a karboxilát-csoporton kívül a C3 O-atomja vesz részt a komplexképződésben).

A Gluc^- és fémkomplexeinek felhasználási lehetőségei igen széleskörűek. Analitikai célú felhasználás közé sorolható bizonyos fémionok oldatbeli maszkírozása, mely segítségével viaszorítanak olyan egyensúlyokat, amik a további vizsgálatokat megkönnyítik. Régebben Na-citrát és Ca(II)-Gluc keverékét használták radioaktív cériumionok kivonására patkányokból. A gyógyszeriparban is számos helyen alkalmazták, illetve alkalmazzák a Gluc^- fémkomplexeit. Például Al(III) és Cu(II) ionokkal alkotott komplexét bizonyos antibiotikumok stabilizálására használják. Ugyancsak, mint kelátképző ligandum bizonyos fémionok: Ca(II) , Fe(III) , Zn(II) okozta hiánybetegség kezelésére. A glükonsav egyik észterét pedig, a kinin-glükonátot a malária ellenszereként, az izomszövetbe adott injekcióként alkalmazzák. Élelmiszerekben különféle fémek megkötésére kelátképzőként, illetve stabilizátorok és savanyúságot szabályozó adalékanyagokként kerülnek felhasználásra (E574).^[16]

1.3 Egyensúlyok az $\text{Al(III)}/\text{glükonát}$ rendszerben

Az Al(III) egy tipikusan nehezen polarizálható (hard) fémion, mely előnyben részesíti az oxigén tartalmú donor csoportokkal való koordinációt, különösen a negatív töltésűekkel, mint a karboxilátok, az alkoholátok, illetve a foszfátok.^[17]

Az Al(III)/Gluc⁻ rendszert több ízben is tanulmányozták. Escandar és munkatársai beszámoltak arról, hogy az Al(III) a Gluc⁻-tal képzett mindkét típusú komplexében a (C1) karboxilát-csoporton és a C4 atom hidroxil-csoportján keresztül koordinálódik pH = 4,7; illetve pH = 10 esetében is, a 2. táblázatban feltüntetett egyensúlyokat feltételezve.^[18]

2. táblázat. Escandar és munkatársai által megállapított egyensúlyok, ill. azok bruttó stabilitási állandói az Al(III)/Gluc⁻ rendszerben.^[18]

Egyensúly	logβ
$[AlGlucH_{-1}^{+}] \cdot [H^{+}] / ([Gluc^{-}] \cdot [Al^{3+}])$	-0,84
$[AlGlucH_{-3}^{-}] \cdot [H^{+}]^3 / ([Gluc^{-}] \cdot [Al^{3+}])$	-10,70

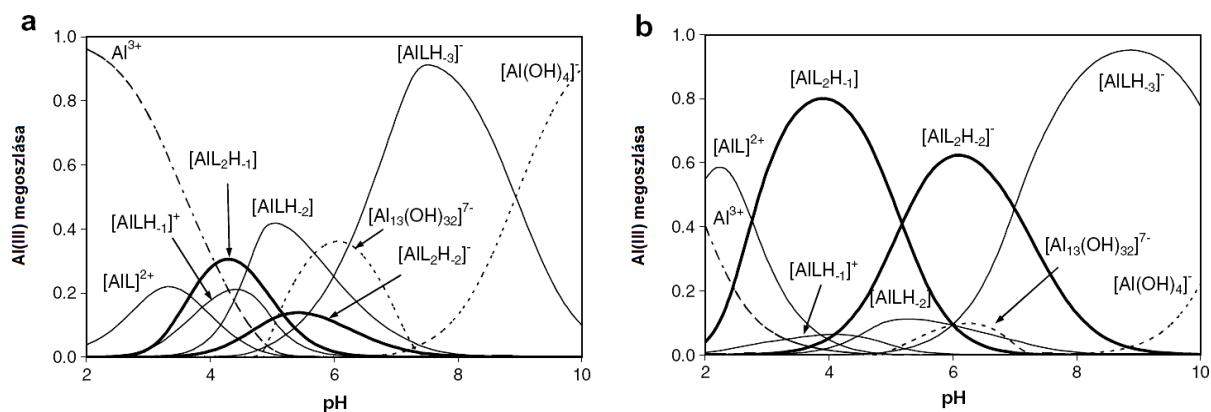
Egy korábbi publikáció szintén egymagvú komplexek képződését feltételezi az Al(III)/Gluc⁻ rendszerben. Azonban Motekaitis és Martell három oldatbeli részecske jelenlétét állapította meg potenciometriásan a pH = 2 – 10 közötti tartományon belül: „AlGluc²⁺”, „AlGlucH₋₁⁺”, „AlGlucH₋₃⁻”.^[3] Ezek a feltételezések nem bizonyultak pontosnak és további vizsgálatnak vetették alá a rendszert Lakatos és munkatársai.^[2] A részletes publikációjukban az Al(III) Gluc⁻-tal történő komplexképződési reakcióit 2 < pH < 12 közötti oldatokban vizsgálták potenciometriásan, ¹H és ¹³C NMR spektroszkópiásan, ESI-MS módszerrel egybekötve. Lakatos és munkatársai hat komplex kialakulását állapították meg, melyek összetételét bruttó stabilitási állandóikkal együtt a harmadik táblázat foglalja magába.

3. táblázat. A Gluc⁻ protonnal, illetve Al(III)-mal alkotott komplexeinek bruttó stabilitási állandói 25 °C-on, I = 0,2 M (KCl).^[2]

Oldatbeli részecske	logβ
HGluc	3,36(2)
AlGluc ²⁺	2,38(3)
AlGlucH ₋₁ ⁺	-1,49(6)
AlGlucH ₋₂	-5,95(15)
AlGlucH ₋₃ ⁻	-11,94(3)
AlGluc ₂ H ₋₁	1,48(6)
AlGluc ₂ H ₋₂ ⁻	-3,70(15)

Lakatos és munkatársai ugyancsak megállapították, hogy a C1 karboxilát-csoportja, ill. C2, C3 és C4 alkohol/alkoholát-csoportjai is részt vesznek a fémkelátok képződésében.

Az egymagvú komplexek esetén (kis ligandum:fémion arányoknál) a ligandum bidentát, illetve magasabb pH (> 7) esetén a tridentát koordinációját állapították meg (két C-atom alkoholát-csoportjainak a részvételével). A (magasabb, 1:2 fémion:ligandum arányoknál képződő) biszkomplexek esetében az egyik ligandum részéről tridentát (COO^- , $\text{C}(2)\text{--O}^-$, $\text{C}(4)\text{--OH}$), a másik ligandum részéről pedig bidentát (COO^- , $\text{C}(2)\text{--O}^-$) típusú koordinációra következtek. Az általuk feltérképezett részecske-eloszlási diagram a 4. ábrán látható. Észrevehető, hogy az adott ábrákon az erősen lúgos pH-tartományban, minden esetben az alumínát részecske dominanciáját tüntetik fel, illetve a korábbi, Fe(III)/Gluc^- rendszerhez való feltételezett hasonlósága ellenére ilyen körülmények között nem állapították meg semmiféle kölcsönhatást sem a két részecske között.



4. ábra. Az Al(III)/glükonsav rendszer részecske eloszlási diagramja a pH függvényében 2:1 ligandum:fémion arányánál, ahol a, $c_{\text{Al(III)}} = 0,002 \text{ M}$ illetve b, $c_{\text{Al(III)}} = 0,100 \text{ M}$.^[2]

Tehát annak ellenére, hogy a Gluc^- egy közismert kristályosodási mérge a gibbszit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) kiválásának Bayer-típusú oldatokban^[1], Martell és Motekaitis, illetve Lakatos és munkatársai szerint az alumínium és a Gluc^- között nincs komplexképződés $\text{pH} > 12$ oldatokban. Az irodalom szerint a timföldgyártásra jellemző koncentrációjú lúgos oldatokban semmiféle Al(III)-Gluc^- komplex nem képződik és a megfigyeléseik szerint ilyen körülmények között az alumínium kizárólag Al(OH)_4^- formában van jelen.

1.4 Al(III)/glükonát rendszer vizsgálati lehetőségei

1.4.1 NMR-spektroszkópia^[19]

A rezonanciaabszorpció olyan energiaátadási jelenség, amely akkor alakul ki, ha a sugárforrás frekvenciája azonos a felfogó rendszer sajátfrekvenciájával. Ilyen

rezonanciaelnyelés a rádióhullámok abszorpciója egy vevőkészülékben. Atomok, molekulák esetén rezonanciaabszorpcióról akkor beszélünk, ha az elektromágneses sugárzás energiája megegyezik a rendszer gerjesztett és alapállapotának energiakülönbségével, ezek között átmenet jön létre.

Az atommagok az őket felépítő nukleonok impulzusaiból származó $\vec{p}$ spinimpulzus momentummal és ezzel együtt jelentkező, ún. mágneses momentummal, $\vec{\mu}$ is rendelkeznek:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p}, \quad (1.4.1-1)$$

ahol γ a giromágneses tényező, ami ez egyes magfajtákra jellemző állandó, s az egységnyi spinimpulzus momentumhoz tartozó mágneses momentum nagyságát adja meg az előjellel együttesen. Az NMR-spektroszkópia (Nuclear Magnetic Resonance) során kizárólag zérustól különböző magspinnel rendelkező atommagok vizsgálhatóak. Ugyanis ez a mag első közelítésben egy kicsiny mágnesnek tekinthető, aminek következtében mágneses momentumvektorai a külső mágneses térbe helyezve rendeződnek és a mag spinkvantumszámának megfelelően a tér irányú vetületei $(2I+1)$ -féle orientációjú helyzetet vehetnek fel, melyek között $\Delta m = \pm 1$ (Δm a mágneses kvantumszám) kiválasztási szabály szerinti átmenetek hozhatók létre. Olyan magoknál, ahol az $I = \frac{1}{2}$ pl.: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F stb. csupán kétféle beállítás lehetséges a z-irányú mágneses térrel szemben, mégpedig amelyben az eredő mag mágneses momentumvektor vetülete a térrel azonos vagy ellentétes irányba mutat. Ezek közül az előbbi az energetikailag kedvezőbb. A két különböző energiájú orientációt felvevő vektorok számának viszonyát a Boltzmann eloszlás írja le. Az atommagok mágneses momentumvektorai a z-tengely körüli kúp palástján egyenletesen helyezkednek el egy adott mag esetében és kölcsönhatva a mágneses tér erejével folyamatosan precesszálnak vagy forognak ekörül. Ez az ún. Larmor precesszió, aminek a sebességét a Larmor-frekvencia írja le,

$$\nu_{\text{Larmor}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.4.1-2)$$

ahol a B_0 a külső mágneses tér erőssége. A megfelelő két állapot, ($I = \frac{1}{2}$ esetén α, β) közötti átmenet gerjesztéséhez szükséges energia az $\Delta m = \pm 1$ értelmében:

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi} \quad (1.4.1-3)$$

Ennek következtében, ha létrejön a mágneses mag rezonanciaabszorpciója (a mágneses tekercset bekapcsolva rádióhullámokat vezetünk a mintába, azaz rádiófrekvenciás impulzust közlünk vele), akkor megváltozik a mágneses momentumvektorok Boltzmann-eloszlása,

illetve az eredő mágneses momentumvektor is. A sugárzás megszüntetésével, ha a tekercset rákapcsoljuk egy érzékeny vevőre, egy szinuszosan lecsengő feszültség jel indukálódik abban, ami az eredő mágnesezettség vektor eredeti állapotba való visszaállási törekvésének a következménye (x-, illetve y-irányú tagja is van). Ezt a jelet hívják FID-nek (Free Induction Decay – szabad indukció lecsengés). A FID-jel valós részét Fourier-transzformálással kapjuk meg, ami tartalmazza a számunkra értékes adatokat.

Mivel a molekulában az atommagot elektronfelhő veszi körül, ezáltal a B_0 -t, a külső mágneses teret leárnyékolja egy helyi mágneses tér, tehát a mag által észlelt effektív mágneses tér kifejezése kiegészül egy árnyékolási tényezővel, mely nem csak az adott atomra, hanem a megfelelő környezetére is jellemző érték:

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad (1.4.1-4)$$

Így a kémiai környezet függvényeként különbség, ún. kémiai eltolódás lép fel a molekulát felépítő magok rezonancia frekvenciájában. A kémiai eltolódás a legfontosabb spektrális jellemző, hiszen értékéből a molekula szerkezetére lehet következtetni. Jelölése δ és dimenzió nélküli ún. ppm egységben mérjük. A ^1H ill. a ^{13}C NMR spektroszkópiában referencia vegyületként a tetrametil-szilánt alkalmazzák, melynek éles jelét zérus kémiai eltolódásúnak definiálják. Ebből kifolyólag az alábbi kifejezés fog adódni a kémiai eltolódás definíciójaként:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \cdot 10^6 (\text{ppm}), \quad (1.4.1-5)$$

ahol a ν_i a vizsgált mag, ν_{TMS} pedig a referencia anyag magjának rezonancia frekvenciája (Hz egységekben). Az NMR spektrumban tehát a kémiai eltolódás függvényében ábrázoljuk a jelintenzitást. Az NMR spektrum megjelenését alapvetően négy spektrális paraméter szabja meg, melyeket az alábbiak szerint lehet csoportosítani:

1. Kémiai eltolódás

A kémiai szerkezetre és térszerkezetre következtethetünk belőle

2. Relaxációs idő [s]

spin – rács (T_1), spin – spin (T_2)

Adatokat adhat a molekuláris mozgásokra nézve (mikrodinamika), illetve ezen alapszik a NMR-Tomográfia is.

3. Spin – spin csatolás [Hz]

Indirekt (skaláris) spin – spin csatolás: Elektronok közvetítik, jelfelhasadást eredményez, multiplicitási szabályok alapján a konnektivitásról, elektronsűrűségről

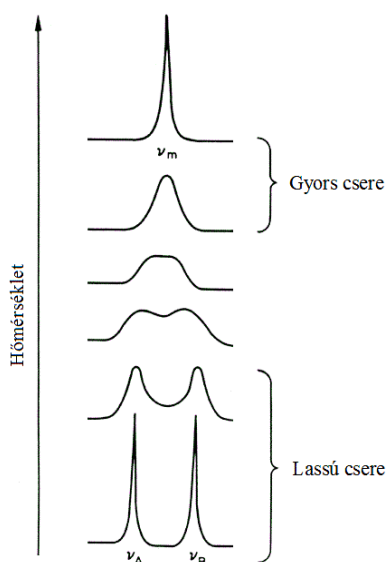
és a térszerkezetről nyújt információkat.

Direkt (dipoláris) spin – spin csatolás: Folyadékfázisban kiátlagolódik.

4. Jelintenzitás

^1H NMR esetén kvantitatív, a jelintenzitás a protonok számával arányos.

Fontos szempont a vizsgált mag különböző mágneses környezetbeli cseréje is, ami lehet anizotróp mágneses térű funkciós csoportok által kifejtett hatás, illetve a kémiai környezet megváltozásának következménye is az adott magra nézve. Ilyen szempontból megkülönböztetünk kétféle típusú mágneses környezetbeli cserét az NMR időskálán, a lassú és a gyors cserét, amik a legjobban a hőmérséklet változtatásával vizsgálhatóak. Ezt az 5. ábrán mutatjuk be, ahol látható, hogy az adott két mag különböző mágneses környezetben lévő rezonancia frekvenciáihoz (ν_A , illetve ν_B) köthető jelek a hőmérséklet növelésével egy időszerinti átlagolt rezonancia frekvenciájú (ν_m) jellé egyesülnek.



5.ábra. Az NMR időskálán a gyors, illetve a lassú mágneses környezetbeli csere szemléltetése (a ν_A , illetve a ν_B az adott mag két külön mágneses környezeteinek, míg a ν_m az a két állapot idő szerinti átlagolt rezonancia frekvenciája)

1.4.2 Polarimetria^[20]

Polarimetriás vizsgálatok során átlátszó, optikailag aktív anyagoknak azt a tulajdonságát vizsgáljuk, hogy a poláros fény síkját milyen mértékben képesek elforgatni. Az optikai aktivitás első magyarázatát Augustin-Jean Fresnel adta meg. Elgondolása szerint a síkban polarizált fény vektoriálisan két cirkulárisan polarizált fény vektor eredőjeként állítható elő. Ha valamely anyagban a két fénykomponens terjedési sebessége nem azonos, akkor az eredő

vektor iránya, azaz a síkban polarizált fény síkja elfordul. Az elforgatás szöge leírható a

$$\theta = \frac{\pi \ell}{\lambda_0} \cdot (n_d - n_l) \quad (1.4.2-1)$$

kifejezéssel, ahol az ℓ a réteg vastagsága, λ_0 a megvilágító fény vákuumban mért hullámhossza, n_d és n_l a jobbra illetve a balra cirkulárisan poláris fénysugár törésmutatói az adott közegben. Az anyagok optikai aktivitását legegyszerűbben a fajlagos vagy a moláris forgatóképességgel jellemezhetjük:

$$\theta = \left([\theta]_{\lambda}^T \cdot \frac{M_r}{1000} \right) \cdot \ell \cdot [c] = [\theta_m]_{\lambda}^T \cdot \ell \cdot [c] \quad (1.4.2-2)$$

Ezek alapján a fajlagos $([\theta]_{\lambda}^T)$ vagy a moláris $([\theta_m]_{\lambda}^T)$ forgatási szög az az a szög, mely maga a λ hullámhosszúságú, polarizált fény elfordulása (θ), ha a fény egy T hőmérsékletű, 1 dm rétegvastagságú közegen halad át, ami 1 g/cm³ (fajlagos) vagy 1 mol/dm³ (moláris) koncentrációban tartalmazza az optikailag aktív anyagot. A kifejezésben az „ ℓ ” az a dm egységekben kifejezett rétegvastagság. A „ $[c]$ ” az adott optikailag aktív oldatbeli részecske egyensúlyi moláris koncentrációja, míg „ M ” pedig a moláris tömege. (A továbbiakban a szögletes zárójellel, egy adott oldatbeli részecske (x) egyensúlyi „ $[x]$ ” vagy bemérési „ $[x]_{\text{tot}}$ ” koncentrációját jelöljük.) A forgatóképesség mérésének a gyakorlatban alkalmazott legegyszerűbb eszközei a polariméterek. Az ilyen elven működő műszerek közül a legelterjedtebb a Lippich- és a Duboscq-féle polariméter. A mérések során legtöbbször a Na-lámpa D-vonalának megfelelő $\lambda = 590$ nm hullámhosszt használják. A koncentráció-meghatározás alapja, hogy (az adott anyagra nézve) híg oldatok forgatási szögei egyenlők a bennük található optikailag aktív alkotóelemek moláris forgatási szögei, illetve a koncentrációik szorzatösszegével, ami lényegében ugyanolyan típusú additív összefüggés, mint a Lambert-Beer törvény alapján leírt abszorbancia.

A D-glükonsav, illetve sóinak forgatóképességét már az 1900-as évek elején megvizsgálták. A laktonizációs folyamatok kezdeti feltérképezése is polarimetriásan történt. Az előállított D-glükonsav oldatbeli forgatóképességét mérték a beméréstől számított idő függvényében.^[9] Valószínűleg a kikristályosított HGluc kezdeti forgatóképességének megmért értéke a legmegbízhatóbb adat, ami $[\theta]_D^{25^\circ\text{C}} = -6,7^\circ$ -nak adódott.^[21] A Gluc^- komplexképződési folyamatait is vizsgálták polarimetriás módszerrel. Már 1935-ben Isbell és munkatársai polarimetriás mérésekből következtettek a Ca(II) Gluc^- -tal képzett semleges bisz-komplexének létezésére.

1.4.3 Raman-spektroszkópia^[22]

Az infravörös spektroszkópia kiegészítője a Raman-spektroszkópia. Azon rezgések, melyek a molekula polarizálhatóságának megváltozásával járnak, Raman-aktívak. A polarizálhatóság változása azt jelenti, hogy a molekulában indukált dipólusmomentum rezgési amplitúdója más a rezgés két szélső helyzetében. A mérések során egy nagy intenzitású, illetve energiájú (nem rezonáns) fényrel sugározzuk be a mintát és a fényútra merőlegesen vagy 180 °-ban vizsgáljuk a mintából kijövő fénynyalábot. Az így felvett spektrumon három típusú színekvonalat különböztethetünk meg: i., a Rayleigh-szórást, ami azonos a besugárzott fény intenzitásával ii., az anti-Stokes vonalakat, melyek az eredetnél nagyobb energiájúak és iii., a Stokes vonalakat, amik pedig kisebb energiájúak az alkalmazott sugárzásnál. A Raman eltolódás, $\nu_A - \nu_R$ (ahol a ν_A a Rayleigh vonal hullámszáma) függvényében ábrázolt jel intenzitást nevezzük Raman spektrumnak. A Raman mérésekhez a legelőnyösebb sugárforrásként a lézerek használhatóak. Annak ellenére, hogy a módszer alkalmazását a fluoreszcencia fellépése megnehezíti, illetve a jelintenzitás lényegesen kisebb, mint az IR esetében, a Raman-spektroszkópia nagyon előnyös eszköz a különböző vegyületek vizes oldatainak vizsgálatára, hiszen a vízmolekula Raman jele nem számottevő intenzitású. Az egyes Raman-eltolódások tájékoztatnak a vegyületek minőségéről, a megfelelő háttérkorrekciót elvégezve az egyes vegyületek tiszta Raman spektrumainak intenzitása, sok esetben a jel alatti területe arányos az adott részecske koncentrációjával.

Tömény Al(III) oldatok Raman-spektroszkópiás vizsgálata kapcsán számos publikáció készült.^{[23],[24]} A háttérkorrigált aluminát oldatokban, ahol a $[\text{Al(III)}]_{\text{tot}} < 0,5 \text{ M}$ egy nagy intenzitású csúcs mutatkozik $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ -nél, illetve két kisebb intenzitású csúcs is észlelhető $710 - 720 \text{ cm}^{-1}$ -nél és $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$ környékén, ami viszont jelentősen átfed a OH^- ion jelével. Ezeket a csúcsokat az Al(OH)_4^- ion szimmetrikus ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$), illetve antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelték. Az ennél is töményebb oldatokban ($[\text{Al(III)}]_{\text{tot}} \geq 0,5 \text{ M}$, illetve $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} \geq 10,0 \text{ M}$) megállapították, hogy az aluminát legnagyobb intenzitású csúcsa mellett megjelenő két csúcs $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$, ill. $\sim 705 \text{ cm}^{-1}$ -nél egy új dimer-típusú részecskéhez köthető. Deuterálás hatására a $\sim 705 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező csúcs jelentős mértékben eltolódott, míg a $\sim 535 \text{ cm}^{-1}$ környékén lévő változatlan maradt. Ezek alapján kijelentették, hogy töményebb aluminát oldatokban az ionpárok mellett csupán két részecske van számottevő koncentrációban: az Al(OH)_4^- -ion, illetve egy, a pontos szerkezetét tekintve ismeretlen kétmagvú, dimer részecske.

1.4.4 Konduktometria^[20]

Az anyagok vezetőképességén (jele: G , mértékegysége a siemens, S) az elektromos (ohmikus) ellenállásuk (jele: R , mértékegysége az ohm, Ω) reciprokát értjük. Az elektromos vezetés kialakulásához töltéshordozók (elektronok, ionok) jelenlétére van szükség az adott anyagon belül, amelyek egyben mobilisak is, azaz képesek elmozdulni az elektromos tér hatására. Ennek alapján két csoportba sorolhatunk egy adott anyagot: vezető, vagy szigetelő. A folyékony fázisú rendszerek másodrendű vezetőknek minősülnek, ugyanis bennük az elektromos áram vezetését az ionok végzik. Az oldatok vezetőképességi titrálása a műszeres analitikai eljárások közül az első között alakult ki. Ennek alapját a Kohlrausch-törvény képezi, mely szerint az oldatban jelenlévő ionok az elektromos vezetésben egymástól függetlenül vesznek részt. Könnyen belátható tehát, hogy a vezetőképesség additív tulajdonság, amelynek mértékét az oldatban jelenlevő összes ion határozza meg. A konduktometria ezért nem szelektív módszer. Csak olyan oldatok vizsgálhatók vele, amelyek vagy csak egy elektrolitot tartalmaznak, vagy a vizsgálandó elektrolit koncentrációváltozása, illetve ionjainak mozgékonyság-változása jelentős mértékű a háttélelektrolit vezetőképességéhez mérten. A megfelelő titrálás folyamatát tehát az oldat vezetőképességének meghatározása segítségével követhetjük. Ezért a módszer kiválóan alkalmas, pl. acidi-alkalimetriás titrálások végpontjelzésére. A konduktometriás titrálás gyakorlatában alkalmazható oldószerek alapvető kritériuma, hogy elenyésző legyen az elektromos vezetőképességük, hiszen a vizsgálódás tárgya minden esetben a bennük lezajló folyamatokat kísérő vezetésbeli változás. Az elméletileg tiszta víz szigetelő, azaz a vezetőképessége, a kis mértékű autoprotolíziséből adódóan gyakorlatilag zérusnak tekinthető. A vezetőképesség mérésére vezetőképességi cellát használunk, leggyakrabban harangelektrodát, melyben két kormozott (A felületű) Pt-lemez helyezkedik el egymással szemben (l távolságra). Ha ezen cellát bemejtjük egy elektrolit oldatba és kis frekvenciás váltóáramot kapcsolunk az elektródokra, az oldatban lévő komponensek polarizációját elkerülve, akkor az alábbi összefüggés írható fel:

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{K}, \quad (1.4.4-1)$$

ahol a „ K ”-t (cm^2) a cella állandójának definiálunk, melyet a geometriája, alakja határoz meg, illetve a „ κ ” pedig az oldatra jellemző fajlagos (vagy specifikus) vezetőképesség, ami megadja két, egységnyi (1 cm^2) felületű, egymástól egységnyi távolságra (1 cm) lévő elektród

között lévő oldat vezetőképességét. Ha a fajlagos vezetőképességet elosztjuk az oldat koncentrációjával (jele: c' mértékegysége: mol cm^{-3}) megkapjuk a moláris fajlagos (vagy ekvivalens) vezetőképességet (jele: Λ_m mértékegysége: $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$). A korábbiakban említett Kohlrausch első törvénye szerint az anionok és kationok egymástól függetlenül járulnak hozzá az elektromos vezetéshez, vagyis a moláris fajlagos vezetőképesség a kationok és anionok moláris fajlagos vezetőképességének összege. Erős elektrolitok esetén ezért:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c'} = \sum \lambda^+ + \sum \lambda^- , \quad (1.4.4-2)$$

ahol a $\sum \lambda^+$ és a $\sum \lambda^-$ az oldatban jelen lévő összes kation, illetve anion moláris fajlagos vezetőképességeinek az összege. A moláris fajlagos vezetőképességnek a definíciójából adódóan függetlennek kellene lennie a koncentrációtól. Ez azonban csak végtelen híg oldatokra igaz, ugyanis csak ilyen oldatokban mozognak egymástól teljesen függetlenül az ionok. Az itt mért vezetőképességi adat az adott ionokra jellemző állandó, csak az oldószerből és a hőmérséklettől függ. Erős elektrolitoldatok esetén a moláris fajlagos vezetőképesség koncentrációfüggését Kohlrausch második törvénye írja le:

$$\Lambda_m = \Lambda_\infty - k\sqrt{c} , \quad (1.4.4-3)$$

ahol a „ Λ_∞ ” az a végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetőképessége, a c pedig az elektrolit koncentrációja (mol dm^{-3}), illetve a „ k ” pedig az elektrolitra jellemző anyagi állandó (mértékegysége: $(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$). Elsősorban az ionok közötti kölcsönhatások felelősek azért, hogy az elektrolit koncentrációjának növekedésével csökken a fajlagos vezetőképesség. Gyenge elektrolit esetén a Λ_m moláris fajlagos vezetőképesség erősen függ a disszociáció mértékétől. Egy adott koncentrációjú oldatában mért és a végtelen híg oldatában mért moláris fajlagos vezetőképességek hányadosa a disszociációfokkal (α) egyezik meg.

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty} = \alpha \quad (1.4.4-4)$$

A konduktometriában megkülönböztetünk közvetlen koncentrációmérést (direkt konduktometriát) és a konduktometriás titrálást (indirekt konduktometria). Előbbinél az oldat vezetőképességéből következtethetünk annak koncentrációjára. A direkt konduktometriát leginkább a desztillált vagy ioncserélt víz, vagy más oldószer ionmentességének ellenőrzésére használják, a desztilláció vagy ioncsere eredményessége könnyedén jellemezhető a

segítségével. A vezetőképesség mérés, mint ahogyan azt korábban említettük minden olyan reakción alapuló titrálás végpontjának jelzésére alkalmas, amely az ionkoncentráció változtatásával, vagy azonos koncentráció mellett különböző mozgékonyaságú ionok cseréjével jár. Ezek az indirekt konduktometriás mérések. Sav-bázis titrálások esetén a konduktometriás végpontjelzést megkönnyíti, hogy az összes ion közül a hidrogénionok mozgékonyasága a legnagyobb, ezt követi a hidroxidionok mozgékonyasága, amely még mindig meghaladja a legtöbb egyéb ion mozgékonyaságát (pl.: a Na^+ -ionét is).

1.4.5 Fagyáspontcsökkenés mérés

A fagyáspontcsökkenés törvénye azt fejezi ki, hogy az „A” tiszta anyag (elem, vagy vegyület) fagyás- vagy olvadáspontja mindig magasabb, mint annak az $x_A \neq 1$ móltörtű oldatnak, amiben az „A” az maga az oldószer. A fagyáspontcsökkenés mértéke független az anyagi minőségtől, azt kizárólag az oldott anyag koncentrációja határozza meg, ezért ezt a tulajdonságot is az ún. kolligatív sajátságok közé soroljuk. „A” oldószer és „B” oldott anyag esetén a fagyáspontcsökkenés mennyiségi törvénye a következőképpen adódik:

$$\Delta T_f = K_f m_b, \quad (1.4.5-1)$$

ahol ΔT_f a tiszta oldószer (A) és az oldat fagyáspontja közti különbség ($^{\circ}\text{C}$), K_f az oldószer krioszkópos állandója ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}$), m_b pedig a „B” oldott anyag molalitása ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Ezen összefüggés segítségével ki lehet számolni a fagyáspontcsökkenését olyan rendszereknek, melyek teljesen disszociáló oldott anyagokat tartalmaznak, tehát végeredményben a részecskeszám csökkenéssel vagy növekedéssel járó folyamatok kimutatására ez egy robosztus, és egyben könnyedén és kiválóan alkalmazható módszer. Például, ha komplexképződési reakció játszódik le egy rendszerben, akkor az a folyamat minden bizonnyal fagyáspont-csökkenéssel kell, hogy járjon a teljes rendszer várható fagyáspont értékéhez képest. Amennyiben az alkalmazott oldószer az a víz és az egyes oldatok elegendően hígak tekinthetők ahhoz, hogy érvényes legyen a (1.4.5 – 1)-es kifejezés, akkor a molalitás és molaritás értékei is csak kismértékben különböznek, tehát egyenlőnek tekinthetők. Ekkor:

$$\Delta T_f = K_f c \quad (1.4.5-2)$$

alakú kifejezés lesz érvényes a rendszerek fagyáspontcsökkenés értékeire vonatkozólag (ahol $K_{f,\text{víz}} = 1,86 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}$, illetve a „c” pedig mol dm^{-3} egységekben értendő).

2. Célkitűzés

Az irodalomban^[2,3] leírtak szerint az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- között lúgos közegben nincs kölcsönhatás. Korábban, a kutatócsoportunkban készült egyik projektmunka^[25] alapján bebizonyítottuk, hogy extrém lúgos körülmények között valószínűleg létezik a két oldatbeli részecske között valamiféle interakció. A diákköri dolgozatom legfőbb célkitűzése, a kölcsönhatás létének alátámasztásán kívül az Al(III)/Gluc^- rendszer kvantitatív és egyben pontosabb kvalitatív leírása is. Ennek tükrében a kitűzött célokat az alábbi pontok szerint taglalhatjuk:

- I. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kölcsönhatásának vizsgálata Gluc^- -tal erősen lúgos oldatokban, multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{27}Al) NMR-spektroszkópia és fagyáspontcsökkenés mérés alkalmazásával.
- II. Az esetlegesen képződő komplex(ek) észlelése, azonosítása és a stabilitási állandó(ik) megbecslése valamely alkalmazott módszerrel (^1H NMR-spektroszkópiás, polarimetriás, konduktometriás, illetve Raman-spektroszkópiás mérések alapján).
- III. Oldatszerkezeti vizsgálatok segítségével a saját és a mások által publikált eredményekkel összhangban lévő modell megalkotása a rendszerről.

3. Kísérleti rész

3.1 Vegyszerek és oldatkészítés

4. táblázat. Az általunk használt vegyszerek gyártója és a tisztasága.

Vegyület neve	Gyártó	Tisztaság
Al	J. M. & Co.	99,99 % „Super pure”
D ₂ O	Merck & Co.	99,96%
NaCl	Spektrum-3D	99,9% analitikai reagens
Na-D-glükonát	Sigma-Aldrich	min. 99%
NaOH	Spektrum-3D	min 98% analitikai reagens

A méréseink során szükségünk volt pontos koncentrációjú NaOH oldatra. Minden egyes lúgoldat egy előzőleg elkészített tömény NaOH oldat hígításával készült. A tömény lúgot egy teflon bevonatú, csavaros (ugyancsak teflon bevonatú) polipropilén kupakkal ellátott, 1 literes üvegedényben készítettük el. Az üvegedénybe beletöltött 700 g (MilliQ) desztillált vízbe, állandó keverés, ill. hűtés mellett 800 g szilárd NaOH granulátumot mértük be. Az így kapott oldatot egy napig kevertettük mágneses keverőn majd egy Pall Corporation Vesapor 450 (0,45 μm) szűrővel ellátott, vákuum pumpával működő, szűrőberendezés segítségével leszűrtük. Ezek után a tömény lúgoldat sűrűségét egy hőmérővel és oldalt kapillárisal ellátott piknométerrel lemértük. A piknométernek először szárazon határoztuk meg a tömegét analitikai mérlegen; majd desztillált vízzel feltöltve, 25 °C-on termosztálva is lemértük a tömegét, végül a két adat különbségéből és a desztillált víz 25 °C-os sűrűségi adatából megkaptuk a piknométer aktuális térfogatát. Az eszköz újabb gondos kiszárítása után feltöltöttük az előzőleg elkészített tömény lúgoldatunkkal, lemértük a tömegét, majd meghatároztuk a sűrűségét 25 °C-ra termosztálva. Ezt a procedúrát többször megismételve, az átlag sűrűségi adat alapján, szintén az irodalomban található, NaOH oldatokra vonatkozó sűrűségi és koncentrációs táblázat^[26] segítségével kiszámítottuk az oldatunk pontos koncentrációját. Az így kapott tömény oldatunkból automata pipetta segítségével, vagy tömeg alapján történő beméréssel hígítva kaptuk meg az egyes hígított oldatokat, illetve bizonyos

esetekben a további pontosítás érdekében pH-potenciometriás készülék segítségével határoztuk meg, a lehető legpontosabban a NaOH oldatok tényleges koncentrációját (max 0,5 % eltérés volt tapasztalható a két adat között).

Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oldat előállítását az irodalomban leírtak szerint végeztük.^[27] A 1,00 és 2,00 mol/dm³ koncentráció közötti aluminát oldatokban tapasztalható $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadékkiválás miatt, a csoport korábbi kísérletei alapján minden esetben számított mennyiségű körülbelül 54 g alumínium drótot oldottunk fel 500 cm³ térfogatú 8,000 M NaOH oldatokban. A közel egy hetes, termosztált kevertetéssel kapott körülbelül 1,5 g/cm³ sűrűségű törzsoldatot szintén egy Pall Corporation Vesapor 450 (0.45 μm) szűrővel ellátott, vákuum pumpával működő szűrőberendezés segítségével szűrtük le. A törzsoldat sűrűségének és az alumínium drótok, ill. a párolgás okozta tömegveszteség ismeretében kiszámítottuk a közelítőleg 4 mol/dm³-es aluminát oldatok pontos koncentrációit.

Ezekből a törzsoldatokból tömeg alapján történő hígítással készített oldatokat használtuk a további bemérésekhez. Az esetek többségében szükség volt az aluminát oldatokban jelenlévő többlet NaOH tartalom felül még további NaOH oldat hozzáadására is, ekkor vagy az előzőleg elkészített, tömény NaOH oldatokból, tömeg alapján mértünk be további lúgot, vagy pedig egy pontosan ismert koncentrációjú hígított NaOH oldatból mértük be a kérdéses mennyiséget a megfelelő teljes hidroxidion koncentráció, azaz a kívánt pH elérése érdekében. A polarimetriás mérésekhez elengedhetetlen feltétel volt az ionerősség beállítása. Az ionerősséget minden oldat esetén NaCl-dal állítottuk be 1,00 M-ra.

Az NMR mérésekhez kis térfogatú oldatokra volt szükség, ezért azok 10 cm³ térfogatú „A” jelzésű mérőlombikokban készültek el. A polarimetriás oldatok térfogata 50,00 cm³ volt minden esetben („A” jelzésű mérőlombikokban), annak érdekében, hogy a küvettába történő betöltés előtt minél többször legyünk képesek annak átöblítésére. Az UV-Vis spektrofotometriás, illetve Raman-spektroszkópiás mérésekhez 25, illetve 50 cm³-es, „A” jelzésű mérőlombikokban készült oldatokat használtunk. A ¹H NMR-, illetve a UV-Vis spektrofotometriás és Raman-, -spektroszkópiás mérések esetén az ionerősséget nem állítottuk be állandó értékre, mivel a ¹H NMR esetében jelentős hidroxidion felesleget alkalmaztunk, illetve a Raman- spektrumokat pedig csak minőségileg értékeltük ki.

3.2 Alkalmazott berendezések, illetve mérési és kiértékelési módszerek

Az NMR spektrumokat Bruker Avance DRX 500 NMR spektrométerrel rögzítettük, amely egy 5 mm-es szélessávú szondával rendelkezik, z-irányú mágneses térgradienssel. A mérések során a hőmérsékletet $25,0 \pm 0,1$ °C-on tartottuk, a mágneses tér homogenizálását pedig víz és nehézvíz oldószer elegyre végeztük. Az oldatok minden esetben 20 v/v% D₂O-t tartalmaztak. Az adatgyűjtés a ¹H és az ²⁷Al NMR spektrum esetén 128 ismétlésből (scan-ből) állt. A ¹³C NMR mérések során 1024 scan-ig ment el a felvételek száma. A ¹H NMR mérések során különösen odafigyeltünk az egyes spektrumok felvételekor, hogy a lehető legtöbb paraméter és körülmény egyezzen meg az egyes sorozatok esetében (pontosan azonos minőségű mintatartó, pontosan azonos mérési beállítások, stb.) annak érdekében, hogy a lehető legkisebb hibája legyen az esetleges csúcsok alatti területeik, illetve félértékszélességeik vizsgálatánál. A fagyáspontcsökkenés-méréshez Beckmann-hőmérőt használtunk. A Beckmann-hőmérő az alsó higanyzsákon kívül egy felső tartállyal is rendelkezik. Ennek köszönhetően a higany mennyisége szabályozható, attól függően, hogy milyen hőmérsékleten kívánunk mérni. A hőmérő 0,01 °C pontosságú skálával van ellátva, és hőmérsékletváltozást lehet a segítségével vizsgálni (abszolút hőmérséklet mérésére nem alkalmas).

A polarimetriás méréseket egy Lippich-féle polariméteren végeztük (1. kép), 2 dm-es optikai úthossz mellett, $25,0 \pm 0,1$ °C-on, $I = 1,00$ M (NaCl) ionerősségen, Na-lámpát használva fényforrásként.

A potenciometriás méréseket Metrohm 888 Titrandó automata titrálóberendezéssel végeztük el. Az elektródok közötti egyensúlyi potenciálkülönbségeket a hozzáadott sósavoldat térfogatának (0,50 cm³) függvényében jegyeztük le. A mérésekhez a tanszéken készített platinázott platinaelektródot, illetve Ag/AgCl/NaCl referenciaelektródot használtunk. Az alkalmazott cella diagramja az alábbi:



A potenciometriás mérések során $25,00 \pm 0,02$ °C-os hőmérsékletet, valamint állandó keverést biztosítottunk. Az oldaton 1 atm nyomású hidrogéngázt buborékolattunk át, és a további titrálások esetén többször is ellenőriztük az egyensúly beállását a cellában. A kalibráció során a számításokhoz szükséges normálpotenciál-értékeket, azonos körülmények mellett végrehajtott sav-bázis titrálások értékeléséből nyertük. Az elektródok kalibrációját

kielégítőnek találtuk a lúgos pH-tartományban ($\text{pH} \leq 14,5$ -ig) az egyenesek meredekségei is jó egyezést mutattak a Nernst-egyenlet elméleti értékével (59,16 mV).

A Raman spektrumokat egy Ocean-Optics benchtop Raman készülék segítségével, 250 mW-os lézerteljesítményen, kvarcküvetében a $100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományon, 4 cm^{-1} -es optikai felbontással vettük fel. A spektrumakkumuláció mértéke 2048-ig ment el, az adatgyűjtés szögét pedig 180° -ra állítottuk be.

A konduktometriás méréseket egy WPA CMD510 Bench meter konduktométerrel végeztük. Maga az elektród rozsdamentes acélgyűrűkkel szerelt, cellaállandója $K = 1,00 \text{ cm}^{-1}$, és beépített hőmérséklet szenzorral van ellátva. A műszer kalibrálásához egy $12,8 \text{ mS.cm}^{-1}$ fajlagos vezetőségű standard oldatot (*Merck & Co.*) használtunk.

Az UV-Vis spektrumokat egy AnalytikJena Specord 200-as típusú, két fényutas spektrofotométeren vettük fel.

A mérési adatok kiértékeléséhez a PSEQUAD nevű program csomagot használtuk.^[28] A mérési eredményeket abszorbancia-analóg mennyiségekként kezelve értékeltük ki, mivel mind a ^1H NMR, mind a polarimetriás méréseinknél érvényes az egyes oldatbeli részecskék által okozott effektusok additivitása.

4. Eredmények ismertetése

4.1 Al(III)-glükonát kölcsönhatás bizonyítása pH > 12 oldatokban

Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- közötti kölcsönhatás lúgos közegbeli bizonyítására és mennyiségi jellemzésére a legalkalmasabbnak a multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{27}Al) NMR-spektroszkópiát, illetve a fagyáspontcsökkenés mérést találtuk.

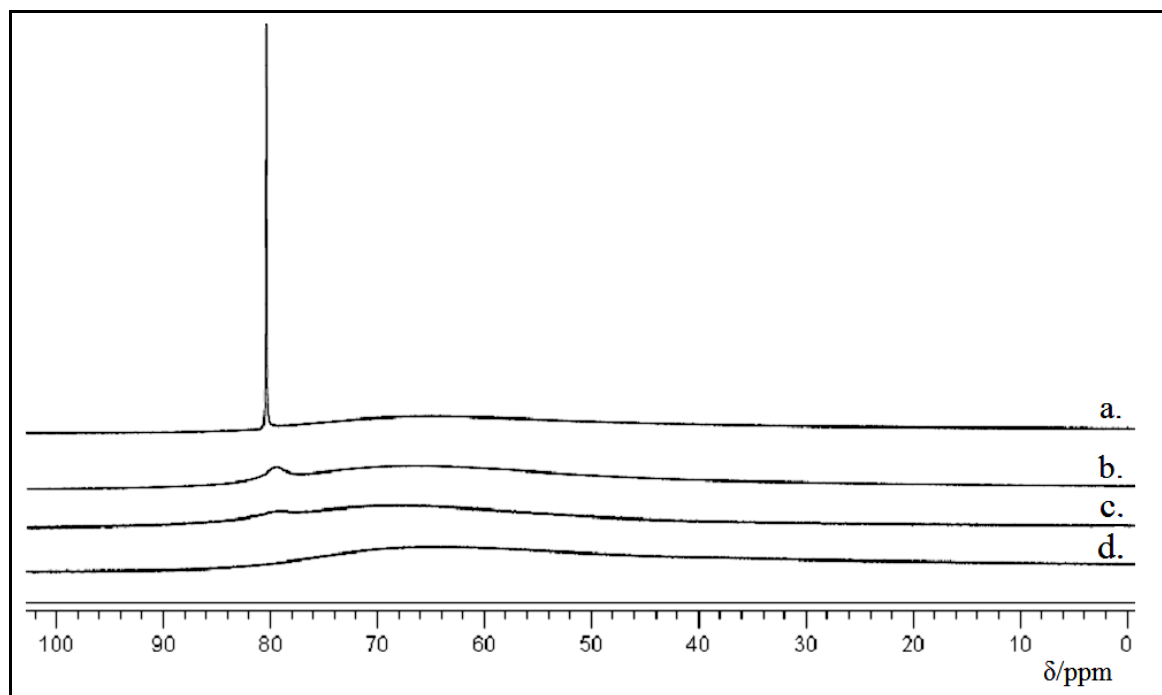
4.1.1 Multinukleáris NMR-spektroszkópiás vizsgálatok

A kezdeti NMR mérésekhez két oldatsorozatot készítettünk. Az elsőben állandó Gluc^- bemérési koncentráció (továbbiakban $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$) mellett az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ bemérési koncentrációját (továbbiakban $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$) változtattuk 0,000 M-ról egészen 0,500 M-ig. A második sorozatban éppen ellentétesen, az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ koncentrációja 0,100 M-on volt állandó értéken rögzítve, míg a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ koncentrációt növeltük 0,000 M-ról 0,500 M-ra. Mindkét esetben a teljes NaOH koncentráció (a továbbiakban $[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$) 0,200 M-ra volt beállítva. Ezeket az oldatokat vizsgáltuk meg a multinukleáris NMR-spektroszkópia segítségével.

4.1.1.1 ^{27}Al NMR

Az ^{27}Al NMR-spektroszkópiás mérésekhez először egy mérési protokollt állítottunk fel, mely során az NMR skála referenciapontját (0,000 ppm) az Al(III) oktaéderes formájához igazítottuk. Ehhez 0,300 M AlCl_3 sósavas (3,000 M) oldatának ^{27}Al NMR spektrumát rögzítettük. Az előbb említett második oldatsorozatunk spektrumain az általunk $\sim 80,61$ ppm-nél észlelt, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ^{27}Al NMR jele a Gluc^- koncentrációjának növelésével fokozatosan kiszélesedett, $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}/[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} \geq 2,00$ esetében pedig szinte teljesen beleolvadt az alapvonalba, mely jelzi az oldatbeli részecske kémiai környezetbeli megváltozását (6. ábra). Az 50 és 80 ppm között megfigyelhető széles sáv a mintatartó alumínium tartalmának tulajdonítható, mely a spektrumokból egyfajta háttérkorrekcióként kivonható. Az egyes ^{27}Al NMR jelek félértékszélességének egyensúlyi vizsgálatára nem tértünk ki, mivel azok az oldatok viszkozitásaitól is függenek, ami változik az egyes oldatsorozatokon belül. Fontos megjegyezni, hogy a ^{27}Al izotóp ($I = 5/2$) ugyan 100%-ban van jelen a természetben, és pl. az $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ jele jól mérhető, de a kvadrupólus mag NMR jele torzult szimmetriájú környezetben kiszélesedik, mint ahogyan az az esetünkben is észlelhető volt. Az NMR-

spektroszkópia tehát gyakran az Al(III)-komplexek ligandumainak a jelén mérve hasznos igazán.



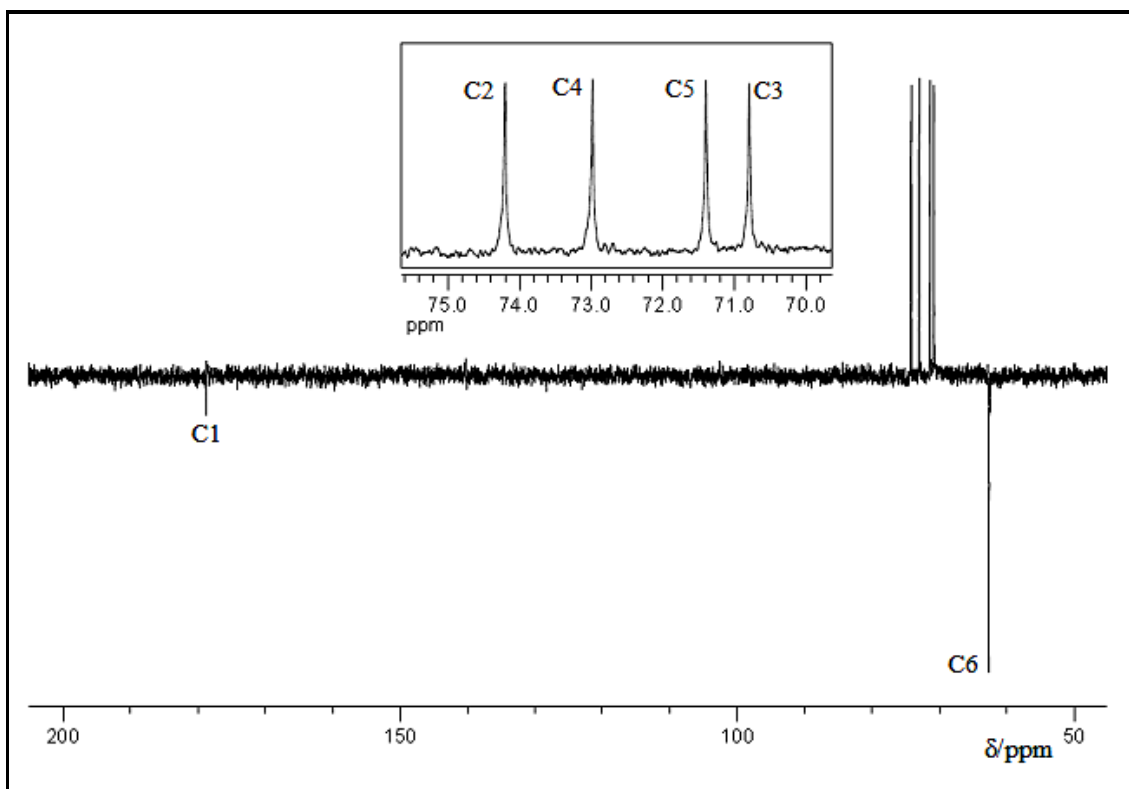
6. ábra. Az Al(OH)_4^- ^{27}Al NMR spektrumai $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ koncentráció növelésének függvényében ($[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}/[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}} = 0,0$ (a.); 1,0 (b.); 2,0 (c.); 5,0 (d.))

4.1.1.2 ^{13}C NMR

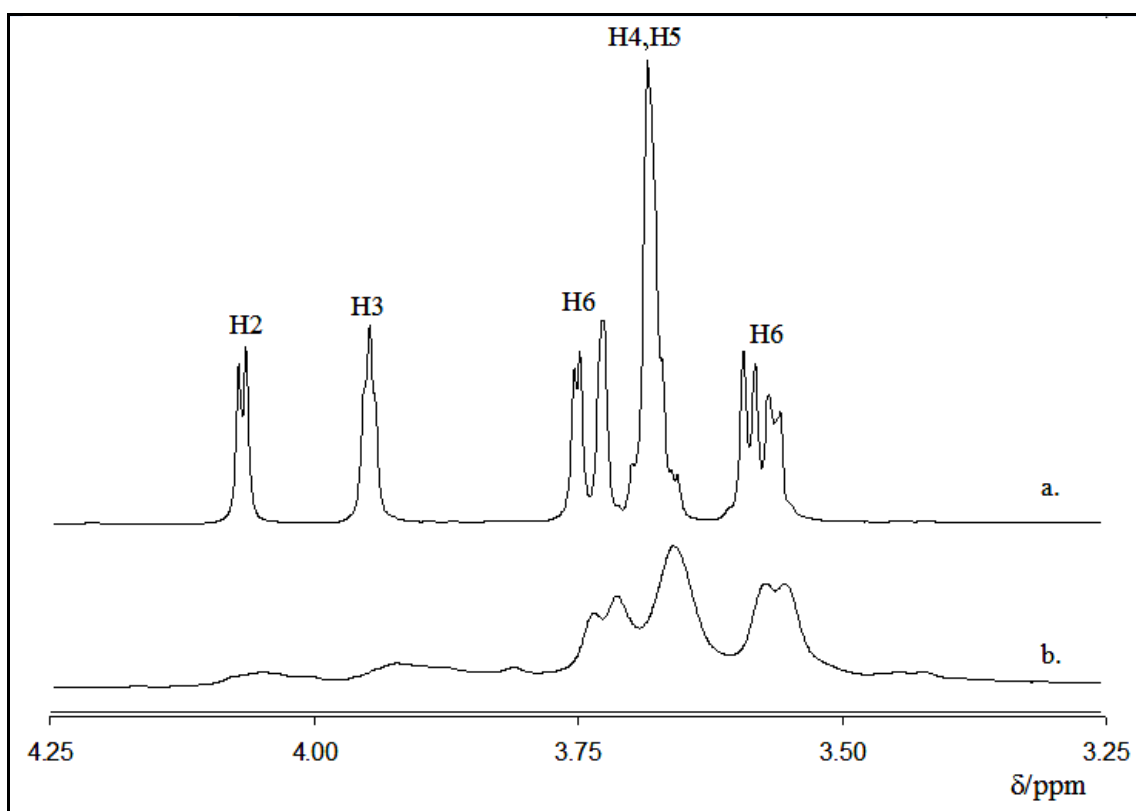
Az oldatok ^{13}C NMR spektroszkópiás vizsgálata során felvettük egy lúgos Gluc^- (0,200 M) oldat ^{13}C NMR spektrumát, ami a 7. ábrán látható. Az Al(OH)_4^- hozzáadására ezek a jelek teljesen eltűnnek, ami a ^{13}C jelek relaxációs idejének megváltozásához köthető. Végeredményben a ^{13}C NMR mérések a további, részletesebb vizsgálatokhoz nem bizonyultak alkalmasnak.

4.1.1.3 ^1H NMR

Az oldatok ^1H NMR-spektroszkópiás vizsgálata során csak az első oldatsorozatunk spektrumait rögzítettük ($[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100$ M, $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}} = 0,000 - 0,500$ M, $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,200$ M). A Gluc^- hat protonjának NMR jele közül jól láthatóan elsősorban a C2, illetve a C3 alkohol-csoportjához köthetőek szélesedtek ki a legjelentősebb mértékben az Al(OH)_4^- hozzáadásának hatására (8. ábra). Az $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}}$ koncentrációjának növelésével újabb ^1H NMR csúcsok is jelentek meg a spektrumunkban, jelezve, hogy egy ismeretlen, új oldatbeli részecske van a rendszerünkben.



7. ábra. A $[Gluc^-]_{tot} = 0,200\text{ M}$ koncentrációjú oldat ^{13}C NMR spektruma, $[OH^-]_{tot} = 0,200\text{ M}$ mellett.



8. ábra. A $[Gluc^-]_{tot} = 0,100\text{ M}$ koncentrációjú oldat ^1H NMR spektruma, $[OH^-]_{tot} = 0,200\text{ M}$ mellett, $[Al(OH)_4^-]_{tot} = 0,000\text{ M}$ (a.) ill. $0,100\text{ M}$ (b.) jelenlétében (A feltüntetett ^1H NMR jelek a $Gluc^-$ ugyanazon sorszámú C-atomjaihoz kapcsolódó protonok jelei).

4.1.1 Fagyáspontcsökkenés mérés

Abban az esetben, ha a két oldatbeli részecske között komplexképződési reakció játszódik le, akkor a lúgos alumínát oldatot, illetve a Gluc^- -ot is tartalmazó oldatok fagyáspontcsökkenésének mért ($\Delta T_{m,\text{mért}}$) értékének kisebbnek kell lennie, mint a komponenseket azonos koncentrációban, de külön-külön tartalmazó oldatokban mért fagyáspontcsökkenések összege. A maximális részecske-koncentrációt feltételezve a várható fagyáspontcsökkenés értékeit az (1.4.5-2) összefüggés alapján számoltuk ki ($\Delta T_{m,\text{max}}$). A mérésekhez három oldatot készítettünk. Az oldatok adatait, valamint a mért és számított fagyáspontcsökkenés értékeit az 5. táblázat foglalja magába.

5. táblázat. A fagyáspontcsökkenés méréshez készített oldatok pontos adatai, a mért $\Delta T_{m,\text{mért}}$ illetve a számított $\Delta T_{m,\text{max}}$ értékükkel együttesen feltüntetve.

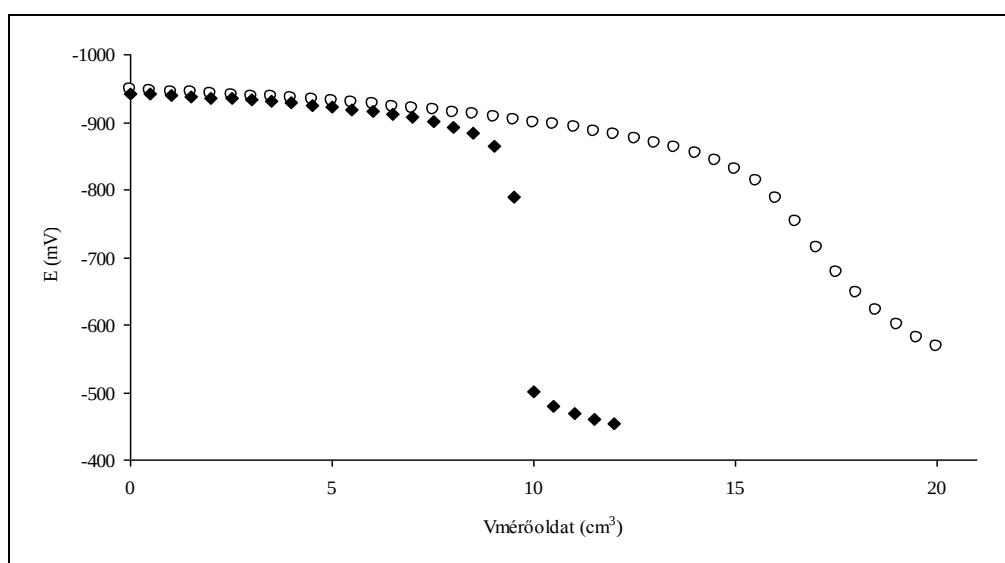
Oldat sorsz.	$[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$ / M	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ / M	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ / M	Σc / M	$\Delta T_{m,\text{max}}$ / °C	$\Delta T_{m,\text{mért}}$ / °C
1.	0,50	0,50	-	2,00	3,72	3,85
2.	-	-	0,50	1,00	1,86	1,87
3.	0,50	0,50	0,50	3,00	5,58	4,30

Észrevehető a jelentős fagyáspontcsökkenés változás a 3. oldat $\Delta T_{m,\text{max}}$ és $\Delta T_{m,\text{mért}}$ értékei között, ami ékes bizonyítéka annak, hogy az alumínát és a Gluc^- között, részecskeszám csökkenéssel járó folyamat, azaz komplexképződési reakció játszódik le (hiszen mindemellett csapadékkiválás nem volt tapasztalható a rendszerben).

A ^{27}Al és ^1H NMR, valamint a fagyáspontcsökkenés mérések alapján már biztosan kijelenthetjük, hogy a Gluc^- kölcsönhatásba lép az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -tal és valamiféle komplexet képez az erősen lúgos tartományban. A továbbiakban részletesebben megvizsgáljuk ezt a folyamatot a ^1H NMR-spektroszkópia módszerével hasonló körülmények mellett, hiszen a multinukleáris NMR mérések közül ez bizonyult a leginformatívabbnak.

4.2 Az Al(III)/glükonát rendszerben fennálló egyensúlyok tárgyalása

Az Al(III)/Gluc⁻ rendszert potenciometriás vizsgálatnak is alávetettük az erősen lúgos pH-tartományon belül. A mérések során egy 82,00 cm³ térfogatú oldatot titráltunk 1,0288 M koncentrációjú HCl, illetve 1,000 M NaCl oldatával (9. ábra). A titrálandó oldatok összetétele a következők szerint változtak: 1. titrálásnál (jele az ábrán: ♦): [Gluc⁻]_{tot} = 0,2439 M, [OH⁻]_{tot} = 0,100 M; 2. titrálás (jele az ábrán: ○) esetében: [Gluc⁻]_{tot} = 0,100 M, [OH⁻]_{tot} = 0,101 M, [Al(OH)₄⁻]_{tot} = 0,101 M. A titrálások során 0,50 cm³-enként regisztráltuk az egyensúlyi potenciál értékét (mV), a kiindulási pH pedig mindkét esetben 13,00 volt.

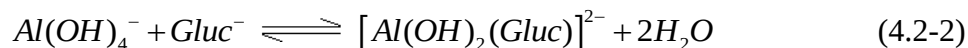
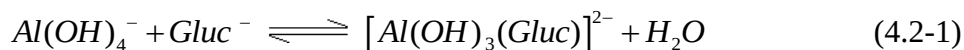


9. ábra. Az Al(OH)₄⁻/Gluc⁻ rendszer pH-potenciometriás titrálási görbéi ($T = 25,00 \pm 0,02$ °C).
Titrált oldatok pontos adatai: 1. titrálásnál (jele az ábrán: ♦): [Gluc⁻]_{tot} = 0,2439 M, [OH⁻]_{tot} = 0,100 M;
2. titrálás (jele az ábrán: ○) esetében: [Gluc⁻]_{tot} = 0,100 M, [OH⁻]_{tot} = 0,101 M, [Al(OH)₄⁻]_{tot} = 0,101 M.

Az Al(OH)₄⁻-ot és Gluc⁻-ot tartalmazó oldatok pH-potenciometriás titrálási görbéje szinte tökéletesen egybeesett az azonos körülmények között mért Al(OH)₄⁻-mentes oldatok titrálási görbéinek megfelelő szakaszával a lúgos pH-tartományon belül (pH = 11,00 – 13,00 között). Ezek ugyanazon eredményekre vezetnek, mint amikről a korábban említett publikációk is beszámoltak.^[2,3] Tehát a potenciometriás mérések alapján reprodukáltuk az irodalomban leírtakat, miszerint az Al(OH)₄⁻, illetve a Gluc⁻ között ezzel a módszerrel nem észlelhető a kölcsönhatás pH > 12 oldatokban.

Az eddigi megfigyeléseink alapján megfogalmaztunk egy munkahipotézist, miszerint az általunk megfigyelt, Al(OH)₄⁻ illetve a Gluc⁻ közötti komplexképződési folyamat(ok), erősen lúgos tartományban egyszerű kondenzációs reakció(k), hiszen bruttó pH-változás nem tapasztalható a reakció során. A hipotetizált reakció közismert a periódusos rendszerben az

Al(III)-mal azonos főcsoportban található B(III), bórsav formájának vicinális diollokkal lejátszódó folyamataiban is (bórsav-észter képződés). Tehát a rendszerben jelenlévő Gluc^- (ill. GlucH_1^{2-} , mivel ebből a szempontból megkülönböztethetetlen a két részecske) az alábbi folyamatok szerint képezhet monokomplexeket az Al(OH)_4^- -tal:



A fenti két reakcióegyenlet feltételezi, hogy a Gluc^- valamely OH-csoportja deprotonálódik a koordinálódás során és ugyanakkor ő maga leszorít egy vagy kettő hidroxid-iont az aluminát részecskéről, amikből ezután egy vízmolekula képződik. Hasonlóan felírható még többféle egyenlet is, hiszen nem zárhatóak ki többmagvú- vagy akár bisz-komplexek képződése sem a rendszerben.

Megállapítottuk, hogy a komplexképződés pH-függetlenségének bizonyításához szükséges különböző $[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$ -okon kvantitatív méréseket kivitelezni és célszerű az így meghatározott stabilitási állandókat összehasonlítani, hiszen így tudunk további következtetéseket levonni a rendszerünkben fennálló egyensúlyok pH-függésével kapcsolatban.

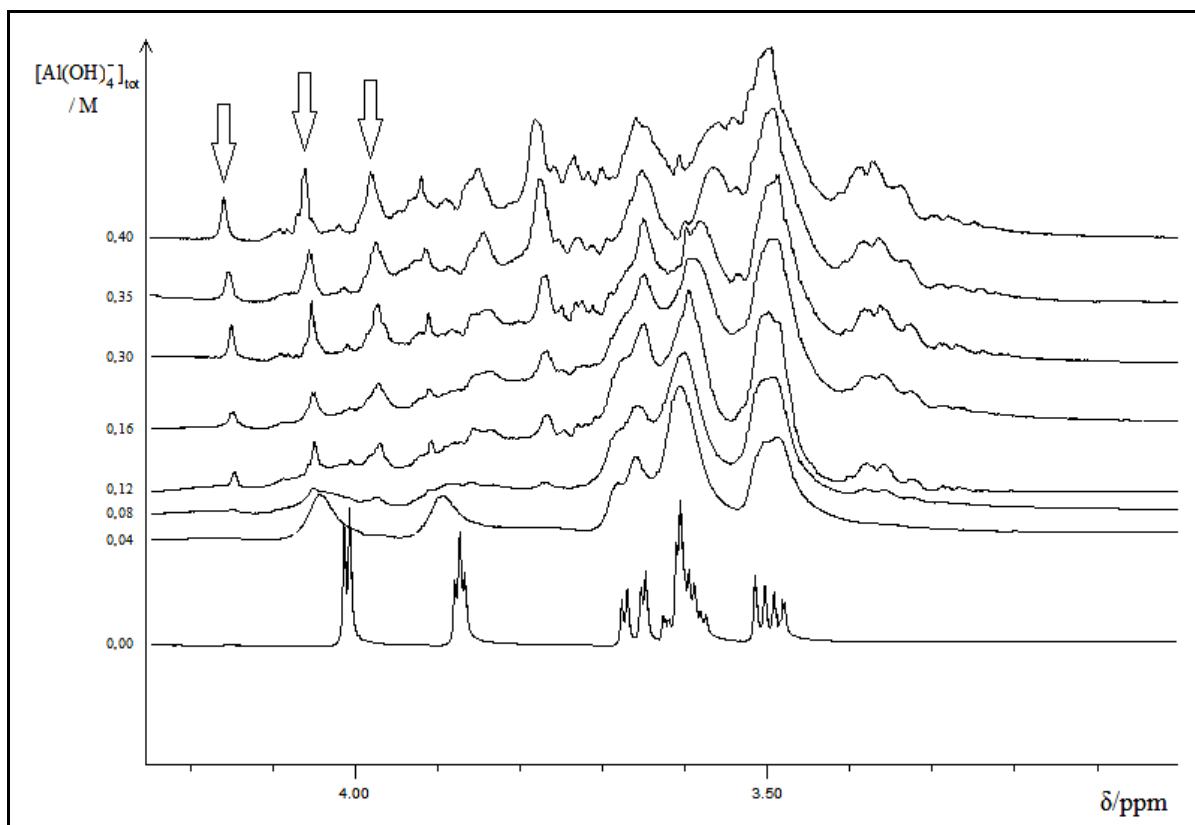
4.3 Az Al(III)-glükonát komplex stabilitási állandójának meghatározása

4.3.1 Kvantitatív ^1H NMR-spektroszkópiás mérések eredményei

A komplexképződés látszólagos stabilitási állandójának megbecslése céljából először az NMR spektroszkópiát alkalmaztuk. Ahhoz, hogy a ^1H NMR jelek integrálja arányos legyen az adott kémiai környezetben lévő ^1H koncentrációjával, a mérések során nagy hangsúlyt fektettünk arra, hogy minden esetben a lehető legjobban egyezzen a kivitelezési mód a különböző spektrumsorozatok felvételekor. Ezalatt azt értjük, hogy az összes mérést azonos műszer beállítások mellett végeztük, ugyanolyan típusú NMR-csőben, továbbá a hőmérsékletet is mindvégig állandó ($25,0 \pm 0,1$ °C) értéken tartottuk. Az oldatokban a Gluc^- bemérési koncentráció, a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,200$ M volt, ami mellett változtattuk a aluminát koncentrációt, $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}} = 0,000 - 0,400$ M között. A három sorozatot $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,500$ M, $1,000$ M, illetve $1,667$ M koncentráció mellett készítettük el. Fontos megemlíteni, hogy ezeket a spektrumokat a víz proton jele elnyomásának alkalmazása nélkül, azonos RG-érték (adóvevő erősítés) mellett vettük fel, annak érdekében, hogy a csúcsok

integráljai reprezentálják az adott körülményeket. Észrevehető volt, hogy a pH növelésével az egyes sorozatok között a ^1H csúcsok egyre jobban átfedtek egymással, illetve nagyobb kémiai eltolódások felé vándoroltak. A spektrumok felvételét követően döntő fontosságú kérdés volt a megfelelő értékelés alapjául szolgáló integrálandó csúcs kiválasztása. Az észrevételeink alapján minden egyes sorozatban legalább három olyan ^1H NMR jel van, ami az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ növelésével jelentkezik, tehát a komplexhez köthető és egyben viszonylag jól el is különíthető a többitől. Ezek a jelek sorozatonként más és más ppm-es kémiai eltolódásnál jelentkeznek, és viszonylag kis hibával integrálhatóak (10. ábra).

A különböző ^1H NMR spektrumok kiértékelésekor a 10. ábrán megjelölt csúcsok integráljait használtuk. Kezdetben nem szabtuk meg, hogy a rendszerben milyen oldatbeli részecskék keletkezhetnek. A lehető legkevesebb részecskét feltételezve próbáltuk leírni a rendszert. A megfelelő részecskemátrix változtatásával kielégítő illesztési paramétert csak 1:1 arányú komplex képződésének feltételezése mellett kaptunk.



10. ábra. Az $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,200 \text{ M}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,000 - 0,400 \text{ M}$, koncentrációjú oldatsorozat ^1H NMR spektrumai $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,500 \text{ M}$ mellett. A nyíllal feltüntetett csúcsok integráljait vettük a további értékelés alapjául, a látszólagos stabilitási állandó meghatározásának érdekében.

Ezek alapján a modellfüggvényünket az alábbi egyensúlyok és anyagmérleg alapján építettük fel:

Az Al(III) bruttó anyagmérlege:

$$\left[Al(OH)_4^- \right]_{tot} = \left[Al(OH)_4^- \right] + \left[AlGluc \right], \quad (4.3.1-1)$$

ahol az AlGluc a keletkező 1:1 ligandum:fémion arányú komplex(ek)et szimbolizálja.

A $Gluc^-$ teljes anyagmérlege:

$$\left[Gluc^- \right]_{tot} = \left[Gluc^- \right] + \left[GlucH_{-1}^{2-} \right] + \left[AlGluc \right] \quad (4.3.1-2)$$

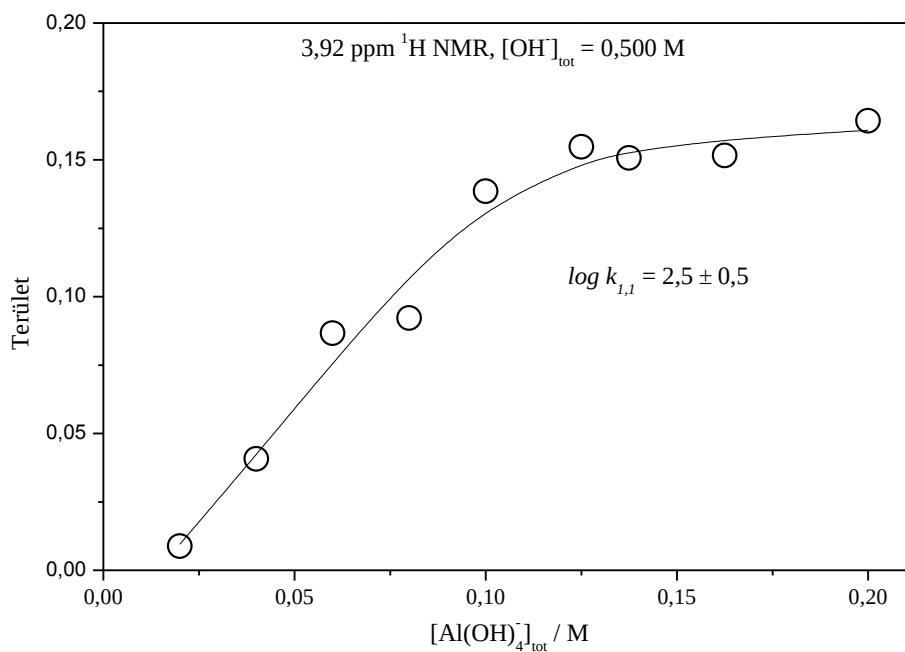
A $Gluc^-$ második deprotonálódási állandóját a kiértékelés során egy, a kutatócsoportunk által korábban meghatározott állandó értéken tartottuk:

$$K_{2,s} = \frac{\left[GlucH_{-1}^{2-} \right] \cdot \left[H^+ \right]}{\left[Gluc^- \right]} \quad (4.3.1-3)$$

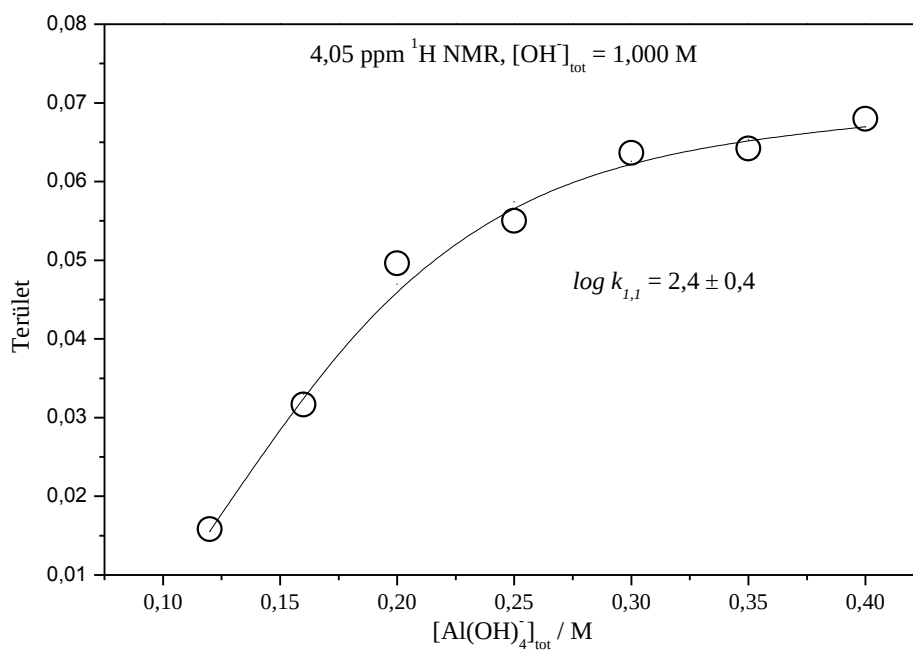
Számoltuk a 1:1 ligandum:fémion arányú komplexünk képződési állandóját, mely esetben nem voltunk képesek elkülöníteni a $Gluc^-$ megfelelő pH-n jelenlévő két formáját (tehát a $Gluc^-$ és a $GlucH_{-1}^{2-}$ egyensúlyi koncentrációját együttesen szimbolizálja a $[Gluc]$ illetve a részecskéket a Gluc rövidítés):

$$k_{1,1} = \frac{\left[AlGluc \right]}{\left[Al(OH)_4^- \right] \cdot \left[Gluc \right]} \quad (4.3.1-4)$$

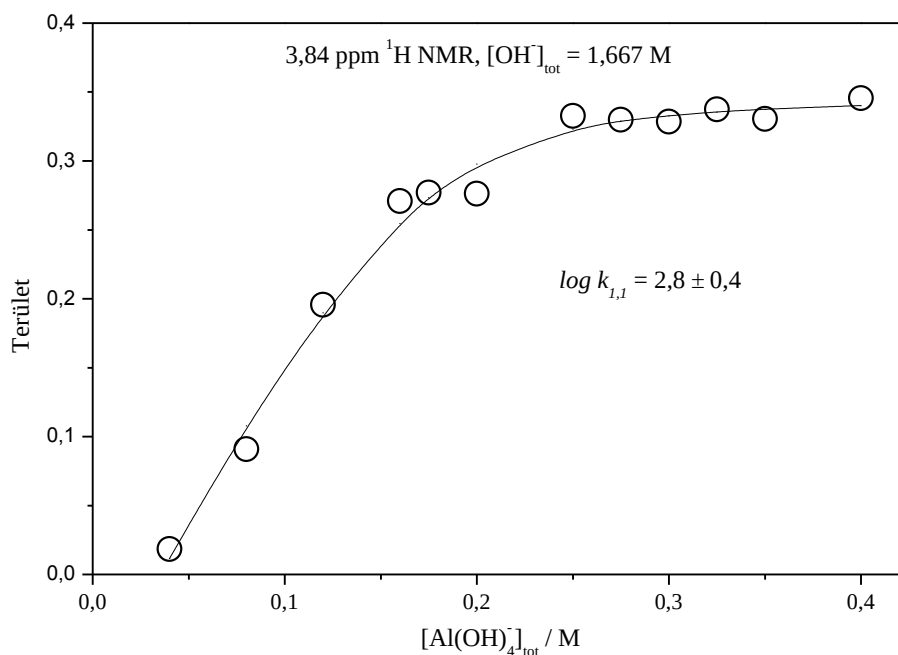
Az $[OH^-]_{tot} = 0,500$ M (11. ábra), $1,000$ M (12. ábra) és $1,667$ M (13. ábra) koncentrációjú oldatsorozatoknál rendre a $\sim 3,92$; $\sim 4,05$; $\sim 3,84$ ppm-nél jelentkező, fokozatosan növekvő 1H NMR jeleket vettük a kiértékelés alapjául. A megfelelő oldatban az adott ppm-nél jelentkező 1H NMR jel integráljai segítségével adtunk becslést a komplexünk látszólagos stabilitási állandójára. A megfelelő illesztés során mindvégig maximum 99 iterációt alkalmaztunk, mivel ennyi minden esetben elégségesnek bizonyult, hogy a mért és a számított adatok eltérését minimalizáljuk.



11. ábra. Az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,500 \text{ M}$ koncentrációjú oldatsorozatunk ^1H NMR spektrumain belül a $\sim 3,92 \text{ ppm}$ -nél növekvő ^1H csúcs területei és az integrálókra illesztéssel kapott látszólagos stabilitási állandó.



12. ábra. Az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 1,000 \text{ M}$ koncentrációjú oldatsorozatunk ^1H NMR spektrumain belül a $\sim 4,05 \text{ ppm}$ -nél növekvő ^1H csúcs területei és az integrálókra illesztéssel kapott látszólagos stabilitási állandó.



13. ábra. Az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 1,667 \text{ M}$ koncentrációjú oldatsorozatunk ^1H NMR spektrumain belül a $\sim 3,84 \text{ ppm}$ -nél növekvő ^1H csúcs területei és az integrálokra illesztéssel kapott látszólagos stabilitási állandó.

A megfelelő csúcsok alatti területek meghatározásánál fontos kiemelni, hogy mivel az alapvonal nem volt jól definiálható, ezért az integrálások során egy kijelölt alapvonalat alkalmaztunk, amelyet a csúcs mellett lévő 6 pont által kijelölt egyenes jelentett, ezért nem lett zérus az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ a nulla y-értéknél. Az egyes integrálások hibáit a korábbi három, (11., 12., 13.) ábrán a megfelelő mérési pontok jelölésére használt körök mérete szimbolizálja.

Ezek alapján kijelenthetjük, hogy az alumínát és Gluc^- közötti komplexképződés pH-függetlennek tekinthető erősen lúgos körülmények között, 1:1 arányú komplex képződik és a stabilitási állandójának az alábbi érték adható:

$$\log k_{1,1} = 2,5 \pm 0,5 \quad (4.3.1-5)$$

A fenti paraméter értékére adott becslés bizonytalanságát nem hagyományos szórásként kell értelmezni, hanem az egy konfidenciasáv, tehát egy tartományt jelöl ki a stabilitási állandóra vonatkozólag. Megállapítható, hogy a ^1H NMR spektroszkópiás mérések számunkra nem elég pontosak ahhoz, hogy pontosabb becslést adjuk a komplex stabilitási állandó értékére. A későbbiekben egy várakozásunk szerint pontosabb módszer, a polarimetria alkalmazására térünk át, hogy alátámaszthassuk, illetve tovább finomíthassuk az eddigi eredményeinket.

4.3.2 Polarimetria alkalmazása

A polarimetriás mérésekhez használt oldatok megtervezése előtt készítettünk egy egyszerű oldatsorozatot (6. táblázat), melynek célja a Gluc^- komplexképződése során fellépő forgatási szög változásának megbecslése volt. Erre a sorozatra kapott mérési adatokat a 14. ábra foglalja össze, melyben már a desztillált víz forgatóképességével, mint nullponttal korrigált mérési adatok találhatóak.

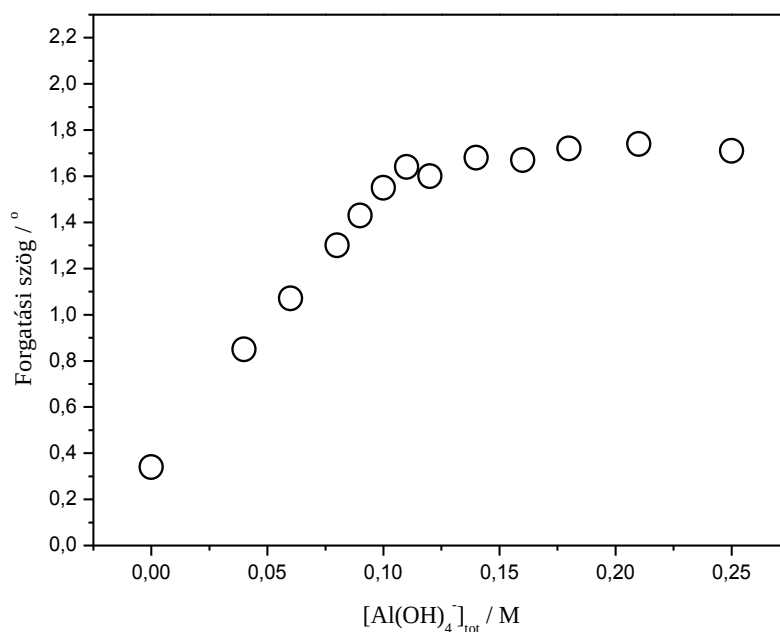
6. táblázat A polarimetriás mérések előkísérleteinek oldat-összeállítása, illetve a desztillált víz forgatásával korrigált forgatási szögek.

Oldatsorsz.	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ / M	$[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$ / M	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ / M	Forgatási szög / °
1.	0,200	-	-	1,14
2.	0,200	1,000	-	1,52
3.	0,200	1,000	0,400	3,91

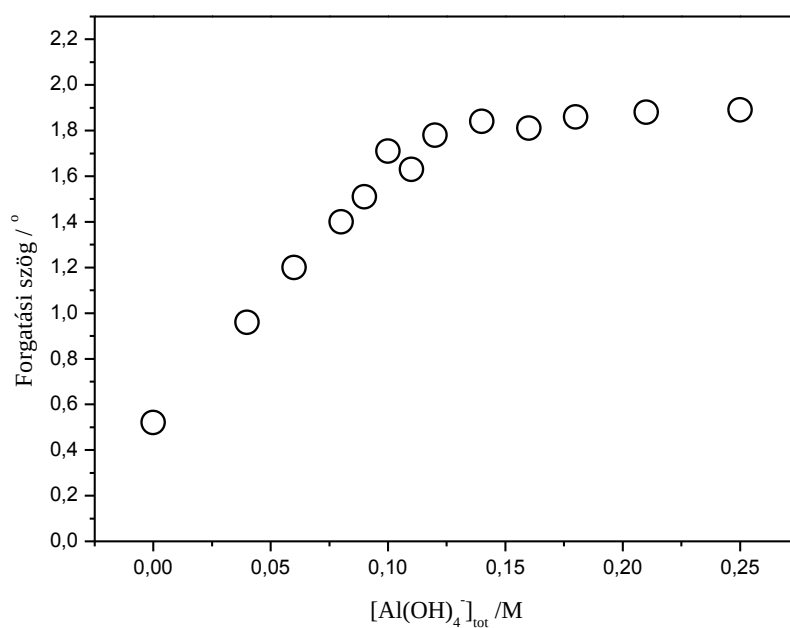
Az adatok alapján beláthatjuk, hogy a GlucH_2^{2-} forgatóképessége nem különbözik nagy mértékben a Gluc^- forgatóképességétől (az 1. és a 2. oldat forgatóképességének különbsége), ám a változás észlelhető, tehát kijelenthetjük, hogy ezen a pH-n a Gluc^- az egyik alkoholos OH-csoportja valamilyen mértékben (az alkalmazott pH alapján ~70%-ban) deprotonálódik. A komplexképződés hatására (3. oldat) a moláris forgatási szög változása kielégítően nagy, ~11,95 – 13,90 °/M értéket vett fel, attól függően, hogy melyik oldatbeli részecske koordinálódásáról volt szó. Az előkísérleteink alapján kijelenthetjük, hogy a rendszerünk jól megtervezett oldatsorozatok segítségével megfelelően mérhető, illetve a stabilitási állandó kiszámítását lehetségessé teszi.

A ^1H NMR méréseink alapján kijelenthetjük, hogy az egyensúlyi állandó túl nagy ahhoz, hogy az NMR méréseknél beállított koncentrációtartományokat alkalmazzuk a polarimetriás mérések során is. A komplexünk előzetesen megmért forgatási szöge alapján tehát a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ koncentrációt 0,100 M-ra kellett, hogy lecsökkentsük annak érdekében, hogy a komplexképződés ne legyen sztöchiometrikus, hiszen abban az esetben nem lenne elegendő információ az egyensúlyi állandóról. Az általunk észlelni kívánt minimális, ~1 ° körüli forgatóképesség mérése érdekében tehát az oldatsorozatokban a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100$ M volt, az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,040 - 0,250$ M között változott. Az ionerősséget minden esetben $I = 1,00$ M-ra állítottuk NaCl-dal. Két oldatsorozatot készítettünk el, az elsőben az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,250$ M, a másodikban pedig $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,650$ M koncentrációjú volt. A desztillált víz forgatásával

korrigált forgatási szögeket ábrázolja a 14. ($[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,250 \text{ M}$), illetve a 15. ábra ($[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,650 \text{ M}$). A mérések hibáját, azaz a leolvasás pontatlanságát az egyes mérési pontokat jelölő körök mérete szimbolizálja.



14. ábra. Az $I = 1,00 \text{ M}$ (NaCl), $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,250 \text{ M}$, $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100 \text{ M}$, koncentrációjú oldatok forgatóképességének változása az $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}} = 0,040 - 0,250 \text{ M}$ függvényében $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.



15. ábra. Az $I = 1,00 \text{ M}$ (NaCl), $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,650 \text{ M}$, $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100 \text{ M}$, illetve koncentrációjú oldatok forgatóképességének változása az $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{tot}} = 0,040 - 0,250 \text{ M}$ függvényében $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.

A polarimetriás adatok illesztésére használt modellfüggvényünk nem sokban tért el a korábbiakhoz képest. Az egyedüli lényeges kritérium, melyet kénytelenek voltunk bevezetni, hogy a Gluc^- és a GlucH_{-1}^{2-} moláris forgatóképességét nem különböztettük meg, egy átlaggal számoltunk, illetve ezt harmadik paraméterként illesztettük a kiértékeléskor. Ezen megállapításunkat két kiegészítő oldatunk forgatóképességének megmérésére alapoztuk, mely szerint $\left[\theta_{m,\text{GlucH}_{-1}^{2-}}\right]_D^{25^\circ\text{C}} = 0,6-0,7 \text{ } ^\circ/\text{M}$ ($[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100 \text{ M}$, $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,900 \text{ M}$) illetve $\left[\theta_{m,\text{Gluc}^-}\right]_D^{25^\circ\text{C}} = 0,7 \text{ } ^\circ/\text{M}$ ($[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100 \text{ M}$, $[\text{NaCl}]_{\text{tot}} = 0,900 \text{ M}$). Ezek alapján az általunk mért oldatokban nincsen akkora különbség a Gluc^- két formájának a moláris forgatóképessége között, ahhoz, hogy a mérési hibán belül képesek legyünk azonosítani azokat külön-külön, ezért az átlaguknak a figyelembevétele a legcélszerűbb. Ez a közelítés megengedhető, hiszen az általunk mért moláris forgatási szögváltozások a koncentrációval besorozva additív mennyiségeknek tekinthetők, illetve a koordinálódás során nem tudunk megkülönböztetést tenni a két részecske között. A komplexképződés hatására bekövetkező forgatóképesség változás tehát ez esetben is kizárólag a komplexképződéshez lesz rendelhető, és az illesztés során is a valós stabilitási állandó értékét fogjuk megkapni.

A mérési eredmények értékeire a PSEQUAD programcsomaggal háromparaméteres becslést hajtottunk végre 50 iteráció végrehajtásával. Ezen a ponton a mért pontok és a számolt pontok közötti eltérés igen kicsinek bizonyult ($\sim 10^{-3}$ -os nagyságrenddel) jelezve, hogy a mérések kivitelezése megfelelő volt. A becsült paraméterekre az alábbi átlagolt értékeket kaptuk:

$$\left[\theta_{m,\text{Gluc}^-/\text{GlucH}_{-1}^{2-}}\right]_D^{25^\circ\text{C}} = 3,8 \pm 0,8 \text{ } (^\circ/\text{M}) \quad (4.3.2-1)$$

$$\left[\theta_{m,\text{AlG}}\right]_D^{25^\circ\text{C}} = 18,6 \pm 1,0 \text{ } (^\circ/\text{M}) \quad (4.3.2-2)$$

$$\log k_{1,1} = 2,53 \pm 0,16; [\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,25 \text{ M} \quad (4.3.2-3)$$

$$\log k_{1,1} = 2,18 \pm 0,19; [\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,65 \text{ M} \quad (4.3.2-4)$$

A stabilitási állandóra kapott adattal kapcsolatban kijelenthetjük, hogy a korábbi ^1H NMR méréseinket alátámasztja, illetve biztosan állíthatjuk, hogy az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- közötti komplexképződés erősen lúgos tartományban pH-függetlennek tekinthető. Az is észrevehető azonban, hogy független mérésekkel a stabilitási állandó értéke csak nagy hibával számítható hasonlóan, mint a moláris forgatási szögek is. A rendszerben észlelhető forgatási szög

változása tehát nem elegendően nagy ahhoz, hogy viszonylag pontosan meghatározzuk a stabilitási állandót független mérések alapján, azaz az ekvivalenciapont helyzete bizonytalan, mivel túl éles a töréspont a függvény menetében. Ebből adódóan további pontosítási lehetőségek nem rejlenek ebben a módszerben.

4.3.3 További vizsgálati módszerek használhatóságának elemzése

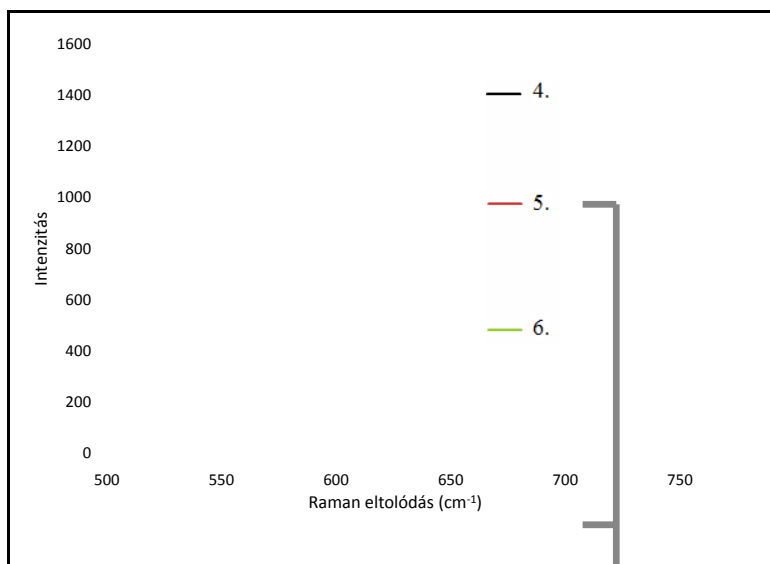
4.3.3.1 Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópiás mérésekhez egy hattagú oldatsorozatot készítettünk. Ezen oldatok pontos bemérési koncentrációit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat A Raman-spektroszkópiás mérésekhez összeállított oldatsorozat pontos adatai. Az első három oldat a 4., 5., illetve a 6. oldat háttérkorrekciója érdekében készültek.

Oldatsorsz.	$[\text{OH}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} / \text{M}$
1.	0,400	-	-
2.	0,400	0,200	-
3.	0,400	0,400	-
4.	0,400	-	0,400
5.	0,400	0,200	0,400
6.	0,400	0,400	0,400

Az 1., 2., 3. sorszámú oldatok a megfelelő háttérkorrekció alapjául szolgálnak. Az egyes spektrumok háttérkorrekcióját jól meghatározott csúcsok intenzitásának vagy integráljának hányadosa alapján történő kivonás segítségével végeztük el. A koordinálódást pedig a 4., 5., 6. sorszámú oldatok háttérkorrigált Raman-spektrumainak, illetve magának az alumínát részecske szimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhető, 625 cm^{-1} körüli hullámszámú csúcsának a változásával követhetjük. A háttérkorrigált Raman-spektrumokat a 16. ábrán láthatjuk.



16. ábra. Az $[OH^-]_{tot} = 0,400\text{ M}$, $[Al(OH)_4^-]_{tot} = 0,400\text{ M}$, illetve $[Gluc^-]_{tot} = 0,000\text{ M}$ (4.), $0,200\text{ M}$ (5.), $0,400\text{ M}$ (6.) koncentrációjú oldatok háttérkorrigált Raman spektrumai.

A 16. ábrán látható magának az alumínát oldatnak a háttérkorrigált Raman spektruma is (4.), amin jól kivehető a megfelelő irodalomban leírt csúcsok közül a legintenzívebb, $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező, a tetrahidroxo-komplex szimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhető csúcs, ellenben a $\sim 535\text{ cm}^{-1}$ -nél, illetve $\sim 702\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező dimerhez köthető antiszimmetrikus vegyértékrezgési sávval, ezek ilyen alumínium-koncentrációnál nem észlelhetők. Megállapítottuk, hogy az $Al(OH)_4^-$ részecske szimmetrikus vegyértékrezgéséhez köthető csúcs intenzitása ($\sim 620\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál) a $[Gluc^-]_{tot}$ növelésének ($4. < 5. < 6.$) hatására fokozatosan lecsökkent, jelezve a komplex kialakulását. További kvantitatív mérések kivitelezése viszont megghiúsult, mert a tapasztalataink szerint a jelek intenzitása nagy mértékben függött a háttérkorrekció módjától. Kijelenthetjük tehát, hogy a mérésekhez használt Raman berendezés továbbiakban nem használható pontos kvantitatív analízisre, a stabilitási állandó becslésére.

4.3.3.1 Konduktometriás titrálások

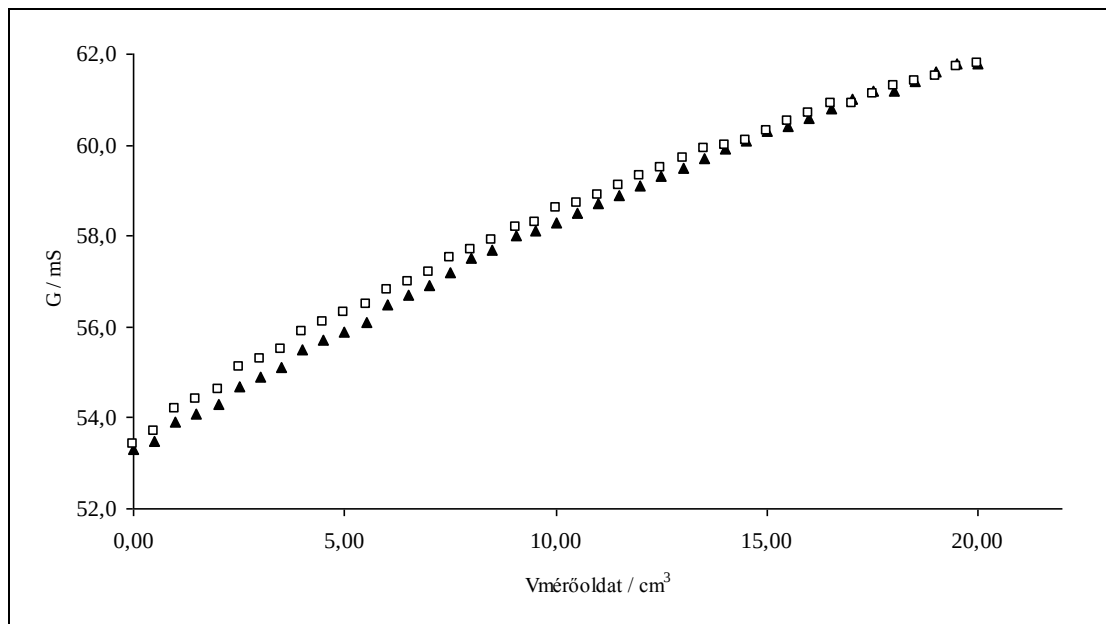
A konduktometriás titrálások során használt oldatok ($V_{össz} = 80,00\text{ cm}^3$; T – 1. és T – 2.), illetve mérőoldatok ($V_{össz} = 25,00\text{ cm}^3$; M – 1. és M – 2.) pontos adatait a 8. táblázat tartalmazza. Célunk ezen mérésekkel a pH-független komplexképződés révén a rendszerben bekövetkező vezetőképességbeli változások követése volt.

8. táblázat A konduktometriás titrálások során használt titrált- (T – 1.), (T – 2.), illetve mérőoldatok (M – 1.), (M – 2.) adatai.

Oldatsorsz.	$[\text{OH}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$
T – 1.	0,100	0,100	-
M – 1.	0,100	0,100	1,000
T – 2.	0,100	-	-
M – 2.	0,100	-	1,000

A (T – 1.) oldat (M – 1.) mérőoldattal történő konduktometriás titrálása során (17. ábra) egy adott állandó $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ koncentráció mellett, a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ növelésével elkészített oldatsorozat tagjainak a vezetőképességbeli változását mérjük

A második titrálás, (M – 2.) oldat adagolása (T – 2.) titrálandó oldathoz, pedig figyelembe veszi az oldatokban bekövetkező vezetőképességbeli változást a NaOH, illetve Gluc^- hozzáadásának hatására. Az ábrázolás során az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$ okozta fajlagos vezetőképesség értéket (2. titrálás: $V_{\text{mérőoldat}} = 0,00 \text{ cm}^3$ -hez tartozó vezetőképesség értékét kivontuk a második titrálás minden egyes pontjából továbbá hozzáadtuk, szintén mindegyik pontjához az adott alumínát oldat által okozott vezetőképesség változás értékét (1.titrálás: $V_{\text{mérőoldat}} = 0 \text{ cm}^3$ -hez tartozó vezetőképesség). Ezzel korrigáltuk a második titrálási adatait, így azok már az adott oldatbeli részecskék által okozott teljes vezetőképességbeli változást adják meg.



17. ábra. A konduktometriás titrálások (1. titrálás jele: „▲”, (T – 1.) adagolása (M – 1.)-hez, illetve a korrigált 2. titrálás jele: „□” (T – 2.) adagolása (M – 2.)-höz) során észlelt vezetőképességek a mérőoldat fogyásának függvényében ábrázolva.

Észrevehető, hogy a komplexképződés során mutatkozik a rendszerben egy kicsiny mértékű vezetőképességbeli csökkenés a titrálás kezdeti szakaszában, azonban ez az effektus az oldatok teljes vezetéséhez mérten elenyésző és a növekvő háttérelktrolit koncentráció miatt el is tűnik a titrálás előrehaladtával. Az effektus minősége viszont határozottan alátámasztja az eddigi méréseinket és a rendszer leírására tett kísérleteink eredményét, hiszen párhuzamosan azzal, hogy pH-független a komplexképződés azt is kijelenthetjük, hogy a kialakuló komplex töltése változatlan (-2) marad, a mozgékonyága pedig kisebb lesz, mint a két töltött részecskének külön-külön. Egyértelmű viszont, hogy a többi komponenshez képest jelentős feleslegben lévő NaOH, illetve a Gluc^- által bevitt Na^+ -ionok határozzák meg az oldatok vezetőképességét. Ahhoz, hogy ezen méréseket egyáltalán fél kvantitatív módon képesek legyünk értékelni, egy alumínátban töményebb törzsoldatra lenne szükségünk, aminek segítségével előtérbe kerülhetne a komplexképződés okozta effektus. Ilyen koncentrációjú oldatok elkészítése és a titrálásokhoz való felhasználása azonban lehetetlen, hiszen minden esetben idő előtti csapadék kiválás tapasztalható az adott rendszerekben.

Megállapítható, hogy a kapott stabilitási állandó pontosítása csak akkor lehetséges, ha a komplexképződés során bekövetkező (ill detektálható) változásokat nagyobb mértékűvé tudjuk tenni. Az alkalmazható módszerek esetében ezt csak az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és a Gluc^- bemérési koncentrációinak az együttes csökkentésével érhetjük el. Tekintsünk egy hipotetikus titrálási sorozatot példaként, amik során az észlelhető effektusokat egyesítve, „ α ”-ként ábrázoljuk az oldatbeli részecskék koncentrációi hányadosának arányában. Az „ α ” definíciószerűen az alábbi összefüggéssel lesz számítható:

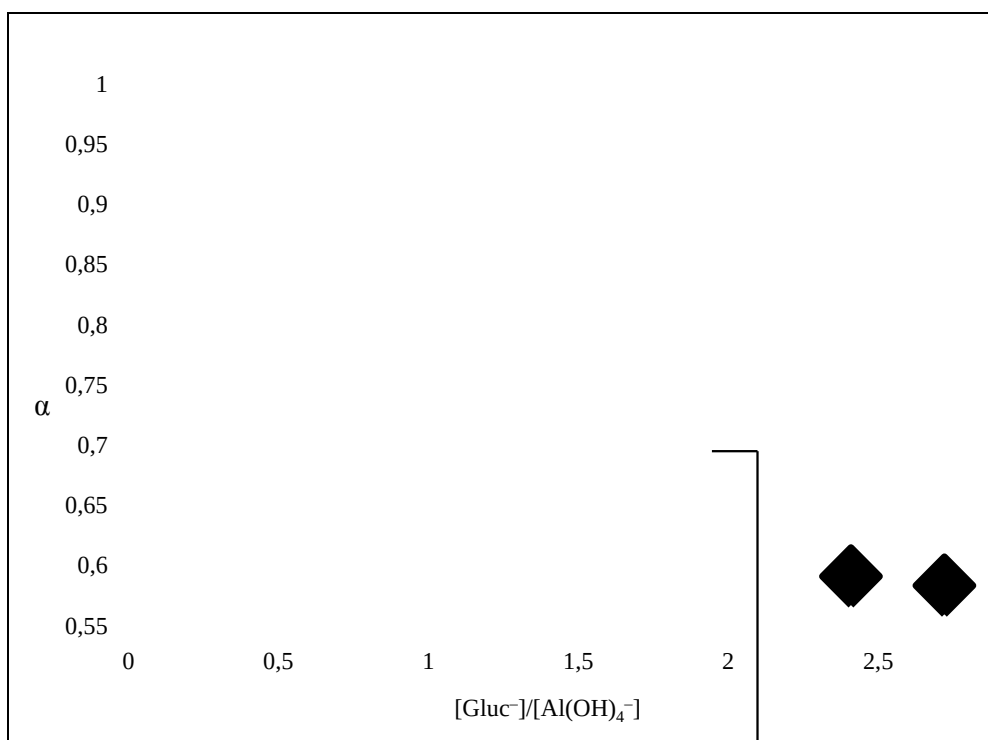
$$\alpha = \frac{[\text{AlGluc}]}{[\text{species}]}, \quad (4.3.3.1-1)$$

ahol az $[\text{AlGluc}]$ a képződő komplex egyensúlyi koncentrációja, a $[\text{species}]$ pedig az oldatban található két részecske közül ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^-) a kisebb mennyiségben jelenlévő komponens egyensúlyi koncentrációja. Ez a kifejezés jellemzi tehát a reakció lejátszódásának sztöchiometrikustól való eltérését, tehát a relatív effektust. Az „ α ”-t adott anyagmérlegekből, (4.3.1-1), (4.3.1-2), illetve egyensúly állandó képletéből (4.3.1-4) számoltuk (a GlucH_{-1}^{-2} egyensúlyi koncentrációjától és a deprotonálódási egyensúlyától, (4.3.1-3) eltekintettünk, hiszen a reakció során nem különböztethető meg a két részecske). Az egyes számolt „ α ”-k értékeit a szimulált titrálások esetén beálló $[\text{Gluc}^-]/[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ arányában, a stabilitási állandót

$\log k_{1,1} \approx 2,5$ értékűnek tekintve ábrázolja az 18. ábra, ahol az egyes számolt pontokat az 9. táblázatban szereplő oldatokkal végrehajtott hipotetikus titrálások alapján kaphatjuk.

9. táblázat Az elméleti titrálások (1.-3.) kiszámolásához használt oldatok adatai.

Titrlás sorsz.	Oldattípus	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$
1. jele: ◆	Titrlt	0,500	-
	mérő	-	0,200
2. jele: ▲	Titrlt	0,100	-
	mérő	-	0,040
3. jele: ○	Titrlt	0,050	-
	mérő	-	0,020



18. ábra. A szimulált titrlások során számolt „α” értékei az $[\text{Gluc}^-]/[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ függvényében. (1. titrlás jele: ◆, 2. jele: ▲, 3. jele: ○. Pontos adatok a 9. táblázatban)

Megállapítható, hogy tized M-es nagyságrendű analitikai koncentrációk alkalmazása (1. titrlás) esetén a komplexképződés majdnem teljesen kvantitatív. A bemérési koncentrációk egy nagyságrenddel való csökkentése esetén (2. illetve 3. titrlás) az észlelni kívánt változás már jelentősebb mértékűre ($\Delta\alpha \approx 0,12$ -ről $0,40$ -re) növelhető, azaz nő a relatív effektus. Ezzel együtt azonban a teljes változás, az abszolút effektus igen kis mértékűre csökken, ami miatt az egyes módszerek érzéketlenné válnak a kicsiny koncentráció

változások szempontjából. Továbbá ilyen összetételű oldatok nem is készíthetők el a lúgos alumínát rendszer metastabilis tulajdonságából adódóan. Ezek alapján az általunk meghatározott stabilitási állandó további pontosítása termodinamikai akadályokba ütközik.

4.4 Az erősen lúgos oldatokban képződő „AlGluc” komplex szerkezete

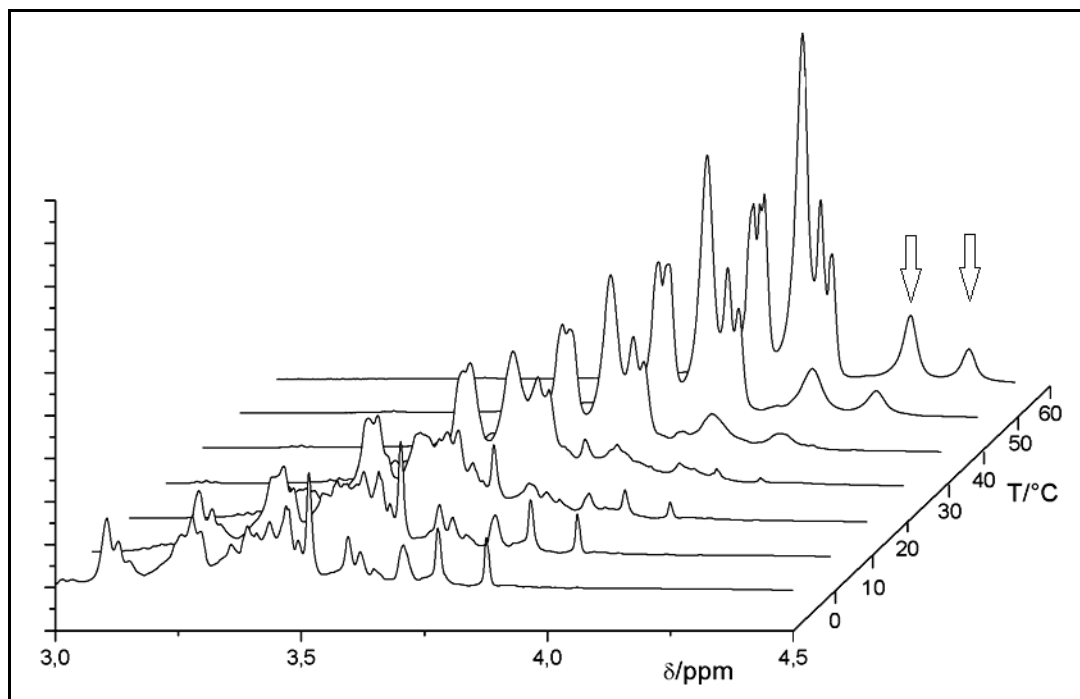
A komplexképződés pH-függetlenségéből adódóan feltételezhető, hogy az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ részecske fémion-indukálta deprotonálódást idéz elő a Gluc^- valamely C-atom, feltehetően a C3-as és/vagy a C2-es hidroxil-csoportján (vagy akár több OH-csoporton is egyszerre), miközben róla is leszakad egy, vagy két hidroxidion: ezt a (4.2-1), illetve a (4.2-2) reakcióegyenletek szemléltetik.

Közismert tény, hogy az $\text{Al}(\text{III})$ erősen lúgos közegben tetraéderes geometriájú komplexeket képez. Tehát ha a Gluc^- karboxilát-csoportja koordinálna a fémionhoz, akkor nem is létezne pH-független komplexképződési reakcióút, mivel ez a folyamat komplexenként egy OH^- -ion leszorítását eredményezi. Azonban egyértelműen nem zárhatjuk ki az (C1) karboxilát-csoportjának a koordinálódását az $\text{Al}(\text{III})$ központi fémion irányába. Ezen a ponton nem tudjuk biztosan eldönteni, hogy a komplexünk oktaéderes, avagy tetraéderes geometriával rendelkezik-e az $\text{Al}(\text{III})$ -ra nézve, hiszen mindkét esetben felírható valamiféle komplexképződési reakció a két oldatbeli részecske között úgy, hogy mindeközben a rendszerben nem tapasztalható bruttó pH-változás. A továbbiakban az „AlGluc” komplex szerkezetét fogjuk vizsgálni, illetve ezen belül a (C1) karboxilát-csoport koordinációjának léte/nem-léte fogunk összpontosítani, hiszen ez az adat döntő fontosságú lehet a komplex szerkezetének leírását illetően.

4.4.1 ^1H NMR-spektrumok hőmérséklet-függésének vizsgálata

A Gluc^- kötőhelyeinek azonosítása céljából $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,200 \text{ M}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,200 \text{ M}$, és $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,400 \text{ M}$ koncentrációjú oldatnak a ^1H NMR spektrumait rögzítettük különböző hőmérsékleteken (9. ábra). Megállapítottuk, hogy a kémiai csere a szabad Gluc^- és annak $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -tal képzett komplexe között 20°C alatt lassú, 40°C felett pedig gyors az NMR időskálán. Megállapítottuk, hogy jelentős átfedések tapasztalhatóak az egyes proton jelek között, annak ellenére, hogy a 0°C -on, illetve a 10°C -on felvett ^1H NMR spektrumok lassúnak minősülnek az NMR időskálán, tehát az individuális csúcsok szétválasztása nem egyértelmű.

A ^1H NMR spektrumok alapján kijelentettük, hogy a Gluc^- C2-, illetve a C3-hoz tartozó oxigénatomja valószínűsíthetően részt vesz az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -tal való komplexképzésben. A magyarázatunk azon alapul, hogy $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ hozzáadására a Gluc^- ezen ^1H NMR jelei szélesednek ki a legjelentősebb mértékben (8. ábra), továbbá az NMR időskálán a gyors csere felé haladva ugyanezen jelek, mint különálló jelcsoport területei nőnek meg a legjelentősebb mértékben (19. ábra). Fontos megjegyezni, hogy ez az állítás nem teljesen egyértelmű, tehát a ^1H NMR mérések alapján nem zárható ki más vicinális OH-csoportok koordinációja sem.



19. ábra. A $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,200 \text{ M}$, ill. $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,200 \text{ M}$ koncentrációjú oldat ^1H NMR spektrumai, $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,400 \text{ M}$ mellett, különböző hőmérsékleteken. Feltüntettük a Gluc^- két, C2-, illetve a C3-hoz rendelhető OH-csoportjának a jelét is.

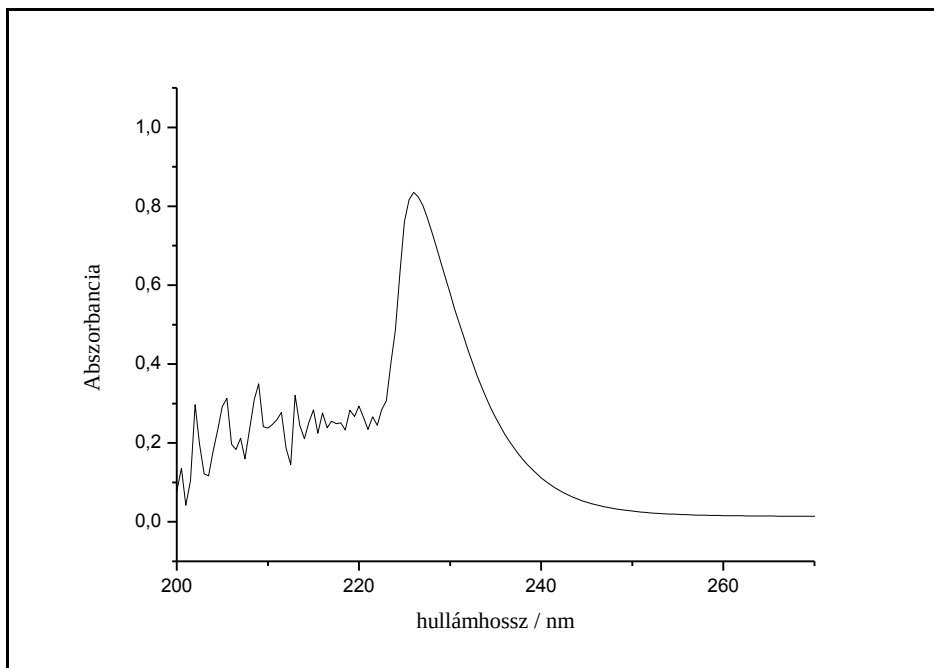
4.4.2 UV-Vis spektrofotometriás mérések eredménye

Az UV-Vis spektrofotometriás vizsgálat legfőbb célja a Gluc^- karboxilát-csoport $\text{Al}(\text{III})$ -hoz történő koordinációjának a minőségi analízise volt. Az UV-látható spektrofotometriás méréseinkhez készített oldatok adatait az 10. táblázat tartalmazza.

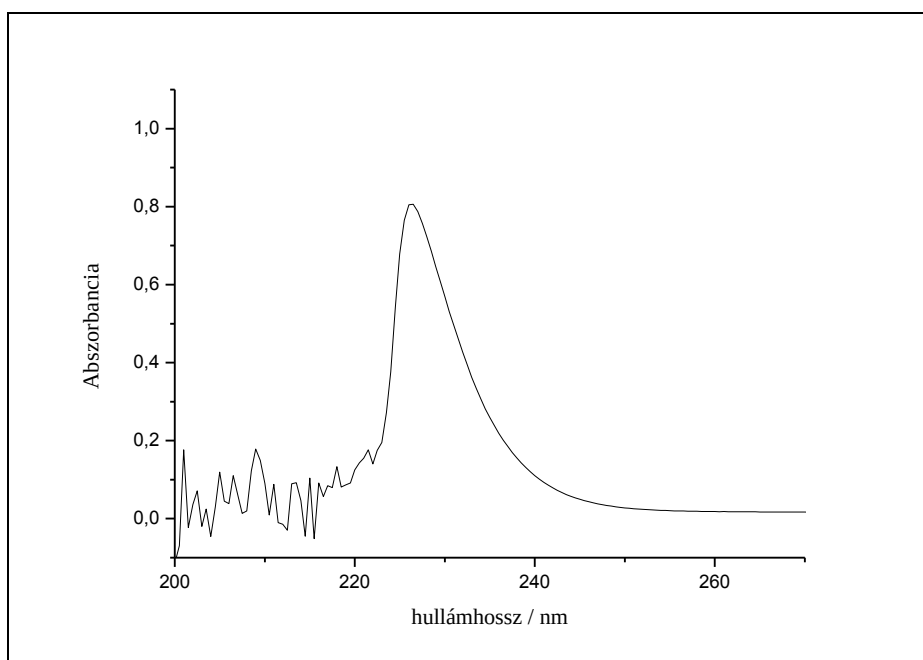
10. táblázat Az UV-Vis spektrofotometria módszerével vizsgált oldatok pontos adatai.

Oldatsorsz.	$[\text{OH}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} / \text{M}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} / \text{M}$
1.	1,00	0,01	-
2.	1,00	0,01	0,01
3.	1,00	0,01	0,10

Az 1. oldatunk UV-Vis spektrumán (20. ábra) látható a karboxilát-csoportra jellemző, legintenzívebb, $n \rightarrow \sigma^*$ típusú gerjesztési átmenethez rendelhető elnyelési csúcs, $\lambda = 226$ nm-nél. Aluminát jelenlétében ugyanezen csúcs változatlan pozíciójú és intenzitású maradt (2., illetve a 3. oldatunk elektronspektrumai teljes mértékben megegyeztek, így csak a 3. oldat UV-Vis spektruma látható a 21. ábrán).



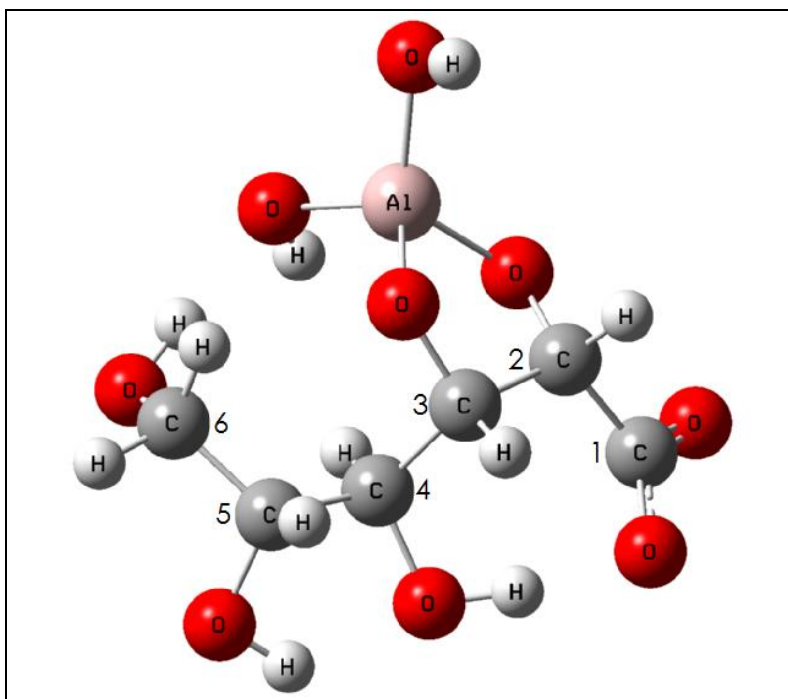
20. ábra. Az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 1,000 \text{ M}$ és $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,010 \text{ M}$ koncentrációjú oldat UV-Vis spektruma (az $\lambda = 200 - 270 \text{ nm}$ közötti hullámhossz tartományon felnagyítva)



21. ábra. Az $[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 1,000 \text{ M}$, $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,010 \text{ M}$ és $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,100 \text{ M}$ koncentrációjú oldat UV-Vis spektruma (az $\lambda = 200 - 270 \text{ nm}$ közötti hullámhossz tartományon felnagyítva).

Megállapítottuk, hogy a Gluc^- (C1) karboxilát-csoportja nem vesz részt a koordinációban a komplexen belül, hiszen az adott elnyelési sáv valamilyen típusú megváltozása indikálhatná a funkciós csoport kapcsolódását a fémionhoz.^[29]

Az eredményeink alapján kijelentettük, hogy a Gluc^- , erősen lúgos közegben az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -tal kialakuló komplexében valószínűsíthetően a C2, illetve a C3-hoz tartozó „-O”, alkoholát-csoportján keresztül koordinálódik az Al(III)-hoz, bidentát típusú ligandumként viselkedve. Megállapítottuk, hogy a karboxilát-csoport minden kétséget kizáróan nem kapcsolódik a fémionhoz. A komplexképződés pH-függetlenségéből adódóan tehát feltételezhető egy szerkezet a komplexre vonatkozóan. Az általunk tett javaslat a 22. ábrán látható.



22. ábra Az általunk javasolt tetraéderes geometriájú, lúgos körülmények között kondenzációs komplexképződési folyamatban kialakuló „AlGluc” komplex lehetséges szerkezete. (feltüntetve rajta a megfelelő H-, illetve C-atomokkal (1-6) és az Al(III)-mal) A feltételezett struktúra egyensúlyi molekulageometriáját MP2 szinten, Pople-féle 6-31G* bázissal^[30] számoltuk.

5. Összefoglalás

A diákköri munkám első célja egy ellentmondás tisztázása volt. Korábbi publikációk állításai szerint egyrészt a Gluc^- egyben egy közismert kristályosodási mérge^[1] a gibbszinek Bayer-típusú erősen lúgos oldatokban, ugyanakkor mások^[2,3] szerint erősen lúgos pH-jú oldatokban nincs interakció közte és az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ között.

Az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és Gluc^- közötti kölcsönhatás bebizonyítására a multinukleáris (^1H , ^{13}C , ^{27}Al) NMR-spektroszkópia és a fagyáspontcsökkenés mérésének módszerét találtuk a legalkalmasabbnak.

A különböző ligandum:fémion arányoknál felvett, korrigált ^{27}Al NMR spektrumokon a Gluc^- mennyiségének növelésével az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ NMR jele egyre kisebb intenzitású lett és kiszélesedett, majd $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}/[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} \geq 2,00$ esetében szinte teljesen beleolvadt az alapvonalba, miközben egy kis mértékű kémiai eltolódás változás is tapasztalható volt. Hasonló minőségű, ám kevésbé nagy mértékű változásokat észleltünk a ^1H NMR mérések során is. A két részecske közötti kölcsönhatást az oldatok fagyáspontcsökkenésével is igazoltuk, mivel az oldataink számolt és mért értéke között jelentős különbséget tapasztaltunk, ami egyértelműen jellezte a részecskecsökkenéssel járó folyamat végbemenetelét. Ezek alapján kijelentettük, hogy erősen lúgos oldatokban biztosan van komplexképződés az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és a Gluc^- között.

Potenciometrikus vizsgálataink, azonban az említett forrásokkal^[2,3] összhangban nem utalnak a két részecske közötti komplexképződésre $\text{pH} \geq 12$ oldatokban. A tapasztalataink alapján ezen a ponton felállítottunk egy hipotézist, miszerint a komplexképződés lejátszódik, de pH-függetlennek tekinthető, tehát olyasfajta koordináció valósul meg, mely során nem tapasztalható bruttó pH-változás (kondenzációs reakció).

A vizsgálatainkat folytatva felvettük három különböző $[\text{OH}^-]_{\text{tot}}$ koncentrációjú, 0,500 M, 1,000 M, illetve 1,667 M oldatsorozat ^1H NMR spektrumát az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}}$ növelésének függvényében (0,040 – 0,400 M) állandó $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ (0,200 M) mellett. A mérések során speciális beállításokat alkalmaztunk, illetve a víz proton jelét nem nyomtuk el. Az alumínát mennyiségének növelésével egyre növekvő intenzitású, a komplexhez rendelhető ^1H NMR jelek közül kiválasztottunk hármat, melyeket a további integrálásokhoz használtunk. A környező alapvonalbeli pontok által meghatározott integráljaikat, a mért effektus additivitásának következményeként abszorbancia analóg mennyiségekként kezelve értékeltük ki a PSEQUAD program segítségével. A modellfüggvényünk illeszkedése 1:1 arányú komplex képződésének a feltételezése mellett volt a legjobb. A három különböző pH-jú

oldatsorozatnak a felvett ^1H NMR spektrumaiból $\log k_{1,1} = 2,5 \pm 0,5$ közötti értéket kaptuk, mely alapján kijelentettük, hogy a vizsgált komplexképződés valóban pH-független.

A rendszerünk vizsgálatának eszközeként ezután a polarimetriát alkalmaztuk. Az előkísérleteink alapján az oldatsorozatokban a $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}} = 0,100$ M-ra állítottuk be, az $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{tot}} = 0,040 - 0,250$ M között változott, miközben az $I = 1,00$ M (NaCl) állandó értékű volt. A két oldatsorozatunk méréseit ($[\text{OH}^-]_{\text{tot}} = 0,250$ M-on (I.), illetve 0,650 M-on (II.)) szintén abszorbancia analóg mennyiségekként kezelve értékeltük ki. Az eredményeink megerősítették a korábbi ^1H NMR méréseink alapján becsült paraméterünket.

A rendszer Raman-spektroszkópiás vizsgálata során az oldataink háttérkorrigált spektrumaiból megállapítottuk, hogy az $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ részecske szimmetrikus vegyérték-rezgéséhez köthető csúcs intenzitása (~ 620 cm^{-1} hullámszámnál) $[\text{Gluc}^-]_{\text{tot}}$ növelésével lecsökken, viszont további következtetéseket nem vonhattunk le, mivel a jelek intenzitása óriási mértékben függött a háttérkorrekció módjától. Konduktometriás titrálásaink segítségével kimutattuk, hogy a komplexképződés során a rendszerben kis mértékű vezetéscsökkenés tapasztalható, ami összhangban van a korábbi munkahipotézisünkkel.

A komplex szerkezetének vizsgálata során hasonlóan lúgos pH-n megvizsgáltuk az 1:1 fémion/ligandum arányú rendszerünk ^1H NMR jeleinek hőmérsékletfüggését, ami alapján kijelentettük, hogy a kémiai csere a szabad Gluc^- és annak $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -tal képzett komplexe között 20 $^\circ\text{C}$ alatt lassú, 40 $^\circ\text{C}$ felett pedig gyors az NMR időskálán. Aluminát hozzáadás hatására a Gluc^- ^1H NMR jelei közül a C2-hez illetve a C3-hez köthető alkoholát-csoportok ^1H NMR jelei nagy mértékben kiszélesedtek, és kis mértékben megváltoztak azok kémiai eltolódásai is, ami alapján ezen csoportok koordinációját valószínűsítettük a komplexen belül. Ezt alátámasztottuk a ^1H NMR spektrumok hőmérsékletfüggésének vizsgálatával is.

Az UV-Vis spektrofotometriás méréseink alapján kijelentettük, hogy a Gluc^- (C1) karboxilát-csoportja nem vesz részt a koordinációban, mivel a megfelelő UV-tartományban mutatózó jele ($\lambda = 226$ nm) nem szenvedett változást aluminát hozzáadás hatására. Eredményeink alapján javaslatot tettünk a tetraédres geometriájú, lúgos körülmények között kondenzációs komplexképződési folyamatban kialakuló „AlGluc” komplex lehetséges szerkezetére vonatkozóan. Fontos megemlíteni, hogy az ilyen típusú pH-független, kondenzációs reakció igen ritka és meglehetősen nehezen vizsgálható esete a komplexképződési egyensúlyoknak.

Irodalomjegyzék

- [1] D. S. ROSSITER, D. ILIEVSKI, P. G. SMITH, G. M. PARKINSON, *Chem. Eng. Res. Des.*, (1996), **74** A7, 828.
- [2] A. LAKATOS, T. KISS, R. BERTANI, A. VENZO, V. B. DI MARCO, *Polyhedron*, (2008), **27**, 118.
- [3] R. J. MOTEKAITIS, A. E. MARTELL, *Inorg Chem.*, (1984), **23**, 18.
- [4] BRUCKNER GY., Szerves kémia, *Tankönykiadó*, Budapest, (1952), 644.
- [5] Z. ZHANG, P. GIBSON, S. B. CLARK, G. TIAN, P. L. ZANONATO, L. RAO, *J. Solution Chem.* (2007), **36**, 1187.
- [6] GYURCSIK B., NAGY L., SIPOS P., A kémia újabb eredményei, *Akadémia kiadó*, Budapest, (2005), Vol. **94**, 11.
- [7] D. T. SAWYER, *Chem. Rev.*, (1964) **64** (6), 633.
- [8] G. M. ESCANDAR, L. F. SALA, *Can. J. Chem.*, (1992) **70**, 2053.
- [9] D. T. SAWYER, J. B. BAGGER, *J. Am. Chem. Soc.*, (1959) **81**, 5302.
- [10] H. MATHESON, H. S. ISBELL, E. R. SMITH, *J. Re. Natl. Bur. Std.*, (1942), **28**, 95.
- [11] R. K CANNAN, A. KIBRICK, *J. Am. Chem. Soc.*, (1938) **60**, 2314.
- [12] Y. A. FIALKOV, V. V. GRIGOR'EVA, N. K. DAVINDENKO, N. G. PERISHKYNA, *Chem. Abstr.*, (1961) **55**, 7131f.
- [13] R. L. PECSOK, R. S. JUVET, *J. Am. Chem. Soc.*, (1956) **78**, 3967.
- [14] J. R BRANNAN, D. T. SAWYER, *J. Electroanal Chem.*, (1964) **8**, 286.
- [15] A. PALLAGI, P. SEBŐK, P. FORGÓ, T. JAKUSCH, I. PÁLINKÓ, P. SIPOS, *Carbohydrate Research* (2010) **345**, 1856.
- [16] A. B. MARTIN-DIANA, D. RICO, J. M. FRIAS, J. M. BARAT, G. T. M. HENEHAN, C. BARRY-RYAN, *Trends in Food Science & Technology*, (2007) **18**, 210.
- [17] T. KISS, E. FARKAS, *Perspect. Bioinorg. Chem.* (1996) **3**, 199.
- [18] G. M. ESCANDAR, A. C. OLIVIERI, M. GONZALES-SIERRA, A. A. FRUTOS, L. F. SALA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1189.
- [19] TÓTH G., BALÁZS B., Szerves Vegyületek Szerkezetfelfedezése, *Műegyetemi Kiadó*, (2005) 133.
- [20] CSÁNYI L., FARSANG GY., SZAKÁCS O., Műszeres Analízis, *Tankönyvkiadó*, Budapest, (1969).
- [21] K. REHORST, *Ber.*, **63B**, (1930) 2279.
- [22] BURGER K., Az Analitikai Kémia alapjai: Kémiai és Műszeres elemzés, *Semmelweis kiadó és Multim. Stúd.*, Budapest, (1999).
- [23] P. SIPOS, *J. Mol. Liq.*, (2009) **146**, 1.
- [24] P. SIPOS, P. M MAY, G. HEFTER, *Dalton Trans.*, (2006) 368.
- [25] SZEBEHELYI E., Aluminát és Glükonát közötti kölcsönhatás vizsgálata erősen lúgos oldatokban, SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, (2010).
- [26] P. SIPOS, G. HEFTER, AND P. M. MAY, *Journal of Chemical and Engineering Data*, (2000) **45**, 613.
- [27] P. SIPOS, G. HEFTER, AND P. M. MAY, *Aust. J. Chem* (1998), **51**, 445.
- [28] L. ZÉKÁNY, I. NAGYPÁL, G. PEINTLER, PSEQUAD for Chemical Equilibria, (2002) Upd.: 5.01
- [29] DINYA ZOLTÁN, Elektronspektroszkópia, *Tankönyvkiadó*, Budapest, (1979).
- [30] W. J. HEHRE, L. RADOM, P. V. R. SCHLEYER, J. A. POPL, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons: New York, (1986).