

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**Erősen lúgos oldatokban képződő
kalcium-heptaglukonát komplexek összetétele és
egyensúlyai**

KÉSZÍTETTE:

Kutus Bence

1. éves vegyész MSc szakos hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Sipos Pál *egyetemi docens*

Dr. Peintler Gábor *egyetemi docens*

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

1. Tartalmi összefoglaló	2
2. Bevezetés és irodalmi áttekintés	3
2.1. A cukorsavak vizes oldatainak tulajdonságai	3
2.2. A heptaglukonátról.....	5
2.3. A szénhidrátok fémkomplexeiről.....	6
2.4. A cukor típusú ligandumok kalciumkomplexeinek egyensúlyai	8
3. Célkitűzés.....	12
4. Kísérleti körülmények	13
4.1. Felhasznált vegyszerek és oldatkészítés	13
4.2. Alkalmazott módszerek és eszközök	15
4.2.1. Potenciometria.....	15
4.2.2. Fagyáspontcsökkenés	16
4.2.3. Konduktometria	17
4.2.4. Raman-spektroszkópia.....	17
4.2.5. NMR-spektroszkópia	17
4.3. Az eredmények értékeléséhez használt PSEQUAD program bemutatása	17
5. Az eredmények bemutatása és értékelése	21
5.1. A heptaglukonátion deprotonálódása lúgos közegben.....	21
5.2. A kalcium-heptaglukonát komplexek képződése erősen lúgos közegben	25
5.2.1. A mérések körülményei és a titrálási görbék értelmezése	25
5.2.2. A potenciometriás adatsorok értékelése és a modell kiválasztása	26
5.2.3. A képződő komplexek egyensúlyainak jellemzése	32
5.3. A komplexképződés bizonyítása fagyáspontcsökkenés mérésével	36
5.4. A többmagvú komplex képződésének igazolása vezetésméréssel	39
5.4.1. A konduktometriás titrálási görbék kvalitatív elemzése.....	39
5.4.2. Az adatsorok értékelése	42
5.5. Kísérletek a képződött komplexek szerkezetének megállapítására	44
5.5.1. Raman-spektroszkópiás mérések	44
5.5.2. A vizsgált rendszer ^1H -NMR spektrumai	46
6. Összefoglalás	49
7. Irodalomjegyzék.....	51
8. Köszönetnyilvánítás	53

1. Tartalmi összefoglaló

Munkánk során a kalcium- és heptaglukonátionok (Hpg^-) között lejátszódó komplexképződést vizsgáltuk erősen lúgos oldatokban ($11 < \text{pH} < 13$).

Első lépésben potenciometriás méréssorozatokot hajtottunk végre az egyes összetevők koncentrációinak szisztematikus változtatásával. Az adatok értékelése során kapott eredmény meggyőzően mutatta, hogy lúgos közegben olyan többmagvú komplex képződik (egy egymagvú részecske mellett), amely az irodalmi előzmények alapján egyáltalán nem volt várható. A rendszer eloszlási diagramja alapján az összetett részecske magas pH-n domináns, és jelentős mértékben keletkezik.

A komplex szokatlan összetétele miatt szükségesnek tartottuk a létezését igazolni más, független módszerrel is. Mind a fagyáspontcsökkenés mérése, mind a konduktometriás titrálások megerősítették, hogy az általunk vizsgált rendszerben többmagvú komplex alakul ki.

Az egyensúlyban képződő részecskék szerkezetének megállapítására Raman- és ^1H -NMR-spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk. Ezek eddig kevés információval szolgáltak a ligandum kötőhelyeit illetően, de annyi megállapítható, hogy a ligandum 2-es szénatomjához tartozó hidroxilcsoport biztosan, míg a 3-as és 4-es szénatomhoz kapcsolódó hidroxilcsoportok feltehetően részt vesznek a fémionhoz történő koordinációban.

Kulcsszavak: cukorkarboxilát, heptaglukonát, kalciumkomplex, többmagvú, potenciometria, oldategyensúly, fagyáspontcsökkenés, konduktometria

2. Bevezetés és irodalmi áttekintés

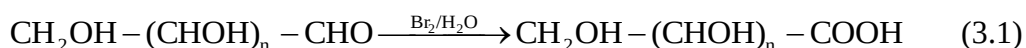
A kémiai kutatásban jelentős szerephez jutnak a fémion-szénhidrát kölcsönhatások, melyek vizsgálata az emberi szervezetben lejátszódó anyagcsere- és enzimatis folyamatok mélyebb megismerése mellett számtalan gyógyászati és ipari alkalmazás miatt fontos. A szénhidrátok családjába tartoznak a polihidroxi-karboxil vagy cukorsav típusú vegyületek, melyeket a kelátterápiában és nukleáris gyógyászatban, korrózióvédelemben és textilgyártásban is alkalmaznak. Komplexeinek tanulmányozása, oldatbeli egyensúlyaik és szerkezetük feltárása segíthet a különböző területeken kifejtett hatásmechanizmusuk megértésében, ezáltal hatékonyságuk növelésében.

A cukorkarboxilátok csoportjába sorolható a heptaglukonát (Hpgl^-), melynek $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -komplexét elterjedten alkalmazzák rákos daganatok radioaktív izotópos nyomjelzésére.^[1] Kölcsönhatását Fe^{3+} -nal is vizsgálták, ugyanis a vas korróziós inhibitora lehet.^[2] Előkísérleteink során megfigyeltük, hogy lúgos közegben jelentősen megnöveli a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatóságát, ami komplexképződésre utal. Irodalmi adatok alapján azonban a Hpgl^- különböző fémionokkal alkotott komplexeinek egyensúlyi viszonyai és oldatbeli szerkezete számos részletében feltáratlan, csupán néhány rokon vegyületre vonatkozó vizsgálatok eredményeire lehet támaszkodni.

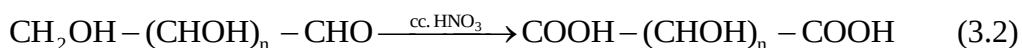
2.1. A cukorsavak vizes oldatainak tulajdonságai

A szénhidrátok és származékaik – melyek az élő szervezet anyagcsere-folyamataiban, energiatermelésében és -raktározásában, nukleinsavak és egyéb vázanyagok felépítésében vesznek részt – a szerves vegyületek fontos családját alkotják.

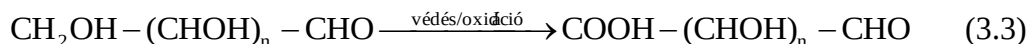
Ebbe a csoportba tartoznak a monoszacharidok, melyek savas közegben különböző oxidációs reakciókba vihetők; a körülményektől függően eltérő oxidációs fokú cukorsavak képződnek belőlük. Az aldózok formilcsoportja enyhén savas közegben ($\text{pH} = 5$), bróm hatására karboxilcsoporttá alakul. A reakció során aldonsavak keletkeznek.^[3,4]



Tömény salétromsav a molekula másik végén található hidroximetilcsoportot is képes oxidálni, ezáltal két karboxilcsoportot tartalmazó aldársav képződik.

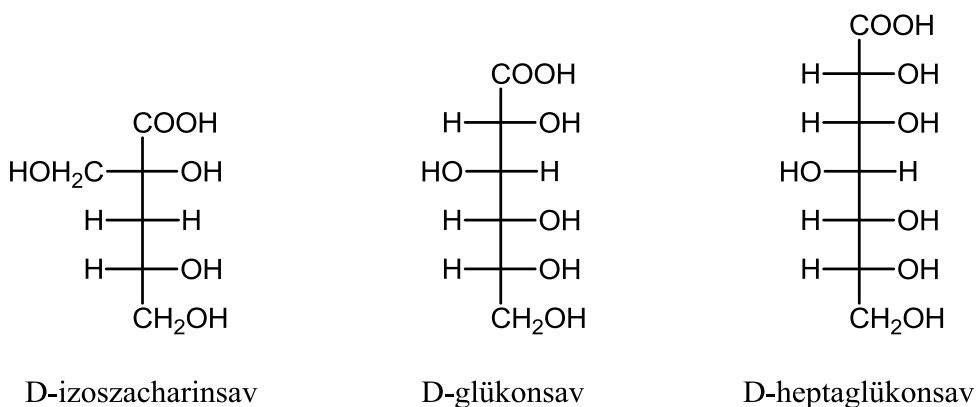


A formilcsoport védelme esetén az oxidáció csak a CH₂OH-csoporton játszódik le, ekkor az aldózok uronsavakká alakulnak.



Legfontosabb képviselőjük a glükuronsav, melynek foszforilált formája (UDP-glükuronsav) a szénhidrát-anyagcsere köztermékeként fontos szerepet játszik a szervezet méregtelenítésében: a káros hidroxiltartalmú vegyületekkel glikozidokat képez, és segíti a vizelettel történő kiürülésüket. Az uronsavak az aldózokhoz hasonlóan mutarotációra képes laktolgyűrűs vegyületek, így vizes közegben két, α és β konfigurációjú anomer, valamint a nyílt láncú izomer tart egymással egyensúlyt.

Néhány cukorsav nyílt láncú formájának szerkezeti képletét mutatja be az 1. ábra.

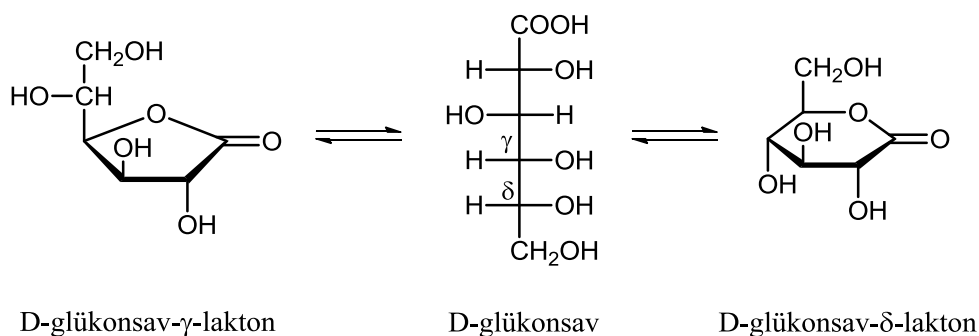


1. ábra: Néhány cukorsav nyílt láncú formájának szerkezeti képlete

Általánosságban elmondható, hogy a cukorsavak oldataiban a szénhidrátokhoz hasonlóan a D relatív konfigurációjú forma a kedvezményezett. Savas közegben a molekula polihidroxi-karboxil lánc egyensúlyi folyamatban egy vízmolekula kilépésével gyűrűvé záródik (laktonizáció). A termékelegyben a nyílt láncú forma, az öttagú gyűrűs γ - és a hattagú gyűrűs δ -lakton is megtalálható (2. ábra, 5. oldal); a körülményeket megfelelően változtatva az egyes vegyületek izolálhatók. Néhány aldársav, mint például a glükár- és mannársav dilaktont is képezhet.

A fentiekhez kapcsolódóan két fontos cukorsav típusú vegyületre, a glükonsavra (Gluc) és izoszacharinsavra (Isa) is található néhány adat a szakirodalomban. Az Isa viselkedését savas közegben *Cho és munkatársai* vizsgálták.^[5] Az Isa ¹³C-NMR-csúcsainak kémiai eltolódásai pH-függést mutatnak, a spektrumok alapján a legsavasabb proton a karboxilcsoportoz tartozik, melynek I = 0 ionerősségre extrapolált savi

disszociációs állandójára $\log K_s^0 = -3,27$ -et kaptak ($T = 22\text{ }^\circ\text{C}$). Ugyanebben a közleményben bizonyították, hogy savas közegben ($\text{pH} < 4$) gyűrűzáródással és egy molekula víz kilépésével α -D-izoszacharinát-1,4-lakton képződik. Bázikus közegben lehetséges ($\text{pH} > 12$) a karboxilátanion intramolekuláris hidrogénkötéssel történő koordinációja a szekunder OH-csoporthoz. *Zhang és munkatársai* a glükonsav első illetve második savi állandóját ^{13}C -NMR-rel határozták meg $22\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten,^[6] ezek az értékek: $\log K_{s,1} = -3,30 \pm 0,02$ (ez alapján a Gluc közepesen erős savnak tekinthető) és $\log K_{s,2} = 13 \pm 1$ (ez az érték közel esik az alifás alkoholok $\text{p}K_s$ -értékeihez). A közlemény alapján a gyűrűs vegyületek közül a δ -lakton képződik jelentős mennyiségben, a γ -lakton csak $\text{pH} = 2,5$ alatt mérhető. A potenciometriás titrálási adatokból számított δ -laktonizálódási állandóra $\log K_L = -0,54 \pm 0,04$ adódott. (Ezek az értékek szobahőmérsékletre és $0,1\text{ M}$ ionerősségre vonatkoznak). A laktonizálódás és laktonhidrolízis sebességi állandóit is megmérték (ESI-MS segítségével), ezekre $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ és $k_{-1} = 1,1 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ értéket kaptak ($\text{pH} \sim 5$). *Pallagi és munkatársai* a glükonsav savi állandójára $\log K_s = -3,24 \pm 0,01$ -et (^{13}C -NMR) valamint $-3,23 \pm 0,01$ -et (^1H -NMR) határozták meg ($T = (25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$).^[7] Ezek az értékek jó egyezést mutatnak.



2. ábra: A D-glükonsav laktonizációs folyamatai savas közegben

2.2. A heptaglükonátról

A heptaglükonsav vagy glükoheptonsav szerkezetileg nagyon hasonlít a glükonsavhoz, csupán egy CHOH -molekularészlettel tartalmaz többet (1. ábra). A nukleáris gyógyászatban egyik komplexét, a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Hppl-ot használják rákos elváltozások (például tüdő- és vesedaganatok) leképezésére. Egy, a közelmúltban született közlemény szerint,^[1] ha a tüdő bizonyos rákos sejtjeit (A549) ciszplatinnal kezelik, akkor a

technéciumvegyület feldúsulása függ az apoptózis (a programozott sejthalál egy fajtája) szintjétől, így alkalmas lehet arra, hogy jelezze az alkalmazott terápiás kezelés hatékonyságát. Egy másik komplex, a ^{188}Re -Hp gl felhalmozódását is tanulmányozták patkányok veséjében.^[8] A vizsgálatok szerint kedvező tulajdonságokkal rendelkezik, hatékonysága körülbelül megegyezik a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -heptaglukonátéval.

A textilgyártás fontos lépése a peroxidos fehérítés. Ezt megelőzően azonban lúgos kezeléssel el kell távolítani a nehézfémionokat, például a Fe^{3+} -t, amely katalizálja a H_2O_2 bomlását, ezáltal rontja a fehérítési eljárás hatékonyságát. A fémion eltávolítása történhet komplexképzéssel is. *A. Kongdee és T. Bechtold* a Fe^{3+} és néhány ligandum kölcsönhatását vizsgálták, eltérő textiltípusok jelenlétében.^[9] A heptaglukonát pH = 8 és pH = 13 esetén mutatott nagyobb fémmegkötő képességet ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$), tehát lúgos körülmények között alkalmas lehet a Fe^{3+} megkötésére, megakadályozva ezzel, hogy jelentős mennyiségű fémion kötődjön meg a cellulózrostok karboxilcsoportjain.

Lúgos oldatokban Fe^{2+} -ok megkötésére alkalmasak az aminos csoportot tartalmazó ligandumok, míg Fe^{3+} -ok megfelelő komplexképzői ilyen körülmények között a cukorkarboxilátok. *T. Bechtold és A. Turcanu* a Fe^{II} -trietanolamin-komplex ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{TEA}$) és Fe^{III} -heptaglukonát közti reakciót tanulmányozták ciklikus voltammetriával.^[2] Feltételezték, hogy a cukorkarboxilát-komplex $\text{Fe}^{3+}:\text{Hp}\text{gl}^- = 1:2$ arányban képződik ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Hp}\text{gl})_2$ általános formában), hasonlóan a glukonáthoz^[10] (ligandumfeleslegben). A $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Hp}\text{gl})_2$ és a $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TEA}$ között redoxireakció játszódik le, melynek során $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TEA}$ képződik. A reakció sebességi állandóját $k = (88 \pm 12)\text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ -nek találták.

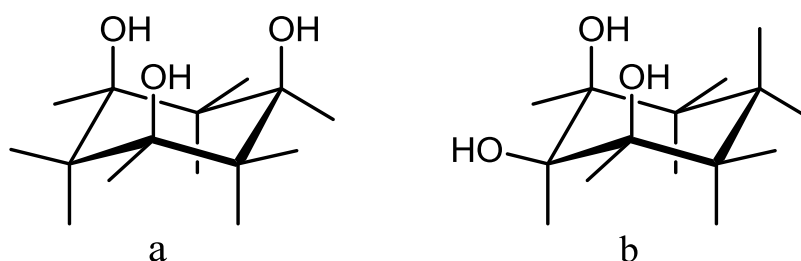
A. Mishelevich és A. Apelblat kalcium- és magnéziumionok heptaglukonáttal alkotott sóinak oldhatóságát vizsgálták.^[11] Munkájuk alapján a $\text{Ca}(\text{Hp}\text{gl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldási entalpiája $\Delta_{\text{sol}}H = (57,4 \pm 2,2)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ez az érték széles molalitás- és hőmérséklettartományban ($5\text{ }^\circ\text{C} < T < 70\text{ }^\circ\text{C}$) állandónak tekinthető. Oldhatósága $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,122\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.3. A szénhidrátok fémkomplexeiről^[12,13]

A szénhidrátok és a szervezetben – például enzimek alkotórészeként – előforduló különböző fémionok között kémiai kölcsönhatások lépnek fel, ezért tanulmányozásuk kulcsfontosságú a koordinációs és biokémiában.

A csak alkoholos, aldehides, vagy ketonos oxigénatomokat tartalmazó ligandumok (poliolátok) savas és semleges közegben csak gyenge kölcsönhatásokat alakítanak ki

fémionokkal. Ide sorolhatók a nyílt láncú alifás vagy ciklikus polialkoholok, melyek gyenge savak ($pK_s > 12$). A komplexek kis stabilitásának oka, hogy az OH-csoport kis elektronsűrűsége miatt gyenge kötőhely, így a fémion első koordinációs szférájában lévő, erősebb hidratációs készségű vízmolekulát csak nehezen tudja kiszorítani. Ilyen körülmények között legfeljebb 1:1 összetételű komplexek képződnek. Ehhez általában az szükséges, hogy a fémion körül három kedvező térállású OH-csoport legyen jelen. Olyan ligandumok, melyek szék-konformációja a hidroxilcsoportok tekintetében 1,3,5-*ax-ax-ax*, vagy 1,2,3-*ax-eq-ax* elrendeződésűek, képesek megnövelni a komplexek stabilitását (3. ábra). A harmadik legerősebb kötőhely három *cisz*-térállású OH-csoport (furanóz típusú cukormolekula) esetén valósul meg. (Nyílt láncú szénhidrátoknál az OH-csoportok *treo-treo* elrendeződése előnyösebb, mint az *eritro* térállás.) A komplexképződést a kation mérete is befolyásolja, ennek két fő oka van. Egyrészt az *ax-eq-ax* és *ax-ax-ax* elrendeződésben eltérő a kötő elektronpárokat tartalmazó pályák iránya, másrészt az első térállás két öt- és egy hattagú, míg a második kötőhely három hattagú kelátgyűrű képződését teszi lehetővé. Ezek a különbségek összességében azt eredményezik, hogy az *ax-eq-ax* térállás a 80 pm-nél nagyobb sugarú kationok számára kedvező, míg a *triaxiális* konfigurációt – pl. a *cisz*-inozitol esetén – a 60 pm körüli, de 100 pm-nél kisebb sugarú kationok részesítik előnyben. Kötő elektronpárral rendelkező, nagy elektronsűrűségű és a fémionhoz elsőként koordinálódó horgonycsoport (pl. –COO[−], –NH₂, –S[−], –PO₄^{3−}) jelenléte a szénhidrátmolekulában elősegíti a hidroxilcsoportok fémion indukálta deprotonálódását, a komplex stabilitását pedig nagyságrendekkel megnöveli. Ezért az ilyen csoportokat tartalmazó ligandumokkal képzett komplexek már savas és semleges közegben is stabilak (ugyanakkor egynél több horgonycsoport kiszorítja az OH-csoportokat a fémion koordinációs szférájából).



3. ábra: A fémkomplexek képződését elősegítő alkoholos OH-csoportok elrendeződése az 1,3,5-*ax-ax-ax* (a) és az 1,2,3-*ax-eq-ax* (b) helyzetben

Lúgos oldatokból sok fémion hidroxidcsapadék formájában kiválik. Nagy stabilitású komplexek képződésére erősen lúgos közegben van lehetőség. Ilyen körülmények között a széndhidrát típusú ligandum OH-csoportjai deprotonálódnak, és az így képződő alkoholát már erősebben képes megkötni a fémiont, megakadályozva ezzel a hidrolízist. Emiatt általában a komplexképződéssel párhuzamosan egy sav-bázis folyamat is lejátszódik; a fémionok és protonok versengenek a ligandum kötőhelyeiért. Erősen lúgos közegben alkoxo,- illetve hidroxihidas dimer, oligomer vagy vegyes hidroxokomplexek is képződhetnek. Mindez lehetővé teszi a folyamatok pH-metriával történő követését. Ugyanakkor a ligandum különböző konformációs átalakulásai is befolyásolják az egyensúlyt, így a folyamatot részleteiben jellemző mikroállandók meghatározása potenciometriásan nem lehetséges, de ebben segíthetnek a különböző spektroszkópiai módszerek (pl. ^1H -NMR).

Összességében elmondható, hogy az oldategyensúlyi vizsgálatok legnépszerűbb módszerei a potenciometria és a spektrofotometria, de használják még a polarográfiát, kalorimetriát és voltammetriát is. A modern szerkezetvizsgáló módszerek, pl. a multinukleáris NMR-, CD-, FT-IR- és Raman-spektroszkópia segítségével azonosítani lehet a fémionokhoz kötődő donorcsoportokat. Más módszerek a fémionok fizikai tulajdonságainak változását követik. A Mössbauer-spektroszkópia pl. vaskomplexek tanulmányozására alkalmas. Fontos megemlíteni az ESR-, ENDOR-, és EXAFS-spektroszkópiát is (utóbbival meghatározható a komplexek szerkezete vizes oldatban és szilárd fázisban is). A kristályos anyagok szerkezetének felderítésére a röntgendiffrakciót használják.

2.4. A cukor típusú ligandumok kalciumkomplexeinek egyensúlyai

A fémion-szénhidrát kölcsönhatás fontos szerepet játszik a kalcium sejtmembránon keresztüli transzportjában. Ezzel kapcsolatban széleskörűen tanulmányozott vegyület a *concavalin A*, mely a velőbab egyik lektinje (a lektinek olyan fehérjék, melyek bizonyos szénhidrátokat specifikusan képesek megkötni). Először a monoszacharidokhoz, majd a sejtfalhoz kötődik; a szénhidrátkötőhely közelében Mn^{2+} - és Ca^{2+} -ok vannak.^[12] A kalciumfüggő lektinek vizsgálata kiindulópontot jelent a szervezet Ca-szénhidrát kölcsönhatások tanulmányozásához.

A kalcium cukorsavakkal képzett komplexeit is széleskörűen vizsgálják. Az alginasav egy barna algafajban előforduló polikarbonsav, melyet különböző területeken alkalmaz-

nak – az élelmiszeriparban E400 néven emulgeátorként, sejt kultúrák közegeként, enzimek immobilizáló ágenseként, nátriumsóját pedig radioaktív izotópok megkötésére használják. Jellegzetes tulajdonsága, hogy kétvegyértékű fémionok jelenlétében gélle alakul, háromdimenziós szerkezetet létrehozva. Lineáris kopolimer, mely α -L-güluronsavból és β -D-mannuronsavból épül fel. A Ca^{2+} kétféleképpen kötődik a karboxilátionokhoz.^[14] A güluronátionok „pseudo”-monodentát ligandumként viselkednek: az egyik oxigénatom a fémionhoz kötődik, míg a másik egy szomszédos hidroxilcsoporttal alakít ki hidrogénkötést. A mannuronátionok ezzel szemben kétfogú ligandumként két fémionnal létesítenek kölcsönhatást.

Egy másik ismert polihidroxi-karbonsav, az izoszacharinsav (Isa) a cellulóz lúgos lebomlása során keletkezik. Az Isa kölcsönhatását kalciummal többen is tanulmányozták; ennek oka a radioaktív hulladékok biztonságos föld alatti elhelyezésében keresendő. Erre a célra betontömböket használnak. Lehetséges, hogy a cementből származó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ biztosította lúgos közegben, a talaj cellulóztartalmából felszabaduló Isa^- komplexet képez a különböző radionuklidokkal, melyek ezáltal kijuthatnak a környezetbe, hacsak maga a Ca^{2+} nem alakít ki kellően erős kölcsönhatást a szerves ligandummal, meggátolva az egyéb folyamatokat. *Van Loon és munkatársai* szerint az egyik anomer, az α - Isa^- kalciummal rosszul, míg a β - Isa^- jól oldódó vegyületet képez 20 °C-on, pH 6,5 és 8 között.^[15] A vizsgálatok alapján a $\text{Ca}(\alpha\text{-Isa})_2$ oldáshője endoterm. Figyelembe vették a CaIsa^+ részecske képződésének lehetőségét is, a folyamat egyensúlyát $\log K^0 = 1,7$ -es értékkel jellemezték, mely egyébként a CaGluc^+ részecskére vonatkozik (K^0 itt, és a továbbiakban is az $I = 0$ ionerősségre extrapolált stabilitási állandót jelenti). A feltételezés az izoszacharin- és glükonsav szerkezeti hasonlóságán alapult. Mivel viszonylag gyenge komplexről van szó, a folyamat nem befolyásolja jelentősen az oldhatóság mértékét. Ugyanezen szerzők egy másik cikke alapján^[16] a Ca^{2+} - α - Isa^- rendszerben három egyensúlyi folyamattal kell számolni: a szilárd $\text{Ca}(\text{Isa})_2$ só oldhatóságával, valamint egymagvú komplex képződésével deprotonálódás nélkül és azzal együtt. A CaIsa^+ komplex képződése pH-független az $5 < \text{pH} < 11$ tartományban, míg a $\text{Ca}(\text{IsaH}_{-1})^0$ képződése csak pH = 11 felett figyelhető meg. Egy harmadik közlemény szerint,^[17] ugyan képződik CaIsa^+ (pH ~ 6, T ~ 22 °C), de a fémion és ligandum közti gyenge kölcsönhatás miatt ez feltételezhetően ionpár. 1:2 összetételű komplexek ilyen körülmények között nem képződnek. Az ioncserés módszer alapján mért stabilitási állandó értéke: $\log K^0 = 1,8 \pm 0,1$; míg potenciometriás mérések alapján ugyanez

$1,78 \pm 0,04$ (mindez jó összhangban van a korábban feltételezett 1,7-es értékkel). *K. Vercammen* munkájában magas pH-n történt mérések alapján a $\text{Ca}(\text{IsaH}_{-1})^0$ komplex stabilitási állandója (H^+ -nal felírva az egyensúlyt): $\log K^0 = -10,4 \pm 0,2$ ($T = 25^\circ\text{C}$).^[18] *Rai és munkatársai* az α -Isa kölcsönhatását vizsgálták Ca^{2+} -okkal, széles pH-tartományban ($2 < \text{pH} < 11$).^[19] A $\text{Ca}(\text{Isa})_2$ oldhatóságának vizsgálata során az Isa deprotonálódása mellett figyelembe vették a savas közegben vízkilépéssel lejátszódó laktonizációt. Egy adott rendszerben mind a Ca^{2+} , mind a CaIsa^+ egyensúlyi koncentrációja a pH emelésével csökken pH ~ 5 -ig, e fölött állandónak tekinthető. A CaIsa^+ komplexre kapott egyensúlyi állandó: $\log K^0 = 1,44 \pm 0,07$ ($T = 25^\circ\text{C}$). Összhangban a fent említett eredményekkel, 1:2 összetételű komplex nem képződik.

A másik legtöbbet tanulmányozott vegyület a glükonsav (Gluc), melyet a gyógyszerészatban fémkelátorként, kalciumsóját pedig HF-os sérülések kezelésére használják. Glükonát formában a textilfestés, korrózióvédelem, és a cement segédanyaga is, utóbbi körülmény szintén felveti a radioaktív hulladéktárolás problémáját. *Van Loon és munkatársai* az Isa^- mellett a Gluc^- és Ca^{2+} kölcsönhatását is vizsgálták.^[15] A $\text{Ca}(\text{Gluc})_2$ endoterm oldáshőjű, kis oldhatóságú vegyület (ugyanakkor jobban oldódik, mint a $\text{Ca}(\text{Isa})_2$). Adott körülmények között ($T = (20 \pm 1)^\circ\text{C}$; $6,5 < \text{pH} < 8$) figyelembe véve a CaGluc^+ képződését ($\log K^0 = 1,7$), a komplex az oldhatósági egyensúlyt nem befolyásolja jelentősen. *Pallagi és munkatársai által*, ^{13}C -NMR mérésekből számolt stabilitási állandó a CaGluc^+ -ra: $\log K^0 = 1,80 \pm 0,01$ ($T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$).^[7] Egy másik, korábbi közleményben,^[20] megfelelően nagy ligandum/fémion aránynál az 1:1 komplex mellett 1:2 komplex képződését is kimutatták. Adott körülmények között ($T = (25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$; $6,5 < \text{pH} < 7,5$; $0,5 \text{ M NaCl}$) a CaGluc^+ -ra kapott stabilitási állandó: $\log K_{1,1} = 1,05 \pm 0,1$ a $\text{Ca}(\text{Gluc})_2^0$ -ra pedig $\log K_{1,2} = 1,88 \pm 0,08$ adódott. *Bechtold és munkatársai* a $\text{Ca-Fe}^{\text{III}}$ -Gluc rendszert tanulmányozták, pH = 1 és 12 között.^[10] A ciklikus voltammetriás (CV) mérések alapján a Fe^{III} -Gluc rendszerbe Ca^{2+} -t juttatva, a $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -redoxipotenciál formálisan megváltozik, ami koordinációs kölcsönhatásra utal. A potenciometriás vizsgálatok alapján a pH függvényében a csak Fe^{3+} -t és Gluc^- -ot tartalmazó oldatokban az 1:1, 1:2 és 2:2 összetételű komplexek, míg a terner rendszerben 1:1:1 és 1:1:2 arányú komplexek képződnek (ebben az esetben csak vegyes spécieszek jelenlétét feltételezték), minden esetben jellemző a változatos deprotonáltsági állapot is. A cikkben nem vették ugyanakkor figyelembe az alacsony pH-n jelentkező laktonizációt, valamint a

hidroxilcsoport magas pH-n lehetséges deprotonálódását, így a kapott kémiai modell további fejlesztésre szorul.

A szilárd $\text{Ca}(\text{Hpgl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ szerkezetét *Taga és munkatársai* vizsgálták.^[21] A monoklin kristályban a Ca^{2+} -t nyolc O-atom veszi körül (karboxil- és hidroxilcsoportok által) torzult dodekaédes elrendeződésben, kelátot alakítva ki a fémionnal. A kalcium-heptaglukonát kölcsönhatásra vonatkozó, oldatbeli szerkezeti információk tudomásunk szerint nincsenek. Más, hasonló ligandumokkal alkotott komplexekben a kalcium koordinációs száma 7 vagy 8, és OH-csoportokhoz kötődik.^[13] Kutatócsoportunkban a szerkezetileg hasonló Gluc^- és a Ca^{2+} oldatbeli kölcsönhatását tanulmányozták.^[7] A közlemény szerint a CaGluc^+ komplexnek két izomerje tart egymással egyensúlyt: egy hattagú és egy öttagú kelátgyűrűs szerkezetű komplex. Számítások alapján a hattagú gyűrűben a karboxilátion és a 3. szénatomhoz kapcsolódó hidroxilcsoport, míg az öttagú gyűrű esetén a 2. szénatom hidroxilcsoportja is részt vesz a Ca^{2+} megkötésében, tehát a glukonát két-, illetve háromfogú ligandumként viselkedik. A második esetben két kelátgyűrű is kialakul, ami nagyobb termodinamikai stabilitást eredményez; ezt számításokkal sikerült alátámasztani.

3. Célkitűzés

Általánosságban elmondható, hogy a heptaglukonát koordinációs kémiai szakirodalma szegény, különösen a vizes oldatban képződő kalciumkomplexek vonatkozásában. Néhány, nagyobb figyelemnek örvendő ligandum esetében (mint a glukonát és izoszacharinát) számos vizsgálat történt, de ezek az eredmények nem elégségesek ahhoz, hogy messzemenő következtetéseket lehessen levonni a Ca^{2+} -heptaglukonát kölcsönhatásokra vonatkozóan. A legtöbb közlemény többnyire gyengén savas és semleges pH-jú vizes oldatokkal foglalkozik; lúgos közegben képződő komplexekre vonatkozóan meglehetősen kevés adat áll rendelkezésünkre. A heptaglukonáttal rokon vegyületekről született közlemények alapján feltételezni lehet, hogy a HpGl^- magas pH-n deprotonálódik, és képes lehet a Ca^{2+} -ok komplexálására, elsősorban 1:1 összetételű részecskéket képezve.

A fentiek alapján munkánk során az alábbi célkitűzéseket tettük:

- erősen lúgos közegben a heptaglukonátion sav-bázis folyamatainak kvantitatív leírása;
- a kalciumionok jelenlétében képződő komplexek és ezek egyensúlyi viszonyainak feltárása;
- a potenciometriás mérésekből kapott modell igazolása független kísérleti módszerekkel;
- a fémion kötőhelyeinek azonosítása.

4. Kísérleti körülmények

4.1. Felhasznált vegyszerek és oldatkészítés

A mérések során – beleértve az elektródok kalibrálását is – felhasznált anyagok (nátrium-hidroxid, sósav, nátrium-, kálium- és kalcium-klorid, valamint nátrium- illetve kalcium-heptaglukonát) legfontosabb tulajdonságait tartalmazza az 1. táblázat.

1. táblázat: A felhasznált anyagok fontosabb jellemzői

Képlet	Forgalmazó	Tisztaság
NaOH	Analar Normapur	$\geq 99\%$
HCl (aq; 37 w%)	Scharlau	$\geq 99,9\%$
NaCl	Analar Normapur	$\geq 99,9\%$
KCl (0,1 M; 12,8 mS/cm)	Merck	$\geq 99,9\%$
CaCl ₂	Molar Chemicals	$\geq 98,1\%$
C ₆ H ₁₃ O ₆ COONa	Sigma-Aldrich	$\geq 98\%$
(C ₆ H ₁₃ O ₆ COO) ₂ Ca·xH ₂ O	Sigma-Aldrich	$\geq 98\%$
D ₂ O	Merck	$\geq 99,95\%$

A potenciometriás titrálásokhoz kb. 1 M koncentrációjú sósavoldatot készítettünk, amely 1 M NaCl-ot is tartalmazott. Pontos koncentrációját analitikai tisztaságú KHCO₃-tal határoztuk meg, brómkrezolzöld indikátor mellett. A NaOH esetén extrém tömény (~ 19 M) lúgoldatból indultunk ki, melyből szűréssel távolítottuk el a levált Na₂CO₃-csapadékot. Ezt követően hígítással ~ 1 M-os oldatot készítettünk és standardizálását ismert koncentrációjú sósavoldattal végeztük el, fenolftalein indikátor jelenlétében. A tömegbeméréssel készített CaCl₂-oldatot (~ 1 M) EDTA-mérőoldattal titráltuk meg, végpontjelzéshez murexid indikátort használtunk. Szintén komplexometriás módszerrel mutattuk ki, hogy 1 mol kalcium-heptaglukonát-hidrát 1,40 mol kristályvizet tartalmaz.

Betűjelekkel láttuk el a potenciometriás, míg számokkal a fagyáspontcsökkenés, illetve Raman- és NMR-spektroszkópiás méréseknél használt oldatokat. Pontos összetételüket a fő komponensekre nézve a 2. táblázat tartalmazza (15. oldal).

Az oldatokat minden esetben desztillált vízzel készítettük, közvetlenül a mérések előtt. Az elektródok kalibrációja esetén pontosan ismert koncentrációjú, ~ 0,1 M NaOH-oldatot titráltunk ~ 1 M-os sósavval, 1 M kezdeti ionerősség beállítása mellett

(NaCl-dal). A heptaglükonátion savi állandójának meghatározása céljából NaHpgl-ot tartalmazó oldatokat készítettünk, melyekben a $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ 0,075 és 0,200 M között változott (2. táblázat, A–D oldatok). (A továbbiakban Z komponens teljes kiindulási koncentrációját $[Z]_{\text{T}}$, míg egyensúlyi koncentrációját $[Z]$ jelöli.) A komplexképződést $\text{Ca}(\text{Hpgl})_2$ -tartalmú oldatokban (2. táblázat, E–K) vizsgáltuk, melyekben a $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ 0,050 és 0,150 M között, míg a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ 0,025 és 0,124 M között változott (a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ beállítására kalcium-klorid oldatát használtuk). Mindkét mérésorozat esetén az induló $[\text{OH}^-]_{\text{T}} \sim 0,25$ M volt, az oldatokat 1,040 M-os sósavval titráltuk meg, a kezdeti ionerősséget nátrium-kloriddal 1 M-ra állítottuk be. Egy esetben ($[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,250$ M; $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,100$ M; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,087$ M) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ képződése miatt csapadékos volt az oldat; ezt a mérést az értékelésnél nem vettük figyelembe.

Az értékelés során felállított modell alátámasztására a fagyáspontcsökkenés jelenségét használtuk fel. Nyolc oldatot készítettünk (2. táblázat, 1–8): három csak NaOH-ot tartalmazott ($[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,243$ M; 0,126 M; 0,087 M), egy CaCl_2 -ot ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,118$ M), egy pedig NaHpgl-ot ($[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,160$ M). Az utolsó három oldatban a teljes koncentrációk ugyanazok voltak a kalcium- és a heptaglükonátionra, a teljes hidroxidionkoncentráció az előzőekkel analóg módon 0,243 M, 0,126 M és 0,087 M volt; a $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ és a $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ értékét CaHpgl_2 és CaCl_2 segítségével állítottuk be. Egyetlen oldatban sem képződött csapadék. A Raman-mérések esetén szintén a fenti nyolc oldatot használtuk, kiegészítve egy összehasonlító, $\sim 0,98$ M-os NaHpgl-oldattal (2. táblázat, 9. oldat).

A vezetésmérés során $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,16$ M és $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,21$ M kiindulási koncentrációjú rendszereket titráltunk 1,16 M-os NaOH-dal, valamint vízzel. A mérni kívánt jelre gyakorolt zavaró hatás elkerülése érdekében a fagyáspontcsökkenés-, a vezetés- és a Raman-mérésekhez használt rendszerekben nem állítottunk ionerősséget.

A ^1H -NMR spektrumok felvétele 0,01 és 1,00 M-os NaOH-, valamint 0,200 M-os NaHpgl- és 0,100 M-os CaCl_2 -oldatokban történt (2. táblázat, 10-13). A kezdeti ionerősség NaCl-dal 1 M-ra lett beállítva. Az utóbbi két módszer esetén az oldatok készítéséhez Millipore Milli-Q vizet használtunk.

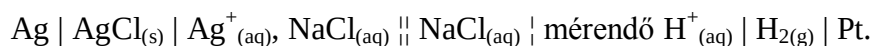
2. táblázat: A mérésekhez használt oldatok összetétele

Oldat	$[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ (M)	$[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (M)	Oldat	$[\text{OH}^-]_{\text{T}}$ (M)	$[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ (M)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ (M)
A	0,251	0,075	0	1	0,243	0	0
B	0,251	0,100	0	2	0,126	0	0
C	0,250	0,150	0	3	0,087	0	0
D	0,250	0,200	0	4	0	0	0,118
E	0,251	0,050	0,025	5	0	0,160	0
F	0,251	0,050	0,037	6	0,243	0,160	0,118
G	0,251	0,100	0,050	7	0,126	0,160	0,118
H	0,251	0,100	0,075	8	0,087	0,160	0,118
I	0,250	0,150	0,075	9	0	0,98	0
J	0,250	0,150	0,010	10	0	0,200	0
K	0,250	0,150	0,124	11	1,00	0,200	0
				12	1,00	0,200	0,100
				13	0,01	0,200	0,100

4.2. Alkalmazott módszerek és eszközök

4.2.1. Potenciometria

A potenciometriás méréseket Metrohm 888 Titrandó automata titrálóberendezéssel végeztük: a hozzáadott sósavoldat térfogatának függvényében regisztráltuk az elektródok közötti egyensúlyi potenciálkülönbséget. A mérésekhez a tanszéken készített platinaézott platinaelektródot, illetve Ag/AgCl/NaCl referenciaelektródot használtunk, ezekből a következő cellát állítottuk össze:



A mérések során használt 1-es és 2-es Pt-elektród szinte teljesen azonosan viselkedett. Megkülönböztetésük mégis szükséges az értékelés céljából. Minden esetben $(25 \pm 0,02)$ °C-os hőmérsékletet, valamint állandó keverést biztosítottunk. Az oldaton 1 atm nyomású hidrogéngázt buborékolattunk át. Az egyes mérési pontokban (a kalibrációs és további titrálások esetén is) megvártuk, hogy a cella egyensúlyba kerüljön.

A kalibráció során a számításokhoz szükséges normálpotenciál-értékeket, azonos körülmények mellett végrehajtott sav-bázis titrálások értékeléséből nyertük. A pH számításához pK_w értékét 13,76-nak vettük a IUPAC adatbázisa alapján (a későbbiekben is

ezt használtuk a számoláshoz).^[22] Az 1-es elektródra $E_1^0 = -194,6$ mV, míg a 2-es elektródra $E_2^0 = -195,9$ mV adódott. Az egyenesek meredekségei kis eltéréssel visszaadták a Nernst-egyenletből elméleti értékeket (59,16 mV). A korrelációs együttható (R^2) 0,9996-nak és 0,9999-nek adódott. Összességében tehát az elektródok reverzibilis viselkedést mutattak az általunk vizsgált tartományban ($10,9 < \text{pH} < 13,1$). Közismert, hogy a pH-érzékeny üvegelektrod alkálihiba miatt nem használható erősen lúgos körülmények között, a Pt-elektrod azonban $\text{pH} > 12$ felett is jól működik.

4.2.2. Fagyáspontcsökkenés

A fagyáspontcsökkenés-méréshez Beckmann-hőmérőt használtunk (4. ábra). Korábban a moláris tömeg meghatározására szolgáló krioszkópos vizsgálatok kedvelt eszköze volt; majd a félvezetésen alapuló termisztor elterjedésével alkalmazása háttérbe szorult.

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 skála beosztása kb. 5–6 °C. Előnye, hogy egyszerű és jól használható eszköz, valamint méréseinkhez kielégítő pontosságú. Hűtőfolyadékként konyhasó-víz-jég keveréket használtuk. A megfagyott desztillált víznek a skálán leolvasható értékét adtuk meg viszonyítási pontnak, a hőmérsékletváltozásokat ennek segítségével számoltuk.



4. ábra: A Beckmann-hőmérő felső része

4.2.3. Konduktometria

A vizsgált rendszer vezetési tulajdonságainak változását konduktometriás titrálások segítségével tanulmányoztuk, WPA CMD 510 készülék segítségével. A műszert előzőleg ismert fajlagos vezetőségű ($12,8 \text{ mS/cm}$), $0,1 \text{ M}$ koncentrációjú KCl-oldat segítségével kalibráltuk $0,5 \text{ cm}^{-1}$ cellaállandójú konduktometriás elektród mellett. A mérések közben $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet és folyamatos keverést biztosítottunk, miközben nitrogéngázt buborékolattunk át a rendszeren.

4.2.4. Raman-spektroszkópia

A szerkezeti vizsgálatokat egy Biorad FT-Raman készülékkel végeztük; ehhez egy 290 mW teljesítményű, T10-106C Nd:YVO₄ típusú lézert használtunk. A pozicionálást 1 M koncentrációjú Na₂SO₄-oldatra végeztük. A spektrumokat a $100\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ tartományban vettük fel, 2 cm^{-1} -es optikai felbontással. Az adatgyűjtés szöge 180° volt, míg a szinképek 2048 interferogram átlagából adódtak. A mintákat kvarcküvetében, termosztálható mintatartóban helyeztük el. A hőmérséklet minden esetben $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ volt.

4.2.5. NMR-spektroszkópia

A ^1H -NMR spektrumok felvétele Bruker Avance DRX 500 készülékkel történt, amely egy z irányú mágneses térgradiensű, 5 mm -es, szélessávú szondával rendelkezik. A mágneses tér homogenizálása D₂O:H₂O = 20:80 V/V% összetételű elegyre történt. A 2. táblázat 10–12-es oldatai esetén $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ volt, míg a hőmérsékletfüggés vizsgálata az $5\text{--}55^\circ\text{C}$ -os tartományban történt. A spektrumokat 64 interferogram átlagából kaptuk.

4.3. Az eredmények értékeléséhez használt PSEQUAD program bemutatása

A PSEQUAD egy átfogó, homogén oldategyensúlyok számítására használható program,^[23] mely egyaránt használható potenciometriás és spektrofotometriás értékelésre, valamint olyan módszerek esetén is alkalmazható, melyek elvi háttere analóg matematikai formulákkal leírható (pl. NMR, konduktometria). A program képes a kísérleti adat-sorokat külön-külön és együtt is kezelni.

Egy egyensúlyi rendszer leírható a következő, általános anyagsmérleg-egyenlettel:

$$C_t = \sum_{j=1}^n \alpha_{jt} [S_j] = \sum_{j=1}^n \alpha_{jt} \beta_j \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad (t = 1 \dots k) \text{ és} \quad (4.1)$$

$$\beta_j = \frac{[S_j]}{\prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}}} \quad (4.2)$$

ahol:

C_t a t -edik komponens teljes koncentrációja;

n a rendszer részecskéinek száma, beleértve a komponenseket;

S_j a j -edik részecske a rendszerben;

k a komponensek száma;

$[c_i]$ az i -edik komponens egyensúlyi koncentrációja;

β_j a j -edik részecske bruttó stabilitási állandója;

α_{ji} sztöchiometriai szám, mely megadja az i -edik komponens számát a j -edik részecskében; míg α jelenti az összetételi mátrixot.

A sztöchiometriai számok k oszlopa és n sora alkotja az α -mátrixot. A mátrix első k sorát nevezzük egységmátrixnak: itt csak a komponensek találhatók, ezt követik az ezekből felépített részecskék. A sztöchiometriai számok rendszerint pozitív egész számok, kivéve, ha az egyik komponens az oldószer (melynek koncentrációja állandónak tekinthető) öndisszociációjában is részt vesz. Ilyenkor a folyamatban résztvevő ionok közül komponensként csak az egyik vehető figyelembe. A kiválasztott komponens ellenionját tartalmazó, vagy hiányával felírható részecskék (pl. H^+ esetén egy deprotonált komplex) esetén a komponens sztöchiometriai száma negatív. Ennek legjellemzőbb példája a víz autoprotolízise, melyet figyelembe kell venni. Ezért ha a H^+ , mint komponens sztöchiometriai száma 1, akkor a OH^- -t tartalmazó, vagy protonhiányos részecskék esetén a proton sztöchiometriai száma -1 (más komponensekre 0.)

Potenciometria esetén, a közvetlenül mért kísérleti adat (X_l^P) kifejezhető a Nernst-egyenlet alapján egy vagy több komponens szabad koncentrációjával:

$$X_l^P = A_l + M_l \log [c_l] \quad (l = 2 \dots m) \quad (4.3)$$

ahol:

$m-1$ a rendszerben mért potenciálfajták száma, ($m-1 \leq k$);

A_l additív tag: a munkaelektrod E^0 értéke;

M_l a Nernst-egyenletből számítható együttható.

Spektrofotometriás adatsorok értékelése a Beer-Lambert-törvényen alapul:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4.4)$$

Ahol A abszorbancia a koncentráció lineáris függvénye; ε [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] a moláris abszorpciós együttható, l [cm] az optikai úthossz). Egy oldat fajlagos vezetése kis koncentrációtartományban ugyancsak egyenesen arányos az oldat koncentrációjával.

$$\kappa = \Lambda_m \cdot c \quad (4.5)$$

Ahol κ [$S \cdot cm^{-1}$] a fajlagos vezetés, Λ_m [$S \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$] a moláris fajlagos vezetés. Ezek alapján a vezetésmérés az abszorbanciával analóg mennyiségnek tekinthető, így értékelése így hasonlóan történik. Ekkor az alábbi egyenlet érvényes:

$$X^\kappa = \sum_{j=1}^n \Lambda_{m,j} \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad (4.6)$$

ahol:

X^κ a mért fajlagos vezetés;

$\Lambda_{m,j}$ a j -edik részecske moláris fajlagos vezetése;

α_{ji} az i -edik komponens száma a j -edik részecskében.

A számolások során mért adatpontként az oldat teljes vezetését vettük figyelembe a fajlagos vezetés helyett. Ezt az értékelési módot a konduktometriás mérések bemutatásánál ismertetem bővebben.

A *PSEQUAD* a (4.1)-es egyenletrendszerrel oldja meg, megadva az ismeretlen egyensúlyi koncentrációkat és stabilitási szorzatokat. Ehhez az alábbi F függvényeket minimalizálja:

$$F_P = \sum_{i=1}^r \sum_{l=2}^m w_l (\Delta X_l^P)^2 \quad (4.7)$$

$$F_\kappa = \sum_{i=1}^r (\Delta X^\kappa)^2 \quad (4.8)$$

ahol:

ΔX_l^P az l -edik fajta potenciál számolt és mért értéke közötti eltérés (hiba);

ΔX^κ a fajlagos vezetés számolt és mért értéke közötti eltérés (hiba);

w_l az l -edik potenciál súlyfaktora;

r a kísérleti adatpontok száma.

Az ismeretlen egyensúlyi koncentrációk kiszámítása a Newton–Raphson-módszer alapján történik, az alábbi egyenlet C_i^{calc} -ra történő megoldásával:

$$C_i^{calc} - C_i^{meas} = 0 \quad (i = 1 \dots r) \quad (4.8)$$

ahol:

C_i^{calc} megadott, vagy illesztett stabilitási szorzatokkal számított koncentráció az i -edik mérési pontban

C_i^{meas} közvetlenül mért koncentráció az i -edik pontban.

A (4.7)-es, valamint a (4.8)-as egyenlet minimalizálása során történik a moláris fajlagos vezetési értékek meghatározása a Gauss–Newton-módszer alapján. Előbbiek lineáris paraméterek, a program konduktometria esetén először ezeket, majd ezt követően a nemlineáris paramétereknek tekinthető stabilitási állandókat számolja ki (potenciometria esetén természetesen csak az utóbbiakat).

A kémiai modell megadása során (melynek segítségével a program a titrálási görbét értékeli), a különböző részecskék mellett a keresett stabilitási szorzatokra jó kiindulási értéket is meg kell adni, hogy az iterációs eljárás sikeres legyen.

A program a meghatározni kívánt állandók és azok szórásai mellett az illesztés jóságára vonatkozó átlagos eltérést, illetve a következő statisztikai adatokat is kiszámítja:

r_{ij} a részleges korrelációs együttható, mely két konstans (β_i és β_j) függetlenségének mértékét adja meg, feltételezve, hogy a többi szám rögzített érték;

S_{ij} a teljes korrelációs együttható, szintén két szám függetlenségének mértékét jellemzi, azonban a többi paraméter illesztett érték;

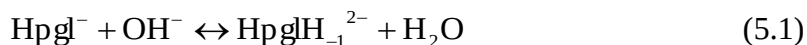
R_i a többszörös korrelációs együttható, mely a függetlenség mértékét adja meg egy szám és az összes többi paraméter között.

Minden esetben 0 és ± 1 között változhat az együtthatók értéke; 0 jelenti a teljes függetlenséget, míg +1 vagy -1 a teljes korrelációt (ebben az esetben a két paraméter nem illeszthető egyszerre).

5. Az eredmények bemutatása és értékelése

5.1. A heptaglukonátion deprotonálódása lúgos közegben

Erősen lúgos közegben ($\text{pH} > 12$) a kalciumion a heptaglukonát valamely OH-csoportjáról kompetíciós reakcióban leszoríthatja a protont; a folyamatot a ligandum bázis hatására történő deprotonálódása segítheti elő. Ily módon a karboxilátcsoport mellett egy alkoholát típusú kötőhely is létrejön, ekkor a heptaglukonát kétfogú ligandumként képes megkötni a fémionokat. Figyelembe véve, hogy a nyílt láncú alkoholok gyenge savak ($\text{p}K_s > 12$), az általunk vizsgált rendszerekben feltételeztük, hogy csak egyetlen hidroxilcsoport vesz részt sav-bázis reakcióban.



$$K = \frac{[\text{HpglH}_{-1}^{2-}]}{[\text{Hpgl}^-][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HpglH}_{-1}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{Hpgl}^-]K_w} = \frac{K_s}{K_w} \quad (5.2)$$

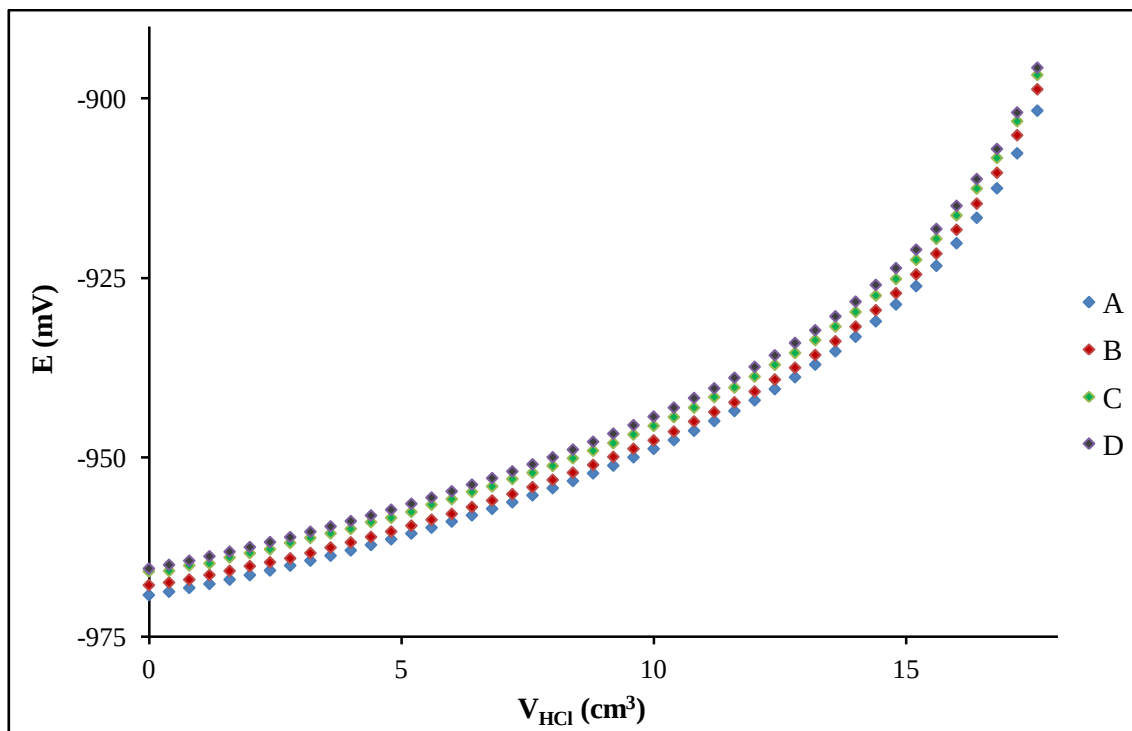
Az értékelés a következő anyagmérleg-egyenleteken alapult:

$$[\text{OH}^-]_T = [\text{OH}^-] + [\text{HpglH}_{-1}^{2-}] \quad (5.3)$$

$$[\text{Hpgl}^-]_T = [\text{Hpgl}^-] + [\text{HpglH}_{-1}^{2-}] \quad (5.4)$$

Az elkészített oldatokban a kiindulási $[\text{OH}^-]_T/[\text{Hpgl}^-]_T$ arány rendre 3,33 (A), 2,50 (B), 1,67 (C) és 1,25 (D) volt. Titráló oldatként 1,040 M HCl / 1 M NaCl-ot használtunk, a kezdeti ionerősséget a mérendő oldatban NaCl-dal 1 M-ra állítottuk be. A titrálási görbéket az 5. ábra mutatja.

Látható, hogy a legnagyobb $[\text{OH}^-]_T/[\text{Hpgl}^-]_T$ arányhoz tartozó A görbe kiindulási potenciálértéke a legalacsonyabb; a heptaglukonátion koncentrációjának növelésével ez az érték is nő, ami azt mutatja, hogy a kiindulási szabad OH^- koncentrációja egyre kisebb. Ez magyarázható azzal, hogy a Hpgl^- valóban sav-bázis reakcióba lép a hidroxidionnal. Ugyanakkor, bár a két komponens aránya széles tartományban változik, a legalsó és legfelső görbék kezdőpontja közti különbség mindössze ~ 5 mV, ami arra utal, hogy a ligandum gyenge sav. Látható azonban, hogy a heptaglukonát koncentrációjának növelésével a kiindulási szabad OH^- -koncentráció egyre kisebb, emiatt a kezdeti potenciálérték egyre magasabb.



5. ábra: A Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok titrálási görbéi ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$); $[\text{OH}^-]_T = 0,25\text{ M}$. $[\text{Hpgl}^-]_T$ pontos értékei: A: $0,075\text{ M}$; B: $0,100\text{ M}$; C: $0,150\text{ M}$; D: $0,200\text{ M}$

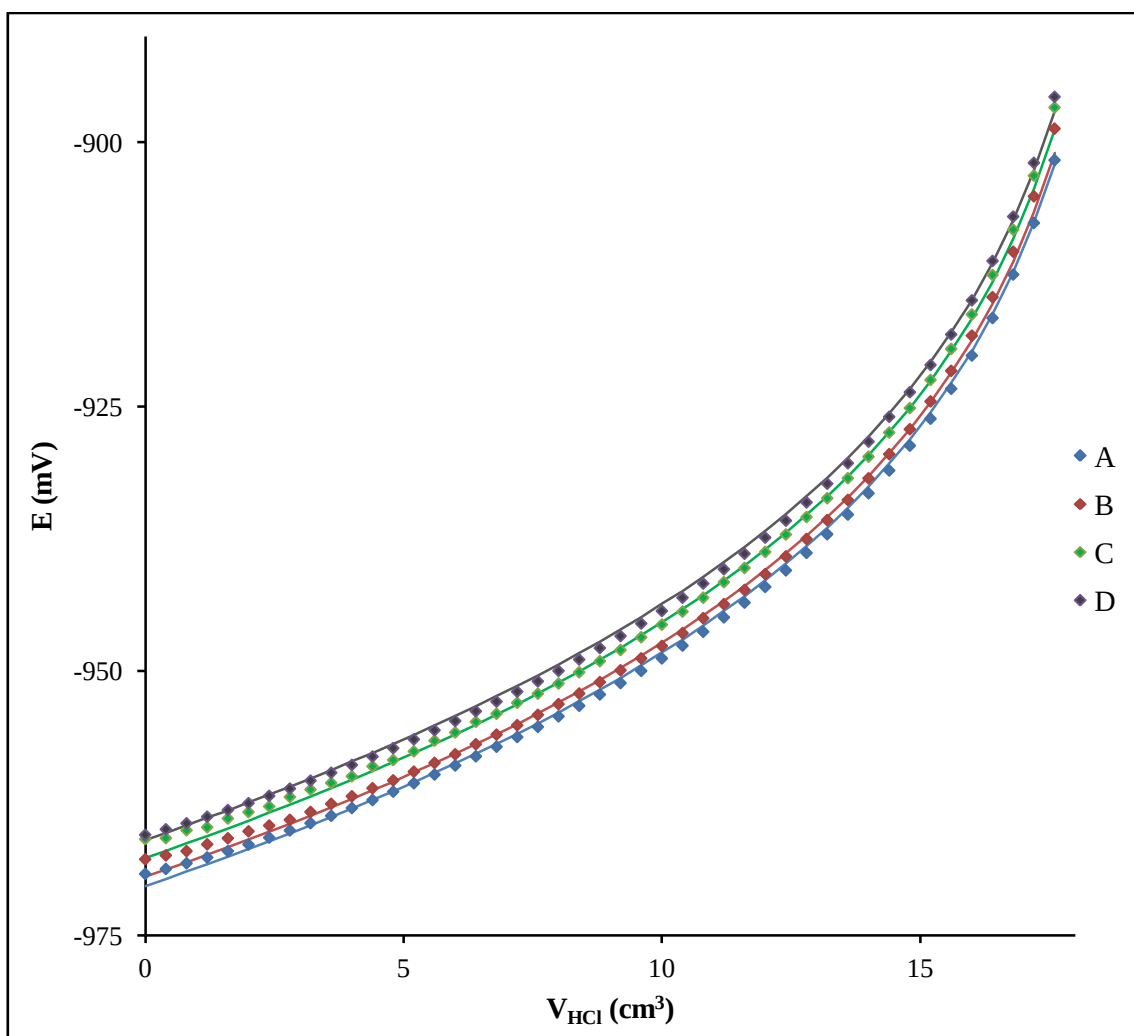
A PSEQUAD-dal történő értékelés során a következő három komponenssel számoltunk: H^+ , Na^+ és Hpgl^- . (A H^+ -nal történő számolásnak az az előnye, hogy a számolt értékek nem a pOH, hanem a pH függvényében jelennek meg; a Na^+ -ra, mint alaprészecskére pedig a fagyáspontcsökkenés során volt szükség.) Mivel a méréseket lúgos közegben végeztük, ezért a HpglH_{-1}^{2-} részecske definiálásakor a proton sztöchiometriai számát -1 -re rögzítettük, ami így a hidroxidiont, azaz a deprotonált formát jelenti. Felmerült, hogy ilyen körülmények között a NaOH^0 -ionpár is lehetséges részecske,^[24] de figyelembevétele nem okozott észrevehető javulást a mért és számított eredmények közötti eltérésben. Az adatpontokat minden esetben $V_{\text{HCl}} = 17,6\text{ cm}^3$ -ig vettük figyelembe. E^0 értékének $-194,6\text{ mV}$ -ot, $\log K_w$ értékének pedig $-13,76$ -ot adtunk meg.

Az adatsorok együttes illesztésének eredményeként a számolt és mért potenciálértékek közötti átlagos eltérés $0,58\text{ mV}$ -nak adódott. A heptaglukonátion savi állandójára $\log K_s = -13,41 \pm 0,01$ -et ($\text{p}K_s = 13,41 \pm 0,01$) kaptunk, ami hasonlít a glukonátionra meghatározott értékhez.^[6] $K_s (= K \cdot K_w)$ az alábbi formális egyensúlyi folyamatot jellemzi:

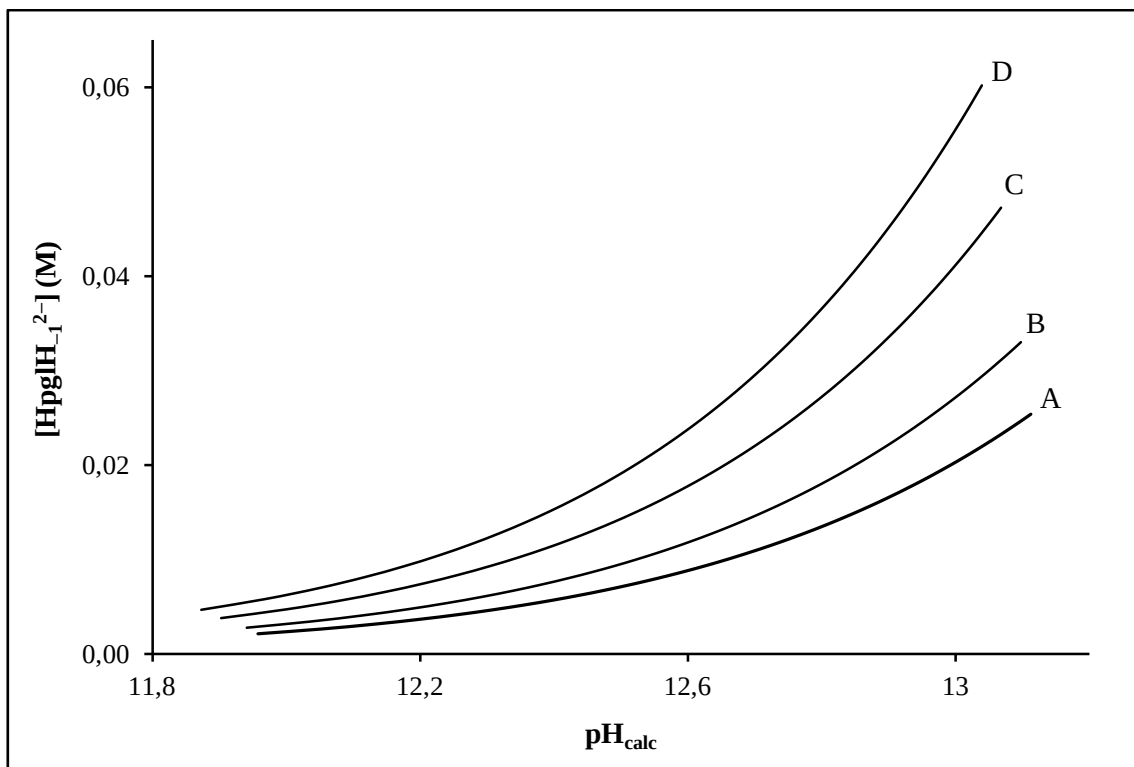


(5.1)-nek megfelelő asszociációs állandó értéke: $\log K = \log K_s + \text{p}K_w = 0,36 \pm 0,01$.

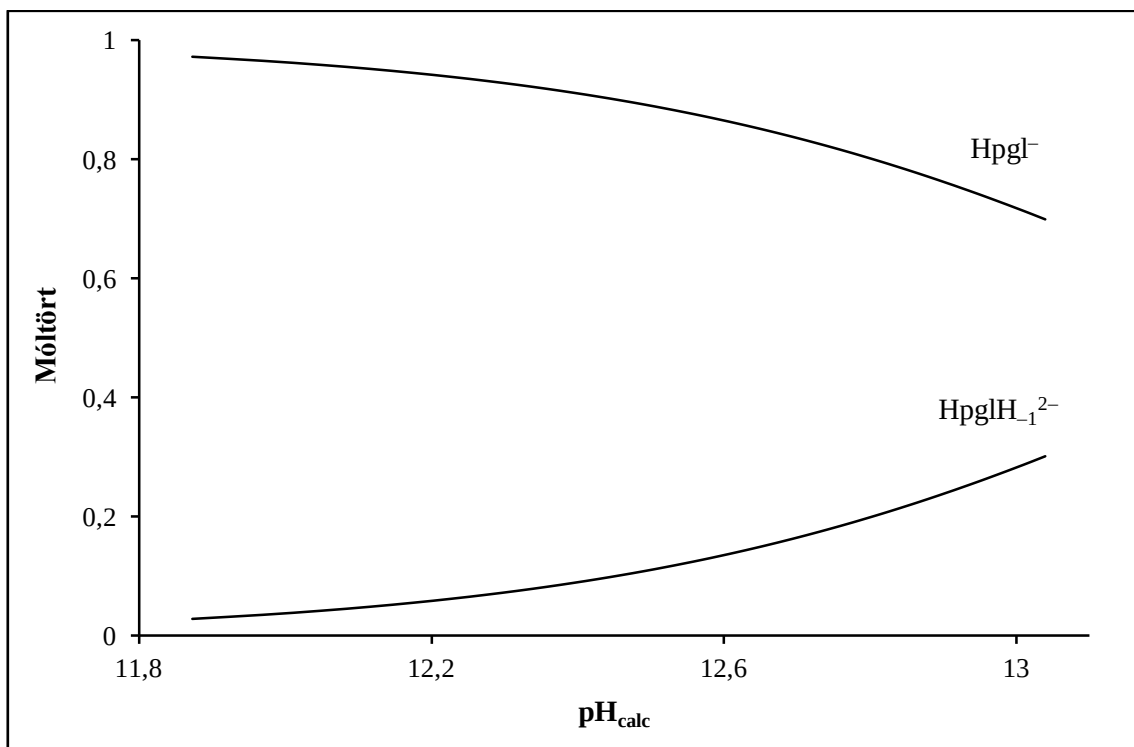
Ez alapján a ligandum valamely OH-csoportja kissé erősebb sav, mint a víz és általában az alkoholok. Azt azonban nem lehet egyértelműen megmondani, melyik OH-csoport deprotonálódik (valószínűleg a második szénatomon lévő). A számolt és mért adatokat a 6. ábra tartalmazza. A PSEQUAD a HpglH_{-1}^{2-} részecske egyensúlyi koncentrációit is megadja a számolt pH (pH_{calc}) függvényében. Ezt a 7. ábrán mutatjuk be, míg a 8. ábra a legkisebb $[\text{OH}^-]_{\text{T}}/[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ aránnyal (1,25) rendelkező D oldat eloszlási diagramját mutatja a Hpgl^- és HpglH_{-1}^{2-} részecskékre. Látható, hogy a deprotonált részecske képződésének foka meghaladja a 0,2-t.



6. ábra: A Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok titrálási görbéi. A szimbólumok a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékekre vonatkoznak ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$); $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,25\text{ M}$. $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ pontos értékei: A: 0,075 M; B: 0,100 M; C: 0,150 M; D: 0,200 M



7. ábra: A HpglH_{-1}^{2-} egyensúlyi koncentrációi ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$); $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,25\text{ M}$. $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ pontos értékei: A: 0,075 M; B: 0,100 M; C: 0,150 M; D: 0,200 M

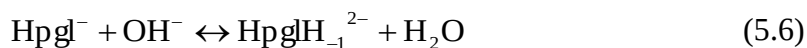


8. ábra: A Hpgl^- és HpglH_{-1}^{2-} eloszlási görbéi a D oldat esetén ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$). $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,25\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,200\text{ M}$

5.2. A kalcium-heptaglukonát komplexek képződése erősen lúgos közegben

5.2.1. A mérések körülményei és a titrálási görbék értelmezése

Az előzetes potenciometriás mérések alapján erősen lúgos közegben a heptaglukonátion gyenge savként viselkedik. A folyamat megkönnyíti, hogy Ca^{2+} -ok jelenlétében a ligandum valamely OH-csoportján lévő disszociábilis proton leszakításával kompetíciós reakcióban komplexek képződjenek.^[12] Ez magyarázza azt a megfigyelésünket, hogy kellő mennyiségű heptaglukonát hozzáadására képes akár $\sim 13,2$ pH-jú NaOH-oldatból leválasztott, $\sim 0,01$ mol anyagmennyiségű kalcium-hidroxid csapadék teljes mennyisége feloldódik. A komplexképződés modellezése és számítása a következő általános egyensúlyi folyamatokon és anyagmérleg-egyenleteken alapul:



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Ca}_p\text{Hpgl}_q(\text{OH})_r^{(2p-q-r)+}]}{[\text{Ca}^{2+}]^p [\text{Hpgl}^-]^q [\text{OH}^-]^r} = \frac{[\text{Ca}_p\text{Hpgl}_q(\text{OH})_r^{(2p-q-r)+}] [\text{H}^+]^r}{[\text{Ca}^{2+}]^p [\text{Hpgl}^-]^q K_w^r} = \frac{\beta_{pqr}'}{K_w^r} \quad (5.8)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + \sum_{i=1}^n p_i \beta_{pqr} [\text{Ca}^{2+}]_i^p [\text{Hpgl}^-]_i^q [\text{OH}^-]_i^r \quad (5.9)$$

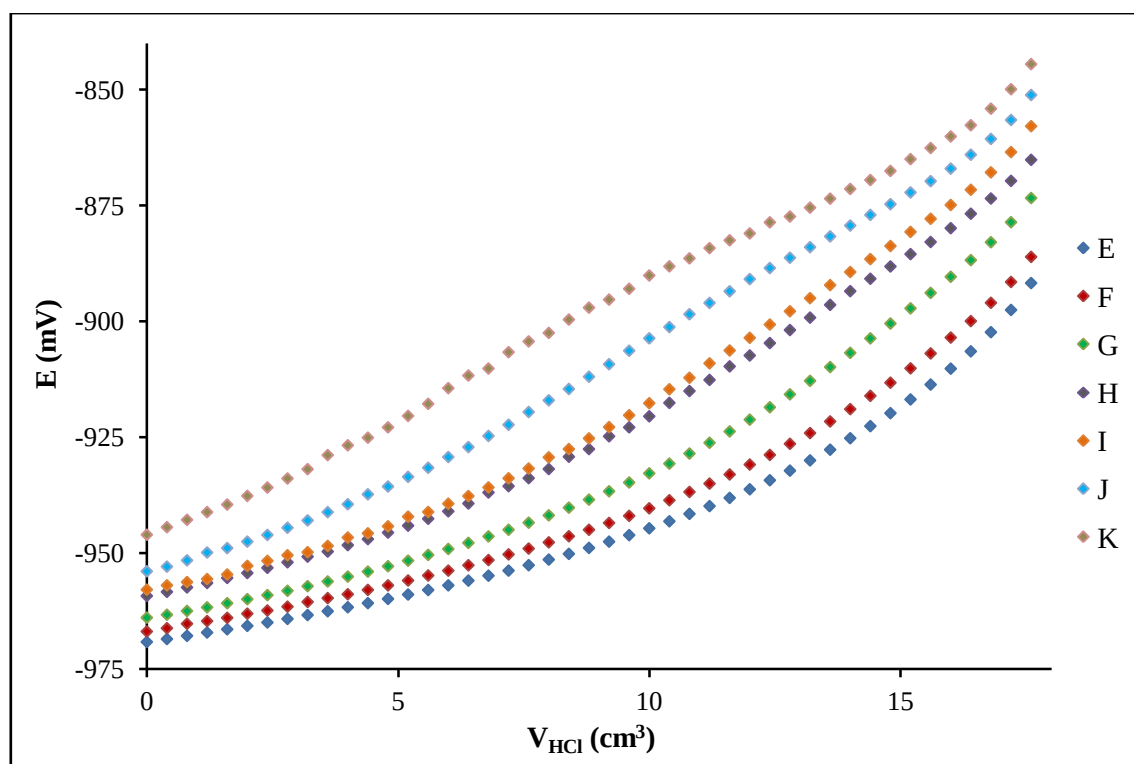
$$[\text{Hpgl}^-]_T = [\text{Hpgl}^-] + \sum_{i=1}^n q_i \beta_{pqr} [\text{Ca}^{2+}]_i^p [\text{Hpgl}^-]_i^q [\text{OH}^-]_i^r + K[\text{OH}^-][\text{Hpgl}^-] \quad (5.10)$$

$$[\text{OH}^-]_T = [\text{OH}^-] + \sum_{i=1}^n r_i \beta_{pqr} [\text{Ca}^{2+}]_i^p [\text{Hpgl}^-]_i^q [\text{OH}^-]_i^r + K[\text{OH}^-][\text{Hpgl}^-] \quad (5.11)$$

A fenti egyenletek tulajdonképpen (4.1) és (4.2) kifejtései (ld. 18. oldal) a mi rendszerünkre (ahol K a heptaglukonát deprotonálódását jellemző egyensúlyi állandó; valamint K nem más, mint β_{011}). Figyelembe kell venni, hogy ha a H^+ az alaprészcseke, akkor program az előzőekhez hasonlóan a protonnal felírt komplexképződési reakciók – (5.8) második tagja – stabilitási szorzatait (β_{pqr}') számítja ki.

Az oldatokban a következő kiindulási arányokat állítottuk be: $[\text{OH}^-]_T/[\text{Hpgl}^-]_T = 5,0$ esetén $[\text{Hpgl}^-]_T/[\text{Ca}^{2+}]_T = 2,0$ (E) és $1,35$ (F); $[\text{OH}^-]_T/[\text{Hpgl}^-]_T = 2,5$ esetén $[\text{Hpgl}^-]_T/[\text{Ca}^{2+}]_T = 2,0$ (G) és $1,33$ (H); míg $[\text{OH}^-]_T/[\text{Hpgl}^-]_T = 1,67$ esetén $[\text{Hpgl}^-]_T/[\text{Ca}^{2+}]_T = 2,0$ (I) $1,5$ (J) és $1,21$ (K) volt. Titrálóoldatként $1,040$ M HCl / 1 M NaCl-ot használtunk, a kezdeti ionerősséget a mérendő oldatban NaCl-dal 1 M-ra állítottuk be. A titrálási görbéket a 9. ábrán mutatjuk be.

Az ábra alapján a kiindulási potenciálértékek által átfogott tartomány kb. 25 mV, ami jelentős effektusra utal (az ábrán lentől felfelé nő $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ és $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$). A sav-bázis folyamat hatására bekövetkező OH-deprotonálódás azonban jóval kisebb mértékű (5. ábra), ezért a ligandum deprotonálódása önmagában messze nem tudja magyarázni az észlelt folyamatot. Valószínűleg olyan komplex képződik, mely a fémion indukálta deprotonálódás mellett további hidroxidionokat is megköt, azaz növekvő $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ mellett $[\text{OH}^-]$ egyre kisebb, így a potenciálérték egyre magasabb. Tehát erősen lúgos közegben valószínűsíthető a komplexképződés.



9. ábra: A Ca^{2+} -t, Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok titrálási görbéi ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$); $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,25\text{ M}$. $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ és $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ pontos értékei: E: 0,050 M; 0,025 M. F: 0,050 M; 0,037 M. G: 0,100 M; 0,050 M. H: 0,100 M; 0,075 M; I: 0,150 M; 0,075 M. J: 0,150 M; 0,100 M. K: 0,150 M; 0,124 M

5.2.2. A potenciometriás adatsorok értékelése és a modell kiválasztása

Az értékelés során a sztöchiometriai vagy részecskemátrixot négy komponensből építettük fel: H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Hpgl^- . Az általunk figyelembe vett, lehetséges részecskék általános képlete $\text{Ca}_p\text{Hpgl}_q(\text{OH})_r$ volt (a H^+ -nal felírt képletektől az egyszerűség kedvéért eltekintünk); p és q értékét 1 és 3, míg r értékét -1 és 5 között szisztematikusan változtattuk. Az egyes részecskék képletét sorrendben a 3. táblázatban tüntettük fel (28.

oldal). Figyelembe vettük a Hpgl^- deprotonálódását is, melynek állandóját az előző mérések alapján kapott értéken rögzítettük. Modellünk két másik részecskét is tartalmazott. Kutatócsoportunkban végzett mérések alapján (Ca-ISE) sikerült igazolni, hogy semleges közegben más ligandumokhoz ($\text{Gluc}^{[7]}$ és $\text{Isa}^{[17]}$) hasonlóan CaHpgl^+ részecske képződik.^[25]



$$K_1 = \frac{[\text{CaHpgl}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Hpgl}^-]} \quad (5.13)$$

A folyamat egyensúlyi állandója: $\log K_1 = 1,18 \pm 0,01$ ($I = 1 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Ugyancsak kutatócsoportunk egy korábbi munkája alapján, lúgos körülmények között az $[\text{OH}^-]_T$ növelésével CaOH^+ komplex képződik az alábbi folyamatban, megnövelve ezzel a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldhatóságát (ICP-AES mérések alapján):



$$K_2 = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (5.15)$$

Az oldhatóság vizsgálatával $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on és 1 M ionerősség mellett meghatározott állandó: $\log K_2 = 0,97 \pm 0,02$.^[26] H^+ -nal felírva a folyamatot, ez az érték $\log K_2' = -12,79 \pm 0,02$ (a számítás során ezt az értéket használtuk). Az adatsorokat együtt illesztettük, és minden esetben $V_{\text{HCl}} = 17,6 \text{ cm}^3$ -ig vettük figyelembe. E^0 értékének $-195,9 \text{ mV}$ -ot, $\log K_w$ értékének pedig $-13,76$ -ot adtunk meg.

Első lépésben a programot lefuttattuk úgy, hogy csupán a bizonyítottan létező, rögzített állandójú részecskéket vettük figyelembe. Ekkor a mért és számolt adatok közti átlagos eltérés $26,31 \text{ mV}$ lett (3. táblázat, a következő oldalon). Ezt követően megvizsgáltuk, hogy az egyes $\text{Ca}_p\text{Hpgl}_q(\text{OH})_r$ komplexek önmagukban mennyit változtatnak ezen az értéken. Ezeket az adatokat tartalmazza az átlagos eltérések első oszlopa a táblázatban. Megfigyelhető, hogy amikor $r = -1$ a hidroxidionra, azaz amikor a komplex protonált állapotban van, akkor a program a kiindulópontához hasonlóan nagy átlagos eltérést számol ($26,35 \text{ mV}$), tehát „kidobja” azokat a részecskéket, melyek – mivel lúgos közegről van szó – kémiai megfontolások alapján sem lehetnek jelen a rendszerben.

Zölddel kiemeltük azonban azokat a részecskéket, melyek illesztéskor a kezdeti – $26,31 \text{ mV}$ -os – értéket jelentősen, 10 mV alá csökkentették (1, 2, 7, 12, 13, 17, 18, 23, 24, 30, 31, 32, 37, 38-as és 39-es). A következőkben tehát ezekkel érdemes továbbszámolni

3. táblázat: Egy, illetve két részecske illesztése esetén kapott átlagos eltérések

Részecske	Szám	Átlagos eltérés (mV)																
Kiindulás / Szám		26,31	1	2	7	12	13	17	18	23	24	30	31	32	37	38	39	
CaHpgl(OH)	1	8,72	8,72	3,90	4,10	5,99	2,10	7,40	1,60	2,95	4,04	5,92	0,92	3,45	7,05	1,23	3,15	
CaHpgl(OH) ₂	2	9,16	3,90	9,16	4,78	2,74	5,27	3,18	3,87	2,84	8,34	2,56	2,58	8,45	3,08	1,86	7,44	
CaHpgl(OH) ₃	3	16,14	6,21	9,18	4,78	4,36	5,27	5,21	3,87	2,90	8,34	4,22	2,58	8,46	5,03	1,83	7,44	
CaHpgl ₂ (OH) ₋₁	4	26,35	6,65	9,18	4,78	5,50	5,27	6,14	3,87	3,02	8,34	5,42	2,58	8,46	6,02	1,85	7,44	
CaHpgl ₂	5	26,35	8,65	9,18	4,78	5,99	4,41	7,05	3,87	3,02	8,34	5,92	2,58	8,46	7,07	1,85	7,44	
CaHpgl ₂ (OH)	6	14,43	8,74	5,41	4,67	5,99	2,25	7,40	2,01	3,02	8,34	5,92	0,94	8,46	7,07	1,85	7,44	
CaHpgl ₂ (OH) ₂	7	4,77	4,10	4,78	4,77	2,15	4,74	3,78	3,87	3,02	4,78	2,31	2,58	4,78	3,67	1,86	4,78	
CaHpgl ₂ (OH) ₃	8	12,34	5,62	9,18	4,78	3,73	5,27	4,75	3,87	3,02	8,34	3,56	2,58	8,46	4,57	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl(OH) ₋₁	9	26,35	6,89	9,18	4,78	5,42	5,27	6,18	3,87	3,02	8,34	5,43	2,59	8,46	6,06	1,85	7,44	
Ca ₂ (Hpgl)	10	26,35	8,74	9,18	4,78	5,99	5,27	7,40	3,87	3,02	8,34	5,92	2,58	8,46	7,07	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl(OH)	11	18,22	8,74	6,83	4,48	5,99	4,15	7,40	2,76	3,02	6,28	5,92	1,51	6,83	7,07	1,07	5,81	
Ca ₂ Hpgl(OH) ₂	12	5,98	5,99	2,74	2,15	5,98	1,98	5,99	1,35	1,99	2,80	5,89	1,07	2,84	5,99	1,32	2,39	
Ca ₂ Hpgl(OH) ₃	13	5,26	2,10	5,27	4,74	1,98	5,26	1,80	3,87	2,49	5,27	1,92	2,57	5,27	1,88	1,85	5,27	
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₋₁	14	26,35	6,97	9,18	4,78	5,52	5,27	6,32	3,87	3,02	8,34	5,50	2,58	8,46	6,18	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl ₂	15	26,35	8,55	9,18	4,78	5,61	5,27	6,10	3,87	3,02	8,34	5,35	2,58	8,46	5,83	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH)	16	19,39	8,74	7,37	4,78	5,99	4,14	7,40	3,14	3,02	7,34	5,92	1,70	6,94	7,07	1,09	6,39	
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₂	17	7,39	7,40	3,18	3,78	5,99	1,80	7,39	1,42	2,96	3,68	6,31	0,82	2,97	7,19	1,17	2,80	
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₃	18	3,86	1,60	3,87	3,87	1,35	3,87	1,42	3,86	2,54	3,87	1,34	2,58	3,87	1,51	1,92	3,87	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₋₁	19	26,35	6,96	9,18	4,78	5,55	5,27	6,29	3,87	3,02	8,34	5,50	2,58	8,46	6,15	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl ₃	20	26,35	8,42	9,18	4,78	5,81	5,27	6,30	3,87	3,02	8,34	5,55	2,58	8,46	6,01	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH)	21	20,75	8,74	7,70	4,78	5,99	3,93	7,40	3,39	2,98	8,14	5,92	1,80	6,74	7,07	1,22	6,72	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₂	22	10,71	8,74	4,43	4,66	5,99	1,96	7,40	1,85	3,01	5,24	5,92	0,86	3,66	7,07	1,03	3,83	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₃	23	3,01	2,95	2,84	3,02	1,99	2,49	2,96	2,54	3,01	2,97	2,31	2,29	2,62	2,99	1,96	2,66	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₄	24	8,33	4,04	8,34	4,78	2,80	5,27	3,68	3,87	2,97	8,33	2,81	2,57	8,34	3,72	1,85	7,44	
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₅	25	13,50	6,04	9,18	4,78	4,26	5,27	5,25	3,87	2,97	8,34	4,18	2,58	8,46	5,15	1,85	7,44	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₋₁	26	26,35	7,17	9,18	4,78	5,59	5,27	6,45	3,87	3,02	8,34	5,58	2,58	8,46	6,31	1,85	7,44	
Ca ₃ Hpgl ₂	27	26,35	8,46	9,18	4,78	5,44	5,27	6,38	3,87	3,02	8,34	5,33	2,58	8,46	5,98	1,85	7,44	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH)	28	22,49	8,74	8,76	4,78	5,99	5,27	7,40	3,87	3,02	8,34	5,80	2,58	8,46	6,97	1,85	7,44	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₂	29	14,24	8,74	5,96	4,37	5,99	3,81	7,40	2,64	3,02	5,80	5,92	1,42	6,15	7,07	1,06	5,35	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₃	30	5,91	5,92	2,56	2,31	5,89	1,92	6,31	1,34	2,31	2,81	5,91	1,02	2,81	5,92	1,33	2,41	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₄	31	2,57	0,92	2,58	2,58	1,07	2,57	0,82	2,58	2,29	2,57	1,02	2,57	2,58	0,92	1,86	2,58	
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₅	32	8,44	3,45	8,45	4,78	2,84	5,27	2,97	3,87	2,62	8,34	2,81	2,58	8,44	3,03	1,84	7,44	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₋₁	33	26,35	7,23	9,18	4,78	5,60	5,27	6,49	3,87	3,02	8,34	5,58	2,58	8,46	6,34	1,85	7,44	
Ca ₃ (Hpgl) ₃	34	26,35	8,53	9,18	4,78	5,56	5,27	6,97	3,87	3,02	8,37	5,39	2,58	8,46	6,01	1,85	7,44	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH)	35	23,11	8,74	9,18	4,78	5,99	5,27	7,36	3,87	3,02	8,34	5,92	2,58	8,46	7,07	1,85	7,44	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₂	36	15,26	8,74	6,39	4,78	5,99	3,76	7,40	2,89	3,02	6,66	5,92	1,50	8,32	7,07	1,79	5,79	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₃	37	7,05	7,05	3,08	3,67	5,99	1,88	7,19	1,51	2,99	3,72	5,92	0,92	3,03	7,05	1,18	2,91	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₄	38	1,85	1,23	1,86	1,86	1,32	1,85	1,17	1,92	1,96	1,85	1,33	1,86	1,84	1,18	1,85	1,85	
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₅	39	7,42	3,15	7,44	4,78	2,39	5,27	2,80	3,87	2,66	7,44	2,41	2,58	7,44	2,91	1,85	7,42	

A táblázat további oszlopaiban található adatok jelentése a következő: az egyes oszlopok tetején található az előbb kiválasztott részecske valamelyike, mely azonban most végig megmarad illesztett részecskeként, és mellette illesztjük meg az összes többit. Tehát a táblázat (vagy mátrix) ij eleme az az átlagos eltérés, mely az i és j részecskék együttes illesztésekor adódott az iteráció eredményeként. A kezdő értékeket itt is zölddel jeleztük. Látható, hogy minden oszlopban ezek a legmagasabbak, a többi esetben hasonló vagy csak ennél kisebb eltérés található, ami alapján az egyes részecskék megadott, kezdeti $\log \beta$ értéke megfelelő (a Newton–Raphson-módszer csak ekkor találja meg a minimumot az iterációs lejárás során).

Piros színnel jelöltük a két részecske együttes illesztés során kapott legkisebb, 1 mV alatti átlagos eltéréseket. Mivel az 1–31, 17–31 és 37–31 párosítás kétszer is szerepel a táblázatban, ezért valójában csak öt minimum értéket kell figyelembe venni. Ezek a részecskepárosok: 1–31, 6–31, 17–31, 22–31 és 37–31. Figyelemre méltó, hogy a 31-es részecske, tehát a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ mindegyik esetben szerepel, ami alapján nagy valószínűséggel állítható, hogy a rendszert leíró komplexek valamelyike. Önmagában a 26,31 mV-os értéket (1. oszlop) is 2,57 mV-ra csökkentette. Ugyanakkor a 38-as részecske 1,85 mV-ot eredményezett, ami jó, de önmagában még nem tudja teljesen leírni a rendszert. Más komponensekkel együtt illesztve azonban egyetlen esetben sem adott 1 mV alatti átlagos eltérést, így a későbbiekben a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_3(\text{OH})_4$ -et nem vettük figyelembe.

Ezt követően a fenti öt részecskepárost az előzőekhez hasonló módon az egyes iterációk során állandó komponensekként rögzítettük, miközben a harmadik részecskét változtattuk. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

A kiindulási értékeket továbbra is zölddel jelöltük, míg pirossal a legkisebb, 0,8 mV átlagos eltérés alatti értékeket. A legjobb érték 0,75 mV, ami csak nagyon kismértékben különbözik a legnagyobb, 0,94 mV-os értéktől. Ugyanez igaz a többi esetre is. Mivel az így kapott értékek alig javítanak a mért és számolt adatok hibáján, ezért nem valószínű, hogy három részecskét kell feltételezni.

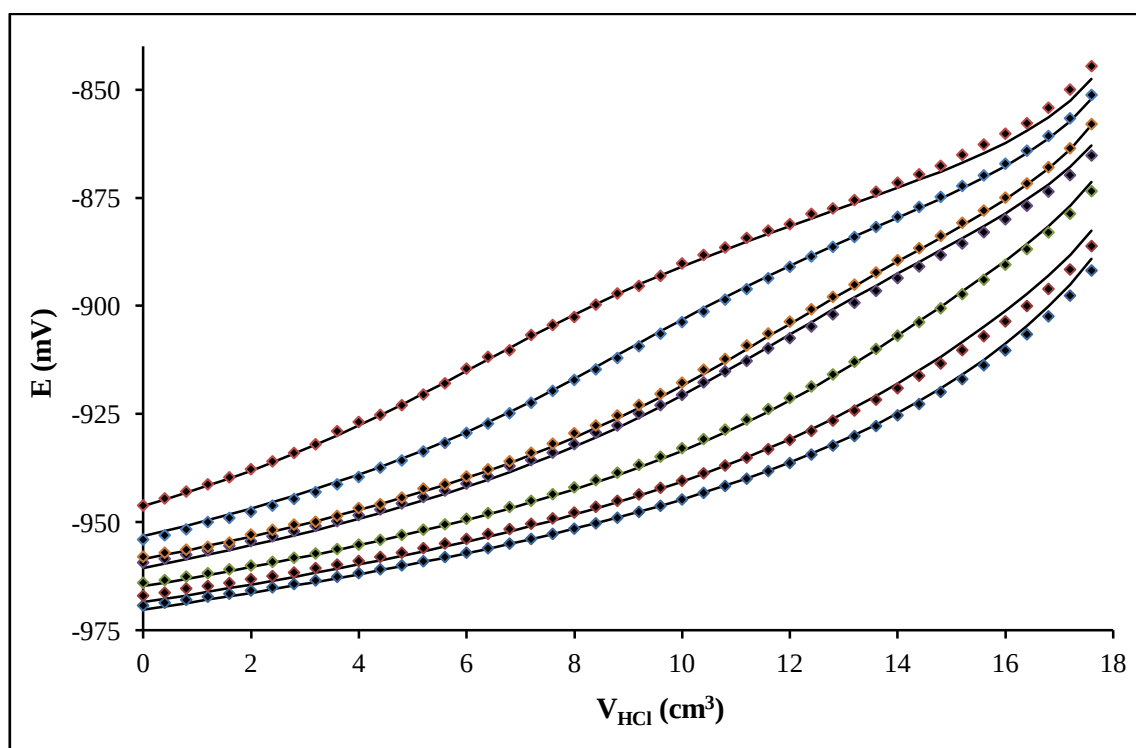
Tehát továbbra is elegendő két részecske a rendszer leírására. Az egyik biztosan a $\text{Ca}_3\text{Hpgl}_2(\text{OH})_4$. A második részecske azonban lehet az 1-es, 6-os, 17-es, 22-es és 37-es számú is, ezen párok illesztésekor kapott átlagos eltérések között szintén elhanyagolható a különbség, így nem lehet megmondani, hogy melyik képződik biztosan.

4. táblázat: Három részecske illesztése esetén kapott átlagos eltérések

Részecske	Szám	Átlagos eltérés (mV)				
		1-31	6-31	17-31	22-31	37-31
CaHpgl(OH)	1	0,92	0,89	0,82	0,83	0,84
CaHpgl(OH) ₂	2	0,91	0,92	0,81	0,86	0,92
CaHpgl(OH) ₃	3	0,87	0,88	0,81	0,84	0,92
CaHpgl ₂ (OH) ₋₁	4	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
CaHpgl ₂	5	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
CaHpgl ₂ (OH)	6	0,89	0,94	0,81	0,86	0,82
CaHpgl ₂ (OH) ₂	7	0,91	0,90	0,79	0,83	0,91
CaHpgl ₂ (OH) ₃	8	0,90	0,88	0,81	0,84	0,92
Ca ₂ Hpgl(OH) ₋₁	9	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₂ (Hpgl)	10	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl(OH)	11	0,88	0,87	0,78	0,81	0,83
Ca ₂ Hpgl(OH) ₂	12	0,92	0,86	0,82	0,85	0,92
Ca ₂ Hpgl(OH) ₃	13	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₋₁	14	0,92	0,94	0,80	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₂	15	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH)	16	0,91	0,93	0,82	0,86	0,90
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₂	17	0,82	0,81	0,82	0,82	0,82
Ca ₂ Hpgl ₂ (OH) ₃	18	0,91	0,92	0,78	0,86	0,90
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₋₁	19	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₃	20	0,92	0,94	29,34	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH)	21	0,92	0,94	0,83	0,86	0,92
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₂	22	0,83	0,86	0,82	0,86	0,85
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₃	23	0,89	0,91	0,75	0,80	0,85
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₄	24	0,91	0,89	0,81	0,84	0,92
Ca ₂ Hpgl ₃ (OH) ₅	25	0,91	0,89	0,82	0,85	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₋₁	26	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂	27	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH)	28	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₂	29	0,87	0,85	0,80	0,83	0,88
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₃	30	0,88	0,83	0,82	0,85	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₄	31	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ Hpgl ₂ (OH) ₅	32	0,89	0,91	0,80	0,85	0,92
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₋₁	33	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ (Hpgl) ₃	34	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH)	35	0,92	0,94	0,82	0,86	0,92
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₂	36	0,89	0,90	0,81	0,86	0,89
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₃	37	0,84	0,82	0,82	0,85	0,92
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₄	38	0,88	0,86	0,77	0,76	0,84
Ca ₃ (Hpgl) ₃ (OH) ₅	39	0,90	0,90	0,80	0,84	0,92

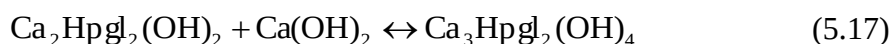
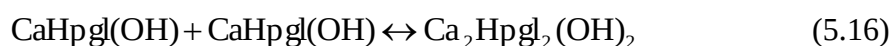
Korábbi számítások azonban az 1:1:1 összetételű $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ részecske jelenlétét jósolták, ugyanakkor ez a feltételezés összhangban van a szakirodalmi forrásokkal, melyek alapján hasonló körülmények között CaIsaH_{-1} ($\sim \text{CaIsa}(\text{OH})$) képződik.^[16,18] Emellett semleges közegben bizonyítottan csak CaHpgl^+ van jelen, amiből első lépésben feltehetően $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ képződik.

Az illesztés eredményét az 1–31 és 17–31 részecskék esetén a 10. illetve 11. ábra mutatja.

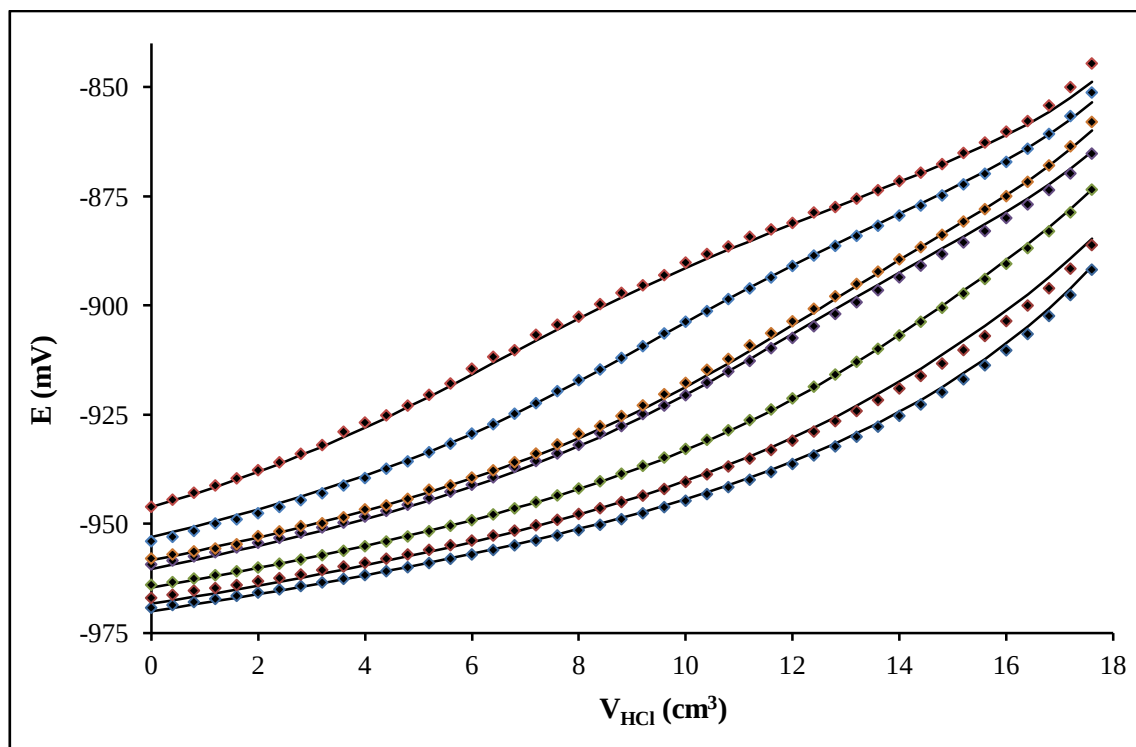


10. ábra: A Ca^{2+} -t, Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok titrálási görbéi és a számolt értékek $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ és $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ illesztése esetén. A szimbólumok a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékekre vonatkoznak

Látható, hogy az ábrák között lényegi különbség nincs (természetesen a különbség a másik három részecske esetén is minimális). Feltételezhető tehát, hogy ezen komplexek valamelyike, vagy pedig keverékük fordul elő a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ mellett. Legvalószínűbbnek azonban az tűnik, hogy az egyensúly esetén a hárommagvú részecske mellett az egymagvú van jelen, arányuk pedig a pH függvénye. Elképzelhető az is, hogy az összetett komplex sem egy lépésben képződik. Ennek a folyamatnak egyik lehetséges útja:



Így a különböző többmagvú komplexek a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ képződése során jelenhetnek meg.



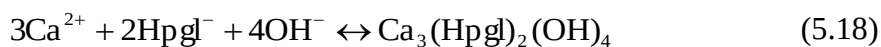
11. ábra: A Ca^{2+} -t, Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok titrálási görbéi és a számolt értékek $\text{Ca}_2\text{Hpgl}_2(\text{OH})_2$ és $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ illesztése esetén. A szimbólumok a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékekre vonatkoznak

5.2.3. A képződő komplexek egyensúlyainak jellemzése

A számolás eredményeként, az általunk legjobbnak ítélt modell esetén a mért és számolt potenciálértékek közti átlagos eltérésre 0,92 mV adódott. A számolt és mért adatokat a 12. ábra mutatja. Erősen lúgos közegben meglepetésünkre egy hárommagvú, $\text{Ca}_3\text{Hpgl}_2(\text{OH})_4$ összetétellel jellemezhető komplex képződik, illetve egy $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ egymagvú részecske valószínűsíthető. Független mérések igazolták a CaHpgl^+ és CaOH^+ jelenlétét is, így a $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-/\text{OH}^-$ rendszer kielégítően leírható négy kalciumkomplex feltételezésével. A komplexek előző képleteit átírhatjuk, ha feltételezzük, hogy a komplexképződés egyben kompetíciós reakció: a fémionok leszorítják a ligandum kötőhelyéről a magas pH-n disszociálisan protonokat, és a Hpgl^- valamely OH^- -csoportjának deprotonálódása Ca^{2+} -ok megkötődésével együtt történik. Tehát (5.1) alapján HpglH_{-1}^{2-} részecskék képződnek a komplexekben. Az így felírt képletek:

CaHpglH₋₁, illetve Ca₃(HpglH₋₁)₂(OH)₂. Potenciometria segítségével azonban ezt nem lehet eldönteni, így továbbra is az egzakt képleteket használjuk.

A komplexek képződését jellemző folyamatok:

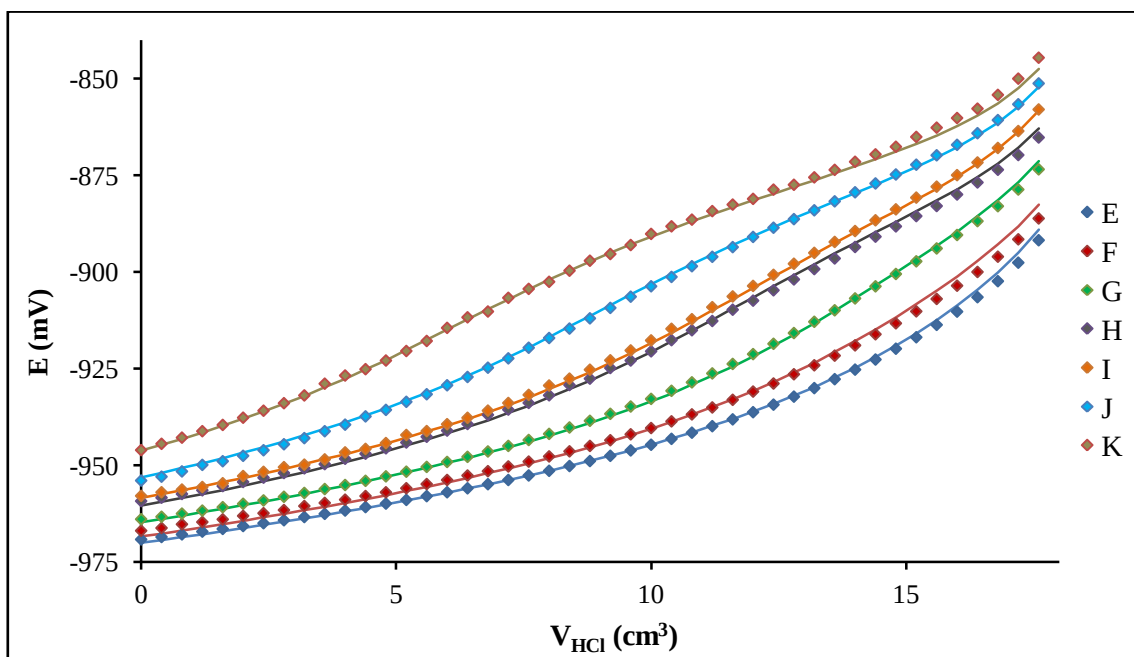


$$\beta_1 = \frac{[\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4]}{[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{Hpgl}^-]^2[\text{OH}^-]^4} \quad (5.19)$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{CaHpgl}(\text{OH})]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Hpgl}^-][\text{OH}^-]} \quad (5.21)$$

A PSEQUAD által az egyes részecskék képződési folyamataira meghatározott stabilitási szorzatok a következők: $\log \beta_1 = 14,09 \pm 0,01$ és $\log \beta_2 = 3,41 \pm 0,01$ (protonnal felírva $\log \beta_2' = \log \beta + \log K_w = -10,35 \pm 0,01$, ami jó egyezést mutat a Ca(IsaH₋₁)⁰-ra meghatározott értékkel^[18]). A Ca₃(Hpgl)₂(OH)₄ komplex tehát figyelemre méltó stabilitással rendelkezik, a szakirodalom szerint más, hasonló szerkezetű ligandummal alkotott hárommagvú kalciumkomplexet még nem mutattak ki.

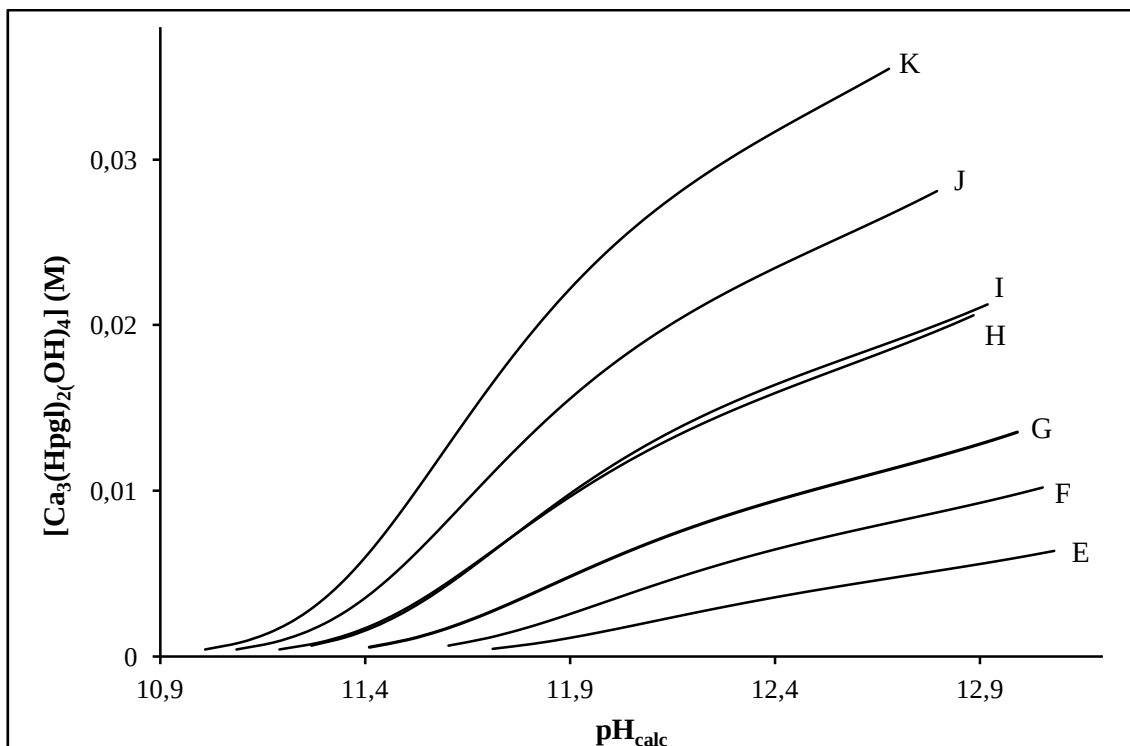


12. ábra: A Ca²⁺-t, Hpgl⁻-t és OH⁻-t tartalmazó oldatok titrálási görbéi. A szimbólumok a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékekre vonatkoznak (T = (25,00 ± 0,02) °C, I = 1 M); [OH⁻]_T = 0,25 M. [Hpgl]_T és [Ca²⁺]_T pontos értékei: E: 0,500 M; 0,025 M. F: 0,050 M; 0,037 M. G: 0,100 M; 0,500 M. H: 0,100 M; 0,075 M; I: 0,150 M; 0,075 M. J: 0,150 M; 0,100 M. K: 0,150 M; 0,124 M

Ellenőrzésképpen elvégeztük a számolást úgy is, ha az előző méréssorozatból kapott savi állandó értékét nem rögzítjük, hanem illesztjük. Az átlagos eltérés ebben az esetben 0,90 mV lett, $\log K_s$ -re pedig $-13,34 \pm 0,02$ -et kaptunk, ami csak kismértékben tér el az előzőleg meghatározott értékkel. A komplexek stabilitási szorzatai gyakorlatilag nem változtak: $\log \beta_1 = 14,07 \pm 0,01$ és $\log \beta_2 = 3,41 \pm 0,01$. A NaOH^0 részecske illesztése ebben az esetben sem javított az eredményen.

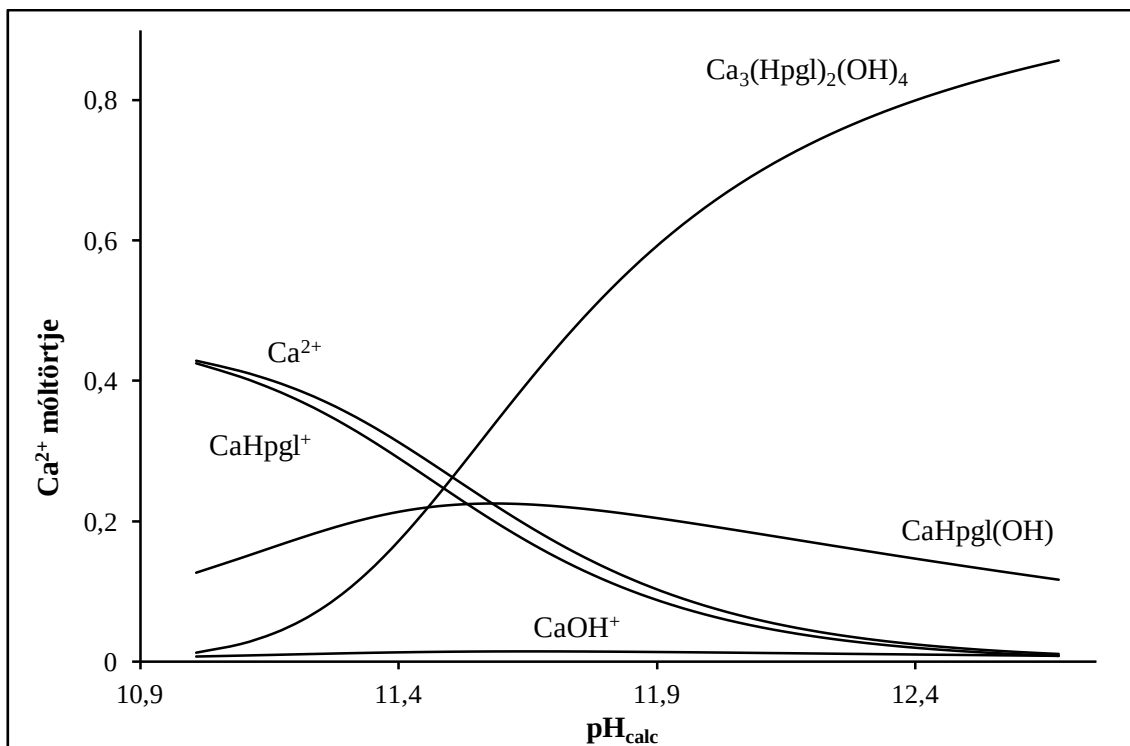
Ugyan a CaOH^+ , CaHpgl^+ és a CaHpgl(OH) is csökkenti a teljes hidroxidion-koncentráció mennyiségét, mégis a legjelentősebb hatás a hárommagvú komplexnek tulajdonítható, melynek egy részecskéje négy OH^- -t fogyaszt, valamint stabilitása is kiemelkedő a másik két kalciumkomplexhez képest. A $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ mennyiségétől jelentősen függ tehát az oldat pH-ja, illetve a mért potenciál; így már értelmezhető a kezdeti E-értékek közti nagy különbség. Emellett a komplex csökkenti az egyensúlyi $[\text{Ca}^{2+}]$ -t is, ezért összességében jelentős részecskeszám-csökkenéssel kell számolni az oldatokban. Ezt a tulajdonságot a fagyáspontcsökkenés vizsgálatokor használtuk ki. A komplexek másik fontos tulajdonsága, hogy nincs töltésük, illetve a képződésükhöz szükséges OH^- nagy vezetőképességgel bír, tehát a folyamatok jelentősen befolyásolják az oldatok vezetését is.

Az általunk vizsgált rendszerekben a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ komplex egyensúlyi koncentrációja meghatározott módon változik a számolt pH függvényében; ezt mutatja a 13. ábra. Látható, hogy a görbék kezdő- és végpontjai nem esnek egybe (akárcsak a 7. ábra esetében, de ott jóval kisebb az eltérés). A különböző lúg/heptaglukonát/kalcium arányok miatt ugyanis az egyes komplexek eltérő mértékben képződnek; a nagyobb mennyiségű komplex több OH^- -t fogyaszt, emiatt a program által számolt pH-érték egyre kisebb lesz. A E–K sorrendben növekszik a teljes Hpgl^- -és Ca^{2+} -koncentráció, ami nagyobb arányú komplexképződést és egyre kisebb pH-értéket jelent. Ez a hatás különösen a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ -nak köszönhető, mely nagy stabilitása miatt jelentősen nagyobb mennyiségben képződik, mint a CaHpgl(OH) (pl. a K oldatban a hárommagvú komplex maximális koncentrációja kb. kétszer akkora, mint az egymagvúé). Az I és H oldatok esetén $[\text{Ca}^{2+}]_T$ (és $[\text{OH}^-]_T$) megegyezik, és azonosnak tekinthető $[\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4]$ értéke is. A komplexképződés tehát nem lesz nagyobb mértékű pusztán a $[\text{Hpgl}^-]_T$ növelésének hatására, ehhez a többi komponens koncentrációját is növelni kell.



13. ábra: A $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ egyensúlyi koncentrációi az egyes oldatokban ($T = (25,00 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C})$, $I = 1 \text{ M}$); $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,25 \text{ M}$. $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ és $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}}$ pontos értékei: E: 0,500 M; 0,025 M. F: 0,050 M; 0,037 M. G: 0,100 M; 0,500 M. H: 0,100 M; 0,075 M; I: 0,150 M; 0,075 M. J: 0,150 M; 0,100 M. K: 0,150 M; 0,124 M

A K oldat Ca-tartalmú részecskéinek koncentrációeloszlását mutatja a számolt pH függvényében a 14. ábra. Összességében elmondható, hogy a növekvő pH-val egyértelműen a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ válik a domináns részecskévé. Ugyanakkor (5.19) alapján mennyisége az egyensúlyi hidroxidion-koncentráció negyedik hatványától függ, tehát a pH változása alapvetően befolyásolja a képződését. A $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ (és a CaOH^+) egyensúlyi koncentrációja ugyanakkor kisebb mértékben, de szintén függ a pH-tól, maximális értéke pedig minden esetben ott jelentkezik, ahol az addig meghatározó hárommagvú komplex mennyisége már jelentősen lecsökkent. Emellett az is megfigyelhető, hogy alacsonyabb $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}}$ mellett a CaHpgl^+ -komplex nagyobb arányban van jelen, azonban a ligandum koncentrációjának növelésével képződése visszaszorul, mert ez a nagyobb stabilitású kalciumvegyületeknek kedvez. (CaOH^+ a másik három részecskéhez képest csak kismértékben képződik). Az erőteljes komplexképződést a $[\text{Ca}^{2+}]$ értékének meredek csökkenése is jelzi.



14. ábra: A Ca^{2+} , CaOH^+ , $\text{CaHpgl}(\text{OH})$ és $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ eloszlási görbéi a K oldat esetén ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$); $[\text{OH}^-]_T = 0,250\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,150\text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,124\text{ M}$.

5.3. A komplexképződés bizonyítása fagyáspontcsökkenés méréseivel

Az eddig bemutatott eredmények közül leginkább meglepő a hárommagvú komplex képződése. A $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ a számítások szerint kitüntetett stabilitású, a $[\text{OH}^-]_T$ növelésével egyre nagyobb mértékben képződik (eddig tisztázatlan szerkezeti vagy termodinamikai ok miatt), $\text{pH} > 12$ felett pedig ez a legnagyobb mennyiségben jelenlévő komplex. A potenciometriás mérések eredményeiből kapott részecskemodellt, valamint az összetett részecske képződését független kísérleti módszerrel kívántuk igazolni.

Az ideálisan híg oldatokra jellemző kolligatív sajátságok közé sorolható a fagyáspontcsökkenés is: mértéke csak az oldott részecskék számától függ. A oldószer és B oldott anyag esetén a fagyáspontcsökkenés mennyiségi törvénye:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_B \quad (5.22)$$

ahol:

ΔT_f a tiszta oldószer és az oldat fagyáspontja közti különbség ($^\circ\text{C}$);

K_f A oldószer fagyáspontcsökkenése $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ molalitású oldatban ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}$);

m_B B oldott anyag molalitása ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Természetesen figyelembe kell venni, hogy egy molekula B -ből az oldódás során hány részecske lesz.

Az előzőekben bemutatottak alapján a komplexképződés nemcsak pH-, de erőteljes részecskeszám-csökkenést is okoz. Ez különösen igaz a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ komplexre, melynek egy molekulája kilenc alaprészecskét tartalmaz, erősen lúgos közegben pedig nagy mennyiségben van jelen. Emellett kismértékű változást okoz a $\text{CaHpgl}(\text{OH})$, CaOH^+ és CaHpgl^+ is. A folyamatok együttes hatása eredményeként tehát a csökkenés különösen a Ca^{2+} és a OH^- koncentrációjában jelentkezik. Tehát ha valóban komplexképződés történik, akkor ennek a hatásnak meg kell jelennie az oldószer kolligatív sajátágaiban, így a fagyáspontcsökkenésben is.

Olyan rendszerekben, melyek teljesen disszociáló oldott anyagokat tartalmaznak, a fenti egyszerű összefüggés alapján meg lehet jósolni a fagyáspontcsökkenést. Komplexképződés esetén azonban az oldott részecskék száma csökken, emiatt a mért effektus is kisebb. Azaz a Ca^{2+} -t, Hpgl^- -t és OH^- -t is tartalmazó oldatokban ΔT_f értékének kisebbnek kell lennie, mint a komponenseket azonos koncentrációban, de külön-külön tartalmazó oldatokban mért fagyáspontcsökkenések összege.

Az általunk vizsgált rendszerek oldószere víz volt ($K_{f,víz} = 1,86 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}$). Az oldatok összeállításánál arra törekedtünk, hogy az egyes komplexeket a lehető legnagyobb koncentrációban tartalmazzák ($T = 25^\circ\text{C}$, $I = 1 \text{ M}$). Ehhez az E–K oldatokra kiszámolt egyensúlyi koncentrációkat vettük figyelembe, melyek alapján a négy komplex maximális mennyiségei körülbelül azonos $[\text{Hpgl}^-]_T$ és $[\text{Ca}^{2+}]_T$ mellett jelentkeznek, elegendő csupán a pH értékét változtatni. Így három eltérő pH-jú oldatot készítettünk, melyekben a heptaglukonát és kalciumion koncentrációja azonos volt. A többi oldat a két komponens, illetve a három pH-nak megfelelő mennyiségű NaOH-ot tartalmazta külön-külön. Ebben az esetben nem használtunk NaCl-ot ionerősség beállítására, mert ez az oldott részecskék számának növelésével tompította, vagy elfedte volna a komplexképződés hatását. Emellett a mérések jóval alacsonyabb hőmérsékleten történtek, mint a potenciometriás titrálások. Ezen két ok miatt a fagyáspontcsökkenés méréséből kapott adatokat nem használtuk kvantitatív értékelés céljára. Ugyanakkor ezt a módszert egyszerűsége és könnyű kivitelezhetősége alkalmassá teszi arra, hogy az általunk felállított modellt kvalitatív módon alátámasszuk.

Az általunk vizsgált oldatok elegendően hígak tekinthetők ahhoz, hogy érvényes legyen az (5.22)-es kifejezés, illetve a molalitás és molaritás értékei is csak kismértékben

különböznek, ezért egyenlőnek tekinthetők. Ezért a számításoknál az egyes komponensek molaritásával számoltunk. Ekkor:

$$\Delta T_f = K_f \cdot c \quad (5.23)$$

(ebben az esetben $K_{f,víz} = 1,86 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$, és az oldószer fagyáspontcsökkenését jellemzi 1 M koncentrációjú oldat esetén).

Teljes disszociációt, azaz maximális részecskekoncentrációt feltételezve kiszámoltuk a fenti összefüggés alapján a várható fagyáspontcsökkenést minden esetben ($\Delta T_{f,max}$). Ezeket, valamint az általunk mért értékeket ($\Delta T_{f,mért}$) tartalmazza az 5. táblázat. A PSEQUAD programmal lehetőség van egy megadott rendszert jellemző koncentrációeloszlási diagram számítására is. Ezért a potenciometriás mérésekből származó állandók felhasználásával abban a három oldatban, mely mindhárom komponenst tartalmazza, a korábban meghatározott stabilitási állandók segítségével kiszámítottuk a különböző spécieszek egyensúlyi koncentrációit. Ezeket összegezve és (5.23) alapján megkaptuk a modelltől származtatható elméleti fagyáspontcsökkenés-értékeket ($\Delta T_{f,modell}$), melyeket szintén az 5. táblázatban tüntettük fel.

5. táblázat: A fagyáspontcsökkenés változása az 1-8. oldatokban

Oldat	[OH] ⁻ _T (M)	[Hpgl] ⁻ _T (M)	[Ca ²⁺] _T (M)	$\Delta T_{f,max}$ (°C)	$\Delta T_{f,mért}$ (°C)	$\Delta T_{f,modell}$ (°C)
1	0,243	0	0	0,90	0,92	
2	0,126	0	0	0,47	0,47	
3	0,087	0	0	0,33	0,33	
4	0	0	0,118	0,66	0,68	
5	0	0,160	0	0,60	0,59	
6	0,243	0,160	0,118	1,56	1,02	0,98
7	0,126	0,160	0,118	1,13	0,63	0,68
8	0,087	0,160	0,118	0,98	0,48	0,63

A táblázat adatai mutatják, hogy az 1–5. oldatokban általunk mért értékek nagyon jó egyezést mutatnak (5.23) alapján számolható fagyáspontcsökkenésekkel. A 6–8. oldatokban pedig jóval kisebb változást mértünk, mint amekkora az oldott anyagok teljes disszociációjakor várható lenne (figyelembe véve a kloridionokat is). Ez egyértelmű bizonyíték arra, hogy ezekben a rendszerekben jelentős részecskeszám-csökkenéssel kell számolnunk, amely a komplexképződésnek tulajdonítható. A nagy különbség

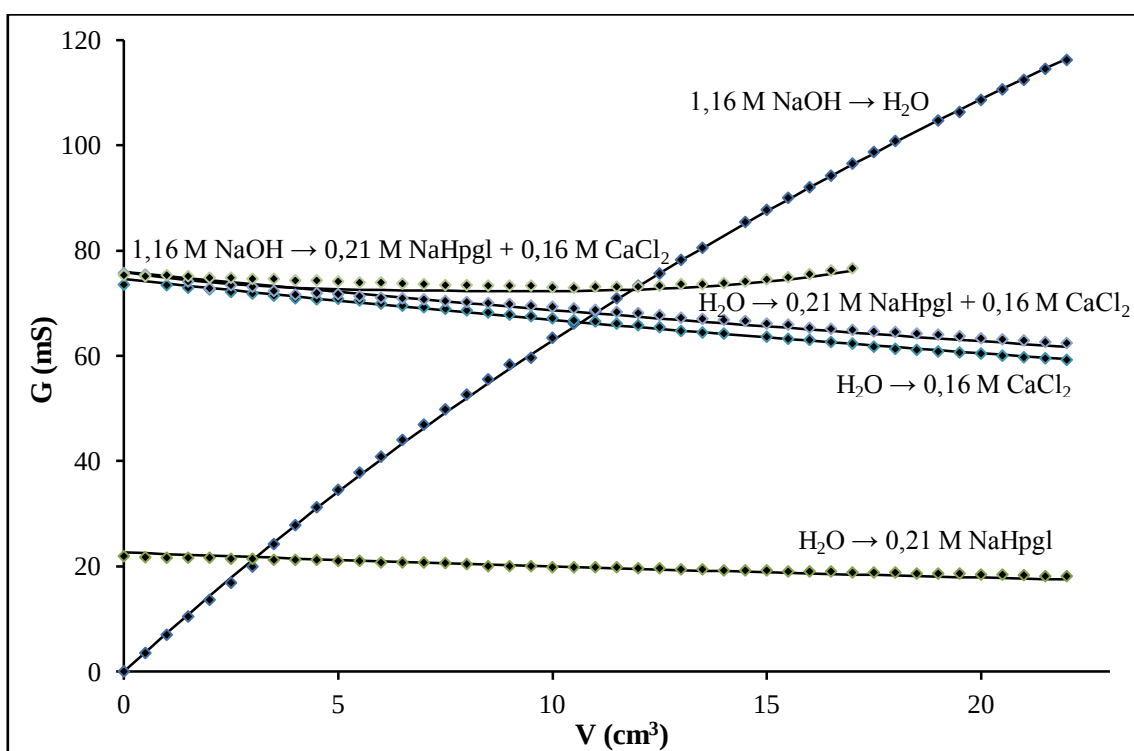
$\Delta T_{f,max}$ és $\Delta T_{f,mért}$ között megerősíti a hárommagvú összetett komplex jelenlétét (csak a három egyszerű kalciumkomplex képződését feltételezve, a $\Delta T_{f,max}$ -hoz jóval közelebb eső fagyáspontcsökkenést mérnénk). Jó az egyezés $\Delta T_{f,mért}$ és a *PSEQUAD* segítségével számolt $\Delta T_{f,modell}$ között is. Hogy szemléltessük, az egyes komplexeknek hozzávetőlegesen milyen hatásuk van a részecskeszámra, kiszámítottuk, mennyivel nőne meg a fagyáspontcsökkenés, ha a komplexek hirtelen alkotóelemeikre „disszociálnának”. A CaHpgl(OH) esetén $\Delta T_{f,modell}$ értékei a 6–8. oldatokra rendre 1,04, 0,78 és 0,74 °C, míg $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ esetén 1,48, 1,00 és 0,82 °C lenne. Ha mindkét részecske összetevőire esne szét, $\Delta T_{f,modell}$ 1,53, 1,09 és 0,93 °C-ra nőne; ezek az értékek megközelítik $\Delta T_{f,max}$ -ot. A további különbség a még mindig jelenlévő CaOH^+ és CaHpgl^+ miatt van. Az összehasonlítás alapján látható, hogy a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ nagyobb mértékű részecskeszám-csökkenést okoz, mint az egymagvú részecske (különösen a 6. és 7. oldat esetén, melyekben nagyobb $[\text{OH}^-]_T$ értéke, így a hárommagvú részecske is nagyobb mértékben képződik). Sikerült tehát igazolnunk azt, hogy magas pH-n, a Ca^{2+} koordinációs kölcsönhatásba lép a Hpgl^- -nal, és nagy valószínűséggel többmagvú komplex képződik. Az utolsó három oldatra jellemző $\Delta T_{f,mért}$ és $\Delta T_{f,modell}$ közti eltérés annak tulajdonítható, hogy a stabilitási szorzatok értékei módosulnak az alacsonyabb hőmérséklet és a kisebb ionerősség miatt (ez a különbség ott jelentkezik leginkább, ahol a komplexképződés a legkisebb mértékű, tehát a 8. oldatban).

5.4. A többmagvú komplex képződésének igazolása vezetésméréssel

5.4.1. A konduktometriás titrálási görbék kvalitatív elemzése

A képződő $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ és CaHpgl(OH) tehát részecskeszám-csökkenést okoz. Emellett a komplexeknek töltésük sincs, és keletkezésük során nagy mennyiségű OH^- -t kötnek meg. Ez fokozottan érvényes a hárommagvú részecskére, melynek egy molekula négy OH^- -t is tartalmaz. Az általunk vizsgált rendszer összes alapvető ionfőlésege (Na^+ , Ca^{2+} , OH^- , Hpgl^- , Cl^-) közül a hidroxidion vezetésre gyakorolt hatása a legnagyobb, mert vezetőképessége jóval nagyobb, mint bármely más ioné (a H^+ elhanyagolhatóan kis mennyiségben van jelen). Ebből következik, hogyha valóban lejátszódik a komplexképződés, akkor a OH^- -ok megkötődnek, ennek következtében pedig jelentősen csökkenni fog az oldat vezetése.

A rendszernek ezt a várható tulajdonságát konduktometriás titrálások segítségével tanulmányoztuk (15. ábra).



15. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-/\text{OH}^-$ rendszer konduktometriás titrálási görbéi. A jelölők a mért, míg a folytonos vonalak a számolt értékekre vonatkoznak ($T = (25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$). A nyilak bal oldalán vannak feltüntetve a titráló, jobb oldalán a titrálandó oldatok, illetve ezek összetétele

Az oldatokat úgy állítottuk össze, hogy a titrálás folyamán nagymértékű legyen a komplexképződés. A komplexképződés hatását közvetlenül abban az esetben tanulmányoztuk, amikor 0,21 M NaHpgl- és 0,16 M CaCl_2 -tartalmú oldatot titráltunk 1,16 M-os NaOH-oldattal. A folyamat pontosabb vizsgálatához azonban meg kellett mérni, hogyan változik a vezetés azokban az oldatokban, amelyek a komponenseket külön-külön tartalmazzák. Így megtudtuk, hogy a NaHpgl, CaCl_2 önmagában, valamint együtt, illetve a NaOH önmagában mennyiben tud hozzájárulni a vezetéshez. A vízzel történő titrálás segítségével meg tudtuk állapítani, mennyivel változik a vezetés a hígulás hatására. Összegezve, a mindhárom alaprészecskét tartalmazó rendszer titrálását tulajdonképpen résztitrálásokra bontottuk, hogy a komplexképződés okozta vezetésváltozást elemezni tudjuk.

Az ábrán látható, hogy a NaHpgl vízzel titrálásakor a kiindulási vezetés körülbelül 22 mS, melynek nagy részét a nátriumionok adják (a Stokes-összefüggésből következően kisebb méretük miatt ionmozgékonyosságuk nagyobb, mint a heptaglukonátionoké). Ez az érték jelentősen megnő CaCl_2 hígításakor, ugyanakkor ettől csak kismértékben lesz

nagyobb, amikor a NaHpgl-ot és CaCl_2 -ot együttesen tartalmazó oldathoz adunk folyamatosan vizet. Ez figyelemreméltó, mert a vezetésnek körülbelül az előző két titrálásnál mért értékek összegének kellene lennie, ennek ellenére mérhetően kisebb lesz. Ez arra utal, hogy semleges közegben valóban képződik a CaHpgl^+ részecske, mely elsősorban nagy vezetőképességű Ca^{2+} -ok megkötése révén csökkenti az oldat vezetését. Látható, hogy a hígulás hatása a vezetésre csak kismértékű az elemzett három titrálás esetén.

Jelentős a vezetésnövekedés azonban, amikor vízhez adagolunk tömény NaOH-oldatot, ez a hatás természetesen a OH^- -ok nagy ionmozgékonyságának tulajdonítható. (A görbe elhajlását részben azzal magyarázhatjuk, hogy a moláris fajlagos vezetés nem független a koncentrációtól, azonban mivel a koncentráció a titráloldat térfogatával nem lineárisan változik, a görbe állandó moláris fajlagos vezetés esetén is eltér az egyenestől.) A vezetés eléri a körülbelül 120 mS-es értéket.

Abban az esetben, amikor NaHpgl-ot és CaCl_2 -ot is tartalmazó oldatot titrálunk NaOH-dal, akkor a vezetés a hozzáadott hidroxidionok hatására alig nagyobb, mint az alatta futó titrálási görbe esetén mért értékek. Az utolsó mért értéknél, azaz 17 cm³ NaOH hozzáadásakor (efölött kivált a Ca(OH)_2 , így a további pontokat nem vettük figyelembe) G értékének megközelítőleg 170 mS-nek kellene lennie (ha összeadjuk a két résztitrálás értékeit), ehelyett ez csak ~ 75 mS, azaz a várható vezetés felénél is kisebb. Ilyen jelentős vezetéscsökkenés nem magyarázható azzal, hogy a titrálandó oldat vezetése csökken a hígulás hatására, mert ez a változás jóval kisebb mértékű, ~ 10 mS. Ekkora eltérést nem okoz az sem, ha a moláris fajlagos vezetés változik a koncentrációval. Összességében tehát a vezetés változását csak azzal lehet magyarázni, hogy komplexképződés hatására a hidroxidionok jelentős része megkötődik.

Az utolsó görbe azon pontja, ahol a vezetés enyhén emelkedni kezd, jelzi, hogy itt már a hozzáadott OH^- -ok megkötődésének mértéke csökken, tehát több komplex nem képződik. Ez az „ekvivalenciapont” 13,26 cm³-nél található. Abban az esetben, ha a hárommagvú komplex „kvantitatívan” képződne (teljes mértékű átalakulás természetesen nem lehetséges, mert egyensúlyi folyamatokról van szó), akkor ez az „ekvivalenciapont” a részecske összetételéből következően 13,79 cm³ lenne. A két érték közel esik egymáshoz, ami bizonyítja, hogy a nagy mennyiségben képződő komplexben a Ca^{2+} -, Hpgl^- és OH^- -ok sztöchiometriai iránya: 3:2:4 (ellenkező esetben az ekvivalenciapont helye máshol lenne). Az eltérés a két térfogatérték között magyarázható azzal, hogy a rendszerben CaHpgl(OH) is jelen van, de egyértelműen a másik a domináns részecske. Az ábra alapján tehát kvalitatív módon bizonyítani lehet, hogy a

rendszerben valóban asszociációs folyamatok játszódnak le, és hárommagvú komplex képződik.

5.4.2. Az adatsorok értékelése

A titrálási adatsorok értékelését a *PSEQUAD* programmal végeztük. A vezetést abszorbancia-analóg mennyiségként kezeltük (ld. 19. oldal, (4.4)-es összefüggés), tehát feltételeztük, hogy a fajlagos vezetés lineárisan változik a koncentrációval, azaz a moláris fajlagos vezetés állandó a mérés során:

$$\kappa = \Lambda_m \cdot c \quad (5.24)$$

Ahol κ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] a fajlagos vezetés, Λ_m [$\text{S}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] a moláris fajlagos vezetés. Mivel mi az oldat teljes vezetését (G) mértük, ezért az illesztéseket is vezetésértékekre hajtottuk végre. Ekkor G [mS] a következő egyszerű összefüggéssel fejezhető ki:

$$G = \frac{\kappa}{K_{cell}} = \frac{\Lambda_m \cdot c}{K_{cell}} \quad (5.25)$$

ahol K_{cell} [cm^{-1}] az alkalmazott konduktometriás elektród geometriájára jellemző cella-állandó. Így (4.6) alapján az alábbi egyenlet ismeretlen értékeit számítja a program:

$$X^G = \frac{1}{K_{cell}} \sum_{j=1}^n \Lambda_{m,j} \prod_{i=1}^k [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad (5.26)$$

ahol:

X^G a mért vezetés;

$\Lambda_{m,j}$ a j -edik részecske moláris fajlagos vezetése;

α_{ji} az i -edik komponens száma a j -edik spécieszben.

Látható, hogy a fajlagos vezetéssel analóg módon a vezetés is hasonlóan lineárisan változik a koncentrációval, mert az elektród geometriája nem változik. A számítás eredményeként pedig $\Lambda_{m,j} / K_{cell}$ értékét kapjuk eredményül.

A számítások során feltételeztük, hogy a mért jel valamilyen anyagfőleség koncentrációjától lineárisan függ, emellett azt is feltételezni kellett, hogy a moláris fajlagos vezetés értéke független a koncentrációtól. Az előző feltevések maradéktalanul érvényesek ideálisan híg oldatok esetén, azonban az általunk vizsgált rendszerek koncentrációi messze esnek az ideális tartománytól. Emiatt nem tudjuk biztosan, hogy Λ_m valóban állandó-e a mérés folyamán, ezért a konduktometriás titrálások csak félkvantitatív értékelésre adnak lehetőséget.

Kezdetben annak a három titrálásnak az adatait értékeltük, amikor nincs jelen egyszerre két vagy három komponens. A program minden esetben kiszámította az oldatot átlagosan jellemző $\Lambda_{m,j} / K_{cell}$ értékét, majd a megfelelő egyensúlyi koncentrációkat. Λ_m ugyanakkor az egyes ionokra jellemző moláris fajlagos vezetés értékekből tevődik össze. Ideálisan híg oldat, és biner elektrolit esetén:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (5.27)$$

Ahol λ_+^0 és λ_-^0 , valamint ν_+ és ν_- a kation, illetve anion moláris fajlagos vezetését [$S \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$] és sztöchiometriai számát jelentik. Mi az átlagos moláris vezetőképességből az egyes ionok hozzájárulásait irodalmi forrásból származó,^[27] anionokra (OH^- , Cl^-) jellemző, a megfelelő koncentrációjú oldatok esetén érvényes átviteli számok (t_-) segítségével számítottuk:

$$t_- = \frac{\nu_- \lambda_-}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-} . \quad (5.28)$$

Az illesztés hibájának minimalizálása érdekében, a víz NaOH-dal történő titrálása esetén szükséges volt a $NaOH^0$ ionpár keletkezését is figyelembe venni, mely befolyásolhatja a vezetést. A részecske illesztésével megfelelően le tudtuk írni a titrálási görbét. Ennek magyarázata az lehet, hogy a vezetésre gyakorolt hatást, illetve a görbe hajlását okozhatja Λ_m változása a mérés során, valamint fenti ionpár képződése is. A két jelenség nem választható külön a számítások szintjén.

Miután meghatároztuk az adott koncentrációtartományban érvényes moláris fajlagos vezetés a OH^- , Cl^- , Ca^{2+} és Na^+ -ra, az utóbbi segítségével megkaptuk a $Hpgl^-$ -ra vonatkozó értéket (ami meglehetősen kicsi, ennek oka az ion nagy mérete). Az általunk meghatározott λ_+ és λ_- értékeket, valamint az ezekre vonatkozó irodalmi adatokat^[27] tartalmazza a 6. táblázat.

Az általunk számított értékek jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal (természetesen a végtelen hígítású oldatban érvényes moláris fajlagos vezetés értékeknél nem lehetnek nagyobbak).

6. táblázat: Ionok moláris fajlagos vezetése 25 °C-on

Ion	λ_+^0 és λ_-^0	számított λ_+ és λ_-
	($\text{mS}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ^[27]	($\text{mS}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
OH^-	200	195,4
Cl^-	76,32	76,0
Hpgl^-		6,4
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59,5	59,2
Na^+	50,1	46,7

Ezt követően elvégeztük az adatsorok illesztését az összes adatsorra együttesen, rögzítve a korábban számított moláris fajlagos vezetés értékeit. Alaprészecske a OH^- , Cl^- , Hpgl^- , Na^+ és Ca^{2+} volt. A mért és számított adatok közti átlagos eltérés 0,63 mS lett (a számolt adatokat folytonos vonalak formájában tüntettük fel a 15. ábrán). Az értékelés félkvantitatív jellege korlátozza az eredmények pontosságát, de egyértelmű, hogy a két kalciumkomplex képződése nélkül nem lehet megfelelően visszaadni a mért adatokat. A meghatározott stabilitási állandók: $\log \beta_3 = 3,1 \pm 0,5$ a $\text{CaHpgl}(\text{OH})$, és $\log \beta_4 = 12,1 \pm 1,9$ a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ esetén. Ezek az értékek alátámasztják a potenciometriás mérésekből származó eredményeket ($\log \beta_1 = 14,07 \pm 0,01$ és $\log \beta_2 = 3,41 \pm 0,01$). Ha ezeket rögzítjük, és így végezzük el az illesztést, az átlagos eltérés 0,65 mS.

Vezetésméréssel tehát kvalitatív és félkvantitatív módon is igazolni tudtuk a hárommagvú kalciumkomplex képződését.

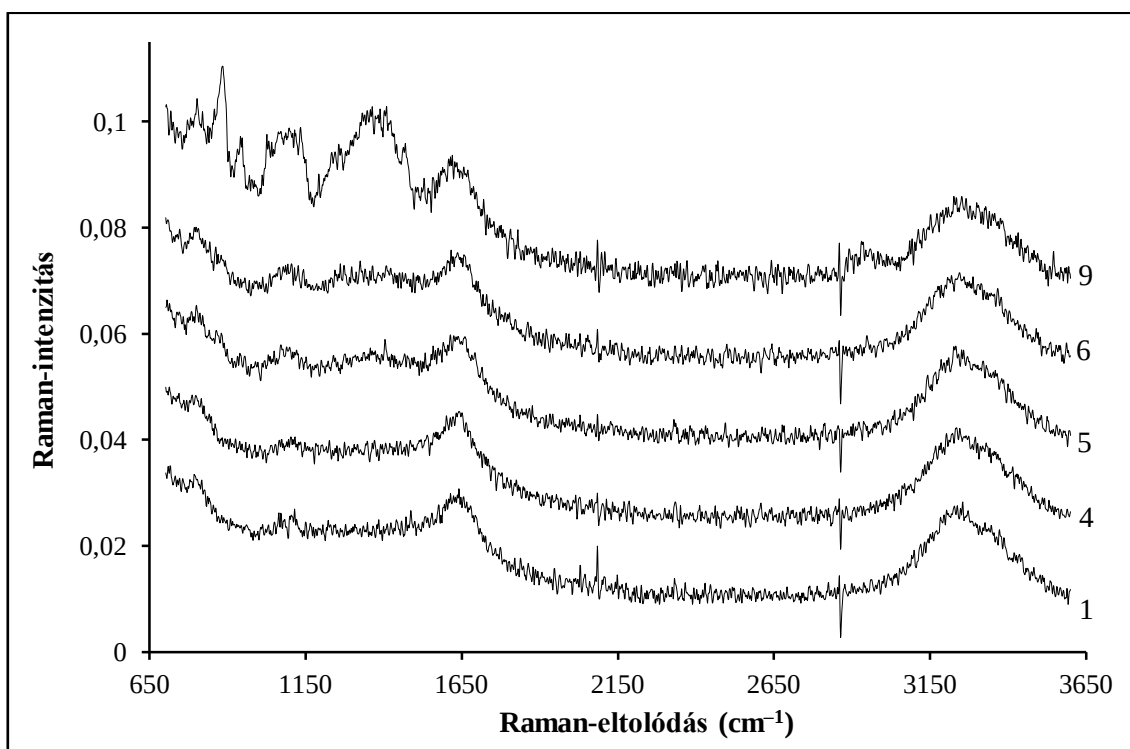
5.5. Kísérletek a képződött komplexek szerkezetének megállapítására

5.5.1. Raman-spektroszkópiás mérések

A komplexek oldatbeli szerkezetének vizsgálatát először Raman-spektrométerrel végeztük. Az oldatok összetétele megegyezett azokkal, melyeket a fagyáspontcsökkenés során használtunk. Azt vártuk, hogy a komponenseket külön-külön illetve együtt tartalmazó oldatok spektrumai között eltérés mutatkozik. Ugyanakkor a mért intenzitások túl kicsik voltak ahhoz, hogy szerkezeti információkat tudjunk nyerni. Öt oldatra (1, 4, 5, 6 és 9) elvégeztük a méréseket, de sem a csak Hpgl^- -t (5), sem a OH^- -t, Ca^{2+} -t és Hpgl^- -t is tartalmazó (6) oldat között nem tapasztaltunk változást. Emiatt a komplexképződést

sem lehetett megállapítani. A spektrumok a 16. ábrán láthatók; a könnyebb értelmezhetőség kedvéért a spektrumokat egymáshoz képest eltoltuk.

Az ábra mutatja, hogy a spektrumban a komplexképződés hatására sincs észlelhető változás. Ugyanakkor az 5-ös oldatot az 1-es és 4-essel összehasonlítva, csak nagyon kis eltérés látható a $\sim 750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban, ami alapján arra következtettünk, hogy a heptaglukonátnak ilyen koncentrációban (0,1600 M) nincs intenzív, jól látható csúcsa. Ezért összehasonlításként felvettük a tömény NaHpgl-oldat (9) spektrumát is. Itt már az előzőekhez képest intenzív jeleket kapunk. Az általunk vizsgált koncentrációtartományban tehát a heptaglukonát gyengén szóró vegyületként viselkedik. Reményeink szerint egy megnövelt lézerintenzitású spektrométerrel ezek a rendszerek eredményesebben vizsgálhatóak lesznek.

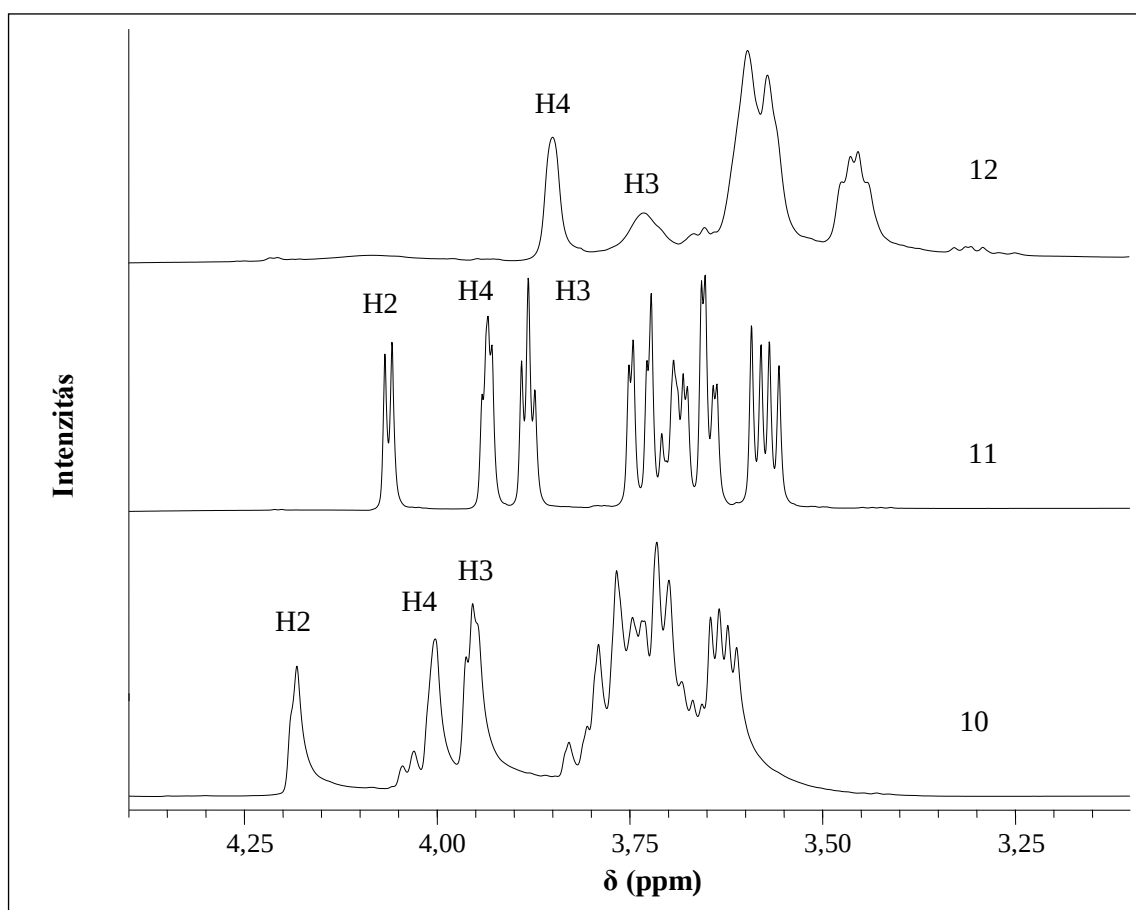


16. ábra: A Ca^{2+} -t, Hpgl^- -t és OH^- -t tartalmazó oldatok Raman-spektrumai ($T = (25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$).

1: $[\text{OH}^-]_T = 0,243\text{ M}$; 4: $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,118\text{ M}$; 5: $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,160\text{ M}$; 6: $[\text{OH}^-]_T = 0,243\text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,118\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,160\text{ M}$; 9: $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,98\text{ M}$. A mért intenzitásértékek 0,01-gyel (1), 0,025-tel (4), 0,04-gyel (5), 0,055-tel (6) és 0,07-tel (9) lettek eltolva, a jobb szemléltetés érdekében

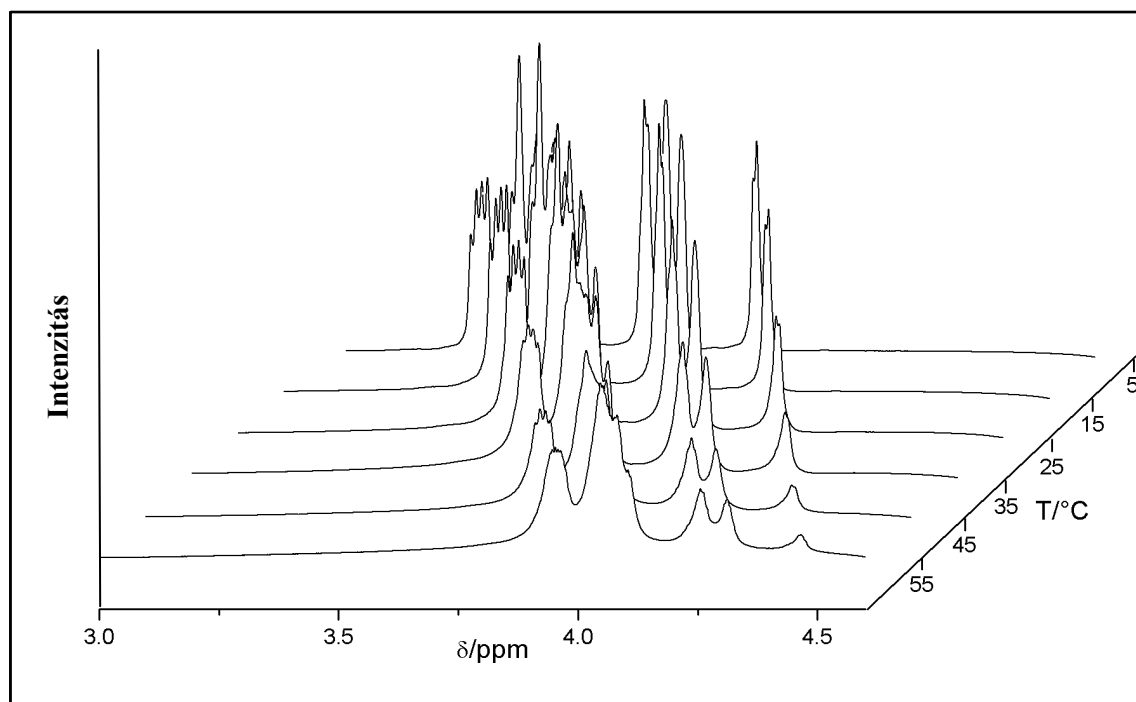
5.5.2. A vizsgált rendszer ^1H -NMR spektrumai

A szerkezeti vizsgálatokat ^1H -NMR spektrumok felvételével folytattuk. Először megvizsgáltuk, milyen eltérés mutatkozik a semleges illetve lúgos közegű NaHpgl-oldat esetén (17. ábra, 10-es és 11-es oldatok spektrumai). Azt tapasztaltuk, hogy a pH növelésével a csúcsok eltolódásai és félértékszélességei csökkennek, de a köztük lévő eltolásbeli különbség nem módosul észrevehetően. Ez a változás valószínűleg a ligandum deprotonálódásának következménye. Ca^{2+} -okat adva a rendszerhez, jelentősen módosul a spektrum alakja (12-es oldat). A legszembetűnőbb eltérés, hogy a 2-es szénatomhoz (C2) tartozó H-atom jele (H2) eltűnik. (Változás látható a H3 és H4 jele esetén is). Ebből arra lehet következtetni, hogy komplexképződés történik a Ca^{2+} és Hpgl^- között, a koordinációban pedig a C2 hidroxilcsoportja vesz részt, miközben egy öttagú gyűrű képződik.



17. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-/\text{OH}^-$ rendszer ^1H -NMR spektrumai ($T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$). 10: $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,200\text{ M}$; 11: $[\text{OH}^-]_T = 1,00\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,200\text{ M}$; 12: $[\text{OH}^-]_T = 1,00\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_T = 0,200\text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_T = 0,100\text{ M}$. Az egyes spektrumokat eltoltuk a jobb szemléltetés érdekében

Ezt követően felvettük a kalcium-, heptaglukonát- és hidroxidionot tartalmazó oldatok spektrumait a hőmérséklet függvényében ($5\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 55\text{ }^{\circ}\text{C}$), két különböző pH-n. A 0,01 M teljes OH^- -koncentrációjú oldat spektrumai esetén a protonjelek eltolódásai a növekvő hőmérséklettel csökkennek, de más karakterisztikus változás nem látható (18. ábra). Ilyen körülmények között nincs elég információ ahhoz, hogy a ligandum kötőhelyeit azonosítani tudjuk.



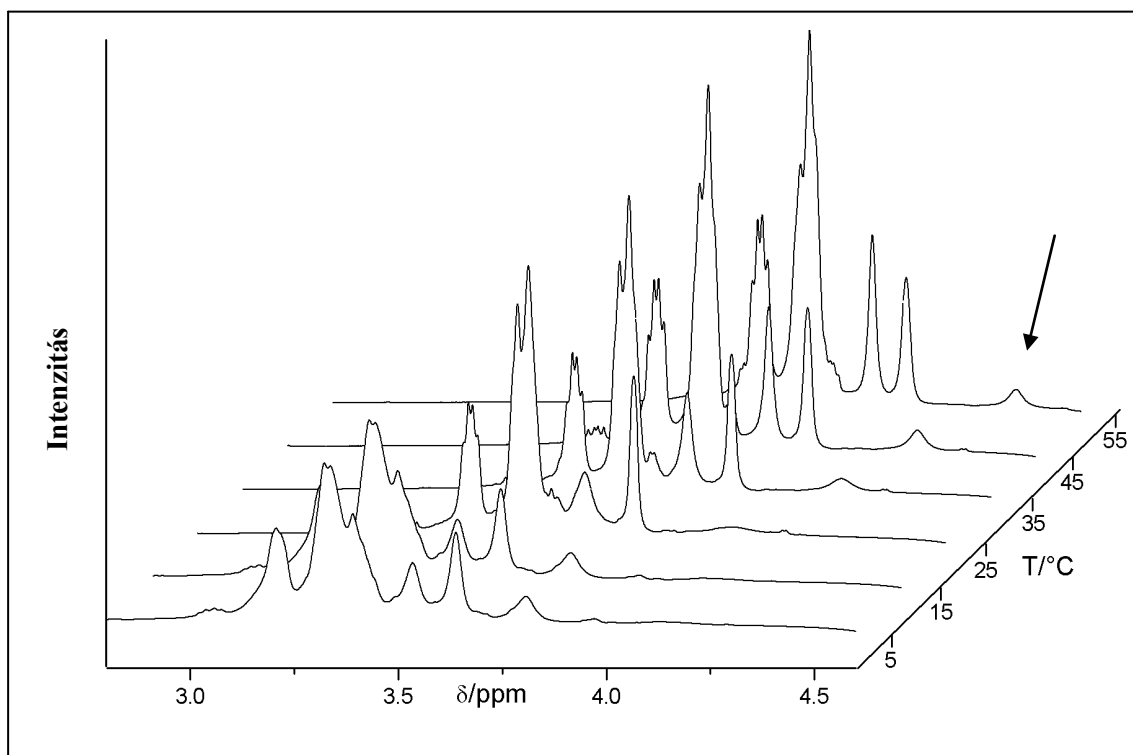
18. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-/\text{OH}^-$ rendszer hőmérsékletfüggő ^1H -NMR spektrumai $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ között ($I = 1\text{ M}$), a 13-as oldat esetén. $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 0,01\text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,200\text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,100\text{ M}$

Az 1 M-os OH^- -koncentrációjú, 12-es oldat hőmérsékletfüggő spektrumain (19. ábra) látható, hogy $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten a 2-es szénatom H-atomjához tartozó jelek a Hpgl^- szabad és komplexált formája esetén külön jelennek meg a kémiai eltolódás 3,7 ppm-től 4,0 ppm-ig terjedő tartományában, ami azt jelenti, hogy a ligandum két formája között lassú csere játszódik le. Ez is a C2-höz tartozó hidroxilcsoport Ca^{2+} -hoz történő koordinációjára utal. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on gyors csere történik az NMR-időskálán a Hpgl^- két fajtája közt, így kettő helyett egy csúcs jelenik meg az NMR-spektrumon; ezt az ábrán nyíllal jelöltük.

A ^1H -NMR vizsgálatok alapján tehát nem lehet a ligandum kötőhelyeit egyértelműen meghatározni, de az eddigi adatok azt bizonyítják, hogy a 2-es szénatomhoz tartozó OH-csoport koordinálódik a fémionhoz. A 17. ábra alapján alapján lehetséges, hogy a

3-as (és esetleg a 4-es) szénatomhoz kapcsolódó OH-csoport is részt vesz a koordinációban egy esetleges deprotonálódás után.

A szerkezet megállapítása nem egyszerű, mert a $\text{Ca}_3(\text{Hpgl})_2(\text{OH})_4$ szerkezete bonyolult lehet, valamint az általunk vizsgált rendszerekben más kalciumkomplex is jelen van, elsősorban a $\text{CaHpgl}(\text{OH})$. A továbbiakban a ligandum lehetséges kötőhelyeit szeretnénk vizsgálni ^{13}C -NMR, esetleg UV-abszorpciós spektrumok segítségével.



19. ábra: A $\text{Ca}^{2+}/\text{Hpgl}^-/\text{OH}^-$ rendszer hőmérsékletfüggő ^1H -NMR spektrumai 5 °C és 55 °C között ($I = 1 \text{ M}$), a 12-es oldat esetén. $[\text{OH}^-]_{\text{T}} = 1,00 \text{ M}$, $[\text{Hpgl}^-]_{\text{T}} = 0,200 \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = 0,100 \text{ M}$.

A hőmérséklet értékeket megfordítottuk a jobb láthatóság kedvéért

6. Összefoglalás

Munkánk során célunk az volt, hogy megállapítsuk, erősen lúgos oldatokban ($11 < \text{pH} < 13$) a heptaglukonát- (HpGl^-) és kalciumionok koordinációs kölcsönhatásba lépnek-e egymással; ha igen, milyen folyamatokkal jellemezhetők ezen kölcsönhatások, a képződő részecskék pedig milyen szerkezettel rendelkeznek oldatfázisban.

Először potenciometriás titrálásokat hajtottunk végre ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$), a kísérleti adatok értékelését pedig a *PSEQUAD* programmal végeztük. Megállapítottuk, hogy a ligandum valamely alkoholos OH-csoportja deprotonálódik $\text{pH} \sim 12$ felett; a ligandum savi állandójára $\log K_s = -13,41 \pm 0,01$ adódott.

Ezt követően a HpGl^- és Ca^{2+} kölcsönhatását vizsgáltuk lúgos közegben, különböző fémion/ligandum arányoknál ($T = (25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M}$). A számítások eredménye alapján meglepetésünkre egy kiemelkedően stabil, hárommagvú részecske képződik $\text{Ca}_3(\text{HpGl})_2(\text{OH})_4$ összetétellel, valamint egy egymagvú, $\text{CaHpGl}(\text{OH})$ összetételű komplex jelenléte valószínűsíthető. A $\text{Ca}_3(\text{HpGl})_2(\text{OH})_4$ esetén a stabilitási szorzat értéke $\log \beta_1 = 14,09 \pm 0,01$, míg a $\text{CaHpGl}(\text{OH})$ esetén $\log \beta_2 = 3,41 \pm 0,01$. A hárommagvú komplex különlegesnek számít; más, a HpGl^- -hoz hasonló ligandumok esetén a szakirodalomban nem találtunk ilyen, vagy hasonló összetételű részecskét. A rendszer eloszlási diagramja alapján az összetett részecske magas pH-n domináns, és jelentős mértékben képződik. Ez magyarázza azt a megfigyelésünket, hogy $\text{pH} \sim 13$ esetén leválasztott, nagy mennyiségű $\text{Ca}(\text{OH})_2$ csapadék kellő mennyiségű heptaglukonát hozzáadására feloldódik.

A többmagvú komplex képződését és sztöchiometriáját a potenciometriás mérések meggyőzően igazolják, de a részecske szokatlan összetétele miatt szükségesnek tartottuk a létezését már, független módszerrel is bizonyítani. Mind a fagyáspontcsökkenés mérése, mind a konduktometriás titrálások megerősítették a hárommagvú részecske kialakulását és a sztöchiometria helyességét.

A kialakuló részecskék összetételén túl, azok szerkezetét illetően is megpróbáltunk információt szerezni. Néhány oldat esetén Raman-spektrumokat vettünk fel. A vizsgált oldatok spektrumai nem mutattak jól mérhető eltérést, mert a HpGl^- gyenge Raman-effektussal bíró ligandum.

^1H -NMR mérések alapján erősen lúgos közegben komplexképződés játszódik le a 2-es szénatomhoz kapcsolódó OH-csoport részvételével, és lehetséges, hogy a 3-as és 4-es szénatomhoz tartozó OH-csoport is részt vesz a koordinációban. A hőmérsékletfüggő ^1H -NMR spektrumok azonban nem nyújtottak kellő információt ahhoz, hogy a ligandum további kötőhelyeit pontosan azonosíthassuk.

A későbbiekben szeretnénk további információkat nyerni a komplexek oldatbeli szerkezetére vonatkozóan, ^{13}C -NMR, esetleg UV-abszorpciós spektrumok felvételével.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Kocagozoglu G., Lambrecht F. Y., Gunduz C., Yucebas M., Tabar E. B., Ozgur A., Balci T.; *Applied Radiation and Isotopes* **69**, 2011, 955–959.
- [2] Bechtold T., Turcanu A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **580**, 2005, 173–178.
- [3] Furka Á.: *Szerves kémia*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002, 811–812.
- [4] Antus S., Mátyus P.: *Szerves kémia III.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005, 483–485.
- [5] Cho H. M., Rai D., Hess N. J., Xia Y., Rao L.; *Journal of Solution Chemistry* **32**, 2003, 691–702.
- [6] Zhang Z., Gibson P., Clark S. B., Tian G., Zanonato P. L., Rao L.; *Journal of Solution Chemistry* **36**, 2007, 1187–1200.
- [7] Pallagi A., Sebők P., Forgó P., Jakusch T., Pálinkó I., Sipos P.; *Carbohydrate Research* **345**, 2010, 1856–1864.
- [8] Pervez S., Mushtaq A., Arif M., Chohan Z. H.; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **256**, 2003, 293–296.
- [9] Kongdee A., Bechtold T.; *Carbohydrate Polymers* **56**, 2004, 47–53.
- [10] Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A.; *Dalton Transactions*, 2002, 2683–2688.
- [11] Mischelevich A., Apelblat A.; *Journal of Chemical Thermodynamics* **40**, 2008, 897–900.
- [12] Gyurcsik B., Nagy L., Sipos P.; *A kémia újabb eredményei 94.*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2005, 11–85.
- [13] Gyurcsik B., Nagy L.; *Coordination Chemistry Reviews* **203**, 2000, 81–149.
- [14] Papageorgiou S. K., Kouvelos E.P., Favvas E. P., Sapalidis A. A., Romanos G. E., Katsaros F. K.; *Carbohydrate Research* **345**, 2010, 469–473.
- [15] Van Loon L. R., Glaus M. A., Vercammen K.; *Acta Chimica Scandinavica* **53**, 1999, 235–240.
- [16] Vercammen K., Glaus M. A., Van Loon L. R.; *Acta Chimica Scandinavica* **53**, 1999, 241–246.
- [17] Van Loon L. R., Glaus M. A., Vercammen K.; *Journal of Solution Chemistry* **33**, 2004, 1573–1583.

- [18] Vercammen K.: *Complexation of Calcium, Thorium and Europium by α -Isosaccharinic Acid under Alkaline Conditions*; Diss. Naturwissenschaften ETH Zürich, Nr. 13466, 2000, 43.
- [19] Rai D., Hess N. J., Xia Y., Rao L., Cho H. M., Moore R. C., Van Loon L. R.; *Journal of Solution Chemistry* **32**, 2003, 665–689.
- [20] Masone M., Vicedomini M.; *Annali di Chimica* **71**, 1981, 517–523.
- [21] Taga Tooru, Taneno Kaji, Osaki Kenji; *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **58**, 1985, 30–35.
- [22] IUPAC Stability Constant Database v3.04, www.acadsoft.co.uk
- [23] Zékány L., Nagypál I., Peintler G.; *PSEQUAD for Chemical Equilibria, Update 5-5.01*, 2000–2003 (1987–2003)
- [24] Sipos P., Schibeci M., Peintler G., May P. M., Hefter G. T.; *Dalton Transactions*, 2006, 1858–1866.
- [25] Czeglédi E.: *Kalcium cukorkomplexek stabilitási állandóinak meghatározása kalciumion-szelektív elektróddal*, Diplomadolgozat, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, 2012
- [26] Pallagi A., Tasi Á., Gácsi A., Csáti M., Pálkó I., Peintler G., Sipos P.; *Central European Journal of Chemistry* **10**, 2012, 332–337.
- [27] Dobos Dezső: *Elektrokémiai táblázatok*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965, 87–94.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Sipos Pálnak és Dr. Peintler Gábornak munkám során nyújtott segítségükért és szakmai észrevételeikért. Köszönet jár Dr. Pallagi Attila tudományos munkatársnak az NMR-mérések elvégzéséért, valamint Halasiné Varga Ilona vegyésztechnikusnak és Csankó Krisztián PhD hallgatónak, akik a potenciometriás, illetve Raman-spektroszkópiás mérések során nyújtottak segítséget. Munkámat nagyban segítette a Szegedi Tudományegyetem Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoportja. Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni szüleimnek támogatásukat.