

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2014. november 3-5.

Szerkesztették:

Bohner Biborka és Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN

978-963-9970-53-3

KALCIUM(II)-ION HIDROXIKARBONSAV KOMPLEXEINEK NMR SZERKEZETVIZSGÁLATA ERŐSEN LÚGOS KÖZEGBEN

**Bruszel Bella¹, Gácsi Attila¹, Suba Nelli¹, Csendes Zita¹, Pálinkó István²,
Sipos Pál¹**

*1. Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
6720 Szeged, Dóm tér 7.*

2. Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

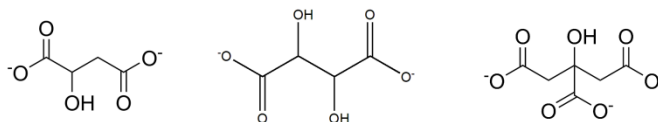
A hidroxikarbonsavak alkáliföldfémekkel, mint például Ca és Mg, vizes oldatban képzett komplexei már ismertek [1]. Ezek a komplexek semleges pH-n kis stabilitással rendelkeznek. Azonban a komplexek stabilitása erősen lúgos közegben megnő, mert a fémion képes a karboxil- és az alkoholos hidroxilcsoportokon keresztül koordinálódni a ligandumhoz [2,3]. Átmeneti pH-n az alkoholos hidroxilcsoport deprotonálódására nem kerül sor, a koordinációhoz való hozzájárulása, ha van is ilyen, viszonylag kicsi. A pH-n felül a képződő komplex stabilitására nagy hatással van a koordinálódó ligandum konformációjának is. Ugyanis a különböző konformerek eltérő mértékben koordinálják a fémiont.

Emiatt a hagyományos oldategyensúlyi vizsgáló módszerekkel (pl. pH-potenciometria, spektrofotometria) szinte lehetetlen leírni a rendszerben fennálló összes egyensúlyi folyamatot, mert a kapott stabilitási állandók a ligandum különböző formáival képzett komplexekre kapott átlagértékek.

Modern szerkezetvizsgáló módszerekkel, mint pl. NMR spektroszkópia, lehetőség van a fémionhoz koordinálódó OH-csoport azonosítására, valamint a ligandum fémion hatására történő konformációváltozásának követésére is. Az ilyen módon nyert eredményeinket mutatjuk be a következőkben.

Azért, hogy felderítsük, hogy erősen lúgos közegben mi a felelős a komplexek megnövekedett stabilitásáért, kis molekulatömegű ligandumokkal, mint a D-tartarát, citrát, DL-malát vizsgáltuk a Ca²⁺ komplexképződését. ¹H NMR spektroszkópiát alkalmaztunk fő kísérleti módszerként, hogy tisztázzuk, a ligandum mely csoportjain keresztül megy végbe a koordináció, valamint felderítsük a keletkező komplexek szerkezetét.

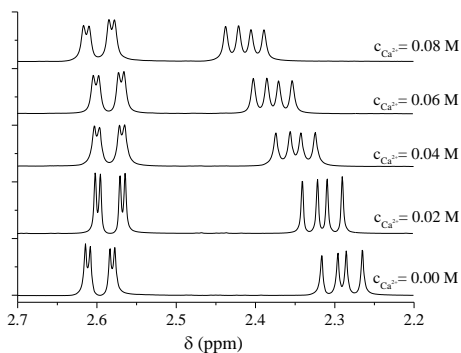
1. ábra: A vizsgált ligandumok szerkezeti képletei: malát, tartarát, citrát



A Ca²⁺-ion és a DL-malát komplexképzése

Előzetes vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy 0,8:1 Ca²⁺ : malát arány esetén a legmagasabb NaOH-koncentráció, ami esetén még nem válik ki a rendszerből Ca(OH)₂ csapadék, 0,3 M. Ennél a lúgkoncentrációnál vizsgáltuk az ¹H NMR spektrum változását a fémion-koncentráció változásának függvényében. A kémiai eltolódások változásából és a jelek kiszélesedésének mértékéből arra következtettünk, hogy a komplexképződés mértéke igen kicsi, 0,4:1 Ca²⁺:malát arány felett nincs változás (2. ábra).

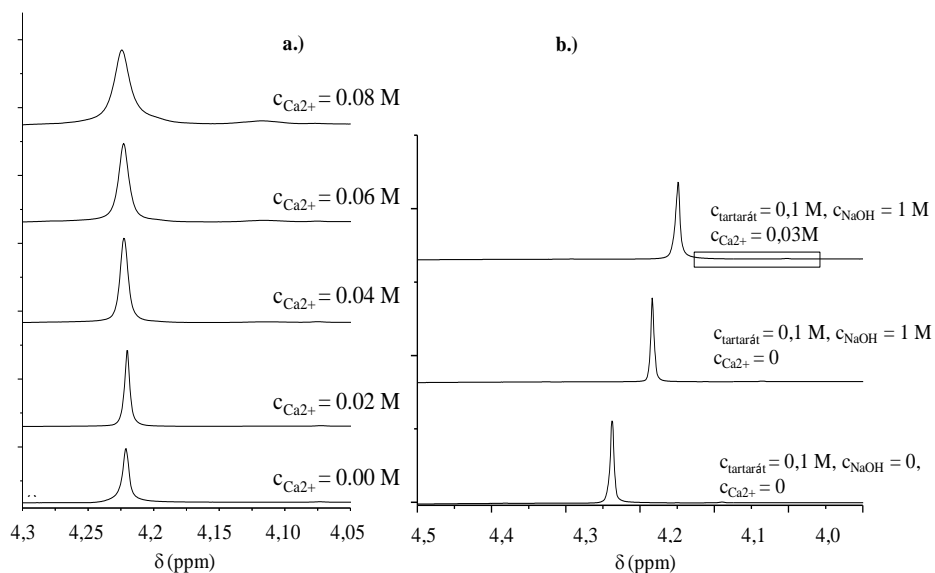
2. ábra: A Ca^{2+} -malát rendszer ^1H NMR spektrumának változása a Ca^{2+} :malát arány változtatásának hatására ($c_{\text{malát}} = 0,1\text{M}$, $c_{\text{NaOH}} = 0,3\text{M}$)



A Ca^{2+} -ion és a D-tartarát komplexképzése

Hasonló vizsgálatokat végeztünk a D-tartarátot és Ca^{2+} -ionokat tartalmazó rendszer esetén is. Az előkísérletek során itt is meghatároztuk az optimális Ca^{2+} :ligandum arányt és a NaOH-koncentrációt. ^1H NMR módszerrel vizsgáltuk, hogy hogyan változik a ligandum spektruma a NaOH-koncentráció változtatásával, illetve, ha Ca^{2+} -ionokat adunk a rendszerhez (3.a. ábra). Látható, hogy az erősen lúgos ($c_{\text{NaOH}} = 1\text{ M}$) közegben felvett spektrumhoz képest további jeleltolódás figyelhető meg, ha a rendszerhez Ca^{2+} -ionokat adunk, amiből komplexképződésre következtethetünk.

3. ábra: A Ca^{2+} -tartarát rendszer ^1H NMR spektrumának változása a Ca^{2+} :tartarát arány változtatásának hatására ($c_{\text{tartarát}} = 0,1\text{ M}$)

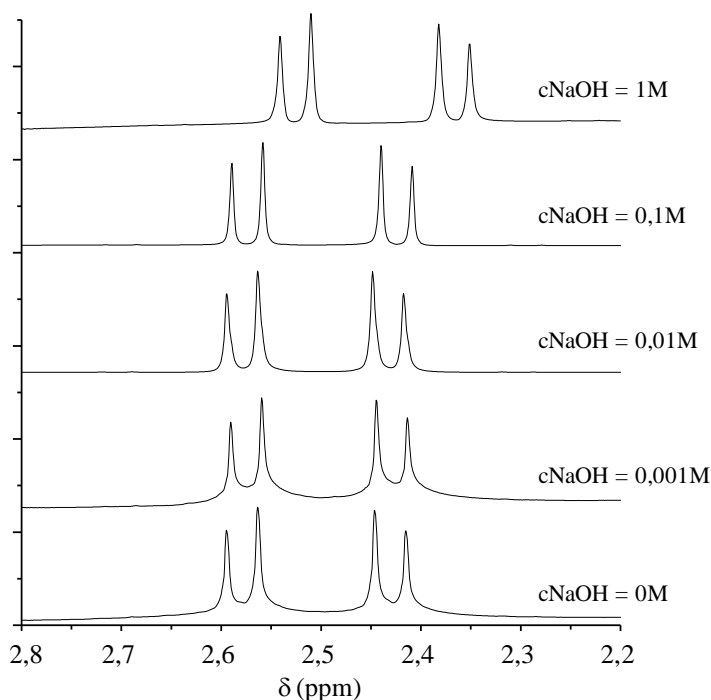


Vizsgáltuk továbbá, hogy 0,5 M NaOH-ot tartalmazó rendszer esetén hogyan változik a spektrum a Ca^{2+} :ligandum arány változtatásával (3.b. ábra). 25°C-on a legmagasabb Ca^{2+} :ligandum aránynál megfigyelhető, hogy a spektrumon a ligandum jele mellett új jelek jelennek meg (bekeretezettek), ezek a komplex jelei. Ebből arra következtethetünk, hogy ezen a hőmérsékleten a ligandum cserefolyamatai az NMR időskálán nézve lassúak.

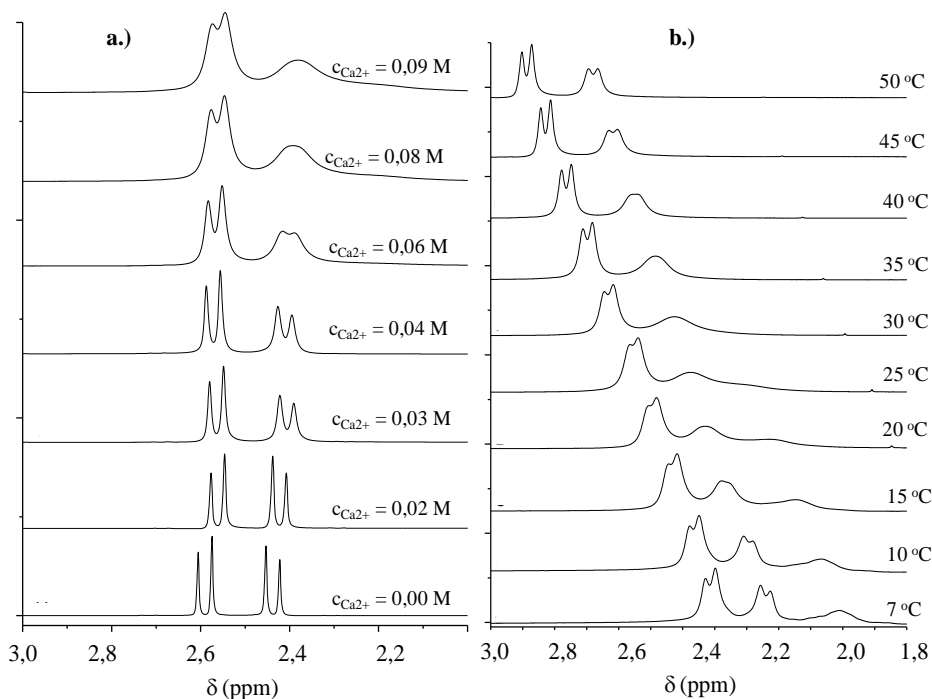
A Ca^{2+} -ion és a citrátionok komplexképzése

Hasonló körülmények között vizsgáltuk a Ca^{2+} ionok citráttal való komplexképzését. Első lépésben a 0,2:1 Ca^{2+} :ligandum arány esetén vizsgáltuk a spektrum változását ^1H NMR módszerrel. A különböző NaOH-koncentrációknál felvett spektrumokon (4. ábra) megfigyelhetjük, hogy 0,1 M NaOH-ot tartalmazó rendszer esetén még nem tapasztalható jelentős jelelcsúszás, felette már igen. Ez azzal magyarázható, hogy ebben a NaOH-koncentrációtartományban deprotonálódik a citrát alkoholos hidroxilcsoportja, ami elősegíti a Ca^{2+} -ionokkal történő komplexképződést.

4. ábra: A Ca^{2+} -tartarát rendszer ^1H NMR spektrumának változása a Ca^{2+} :tartarát arány változtatásának hatására ($c_{\text{tartarát}} = 0,1 \text{ M}$)



5. ábra: a.) A citrát ^1H NMR spektrumának változása a Ca^{2+} -ion mennyiségének függvényében ($c_{\text{citrát}} = 0,1 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M}$), b) 0,9:1 Ca^{2+} :citrát arányt tartalmazó minta hőmérsékletfüggő spektruma

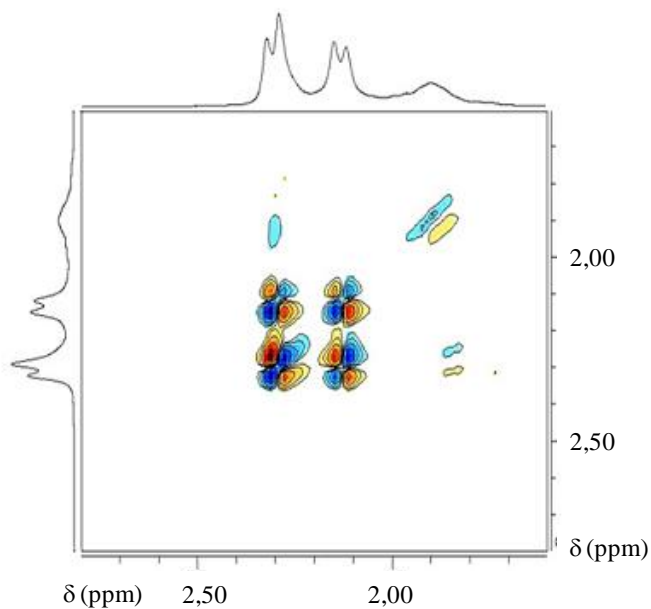


Továbbá 0,1 M NaOH- és 0,1 M citrát-koncentráció mellett vizsgáltuk a rendszer Ca^{2+} -ion függését is. Az alkalmazott 0,1 M NaOH-koncentráció esetén a legmagasabb Ca^{2+} :citrát arány 0,9:1 volt, felette $\text{Ca}(\text{OH})_2$ csapadék vált ki a rendszerből. A felvett spektrumok az 5.a. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy a ligandum spektrumához képest a jel eltolódik, ha a rendszerhez kalciumot adunk, majd annak a protonnak a jele (2,4 ppm körül), amelyik közelebb van az alkoholos hidroxilcsoporthoz, kiszélesedik. Ez a kiszélesedés a kalciumionok mennyiségének növelésével egyre jelentősebb. Ez a tapasztalat azzal magyarázható, hogy a citrát kalciumkomplexei között gyors csere játszódik le, ezért a jelek átlagát látjuk a spektrumon.

A 0,9:1 Ca^{2+} :citrát arány esetén hőmérsékletfüggő spektrumsorozatot vettünk fel a 7–50 °C-os hőmérséklettartományban (5.b. ábra). A hőmérséklet csökkentésével lelassul a cseresebesség, ezért a keletkezett komplex és a szabad citrát jelei szétválnak. Magasabb hőmérsékleten a sávkiszélesedés mértéke csökken, feltételezhetően azért, mert a cserefolyamat sebessége a hőmérséklettel együtt nő. A 7 °C-on felvett spektrumon egyértelműen elkülöníthető a szabad citrát jelétől a komplex jele, így a komplexképződés ténye bizonyított.

A 0,9:1 arányt tartalmazó 7°C-os minta esetén COSY spektrumot (6. ábra) is rögzítettünk. Ez alátámasztotta azt a feltételezésünket, hogy a citráthoz a deprotonálódott alkoholos hidroxilcsoporton keresztül koordinálódik a kalciumion, mivel az ahhoz közelebbi protonok jeléből (2,2 ppm körül) válik ki a Ca-komplex jele.

6. ábra: 0,9:1 arányt tartalmazó 7°C-os minta COSY spektruma



Összegzés

A lehetséges komplexképződést Ca^{2+} -ionok és a hidroxikarbonsavak közt ^1H NMR spektroszkópiával vizsgáltuk erősen lúgos közegben. Komplexképződést figyelhattunk meg tartarát- és citrátionok esetén, míg malát esetén nem találtunk bizonyítékot a Ca^{2+} -ionnal történő komplexképződésre ^1H NMR mérések alapján.

- [1] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000** (203) 81-149.
- [2] L. R. van Loon, M. A. Glaus, K. Vercammen, *Acta Chemica Scandinavica*, **1999** (53) 235-240.
- [3] D. Rhai, N. J. Hess, Y. Xia, L. Rao, H. M. Cho, R. C. Moore, L. R. van Loon, *Journal of Solution Chemistry*, **2003** (32) 665-689.