

# **Komplex egyensúlyok Ca(II), Al(III) és heptaglukonát ionokat tartalmazó erősen lúgos oldatokban.**

A doktori értekezés tézisei



**Buckó Ákos**

Témavezetők: Prof. Dr. Sipos Pál  
Prof. Dr. Pálinkó István

Kémia Doktori Iskola

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,  
Természettudományi és Informatikai Kar, Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2021

## Bevezetés

A cukorkarboxilátok és a különféle fémionok közötti kölcsönhatásokról, ipari jelentőségük miatt, már a múlt század kezdete óta számos tanulmány születik.

Ezen vegyületek két nevezetes tagját, a D-glükonsavat (GlucH) és D-heptaglükonsavat (HpplH) az élelmiszeriparban kelesztő, ízesítő vagy zsírfelszívódást csökkentő adalékként, míg nátriumsóikat a gyógyászatban és iparban fémkelátorként alkalmazzák.

A kis molekulatömegű szerves vegyületek, melyek fellelhetőek a legtöbb bauxitércben, a nyers bauxit feltárása során kerülnek be a Bayer-folyamatba. A szakirodalom szerint erősen lúgos közegben nagystabilitású többmagvú fémkomplexeket alkotnak  $\text{Ca}^{2+}$  -ionokkal. Ezáltal jelenlétük nagymértékben befolyásolhatja a  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  oldhatóságát, amelyet a feltáráshoz használt NaOH visszanyerésére használnak az úgynevezett rekauszifikációs folyamatban. Az előbb tárgyalt lehetséges felhalmozódásuk mellett ezeket a szerves vegyületeket néha szándékosan adagolják a zagyhoz, mivel így visszaszorítható a gyártás szempontjából nemkívánatos melléktermékek - például a jól ismert trikálcium-aluminát - képződése az egyensúly  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  képződésének irányába való eltolása által.

A folyamat optimalizálásának szempontjából fontos, hogy a cukorkarboxilátok és az  $\text{Al}^{3+}$  ionok kölcsönhatásait is figyelembe vegyük. A korábbi kutatások döntő többsége csak savas vagy enyhén lúgos pH-n lejátszódó ( $\text{pH} < 12$ ) komplexképződési reakciókkal foglalkozott, amelyek hagyományos módszertant és kísérleteket igényelnek.

A  $\text{Ca}^{2+}$  mellett más fémionokat is tartalmazó rendszerekről közölt eredmények alapján a cukorkarboxilátok gyakran képeznek heteropolinukleáris vegyületeket,  $\text{Ca}_p\text{M}_q\text{L}_r^{2p+xq-r}$ , ahol M egy másik három ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $x = 3$ ) vagy négy értékű ( $\text{Th}^{4+}$ ,  $x = 4$ ) fémion, L pedig az OH és  $\text{COO}^-$  csoportokat tartalmazó ligandumot jelenti.

## Célkitűzés

Egy ipari folyamat hatékony optimalizálásához elengedhetetlen azon peremfeltételek ismerete, amelyek mellett a fent említett terner komplexek kialakulhatnak. Ezért célul tűztük ki a Hppl-,  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}^{3+}$  ionok között képződő komplexek összetételének és stabilitási állandóinak meghatározását széles pH-tartományban (2–12), különös hangsúlyt fektetve az erősen lúgos közegben előforduló kölcsönhatásokra. A háromkomponensű rendszerekben uralkodó oldategyensúlyok és a megfelelő biner alrendszerek leírásával együtt megkíséreltük az

egyensúlyi adatok magas hőmérsékletre és az ipari körülmények szempontjából releváns nagy ionerősségre történő extrapolálását is. Végül átfogóan jellemeztük a vizes oldatokból kicsapódott szilárd fázisokat.

## Kísérleti rész

A  $\text{Hpgl}^-$  protonálódási állandóját pH-potenciometriás titrálásokkal határoztuk meg üvegelektrodát alkalmazva, míg a  $\text{Gluc}^-$  és  $\text{Hpgl}^-$  ionok deprotonálását  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektród segítségével figyeltük meg. Ez utóbbi reakciót  $^{13}\text{C}$  mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiával is megvizsgáltuk.

A biner és terner rendszerek komplex képződési egyensúlyának számszerűsítéséhez potenciometriát alkalmaztunk ismét  $\text{H}_2/\text{Pt}$  elektród felhasználásával. Az így kapott adatokat polarimetriás mérésekkel egészítettük ki, majd a megfelelő képződési állandókat a mért cellapotenciálok és forgatóképességek együttes illesztésével kaptuk meg, különböző speciációs modellek feltételezése mellett. Továbbá, a javasolt modellt ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry), fagyáspont-csökkenés és oldhatósági mérésekkel validáltuk. A fémion-kötő helyeket, valamint az oldatban lévő komplexek lehetséges szerkezetét  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk.

A különféle szilárd fázisokat, amelyek egyes jól meghatározott oldatösszetételeknél csapódtak ki, a következő kísérleti eszközökkel vizsgáltuk: a kristályosságot röntgendiffrakcióval (XRD), a morfológiát, és az elemeloszlást pedig pásztázó elektronmikroszkóppal, illetve energia diszperzív röntgen analízissel (SEM-EDX) jellemeztük. Ezen vegyületek lehetséges szerkezetére vonatkozó információkat Raman és infravörös (IR) spektroszkópiákkal nyertük. A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}^{3+}$  mennyiségét induktívan kapcsolt plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) határoztuk meg, míg az egyes mintákban a ligandum koncentrációját UV-vis spektrofotometriás mérések alapján számítottuk ki. Végül a szilárd anyagok termikus tulajdonságait IR spektroszkópiával párosított termogravimetriás analízissel (DTG) tanulmányoztuk az egyes tömegvesztésekhez kapcsolódó folyamatok azonosítása érdekében.

# Új tudományos eredmények

**T1. Bizonyítottuk, hogy a  $\text{Gluc}^-$  két egymást követő deprotonálási lépésen megy keresztül,  $\text{GlucH}_2^-$  és  $\text{GlucH}_3^-$  részecskék képződését eredményezve.**

A két lépcsőzetes savi disszociációs állandót a  $^{13}\text{C}$  NMR jelek kémiai eltolódásainak illesztésével határoztuk meg, feltételezve a két említett egyensúlyt. Bár az észlelt változások nagy részének leírására egyetlen deprotonálási lépés is elegendőnek bizonyult, a mért és szimulált adatok megfelelő egyezéséhez a  $\text{GlucH}_3^-$  részecske jelenlétét is feltételeznünk kellett. Bár utóbbi képződése csak  $\approx 30\%$  körül ment végbe, ezen részecske létezését mátrix-rang elemzés, mint független numerikus módszer is alátámasztotta.

**T2. Kimutattuk, hogy az erősen lúgos oldatokban képződő nagystabilitású többmagvú Ca -  $\text{Gluc}^-$  komplexek összetétele széles hőmérséklettartományban állandó marad.**

A  $t = 25, 50$  és  $75$  °C hőmérsékleten végrehajtott potenciometriás titrálások eredményei alapján a számított részecskeeloszlás mindhárom hőmérsékleten megegyezett, ahol a többmagvú  $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^0$  komplex volt a domináns részecske. Ezen megfigyelés a titrálási görbék alakjával is összhangban van, mely a hőmérséklet emelkedésével nem változott jelentős mértékben.

**T3. Kísérletileg igazoltuk egy csoport újszerű koordinációs vegyület képződését alumínium- és heptaglukonát-tartalmú vizes oldatokban, mind savas, mind erősen lúgos közegben.**

A pH 1 és 14 közötti potenciometriás titrálások és polarimetriás mérések számos eddig ismeretlen komplex vegyület képződését fedték fel. Az irodalomból már ismert egymagvú 1:1 komplex mellett az  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Hpgl}^{3-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Hpgl}_2^{4-}$ ,  $\text{Al}_4(\text{OH})_{15}\text{Hpgl}_3^{6-}$  valamint az  $\text{Al}_3(\text{OH})_{13}\text{Hpgl}_2^{6-}$  volt kimutatható, mely utóbbi az erősen lúgos oldatokban domináns részecskeként volt jelen.

Továbbá, pH = 6 alatt az  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Hpgl}^0$  monomer részecske két dimerjének, az  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Hpgl}_2^0$  komplexnek, valamint deprotonált formájának, az  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Hpgl}_2^-$  vegyületnek a jelenléte volt kimutatható.

**T4. NMR spektroszkópiai méréseink alapján kijelenthető, hogy a semleges pH-tartományban az alumínát és heptaglukonát ionok között képződő komplexek valószínűleg ligandum által stabilizált hidroxidok.**

A pH = 4, 8 és 12 mellett végzett  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR kísérletek eredményei alapján a pH = 8 tartományban kapott spektrumok közel megegyezőek voltak a tiszta liganduméval, jelezve a

Hpgl<sup>-</sup> egy esetleg fémion-általi asszociáció hatására bekövetkező szerkezeti változásának hiányát. Ezt az állítást félkvantitatív oldhatósági szimulációk is alátámasztják: pH = 6 és 11 tartományban, az Al<sup>3+</sup> és az OH<sup>-</sup> ionok teljes koncentrációja meghaladta az Al(OH)<sub>3</sub>(s) oldhatósági szorzatát, de csapadék nem volt megfigyelhető heptaglükonát ionok jelenlétében.

**T5. Bizonyítottuk, hogy a Hpgl<sup>-</sup> ionok terner komplexeket képeznek Ca<sup>2+</sup> és Al<sup>3+</sup> ionokkal erősen lúgos vizes oldatokban. Kizárólag biner Ca<sup>2+</sup>/Hpgl<sup>-</sup> és Al<sup>3+</sup>/Hpgl<sup>-</sup> komplexek feltételezése nem volt elegendő az oldategyensúlyok megfelelő leírására.**

A potenciometriás titrálások eredményei erős bizonyítékkal szolgálnak a pH 8–14 között képződő terner komplexek képződését illetően, mindazonáltal pH < 8 tartományban már a biner komplexek kizárólagos feltételezése is elegendőnek bizonyult a mért adatok megfelelő illesztéséhez.

A CaAl(OH)<sub>4</sub>Hpgl<sub>2</sub><sup>-</sup> részecskék különböző protonált formái mellett további 1:2:2, 2:1:2, 2:2:2, sőt 3:1:4 sztöchiometriájú komplexeket határoztunk meg. Ezeket a megállapításokat kvalitatívan megerősítették a <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR spektroszkópiai kísérletek is: a Ca<sup>2+</sup> és Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> jelenlétében felvett Hpgl<sup>-</sup> spektrumok lényeges különböztek (mind a csúcsok számát és helyzetét, mind a jelek alakját illetően) a biner minták esetében megfigyelt spektrumoktól. A Ca<sup>2+</sup>-függő NMR-sorozat alapján legalább három különböző terner komplexre lehet következtetni, mely összhangban van a szimulált koncentráció-eloszlási diagramokkal.

**T6. Megállapítottuk, hogy a Ca<sup>2+</sup>-, Al<sup>3+</sup>- és Hpgl<sup>-</sup>-tartalmú oldatokból kicsapódott szilárd terner komplexek összetétele a CaAlHpgl(OH)<sub>4</sub><sup>0</sup> és Ca<sub>2</sub>AlHpgl<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>0</sup> összetételekkel írható le n<sub>OH</sub>/n<sub>Hpgl</sub> = 1,0 arány felett, míg a Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Hpgl<sub>3</sub>(OH)<sub>9</sub><sup>0</sup> kizárólag ezen arány alatt alakul ki.**

Az ICP-OES és UV-Vis mérések alapján a terner komplexek két egységes csoportját különböztethetjük meg, míg a biner komplexek esetén az Al<sub>3</sub>Hpgl(OH)<sub>8</sub><sup>0</sup> és a különböző vegyes Ca-tartalmú komplexek képződése feltételezhető. Ezen eredményeket IR és Raman spektroszkópiás mérések is megerősítették: A komplexek egyes karboxilát-sávjainak Fourier-dekonvolúciója alapján a ligandum Ca<sup>2+</sup> és Al<sup>3+</sup> ionokhoz való koordinációja eltér a háromkomponensű szilárd anyag és a biner komplexek esetén.

**T7. Méréseink alapján a heptaglükonát biner és terner komplexeinek hőstabilitása lényegesen magasabb volt, mint a kereskedelmi forgalomban elérhető sóié.**

A különböző hőmérsékleteken kalcinált minták esetében rögzített IR-spektrumok alapján a lebomlás kezdetéhez tartozó hőmérséklet növekedése a következő sorrendben figyelhető meg: NaHpgl és CaHpgl<sub>2</sub> sók < Al-Hpgl komplex ≈ Ca-Hpgl komplexek < terner komplexek. A

terner komplexek kiemelkedő hőstabilitása annak tulajdonítható, hogy mindkét fémion egyidejűleg kötődik a ligandum(ok)hoz, mely stabilabb kelát-struktúrák jelenlétére utal.

## Az eredmények gyakorlati felhasználási lehetőségei

Amint fentebb tárgyaltuk, fő célunk egy átfogó áttekintés volt egy bonyolult háromkomponensű egyensúlyi rendszerről, amely jó kiindulópont lehet a Bayer-folyamat jövőbeni optimalizálási kísérleteihez. Eredményeink hozzájárulhatnak a Bayer-folyadékokban lejátszódó komplexképződési reakciók jobb megértéséhez, különösen azáltal, hogy megalapozzák a megfelelő egyensúlyok mennyiségi leírását. Ezenkívül a komplexek szerkezetére vonatkozó következmények új betekintést nyújthatnak a mögöttes mechanizmusba és a különböző molekuláris motívumok fém-ion koordinációban betöltött szerepébe.

## Közlemények és konferenciamegjelenések listája

### Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk:

1. **Buckó Á.**, Kása Zs., Szabados M., Kutus B., Berkesi O., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I. The structure and thermal properties of solid ternary compounds forming with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and heptagluconate ions. *Molecules* **2020**, 25(20), 4715, 14 p. Impakt faktor (2019): 3,267
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Kele Z., Pálinkó I., Sipos P. Stability and Structural Aspects of Complexes Forming between Aluminum (III) and D-Heptagluconate in Acidic to Strongly Alkaline Media: An Unexpected Diversity. *J. Mol. Liq.* **2020**, 113645. Impakt faktor (2020): 5,065
3. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Temperature Dependence of the Acid–Base and  $\text{Ca}^{2+}$ -Complexation Equilibria of d-Gluconate in Hyperalkaline Aqueous Solutions. *Polyhedron* **2019**, 158, 117–124, doi:10.1016/j.poly.2018.10.034. Impakt faktor (2019): 2,343

## **Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények:**

1. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Sipos P., Pálínkó I. Complexation of heptagluconate with aluminate ions in strongly alkaline aqueous solutions.  
Melník, M; Segl'a, P; Tatarko, M. *Progressive Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*: Slovak Chemical Society, **2019** pp. 24-30.
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálínkó I., Sipos P. Temperature dependence of proton dissociation and complexation processes in the Ca<sup>2+</sup>/gluconate system under hyperalkaline conditions.  
Melník, M; Segl'a, P; Tatarko, M. *Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*: Slovak Chemical Society, **2017** pp. 27-36.

## **Az értekezés témaköréhez közvetlenül nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk:**

1. Kutus B., Peintler G., **Buckó Á.**, Balla Zs., Lupan A., Attia AAA., Pálínkó I., Sipos P. The acidity and self-catalyzed lactonization of L-gulonic acid: thermodynamic, kinetic and computational study. *Carbohydr. Res.* **2018**, 467, pp. 14-22.  
Impakt faktor (2016): 2,096
2. Gácsi A., Kutus B., **Buckó Á.**, Csendes Z., Peintler G., Pálínkó I., Sipos P. Some aspects of the aqueous solution chemistry of the Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/OH<sup>-</sup>/Cit<sup>3-</sup> system: The structure of calcium citrate complex forming in hyperalkaline aqueous solution. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1118, pp. 110-116.  
Impakt faktor (2016): 1,753
3. Kutus B., **Buckó Á.**, Peintler G., Pálínkó I., Sipos P. Calcium complexation and acid-base properties of L-gulonate, a diastereomer of D-gluconate. *Dalton Trans.* **2016**, 45 pp. 18281-18291.  
Impakt faktor (2016): 4,029

## **Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények:**

1. Dudás Cs., Kutus B., **Buckó Á.**, Böszörményi É., Faragó T., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Small Mw hydroxy- and oxocarboxylate type organics relevant to the Bayer process - acid-base properties and calcium-complexation in moderately to highly alkaline medium.  
Canfell, A; Ladhams, M. *Alumina2018: The 11th AQW International Conference - Conference Proceedings*: AQW Inc., **2018** pp. 381-386.
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Az L-gulonát ion protonálódásának és laktonizációjának vizsgálata.  
Bohner, B.; Mesterházy, E. *XXXVIII. Kémiai Előadói Napok Program és előadás-összefoglalók*: Szegedi Tudományegyetem, **2015**, ISBN 978-963-9970-64-9

## **Konferenciamegjelenések:**

9 nemzetközi konferencián bemutatott előadás társszerzője

4 magyar konferencián bemutatott előadás társszerzője

2 nemzetközi konferencián bemutatott poszter társszerzője

## **Referált folyóiratban megjelent közlemények:**

Disszertációhoz kapcsolódó: 3

Összesen: 9

## **Összesített impakt faktor:**

Disszertációhoz kapcsolódó: 10,675

Összesen: 18,553