

Ca(II), Nd(III) és glükonát tartalmú lúgos kémhatású oldatokban lejátszódó komplexképződési reakciók

Böszörményi Éva

A doktori értekezés tézisei



Témavezető: Prof. Sipos Pál

Konzulensek: Dr. Kutus Bence
Dr. Peintler Gábor

Kémia Doktori Iskola

Szervetlen, Szerves és Analitikai Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2023

1. Bevezetés

A polihidroxi-karbonsavak, mint például a glükonát (Gluc^-), alapvető szerepet játszanak különböző ipari folyamatokban. A Gluc^- komplexképző tulajdonsága miatt nagy mennyiségben kerül felhasználásra: erre példa a NaGluc , ami egy gyakori adalékanyag az építőiparban, és a cement bizonyos tulajdonságainak javítására használják. Az alacsony és közepes aktivitású radioaktív hulladéktárolókban (LL/IL) a tartályokat cementtel töltik fel a szivárgás megakadályozása érdekében, de vízbetörés esetén az erősen lúgos kémhatású póruszvíz elősegítheti, hogy a Gluc^- komplexálja a fémionokat, ezért ezeket a komplexképző folyamatokat az elmúlt évtizedekben kitüntetett figyelemmel kísérték és behatóan tanulmányozták.

A Gluc^- bizonyítottan stabil komplexeket képez alkáli-földfém (Ca(II) , Mg(II)) és átmeneti (Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , Zn(II)) fémionokkal, ezért nem zárható ki, hogy képes a három-, és négyvegyértékű aktinoidák és lantanoidák oldhatóságának növelésére. A radioaktív hulladéktárolókra jellemző oxigénszegény környezet biztosítja, hogy az aktinoida fémionok főként redukált oxidációs állapotban (Cm(III) , Am(III) , Pu(III) , Pu(IV)) legyenek jelen. Lehetséges komplexképző anyagok is jelen vannak ezekben a tárolókban; erre példa a cellulóz tartalmú komponensek illetve szennyező anyagok bomlásával keletkező izosacharinát (Isa^-) vagy cementadalékként a rendszerbe kerülő Gluc^- .

Kiemelt fontosságú tehát annak vizsgálata, hogy ezek a ligandumok képesek-e fokozni az aktinoida fémionok oldhatóságát vízbetörés esetén, mivel a radioaktív fémionok oldhatósága szerves részét képezi a radioaktív hulladék elhelyezésével kapcsolatos kockázatbecslésnek. A stabil (III) oxidációs állapotú lantanoidák és a három vegyértékű aktinoidák között fennálló kémiai hasonlóságok miatt utóbbiak modellezhetők kevésbé körülményesen vizsgálható lantanoidákkal. A radioaktív hulladéktárolókban végbemenő lehetséges komplexképződési folyamatok egyszerűsített és releváns modelljének felállításához felhasználták már a neodímiumot (Nd(III)) és a Gluc^- -ot vizesközegű mérésekhez, de a lúgos kémhatású oldatokban lejátszódó folyamatok kevésbé ismertek.

2. Célkitűzés

A biner $\text{Nd(III)}\text{--Gluc}^-$ rendszer vizsgálata szükséges annak megállapításához, hogy a Nd(III) milyen valószínűséggel képez többmagvú komplexeket. A radioaktív hulladéktárolókra jellemző szélsőséges körülmények között (magas ionerősség és pH) történő adatgyűjtés lehetővé teszi pontosabb modellek létrehozását. Továbbá a cement póruszvizekre jellemző nagy

mennyiségű Ca(II) hatását a komplexképződési egyensúlyok tekintetében alig vizsgálták, de a közzétett eredmények a vegyes többmagvú komplexek kialakulását elősegítő tendenciát mutatnak.

Ezeket figyelembe véve első célunk a biner Nd(III)–Gluc⁻ és a terner Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ rendszerekben képződő csapadékok elemzése, összetételük és sztöchiometriájuk meghatározása volt. Célunk volt továbbá, hogy a biner Nd(III)–Gluc⁻ és a terner Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ rendszerekre olyan modelleket alkossunk, amelyek pontosan leírják a komplexképző reakciókat a 10–14 pH-tartományban, és meghatározzuk a modellekben szereplő komplexek stabilitási állandóit. Tanulmányoztuk a Gluc⁻ koordinációs tulajdonságait és megvizsgáltuk, hogy a biner és terner komplexek hogyan befolyásolják a Nd(III) oldhatóságát a szilárd fázissal érintkezve.

3. Kísérleti rész

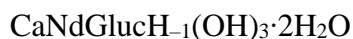
Elsőként elkülönítettük a Nd(III)–Gluc⁻ és Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ rendszerekben képződő csapadékokat, majd röntgendiffraktometria, IR-spektroszkópia és diffúz reflektancia méréseket végeztünk. A csapadékok morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk, míg az elemanalízist energiadiszperzív röntgen spektroszkópia (EDAX) segítségével végeztük. Az összetételeket termogravimetriás és ICP-OES mérések alapján határoztuk meg.

A rendszerekre jellemző csapadékképződés miatt visszatitrálás formájában végeztünk potenciometriás titrálásokat a Nd(III)–Gluc⁻ és Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ egyensúlyi rendszerekben. A potenciometriás görbéket a PSEQUAD szoftver segítségével mindkét esetben együtt illesztettük a spektrofotometriás adatsorokkal. A biner minták esetében csak az egymagvú komplexek képződését feltételezve a felállított modell nem volt alkalmas a mért adatok reprodukálásához, így kétmagvú komplexek bevonása volt szükséges. A modell validálására fagyáspontcsökkenés, CD- és NMR-méréseket alkalmaztunk. A terner oldatok esetében a potenciometriás és spektrofotometriás adatok együttes illesztése három többmagvú komplexből álló modellt eredményezett. Az NMR- és CD-eredmények alátámasztják a komplexképződést. A létrehozott modelleket felhasználtuk egy olyan szimulációhoz, ami a radioaktív tárolókra jellemző körülményeket feltételez, hogy megadjuk, hogyan befolyásolja a komplexképződés a Nd(III) oldhatóságát. A Gluc⁻ koordinációs tulajdonságait CD- és NMR-mérésekkel tanulmányoztuk, és két további ligandumot, a gulonátot és galaktonátot is vizsgáltuk összehasonlítás céljából ugyanezekkel a módszerekkel.

4. Új tudományos eredmények

T1. Izoláltuk a Nd(III)–Gluc⁻ és Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ oldatokból kiváló szilárd komplexeket, meghatároztuk azok összetételét és összefüggést mutattunk ki a szilárd komplexek és az oldatbeli komplexek sztöchiometriája között a biner rendszer esetében.

A komplexek összetétele: NdGlucH₋₁(OH)·2H₂O



Az összetételt termogravimetria (kristályvíz) és ICP-OES (Ca(II):Nd(III) arány) mérések alapján határoztuk meg. Az FT-IR spektrumok bizonyítják, hogy mindkét komplex tartalmaz glükonátot, és a karboxilát funkcióscsoport bidentát koordinációjára utal, a DR spektrumok hasonlósága pedig a Nd(III) koordinációs környezetének változatlanságából ered.

T2. Kísérletileg igazoltuk, hogy a Nd(III) pH > 10 tartományban Gluc⁻ ionok jelenlétében kétmagvú komplexek kialakítására hajlamos. Sikeresen meghatároztuk a Nd(III)–Gluc⁻ rendszerben erősen lúgos közegben képződő komplexek összetételét és stabilitási szorzatát.

Mátrix rang analízist végeztünk a spektrofotometriás adatsoron, ami alapján legalább három színes részecske képződése volt feltételezhető a biner rendszerben. A potenciometriás és spektrofotometriás adatok együttes illesztésével felállítottunk egy modellt, ami megfelelően reprodukálja a kísérleti adatokat. A választott modellt fagyáspontcsökkenés mérésekkel támasztottuk alá.

T3. Megállapítottuk, hogy a fém-ligandum kölcsönhatás a semleges oldatokban képződő komplexek esetén a legerősebb, és gyengül a pH emelkedésével. A képződő biner Nd(III)–Gluc⁻ komplexeket összehasonlítottuk galaktonát és gulonát Nd(III) komplexeivel, és behatároltuk a Nd(III)-hoz nagyobb valószínűséggel koordinálódó funkcióscsoportokat.

Összehasonlítva a Nd(III)-glükonát, -gulonát és -galaktonát komplexek NMR és CD spektrumait kijelenthető, hogy magas pH tartományokon az α-hidroxil csoporton kívül más, a karboxiláttól távolabbi pozícióban lévő funkcióscsoportok is részt vesznek a koordinációban. Ezek közül a β- és δ-pozíciójú hidroxilcsoportok a legvalószínűbbek.

T4. Bizonyítottuk terner komplexek képződését a Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ rendszer erősen lúgos vizes oldataiban, és megállapítottuk, hogy a képződő részecskékre a Ca(II):Nd(III) = 3:1 arány a jellemző. Meghatároztuk a képződő terner komplexek összetételét és stabilitási szorzatát.

Mátrix rang analízis alapján behatároltuk a lúgos kémhatású terner rendszer vizes oldataiban képződő komplexek számát. A potenciometriás és spektrofotometriás adatok együttes illesztésével felállítottunk egy modellt, ami a szimulált és mért adatsorok között minimális eltérést eredményez.

T5. Igazoltuk, hogy a terner komplexek képződésében fontos szerepe van a koordinációban résztvevő hidroxilcsoportoknak. Kimutattuk, hogy a Ca(II) ionok a glükonát konformációjának változását idézik elő.

A terner oldatok ¹H spektrumain megjelenő új csúcs további bizonyíték a terner komplexek képződésére: ez alapján a ligandum és a komplexek között lassú csere áll be, ami erős fémion-ligandum kölcsönhatásra utal. A biner Nd(III)–Gluc⁻ és terner Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ oldatok CD spektrumai közötti eltérés a glükonát konformációjának megváltozására utal.

T6. Szimuláció alapján olyan körülmények között, amelyek a radioaktív hulladéklerakókra jellemzőek, sem a biner, sem a terner komplexek képződése nem járul hozzá jelentősen a lantanoida ionok oldhatóságának növekedéséhez.

A radioaktív tárolókra jellemző nagy Ca(II) koncentráció biztosítja, hogy a Gluc⁻ Ca(II)–Gluc⁻ komplexek formájában legyen oldatban, így zárva ki, hogy a biner Nd(III)–Gluc⁻ vagy terner Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ komplexek tovább növeljék a Nd(III) oldhatóságát.

5. Az eredmények gyakorlati felhasználási lehetőségei

Mint korábban kiemeltük, végső célunk az volt, hogy átfogó modellt alkossunk egy összetett háromkomponensű egyensúlyi rendszerről, amely pontos leírást adhat a radioaktív tárolók lúgos kémhatású cement pórusvizeiben fennálló egyensúlyokról. A biner Nd(III)–Gluc⁻ és terner Ca(II)–Nd(III)–Gluc⁻ rendszereket leíró modellek hozzájárulnak a radioaktív tárolóhelyek vizes egyensúlyaiban lejátszódó komplexképződési reakciók jobb megértéséhez, és lehetővé teszik a kapcsolódó kockázat pontos felmérését vízbehatolás esetén. A képződő komplexek szerkezetének alapos vizsgálata új betekintést nyújthat a Gluc⁻ komplexképző képességének megismeréséhez.

6. Tudományos közlemények, konferenciamegjelenések listája

6.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk

1. **É. Böszörményi**, J. Lado-Sanjurjo, Cs. Dudás, B. Kutus, M. Szabados, G. Varga, I. Pálinkó, P. Sipos: The structure and composition of solid complexes comprising of Nd(III), Ca(II) and D-gluconate isolated from solutions relevant to radioactive waste disposal, Pure and Applied Chemistry, vol. 92(10), 2020, 1709-1715.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1010>, Impakt faktor (2020): 2,453

2. **É. Böszörményi**, Zs. Kása, G. Varga, Z. Kele, B. Kutus, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos: Formation of mono- and binuclear complexes of Nd³⁺ with D-gluconate ions in hyperalkaline solutions – Composition, equilibria and structure, Journal of Molecular Liquids, vol. 346, 2022, 117047.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117047>, Impakt faktor (2022): 6,165

3. **É. Böszörményi**, O. Dömötör, B. Kutus, G. Varga, G. Peintler, P. Sipos: Coordination motifs of binary neodymium(III) D-gluconate, D-galactonate and L-gulonate complexes and the transition from inner- to outer-sphere coordination in neutral to strongly alkaline medium, Journal of Molecular Structure, vol. 1261, 2022, 132894.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132894>, Impakt faktor (2022): 3,196

6.2. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények

1. **É. Böszörményi**, J. Lado-Sanjurjo, M. Szabados, G. Varga, I. Pálinkó, P. Sipos: The structure and composition of solid complex compounds precipitating from binary Nd(III)–gluconate and ternary Ca(II)–Nd(III)–gluconate solutions, XXVII. ICCBIC June 2 – 7, 2019, Smolenice, Slovakia

2. **É. Böszörményi**, O. Dömötör, G. Varga, G. Peintler, P. Sipos, B. Kutus: Formation of heteronuclear complexes in the ternary Ca²⁺ – Nd³⁺ – Gluc⁻ system XXVIII. ICCBIC, June 5 – 10, 2022, Smolenice, Slovakia

3. **É. Böszörményi**, Zs. Kása, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos: Egyensúlyok biner neodímium–glükonát és terner kalcium–neodímium–glükonát rendszerek vizes oldataiban,

54. Komplexkémiái Kollokvium, 2021. Május 26-27, On-line

4. **É. Böszörményi**, B. Kutus, O. Dömötör, G. Peintler, P. Sipos:

Terner kalcium – neodímium – glükonát rendszert leíró kémiai modell meghatározása,

55. Komplexkémiái Kollokvium, 2022. Május 25-27. Debrecen

5. B. Kutus, **É. Böszörményi**, G. Peintler, P. Sipos:

Komplekképződés neodímium-, kalcium- és glükonátionokat tartalmazó vizes oldatokban, pH = 2 és 14 között,

55. Komplexkémiái Kollokvium, 2022. Május 25-27. Debrecen

6.3. Az értekezés témaköréhez közvetlenül nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikáció

1. Cs. Dudás, B. Kutus, **É. Böszörményi**, G. Peintler, Z. Kele, I. Pálinkó, P. Sipos:

Comparison of the Ca^{2+} complexing properties of isosaccharinate and gluconate – is gluconate a reliable structural and functional model of isosaccharinate?

Dalton Transactions, vol. 46, 2017, 13888

<https://doi.org/10.1039/c7dt03120c>, Impakt faktor (2017): 4,160

2. Cs. Dudás, B. Kutus, **É. Böszörményi**, G. Peintler, Amr A. A. Attia, A. Lupan, Z. Kele, P. Sipos, I. Pálinkó: Calcium complexing behaviour of lactate in neutral to highly alkaline medium, Journal of Molecular Structure, vol. 1180, 2019, 491-498.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.020>, Impakt faktor (2019): 2,463

3. R. Mészáros, S. Ötvös, G. Varga, **É. Böszörményi**, M. Kocsis, K. Karádi, Z. Kónya, A. Kukovecz, I. Pálinkó, F. Fülöp: A mineralogically-inspired silver–bismuth hybrid material: Structure, stability and application for catalytic benzyl alcohol dehydrogenations under continuous flow conditions, Molecular Catalysis vol. 498, 2020, 111263.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111263>, Impakt faktor (2020): 5,062

6.4. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferencia kiadványban megjelent teljes közlemény

1. Cs. Dudás, B. Kutus, **É. Böszörményi**, P. Medvegy, O. Orbán-Gyapai, I. Pálinkó, P. Sipos:

Kalcium- és nátrium-izoszacharinát előállítása és jellemzése

XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2015 ISBN 978-963-9970-64-9, pp. 42–47

2. **É. Böszörményi**, Cs. Dudás, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos:

Az izoszacharinát- és a glükonát-ion sav-bázis és kalcium-komplekképző tulajdonságainak összehasonlítása

XXXIX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2016, ISBN 978-963-9970-73-1, pp. 60–64.

3. Cs. Dudás, **É. Böszörményi**, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos Pál:

Az izoszacharinát ion sav-bázis és kalcium-komplekképző sajátságai semleges és lúgos oldatokban

50. Komplexkémiái Kollokvium, 2016. május 30.-június 1., Balatonvilágos

4. **É. Böszörményi**, Cs. Dudás, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos:

Az izoszacharinát és laktát ionok semleges és lúgos kémhatású oldatokban képződő kalciumkomplexeinek összehasonlítása,

XL. Kémiai Előadói Napok, Szeged, Magyarország, 2017. október 16-18.

5. Cs. Dudás, **É. Böszörményi**, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos:

Comparison of the deprotonation and calcium complexation of isosaccharinate and gluconate ions in highly alkaline solutions,

33rd European Congress on Molecular Spectroscopy, Szeged, Magyarország, 2016. július 30.-augusztus 4.

6. Cs. Dudás, **É. Böszörményi**, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos:

Comparison of the Behavior of Isosaccharinate and Gluconate Ions in the Presence of Calcium, International Congress of Young Chemists, Czestochowa, Lengyelország, 2016. október 5-9.

7. Cs. Dudás, **É. Böszörményi**, B. Kutus, I. Pálinkó, P. Sipos:

Calcium Complexing Properties of Isosaccharinate Ion in Highly Alkaline Environment, 19. World academy of science, engineering and technology, Párizs, Franciaország, 2017. március 29-30

8. B. Kutus, Cs. Dudás, A. Gácsi, Á. Buckó, Sz. Ziegenheim, **É. Böszörményi**, T. Faragó, G. Peintler, I. Pálinkó, P. Sipos:

Calcium complexation processes in hyperalkaline aqueous solutions

XXVI ICCBIC, June 4 – 9, 2017, Smolenice, Slovakia

9. **É. Böszörményi**, Á. Buckó, G. Peintler, P. Sipos, B. Kutus:

Progress in the aquatic chemistry of heteropolynuclear complexes of polyhydroxy carboxylates, XXVIII ICCBIC, June 5 – 10, 2022, Smolenice, Slovakia

6.5. Konferenciamegjelenések

5 nemzetközi konferencián bemutatott előadás társszerzője

4 magyar konferencián bemutatott előadás társszerzője

1 nemzetközi konferencián bemutatott poszter társszerzője

Referált folyóiratban megjelent közlemények:

Disszertációhoz kapcsolódó: 3

Összesen: 6

Kumulatív impakt faktor:

Disszertációhoz kapcsolódó: 11,814

Összesen: 23,499