B2951

CUKORTIPUSU VEGYÜLETEK ÉS AMINO-ALKOHOLOK FÉMIONOKKAL KÉPZETT KOMPLEXEINEK KÉPZŐDÉSI EGYENSULYAI

EGYETEMI DOKTORI ÉRTEKEZÉS

TROGMAYERNÉ MÁLIK KATALIN

Szeged
JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke
1990

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ..... 1. oldal

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS ..... 3. oldal

2.1. Cukortipusu vegyületek alkáliföldfém és cink(II)ionokkal képzett vegyületeinek vizsgálata ..... 3. oldal

2.2. Amino-alkoholok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata ..... 14. oldal

3. KISÉRLETI RÉSZ ..... 25. oldal

3.1. Felhasznált anyagok ..... 25. oldal

3.1.1. A cukortipusu ligandumok fémion komplexeinek tanulmányozása során felhasznált anyagok ..... 25. oldal

3.1.2. Amino-alkoholok komplexeinek tanulmányozása során felhasznált anyagok ..... 26. oldal

3.2. Kisérleti berendezések, mérések kivitelezése ..... 27. oldal

3.2.1. A cukortipusu vegyületek fémion komplexeinek vizsgálata során alkalmazott kisérleti berendzések 27. oldal

3.2.2. Amino-alkoholok fémion komplexeinek vizsgálata során alkalmazott kisérleti berendezések ..... 29. oldal

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK ..... 34. oldal

4.1. Cukortipusu ligandumok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata ..... 34. oldal

4.1.1. Cukortipusu ligandumok cink(II)-, kalcium(II)- és magnézium(II)ionokkal képzett komplexeinek vizsgálata gyengén savas illetve semleges közegben ..... 34. oldal

4.1.2. Cukortipusu ligandumok cink(II)-ionokkal képzett komplexeinek vizsgálata lugos közegben ..... 54. oldal

4.2. Amino-alkoholok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata ..... 66. oldal

4.2.1. Néhány amino-alkohol réz(II), nikkel(II), kobalt(II) és cink(II) komplexének potenciometriás vizsgálata ..... 66. oldal

4.2.2. Amino-alkoholok réz(II) komplexeinek látható abszorpciós és ESR spektroszkópiás vizsgálata ..... 89. oldal

5. ÖSSZEFOGLALÁS ..... 100. oldal

6. IRODALOMJEGYZÉK ..... 104. oldal

1. BEVEZETÉS

Régóta ismert, hogy bizonyos fémek létfontosságuak az élő szervezetek számára. Biológiai rendszerekben való viselkedésük kutatása mégis csak az utolsó évtizedekben vett lendületet.

A szénhidrátok és származékaik biológiai jelentőségét szintén hosszu ideje ismerjük. Szerteágazó szerepükre csak néhány példát emlitünk: energiahordozók, vázanyagok, szivglükózok, ribonukleinsavak, stb. alkotóelemei. A keményitő és a cellulóz a Földön legnagyobb mennyiségben megtalálható természetes szénvegyületek közé tartoznak.

Az amino-alkoholok is fontos szerepet játszanak az állati- és növényi életfolyamatokban. A kolamin, a kolin, a szfingozin például a foszfatidok egyik jellemző alkotórésze. Ugyanakkor a kolin egyik fontos származéka az acetilkolin, amely kulcsszerepet játszik az idegingerület keletkezésének és vezetésének biokémiájában. Az amino-alkoholok csoportjába tartozik néhány alkaloida, mint például az efedrin és rokon vegyületei, és bizonyos antibiotikumok is, mint a sztreptomicin.

Fiziológiás körülmények között mind a szénhidrátok, mind az amino-alkoholok olyan oldatokban fordulnak elő, amelyek fémionokat is tartalmaznak. Kölcsönhatásuk tanul-

mányozása sokat igérőnek tünik az élő szervezetekben lejátszódó folyamatok jobb megértése szempontjából.

A JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1983-ban kezdődtek a bioszervetlen kémiai kutatások. Munkám során különböző fémionok cukortipusu ligandumokkal és amino-alkoholokkal képzett komplexeinek tanulmányozásába kapcsolódtam be.

Dolgozatomban összefoglaltam a kalcium(II)-, magnézium(II)- és cink(II)ion cukortipusu vegyületekkel képzett, valamint a réz(II)-, nikkel(II)-, kobalt(II)- és cink(II)ion amino-alkoholokkal képzett komplexeire vonatkozó kutatásaim eredményeit.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

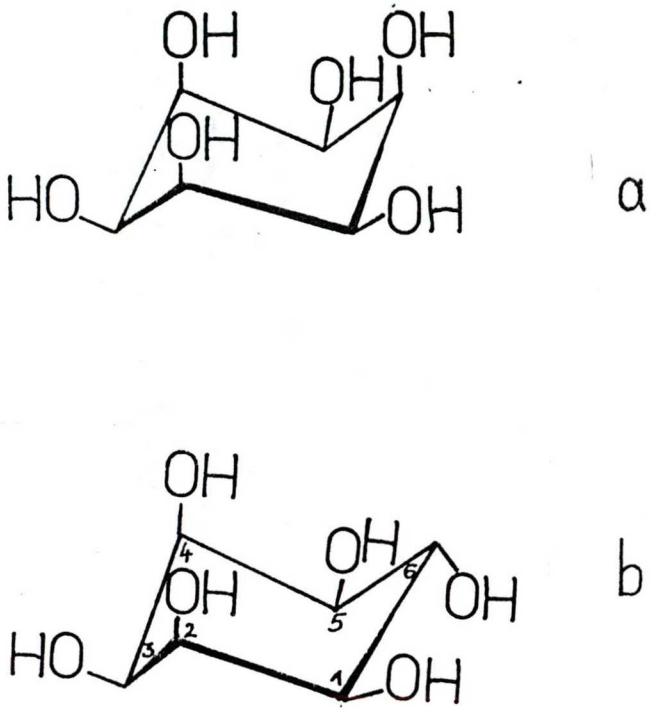
2.1. Cukortipusu vegyületek alkáliföldfém és cink(II)-ionokkal képzett komplexeinek vizsgálata

Már a század elején végeztek megfigyeléseket az alkáli-, valamint az alkáliföldfémek szénhidrát komplexeivel kapcsolatban. A témával kapcsolatos eredményeket Rendleman foglalta össze 1966-ban megjelent munkájában [1]. A vizsgált vegyületeket két csoportra osztotta. Az "adduktok" csoportjába sorolta azokat a komplexeket, amelyekben a részecskéket ion-dipol kölcsönhatások tartják össze. Az "alkoholátok" csoportjába tartozó vegyületekben a központi fémionhoz szénhidrátokból hidroxil-proton ledobással képződő alkoholátionok kapcsolódnak. Rendszerező munkája során megállapitotta, hogy a témában megjelent információk gyakran bizonytalanok, és nehezen értelmezhetők. Ennek legfőbb oka, hogy ezek a fémek csak nagyon gyenge komplexeket képeznek, amelyek vizsgálata komoly analitikai nehézségeket támaszt. Jóllehet a komplexképződés jelenségének megfigyelése és bizonyitása viszonylag könnyü, a stabilitási állandók meghatározása nehézségekbe ütközhet.

A különböző fémionok cukortipusu ligandumokkal képzett komplexeinek kutatásában (semleges vagy gyengén

savas közegben) Angyal és munkatársai végeztek uttörő munkát [2-11]. Mills a cukrok, cukortipusu vegyületek aciditásának papirelektroforézissel történő tanulmányozása során figyelt fel a komplexképződés jelenségére [2]. Megfigyelte, hogy a vizsgált vegyületek alkáliföldfémionok jelenlétében semleges, illetve savas közegben a katód felé vándorolnak. Tehát éppen ellentétes irányba mint erősen lugos közegben. Ezt a jelenséget pozitiv töltésü komplex részecskék létrejöttével értelmezték.

További vizsgálataik során megállapitották, hogy a cisz-inozit (1/a. ábra) mindegyik alkalmazott elektrolitban igen nagy mobilitást mutat [3]. Ez a vegyület mindkét, egymással ekvivalens székformáján tartalmaz három syn-axiális hidroxilcsoportot. Ezt a szerkezetet kapcsolatba hozták a cisz-inozit komplexálódási képességével. Az epi-inozit (1/b. ábra) szintén nagy mobilitással rendelkezik, de ennek értéke csupán fele a cisz-inozitének. Ez a vegyület csak a kevésbé stabil székformáján tartalmaz három syn-axiális hidroxilcsoportot. Valószinünek látszott az a magyarázat, hogy a kationok a kevésbé stabil székformával lépnek reakcióba. ^{1}H NMR spektroszkópiás vizsgálatok alapján azonban kideritették, hogy a komplexképződés során konformáció változás nem következik be, a fémion a székforma axiá-



1. ábra *a. cisz-inozit, b. epi-inozit*

lis-ekvatoriális-axiális (ax-eq-ax) rendben elhelyezkedő hidroxilcsoportjainak oxigénatomjához koordinálódik [4].

Papirelektroforézissel meghatározták kb. 150 cukortipusu vegyület elektroforetikus mozgékonyságát pufferolt kalcium(II)-acetát oldatban [5]. Már azon vegyületek esetében is tapasztaltak némi mobilitást, amelyek csupán két cisz-hidroxilcsoportot tartalmaznak, vagy hatos gyürüjükön több transz-hidroxilcsoport helyezkedik el. Elektro-

mos tér hatására egyedül azok a vegyületek nem mozdultak el, amelyek ötös gyürüjükön csak transz-hidroxilcsoportokat tartalmaznak. Viszonylag nagy mozgékonysággal rendelkeznek azok a vegyületek, amelyekben három hidroxilcsoport ax-eq-ax rendben helyezkedik el hattagu, illetve cisz-cisz rendben öttagu gyürün. Amennyiben valamelyik hidroxilcsoportot metoxicsoporttal helyettesitették, a mobilitás körülbelül harmadrészével csökkent. A vegyületek térszerkezete és elektroforetikus mozgékonysága között tapasztalt összefüggéseket a továbbiakban még kevésé ismert cukrok lehetséges szerkezetének, konfigurációjának előrejelzésére használták fel.

A fémion-szénhidrát komplexek szerkezetének tanulmányozására elsősorban ^{1}H NMR spektroszkópiás, illetve röntgen-diffrakciós módszert alkalmaztak [6, 7, 8]. E szerkezetkutatások során állapitották meg azt is, hogy bizonyos esetekben, pl. a 2,5-anhidro-galaktitban, a gyürü oxigénatomja is részt vesz a komplexképzésben [9, 10].

Mind az elektroforézis, mind az NMR spektroszkópia, jóllehet használható a komplexképződés tényének kimutatására és a komplexek szerkezetének vizsgálatára, a stabilitási állandókra csak közelitő értéket ad. Az NMR vizsgálat során a stabilitási állandó meghatározásához szükség van egy bizonyos határeltolódásra, amely akkor

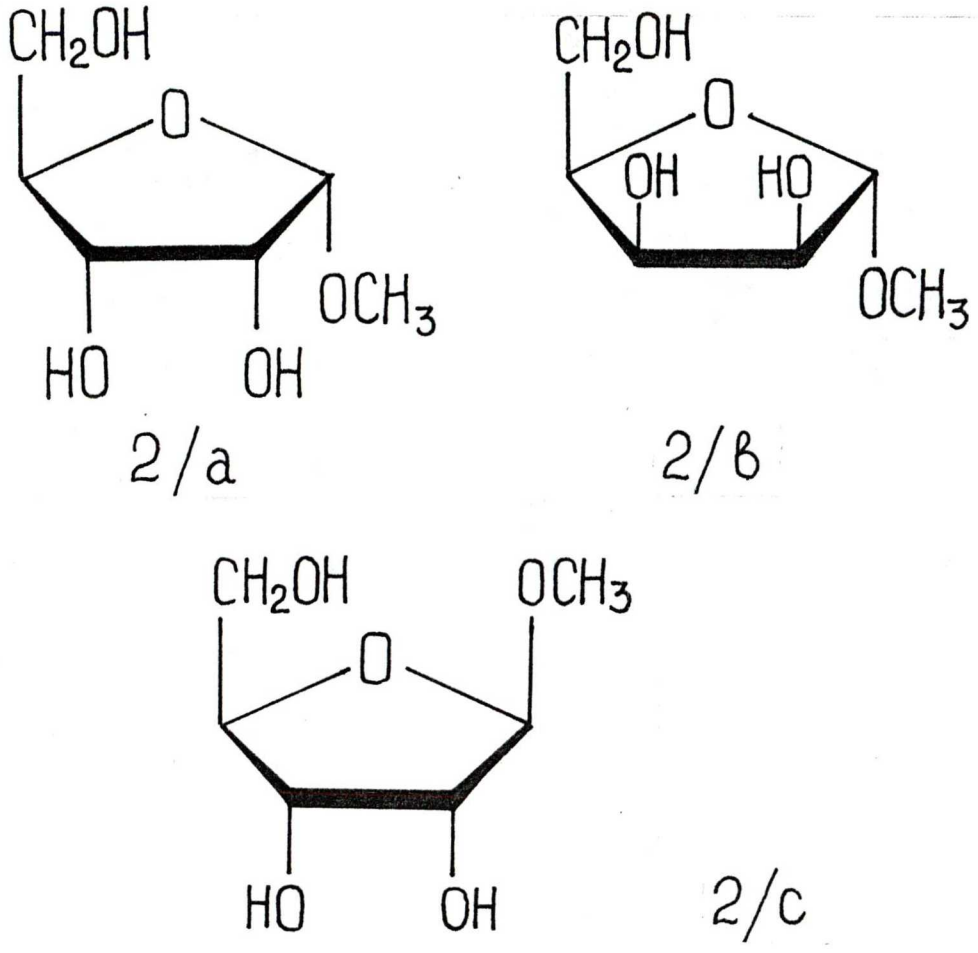
mérhető, ha a komplexképződés teljes. Ez csak nagy stabilitási állandó, vagy kis stabilitásu komplexek esetén nagyon nagy ligandum felesleg esetén teljesül. Mivel a cukorkomplexek egyensulyi állandója kicsi (pl. kalcium(II)-epi-inozit K ~ 3 $mol^{-1}dm^3$) e módszer csak közelitő eredményt adhat. Uj eljárást dolgoztak ki, melynek segitségével bizonyos rendszerekben cukrok fémionnal képzett komplexének stabilitási állandója viszonylag könynyen meghatározható [11]. Modellvegyületként a D-allózt választották. Vizes oldata az α- és β-piranóz formák egyensulyi elegye, de csupán az α-forma tartalmaz ax-eq-ax elrendeződésben hidroxilcsoportokat, ez képez komplexet a kationokkal. A komplexképződés során az α:β koncentráció arány megváltozik. Az egyensulyi összetétel könnyen meghatározható a ^1H NMR spektrum megfelelő jeleinek integrálásával. Azt tapasztalták, hogy az egyszeresen pozitiv kationok csak jelentéktelenül változtatják meg az egyensulyt, a kétvegyértéküek jobban, a háromszorosan pozitiv ionok legnagyobb mértékben. Csak a 8 nm-nél nagyobb ionrádiuszu ionok bizonyultak jó komplexképzőknek e rendszerben. A magnézium(II) és az ittrium(III) például csak gyenge komplexeket képeznek, a kalcium(II), a stroncium(II) és a bárium(II) jól komplexálódnak. A D-allóz egyensulyi oldatában kis mennyiségben megtalálható α- és β-furanóz aránya kationok jelenlétében az α- és

β-piranózéhoz hasonlóan változik. Megállapitották, hogy az öttagu gyürün egymást követő három cisz-helyzetü csoport alkotja a komplexálódás helyét. A kisérletek alapján becsült stabilitási állandók:

kalcium(II) — α-D-allopiranóz $K = 6\ mol^{-1}dm^3$

kalcium(II) — α-D-allofuranóz $K = 3\ mol^{-1}dm^3$

Vesala és munkatársai [12-16] néhány metil-aldofuranozid komplexképző képességét tanulmányozták potenciometriás, kalorimetriás és kinetikus módszerrel, valamint ioncserélő kromatográfiás oszlopok alkalmazásával. Vizes közegben a vizsgált vegyületek közül a metil-α-D--ribofuranozid (2/a. ábra) kalcium(II) komplexe bizonyult a legstabilabbnak ($K = 1,2\ mol^{-1}dm^3$). Ez a stabilitás az öttagu gyürün egymás után cisz-rendben elhelyezkedő két hidroxil- és metoxicsoportnak köszönhető. Valamivel kisebb a stabilitása a metil-α-D-lixofuranozid (2/b. ábra) kalcium(II)ionokkal képzett komplexének ($K = 0,9\ mol^{-1}dm^3$). Ebben az esetben a két cisz--helyzetü hidroxilcsoport oxigénatomja mellett, a szintén cisz-helyzetü hidroximetil-csoport oxigénje a harmadik koordinációs hely. Az általuk vizsgált metil-glikozidok közül, még a metil-β-D-ribofuranozid (2/c. ábra) képzett mérhető stabilitási állandóval rendelkező komp-



2. ábra a. metil-α-D-ribofuranozid, b. metil-α-D-lixofuranozid, c. metil-β-D-ribofuranozid

lex vegyületet a kalcium(II)ionnal (0,3 $mol^{-1}dm^3$). A koordinációban a kettes és hármas szénatom hidroxilcsoportján kivül valószinüleg a gyürü oxigénatomja vesz részt.

A stabilitási állandók változásának tendenciája metanolos közegben megegyezik a vizes közegben tapasztaltakkal, ugyanakkor a mért stabilitási állandó majdnem

százszor nagyobb. A hasonló méretü, de különböző töltésü ionokkal képzett komplexeket összehasonlitva megállapitották, hogy a komplex vegyületek stabilitása nátrium(II) < kalcium(II) < lantán(III) irányban nő. Kevésbé várt, hogy a lantán(III) a legstabilabb komplexeket a metil-α-D-lixoziddal képezi. Ezt a jelenséget annak tulajdonitják, hogy a lantán(III), nagy töltése révén képes a glikozid konformációját ugy megváltoztatni, hogy az a komplexképződéshez a legkedvezőbb legyen.

Spektrofotometriás módszerrel meghatározták nyolc metil-aldofuranozid deprotonálódási állandóját bázikus vizes közegben [17]. Ugy találták, hogy a második szénatomon lévő csoport a legsavasabb. Aciditását két tényező befolyásolja. Az egyik, ennek a hidroxilcsoportnak a glikozidos oxigénhez viszonyitott térbeli orientációja, a másik a keletkező oxianion lehetőségei intramolekuláris hidrogén-hid létrehozására.

Kieboom és munkatársai [18] a kalcium(II)-szulfát oldhatóságának változása alapján határozták meg néhány polialkohol kalcium(II) komplexének stabilitási állandóját.

kalcium(II)-epi-inozit	$K = 2,2\ dm^3 mol^{-1}$
kalcium(II)-D-szorbit	$K = 1,5\ dm^3 mol^{-1}$
kalcium(II)-D-mannit	$K = 0,9\ dm^3 mol^{-1}$

Budarin és munkatársai [19] mikrokalorimetriás titrálással hasonlitották össze a D-fruktóz és a D-glukóz kalcium(II) komplexének stabilitását. A két vegyületre kapott termodinamikai paraméterek megegyeztek.

$K = 7,8 \pm 1,1\ dm^3 mol^{-1}$

$\Delta H = 5,4 \pm 1,1\ J\ mol^{-1}$

$\Delta S = 0 \pm 8,37\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

Morel és munkatársai [20] folyadékmembrános kalciumszelektiv elektródot használtak a D-ribóz kalcium(II) komplexének vizsgálatára. A mért stabilitási állandó értéke $0,93\ dm^3 mol^{-1}$.

Kalorimetriás mérések segitségével [21] összehasonlitották a D-ribóz és a D-arabinóz komplexképző képességét. A D-arabinóz és a kalcium(II) esetében nem tapasztaltak kölcsönhatást, amit Angyal és munkatársai eredményeivel összhangban a hidroxilcsoportok kedvezőtlen elhelyezkedésével magyaráztak. Meghatározták a D-ribóz és néhány fémion (kalcium(II), stroncium(II), bárium(II), lantán(III)) kölcsönhatásának termodinamikai paramétereit [21, 22].

kalcium(II)-D-ribóz (T = 298 K) $\Delta H = -24\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta S = -83\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

Cannan és Kibrick [23] néhány más karbonsavval és dikarbonsavval együtt meghatározta a D-glukonsav savi disszociációs állandóját, valamint a kalcium(II)-, magnézium(II)- és cink(II)ionokkal képzett komplexének stabilitási állandóját. A méréseket potenciometriás titrálással, hidrogén elektród alkalmazásával végezték.

D-glukonsav	$\log K_D = -3,556$
magnézium(II)-D-glukonát	$\log K_{Mg} = 0,70$
kalcium(II)-D-glukonát	$\log K_{Ca} = 1,21$
cink(II)-D-glukonát	$\log K_{Zn} = 1,70$

Ugyancsak a D-glukonsav komplexképző képességét vizsgálta cink(II) és réz(II) jelenlétében Panda és Patnaik [24]. Gyengén savas közegben, pH-metriás vizsgálatokkal meghatározták a $M^{2+} + HGl \rightleftarrows C^{+} + H^{+}$ folyamat egyensulyi állandóját. (M^{2+} = fémion, Gl = glukonátion, C^{+} = képződött komplex részecske.) Cink(II)ionok esetében a fenti reakció log K értéke - 1,62. Átszámitva a disszociált glukonsav és a fémion reakciójára:

cink(II)-D-glukonát	$\log K = 1,94$

Magasabb pH-kon a $C^{+} \rightleftarrows C + H^{+}$ folyamat egyensulyi állandóját $7,18 \cdot 10^{-9}$ mol dm^{-3}-nek találták ($\log K = -8,1$).

Parkash és munkatársai [25] polarográfiás módszert alkalmaztak a cink(II)-D-glukonát komplex vizsgálatára (közel semleges közegben). Számitásaik során öt komplex részecske (ZnL, ZnL_2, ZnL_3, ZnL_4, ZnL_5) létezését tételezték fel. A mért log β_i értékek rendre a következők:

1,70; 1,60; 1,89; 2,04; 3,01 (μ = 1 mol dm^{-3}, 303 K).

Japán kutatók [26, 27] számos fémion, köztük a cink(II) jelenlétében vizsgálták néhány monoszaharid aminszármazékainak komplexképző képességét. A stabilitási állandókat pH-metriás titrálással határozták meg:

cink(II)-D-glukózamin	log K_1 = 3,3	
	log K_2 = 3,3	
	(μ = 0,1 mol dm^{-3}, 303 K)	
cink(II)-N-metil-D-glukózamin	log K_1 = 3,2	
	(μ = 0,1 mol dm^{-3}, 303 K)	

A két cukorszármazék cink(II)ionnal és a többi fémionnal képzett komplexének stabilitási állandóját összehasonlitva, megállapitották, hogy az N-metil származék nagyobb bázicitását a sztérikus effektus ellensulyozza. Magasabb pH-n a komplexek hidrolizisét figyelték meg.

A $ZnL_2 + H_2O \rightleftharpoons ZnL_2(OH)$ folyamat egyensulyi állan-

dójának negativ logaritmusa: 8,1.

2.2. Amino-alkoholok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata

Az amino-alkoholok és komplexeik sztereokémiai és egyensulyi kémiai vizsgálata már évtizedekkel ezelőtt megindult. Drefahl és munkatársai [28-30] ciklikus amino-alkoholok (ciklopentán és ciklohexán vázas vegyületek) térszerkezetét, komplexképző képességét tanulmányozták különböző oldószerekben. Abszolut metanolban, illetve 98 %-os metanolban a kobalt(II)ionokkal képzett komplexek szinét, oldhatóságát, kristályosithatóságát, összetételét használták fel cisz- és transz-izomerek gyors megkülönböztetésére. Apoláros oldószerekben végzett infravörös spektroszkópiás vizsgálatok, dipólusmomentum mérések alapján megállapitották, hogy a funkciós csoportok között kialakuló intramolekuláris hidrogén-hid kötésnek (N•••H-O) meghatározó szerepe van a konformációs egyensuly beállitásában. A ciklopentán vázas 1,2-amino-alkoholok esetében IR vizsgálattal csak a cisz-izomereknél mutatható ki kötött hidroxilcsoport, a ciklohexán vázasoknál a transz-izomereknél is, de a szabad és kötött hidroxilcsoport közti frekvencia-eltolódás a cisz-esetben nagyobb. Az elméletileg számitott dipólusmomentumok és a mért értékek közötti különbség

arra utal, hogy a gyürük valós térszerkezete eltér a sikbeli merev ötszögtől, illetve az ideális székformától. Poláros oldószerekben végzett vezetőképességi mérések szintén igazolták az intramolekuláris hidrogén-hid kötés fontos szerepét. Ugy találták, hogy az oldószer váltás nem változtatta meg lényegesen a konformációs egyensulyt.

A kobalt(II)ionokkal képzett komplexek fizikai, kémiai tulajdonságait, összetételét a nyilt láncu amino-alkoholok esetében (pl. efedrinek, norefedrinek, 2-amino-1,2-difenil-etanol, stb.) diasztereoizomer vegyületpárok tagjainak megkülönböztetésére használták fel [31]. A kisérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy a threo-izomerek komplexeiben a hidroxil- és aminocsoport térben közelebb kerül egymáshoz, mint az erythro-izomerekében. A különböző fizikai módszerek kombinációját a nyilt láncu rendszerek esetében is felhasználták a konformációs egyensuly vizsgálatára [32]. Az infravörös spektrumok a vizsgált tartományban (3-μ-zóna) a ciklikus 1,2-amino-alkoholokéhoz hasonló lefutásuak. Szekunder szénatomhoz kapcsolódó hidroxilcsoportok esetében a szabad hidroxilcsoportnak megfelelő sáv elég intenziv, ugyanakkor a kötött hidroxilcsoport sávja igen széles. Ez a vizsgált kis koncentrációknál (0,005 mol dm^{-3}) nem magyarázható intermolekuláris kölcsönhatásokkal. A C-C tengely körüli rotáció kö-

vetkeztében az oldatban különböző kötéstávolságu intramolekuláris hidrogén-hid kötéseket tartalmazó amino-alkoholok vannak egymással dinamikus egyensulyban. A széles sáv nagyszámu egymáshoz közeli energiaállapot következménye. Néhány tercier amino-alkohol esetén (pl. 2--amino-1-ciklohexil-1,2-difenil-etanol) a szabad hidroxilcsoportnak megfelelő sáv nem jelenik meg a spektrumon, ugyanakkor a kötött hidroxilcsoporthoz rendelhető sáv keskeny. A jelenség oka valószinüleg a szubsztituensek nagy térkitöltése, amely gátolja a C-C kötés körüli rotációt.

Megfigyelték, hogy a threo-izomerek esetén nagyobb a szabad és a kötött hidroxilcsoport közötti frekvencia--eltolódás, és nagyobb a dipolusmomentum is. Minden arra utal, hogy a threo-alakokban a két funkciós csoport időbeli átlagban kisebb távolságra van egymástól. Az abszolut metanolban végzett vezetőképességi mérések azt mutatják, hogy a poláros oldószerekbe való átmenet a konformációs egyensulyt nem változtatja meg lényegesen. Mivel az egyes diasztereoizomer párok esetén a kötési polaritások, az elektronszivó-taszitó hatások, a szubsztituensek térkitöltése azonos, a különbségeket a molekulák eltérő térbeli mozgásával magyarázták. Véleményük szerint a konformációt főleg három tényező befolyásolja:

- a szubsztituensek nyitott állásban történő elhe-

lyezkedése energetikailag kedvezőbb,

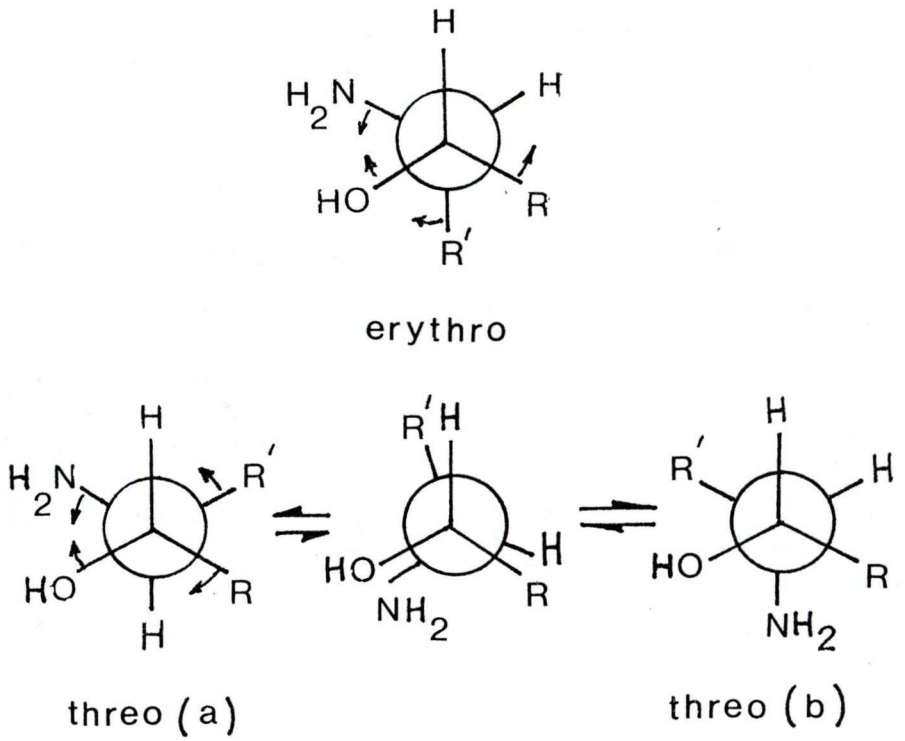
- a nagy szubsztituensek kölcsönösen taszitják egymást,

- a hidroxil- és aminocsoportok vonzzák egymást.

A threo - izomereknél a két utolsó tényező azonos irányban hat, az erythro-izomereknél ellentétesen (3. ábra). Megállapitották, hogy a molekulák tulnyomó részénél a hidroxil- és aminocsoport közötti diéderes szög $\leq 60^{o}$. Ez a szög általánosan az intramolekuláris hidrogén-hid kötés határának tekinthető.

Hawkins és munkatársai [33] is tanulmányozták az efedrin származékok komplexeit. A kobalt(III)ionnal képzett ötös kelát gyürük konformációs viszonyait ^{1}H NMR--spektroszkópiás módszerrel vizsgálták. Megállapitották, hogy ha a szubsztituens az alkoholcsoporttal szomszédos szénatomon van, akkor ekvatoriálisan helyezkedik el. Ha az aminocsoporttal szomszédos szénatomhoz kapcsolódik, az ekvatoriális elhelyezkedés nincs feltétlenül előnyben az axiális elhelyezkedéssel szemben.

Nieuwpoort és munkatársai [34-37] a racem és az optikailag aktiv (S)1-amino-2-propanol réz(II)- és nikkel(II)ionokkal képzett szilárd komplexeit állitották elő különböző anionok jelenlétében. A kapott vegyületek szerkezetét infravörös, látható abszorpciós spektroszkópiás és röntgensugár diffrakciós módszerrel tanulmánnyoz-



3. ábra Alifás amino-alkoholok erythro- és threo-izomerjének legkedvezőbb konformációi

ták. Az optikailag aktiv amino-alkoholok komplexeinél az előző módszerrel kapott eredményeket cirkuláris dikroizmus mérésekkel is alátámasztották. Megállapitották, hogy az 1-amino-2-propanol mind egyfogu, mind kétfogu ligandumként koordinálódhat. Az első esetben a koordináció mindig a nitrogénatomon, a második esetben a nitrogén- és az oxigénatomon keresztül valósul meg. A központi fémion a ligandumok pszeudo-oktaéderes terében helyezkedik el. A racem és az optikailag aktiv 1-amino-2-propanol komplexkémiai viselkedése nagyon hasonló.

Említésre méltó különbségeket figyeltek meg az 1--amino-2-propanol és a 2-amino-1-propanol komplexképződési reakciói, valamint a képződött komplex vegyületek szerkezete között [38]. A 2-amino-1-propanol esetében nem sikerült semleges ligandumokat tartalmazó réz(II) komplexeket előállitani. A kapott reakciótermékek deprotonált 2-amino-1-propanolt tartalmaztak, összetételük rosszul definiált, reprodukálhatatlan volt. A két amino--alkohol viselkedése közti különbséget a primér alkoholok (mint a 2-amino-1-propanol) hidroxilcsoportjának a szekunder alkoholokéhoz képest nagyobb aciditásával magyarázták.

Az 1-amino-2-propanol (mind a racem, mind az S konfigurációju változat) stabilabb koordinációs vegyületeket képez nikkel(II)ionnal a 2-amino-1-propanol megfelelő formáinál. A szerzők véleménye szerint a jelenség oka, hogy a 2-amino-1-propanolban nagyobb taszitóerő müködik a metil hidrogének és az amino hidrogének között, mint az 1-amino-2-propanolban a metil hidrogének és a hidroxilcsoport hidrogénje között. Lényegében ezzel magyarázható az a megfigyelés is, hogy az 1-amino-2-propanol egyfogu ligandumként is részt vehet a koordinációban, mig a 2-amino-1-propanol minden nikkel(II) komplexében kétfogu ligandumként szerepel. A komplexekben egyfogu ligandumként kötött amino-alkoholokra jellemző int-

ramolekuláris N^{+}-H···O kötés felhasadása, amely kelátképzéskor bekövetkezik, csökkenti a metil- és az aminocsoport közötti taszitást.

Lindgren és munkatársai a 3-amino-1-propanol és néhány egyszerübb metil [39], illetve N-szubsztituált metil [40] származékának réz(II) komplexeit tanulmányozták klorid- és bromidionok mellett. Ultraibolya és látható, valamint infravörös spektroszkópiás vizsgálatok alapján megállapitották, hogy az amino-alkoholok egyszeresen negativ töltésü, kétfogu ligandumként szerepelnek. Az réz(II)-ionok koordinációs szférája siknégyzetes geometriáju. Az alapvető szerkezeti egység egy $(CuLX)_2$ összetételü dimer (L = ligandum, X = halogenidion), amelyben a réz(II)ionok közötti hid szerepét az oxigén atomok töltik be, a halogenidionok pedig terminálisan helyezkednek el.

Az amino-alkoholok fémion komplexeinek egyensulyi vizsgálatával több kutató is foglalkozott. Munkáikban tulnyomórészt a legegyszerübb modellvegyületekre szoritkoztak. Néhány etanol-amin komplex stabilitási állandóját az 1. táblázatban gyüjtöttük össze. Az etanol-amin átmeneti- és másodfaju fémionokkal képzett komplexeit tanulmányozták például Sklenskaya és munkatársai [41], Douheret [42],Cockerell [43] és Hancock [44].

Hancock [44] az etanol-amin különböző fémionokkal képzett komplexeinél kelát effektust tételezett fel.

1. táblázat Néhány fémion etanol-aminnal képzett komplexének stabilitási állandói (vizes közegben)

Fémion	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	T(K)	μ(mol dm^{-3})
H^+	9,50				298	0,1 (KNO_3) [43]
	9,74				298	~0,1 [42]
	9,62				298	0,4 (KNO_3) [41]
	9,45				298	0,1 (L.HNO_3)[44]
Cu^{2+}	4,7	3,8	2,9		298	0,43 (L.HNO_3)[41]
	5,7	4,1	3,2	2,0	298	~0,1 [42]
	4,5	4,05	3,33		298	0,1(L.HNO_3)[44]
Ni^{2+}	3,05	2,25	1,85		298	0,1(L.HNO_3)[44]
	2,98	2,35	2,00		298	0,1(KNO_3) [43]
	3,17	2,48	1,53	1,09	298	0,5(KNO_3) [45]
Co^{2+}	2,20	1,33			298	0,1(L.HNO_3)[44]
	2,42	1,68	1,27		298	0,43 (L.HNO_3)[41]

L = ligandum

A táblázatban közölt stabilitási állandók meghatározása pH-metriásan történt, üvegelektród alkalmazásával.

Hangsulyozta a bekötődő hidroxilcsoport gyenge, de annál fontosabb stabilizáló szerepét. A diaminokra kidolgozott, kelát effektusra vonatkozó egyszerü modelt az amino-alkoholokra is alkalmazta. E szerint a réz(II)-etanol-amin komplex várható stabilitási állandója log K_1 = 4,72 (a kisérletileg nyert érték: log K_1 = 4,50).

Megállapitotta, hogy a réz(II)ion etanol-amin komplexének esetében a negyedik ligandum bekötődését a harmadik alkoholos hidroxilcsoportjának deprotonálódása előzi meg:

$$CuL_3 \rightleftarrows CuL_2(LH_{-1}) + H^+$$

A fenti folyamat egyensulyi állandója: log K = -8,2 ± 0,1.

Antelo és munkatársai [45] az etanol-amin (l. táblázat) és néhány N-szubsztituált származékának nikkel(II) komplexeit tanulmányozták az ionerősség, a hőmérséklet és a szubsztituens nagyságának függvényében. Ugy találták, hogy az N-szubsztituált csoportok számának, illetve kisebb mértékben a szubsztituens méretének növekedése a stabilitási állandó csökkenését okozza. Az ionerősség csökkenése szintén a komplexek stabilitási állandójának kismértékü csökkenésével jár. A nikkel(II) - etanol-amin komplex 298, 305,5 és 313 K-en meghatározott stabilitási állandói a kisérleti hibák határain belül megegyeztek. A [46] munkájukban az 1-amino-2-propanol és a 3-amino-1-propanol komplexeit vizsgálták potenciometriás, illetve polarográfiás módszerekkel (μ = 1,0 mol dm^{-3} (KNO_3), 298 K, vizben).

	log K_1	log K_2	log K_3
nikkel(II)-1-amino-2--propanol	3,2	2,4	0,85
nikkel(II)-3-amino-1--propanol	2,82	1,77	

pH = 10,5 és 13 között polarográfiás módszerrel határozták meg néhány $CuL_2(OH)_2$ összetételü komplex (L = amino--alkohol) komplex szorzatát (β_{22}) [47].

L	log β_{22} (μ = 1,0 mol dm^{-3} (KNO_3), 298 K, vizben)
etanol amin	19,60 [48]
1-amino-2--propanol	20,0±0,1
2-amino-1-butanol	20,7±0,1
2-amino-2-metil-1-propanol	20,7±0,1

Ugy találták, hogy a komplexek stabilitása a szubsztituensek számával és a szubsztituens csoport hosszával nő.

Siefker és munkatársai [49] spektrofotometriás módszerrel határozták meg a 2-amino-2-metil-1-propanol, valamint néhány N-szubsztituált amino-alkohol réz(II)ionokkal képzett komplexének stabilitási állandóját.

réz(II)-2-amino-2-metil-1-propanol: $\log K_1 = 5,38$,

$\log K_2 = 3,56$

(μ = 0,3 - 2,4 mmol dm^{-3}; 298 K, vizben)

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1. Felhasznált anyagok

3.1.1. A cukortipusu ligandumok fémion komplexeinek tanulmányozása során felhasznált anyagok

Cink(II)-, kalcium(II)-, magnézium(II)-nitrát: Reanal (a.lt.) készitmény volt. Törzsoldataik koncentrációját komplexometriásan határoztuk meg.

Kálium-nitrát: Reanal (a.lt.) gyártmány volt.

Nátrium-perklorát: Fluka (purum) készitmény volt.

Nátrium-hidroxid: Reanal (a.lt.) készitmény volt. A vizsgálatainkhoz szükséges oldatokat 50 %-os nátrium-hidroxid oldat higitásával készitettük.

2,3,4,6-tetrametil-D-glukóz: az [50] irodalomban leirt módon állitottuk elő. Tisztaságát vékonyréteg kromatográfiával ellenőriztük.

Az általunk tanulmányozott cukortipusu ligandumok közül a laktobionsav Fluka (p.a.), a nátrium-D-glukonát Merck (p.a.), a laktóz, a szaharóz, a D-glukóz, a D-fruktóz, a D-szorbit, a dulcit Reanal (a.lt.), a D-galaktóz Reachim (p.a.) gyártmány volt. A felsorolt ligandumok 1 mol dm^{-3}-es, vagy telitett vizes oldatát mindig frissen készitettük. A laktobionsav csak laktobionát formájában oldódik, ezért az oldat készitésénél ugy jártunk el,

hogy pontosan lemért laktobionsavat tartalmazó szuszpenzióhoz állandó keverés közben nátrium-hidroxid oldatot csepegtettünk amig teljesen fel nem oldódott, ill. a közeg pH-ja körülbelül 7 lett.

3.1.2. Amino-alkoholok komplexeinek tanulmányozása során felhasznált anyagok

Etanol: 96 %-os gyógyszertári készitményt használtunk.

Réz(II)-, nikkel(II)-, kobalt(II)-, cink(II)-perklorát: Merck (p.a.) gyártmány volt. Törzsoldataik koncentrációját komplexometriásan határoztuk meg.

Nátrium-perklorát: Fluka (purum) készitmény volt.

Ezüst(I)-nitrát, kálium-klorid: Reanal (a.lt.) készitmény volt.

Nátrium-hidroxid: Reanal (a.lt.) készitmény volt. A vizsgálatokhoz szükséges oldatok 50 %-os nátrium-hidroxid oldat tisztájának higitásával készültek.

Perklórsav: a faktorozáshoz ill. kalibrációhoz használt oldatokat 70 %-os Reanal (a.lt.) készitményből higitottuk.

A vizsgált amino-alkoholok: etanol-amin, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propándiol, 4-amino-2-butanol, (±)-2-amino-1-propanol (DL-alaninol), R(-) - 2-

-amino-1-butanol: Fluka (p.a.) készitmény volt.

A 3-amino-1-propanolt, a cisz- és transz-2-hidroximetil-ciklohexil-amint, a cisz- és transz-2-aminometil--1-ciklohexanolt, a cisz- és transz-2-aminometil-1-cikloheptanolt, a cisz-2-hidroximetil-cikloheptil-amint, a cisz és transz-2-aminometil-1-ciklooktanolt, pedig a JATE Szerves Kémiai Tanszékén állitották elő az [51, 52] irodalomban leirt módon.

3.2. Kisérleti berendezések, mérések kivitelzése

3.2.1. A cukortipusu vegyületek fémion komplexeinek vizsgálata során alkalmazott kisérleti berendezések

Az elektroforetikus vizsgálatokat a "Labor Müszeripari Müvek" által gyártott OE-210 tipusu berendezéssel végeztük, OE-415 tipusu tápegységet alkalmaztunk.

A vizsgálandó cukortipusu vegyületek oldatából általában 0,5 µl-nyit vittünk fel Hamilton fecskendővel a papircsikok közepére (Whatman Chromatography Paper 1). Ezeket előzetesen átnedvesitettük az elektrolit-tartályokban lévő pufferolt fémion oldattal. A párolgás megakadályozása céljából a papircsikokat üveglapok közé szoritottuk, a lapok széleit beparaffinoztuk. Az elektrolit--tartályokban lévő platina drótokra kapcsolt feszültséget

0 - 500 V között változtattuk. Futtatás közben a papircsikokat hütöttük.

Futtatás után a kromatográfiás papircsikokat infravörös lámpa alatt megszáritottuk, majd 0,5 %-os kálium-permanganát és 0,1 %-os mangán(II)-szulfát (1 mol dm^{-3}-es kénsavoldatban) 1:3 arányu elegyével előhivtuk.

Minden esetben legalább három párhuzamos futtatást végeztünk, az egyes vegyületek foltjainak elmozdulását az elektroozmózisnak tulajdonitható elmozdulásokkal korrigáltuk. Elektroozmózis indikátorként 2,3,4,6-tetrametil-D-glukózt alkalmaztunk.

A polarográfiás méréseket Radelkis OH-105 tipusu polarográffal végeztük. Az általunk használt csepegő higanyelektródok kapilláris állandója 3,50 $mg^{2/3}s^{-1/2}$ ill. 1,43 $mg^{2/3}s^{-1/2}$ volt. Referens elektródként telitett kalomel elektródot alkalmaztunk, amely kálium-nitrátos, illetve nátrium-perklorátos agar-agar sóhidon keresztül került kontaktusba a vizsgálandó oldattal. A polarogramok felvétele előtt az oldatokat oly módon oxigénmentesitettük, hogy 15 percen keresztül nagytisztaságu nitrogéngázt áramoltattunk át rajtuk.

Az átlagos áramerősség értékeket minden esetben a depolarizátort tartalmazó, illetve nem tartalmazó, de egyébként ugyanolyan összetételü oldat polarogramjáról leolvasott értékek különbsége adta. A féllépcsőpo-

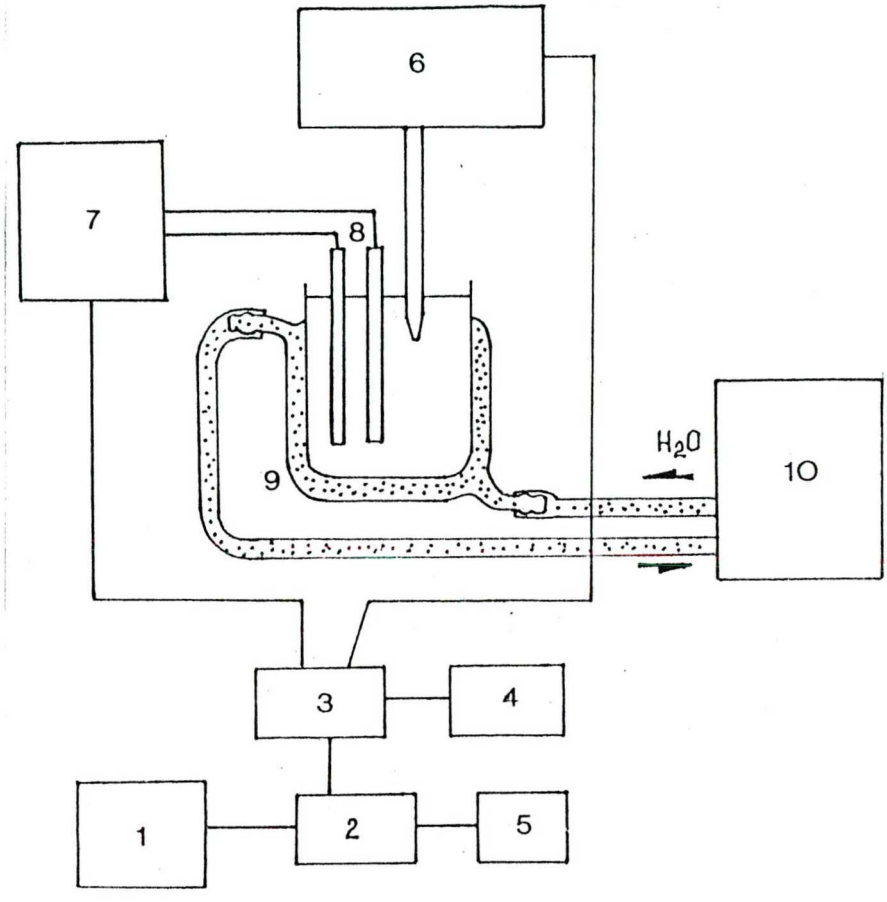
tenciálokat (a kvázireverzibilis elektródfolyamatok esetét kivéve) a felvett polarogramok logaritmikus elemzése alapján határoztuk meg. Méréseink szerint az igy nyert félléépcsőpotenciálok reprodukálhatósága ± 2 mV.

A pH mérésére Radelkis OP 208/1 tipusu digitális kijelzésü pH-mérőhöz csatlakoztatott, Radelkis OP 0808P tipusu kombinált üvegelektródot, ill. Radiometer G202B tipusu üvegelektródot használtunk. Az utóbbi esetben a vonatkoztatási elektród OP2801 tipusu ezüst-ezüst-klorid volt.

A méréseket 298 K-en végeztük. Az oldatok ionerősségét a semleges közegü méréseknél 0,2 mol dm^{-3}-re (kálium-nitrát), a lugos közegü méréseknél 1 mol dm^{-3}-re (nátrium-perklorát) állitottuk be.

3.2.2. Amino-alkoholok fémion komplexeinek vizsgálata során alkalmazott kisérleti berendezések

A potenciometrikus titrálásokat a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken kifejlesztett automata titráló berendezéssel végeztük (4. ábra). A reakcióelegyet termosztálható, zárható üvegedényben helyeztük el, melynek kiképzése olyan volt, hogy az alább ismertetett elektródok használata esetén a titrálásokat 2 cm^3-es méretben is elvégezhettük. A pH mérésére kisméretü G 2222 B tipusu Radiométer



4. ábra *Az automata titráló berendezés*

1. *tápegység és feszültségstabilizátor*
2. *ZX-spektrum személyi számitógép*
3. *paraméterillesztő és memóriabővitő egység*
4. *kimenő egységek (sornyomtató, TV)*
5. *magnetofon (programrögzitő ill. beolvasó egység)*
6. *automata büretta*
7. *digitális pH-mérő*
8. *elektródok*
9. *mérőcella*
10. *termosztát*

üvegelektródot használtunk. A vonatkoztatási elektród OP-8201 tipusu, Radelkis gyártmányu, kettős diffuziós határrétegü ezüst-ezüst-klorid elektród volt. A belső elektródtér ezüst-klorid csapadékot és telitett kálium-klorid oldatot tartalmazott, a külső elektródtérben 0,5 mol dm^{-3}-es nátrium-perklorát oldat volt. Az elektródok közötti potenciálkülönbséget Radelkis OP--208/1 tipusu pH-mérővel mértük. A mérőoldatot Radelkis OP-930 tipusu automata bürettával adagoltuk a reakcióedénybe. Mind az adagolást, mind a potenciálkülönbség leolvasását ZX 81 tipusu, 16 K-os memóriabővitővel ellátott személyi számitógépre irt program vezérelte. A program lefutását televiziós készüléken ellenőriztük. A mérések során mindvégig a két elektród közötti potenciálkülönbségeket olvastuk le. Az egyes potenciálkülönbségekhez tartozó pH értékeket a (1) összefüggés alapján számitottuk ki Commodore 128-as személyi számitógépre irt program segitségével.

$$E = E^{o} + m\lg[H^{+}] + J_{H}[H^{+}] + J_{OH}[OH^{-}] \qquad (1)$$

E az ezüst-ezüst-klorid vonatkoztatási elektróddal szemben mért potenciálkülönbség

E^{o} normál elektródpotenciál (szintén ezüst-ezüst--klorid vonatkoztatási elektróddal szemben)

m meredekség

(H^+), (OH^-) hidrogén, ill. hidroxidion koncentráció

J_H, J_{OH} kisérletileg meghatározott illesztési paraméterek.

A pH kiszámitásához szükséges E^o, m, J_H és J_{OH} értéket a naponta elvégzett kalibráció során határoztuk meg. Ehhez ismert faktoru, 0,01 mol dm^{-3}-es perklórsav oldatot titráltunk pontosan ismert koncentrációju, körülbelül 0,01 mol dm^{-3}-es nátrium-hidroxid mérőolattal. Az igy nyert titrálási görbe alapján Commodore 128-as személyi számitógépre irt görbeillesztő program segitségével számitottuk ki a (1) egyenlet konstansait.

Méréseinket 293 $\pm$ 0,5 K-en, 0,5 mol dm^{-3} ionerősségü oldatban végeztük. Az ionerősséget nátrium-perklorátt al állitottuk be. A titrálás megkezdése előtt az oldatokat nitrogéngáz átbuborékoltatásával széndioxid-mentesitettük. Mivel a vizsgált amino-alkoholok egy része nem oldódik vizben, méréseinket legnagyobbrészt etanol-viz elegyben végeztük. A vizsgálatok során alkalmazott oldószer elegy

$$K_{ap} = [H^+] \cdot [OH^-] \qquad (2)$$

összefüggés szerint definiált autoprotolizis állandóját (K_{ap}) kisérletileg határoztuk meg 0,5 mol dm^{-3} (nátrium-perklorát) ionerősségnél (ahol $[H^+]$ és $[OH^-]$ az egyszerüség kedvéért az oldat szolvónium és szolvátion koncent-

rációját jelöli). E célból a kalibrációhoz hasonlóan pontosan ismert koncentrációju 0,01 mol dm^{-3} perklórsav oldatot titráltunk 0,01 mol dm^{-3} koncentrációju nátrium-hidroxid mérőoldattal. A titráláskor felvett görbe alapján IBM XT számitógépre irt görbeillesztő program segitségével számitottuk ki az autoprotolizis állandó értékét. Tiz-tizenkét titrálási görbe alapján nyert értékek a következők:

	pK_{ap}
50 tf%-os etanol-viz elegy	14,26±0,10
25 tf%-os etanol-viz elegy	14,11±0,09
viz	13,75±0,10

Az abszorpciós spektrumokat a látható szinképtartományban a potenciometriás titrálásokkal megegyező körülmények között, UNICAM SP-800 tipusu spektrofotométerrel vettük fel.

A 77 K-en megfagyasztott oldatok ESR spektrumát JEOL JES-Fe3X (JEOL, Japán) berendezésen vettük fel az X sávban 100 kHz modulációs technikával. A mágneses mező pozicióját a mangán(II) spektrumával kalibráltuk.

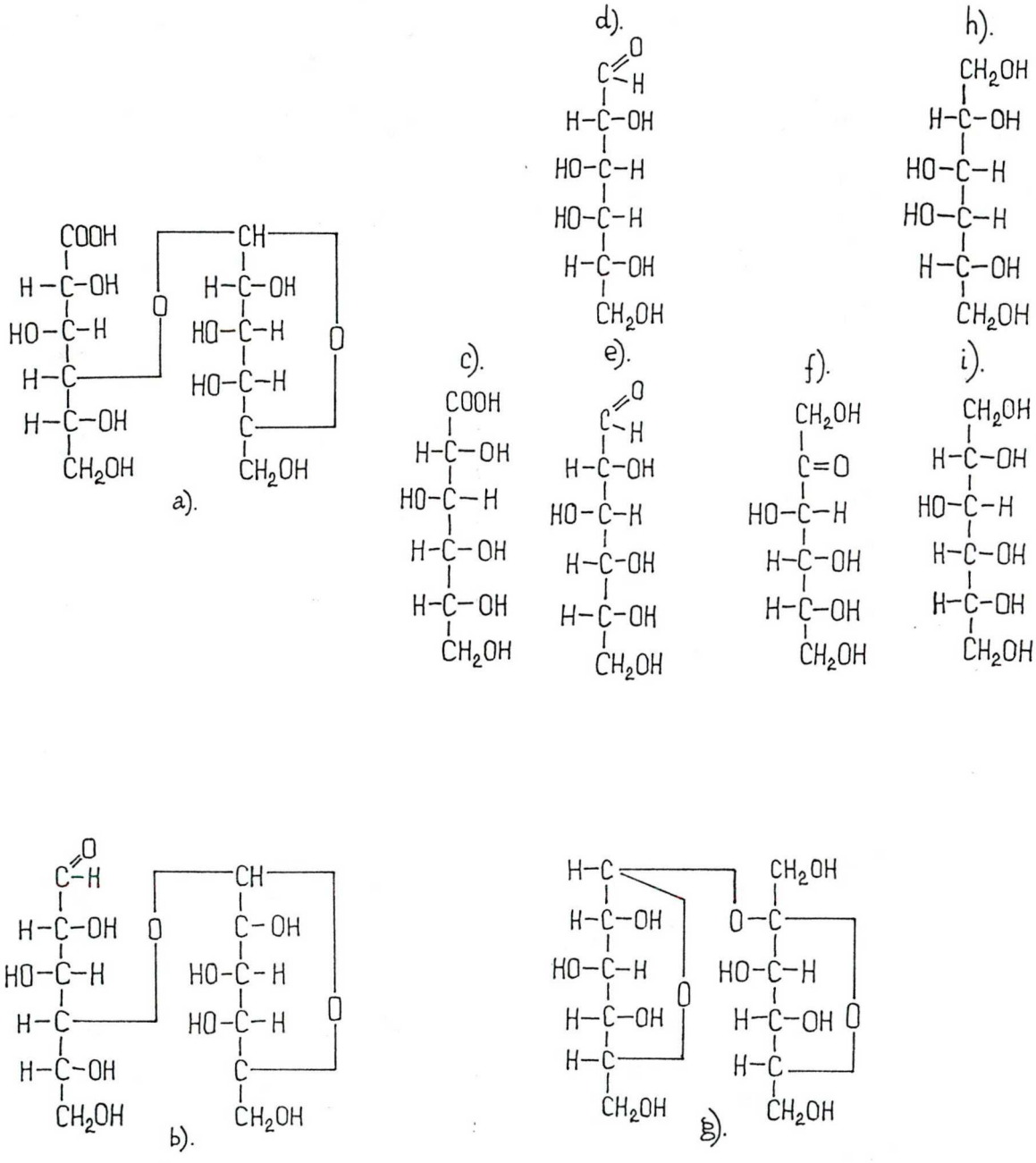
4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Cukortipusu ligandumok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata

4.1.1. Cukortipusu ligandumok cink(II)-, kalcium(II)- és magnézium(II)ionokkal képzett komplexeinek vizsgálata gyengén savas illetve semleges közegben

A cukortipusu vegyületek körében végzett vizsgálatokhoz néhány polialkoholt, monoszaharidot, diszaharidot és savszármazékot választottunk modellvegyületként (5. ábra). Az első tájékozódó jellegü méréseket papirelektroforézissel végeztük. Abból indultunk ki, hogy ha a komplexképződést nem kiséri ekvivalens protonfelszabadulás, a komplexálódás eredményeképpen létrejött részecske töltése különbözik a szabad ligandum töltésétől. Ez az elektroforetikus mozgékonyság megváltozását okozza. Ha a ligandum eleve anion formában van jelen, a pozitiv töltésü fémionokkal történő reakció az elmozdulás irányát is megváltoztatja. Ilyen módon a komplexképződés ténye kimutatható, bizonyos esetekben pedig a komplex stabilitási állandója is becsülhető.

Mérési eredményeinket a 2. táblázat tartalmazza. Megállapithatjuk, hogy a két "onsavat" kivéve a vizsgált



5. ábra *A vizsgált cukortipusu vegyületek*
a. laktobionsav (4-β-D-galaktopiranozil-D-glukonsav); b. laktóz (4-β-D-galaktopiranozil-D-glukóz); c. D-glukonsav; d. D-galaktóz e. D-glukóz; f. D-fruktóz; g. szaharóz (α-D-glukopiranozil-β-D-fruktofuranozid); h. dulcit; i. D-szorbit

2. táblázat A foltok elmozdulása 250 V cellafeszültségnél 3 óra alatt, pH = 5 (acetát puffer), μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), $C_{Zn(II)} = C_{Ca(II)} = C_{Mg(II)} = 0{,}05$ mol dm^{-3}, $C_{ligandum} = 1$ mol dm^{-3}

Fémion / Ligandum	(mm)	Zn^{2+} (mm)	Ca^{2+} (mm)	Mg^{2+} (mm)
Na-laktobinát	-64	+24,5	- 5,5	-35
Na-D-glukonát	-61	+19,5	-16,5	-27
D-galaktoz	+10	+ 1	+ 3,5	+ 3
D-glukóz	+ 9	+ 1,5	0	+ 2
D-fruktóz	+12	+ 1	- 1	+ 3,5
Laktóz*	+ 9	+ 2,5	+ 2,5	+ 8
Szaharóz	+ 5,5	- 1	0	- 3
Dulcit	+12	+ 0,5	+ 4,5	+ 5,5
D-szorbit	+12	+ 3	+ 9	+ 5

A mérés hibája $\pm$ 10 mm. Az egyes ligandumokat tartalmazó oldatokat a papircsik közepére cseppentettük fel. + jellel a negativ sarok irányába, - jellel a pozitiv sarok irányába történő vándorlást jelöltük.

*Telitett laktózoldatot alkalmaztunk ($C_{laktóz} \sim 0{,}5$ mol dm^{-3})

---

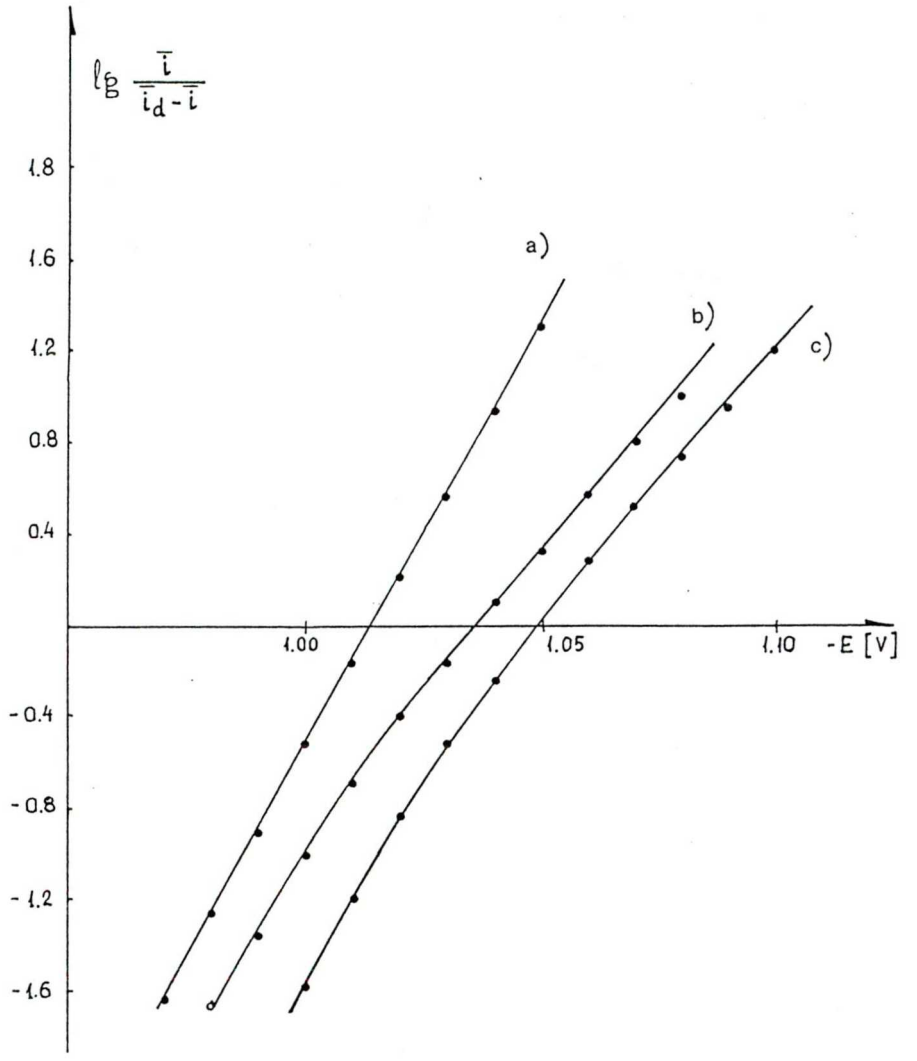
vegyületeknél a fémion hatására nem jelentkezett szignifikáns mozgékonyság változás. A nátrium-D-glukonát és -laktobionát esetében a ligandum-fémion kölcsönhatás nagysága a cink(II) > kalcium(II) > magnézium(II) irányban csök-

ken. A kölcsönhatás azonban e rendszerekben is gyenge, ezért a stabilitási állandók ezzel a módszerrel csak nagyon pontatlanul határozhatók meg.

A cink(II)-D-glukonát, -laktobionát komplex további vizsgálatát polarográfiás módszerrel végeztük. A cink(II)ion semleges közegben reverzibilis, diffúziókontrollált polarográfiás lépcsőt ad [53]. D-glukonát, illetve laktobionátionok jelenlétében a lépcső továbbra is diffúziókontrollált marad, a féllépcsőpotenciál pedig negativabb potenciálértékek felé tolódik el. Vizsgálataink szerint pH = 5-8 tartományban ez az eltolódás független a pH-tól.

A féllépcsőpotenciál eltolódás ligandum koncentrációtól való függését pH = 7-re beállitott, 0,2 mol dm^{-3} (kálium-nitrát) ionerősségü oldatban vizsgáltuk. A cink(II)ion koncentrációja minden esetben 10^{-4} mol dm^{-3} volt.

A polarográfiás áram-feszültség görbe logaritmikus elemzése alapján értékes információkat nyerhetünk a csepegő higanyelektródon lejátszódó folyamatok jellegére nézve. A 6. ábrán a cink(II)ion polarográfiás lépcsőjének logaritmikus elemzésére mutatunk be példát (a) ligandumok távollétében, (b) D-glukonátion, (c) laktobionátion jelenlétében. A cink(II)ion ligandumok távollétében felvett polarogramjának logaritmikus ábrázolása egy



6. ábra *A cink(II)ion polarográfiás áram-feszültség görbéjének logaritmikus ábrázolása*

a./ az egyszerü, hidratált cink(II)ion

b./ a cink(II)ion a D-glukonátion jelenlétében (c_L = 0,045 mol dm^{-3})

c./ a cink(II)ion a laktobionátion jelenlétében (c_L = 0,06 mol dm^{-3})

μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3); pH = 7; $c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}; T = 298 K

egyenest ad, melynek meredeksége $\frac{2,3RT}{nF}$, ugyanakkor a másik két esetben egy közel $\frac{2,3RT}{nF}$ meredekséggel induló, negativabb potenciál értékek felé haladva lehajló görbét kapunk. A ligandumok távollétében reverzibilis bruttó elektródfolyamat, azok jelenlétében kvázi-reverzibilissé válik. A logaritmikus elemzés során kapott pontokra illesztett egyenes és a $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = 0$ tengely metszéspontja tehát csak az (a) esetben adja a valós reverzibilis féllépcsőpotenciált.

Matsuda és munkatársai [54 - 57] levezették egy fémion komplexképzők oldatában felvett áram-feszültség görbéjének általános egyenletét. Az egyenlet analizise alapján kvázi-reverzibilis elektródreakciók esetén is meghatározható az elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciál. Igy a komplexek stabilitási állandói számithatók, ugyanakkor az elektródfolyamatok bizonyos kinetikai paramétereit is megkaphatjuk.

Abban az általános esetben, amikor az oldatban a komplex részecskék egész sora létezik, és bármelyik, egyszerre több is, résztvehet az elektronátlépési folyamatban, a bruttó reakció a következő részfolyamatokból tevődik össze:

(a) a komplex részecskék diffuziója az elektródfelületre,

(b) lépésenként, reverzibilisen lejátszódó asszociációs illetve disszociációs reakciók, melyek biztositják

az egyes komplex részecskék közötti egyensuly fenntartását

$$MeL_{\mu}^{(n-\mu b)^+} \rightleftharpoons MeL_{\mu-1}^{[n-(\mu-1)b]^+} + L^{b-} \qquad (3)$$

$(\mu = 1, 2, \ldots N)$

(c) a megfelelő komplex részecskék redukciója

$$MeL_{p}^{(n-pb)^+} + ne^- \rightleftharpoons Me(Hg) + pL^{b-} \qquad (4)$$

$(p = 0, 1, 2, \ldots N)$

ahol Me^{n+} fémion

L^{b-} szabad ligandum

$MeL_{\mu}^{(n-\mu b)^+}$ μ koordinációs számu komplex részecske

$Me(Hg)$ a katód anyagában oldott fém

N maximális koordinációs szám

n redukciós folyamatban részvevő elektronok száma

b szabad ligandum töltése

p a redukálódó komplex részecske koordinációs száma

A fent vázolt esetre levezetett összefüggés [56, 57] a következő formában használható az elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciál ($E^r_{1/2}$) meghatározására:

$$E + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} =$$

$$= E^r_{1/2} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \left[1 + \left\{1,13 \sum_{p=0}^{N} \Lambda_p \exp \frac{(1-\alpha_p)nF}{RT}(E-E^r_{1/2})\sqrt{\tau}\right\}^{-1}\right] \quad (5)$$

ahol $E^r_{1/2}$ az elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciál

E a mért katódpotenciál

$\bar{i}$ E katódpotenciálnál mért átlagos áramerősség

$\bar{i}_d$ átlagos diffuziós határáramerősség

p a töltésátviteli reakcióban résztvevő komplexek koordinációs száma

Λ_p a p koordinációs számu komplexre vonatkozó, kinetikai paramétereket tartalmazó kifejezés

α_p a p koordinációs számu komplex átviteli faktora

τ csepegési idő

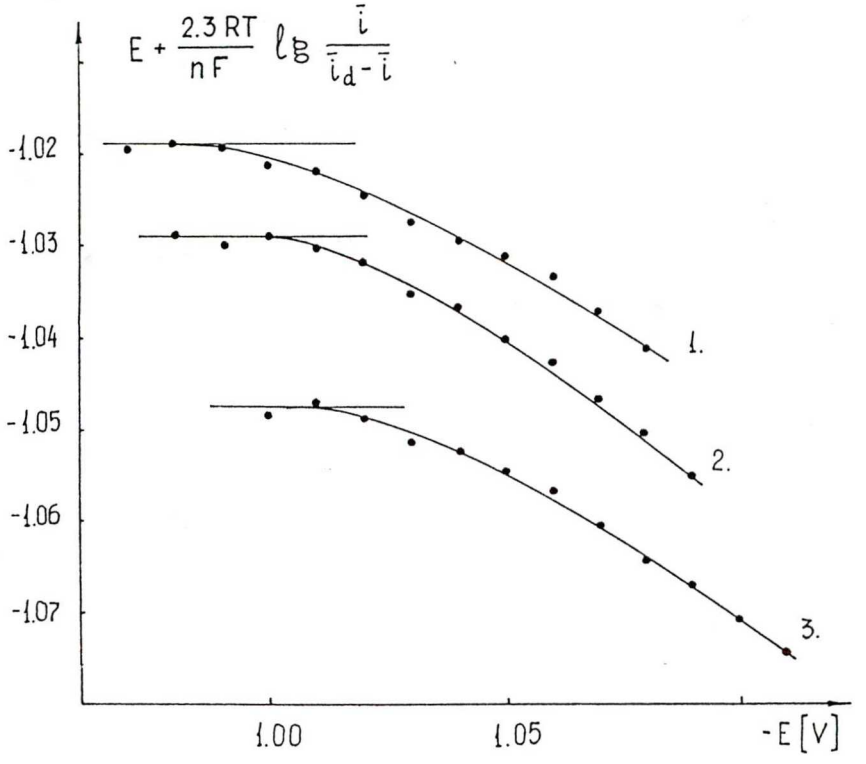
R egyetemes gázállandó

T abszolut hőmérséklet

F Faraday-féle állandó

n töltésátviteli folyamatban résztvevő elektronok száma

Az (5) összefüggés bal oldalát a katódpotenciál függvényében ábrázolva, kvázi-reverzibilis elektródreakciók esetén telitési görbét kapunk (7. és 8. ábra). A telitési szakaszról leolvasott ordináta érték az elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciál, melynek reprodukálhatósága esetünkben $\pm$ 5 mV volt. Az ily módon kapott reverzibilis fél-



7. ábra *A cink(II), D-glukonátion jelenlétében felvett, kvázi-reverzibilis polarográfiás lépcsőjének értékelése*

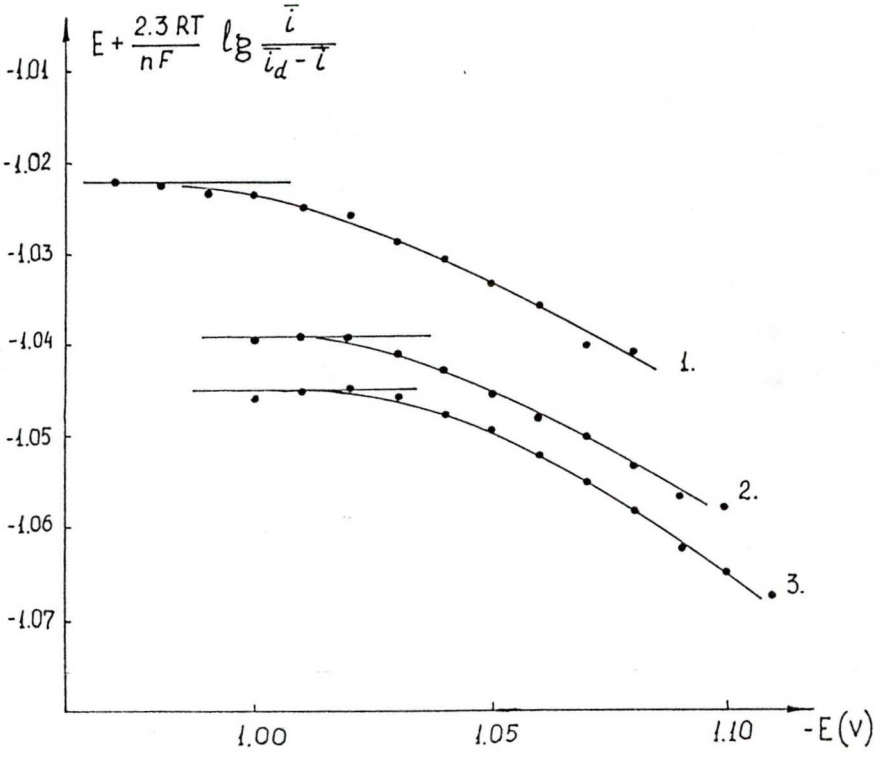
$T = 298\ K$, $\mu = 0{,}2\ mol\ dm^{-3}$ (KNO_3), $pH = 7$,

$c_{cink(II)} = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

1. $c_L = 0{,}01\ mol\ dm^{-3}$,

2. $c_L = 0{,}045\ mol\ dm^{-3}$,

3. $c_L = 0{,}1\ mol\ dm^{-3}$



8. ábra *A cink(II), laktobionátion jelenlétében felvett, kvázi-reverzibilis polarográfiás lépcsőjének értékelése*

$T = 298\ K$, $\mu = 0,2\ mol\ dm^{-3}$ (KNO_3), $pH = 7$,

$c_{cink(II)} = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

1. $c_L = 0,01\ mol\ dm^{-3}$,
2. $c_L = 0,05\ mol\ dm^{-3}$,
3. $c_L = 0,06\ mol\ dm^{-3}$

lépcsőpotenciálok felhasználásával a komplex stabilitási állandóinak meghatározására alkalmazható a reverzibilis esetre vonatkozó összefüggés. Számitásaink során a DeFord és Hume [58] által levezetett összefüggés Irwing [59] által módositott formáját használtuk.

$$\frac{nF}{2,3RT}\Delta E_{1/2} + \lg\frac{\bar{i}_{d(C_L=0)}}{\bar{i}_{d(C_L)}} = \lg\left(\sum_{i=0}^{N}\beta_i[L]^i\right) = \lg F([L]) \qquad (6)$$

(i = 0, 1, ... N)

$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_e - (E_{1/2})_k$

ahol $(E_{1/2})_e$ az egyszerü, hidratált fémion féllépcsőpotenciálja

$(E_{1/2})_k$ a komplexképző egy adott koncentrációjánál mért féllépcsőpotenciál

$\bar{i}_{d(C_L=0)}$ az egyszerü, hidratált fémion oldatában mért diffuziós határáramerősség

$\bar{i}_{d(C_L)}$ a komplexképző egy adott koncentrációjánál mért diffuziós határáramerősség

β_i az i koordinációs számu részecske komplex szorzata

$[L]$ a ligandum elektródfelületi koncentrációja

N a maximális koordinációs szám

n az elektronátlépési folyamatban résztvevő elektronok száma

R egyetemes gázállandó

F Faraday-féle állandó

T abszolut hőmérséklet

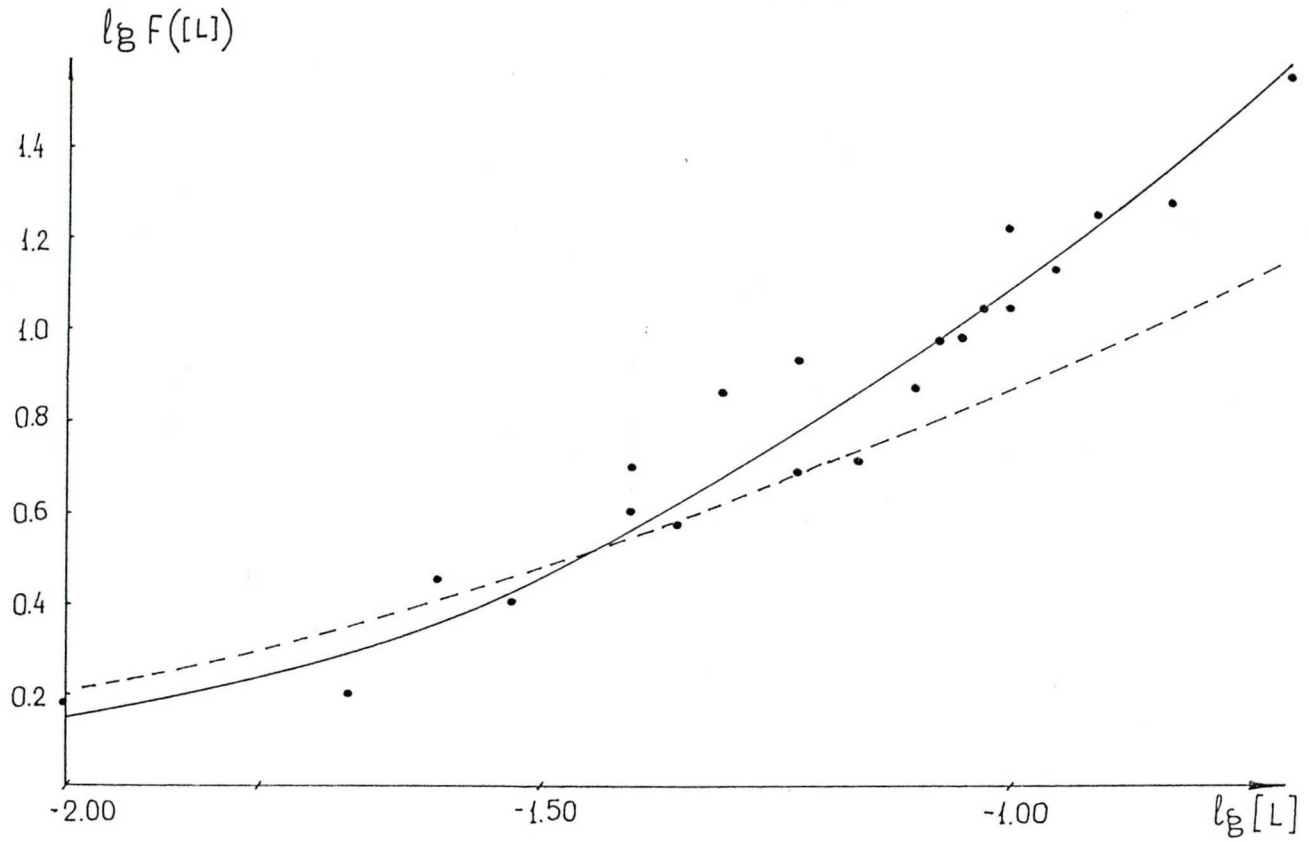
A fenti kifejezésben szereplő elektródfelületi ligandumkoncentráció ([L]) Ringboom és Eriksson [60] módszerével számitható ki a fémion és a ligandum oldatbeli koncentrációjának ismeretében. Ezt a számitást, valamint az eredmény felhasználásával a komplex szorzatok kiszámitását Commodore 64 tipusu személyi számitógépre irt program segitségével végeztük.

Az előbb vázolt módszerrel nyert komplex szorzatok a következők (μ = 0,2 mol dm^{-3}, 298 K):

cink(II)-D-glukonát $\log \beta_1 = 1,5 \pm 0,1$ $\log \beta_2 = 2,9 \pm 0,1$

cink(II)-laktobinát $\log \beta_2 = 2,1 \pm 0,1$

A cink(II)-D-glukonát rendszer esetében az 1:1 és az 1:2 (fémion:ligandum) összetételü komplex részecskék létezésének figyelembe vételével jól le tudjuk irni a kisérleti eredményeket (9. ábra). A $\log \beta_1$ érték jó egyezést mutat a [23] és [24] irodalomban talált, potenciometriás mérésekből származó eredményekkel (1,7 és 1,94). Szintén jó az egyezés Parkash és munkatársai [25] polarográfiás méréseiből származó $\log \beta_1$ értékekkel. A $\log \beta_2$ értékében már nagyobb eltérés mutatkozik, kisérleti körülményeink között az általuk feltételezett öt komplex



9. ábra *Cink(II)-D-glukonát komplexre vonatkozó log F([L]) - log [L] függvény*
T = 298 K, μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), pH = 7,
$c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}
••• kísérleti eredmények
--- 1:1 összetételü komplex létezését figyelembe véve számitott görbe
—— 1:1 és 1:2 összetételü komplex részecskék létezését figyelembe véve számitott görbe

részecske képződése kizárható volt. (Az általuk megadott az MeL, MeL_2, MeL_3, MeL_4 és MeL_5 összetételü komplexekre vonatkozó log β_i értékek sorban: 1,70; 1,60; 1,85; 2,04; 3.01 (μ = 1 mol dm^{-3}, 303 K)).

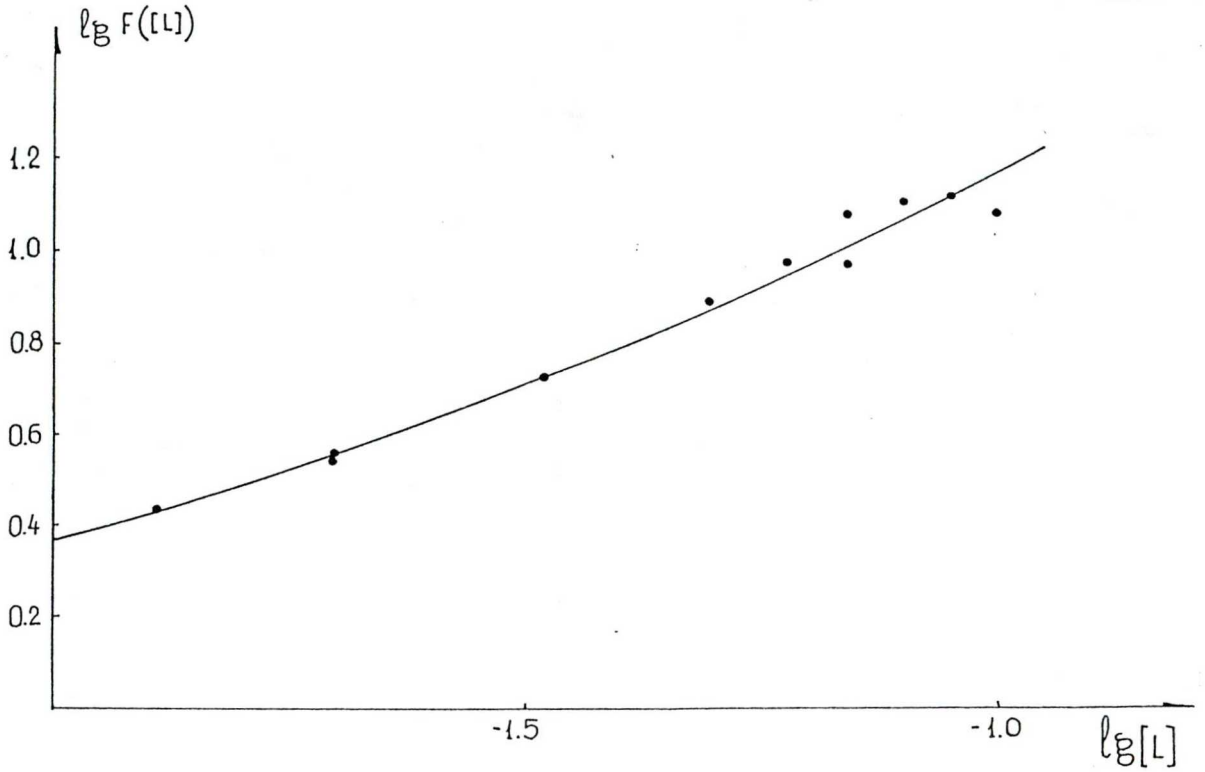
A laktobionátion esetében a vizsgált ligandum koncentrációtartományban csak az 1:1 (fémion:ligandum) összetételü részecske volt az oldatban kimutatható (10. ábra). Stabilitási állandója egy kicsit nagyobb a cink(II)--D-glukonát komplex megfelelő stabilitási állandójánál. A második ligandum bekötődését feltehetően a laktobionátion nagyobb mérete akadályozza.

Kvázi-reverzibilis elektródreakciók esetén a polarográfiás áram-feszültség görbe további analizise alapján lehetőségünk volt az elektródreakció bizonyos kinetikai paramétereinek meghatározására is. Erre a célra a Matsuda és Ayabe által kidolgozott [56, 57], részben már alkalmazott módszert használtuk.

Annak eldöntésére, hogy mely komplex részecskék vesznek részt az elektronátlépési folyamatban, az áram-feszültség görbe következő alakját alkalmaztuk:

$$L_o(E,[L]) = \frac{1,13/\sqrt{\tau}}{\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \exp \frac{nF}{RT}(E^r_{1/2} - E) - 1} = \sum_{p=0}^{N} M_p(E)[L]^p \qquad (7)$$

(p = 0, 1, 2, ... N)



10. ábra *A cink(II)-laktobionát komplexre vonatkozó log F([L]) - log [L] függvény*
T = 298 K, μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), pH = 7,
$c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}
••• kísérleti eredmények
—— az 1:1 összetételü komplex létezését figyelembe véve számitott görbe

ahol E elektródpotenciál
[L] a szabad ligandum koncentráció
τ csepegési idő
$\bar{i}_d$ átlagos diffuziós határáramerősség

$\bar{i}$ E elektródpotenciálnál mért átlagos áramerősség

$E^r_{1/2}$ elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciál

N maximális koordinációs szám

p a redukciós folyamatban résztvevő részecske koordinációs száma

M_p a meghatározni kívánt kinetikai paramétereket tartalmazó függvény

Egy kiválasztott elektródpotenciálnál, különböző ligandumkoncentrációknál kiszámitottuk az L_o függvény értékeit, majd C_L = O-ra extrapoláltuk.

$$\lim_{[L] \longrightarrow O} L_o(E,[L]) = M_o(E) \qquad (8)$$

A következő egyenlettel definiált L_p függvényekkel hasonló módon jártunk el.

$$L_p(E,[L]) = [L_{p-1}(E,[L]) - \lim L_{p-1}(E,[L])]/[L] \qquad (9)$$

$$\lim_{[L] \longrightarrow O} L_p(E,[L]) = M_p(E) \qquad (10)$$

$(p = 1, 2, \ldots N)$

Ha M_p E értéke zérustól különbözik, a p koordinációs számu komplex (p = O esetén a hidratált fémion) vesz részt a töltésátviteli reakcióban.

A fenti eljárás alkalmazását a 11. és 12. ábrán szemléltetjük. Az extrapolációt grafikusan végeztük. Az ábrák alapján megállapitható, hogy a hidratált fémion mind a cink(II)-laktobionát, mind a cink(II)-D-glukonát rendszerben részt vesz az elektronátlépési folyamatban, mig az 1:1 összetételü cink(II)-D-glukonát komplex nem. Az 1:1 összetételü cink(II)-laktobionát, és az 1:2 összetételü cink(II)-D-glukonát komplexre vonatkozóan a grafikus értékelés felhalmozódó hibája miatt nem vonhattunk le következtetést.

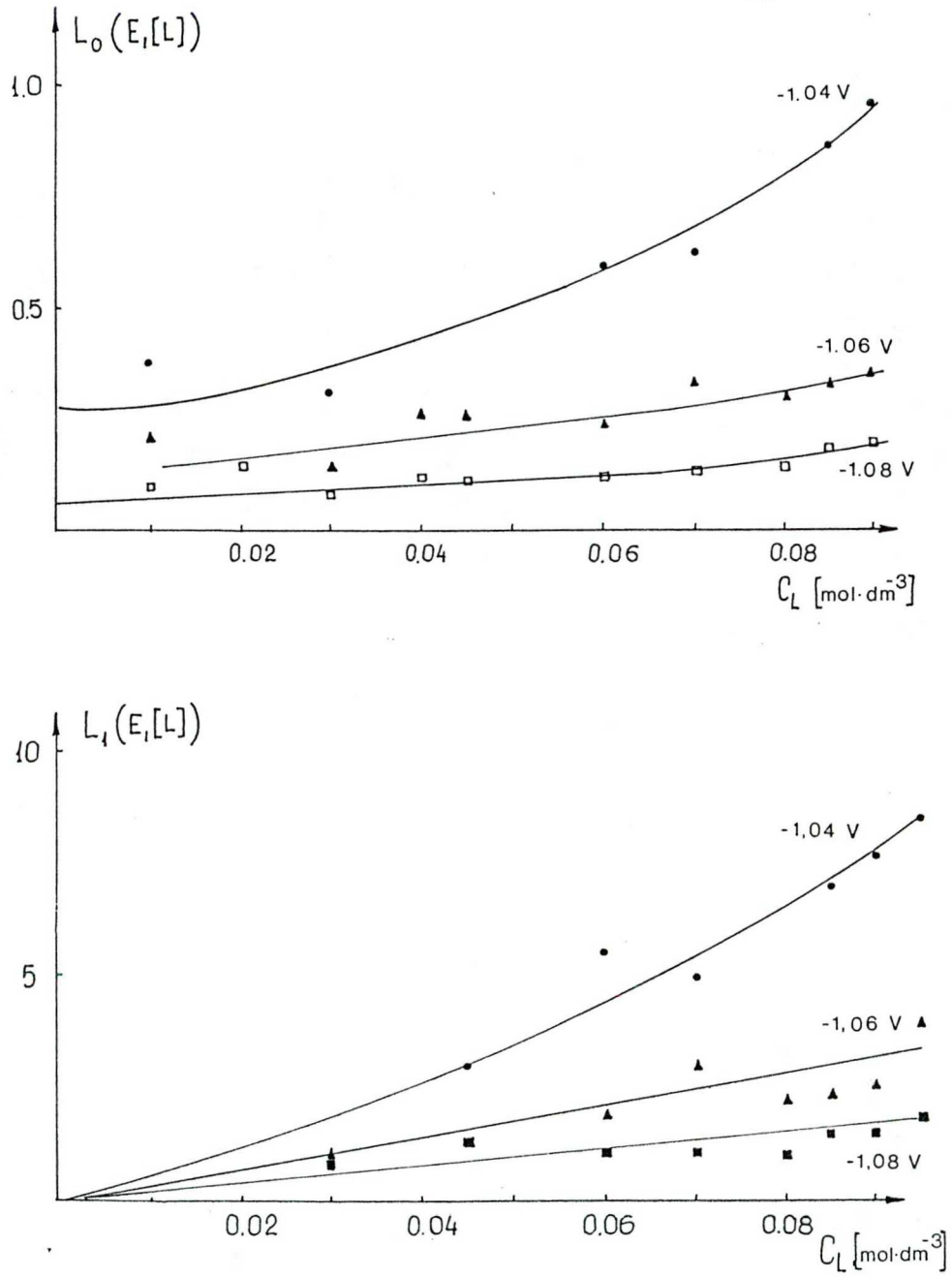
log $M_p(E)$ függvények értékeit az elektródpotenciál függvényében ábrázolva egyenest kaptunk (13. ábra), melynek meredekségéből a p koordinációs számu komplex átviteli faktora számitható.

$$\alpha_p = 1 - \frac{2,3RT}{nF} \left\{\frac{\Delta \lg M_p(E)}{\Delta E}\right\} \qquad (11)$$

Az átviteli faktor ismeretében a p koordinációs számu komplex bruttó elektródreakciójának sebességi állandóját (a bruttó elektródreakció normálpotenciáljánál) a (12) egyenlet segitségével számitottuk ki.

$$\lg(k_p)_B = \lg M_p(E) - (1-\alpha_p) \lg(1 + \sum_{i=0}^{N} \beta_i) + \frac{1-\alpha_p}{2} \lg D +$$

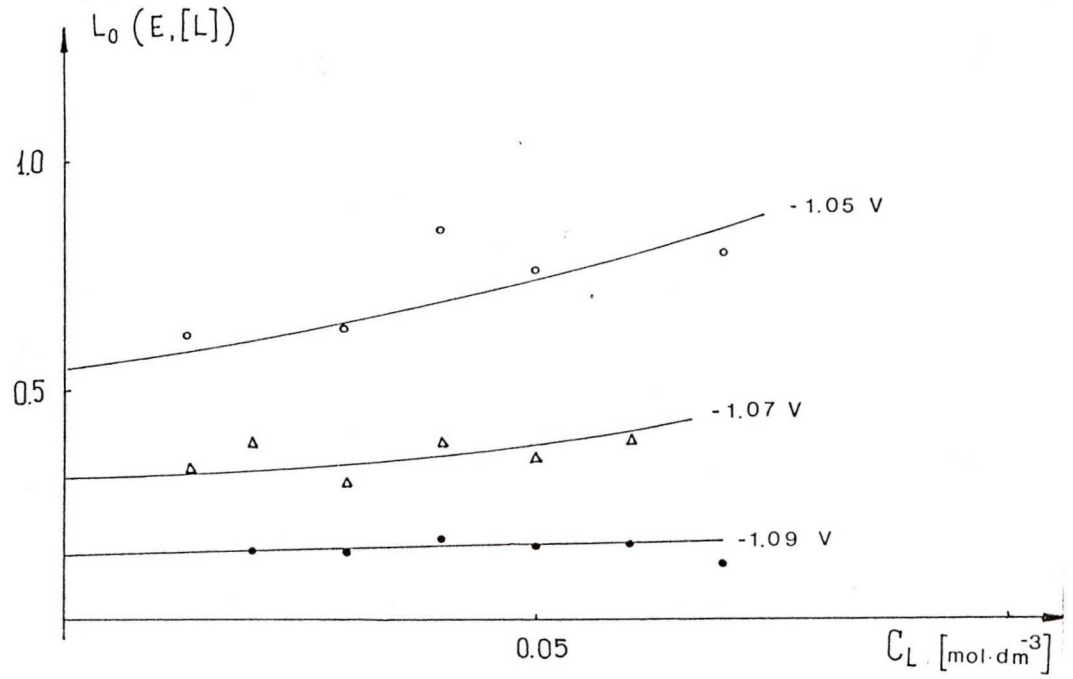
$$+ \frac{\alpha_p}{2} \lg D_a + \frac{(1-\alpha_p)n}{0,059} ((E^r_{1/2})_e - E) \qquad (12)$$



11. ábra *A redukciós reakcióban résztvevő részecskék grafikus meghatározása a cink(II)-D-glukonát komplex esetén*

T = 298 K, μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), pH = 7

$c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}



12. ábra *A redukciós reakcióban résztvevő részecske grafikus módszerrel történő meghatározása a cink(II)-laktobionát komplex esetében*
T = 298 K, μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), pH = 7,
$c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}

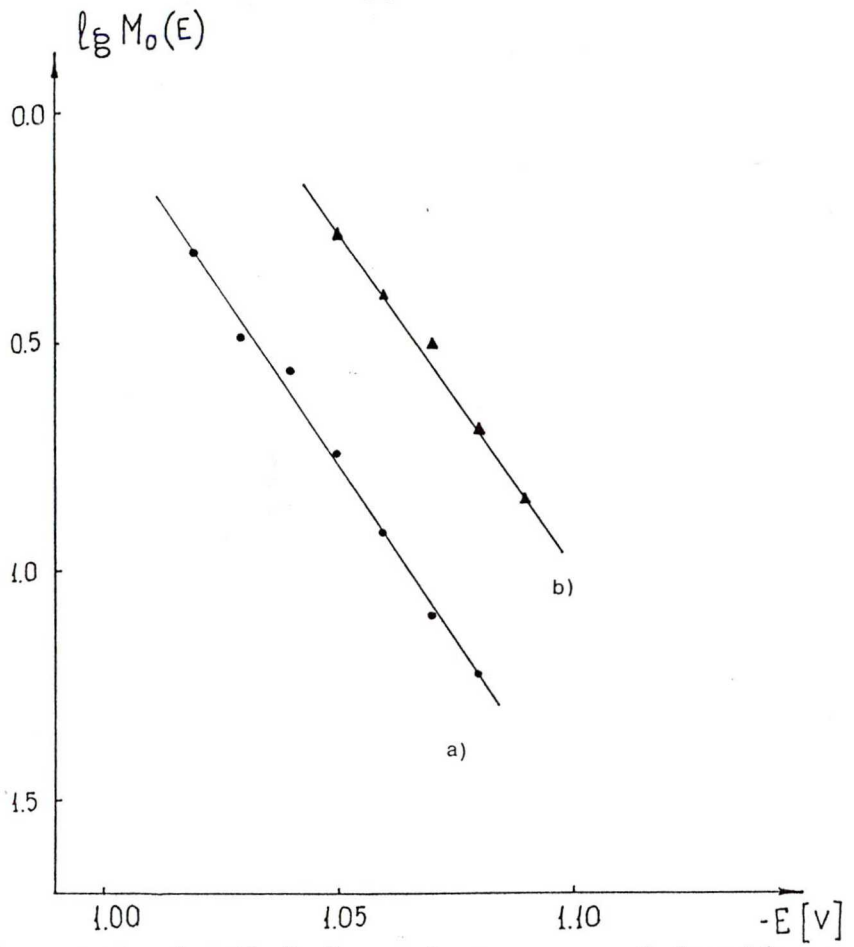
(p = 0, 1, 2, ... N)

β_i i koordinációs számu komplex részecske komplex szorzata

D a hidratált fémion diffuzióállandója

D_a a fémion diffuzióállandója az amalgámban

$(E^r_{1/2})_e$ a hidratált fémion reverzibilis féllépcsőpotenciálja



13. ábra *A M_o értékek logaritmusa az elektródpotenciál függvényében*

a./ cink(II)-D-glukonát komplex

b./ cink(II)-laktobionát komplex

T = 298 K, μ = 0,2 mol dm^{-3} (KNO_3), pH = 7,

$c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}

A fent vázolt módszerrel nyert kinetikai paraméterek:

cink(II)-D-glukonát α_o = 0,54 k_o = 1,25·10^{-4}±0,2·10^{-4} cm s^{-1}

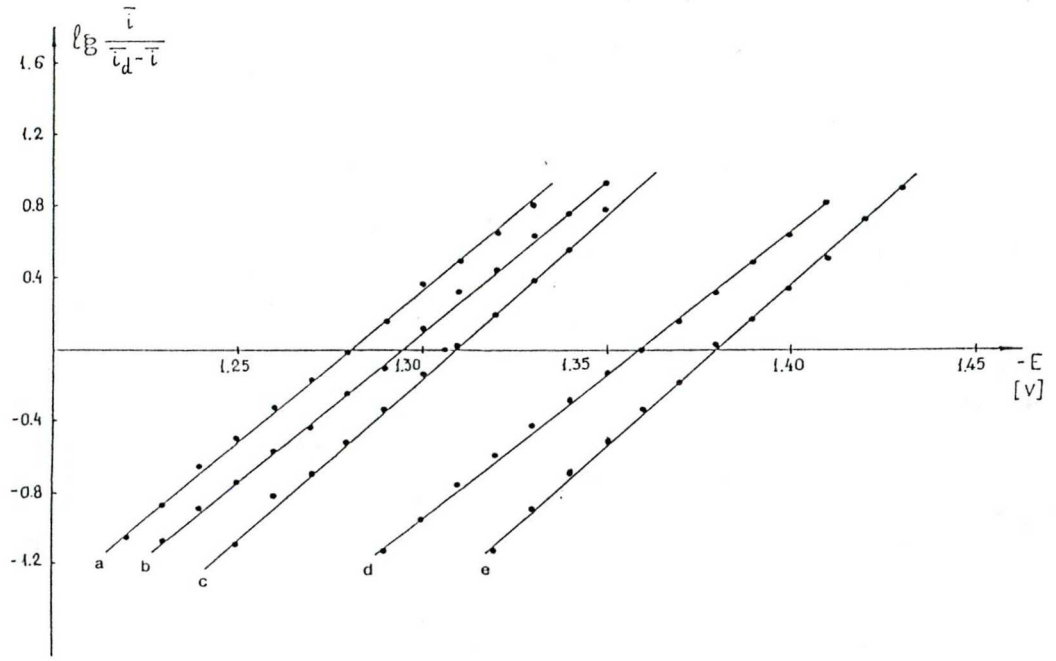
cink(II)-laktobionát α_o = 0,57 k_o = 4,20·10^{-4}±0,9·10^{-4} cm s^{-1}

($D_a = 1,72 \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} [61])
($D = 8,49 \cdot 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} (saját mérés alapján))

3.1.2. Cukortipusu ligandumok cink(II)ionokkal képzett komplexeinek vizsgálata lugos közegben

A cink(II) lugos közegben hidroxo-komplexei formájában van jelen, melyek diffuziókontrollált bruttó elektródfolyamatban redukálódnak a csepegő higanyelektródon. A polarográfiás lépcsők logaritmikus elemzése azt mutatja, hogy a savas és semleges közegben tapasztalttal ellentétben, az elektródfolyamat nem reverzibilis. (14/a. ábra). A 3. táblázatban felsorolt cukortipusu ligandumok jelenlétében ugyancsak diffuziókontrollált, irreverzibilisnek tekinthető polarográfiás lépcsőket kaptunk (14/b., /c., /d., /e. ábra).

A 3. táblázat adataiból kitünik, hogy pH = 12 körüli kémhatásu oldatokban komplexképzésre utaló, a mérési hiba határát meghaladó féllépcsőpotenciál eltolódást csak a D-glukonátion, a laktobionátion, a D-fruktóz és a szaharóz jelenlétében tapasztaltunk. Valószinünek tartjuk, hogy lugos közegben a két "onsav" jó komplexáló képességének, a karboxilcsoport mellett a deprotonált alkoholos hidroxilcsoport(ok) az oka(i). Hasonló módon magyarázzuk a D-fruktóz és a szaharóz (a semleges oldatban tapasztal-



14. ábra *A cink(II) polarográfiás lépcsőjének logaritmikus értékelése*

a./ cukortipusu vegyületek távollétében

$c_{NaOH} = 0,025$ *mol* dm^{-3}

b./ szaharóz jelenlétében

$c_L = 0,09$ *mol* dm^{-3}, $c_{NaOH} = 0,02$ *mol* dm^{-3}

c./ laktobionátion jelenlétében

$c_L = 0,27$ *mol* dm^{-3}, $c_{NaOH} = 0,03$ *mol* dm^{-3}

d./ D-fruktóz jelenlétében

$c_L = 0,10$ *mol* dm^{-3}, $c_{NaOH} = 0,04$ *mol* dm^{-3}

e./ D-glukonátion jelenlétében

$c_L = 0,101$ *mol* dm^{-3}, $c_{NaOH} = 0,10$ *mol* dm^{-3}

$T = 298$ *K*, $\mu = 1$ *mol* dm^{-3} ($NaClO_4$), $c_{cink(II)} = 10^{-4}$ *mol* dm^{-3}

3. táblázat A cink(II) féllépcsőpotenciáleltolódása különböző ligandumok jelenlétében

Ligandum	pH	$\Delta E_{1/2}$ (mV)	α
Laktobionát	12,09	22	0,47
D-glukonát*	12,07	52	0,49
Laktóz	12,14	-	0,54
Szaharóz	12,15	19	0,56
D-galaktóz	12,12	-	0,54
D-glukóz	12,15	-	0,53
D-fruktóz	12,13	48	0,52
D-szorbit	12,15	-	0,47
Dulcit	12,09	-	0,48

$C_{cink(II)} = 10^{-4}$ mol dm^{-3}; $C_{ligandum} = 0,1$ mol dm^{-3}
$I = 0,2$ mol dm^{-3} (KNO_3), $T = 298$ K

* $C_{glukonát} = 6,09$ mol dm^{-3}

---

talthoz képest) megnövekedett komplexáló képességét is. Ezt a feltételezést a 4. táblázatban bemutatott irodalmi adatok is alátámasztják. Felhasználásukkal kiszámítható, hogy az oldatban már pH = 12-nél a hidroxidionokkal összemérhető mennyiségben vannak jelen alkoholátionok. Azt a tényt azonban, hogy a vizsgált vegyületek közül, a savakat nem tekintve, csupán a D-fruktóz és a szaharóz lép kölcsönhatásba a cink(II)ionnal, a disszociációs állandók különbsége nem magyarázza. Az ok való-

4. táblázat Néhány monoszaharid alkoholos hidroxilcsoportjának disszociációs állandója (vizes közegben)

	pK	T(K)	μ (mol dm^{-3})	
Fruktóz	12,07	295	0,5 - 2	[62]
	12,03	298	0	[63]
Glukóz	12,22	295	0,5 - 2	[62]
	12,28	298	0	[63]
Galaktóz	12,37	295	0,5 - 2	[62]
	12,35	298	0	[63]

szinüleg e két vegyület molekulájának térszerkezetében keresendő. Kézenfekvőnek látszik, hogy a szaharóz esetében is a fruktóz rész felelős a komplexképzésért.

A laktobionát, a D-glukonátion, a D-fruktóz és a szaharóz cink(II) komplexének polarográfiás viselkedését 1 mol dm^{-3} ionerősségnél (nátrium-perklorát), 0,02-0,1 mol dm^{-3} nátrium-hidroxid koncentrációtartományban vizsgáltuk részletesebben. A cink(II)ion analitikai koncentrációja 10^{-4} mol dm^{-3} volt, a ligandumok 100-2000-szeres feleslegben voltak jelen az oldatban.

Irreverzibilis elektródreakciók esetén az elektródreakció átviteli tényezője a logaritmikus ábrázolás iránytangenséből számitható:

$$\alpha = \frac{2,3RT}{nF} \left[\frac{\Delta \lg \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}}{\Delta(-E)} \right] \qquad (13)$$

ahol α átviteli tényező

E a mért elektródpotenciál

$\bar{i}$ E elektródpotenciálnál mért átlagos áramerősség

$\bar{i}_d$ átlagos diffuziós határáramerősség

Az α átviteli tényező a vizsgált koncentrációtartományban mind a négy vegyület esetén független volt a ligandum koncentrációtól. Ilyen esetekben a keresett komplex szorzatok kiszámitására a Biernat [64] által javasolt összefüggést alkalmazhatjuk, amely formailag csak egy α faktorban különbözik a reverzibilis esetre vonatkozó egyenlettől

$$\lg F([L]) = \frac{\alpha nF}{2,3RT} \Delta E_{1/2} + \lg \frac{\bar{i}_{dc_L=0}}{\bar{i}_{dc_L}} = \lg \left(\sum_{i=0}^{N} \beta_i [L]^i \right) \qquad (14)$$

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_e - (E_{1/2})_k$$

ahol α átviteli tényező

n az elektródreakció során bekövetkező elektronszám változás

$(E_{1/2})_e$ az egyszerü, hidratált fémion féllépcsőpotenciálja

$(E_{1/2})_k$ a komplexképzők jelenlétében mért féllépcsőpotenciál

$\bar{i}_{dc_L=0}$ az egyszerü fémion oldatában mért átlagos diffuziós határáramerősség

$\bar{i}_{dc_L}$ komplexképzők jelenlétében mért átlagos diffuziós határáramerősség

N maximális koordinációs szám

β_i az i koordinációs számu komplex részecske komplex szorzata

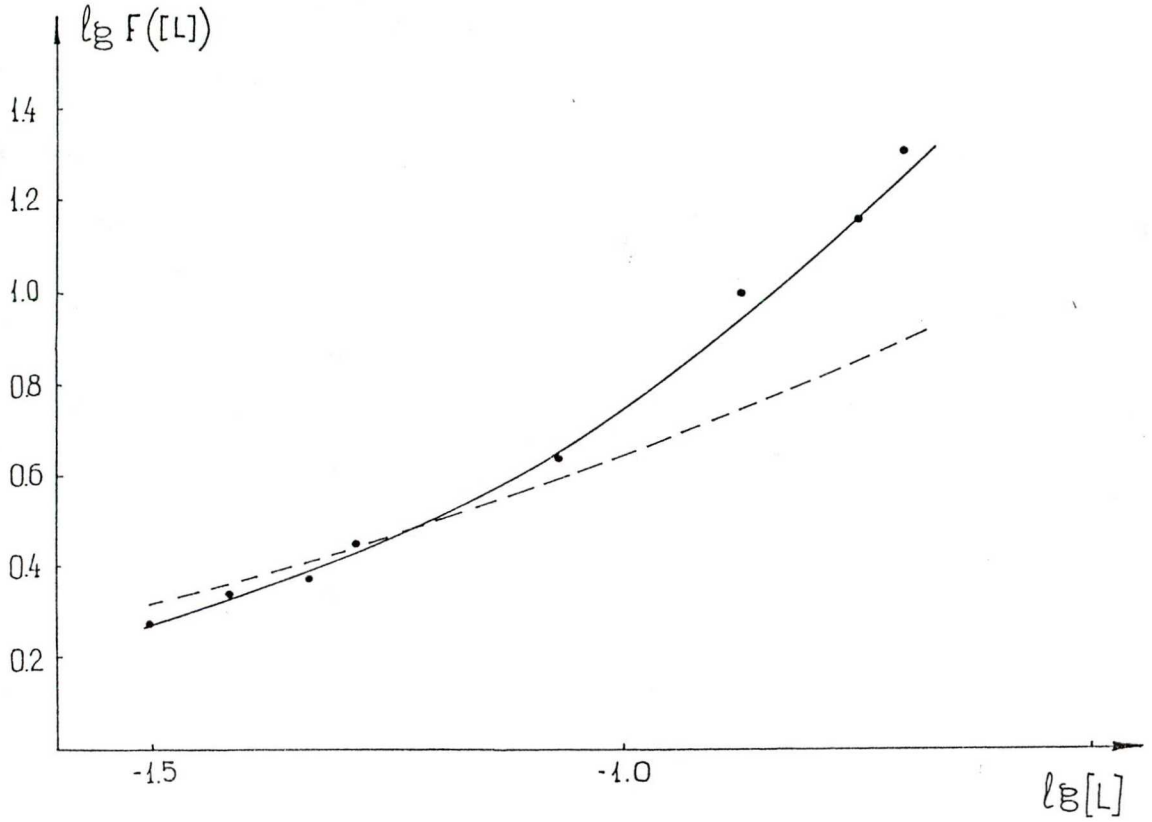
[L] a szabad ligandumkoncentráció

Esetünkben a vonatkoztatási alap az egyszerü, hidratált fémion féllépcsőpotenciálja helyett a cink(II)-hidroxo komplex megfelelő pH-n felvett polarográfiás lépcsőjének féllépcsőpotenciálja volt. A szabad ligandum koncentrációját a vizsgált cukortipusu vegyület analitikai koncentrációjával helyettesitettük. Igy a kapott állandók csupán az adott kisérleti körülményekre vonatkozó látszólagos stabilitási állandók.

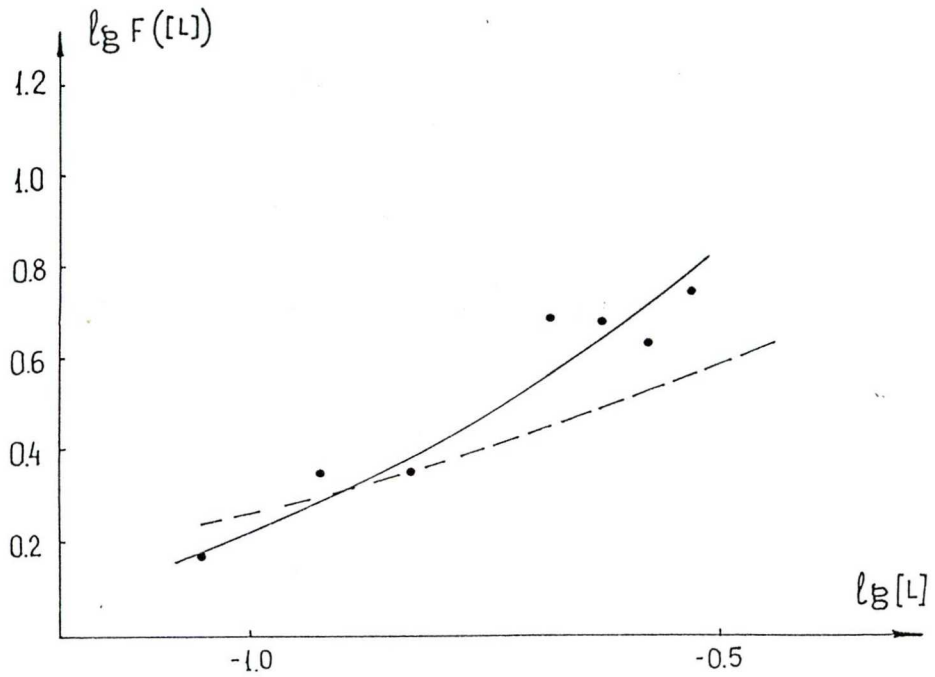
$$\beta_1 = \frac{[Zn(OH)_y L]}{[Zn(OH)_x][L]} \qquad (15) \qquad \beta_2 = \frac{[Zn(OH)_z L_2]}{[Zn(OH)_x][L]^2} \qquad (16)$$

(A komplex részecskék töltését az áttekinthetőség kedvéért nem tüntettük fel.)

A kisérleti eredmények értékelését számitógépes módszerrel, Commodore 64 tipusu személyi számitógépre irt paraméter illesztő program segitségével végeztük. A görbeillesztésre a 15-18. ábrákon mutatunk be néhány példát, a



15. ábra *A log F([L]) - log[F] függvény*
cink(II)-D-glukonát komplex, lugos közegben
T = 298 K, μ = 1 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), $c_{cink(II)}$ =
= 10^{-4} mol dm^{-3}, c_{NaOH} = 0,1 mol dm^{-3}
••• kisérleti eredmények
--- 1:1 összetételü komplex részecske létezésének figyelembe vételével számitott görbe
—— 1:1 és 1:2 összetételü komplex részecske létezésének figyelembevételével számitott görbe

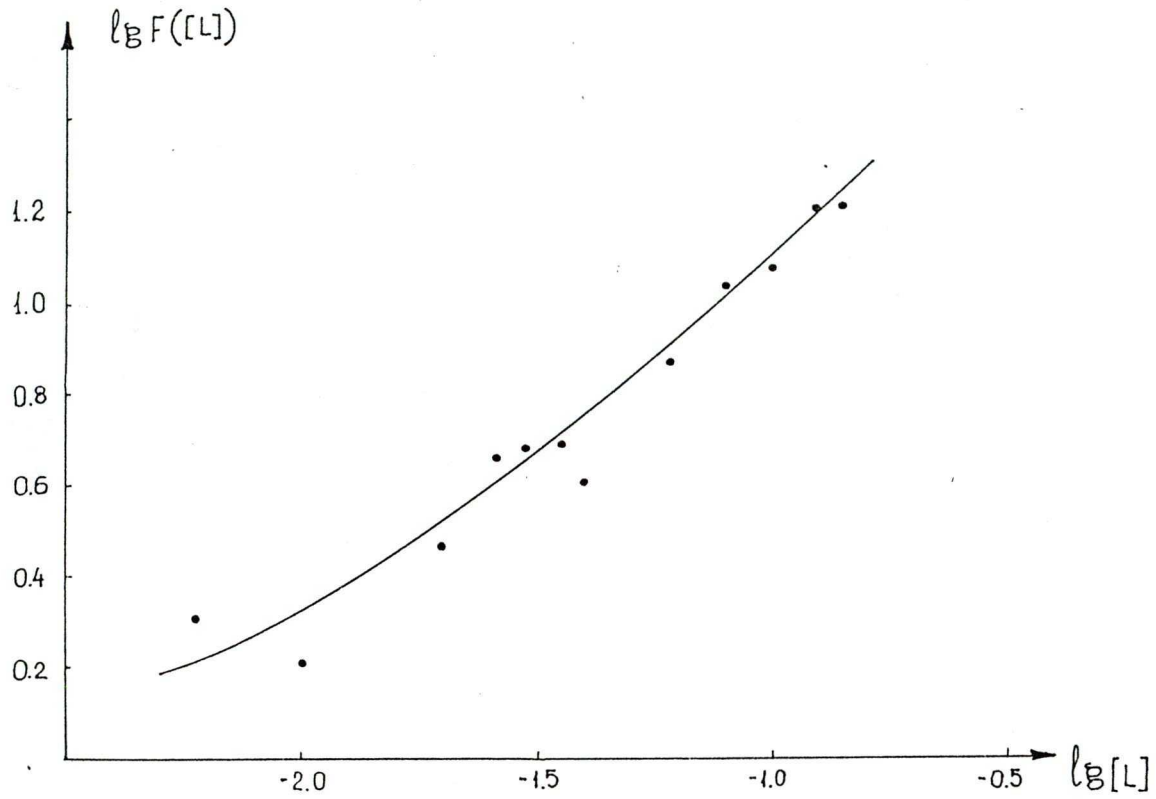


16. ábra *A log F([L]) - log[L] függvény cink(II)-laktobionát komplex lugos közegben* $T = 298\ K$, $\mu = 1\ mol\ dm^{-3}$ ($NaClO_4$), $c_{cink(II)} = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$, $c_{NaOH} = 0{,}03\ mol\ dm^{-3}$

••• *kísérleti eredmények*

--- *1:1 összetételü komplex létezésének figyelembe vételével számitott görbe*

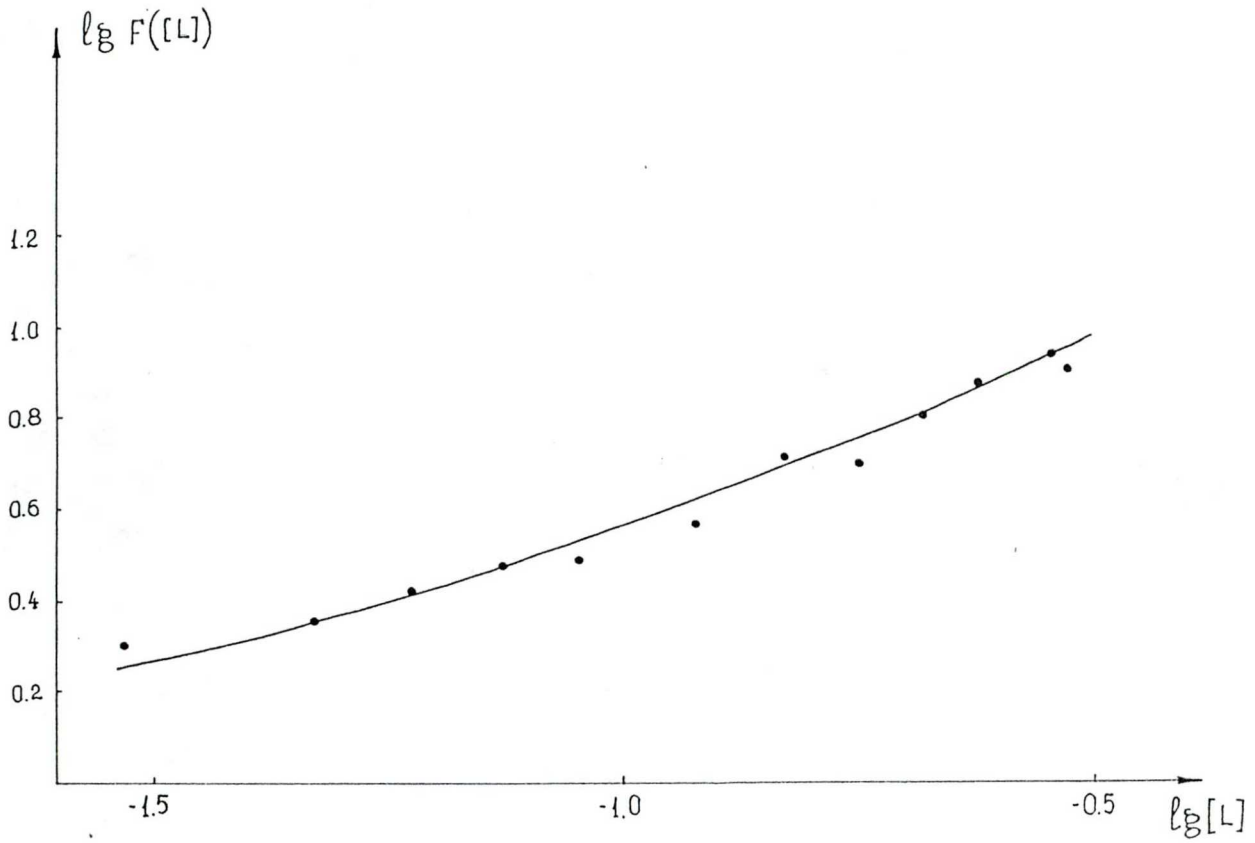
—— *1:1 és 1:2 összetételü komplex létezésének figyelembe vételével számitott görbe*



17. ábra *A log F([L]) - log[L] függvény cink(II)-D-fruktóz komplex lugos közegben* $T = 298\ K$, $\mu = 1\ mol\ dm^{-3}$ ($NaClO_4$), $c_{cink(II)} = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$, $c_{NaOH} = 0{,}04\ mol\ dm^{-3}$

••• *kísérleti eredmények*

—— *1:1 összetételü komplex részecske létezésének figyelembe vételével számitott görbe*



18. ábra *A log F([L]) - log[L] függvény cink(II)-szaharóz komplex, lugos közegben* $T = 298\ K$, $\mu = 1\ mol\ dm^{-3}$ ($NaNlO_4$), $c_{cink(II)} = 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$, $c_{NaOH} = 0,02\ mol\ dm^{-3}$

••• *kísérleti eredmények*

—— *1:1 összetételü komplex részecske létezésének figyelembe vételével számitott görbe*

számitások eredményét az 5. táblázatban foglaltuk össze.

Összehasonlitva a cink(II)ion D-glukonát komplexének stabilitását a laktobionát komplexével, a D-fruktózét a szaharózéval, megfigyelhető, hogy a nagyobb térki-

5. táblázat A vizsgált cukortipusu vegyületek cink(II) komplexeinek látszólagos stabilitási állandói (vizes közegben)
$T = 298$ K, $\mu = 1{,}0$ mol dm^{-3} ($NaClO_4$),
$c_{cink(II)} = 10^{-4}$ mol dm^{-3}

Ligandum	c_{NaOH} (mol dm^{-3})	log β_1	log β_2
D-glukonát	0,02	1,60±0,04	2,73±0,06
	0,04	1,25±0,13	2,49±0,09
	0,10	1,22±0,05	2,50±0,06
Laktobionát	0,02	-	1,73±0,17
	0,03	-	1,75±0,10
D-fruktóz	0,02	2,31±0,06	-
	0,04	2,05±0,04	-
Szaharóz	0,02	1,38±0,02	-
	0,04	1,41±0,04	-
	0,10	1,05±0,08	1,73±0,12

töltésü vegyületek mindegyik pH-n kisebb komplex szorzattal rendelkeznek. Kémiai evidenciák alapján anomálisnak tünik, hogy a D-fruktóz cink(II) komplexének látszólagos stabilitási állandója nagyobb, mint a D-glukonáté. Ha azonban abból a feltételezésből indulunk ki, hogy a cink(II) koordinációs szférájába valójában a ligandumok hidroxil-proton ledobással képződő alkoholát formája köt be, ez a

tény jól magyarázható. A disszociációs állandók ismeretében kiszámitottuk, a (17) és (18) egyenlettel definiált β_1', β_2' értékeket, és a 6. táblázatban foglaltuk össze.

$$\beta_1' = \frac{[Zn(OH)_y LH_{-1}]}{[Zn(OH)_x][LH_{-1}]} \quad (17) \qquad \beta_2' = \frac{[Zn(OH)_z (LH_{-1})_2]}{[Zn(OH)_x][LH_{-1}]^2} \quad (18)$$

Az igy kapott eredmények azt mutatják, hogy a D-glukonátion alkoholát formájának cink(II) komplexei mindegyik pH-n stabilabbak, mint a semleges szénhidráttal képzett komplexek.

Végül az 5. táblázat adatai alapján megállapithatjuk, hogy a pH növekedésével a látszólagos stabilitási állandók kismértékü csökkenést mutatnak. Ez a tendencia valószinüleg két hatás eredőjeként jelentkezik. A nátrium-hidroxid koncentráció növekedésével nő a ligandumok alkoholát formájának aránya az oldatban, ami a látszólagos stabilitási állandók növekedését vonná maga után. A pH növekedésével azonban a hidroxidionok fokozatosan kiszoritják a cukortipusu ligandumokat a komplexekből, és ez a látszólagos stabilitási állandók csökkenését okozza.

6. táblázat A ligandumok deprotonálódásának figyelembevételével számitott látszólagos stabilitási állandók

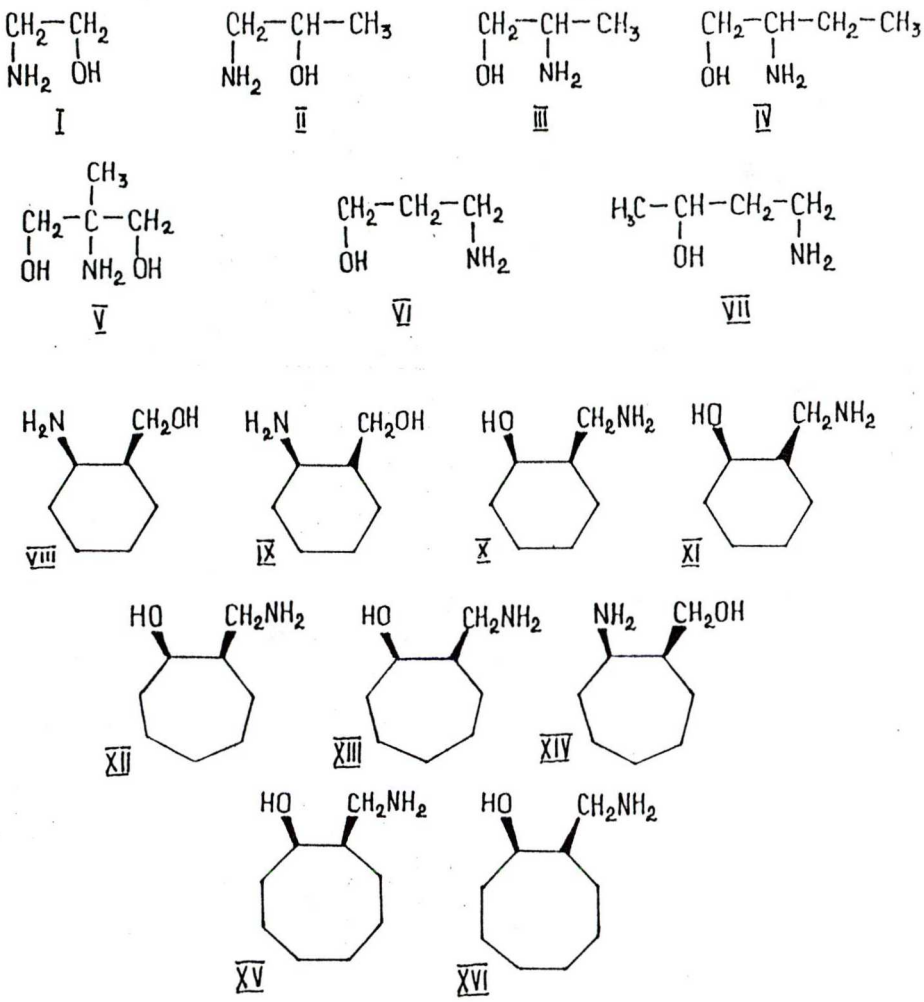
Ligandum	c_{NaOH} (mol dm^{-3})	log β'_1	log β'_2
D-glukonát	0,02	2,98	5,48
	0,04	2,35	4,68
	0,10	1,96	3,99
D-fruktóz	0,02	2,51	
	0,04	2,16	

T = 298 K, μ= 1,0 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), $c_{cink(II)}$ = 10^{-4} mol dm^{-3}

4.2. Amino-alkoholok fémionokkal képzett komplexeinek vizsgálata

4.2.1. Néhány amino-alkohol réz(II), nikkel(II), kobalt(II) és cink(II) komplexének potenciometriás vizsgálata

A vizsgálatunk tárgyát képező néhány alifás és aliciklusos amino-alkoholt a 19. ábrán mutatjuk be. Az első öt vegyületben az amino- és a hidroxilcsoport szomszédos szénatomokon (1,2-helyzetben) helyezkedik el. A 2-amino-



19. ábra A vizsgált amino-alkoholok

I. etanol-amin, II. 1-amino-2-propanol, III. 2-amino-1-propanol, IV. 2-amino-1-butanol, V. 2-amino-2-metil-1,3-propándiol, VI. 3-amino-1-propanol, VII. 4-amino-2-butanol, VIII. cisz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin, IX. transz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin, X. cisz-2-aminometil-1-ciklohexanol, XI. transz-2-aminometil-1-ciklohexanol, XII. cisz-2-aminometil-1-cikloheptanol, XIII. transz-2-aminometil-1-cikloheptanol, XIV. cisz-2-hidroximetil-cikloheptil-amin, XV. cisz-2-aminometil-1-ciklooktanol, XV. transz-2-aminometil-1-ciklooktanol

cisz-2-amino-ciklohexil-metanol

-2-metil-1,3-propándiolban két olyan hidroxilcsoport is található, amely az aminocsoporthoz képest 1,2-helyzetben van. A többi vegyületben a két funkciós csoport 1,3--helyzetben található. Mig azonban a nyilt szénláncu vegyületek esetében a két közbenső C-C kötés mentén többé--kevésbé szabad rotáció lehetséges, a ciklohexán, ciklo-heptán, ciklooktán váz bizonyos mértékig rögziti az amino- és a hidroxilcsoport egymáshoz viszonyitott helyzetét.

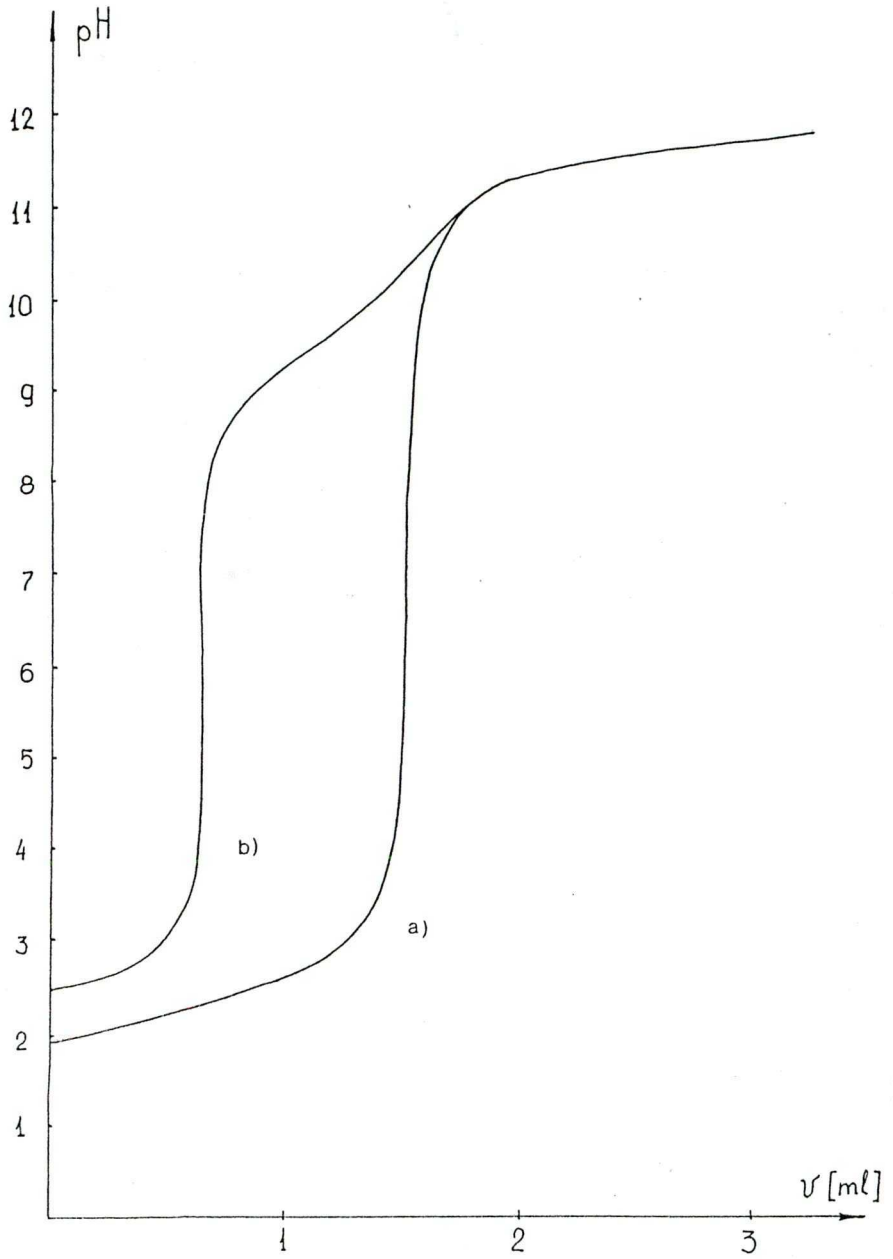
Először az egyes vegyületek aminocsoportjának protonálódási állandóját határoztuk meg. 0,01 mol dm^{-3} koncentrációju perklórsav oldatot, majd a savat azonos koncentrációban tartalmazó amino-alkohol oldatot 0,01 mol dm^{-3} koncentrációju nátrium-hidroxid mérőoldattal titráltunk (20. ábra). (Az egyes komponensek pontos analitikai koncentrációja ismert volt.) A két titrálási görbe különbségéből bármely pH-n kiszámitható a protonált amino-alkohol koncentrációja.

$$[LH^+] = (c_{sav} - c_{lug}) - (c'_{sav} - c'_{lug}) \qquad (19)$$

ahol $[LH^+]$ a protonált amino-alkohol koncentrációja

c_{sac}, c'_{sav} a perklórsav analitikai koncentrációja ugyanazon pH-n, amino-alkohol jelen- és távollétében (az oldat higulását figyelembevéve)

c_{lug}, c'_{lug} a nátrium-hidroxid analitikai koncentráció-



20. ábra *Az 1-amino-2-propanol protonálódási állandójának meghatározása pH-metriás titrálással*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf% etanol:víz elegyben, c_{NaOH} = 0,0101 mol dm^{-3}

a./ c_{sav} = 0,009 mol dm^{-3}; c_L = ∅

b./ c_{sav} = 0,009 mol dm^{-3}; c_L = 0,005 mol dm^{-3}

ja ugyanazon pH-n amino-alkohol jelen- és távollétében (az oldat higulását figyelembe véve)

$$K_H = \frac{[LH^+]}{[L][H^+]} \qquad (20)$$

ahol K_H a protonálódási állandó

$[H^+]$ a szolvatált proton koncentrációja az oldatban

$[L]$ a protonálatlan amino-alkohol koncentrációja az oldatban

Ha az oldat pH-jának változását a log $\frac{[L]}{[LH^+]}$ függvényében ábrázoljuk, tengelymetszetként a protonálódási állandó logaritmusát nyerjük (21. ábra). Az illesztést a lineáris legkisebb négyzetek módszerével végeztük, az igy kapott állandókat a 7. és 10. táblázatban foglaltuk össze-

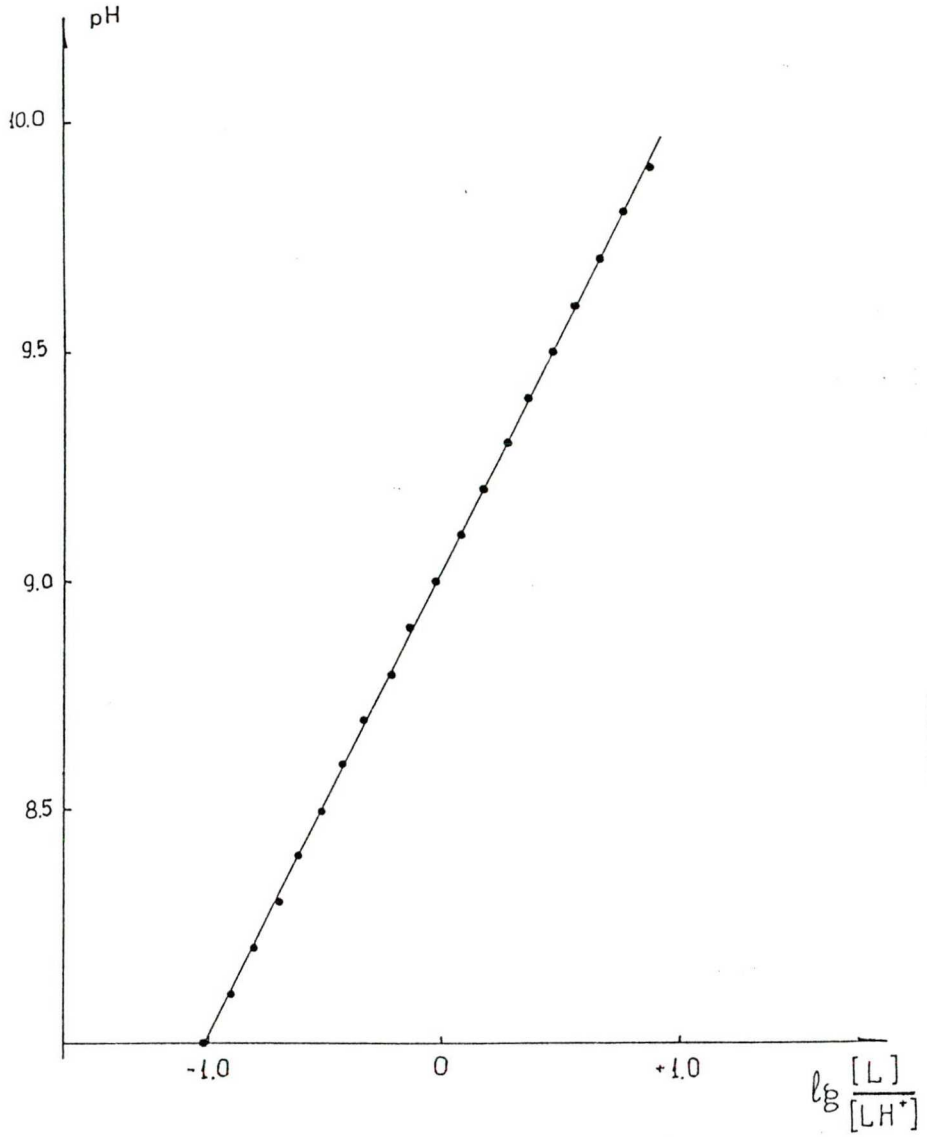
Ha az amino-alkoholok mellett fémionok is vannak az oldatban, olyan komplexképződési reakciók játszódnak le, amelyek az amino-alkoholok protonálódási egyensulyát megváltoztatják.

$$Me^{2+} + LH^+ \rightleftarrows MeL^{2+} + H^+ \qquad (21)$$

$$MeL^{2+} + LH^+ \rightleftarrows MeL_2^{2+} + H^+$$

$$\vdots$$

Ezen a jelenségen alapul Calvin módszere, melynek segitségével a vizsgált amino-alkoholok néhány kiválasztott fém-



21. ábra *A 2-amino-2-metil-1,3-propándiol protonálódási állandójának meghatározása*

a $pH - \log \frac{[L]}{[LH^+]}$ *függvény*

$T = 293\ K$, $\mu = 0{,}5\ mol\ dm^{-3}$ $(NaClO_4)$, *50 tf%-os etanol:víz elegy*

$c_{sav} = 0{,}00957\ mol\ dm^{-3}$, $c_L = 0{,}0048\ mol\ dm^{-3}$

ionnal képzett komplexének stabilitási állandóit meghatároztuk.

Az amino-alkoholok perklórsavas oldatát fémionok jelen- és távollétében 0,01 mol dm^{-3} koncentrációju nátrium-hidroxid mérőoldattal titráltuk meg. A perklórsav koncentrációja 0,25 mol dm^{-3}, az amino-alkoholoké ennél néhány ezred mol dm^{-3}-rel kisebb volt. A réz(II)-, nikkel(II)-, kobalt(II)- és cink(II)ionok koncentrációját 0,0025 mol dm^{-3}-re állitottuk be. A titrálási görbékre a 22. ábrán mutatunk be egy-egy példát. Megfigyelhető, hogy a mérőoldat egy adott térfogatánál fémionok jelenlétében nagyobb a szolvatált protonok koncentrációja ($[H^+]$).

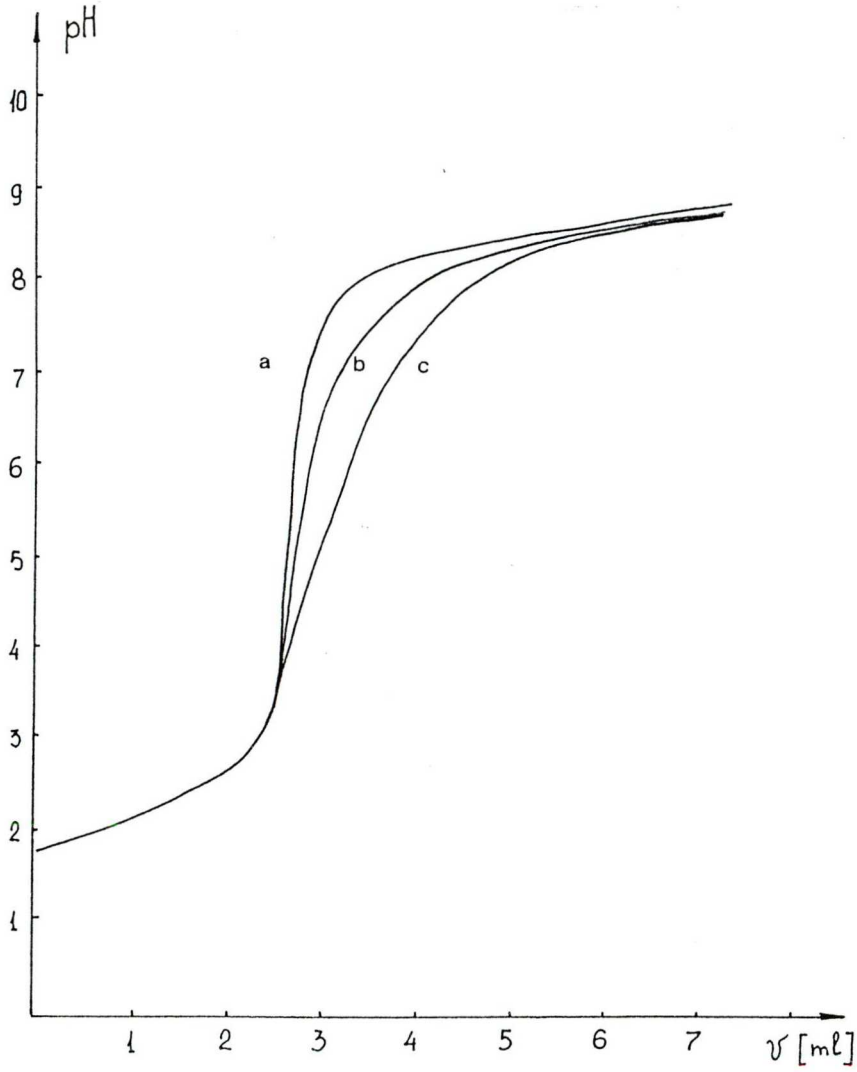
A két görbe különbségéből kiszámitható az egy fémionra átlagosan eső többlet hidroxid(szolvát)ionok száma:

$$\overline{OH} = \frac{(c'_{lug} - c'_{sav} + c'_L) - (c_{lug} - c_{sav} + c_L)}{c'_{Me}} \qquad (22)$$

ahol $\overline{OH}$ az egy fémionra eső többlet hidroxid(szolvát)-ionok száma

c'_{lug}, c'_{sav}, c'_L a nátrium-hidroxid, a perklórsav- és az amino-alkohol analitikai koncentrációja a fémiont is tartalmazó oldatban (az oldat higulását is figyelembe véve)

c'_{Me} a fémion analitikai koncentrációja (az oldat higulását is figyelembe véve)



22. ábra *A réz(II)- és nikkel(II)-1-amino-2-propanol komplex stabilitási állandójának meghatározása Calvin-féle titrálással*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:víz elegyben, c_{NaOH} = 0,01181 mol dm^{-3}

a./ c_{sav} = 0,2442 mol dm^{-3}; c_L = 0,2281 mol dm^{-3}

b./ c_{sav} = 0,2442 mol dm^{-3}; c_L = 0,2281 mol dm^{-3}

$c_{nikkel(II)}$ = 0,0024 mol dm^{-3}

c./ c_{sav} = 0,2442 mol dm^{-3}; c_L = 0,2281 mol dm^{-3}

$c_{réz(II)}$ = 0,0027 mol dm^{-3}

c_{lug}, c_{sav}, c_L a nátrium-hidroxid, a perklórsav éa az amino-alkohol analitikai koncentrációja fémionok távollétében (az oldat higulását figyelembe véve)

Az $\overline{OH}$-szám körülbelül pH = 7-8-ig megegyezik az átlagos koordinációs számmal ($\bar{n}$). Magasabb pH-n azonban jelentőssé válik az amino-csoporton kötött proton saját disszociációja is. Az átlagos koordinációs szám ekkor a (23) összefüggéssel adható meg.

$$\bar{n} = \overline{OH} + \frac{\frac{K_D}{[H^+]}[(c'_{lug} - c'_{sav}) - (c_{lug} - c_{sav})]}{c'_{Me}} \qquad (23)$$

ahol $\bar{n}$ átlagos koordinációs szám

K_D a protonált amino-alkoholok disszociációs állandója ($K_D = \frac{1}{K_H}$)

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezen a szakaszon a titrálási görbék meredeksége nagyon kicsi. A pH-mérés kis pontatlansága is jelentős hibát okoz az átlagos koordinációs szám értékében. Ezért a titrálási görbék csupán pH = 7-8-ig, a görbék "lapossá" válásáig értékelhetők pontosan.

Azokban az esetekben, amikor a titrálás során oldékony komplex vegyület képződött, kiszámitottuk az egyes komplexek kisérleti körülményeinkre vonatkozó (μ = 0,5 mol dm^{-3}, 293 K) stabilitási állandóját. A számitás a

következő összefüggésen alapult.

$$\overline{OH} = \bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\,\beta_2[L]^2 + 3\,\beta_3[L]^3 + \ldots}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \ldots} \qquad (24)$$

ahol β_1, β_2 ... komplex szorzatok

$$\beta_1 = \frac{[MeL]}{[Me][L]}, \quad \beta_2 = \frac{[MeL_2]}{[Me][L]^2}, \ldots$$

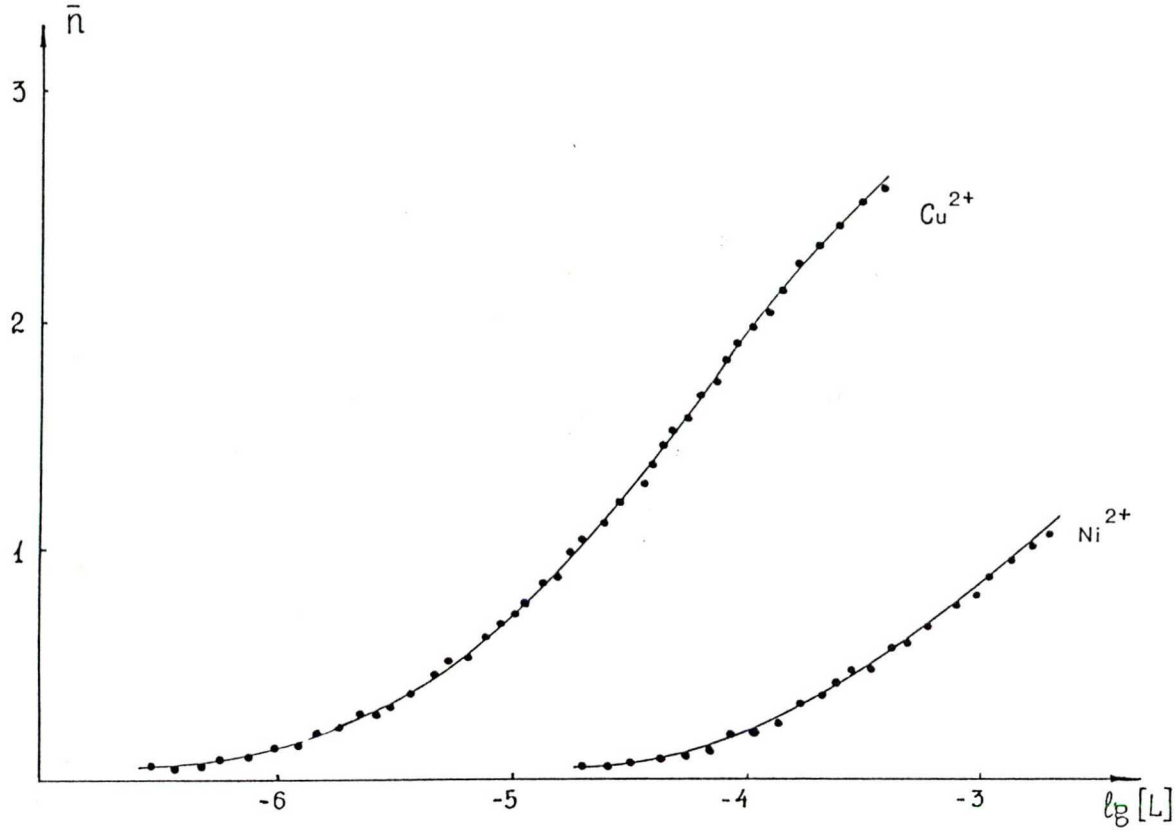
[Me] egyszerü szolvatált fémion koncentrációja

[L] szabad ligandum koncentrációja

[MeL], [MeL_2], ... az egyes komplex részecskék koncentrációja

A számitásokat Commodore 64 tipusu személyi számitógépre irt paraméterillesztő program segitségével végeztük (23. ábra).

Az alifás amino-alkoholokra vonatkozó egyensulyi vizsgálatok eredményeit a 7. táblázatban mutatjuk be, a koncentráció-megoszlási görbék a 24-25. ábrán láthatók. Az amino- és hidroxilcsoportot szomszédos szénatomokon tartalmazó vegyületek aminocsoportjának protonálódási állandója kisebb, mint az 1,3-diszubsztituált vegyületeké. Az utóbb emlitett amino-alkoholokban ugyanis eggyel több szénatom választja el a funkciós csoportokat egymástól. Igy az oxigénnek a nitrogénre gyakorolt elektronszivó hatása (negativ sztatikus induktiv effektus) kevésbé érvényesül, az aminocsoport nitrogénje bázikusabb lesz.



23. ábra *A cisz-2-aminometil-1-cikloheptanol réz(II) és nikkel(II) komplexének átlagos koordinációs száma a szabad ligandum koncentráció függvényében*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:víz elegyben

c_L = 0,226 mol dm^{-3}, $c_{réz(II)}$ = 0,0027 mol dm^{-3}, $c_{nikkel(II)}$ = 0,0024 mol dm^{-3}

••• kísérleti eredmények

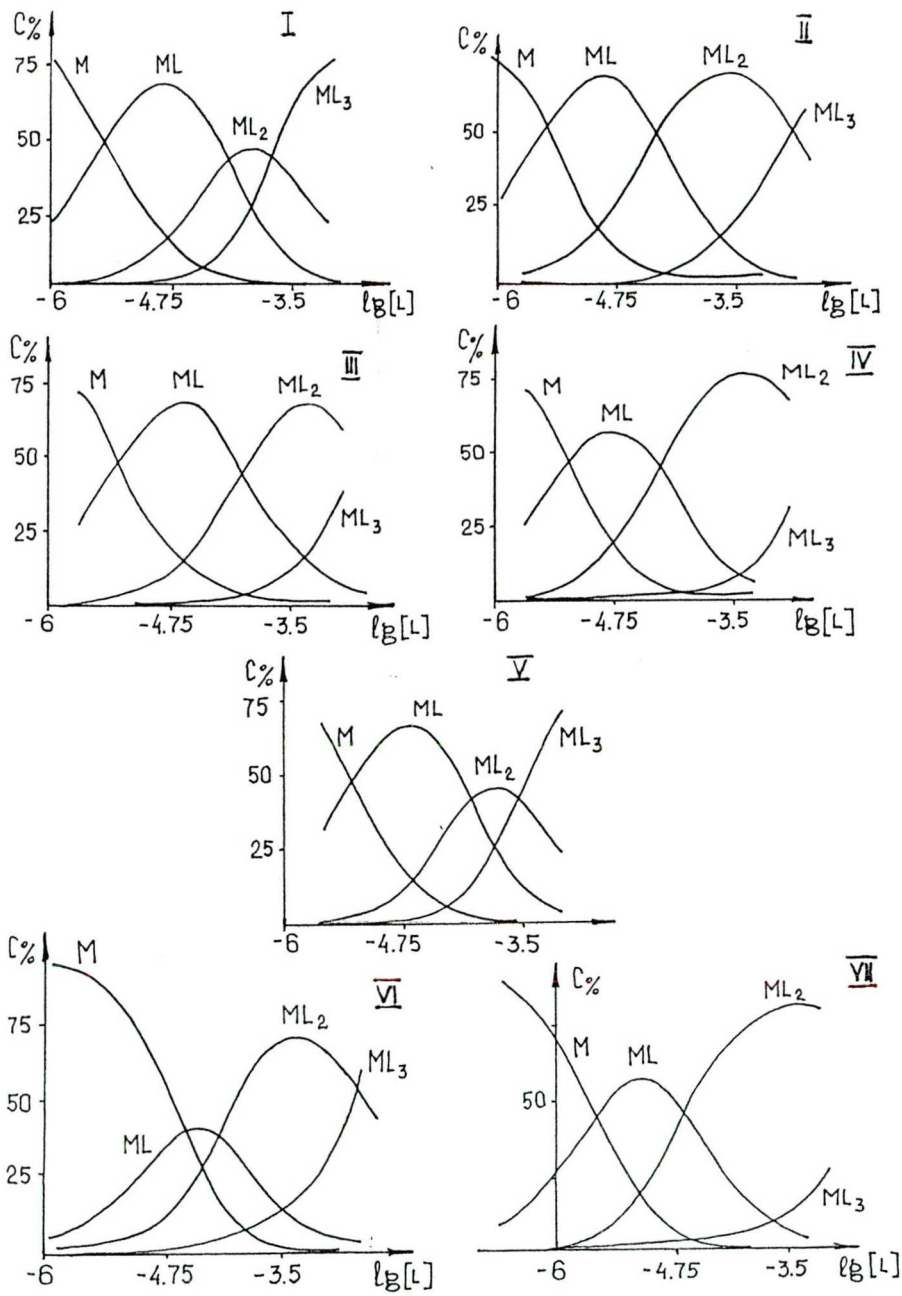
—— számított görbék (réz(II) esetében 1:1, 1:2 és 1:3, nikkel(II) esetében 1:1 és 1:2 összetételü komplex létezésének figyelembe vételével)

7. táblázat A vizsgált nyilt szénláncu telitett amino-alkoholok protonálódási állandója (K_H), valamint réz(II)-és nikkel(II)ionokkal képzett komplexeinek stabilitási állandói (K_1, K_2, K_3) T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol-viz elegyben

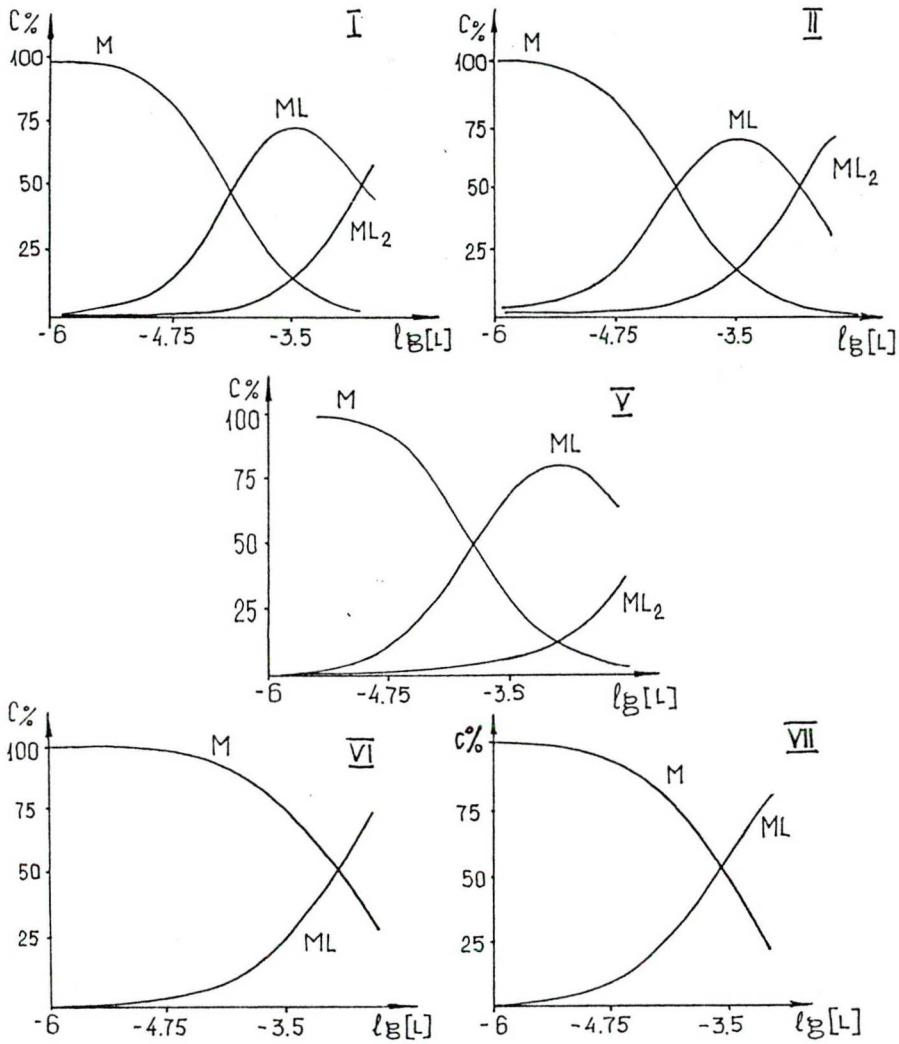
Ligandum	lg K_H	Cu(II)			Ni(II)		Co(II)	Zn(II)
		lg K_1	lg K_2	lg K_3	lg K_1	lg K_2		
etanol-amin(I)	9,49±0,05	5,46±0,06	4,18±0,09	3,71±0,18	4,14±0,09	2,72±0,16	+	+
1-amino-2-propanol(II)	9,53±0,08	5,57±0,06	4,35±0,08	3,14±0,21	4,05±0,12	2,79±0,3	+	-
(±)-2-amino-1--propanol(III)	9,07±0,04	5,28±0,02	4,00±0,06	2,76±0,10				
R(-)-2-amino-1-butanol(IV)	9,05±0.07	5,23±0,03	4,33±0,11	3,15±0,25			+	-
2-amino-2-metil-1,3-propándiol(V)	9,02±0,05	5,30±0,09	4,05±0,07	3,59±0,20	3,87±0,05	2,12±0,21	+	+
3-amino-1-propanol(VI)	9,77±0,09	4,58±0,05	4,15±0,09	2,95±0,19	3,04±0,06		-	-
4-amino-2-butanol(VII)	10,17±0,07	5,58±0,09	4,68±0,11	2,78±0,30	3,68±0,09		-	-

+ 50 tf%-os etanol-viz elegyben oldódó komplex vegyületek képződnek

- titrálás során csapadék kiválást tapasztaltunk



24. ábra *A vizsgált telitett, nyílt láncu amino-alkoholok réz(II) komplexeinek koncentráció megoszlási görbéje* $T = 293\ K$, $\mu = 0,5\ mol\ dm^{-3}$ $(NaClO_4)$, *50 tf%-os etanol:víz elegyben,* $c_{Cu(II)} = 0,0025\ mol\ dm^{-3}$, $c_L = 0,25\ mol\ dm^{-3}$



25. ábra *A vizsgált telitett, nyilt láncu amino-alkoholok nikkel(II) komplexeinek koncentráció megoszlási görbéje*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:viz elegyben, $c_{Ni(II)}$ = 0,0025 mol dm^{-3}, c_L = = 0,25 mol dm^{-3}

Bár az alkalmazott oldószer elegyben jelentősége kisebb, mint apoláros oldószerekben, figyelembe kell vennünk egy molekulán belüli hidrogén-hid kötés kialakulásának lehetőségét is. (N···H-O ill $N^{\oplus}$-H···O). A protonálatlan amino-alkoholokra jellemző N···H-O hidban résztvevő aminocsoport külső reagensekkel szemben mutatott reakciókészsége ugyanis kisebb, mint a szabad aminocsoporté. Az intramolekuláris hidrogén-hid kialakulásának szükséges feltétele az amino- és hidroxilcsoport megfelelő térbeli állása, amely a funkciós csoportokat 1,2-helyzetben tartalmazó amino-alkoholok esetében egy, a másik esetben pedig két C-C kötés mentén végbemenő rotáció utján valósulhat meg. Az 1,3-diszubsztituált vegyületekben tehát a belső hidrogén-hid kötés kialakulásának valószinüsége kisebb. Az oxigénatom nitrogénre gyakorolt hatásának csökkenése, a gyengébb intramolekuláris hidrogén-hid kötés a protonálódási állandó növekedését idézik elő.

Az 1,2-amino-alkoholok csoportján belül is szignifikáns különbségek fedezhetők fel az egyes vegyületek protonálódási állandója között. Ugy tünik azok az amino-alkoholok, amelyekben az aminocsoport primer szénatomhoz kapcsolódik, bázikusabbak. Különösen feltünő ez az 1-amino-2-propanol és a 2-amino-1-propanol esetében, mivel a két vegyület mindössze a funkciós csoportok sorrendjében különbözik egymástól.

Hasonló jelenséggel az irodalomban is találkozhatunk. A 8. táblázatban olyan vegyületpárokat mutatunk be, ahol egy hidrogénnek metilcsoporttal történő helyettesitése a várttal ellentétes hatást vált ki. A 2-amino-bután esetében a metilcsoport pozitiv induktiv (+I) hatása miatt a protonálódási állandó növekedését várnánk az 1-amino-propánéhoz képest, ehelyett csökkenést tapasztalunk. A bemutatott diaminok esetén is hasonló jelenség figyelhető meg, de a különbség csak a második proton bekötődésekor válik jelentőssé. Ugyanakkor látható, hogy a standard reakcióentalpiák az egyes párok esetén a kisérleti hibák határain belül megegyeznek. A protonálódási állandók közötti különbség a standard reakcióentrópiák közötti különbséggel magyarázható.

Az esetünkben tapasztalt "anomális" viselkedést is a protonálódást kisérő szolvatációs folyamatokkal kapcsolatos entrópia változásnak tulajdonitjuk. Valószinü, hogy egy szekunder vagy tercier szénatomhoz kapcsolódó aminocsoport esetében a szolvátburok kialakulása sztérikusan jobban gátolt, mint egy primer szénatomhoz kapcsolódónál, igy a képződött ammóniumion ($R\text{-}NH_3^+$) stabilitása kisebb lesz.

A szolvatációnak, ill. az oldószernek a protonálódási folyamatokban játszott szerepére utalnak a 9. táblázatban bemutatott egyensulyi adatok is. Az 1-amino-2-propanol és a 2-amino-1-butanol protonálódási állandója vizes közegben

8. táblázat Néhány mono- és diamin protonálódási állandója, valamint a reakció standard entalpiája és entrópiája (T = 298 K, vizes közegben)

	$\log K_{H_1}$ $\log K_{H_2}$	ΔH° [kJ mol^{-1}]	ΔS° [J $deg^{-1} mol^{-1}$]	μ [mol dm^{-3}]	Hiv.
1-amino-propán	10,75	-	-	0	[65]
2-amino-bután	10,56	-58,70	5,4	0	[66]
etilén-diamin	9,98	-50,96	20,1	0,5(KNO_3)	[67]
	7,28	-45,61	-13,8	0,5(KNO_3)	[67]
1,2-diamino-propán	9,91	-51,30	17,6	0,5(KNO_3)	[67]
	7,06	-45,56	-17,6	0,5(KNO_3)	[67]
	9,72	-49,87	18,8	0	[68]
	6,61	-40,38	- 8,8	0	[68]
2-metil-1,2-diamino-propán	9,42	-49,29	15,1	0	[68]
	6,18	-40,42	-17,2	0	[68]

9. táblázat Amino-alkoholok protonálódási állandója különböző oldószerekben (T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$))

Amino-alkohol	log K_H		
	vizben	25 tf%-os etanol-viz elegyben	50 tf%-os etanol-viz elegyben
1-amino-2-propanol	9,74±0,05 9,68*[69] 9,70*[70]	9,53±0,03	9,53±0,04
2-amino-1-butanol	9,75*[70]		9,05±0,07

* 298 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} (KNO_3)

---

gyakorlatilag megegyezik, etanol-viz elegyben mindkét amino-alkohol protonálódási állandója csökken, de a 2-amino-1-butanolé nagyobb mértékben. Az etanol nagyobb mérete következtében a képződő szolvátburok térigénye is nagyobb lesz, ezzel együtt meghatározóbbá válik az ammóniumion körül rendelkezésre álló hely nagysága is.

A 7. táblázat második fele a fémionok jelenlétében végzett egyensulyi vizsgálatok eredményeit mutatja be. Réz(II)- és nikkel(II)ionokkal valamennyi általunk vizsgált alifás amino-alkohol jól oldódó komplex vegyülete-

ket képez. Komplexképződés hatására az oldatok szine réz(II) jelenlétében zöldes-kék, nikkel(II) jelenlétében sárgás-zöld lett. A réz(II) és nikkel(II) komplexek stabilitása, az 1,2- és az 1,3-amino-alkoholokat külön-külön tekintve, tendenciózusan követi a protonálódási állandók változását.

Az egyes amino-propanolok réz(II) és nikkel(II) komplexeinek egyensulyi adatait összehasonlitva megállapithatjuk, hogy a 3-amino-1-propanol, nitrogénjének nagyobb bázicitása ellenére is, kisebb stabilitásu komplexeket képez, mint a funkciós csoportokat 1,2-helyzetben tartalmazó változatok. Komplexképződéskor az 1,2-amino-alkoholok esetén ötös, az 1,3-diszubsztituált vegyületek esetében hatos kelátgyürü jön létre. A fent emlitett jelenség oka a hatos kelátgyürük kisebb stabilitása.

Hasonlóan alakul a kobalt(II) komplexek stabilitása is. Az 1,3-amino-alkoholok esetén a titrálás során csapadék kiválást figyeltünk meg, a vizsgált koncentráció- és pH-tartományban oldékony komplexek keletkezését nem tudtuk kimutatni. Az 1,2-helyzetü funkciós csoportokat tartalmazó amino-alkoholok jelenlétében magas pH-n sem észleltünk csapadék képződést, az oldat halvány-sárga szinü volt. A két titrálási görbe azonban nem vált szét, a képződött komplexek stabilitási állandóit ezzel a mód-

szerrel nem tudtuk meghatározni. A cink(II) esetében ilyen viselkedést nem figyeltünk meg.

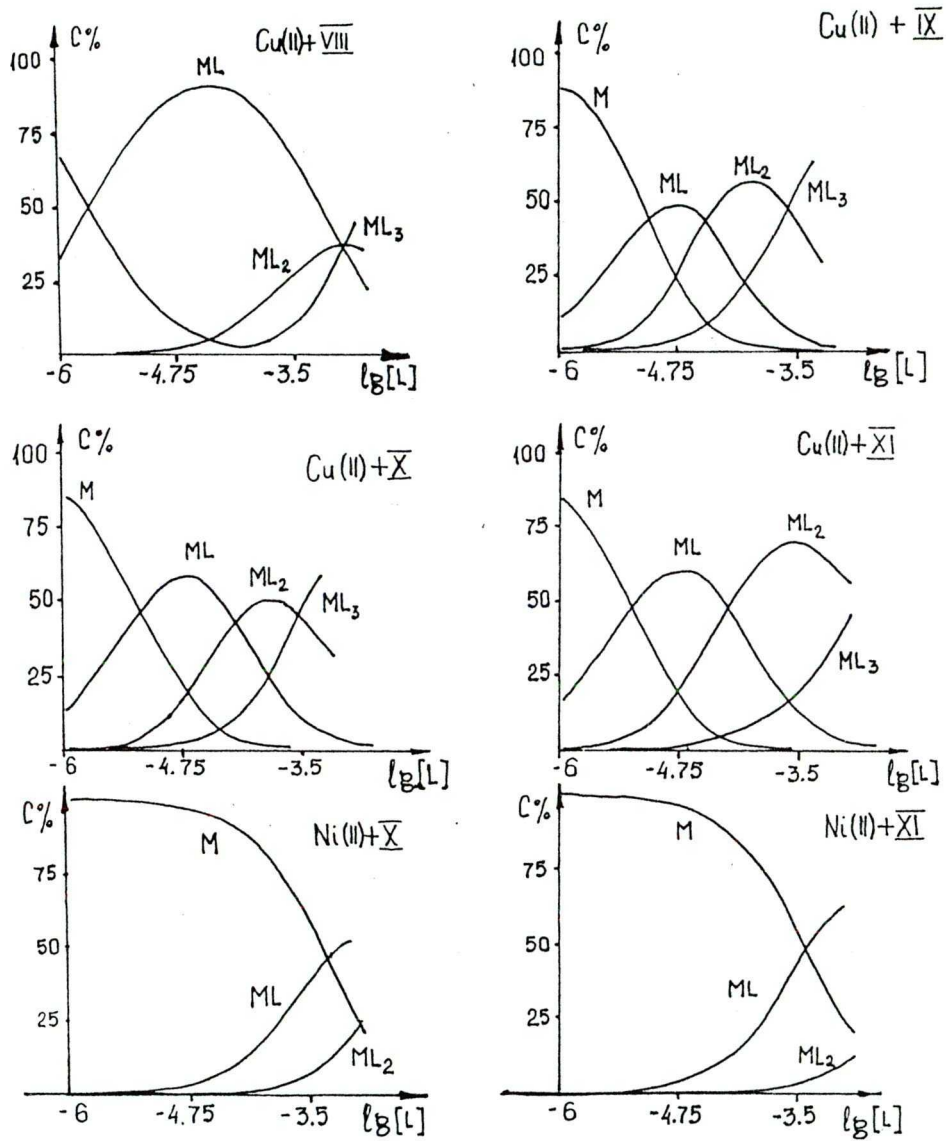
A funkciós csoportokat 1,3-helyzetben tartalmazó, ciklikus amino-alkoholokra vonatkozó kisérleti eredményeket a 10. táblázatban foglaltuk össze, a koncentráció megoszlási görbék a 26. ábrán láthatók. Mig az előző csoportban tárgyalt vegyületekben a funkciós csoportok a C-C kötés vagy kötések mentén szabadon elfordulhatnak, ezekben az amino-alkoholokban a cikloalkán gyürü az egyik C-C kötés mentén rögziti a szubsztituensek egymáshoz viszonyitott helyzetét, az csak a gyürüinverzió eredményeképpen változik meg.

Az egyes cisz-transz izomerpárok protonálódási állandóit összehasonlitva a 2-hidroximetil-ciklohexil-amin esetében karakterisztikus különbség figyelhető meg a cisz- és a transz-izomer között. A transz-izomer bázikusabb. Mivel a két izomerben a kötések polaritása, a szubsztituensek térkitöltése megegyezik, a jelenség csupán a funkciós csoportok helyzetével magyarázható. A cisz-izomer esetében az axiális elhelyezkedésü aminocsoport és a gyürün 3. és 5. pozicióban lévő axiális hidrogének közötti kölcsönhatás (1,3-diaxiális kölcsönhatás) csökkenti a nitrogén bázicitását a transz-izomer nitrogénjéhez képest. Ugyanakkor valószinünek tartjuk azt is, hogy akárcsak a cik-

10. táblázat A vizsgált aliciklusos amino-alkoholok protonálódási állandója (K_H), valamint réz(II) és nikkel(II) komplexeinek szukcessziv stabilitási állandói (K_1, K_2, K_3) T = 298 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:viz elegyben

Ligandum	log K_H	Cu(II)			Ni(II)		Co(II)	Zn(II)
		log K_1	log K_2	log K_3	log K_1	log K_2		
cisz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin(VIII)	9,53±0,04	5,56±0,02	3,11±0,05	3,0±0,3				
transz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin (IX)	9,83±0,07	5,06±0,02	4,48±0,05	3,6±0,1				
cisz-2-aminometil-1--ciklohexanol (X)	9,66±0,05	-	-	-				
transz-2-aminometil--1-ciklohexanol (XI)	9,75±0,04	-	-	-				
cisz-2-aminometil--1-cikloheptanol (XII)	10,04±0,09	5,17±0,04	4,19±0,07	3,53±0,3	3,39±0,05	2,25±0,18	-	-
transz-2-aminometil-1-ciklohepta-nol(XIII)	10,18±0,10	5,25±0,02	4,23±0,09	2,85±0,03	3,33±0,06	2,69±0,15	-	-
cisz-2-hidroximetil-cikloheptil-amin(XIV)	9,91±0,11							
cisz-2-aminometil-1--ciklooktanol (XV)	10,10±0,05							
transz-2-aminometil--1-ciklooktanol (XVI)	10,05±0,08							

- a titrálás során csapadékkiválást tapasztaltunk



26. ábra *A vizsgált ciklusos amino-alkoholok réz(II) és nikkel(II) komplexeinek koncentráció megoszlási görbéje*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:víz elegyben, $c_{Cu(II)} = c_{Ni(II)} = 0,0025$ mol dm^{-3}, $c_L = 0,25$ mol dm^{-3}

lohexánvázas 1,2-amino-alkoholok esetében [29], a szubsztituensek cisz-helyzete erősebb intramolekuláris hidrogén-hid kötés kialakulását teszi lehetővé, ami szintén a protonálódási állandó csökkenéséhez vezet.

A hatnál nagyobb tagszámu gyürüt tartalmazó amino-alkoholok esetében a cisz- és transz-izomerek protonálódási állandója között nem tapasztaltunk különbséget.

A vizsgált amino-alkoholok közül a cisz- és transz--2-hidroximetil-ciklohexil-amin, valamint a cisz- és transz--2-aminometil-1-cikloheptanol jól oldódó komplex vegyületeket képzett a réz(II)ionokkal. A cisz- és transz-2-aminometil-1-ciklohexanol réz(II) jelenlétében történő titrálásakor csapadék kiválást figyeltünk meg, oldható komplexek képződését a vizsgált koncentrációtartományben nem tudtuk kimutatni. A cisz- és a transz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin réz(II) komplexeinek stabilitási állandói között szignifikáns különbség figyelhető meg. Az 1:1 összetételü komplexek stabilitási állandója alapján ugy tünik, hogy a funkciós csoportok cisz-helyzete stabilabb hattagu kelátgyürü kialakulását teszi lehetővé.

A cikloheptán-vázas amino-alkoholok esetében eltünik a cisz- és transz-izomer réz(II) komplexének stabilitása közötti különbség. Ugyanezt tapasztaljuk a nikkel(II) komplexek esetében is. Ez a jelenség valószinüleg a cikloheptán gyürü nagyobb flexibilitásával magyarázható.

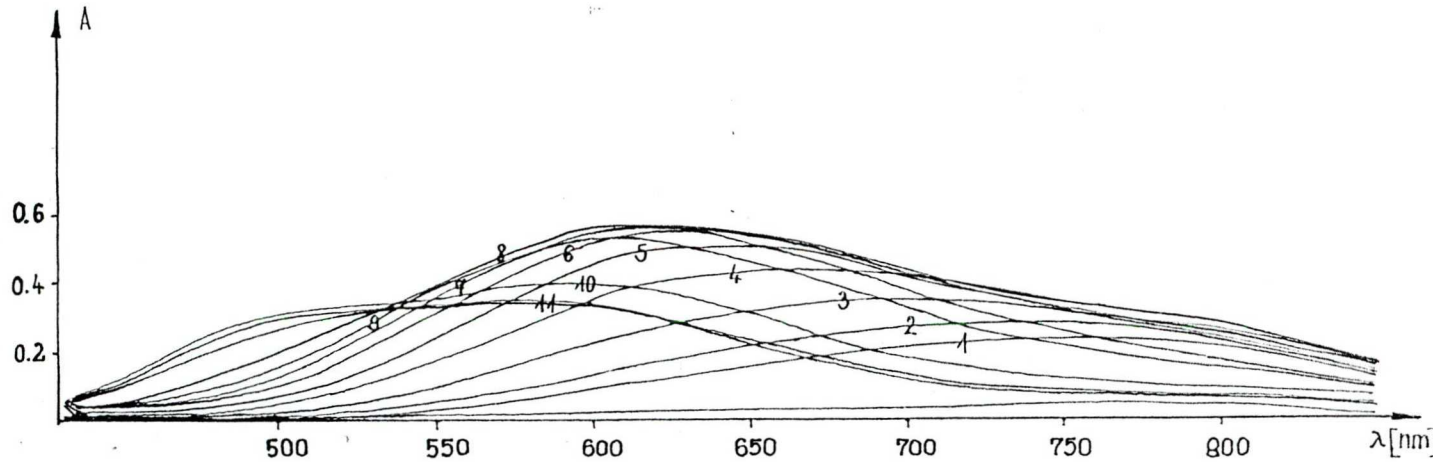
Kobalt(II)- és cink(II)ionok jelenlétében történő titrálás során, a nyilt szénláncu, 1,3-amino-alkoholokhoz hasonlóan, csapadék kiválást tapasztaltunk.

Végül a 7. és 10. táblázatban bemutatott egyensulyi adatok alapján megállapithatjuk, hogy az egyes amino-alkoholok fémion komplexeinek stabilitási állandója cink(II) < < réz(II) > nikkel(II) > kobalt(II) rendben, az Irving-Williams szabálynak megfelelően változik.

4.2.2. Amino-alkoholok réz(II) komplexeinek látható abszorpciós és ESR spektroszkópiás vizsgálata

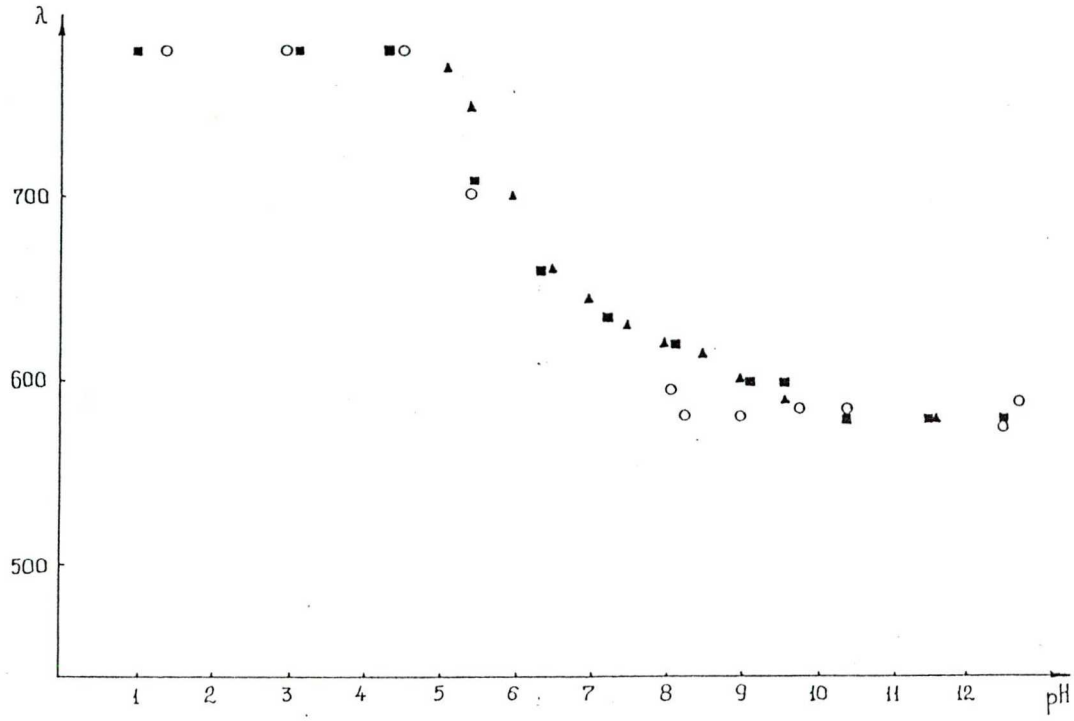
Az előző fejezetben ismertetett egyensulyi mérések alapján meghatároztuk az egyes komplex részecskék összetételét és egyensulyi koncentráció eloszlását, szerkezetükre vonatkozó közvetlen információkat azonban nem nyertünk. Az ESR, valamint a látható abszorpciós spektrumok értékelése lehetőséget nyujt a réz(II) koordinációs szférájában, komplexképződés során bekövetkező változások követésére.

A 27. ábrán a réz(II) - R(-)-2-amino-1-butanol komplex látható abszorpciós spektrumát mutatjuk be különböző pH-kon. Az 1-amino-2-propanol és a 3-amino-1-propanol jelenlétében felvett spektrumok az előzőhöz nagyon hasonló változást mutatnak. Meg kell jegyeznünk, hogy a 3-amino-



27. ábra *A réz(II) - R(-)-2-amino-1-butanol komplex látható abszorpciós spektruma*
T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaCl_4$), 50 tf%-os etanol:víz elegyben, $c_{réz(II)}$ = 0,010 mol dm^{-3} c_L = 0,2035 mol dm^{-3}
Az egyes spektrumokhoz tartozó pH-k a következők:
1./ 5,0, 2./ 5,4, 3./ 5,95, 4./ 6,5, 5./ 7,0, 6./ 7,5, 7./ 8,0, 8./ 8.5, 9./ 8,95, 10./ 9,6 11./ 11,65

-1-propanol esetében pH = 5,5 és 8 között az adott koncentrációviszonyok mellett ($c_{réz(II)}$ = 0,003 mol dm^{-3}, c_L = = 0,5 mol dm^{-3}) csapadék képződést tapasztaltunk, igy a teljes pH-tartományra vonatkozó spektrum nem áll rendelkezésünkre. A 28. ábrán az abszorpciós maximumok helyét ábrázoltuk a pH függvényében. Körülbelül pH = 5-ig nem tapasztaltunk változást, pH = 5 és 10 között viszonylag gyors el-



28. ábra *Réz(II) - amino-alkohol komplexek abszorpciós maximumai a pH függvényében*

T = 293 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:víz elegyben

■■■ *1-amino-2-propanol*

$c_{réz(II)}$ = 0,0101 mol dm^{-3}, c_L = 0,2035 mol dm^{-3}

▲▲▲ *R(-)-2-amino-1-butanol*

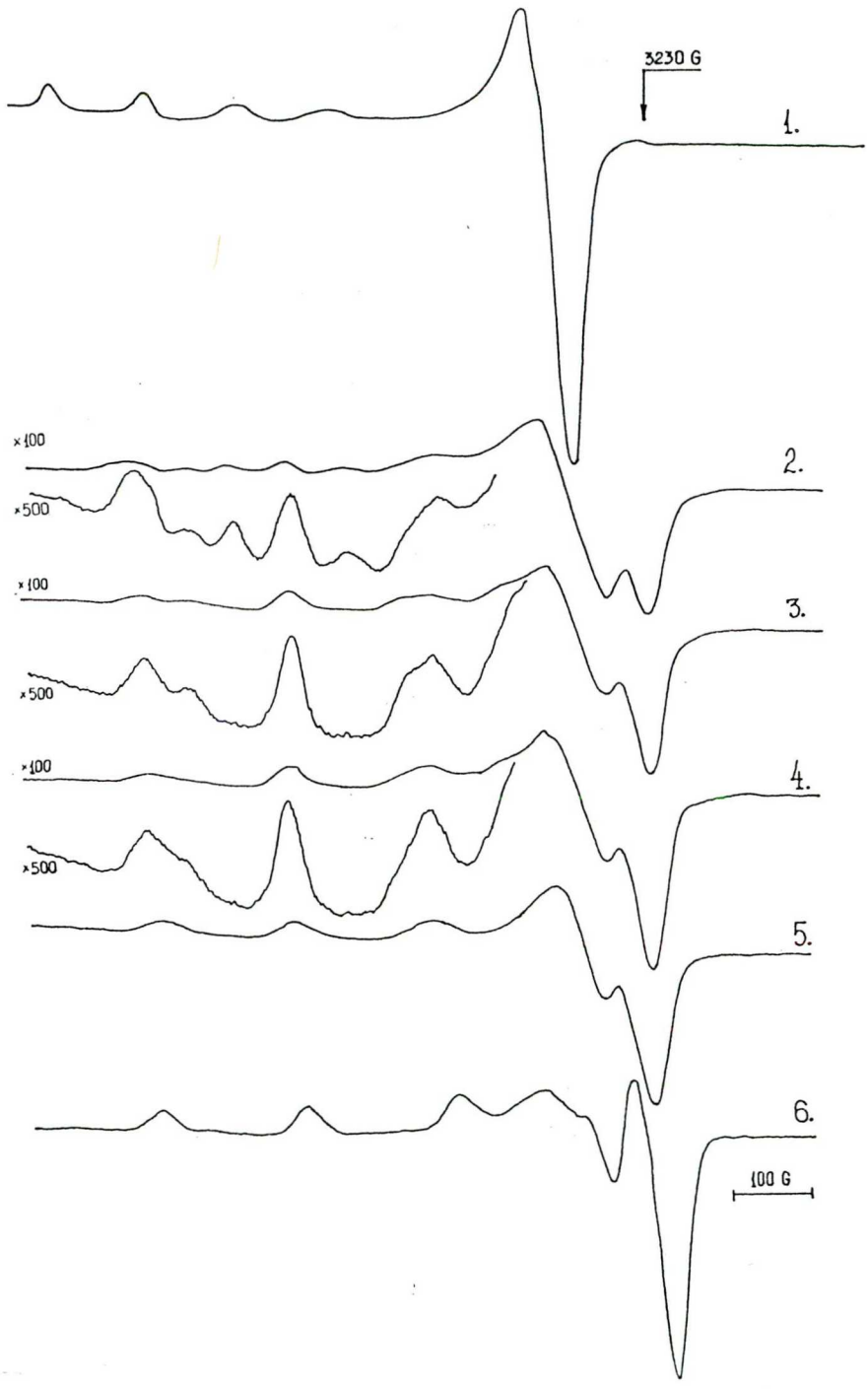
$c_{réz(II)}$ = 0,0101 mol dm^{-3}, c_L = 0,2030 mol dm^{-3}

ooo *3-amino-1-propanol*

$c_{réz(II)}$ = 0,003 mol dm^{-3}, c_L = 0,5 mol dm^{-3}

tolódás figyelhető meg a kisebb hullámhosszak felé. Ez a változás egy vagy több nitrogén atomnak a réz(II) koordinációs szférájába való beépülésével magyarázható. pH = 9 és 10 között ujabb, széles pH-tartományban stabil részecske figyelhető meg. A 3-amino-1-propanol esetében az uj részecske megjelenése körülbelül egy pH egységgel savasabb oldatban következik be.

A réz(II) - amino-alkohol komplexek megfagyasztott oldatainak ESR-spektrumait a látható abszorpciós vizsgálatokkal megegyező koncentráció viszonyok között tanulmányoztuk. A 11. táblázat a réz(II)- 1-amino-2-propanol rendszer ESR-paramétereit tartalmazza. Összehasonlitás céljából megadtuk az egyes komplexfajták potenciometriás mérések alapján számolt egyensulyi koncentráció eloszlását is. Savas közegben, körülbelül pH = 5-ig a szolvatált réz(II)ionra jellemző spektrumot kapunk (29/1. ábra). A pH növekedésével ujabb és ujabb részecskék mutathatók ki. A pH = 6-nál talált, "a"-val jelölt részecske valószinüleg CuL összetételü komplex, amelyben a nitrogén az ekvatoriális sikban köt be. Ugyanazon pH-n még két másik részecske (b',b) jelenléte is megfigyelhető volt (29/2. ábra), amelyeket aztán egészen pH = 7-ig ki tudtunk mutatni (29/3,4. ábra). A csucsok intenzitása alapján megállapitottuk, hogy a két utóbbi komplex mennyiségi aránya körülbelül azonos létezésük egész pH-tartomá-



29. ábra *A réz(II) - 1-amino-2-propanol ESR spektrumai a pH függvényében*
T = 77 K, μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol:viz elegyben, $c_{Cu(II)}$ = 0,0101 mol dm^{-3}, c_L = 0,2035 mol dm^{-3}. Az egyes spektrumokhoz tartozó pH-k a következők: 1./ pH = 2, 2./ pH = 6, 3./ pH = 6,5, 4./ pH = = 7, 5./ pH = 7,7, 6./ pH = >11

11. táblázat a réz(II)-1-amino-2-propanol komplexek ESR paraméterei (77 K-en), valamint az egyensúlyi koncentrációk eloszlása (293 K-en)

pH	M	ML (%)	ML_2	ML_3	$g_\parallel$	$A_\parallel$[G]	$g_\perp$	a_N[G]	pqr	
<1	100				2,435	114	2,089			x
1-2	100				2,435	114	2,089		100	x
6	2	41,6	52,0	4,3	2,335	134	2,077		110	a
					2,267	143			120	b'
					2,256	183			120	b
6,5	0,3	17	65,9	16,6	2,267	143	2,072		120	b'
					2,262	183			120	b
7	0,02	4,5	53,6	41,9	2,267	143	2,069		120	b'
					2,262	179			120	b
7,7	0,0004	0,5	20,8	78,7	2,256	171	2,063		130	c
8					2,244	183	2,063		13-1	d
8,5					2,239	187	2,058	13	13-1	d
9,8					2,240	187	2,057	13	13-1	d
>11					2,243	186	2,058	13	13-1	d

μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol-víz elegyben

$c_{réz(II)}$ = 0,0101 mol dm^{-3}, c_L = 0,2035 mol dm^{-3}

p, q, r a $Cu_pL_qH_r$ komplex együtthatói, ahol L a semleges amino-alkoholt jelenti

g értékek becsült hibája $\pm$ 0,002, $A_\parallel$ becsült hibája: $\pm$ 2 G

nyában. Ezért valószinünek tartjuk, hogy a CuL_2 összetételü komplex két geometriai izomerjéről van szó. Ha a "b" részecske paramétereit összehasonlitjuk az "a" részcske megfelelő paramétereivel, a $g_{||}$ csökkenését és az $A_{||}$ növekedését figyelhetjük meg. Ez a változás arra utal, hogy a "b" részecskében mindkét nitrogén az ekvatoriális sikban helyezkedik el. A "b'" részecske viszonylag magas $g_{||}$ és alacsony $A_{||}$ értékét a réz(II) oktaéderes koordinációs szférájának nyulása is okozhatja [71]. Ugyanakkor nem zárható ki annak a lehetősége sem, hogy csak egy nitrogénatom koordinálódik az ekvatoriális sikban, a második pedig axiális helyzetben köt be.

A pH = 7,7-nél kapott tiszta spektrum (29/5. ábra) uj domináns molekulafajtát (c) jelez. Az egyensulyi mérések alapján feltételezzük, hogy a CuL_3 összetételü komplexről van szó. Az ekvatoriálisan koordinálódott nitrogének számára az ESR paraméterekből sem tudtunk egyértelmüen következtetni. Ezek értékét ugyanis több más tényező: az oktaéderes koordinációs szféra tetragonális torzulása, az ekvatoriális sikban bekövetkező esetleges tetraéderes torzulás, valamint a viszontkoordináció mértéke [71] is jelentősen befolyásolja. Igy nem dönthető el bizonyosan, hogy a három nitrogénatom közül hány kötődik az ekvatoriális sikban, bár az ESR-paraméterek alapján 2 ekvatoriális nitrogénatom jelenléte látszik legvalószinübbnek.

A réz(II) - R(-)-2-amino-1-butanol rendszer ESR paramétereit a 12. táblázatban foglaltuk össze. A $g_{||}$, $A_{||}$ és $g_{\perp}$ értékek bizonyitják, hogy ebben az esetben is az előzőekhez hasonló összetételü és szerkezetü részecskék keletkeznek. E ligandum CuL_2 összetételü komplexe esetében geometriai izoméria utaló jelet nem tapasztaltunk. pH = 6,6 és 7,4 között fel nem oldott hiperfinom szerkezetü ESR-spektrum szuperponálódott a "b", illetve a "c" komplex spektrumára, ami a fagyasztás során végbemenő kismértékü csapadékkiválásnak tulajdonitható. Mindez összhangban van a két amino-alkohol réz(II) komplexének egyensulyi adatai között tapasztalt különbséggel, azzal, hogy az R(-)-2-amino-1-butanol réz(II) komplexei kisebb stabilitási állandóval rendelkeznek.

A réz(II)-3-amino-1-propanol rendszer esetén, ahogy ezt a látható abszorpciós vizsgálatoknál már emlitettük, pH = 6,5 és 8 között csapadékképződést tapasztaltunk. Savas közegben a szolvatált réz(II)ionon kivül csak a CuL összetételü komplexet tudtuk kimutatni. Az ESR-paraméterek változása: a g-értékek csökkenése és az $A_{||}$ növekedése a szolvatált réz(II)ion paramétereihez képest ($g_{||}$ = = 2,350; $A_{||}$ = 127 G, $g_{\perp}$ = 2,082) arra utal, hogy az emlitett részecskében a nitrogén donoratom az ekvatoriális sikban kötődik be.

Körülbelül pH = 8 felett mindhárom amino-alkohol ese-

12. táblázat A réz(II) - R(-)-2-amino-1-butanol komplexek ESR paraméterei (77 K-en), valamint az egyensulyi koncentrációk eloszlása (293 K-en) [μ = 0,5 mol dm^{-3} ($NaClO_4$), 50 tf%-os etanol-viz elegyben, $c_{réz(II)}$ = 0,0101 mol dm^{-3}, c_L = 0,2035 mol dm^{-3}]

pH	M	ML	ML_2	ML_3	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$[G]	$g_{\perp}$	a_N[G]	pqr	
		(%)								
1-2	100				2,435	115	2,089		100	x
2,3	100				2,435	115	2,089		100	x
5.1	16	58	27	0,2	2,435	115	2,089		100	x
					2,335	145	2,069		110	a
5,95	0,9	23	72	4,1	2,335	145	2,069		110	a
					2,264	174	2,060		120	b
6,6	0,05	5,5	76	19	2,264	174	2,060		120	b
7,0	0,009	2,1	63	35	2,264	174	2,060		120	b
7,4	0,0007	0,48	40	60	2,259	162	2,069		130	c
8,1					2,239	187	2,054	13	13-1	d
8,65					2,239	187	2,054	13	13-1	d
9,0					2,239	187	2,054	13	13-1	d
10,3					2,239	187	2,054	13	13-1	d

p, q, r a $Cu_pL_qH_r$ összetételü komplex együtthatói, ahol L a semleges amino-alkohol molekulát jelenti

g értékek becsült hibája: $\pm$0,002, $A_{\parallel}$ becsült hibája: $\pm$ 2 G

tében uj, széles pH-tartományban domináns részecske jelenik meg (d) (29/7. ábra). A három különböző amino-alkohol réz(II) komplexére vonatkozó ESR-paraméterek szinte teljesen megegyeznek (11. és 12. táblázat).(Réz(II) - - 3-amino-1-propanol: $g_{||} = 2,236$; $A_{||} = 188$ G, $g_{\perp} = 2,057$; $a_N = 12$ G.) A "d" részecske paramétereit a "c" paramétereihez viszonyitva, a $g_{||}$ és $g_{\perp}$ kis csökkenését, illetve az $A_{||}$ kicsi, de határozott növekedését tapasztaljuk. pH ~ 9 fölött, a 3-amino-1-propanol esetében már pH ~ 8 fölött, a látható abszorpciós sáv a nagyobb energiák irányába tolódik el. Az ekvatoriálisan koordinálódó nitrogének számára vonatkozóan itt sem vonhatunk le egyértelmü következtetést. A "d" és "c" ESR-paraméterei közötti különbségek oka lehet a három ligandummolekula donoratomjainak átrendeződése, az ekvatoriális nitrogének számának növekedése. Emellett egy kötött vizmolekulának vagy egy kötött amino-alkohol alkoholos hidroxilcsoportjának deprotonálódásával mindenképpen számolnunk kell. Szabó-Plánka és munkatársai [72] a réz(II)-peptid komplexek esetében megfigyelték, hogy az ekvatoriálisan kötött vizmolekula deprotonálódásakor, miközben az ekvatoriális nitrogének száma nem változott, az $A_{||}$ értéke csökkent, ugyanakkor a látható abszorpciós sáv nem tolódott el. Ezzel szemben a treonin és a szerin réz(II) komplexének esetében, ahol az alkoholos hidroxilcsoport deproto-

nálódását pH-metriásan [73] bizonyitották, a $g_{||}$ kis csökkenését, a $A_{||}$ növekedését, ugyanakkor a látható abszorpciós maximum kis kék eltolódását tapasztalták [74]. Mivel esetünkben ez utóbbiakkal analóg változások figyelhetők meg, valószinünek tartjuk, hogy egy amino-alkohol alkoholos hidroxilcsoportjának deprotonálódása játszódik le.

A látható szinképsáv lugos oldatban bekövetkező kék eltolódása bázikusabb pH-n következett be, mint a "d" részecske megjelenése a megfagyasztott oldatban. E tényt a kisérleti körülmények eltérésének tulajdonitjuk. Bár a tapasztalat szerint [72, 74] a szobahőmérsékletü és a megfagyasztott oldatban fennálló koncentráció megoszlási viszonyok általában csak kevéssé térnek el (savas és semleges közegben saját adataink is ezt támasztják alá), esetenként a rendszerben előforduló komplexek képződési állandóinak hőmérsékletfüggése jelentősen különbözhet. Szabó-Plánka és munkatársai [72] például olyan domináns réz(II)-dipeptid komplexeket mutattak ki megfagyasztott oldatokban, amelyek az adott pH-n és koncentrációviszonyok között szobahőmérsékleten egyáltalán nem, vagy csak kis mennyiségben voltak jelen. A jelenség értelmezésére az oldat tulhütését is feltételezték. Valószinünek tartjuk, hogy a kék eltolódás bekövetkeztének a "d" részecske megjelenésének pH-értéke hasonló okok miatt tér el szoba- ill. alacsony hőmérsékletü rendszerekben.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során néhány biológiai szempontból fontos ligandum koordinációs kémiai viselkedését tanulmányoztam különböző fémionok mellett. A vizsgált vegyületek két nagy csoportba: a cukrok, illetve cukortipusu vegyületek és az amino-alkoholok csoportjába sorolhatók.

A cukortipusu vegyületek közül néhány polialkoholt, mono- és diszaharidot, valamint polihidroxi-karbonsavat választottunk modellvegyületnek. A cink(II)-, kalcium(II)-, magnézium(II)ionok és a kiválasztott vegyületek közötti kölcsönhatást papirelektroforézissel vizsgáltuk, közel semleges közegben. Komplexképződés, ezzel a módszerrel, csak a nátrium-D-glukonát és a nátrium-laktobionát esetében mutatható ki. Mértéke cink(II) > kalcium(II) > magnézium(II) irányban csökken.

A részletesebb vizsgálatokat polarográfiás módszerrel végeztük. A cink(II)ion diffuziókontrollált, reverzibilis polarográfiás lépcsője a D-glukonát, illetve laktobionátion jelenlétében kvázi-reverzibilissé válik. A kvázi-reverzibilis polarográfiás lépcsők értékelésére a Matsuda és Ayabe [56, 57] által javasolt módszert alkalmaztuk. Az igy kapott elméleti reverzibilis féllépcsőpotenciálok eltolódása alapján számitott komplex stabilitási állandók jól egyeznek a D-glukonátion esetében rendelkezésre álló irodal-

mi adatokkal. A módszer ugyanakkor lehetőséget nyujtott a csepegő higanyelektródon lejátszódó bruttó elektródfolyamatok néhány kinetikai paraméterének meghatározására is.

pH = 12-nél a D-glukonát és laktobionátionokon kivül a D-fruktóz és a szaharóz is komplexet képez a cink(II)-ionokkal. A jelenség oka, hogy ilyen magas pH-n megindul az alkoholos hidroxilcsoportok deprotonálódása.

Lugos közegben a cink(II)ionok ligandumok jelen- és távollétében is irreverzibilis polarográfiás lépcsőket adnak. Értékelésük, az egyensulyi állandók számitása a Biernat [64] által javasolt módszerrel történt. Néhány különböző lugkoncentrációnál (pH = 12 és 13 között) meghatároztuk a fent emlitett négy cukortipusu vegyület cink(II) komplexének az adott kisérleti körülményekre vonatkozó látszólagos stabilitási állandóját. Ugy találtuk, hogy az a vizsgált pH-tartományban nem változik számottevően a lugkoncentrációval. A deprotonált és deprotonálatlan alkoholos hidroxilcsoportok arányának a pH-val egyirányu növekedését ugyanis a hidroxidionok mennyiségének növekedése ellensulyozza. Ez utóbbi hidroxo vegyes komplexek képződéséhez vezethet.

A továbbiakban néhány telitett, nyilt szénláncu és ciklusos amino-alkohol koordinációs kémiai viselkedését tanulmányoztuk főként pH-metriás módszerrel. A vizsgála-

tokat a Tanszéken összeállitott automata titrálóberendezés segitségével végeztük. Meghatároztuk a vizsgált amino-alkoholok aminocsoportjának protonálódási állandóját, valamint réz(II)- és nikkel(II)ionokkal képzett komplexeinek stabilitási állandóit.

A telitett, nyilt szénláncu amino-alkoholok egyensulyi adatait összehasonlitva, megállapitható:

1. Az 1,3-amino-alkoholok nagyobb protonálódási állandóval rendelkeznek, mint az 1,2-amino-alkoholok. Valószinünek tartjuk, hogy a funkciós csoportok 1,3-helyzetében az oxigénatom nitrogénre gyakorolt elektronszivó hatása kisebb, ugyanakkor egy intramolekuláris hidrogén-hid kötés kialakulásának feltételei is kedvezőtlenebbek, mint 1,2-helyzetben.

2. Az 1,2-amino-alkoholok közül kisebb protonálódási állandóval rendelkeznek azok, amelyekben az aminocsoport szekunder vagy tercier szénatomhoz kapcsolódik. A jelenség valószinüleg a protonálódást kisérő szolvatációs változásokkal magyarázható.

3. A réz(II) és nikkel(II) komplexek képződési állandói, külön-külön tekintve az 1,2- és az 1,3-amino-alkoholok csoportját, tendenciózusan követik a protonálódási állandók változását.

4. Az egyes amino-propanolok fémion komplexei közül az amino- és hidroxilcsoportot 1,2-helyzetben tartalmazók nagyobb stabilitási állandókkal rendelkeznek, mivel az öt-

tagu kelátgyürü stabilitása nagyobb mint a hattagué.

A ciklusos amino-alkoholok protonálódási és fémion komplexeinek stabilitási állandóit összehasonlitva, megfigyelhető:

1. A cisz-2-hidroximetil-ciklohexil-amin protonálódási állandója kisebb mint a transz-izomeré. A jelenség oka valószinüleg a cisz-izomer aminocsoportja és a ciklohexán gyürü 3. és 5. pozicióban lévő hidrogénje közötti kölcsönhatás, valamint egy erősebb intramolekuláris hidrogén-hid kötés kialakulásának lehetősége (-N···H-O).

2. A ciklohexán származékok esetében a cisz-izomer stabilabb komplexet képez. A gyürü tagszámának, ezzel együtt flexibilitásának növekedésével eltünik a fémkomplexek stabilitása közötti különbség.

Felvettük a réz(II)-1-amino-2-propanol, -R(-)-2-amino-1-butanol, és a -3-amino-1-propanol komplex látható abszorpciós és ESR-spektrumát a pH függvényében. A spektrumok alátámasztották a potenciometriás mérések eredményeit, ugyanakkor uj információkkal szolgáltak a réz(II) koordinációs szférájának szerkezetére vonatkozóan.

6. IRODALOMJEGYZÉK

1. J. A. Rendleman, Adv. Carbohydr. Chem., 21, 209 (1966)
2. J. A. Mills, Biochem. Biophys. Res. Comm., 6, 418 (1961)
3. S. J. Angyal, D. J. McHugh, J. Chem. Soc., 3682 (1957)
4. S. J. Angyal, R. J. Hickman, Aust. J. Chem., 28, 1279 (1975)
5. S. J. Angyal, J. A. Mills, Aust. J. Chem., 32, 1993 (1979)
6. S. J. Angyal, D. Greeves, Aust. J. Chem., 29, 1223 (1976)
7. S. J. Angyal, D. Greeves, L. Littlemore, V. A. Pickles, Aust. J. Chem., 29, 1231 (1976)
8. J. Ollis, V. J. James, S. J. Angyal, P. M. Pojer, Carbohydr. Res., 60, 219 (1978)
9. S. J. Angyal, D. Greeves, V. A. Pickles, Carbohydr. Res., 35, 165 (1974)
10. S. J. Angyal, Y. Kondo, Aust. J. Chem., 33, 1013 (1980)
11. S. J. Angyal, Aust. J. Chem., 25, 1957 (1972)
12. H. Lönnberg, A. Vesala, Carbohydrate Res., 78, 53 (1980)
13. H. Lönnberg, A. Vesala, R. Käppi, Carbohydrate Res., 86, 137 (1980)
14. A. Vesala, H. Lönnberg, Acta Chem. Scand. A35, 123 (1981)
15. A. Vesala, H. Lönnberg, R. Käppi, J. Arpalahti, Carbohydr. Res., 102, 312 (1982)
16. A. Vesala, R. Käppi, P. Leikoinen, Finn. Chem. Lett., 45 (1983)

17. A. Vesala, R. Käppi, H. Lönnberg, Carbohydr. Res., 119, 25 (1983)

18. A. P. G. Kieboom, H. M. A. Buurmans, L. K. van Leeuwen, H. J. van Benschop., Recl. Trav. Chim. Poys--Bas, 98, 393 (1979)

19. Grebenikov, Vuszkrebcov, Budarin, Zs. Neorg. Him., 1, 29 (1984)

20. J. P. Morel, C. Lhermet, Can. J. Chem., 63, 2639 (1985)

21. J. P. Morel, C. Lhermet, N. Morel-Desrosiers, Can. J. Chem., 64, 996 (1986)

22. A. M. Alvarez, N. Morel-Desrosiers, J. P. Morel. Can. J. Chem., 65, 2656 (1987)

23. R. K. Cannan, A. Kibrick, J. Am. Chem. Soc., 60, 2314 (1938)

24. C. Panda, R. K. Patnaik, Indian J. Chem., Sect. A., 14A 6 , 446 (1976)

25. O. M. Parkash, S. K. Bhasin, O. S. Jain, J. Less-Common Metals, 60, 179 (1978)

26. T. Tamura, M. Miyazaki, Chem. Pharm. Bull., 13(3), 333 (1965)

27. M. Miyazaki, S. Nishimura, A. Yoshida, N. Okubo, Chem. Pharm. Bull., 27(2), 532 (1979)

28. G.Drefahl, H. Zimmermann, Chem. Ber., 91, 283 (1957)

29. G. Drefahl, H. Zimmermann, K. Gehrke, Chem. Ber. 93, 509 (1960)

30. G. Drefahl, G. Heiblein, Chem. Ber., 94, 915 (1961)

31. G. Drefahl. H. Zimmernann, Chem. Ber., 93, 1809 (1960)

32. C. Drefahl., G. Heublein, Che,. Ber., 94, 922 (1961)

33. C. J. Hawkins and J. A. Palmer, Aust. J. Chem., 31, 1689 (1978)

34. G. Nieuwpoort, W. L. Groeneveld, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 99, 394 (1980)

35. G. Nieuwpoort, G. C. Verschoor, Inorg. Chem., 20, 4079 (1981)

36. G. Nieuwpoort, J. Reedijk, Recl. Trav. Chim. Pays--Bas, 100, 378 (1981)

37. G. Nieuwpoort, A. J. de Kok, C. Romers, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 100, 177 (1981)

38. G. Nieuwpoort, J. Koek, J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta, 73, 11 (1983)

39. T. Lindgren, R. Sillanpää, T. Nortia, K. Phijala, Inorg. Chim. Acta, 73, 153 (1983)

40. Lindgren, R. Sillanpää, T. Nortia, K. Pihlaja, Inorg Chim. Acta, 82, 1 (1984)

41. E. V. Klenskaya, M. Kh. Karapetyasnk, Russ. J. Inorg. Chem., 11, 1478 (1966)

42. C. Douheret, Bull. Soc. Chim. France, 2915 (1965)

43. L. Cockerell, H. F. Walton, J. Phys. Chem., 66, 75 (1962)

44. R. D. Hancock, Inorg. Chim. Acta, 49, 145 (1981)

45. J. M. Antelo, F. Arce, F. Rey, A. Varela, Polyhedron, 6, 1279 (1987)

46. J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, A. Varela, Annali di Chim., 209 (1981)

47. J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, M. C. Regal, A. Varela, J. Chem. Res. (M) 1501 (1982)

48. P. E. Sturrock, Anal. Chem., 35, 1092 (1963)

49. J. R. Siefker, R. V. Aroc, Talanta, 33, 768 (1986)

50. West, Holden, H. Schwaderer, Org. Synth., Coll. Vol. III., Horning I.

51. G. Bernáth, K. Kovács, K. L. Láng, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 64, 183 (1970)

52. G. Bernáth, K. Kovács, K. L. Láng, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 65, 349 (1970)

53. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarograph 271, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y. 1946.

54. H. Matsuda, Y. Ayabe, Bull. Chem. Soc. Jpn, 29, 134 (1956)

55. H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochemie 63, 1164 (1959)

56. H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochemie 66, 469 (1962)

57. H. Matsuda, Y. Ayabe, K. Adachi, Z. Electrochemie, 67 593 (1963)

58. D. D. DeFord, D. N. Hume, J. Am. Chem., Soc., 73, 5321 (1951)

59. H. Irwing, Advances in polarography I., 42, Pergamon Press (1960)

60. A. Ringboom, L. Eriksson, Acta Chem. Scand., 7, 1105 (1953)

61. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Dritter Ergänzningsband I., Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. S 239.

62. A. E. Stearn, J. Phys. Chem., 35, 226 (1931)

63. J. J. Christensen, J. H. Ryttting, R. M. Isatt. J. Chem. Soc. (B), 1646 (1970)

64. J. Biernat, Theory and structure of complex compounds, 627, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Párizs (1964)

65. G. Girault-Vexlearschi, Bull. Soc. Chim. France, 589 (1956)

66. N. F. Hall, M. R. Sprinkle, J. Am. (1932)

67. A. Vacca, D. Arenare, J. Phys. Chem., 71, 1495 (1967)

68. H. K. Powell, N. F. Curtis, J. Chem. Soc. B , 1205 (1966)

69. J. L. Hall. R. B. Simmons, E. Morita, D. Joseph, J. F. Gavlas, Anal. Chem. 43, 634 (1971)

70. L. C. Van Pouche, E. Eeckhaut, Bull. Soc. Chim. Belges, 81, 363 (1972)

71. S. K. Hoffmann, J. Goslar, M. Osman, Acta Phys. Pol. 70, 43 (1986)

72. T. Szabó-Pláka, G. Peintler, O. Rockenbauer, M. Győr, M. Varga-Fábián, L. Institórisz, L. Balázspiri, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1925 (1989)

73. I. Nagypál, E. Farkas, A. Gergely, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 214 (1975).

74. T. Szabó-Plánka, A. Rockenbauer, M. Győr, G. Gaizer, J. Coord. Chem., 17, 69 (1988)

Felhasználom az alkalmat, és ezen a helyen is köszönetet mondok Dr. Burger Kálmán tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tudomány doktorának, aki a témát kijelölte, munkámat mindvégig nagy figyelemmel kisérte és irányitotta.

Köszönettel tartozom Dr. Horváth Istvánnak, Dr. Labádi Imrének, Dr. Nagy Lászlónak, Dr. Plankáné Szabó Teréziának, Dr. Véber Margitnak és a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék többi dolgozójának a munkám során nyujtott sokoldalu szakmai segitségért, Simon Ernőnének a gyors és pontos gépelésért.

Végül köszönetemet fejezem ki Dr. Dobler Lászlónénak és munkahelyem valamennyi dolgozójának, hogy munkám befejezésére biztattak, s azt a rendelkezésre álló minden eszközzel segitették.