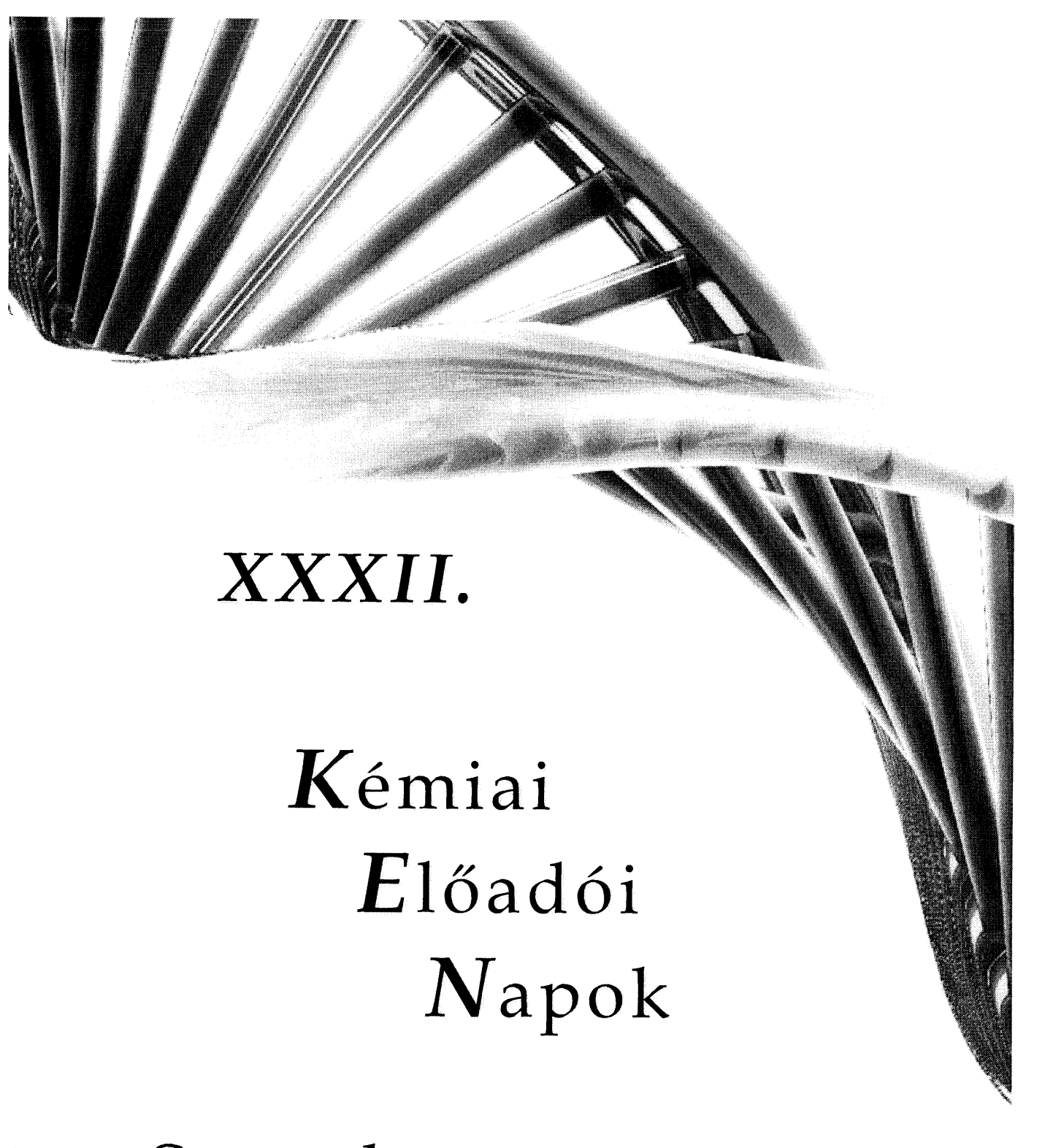




*XXXII.*

*Kémiai  
Előadói  
Napok*

*Szeged, 2009. október 26-28.*

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

# **XXXII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK**

*Program és előadás-összefoglalók*



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza  
Szeged, 2009. október 26-28.

Szerkesztették:

***Janáky Csaba***

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

***Németh Zoltán***

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

ISBN

# A GLÜKONÁT/ $\text{Ca}^{2+}$ RENDSZER EGYENSÚLYI KÉMIAJA VIZES OLDATOKBAN

**Pallagi Attila<sup>1,2</sup>, Sebők Pál<sup>1</sup>, Pálinkó István<sup>1</sup>, Sipos Pál<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7

## Bevezetés

A kalcium-glükonát élettani hatása miatt széleskörűen tanulmányozott vegyület. Meglepő módon vizes oldatbeli kémiaja, különösen a valószínűsíthetően létrejövő komplex szerkezete nem kellőképpen tisztázott. Ezért elvégeztük a nátrium-D-glükonát/sósav és nátrium-D-glükonát/kalcium-klorid vizes rendszerek vizsgálatát a multinukleáris NMR spektroszkópia módszerével különböző ionerősségeknél (1-5 M NaCl) azzal a céllal, hogy megvizsgáljuk a  $\text{Ca}^{2+}$  és a glükonát ion közötti komplexképződési egyensúly(oka)t, a mérések segítségével stabilitási állandókat határozzunk meg, és ésszerű javaslatot adjunk a komplex szerkezetére vonatkozóan.

## Kísérleti rész

A Na-D-glükonát (Gluc)/ $\text{H}^+$  rendszerek esetében a Na-glükonát (Aldrich termék) koncentrációja 0,2000 M volt, a sósav (Chem3D termék) koncentrációarányát a glükonáthoz képest szisztematikusan növeltük 0,00-tól 1,00-ig. Az oldatok ionerősségének beállításához (itt  $I=1,0$  M) nátrium-kloridot (Aldrich termék) használtunk.

A Na-D-glükonát/ $\text{Ca}^{2+}$  rendszerek vizsgálatához összeállított sorozatokban a NaGluc koncentrációja konstans 0,2000 M volt, a  $\text{CaCl}_2$  (Aldrich termék) koncentrációját 0,000 M és 0,4000 M között változtattuk, míg a NaCl-dal beállított ionerősség rendre 1,0 M, 2,0 M, 3,0M valamint 4,0 M volt. Az eredetileg tervezett 5,0 M ionerősségű sorozat oldataiból szilárd anyag vált ki, amelynek összetételét jelenleg is vizsgáljuk.

Az összes rendszert vizes oldatban tanulmányoztuk, az oldatok elkészítéséhez kétszer desztillált vizet használtunk.

$^{43}\text{Ca}$ ,  $^{13}\text{C}$  és  $^1\text{H}$  NMR méréseinket egy 5 mm-es inverz szélessávú mérőfejjel felszerelt BRUKER Avance DRX 500 NMR spektrométeren végeztük. A kémiai eltolódás skála nullpontját  $\text{CaCl}_2$ -ra illetve  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ -ra állítottuk be.

A savi disszociációs állandó, illetve a stabilitási állandók meghatározásához a PSEQUAD szoftvercsomagot használtuk.

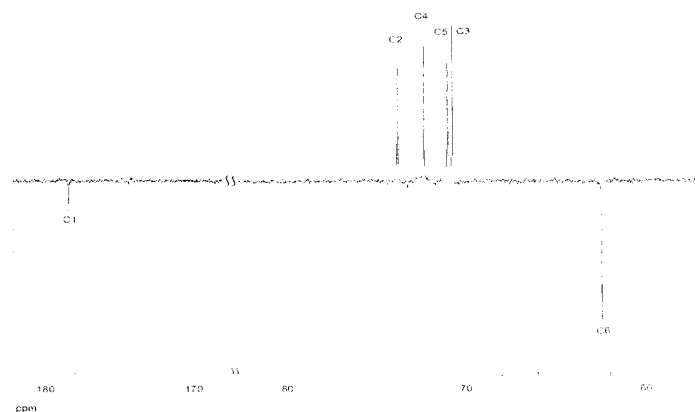
## Kísérleti eredmények és értékelésük

Első lépésben a Na-glükonát vizes oldatát tanulmányoztuk az oldat pH-jának függvényében (egy tipikus  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumot az 1. ábrán mutatunk be).

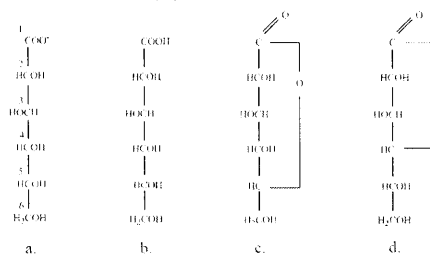
Az oldatok  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumát 1 nap után rögzítve, a szakirodalomban leírtakkal összhangban<sup>14</sup>,  $\delta$ - és  $\gamma$ -lakton (2. ábra) képződését tapasztaltuk. Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy laktonizáció jelei csak 3,8-as pH alatt jelentkeznek, és a laktonokra jellemző kémiai eltolódások nem változtak a pH változásával. Egy jellemző  $^{13}\text{C}$  spektrumot a 3. ábrán mutatunk be.

A képződő két, lakton,  $\delta$ - illetve  $\gamma$ -lakton, eltérő sebességgel képződik. A pH=1,76-os oldatot elkészítve, és annak  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumát azonnal rögzítve a glükonát csúcsain kívül csak a  $\delta$ -lakton szénatomjainak a jelei figyelhetők meg (4. ábra).

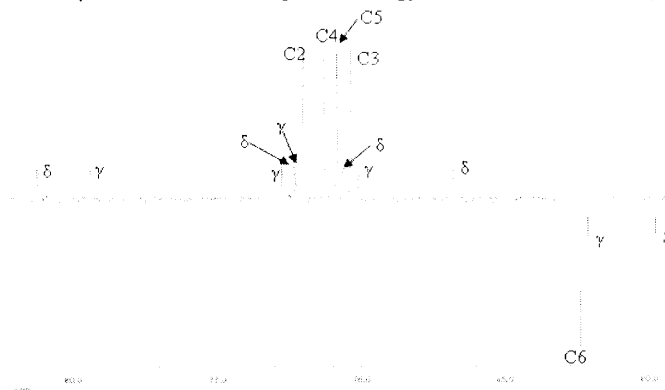
**1. ábra A nátrium-D-glükonát ( $\text{NaGH}_4$ )  $^{13}\text{C}$  NMR spektruma**



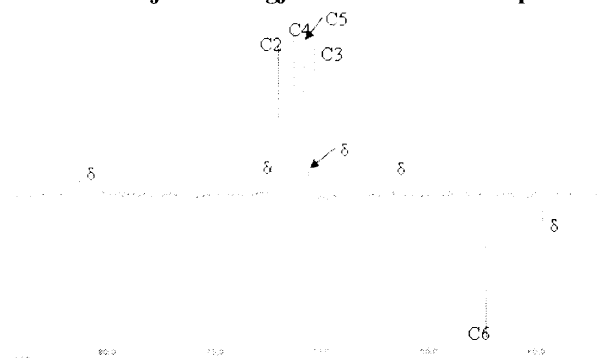
**2. ábra A glükonát ion (a), a D-glükonsav (b), valamint a  $\delta$ - (c) és a  $\gamma$ -laktonjának (d) szerkezete**



**3. ábra A  $\delta$  és  $\gamma$ -lakton szénatomjainak megjelenése a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumon**

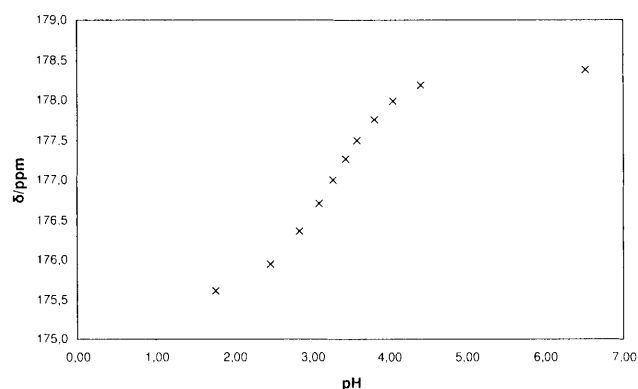


**4. ábra A  $\delta$ -lakton szénatomjainak megjelenése a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumon (pH = 1,763)**



A glukonát ion egyes szeneihez tartozó kémiai eltolódás szigmoid görbe szerint változik a pH változásával. A C1 szénatomhoz tartozó adatokat az 5. ábrán mutatjuk be.

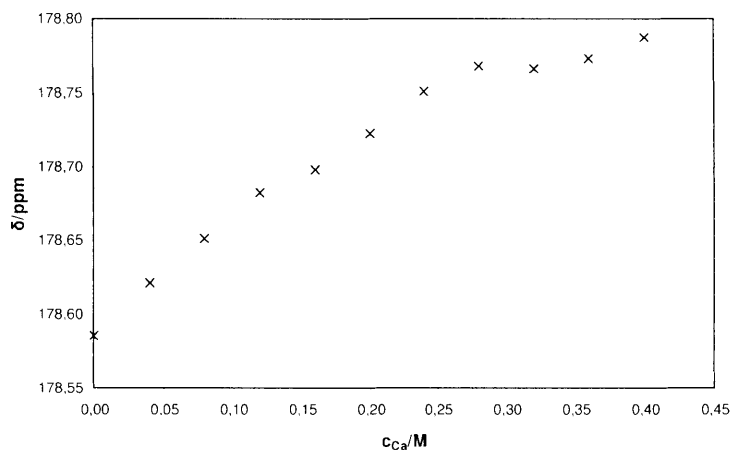
**5. ábra A C1 szénatom kémiai eltolódása a pH függvényében**



A mérési adatokból a  $3,24 \pm 0,02$  pK<sub>a</sub> érték számolható, amely igen jó egyezést mutat a pH potenciometriával meghatározott irodalmi adattal<sup>14</sup> ( $\log_{10}K_a = 3,30 \pm 0,02$ ; I = 0,1 M NaClO<sub>4</sub>). A két adat közötti eltérés valószínűleg az eltérő ionerősségek eredménye.

A glükonát/Ca<sup>2+</sup> rendszerben, a C1 és a C2 szénatomok kémiai eltolódásai a várákosnak megfelelően telítési görbe szerint változtak a kalciumkoncentráció növekedésével valamennyi ionerősségen (6. ábra), míg a további négy szénatom kémiai eltolódása jó közelítéssel lineárisan csökkent.

6. ábra A C1 szénatom kémiai eltolódása a  $\text{Ca}^{2+}$  koncentráció függvényében  $I=2,0$  M ion-erősség mellett



A stabilitási állandó a dolgozat írásakor az  $I = 1,0$  M sorozatra vonatkozóan áll rendelkezésre. Ennek értéke  $\log_{10} K = 1,11 \pm 0,31$ . Az eddig leírt irodalmi adatok a következők:  $\log_{10} K = 1,31$  [ $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,70$  M  $\text{KNO}_3$ ]<sup>15</sup>;  $\log_{10} K = 1,05$  [ $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,50$  M  $\text{NaCl}$ ]<sup>16</sup>;  $\log_{10} K = 1,22$  [ $25^\circ\text{C}$  0.16M]<sup>17</sup>;  $\log_{10} = 1,21$  [ $20^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,20$  M  $\text{KCl}$ ]<sup>18</sup>.

Az egyes szénatomok kémiai eltolódásának változása (vagyis a zérus és a maximális kalcium koncentráció mellett kapott  $^{13}\text{C}$ -NMR kémiai eltolódások közötti különbség,  $\Delta\delta$ ) a 1. táblázatban látható.

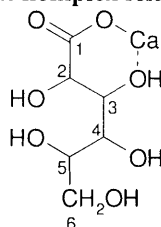
1. táblázat A kémiai eltolódások változása az egyes szénatomokra

|    | H <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |        |        |     |
|----|----------------|------------------|--------|--------|-----|
|    | I/M            |                  |        |        |     |
|    | 1,0            | 1,0              | 2,0    | 3,0    | 4,0 |
|    | Δ δ/ppm        |                  |        |        |     |
| C1 | 2,771          | 0,225            | 0,201  | 0,179  |     |
| C2 | 1,798          | 0,370            | 0,280  | 0,303  |     |
| C3 | 0,405          | -0,367           | -0,420 | -0,387 |     |
| C4 | 1,049          | -0,229           | -0,403 | -0,480 |     |
| C5 | 0,192          | -0,124           | -0,177 | -0,176 |     |
| C6 | 0,037          | -0,110           | -0,158 | -0,154 |     |

A Na-D-glükonát/ $\text{H}^+$  rendszerek esetében a legnagyobb változás a kémiai eltolódásban a C1-es (karboxil) szénatomon figyelhető meg, és, a C4-es szénatomot nem számítva,  $\Delta\delta$  csökken a C1-es atomtól való távolodással. A Na-D-glükonát/ $\text{Ca}^{2+}$  rendszerek esetében a C3-as szénatom kémiai eltolódásának változása kiugró, ezért valószínűsíthető,

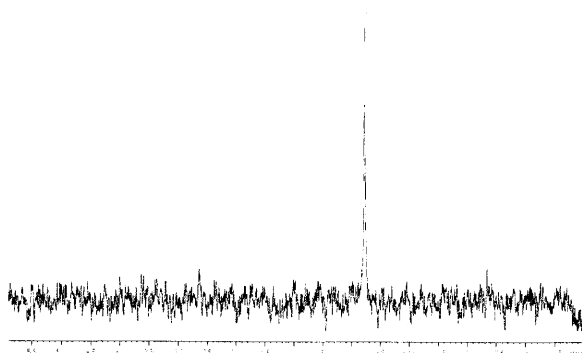
hogy a C3-as szénatomhoz kapcsolódó OH-csoport kötést létesít a kalcium ionnal. Ennek alapján a 7. ábrán bemutatott kötésmód javasolható.

**7. ábra A kalcium–glükonát komplex feltételezett szerkezete oldatban**



A kalcium–glükonát komplex oldatbeli szerkezetének igazolásához elkezdtük a  $^{43}\text{Ca}$  NMR méréseket (egy példaszpektrumot a 8. ábrán mutatunk be), és tervezünk Raman spektroszkópiai vizsgálatokat is.

**8. ábra A 0,2000 M Na-glükonát 0,2000 M  $\text{CaCl}_2$  oldat  $^{43}\text{Ca}$  NMR spektruma**



## Összefoglalás

A Na-D-glükonát/ $\text{H}^+$  és Na-D-glükonát/ $\text{Ca}^{2+}$  vizes rendszerek egyensúlyi viselkedését tanulmányoztuk különböző ionerősségeknél a multinukleáris ( $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) NMR spektroszkópia módszerével. A mérési eredményekből egyensúlyi állandókat határoztunk meg, amelyek a más módszerekkel nyert irodalmi eredményekkel jó egyezést mutattak. Méréseink szerint vizes oldatban a  $\text{Ca}^{2+}$  ion 1:1 molarányú komplexet képez a glükonát ionnal. A  $^{13}\text{C}$  NMR eltolódások alapján a komplex szerkezetére adtunk egy javaslatot, amely szerint a fémionhoz a kboxilát oxigénje és a hármas szénatomon lévő OH-csoport oxigénje koordinálódik egy hattagú kelátgyűrű képződésével.

<sup>1</sup> Z. ZHANG, P. GIBSON, S.B. CLARK, G. TIAN, P.L. ZANONATO, L. RAO, *J. Solution Chem.* 36 (2007) 1187.

<sup>2</sup> J. HAAS Jr, *Marine Chem.* 19 (1986) 299.

<sup>3</sup> M. MASONE, M. VICEDOMINI, *Ann. Chim. (Rome)* 71 (1981) 517.

<sup>4</sup> J. SCHUBERT, A. LINDENBAUM, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 3529.

<sup>5</sup> R. CANNON, A. KIBRICK, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2314.