

## Zárójelentés

### Környezetvédelmi szempontból jelentős, hiperalkalikus közegben képződő O-koordinált fémkomplexek összetétele, szerkezete és egyensúlyai (K 124265)

#### 1. $\text{Ca}^{2+}/\text{L}$ biner rendszerek

Munkánk első részében a radioaktív hulladékelhelyezés szempontjából jelentős hidroxid- és oxokarboxilátok kalciumkomplex-képző sajátságait vizsgáltuk. A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladéktárolók erősen lúgos körülményei között jelen levő komplexképző ligandumok jelentős hatással vannak a radioaktív fémionok mobilitására. A hulladéktárolókban legnagyobb mennyiségben megtalálható ligandum az  $\alpha$ -D-izoszacharinát ( $\text{Isa}^-$ ), melynek gyakran alkalmazott modellvegyülete a D-glükonát ( $\text{Gluc}^-$ ), melyet az  $\text{Isa}^-$  szerkezeti és funkcionális modelljeként tekintenek. Az ilyen hulladéktárolókban a kalciumion jelentősen nagyobb mennyiségben fordul elő, mint az aktinoidák és lantanoidák, emiatt a kalciumionok jelentősen befolyásolhatják a ligandumok radioaktív fémionokkal való komplexképzését, akár úgy, hogy komplexet képeznek a ligandumokkal, akár úgy, hogy rosszul oldódó csapadék formájában eltávolítják a ligandumokat az oldatfázisból. Mindezek miatt ezen ligandumok kalciumkomplex-képző sajátságainak vizsgálata környezetvédelmi szempontból fontos.

Semleges közegben a vizsgált ligandumok,  $\text{Isa}^-$ , laktát ( $\text{Lac}^-$ ),  $\alpha$ -ketoglutarát ( $\alpha\text{-Ket}^{2-}$ ) és  $\beta$ -ketoglutarát ( $\beta\text{-Ket}^{2-}$ ), kis stabilitású komplexet képeznek  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokkal.

Az  $\text{Isa}^-$ -t tartalmazó oldatokban  $\text{CaIsa}^+$  komplex képződik, melynek stabilitási állandója a  $\text{CaGluc}^+$  komplexéhez hasonló érték. A  $\text{Gluc}^-$ -tartalmú rendszerekben azonban a  $\text{CaGluc}^+$  komplex képződése mellett  $\text{Ca}(\text{Gluc})_2^0$  részecske képződését is kimutatták. Hasonló, 1:2 összetételű komplex az  $\text{Isa}^-$ -t tartalmazó oldatokban nem képződött. Ennek a különbségnek az oka feltételezhetően a két ligandum eltérő szerkezetében keresendő. A  $\text{Gluc}^-$ -ion flexibilisebb, mint az  $\text{Isa}^-$ , emellett a  $\text{Gluc}^-$ -ionnal ellentétben az  $\text{Isa}^-$ -anion tartalmaz egy hidrofób egységet. A  $\text{CaIsa}^+$  és  $\text{CaGluc}^+$  komplexek szerkezetét kvantumkémiai számolásokkal határoztuk meg. A  $\text{CaIsa}^+$  mindkét koordinációs izomerjében az  $\text{Isa}^-$ -anion háromfogú ligandumként viselkedik, emellett a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionhoz négy vízmolekula koordinálódik, így a koordinációs szám ezeknél a komplexeknél hét. A  $\text{CaGluc}^+$  esetén mindkét koordinációs izomer kétfogú  $\text{Gluc}^-$ -ot tartalmaz, így a koordinációs szám a kalciumion körül hat.

A  $\text{Ca}^{2+}$ -ot, valamint  $\text{Isa}^-$ -t vagy  $\text{Gluc}^-$ -ot tartalmazó semleges oldatokból kinyert egykristályok kristályszerkezetét röntgenkristallográfiai mérésekkel határoztuk meg. A  $\text{CaIsa}_2$  kristályszerkezetét már meghatározták 1968-ban, azonban munkánk során egy szinkrotron sugárforrás alkalmazásával jóval pontosabban meg tudtuk határozni a szerkezetet, emellett az OH-csoportok hidrogénatomjainak helyzetét, valamint a hidrogénkötés-rendszert is fel tudtuk térképezni. Mind a  $\text{CaIsa}_2$ , mind a  $\text{CaGluc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  az  $a$  tengellyel párhuzamos koordinációs polimerekből álló, nem-centroszimmetrikus, ortorombos szerkezetben kristályosodik. A két szerkezet közötti legjelentősebb különbség az, hogy a  $\text{CaGluc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ban az egymás melletti fémcentrumokat  $\mu$ -oxo hidak kapcsolják össze, míg a  $\text{CaIsa}_2$ -ban az egymás melletti fémcentrumokat két  $\text{Isa}^-$  ligandum íveli át. További különbség, hogy míg a  $\text{CaIsa}_2$ -ban a fémion körüli koordinációs szám nyolc, addig a  $\text{CaGluc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ban kilenc. A két szerkezetet stabilizáló hidrogénkötés-rendszer is jelentősen eltér.

A  $\text{Lac}^-$ -tartalmú semleges oldatokban  $\text{CaLac}^+$  és  $\text{CaLac}_2^0$  komplexek képződtek, melyek stabilitási állandói hasonlóak a  $\text{CaGluc}^+$  és  $\text{CaGluc}_2^0$  komplexek korábban meghatározott stabilitási állandóihoz.

Az  $\alpha\text{-Ket}^{2-}$ -ot és  $\beta\text{-Ket}^{2-}$ -ot tartalmazó oldatokban az  $\text{Isa}^-$ -hoz hasonlóan kis stabilitású, 1:1 összetételű komplexek képződését tapasztaltuk. A  $\text{Ca}(\alpha\text{-Ket})^0$  nagyobb stabilitása azzal magyarázható, hogy míg a  $\text{Ca}(\beta\text{-Ket})^0$  hattagú kelátgyűrűt tartalmaz, addig a  $\text{Ca}(\alpha\text{-Ket})^0$ -ban stabilabb öttagú gyűrű található. Mindkét komplexben a ligandum feltételezhetően egy karboxilát oxigénen és az oxocsoporton keresztül koordinálódik a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionhoz.

Lúgos közegben a vizsgált ligandumok deprotonálódnak, mely a hidroxikarboxilátok esetén egy alkoholátcsoport kialakulását eredményezi, míg az oxokarboxilátok esetében a deprotonálódás egy metilénecsoponton megy végbe, melynek eredményeképp enolát anion jön létre. Az  $\text{Isa}^-$  a  $\text{Glu}^-$ -nál gyengébb savnak bizonyult, deprotonálódási állandója ( $\text{p}K_a$ ) a glükonáténál közel egy nagyságrenddel nagyobb. A  $\text{Lac}^-$  az  $\text{Isa}^-$ -nál is gyengébb sav, a  $\text{Lac}^-$ -tartalmú rendszerekben a deprotonálódás mértéke még 3.5 M NaOH-ot tartalmazó oldatban sem éri el a 10 %-ot.

A két oxokarboxilát közül  $\beta\text{-Ket}^{2-}$  az erősebb sav. A különbség feltehetően a deprotonált ligandumok eltérő szerkezetéből adódik: a  $(\beta\text{-Ket})\text{H}_{-1}^{3-}$  anion esetén kiterjedtebb a konjugáció, ami extra stabilitást eredményez az  $(\alpha\text{-Ket})\text{H}_{-1}^{3-}$ -hoz képest.

Lúgos közegben  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok jelenlétében az  $\text{Isa}^-$  kizárólag  $\text{CaIsaH}_{-1}^0$  komplexet képez. Ezzel ellentétben a  $\text{Gluc}^-$ -tartalmú oldatokban korábban a hasonló összetételű  $\text{CaGlucH}_{-1}^0$  mellett  $\text{Ca}_2\text{GlucH}_{-3}^0$  és  $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2\text{H}_{-4}^0$  összetételű komplexek képződését is kimutatták, sőt, a vizsgált rendszerekben ezek a többmagvú komplexek voltak a domináns részecskék. Ehhez hasonló többmagvú komplexek az  $\text{Isa}^-$ -t tartalmazó oldatokban nem voltak kimutathatók. A többmagvú komplexek kialakulásának feltétele az, hogy a karboxilátcsoport melletti két hidroxilcsoport egyaránt részt tudjon venni a fémion megkötésében, azaz az egyik OH-csoport az egyik  $\text{Ca}^{2+}$ -ionhoz koordinálódik, míg a másik OH-csoport a másik fémionhoz. Ez a feltétel a  $\text{Gluc}^-$  esetében teljesül, míg az  $\text{Isa}^-$  esetében nem. Ebből a szempontból a két ligandum viselkedése jelentősen eltér egymástól, ezért feltételezhetően az  $\text{Isa}^-$  nem fog a  $\text{Gluc}^-$ -tal megegyező módon viselkedni erősen lúgos, kalciumionokat és aktinoidákat/lantanoidákat tartalmazó oldatokban (tehát a kis és közepes aktivitású hulladéklerakókban uralkodó körülmények között). Várhatóan a  $\text{Ca}^{2+}$ -ot,  $\text{L}^-$ -ot és egy radioaktív fémiont tartalmazó terner rendszerek stabilitása és szerkezete függ attól, hogy  $\text{L}^- = \text{Isa}^-$  vagy  $\text{Gluc}^-$ .

A  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Lac}^-$ -rendszer erősen lúgos közegbeli viselkedését 0.2–2.6 M NaOH-ot tartalmazó oldatokban vizsgáltuk. A vizsgált rendszerekben  $\text{CaLacH}_{-1}^0$  és  $\text{CaLacH}_{-2}^-$  komplexek képződését mutattuk ki. Ilyen erősen lúgos oldatokban  $\text{Lac}^-$ -ionok jelenléte nélkül a kalciumionok gyakorlatilag teljes mértékben  $\text{CaOH}^+$  és  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$  hidroxokomplexek formájában vannak jelen. Továbbá a  $\text{CaLacH}_{-1}^0$  és  $\text{CaLacH}_{-2}^-$  komplexek stabilitási állandói alacsonyabb értékek egy olyan komplex stabilitási állandójánál, mely deprotonált hidroxilcsoportot (azaz  $\text{O}^-$  funkciós csoportot) tartalmaz. Mindezek miatt feltehetően a fenti két komplexben egy  $\text{Lac}^-$  ligandum koordinálódik egy  $\text{CaOH}^+$  vagy egy  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$  részecskéhez, így szemléletesebb  $\text{CaLac}(\text{OH})^0$  és  $\text{CaLac}(\text{OH})_2^-$  részecskéként jelölni őket.

Lúgos közegben  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok és  $\alpha/\beta\text{-Ket}^{2-}$ -ionok jelenlétében 1:1:–1 összetételű komplexek képződését tapasztaltuk. A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok és  $(\alpha/\beta\text{-Ket})\text{H}_{-1}^{3-}$ -ionok közötti direkt asszociációs reakcióban képződő  $\text{Ca}(\alpha/\beta\text{-Ket})\text{H}_{-1}^-$  komplex stabilitási állandója az  $\alpha$ -izomer

esetében nagyobb az  $\alpha$ -Ket<sup>2-</sup> erősebb bázicitása miatt. Az  $\alpha$ -Ket<sup>2-</sup>-ionokat tartalmazó oldatokban a fenti mellett egy Ca<sub>2</sub>( $\alpha$ -Ket)H<sub>-3</sub><sup>-</sup> összetételű részecske is képződik. Mivel az ( $\alpha$ -Ket)H<sub>-1</sub><sup>3-</sup>-ion nem képes még két deprotonálódási lépésre, ez a komplex feltehetően egy kalcium-hidroxido-enolat komplex, melyben mindkét Ca<sup>2+</sup>-ionhoz koordinálódik egy OH<sup>-</sup>-ion.  $\beta$ -Ket<sup>2-</sup> jelenlétében az 1:1:-1 komplex mellett egy Ca<sub>2</sub>( $\beta$ -Ket)H<sub>-1</sub><sup>+</sup> részecske is képződik. Mindezek ismeretében kijelenthető, hogy a kalciumion képes indukálni egy oxokarboxilát deprotonálódását, melynek során egy olyan komplex képződik, melyben a ligandum egy enolat funkciós csoportot tartalmaz.

Munkánk következő részében az L-gulonátion (Gul<sup>-</sup>) viselkedését tanulmányoztuk Ca<sup>2+</sup>-ionok jelen- és távollétében a pH = 2–13 tartományban, valamint vizsgáltuk a Nd<sup>3+</sup>- és D-glükonátionok (Gluc<sup>-</sup>) között lejátszódó komplexképződési folyamatokat pH = 2 és 8 között. A kvantitatív jellemzés mellett célkitűzéseink között szerepelt a képződő oldatbeli részecskék szerkezeti jellemzése is NMR-spektroszkópiai, polarimetriás és kvantumkémiaili módszerek segítségével.

Megfigyeltük az L-Gul<sup>-</sup> savas oldatokban (pH < 5) lejátszódó protonálódását, hasonlóan a diasztereomer D-Gluc<sup>-</sup> anionhoz. A potenciometriás, polarimetriás és NMR-spektroszkópiás mérések alapján meghatározott protonálódási állandó nagyon hasonló volt mindkét ion esetén. Ebből arra következtethetünk, hogy a karboxilátcsoport bázicitását a hidroxilcsoportok konfigurációjában jelentkező eltérések nem befolyásolják jelentős mértékben.

Savas közegben a protonálódás mellett a savkatalizált laktonizációs folyamat is végbement. <sup>1</sup>H és <sup>13</sup>C NMR-méréseink igazolták, hogy a reakció során két intramolekuláris észter, az öttagú gyűrűs  $\gamma$ - és a hattagú gyűrűs  $\delta$ -lakton képződik mindkét aldonsav esetén. A négy laktonra ( $\gamma$ -HGul,  $\delta$ -HGul,  $\gamma$ -HGluc,  $\delta$ -HGluc) vonatkozó, <sup>13</sup>C NMR-spektrumok alapján becsült laktonizációs állandó a  $\gamma$ -HGul esetén volt legnagyobb. Utóbbi  $\delta$ -HGulhoz viszonyított nagyobb stabilitását DFT-számítások is alátámasztották.

A savkatalizált laktonizáció időfüggését NMR- és polarimetriás mérések segítségével követtük. Kimutattuk, hogy bár a  $\delta$ -HGul gyorsabban képződik, az ellenkező irányú laktonhidrolízis a  $\gamma$ -HGul esetén sokkal lassabban megy végbe, ami nagyobb laktonizációs állandót eredményez. Ezenkívül bizonyítottuk, hogyha a tanulmányozni kívánt HGul koncentrációja a sósavval összevethető, nemcsak a H<sup>+</sup>, de a HGul is katalizálhatja a laktonizációt és a hidrolízist.

A Ca<sup>2+</sup>-ionokat tartalmazó oldatokban végrehajtott potenciometriás titrálások alapján kis stabilitású, 1:1 összetételű komplexek képződnek D-szorbitollal (Sor) és a diasztereomer D-mannitollal (Man), míg D-glükóz esetén a CaGlu<sup>2+</sup> képződését nem tudtuk kimutatni. A CaMan<sup>2+</sup> CaSor<sup>2+</sup> komplexhez viszonyított kisebb stabilitása az eltérő konfiguráció következménye. Korábbi irodalmi eredmények alapján ugyanis a *treo*-1,2-*treo*-2,3 triol egységet tartalmazó ligandumok (Sor) esetén a komplexképződés kedvezőbb, mint a *treo*-1,2-*eritro*-2,3 triol egység (Man) esetén. Az erős koordinációs tulajdonsággal bíró COO<sup>-</sup>-csoportot tartalmazó D-glükuronát és D-glükarát jelenlétében jóval nagyobb mértékű komplexképződést figyeltünk meg.

Az 1:1 sztöchiometriájú komplexeken kívül 1:2 összetételű részecskék is képződtek D-glükonáttal és D-heptaglukonáttal (Hpgl<sup>-</sup>), nagy ligandum:fémion arányú rendszerekben. Polarimetriás kísérleteink ugyanakkor bizonyították, hogy a komplexekben létrejövő, gyenge kölcsönhatások miatt a kötött és szabad ligandum konformációja csak kismértékben tér el.

A szerkezetileg hasonló  $\text{Gul}^-$  aniont tartalmazó oldatokban is kimutattuk az 1:2 összetételű komplexet. A polarimetriás mérések alapján kijelenthető, hogy a ligandum konformációja a komplexképződés hatására csak kismértékben változik. Az NMR-spektrumok és kvantumkémiai számítások alapján a  $\text{CaGul}^+$  valószínűleg különböző izomerek formájában fordul elő, melyekben a fémkötőhely a C2-OH és C3-OH vagy a C4-OH csoport (a  $\text{COO}^-$  mellett).

Az erősen lúgos közegben elvégzett NMR-mérések és potenciometriás titrálások a ligandum egyik OH-csoportjának deprotonálódására utalnak. A  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok jelenlétében tapasztalt, jelentősen nagyobb mértékű potenciometriás effektus ugyanakkor deprotonálódott komplexek jelenlétét igazolja. Az adatok értékelése alapján bizonyítható a nagy stabilitású,  $\text{Ca}_3\text{Gul}_2\text{H}_{-3}^+$  and  $\text{Ca}_3\text{Gul}_2\text{H}_{-4}^0$  képződése. A 3:2:-4 sztöchiometriájú részecskét korábban  $\text{Gluc}^-$  és  $\text{Hppl}^-$  esetén is kimutattuk.

Az  $^1\text{H}$  NMR-spektrumok segítségével megfigyeltük a  $\text{Gul}^-/\text{Hppl}^-$  és  $\text{Gluc}^-$  kalciumkomplexei közti, koordinációs módban megnyilvánuló különbséget.  $\text{Gul}^-$  és  $\text{Hppl}^-$  esetén a valószínűsíthető kötőhely a C2-OH és C4-OH csoport, míg  $\text{Gluc}^-$  esetén a C2-OH és C3-OH csoport a koordinációs hely. Következésképpen, ha az első és második hidroxilcsoport relatív konfigurációja *treo*, a C3-OH csoport, míg *eritro* elrendeződés esetén a C4-OH csoport vett részt a koordinációban. A lúgos közegben képződő komplexek szerkezeti sajátosságait tekintve a konfiguráció tehát meghatározó szereppel bír.

## 2. $\text{Al}^{3+}/\text{L}$ biner $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{L}$ terner rendszerek

A D-heptaglukonát ion kalcium és alumínát ionokkal való komplexképződési egyensúlyait tanulmányoztuk nagy ionerősségű erősen lúgos oldatokban. Megvizsgáltuk a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Gluc}^-$  ionok közötti kölcsönhatások hőmérsékletfüggését, amely eredmények segítségével közelíteni tudtuk a részecskeeloszlást a Bayer folyamatra jellemző körülmények között. Az oldatfázis mellett a  $\text{Ca}^{2+} / \text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Hppl}^-$  rendszerben képződő szilárd fázis átfogó analízise is céljaink között szerepelt.

A cukorsavak alkoholos OH csoportjai erősen lúgos közegben hajlamosak a deprotonálódásra. Mindazonáltal, a  $\text{Gluc}^-$  ion esetében  $^{13}\text{C}$  NMR mérések alapján megfigyelhető volt a ligandum két lépésben történő deprotonálódása, ezáltal a  $\text{GlucH}_1^{2-}$  és  $\text{GlucH}_2^{3-}$  részecskék képződése. Habár utóbbi részecske képződésének mértéke csak  $\approx 30\%$  körüli volt, ugyanakkor a független mátrix-rang analízis bebizonyította a jelenlétét.

$\text{Ca}^{2+}$  ionok hozzáadására lúgos közegben mind a  $\text{Gluc}^-$ , mind pedig a  $\text{Hppl}^-$  esetében nagy stabilitású többmagvú komplexképződés figyelhető meg. Mindkét ligandum esetében a megnövelt ionerősség hatására kismértékű eltérést észleltünk a részecskeeloszlásban: a  $\text{Gluc}^-$  esetében a  $\text{Ca}_2\text{Gluc}(\text{OH})_3^0$  összetételű részecske helyettesíthetőnek bizonyult a  $\text{Ca}_2\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^{2-}$  komplexszel, amely így kisebb illesztési hibát eredményezett 4 M (NaCl) közegben. A  $\text{Hppl}^-$  esetében a  $\text{CaHppl}(\text{OH})^0$  részecske helyét a  $\text{Ca}_3\text{Hppl}_2(\text{OH})_3^+$  vette át, így megállapítottuk, hogy a többmagvú kalciumkomplexek stabilitása és képződése enyhén ionerősségfüggő, azaz a megnövelt ionerősség elősegíti a többmagvú, töltéssel bíró részecskék képződését.

Az alumínát és heptaglukonát ionok közötti kölcsönhatásokat széles (2–14) pH-tartományban tanulmányoztuk. A potenciometriás titrálások eredményei alapján számos lúgos közegben képződő, eddig ismeretlen oldatbeli részecske képződését detektáltuk, így árnyalva

az e területen eddig közölt részecskeeloszlási modelleket. Az egymagvú, 1:1 összetételű komplex fokozatosan protonálódik, míg az  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Hpgl}^-$  részecske további két alumínát ionnal is kölcsönhatást létesíthet, így 2:1 vagy akár 3:1 összetételű komplexek képződésére is lehetőség nyílik. A polarimetriás mérések megerősítették az általunk javasolt modellt, továbbá az  $\text{Al}_3(\text{OH})_{13}\text{Hpgl}_2^{6-}$  és  $\text{Al}_4(\text{OH})_{15}\text{Hpgl}_3^{6-}$  részecskék detektálásával tisztább képet szolgáltatott a lúgos közegben képződő részecskékről.

A ligandum kötőhelyeinek azonosítása céljából  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR méréseket végeztünk pH = 4, 8 és 12 oldatokban. Savas közegben (pH = 4) a C2-OH, C3-OH és C4-OH protonjelek kiszélesedése, valamint a megfelelő szénjelek és a C5-OH jel relatív intenzitásának csökkenése az alumínátionok koordinációja szempontjából kiemelt jelentőségű kötőhelyek jelenlétére utal. A pH = 8-on mért spektrumok ligandum-stabilizált összetett hidroxidok képződésére engednek következtetni. Ezt a félkvantitatív oldhatósági szimulációk is alátámasztják, melyek szerint a 6 és 11-es pH közötti tartományban a szabad  $\text{Al}^{3+}$  és  $\text{OH}^-$  ionok teljes koncentrációja meghaladja az  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  oldhatósági szorzatát, csapadékképződés azonban nem volt észlelhető heptaglükonát ionok jelenlétében. Erősen lúgos (pH = 12) közegben a komplexképződés sebessége meglehetősen lassú, olyannyira, hogy összemérhetővé válik a szabad és kötött ligandum közötti cseresebességgel, ezáltal számos új csúcs megjelenését eredményezve a megfelelő NMR spektrumokon. Ezek az új csúcsok tartozhatnak mind az  $\text{Al}(\text{OH})_4\text{Hpgl}^{2-}$  komplex koordinációs izomerjeihez, mind pedig a többmagvú  $\text{Al}_4(\text{OH})_{15}\text{Hpgl}_3^{6-}$  részecskéhez is.

A számított modellt fagyáspontcsökkenés mérésekkel és ESI-MS kísérletekkel igazoltuk. Az alumínátot és ligandumot is tartalmazó oldatokban mért fagyáspontcsökkenés nagyfokú asszociációra utalt, továbbá a részecskeeloszlási adatok alapján számított  $\Delta T_{f,\text{calc}}$  értékek is jól egyeztek a mért effektussal. Az ESI-MS mérések megerősítették a 2:1 összetételű részecske jelenlétét pH = 7-en, valamint közvetett információt szolgáltatottak a koordinációs módot illetően.

A  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Al}^{3+}$ - és  $\text{Hpgl}^-$ -tartalmú oldatokból kivált szilárd mintákat különféle analitikai és anyagtudományi módszerekkel tanulmányoztuk. A porröntgendiffrakciós (XRD) és elektronmikroszkópos (SEM-EDX) vizsgálatok alapján ezen anyagok alacsony kristályosságú fokkal, homogén elemeloszlással és jelentősen eltérő morfológiával rendelkeznek, a kereskedelmi forgalomban is kapható  $\text{Hpgl}^-$ -sókéhoz képest.

Az ICP-OES és UV-Vis mérések eredményei alapján két fajta komplexet különböztethettünk meg: Az  $n_{\text{OH}}/n_{\text{Hpgl}} > 1.0$  arány mellett egyszerre képződő  $\text{CaAlHpgl}(\text{OH})_4^0$  és  $\text{Ca}_2\text{AlHpgl}_2(\text{OH})_5^0$  komplexeket, valamint a  $n_{\text{OH}}/n_{\text{Hpgl}} < 1.0$  aránynál képződő, egységesebb sztöchiometriával rendelkező  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Hpgl}_3(\text{OH})_9^0$  részecskét. Utóbbi összetétel nagymértékben hasonlít a  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  (trikalcium alumínát, TCA) szerkezetére, mely részben megmagyarázhatja a  $\text{Gluc}^-$  és TCA reakciójában keletkező anyag korábban közölt infravörös spektrumával való hasonlóságot. A biner komplexek esetében  $\text{Al}_3\text{Hpgl}(\text{OH})_8^0$ , valamint különféle Ca-tartalmú biner komplexek képződését feltételeztük.

Az FT-IR és Raman spektroszkópiai mérések eredményei megerősítették a fenti két csoport létezésére tett feltevésünket. Az egyes komplexek karboxilát sávjainak Fourier-dekonvolúciója alapján a biner és terner komplexek különbözőképpen koordinálnak a  $\text{Ca}^{2+}$  illetve  $\text{Al}^{3+}$

ionokhoz. Továbbá az illesztett aszimmetrikus karboxilátrezgések helye alapján a ligandumok középpontos szimmetriában helyezkednek el a fémion körül.

A kereskedelmi forgalomban kaphatók heptaglukonát sók, valamint a  $\text{Hpgl}^-$  biner és terner komplexeinek termoanalitikai vizsgálata során utóbbi kettő jelentősen stabilisabbnak bizonyult. Ez a megnövekedett stabilitás a terner fémkomplexek esetében volt a legmagasabb, ami a két fém ligandum(ok) általi egyidejű megkötésének tulajdonítható.

A heptaglukonát  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ionokkal való kölcsönhatását tekintve, a terner komplexek jelenléte lúgos közegben egyértelműen bizonyítható volt pH-potenciometriás és polarimetriás mérésekkel. Ezek a részecskék jellemzően a pH = 8 és 14 közötti tartományban képződtek, míg a pH < 8 tartományban az egyes oldatbeli biner fémkomplexek elegendőnek bizonyultak a rendszer oldategyensúlyainak korrekt leírásához. A  $\text{CaAl}(\text{OH})_4\text{Hpgl}_2$  különböző protonáltsági fokú komplexei mellett egy sor bonyolultabb összetételű részecske is képződik 1:2:2, 2:1:2, 2:2:2, valamint 3:1:4 sztöchiometriával.

A heptaglukonát lúgos közegben,  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ionok jelenlétében felvett  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumai alapján a komplexképződési sebesség az  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Hpgl}^-$  rendszerben tapasztaltnál is lassabb, nagyszámú új csúcsot eredményezve az NMR spektrumokon. A kalcium-függő mérési sorozat esetében a csúcsok száma és helye alapján legalább 3 különböző fémkomplex képződése volt megfigyelhető, amely összhangban van a modell alapján azonos körülményekre szimulált részecskeeloszlással.

Végül a magas ionerősség és hőmérséklet speciációra gyakorolt hatását is megvizsgáltuk a már ismert  $\text{Ca}^{2+} / \text{Gluc}^-$  modellrendszeren keresztül, mely során a részecskeeloszlás nem változott jelentősen. Az egyes oldatbeli részecskék különböző hőmérsékleteken meghatározott stabilitási állandói és a van't Hoff egyenlet segítségével kiszámítottuk az egyes reakciók  $\Delta H$  és  $\Delta S$  értékeit. Ezek szerint a  $\text{CaGlucH}_{-1}^0$  komplex képződése endotermebbnek bizonyult a  $\text{GlucH}_{-1}^{2-}$  részecskéénél, mely értelemben a  $\text{Gluc}^-$  ion könnyebben deprotonálódik  $\text{Ca}^{2+}$  ionok jelenlétében. A korábban meghatározott termodinamikai állandók segítségével extrapolálni tudtuk a  $\text{Ca}^{2+}$ -tartalmú részecskék eloszlását  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  és  $\text{Gluc}^-$ -ot tartalmazó  $t = 100^\circ\text{C}$  hőmérsékletű oldatokra.

### 3. $\text{Nd}^{3+}/\text{L}$ biner $\text{Ca}^{2+}/\text{Nd}^{3+}/\text{L}$ terner rendszerek

A  $\text{Nd}^{3+}$ - és  $\text{Gluc}^-$ -ionokat tartalmazó rendszerek potenciometriás titrálási görbéi, valamint látható tartományban felvett elektrongerjesztési spektrumai egyhangúan alátámasztották a nagyfokú komplexképződést. A korábban már kimutatott egymagvú komplexek mellett kétmagvú,  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_3\text{H}_{-2}^+$  and  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_3\text{H}_{-2}^+$  összetételű részecskék is képződtek. A koncentrációeloszlási diagramok értelmében ugyanakkor képződésük mértéke elhanyagolható a radioaktív hulladéktárolókban uralkodó körülmények mellett.

Az NMR-spektrumok alapján a  $\text{Gluc}^-$  lehetséges koordinációs helyei a  $\text{COO}^-$ , C2-OH és C3-OH csoportok, míg a DFT számítások többféle, a fémkötőhelyek tekintetében eltérő izomer képződését valószínűsítik.

Mivel pH=8-nál  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Gluc}^-$  biner rendszerből csapadékkiválást tapasztaltunk, kísérleteket végeztünk, hogy meghatározzuk a csapadékkiválás feltételeit. A tapasztalatok szerint pH=8-11 tartományon csapadék válik ki, még a fémionkoncentrációhoz képest ötszörös glukonát felesleg esetén is. Ugyanez jellemző a terner rendszer vizes oldataira. Feltételeztük,

hogy mindkét rendszerben leváló csapadék  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  a biner, ill.  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Nd}(\text{OH})_3$  keveréke a terner rendszer esetében, azonban röntgendiffraktogramok alapján a csapadék nem kristályos, és  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ -ot vagy  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -ot sem tartalmaz. UV-DRS mérések ezt alátámasztották, továbbá arra utaltak, hogy a  $\text{Nd}^{3+}$  kémiai környezete nem változik a semleges oldatbeli  $\text{NdGlucH}_{-1}(\text{OH})^0(\text{aq})$  komplexhez képest, a szilárd csapadék és oldatbeli semleges komplex látható spektruma közötti hasonlóság alapján feltételezhető, hogy a biner rendszerben  $\text{pH}=8$  esetén jelentős mennyiségben képződő  $\text{NdGlucH}_{-1}(\text{OH})^0(\text{aq})$  komplex válik ki a  $\text{pH}$  növekedésével. IR és Raman spektrumok alapján a szilárd fázis glükonátot is tartalmaz mindkét esetben. A biner és terner csapadék UV-DRS spektruma között nincs különbség, a  $\text{Nd}^{3+}$  kémiai környezete nem változik jelentősen. Termogravimetriás és ICP-OES mérések alapján a csapadék összetétele a biner rendszerben:  $\text{NdGlucH}_{-1}(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , míg a terner rendszer esetében:  $\text{CaNdGlucH}_{-1}(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

A biner rendszer kémiai modelljének felállításához először spektrofotometriás méréseket végeztünk. Ez a csapadékkiválási tartomány pontosabb meghatározásához is alkalmas módszer, mert a fényszórás nagy alapvonalemelkedést okoz akkor is, ha a csapadékkiválás szabad szemmel még nem látható. A szabad  $\text{Nd}^{3+}$  spektrumához képest a  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  Vis spektrumok nagy eltérést mutatnak, de a  $\text{pH}$  és a ligandumfeleleg változtatásával a felvett spektrumok nem változtak kiemelkedő mértékben. A potenciometriás titrálási görbék meghatározásához sósavval visszatitráltuk az oldatokat  $\text{pH} \approx 13,5$  kezdeti értékről (0,8 M NaOH teljeskoncentráció a kiindulási oldatoknál). A titrálásokat és a spektrofotometriás méréseket is 4 M NaCl ionerősség mellett végeztük, hogy a nagyobb koncentrációk ( $\text{Nd}^{3+} = 0,15$  M,  $\text{Gluc}^- = 0,45$  M) esetén se okozzon jelentős mérési hibát a komplexképződés miatti ionerősség csökkenés. A potenciometriás titrálásokhoz platinázott platina elektródot használtunk, és Ag/AgCl elektródot alkalmaztunk referenciaként. A mérések jól ismételhetőek voltak, minden titrálást legalább kétszer elvégeztünk. A spektrofotometriás adatokon végzett mátrix rang analízis öt színes részecske képződését mutatta a biner rendszer vizes oldataiban. PSEQUAD programmal szimuláltuk a potenciometriás görbék lefutását, majd a kapott modellel a spektrofotometriás adatsorokat is megillesztettük. A felállított modell alapján  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_4\text{H}_{-5}^{3-}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_4\text{H}_{-6}^{4-}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_6\text{H}_{-4}^{4-}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Gluc}_6\text{H}_{-5}^{5-}$  and  $\text{NdGluc}_2\text{H}_{-5}^{4-}$  részecskék képződnek  $\text{pH}=11\text{-}14$  tartományon a biner  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  rendszerben. A felállított modellt fagyáspontcsökkenésmérésekkel igazoltuk. A komplexképződést ESI-MS mérések is alátámasztják. A koordináció pontosabb leírásához Raman és NMR méréseket végeztünk. A  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  komplexek szerkezetének pontosabb leírásához és a koordinálódó hidroxil csoportok meghatározásához CD, NMR és Raman méréseket végeztünk, a  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  komplexeket  $\text{Nd}^{3+}$ -galaktonát és  $\text{Nd}^{3+}$ -gulonát komplexekkel hasonlítottuk össze, mivel ezek összegképlete megegyezik a glükonátéval, de egyes szén konfigurációja különböző.

A terner rendszer esetében első lépésként a már ismert  $\text{Ca}^{2+}\text{-Gluc}^-$  és  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  biner rendszerekben képződő részecskék stabilitási állandóit lerögzítve szimuláltuk a terner rendszerben mért potenciometriás görbéket; ez alapján csak biner részecskék képződésével nem leírhatóak a mért adatok. A látható spektrumok mátrix rang analízise alapján a biner  $\text{Nd}^{3+}\text{-Gluc}^-$  részecskéken kívül még legalább három fényelnyelő komplex képződik a rendszerben, ez legalább három terner részecske képződését feltételezi. A potenciometriás és spektrofotometriás adatok együttes illesztéséből kapott kémiai modell négy részecskét tartalmaz. NMR és CD mérésekkel leszűkítettük a koordinációban résztvevő hidroxil funkciók

csoportok számát. A felállított modell alátámasztására fagyáspontcsökkenés és ESI-MS mérések folyamatban vannak.