

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

XXXIV. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2011. november 2-4.

Szerkesztették

Laufer Noémi

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN 978 963 315 062 7

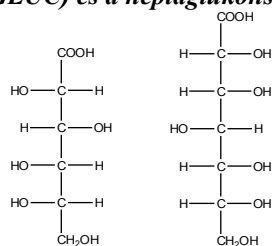
A KALCIUM(II) LOKÁLIS SZERKEZETE VIZES OLDATOKBAN RÖNTGENSUGÁR-ABSZORPCIÓS SPEKTRUMOK ALAPJÁN – AZ EXAFS ÉS XANES TARTOMÁNY ÖSSZEHASONLÍTÓ ÉRTÉKELÉSE

Bajnóczi Éva¹, Pálinkó István², Sophie Canton³, Sipos Pál¹

1. *Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
6720, Szeged, Dóm tér 7.*
2. *Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék
6720, Szeged, Dóm tér 8.*
3. *Lund University, MAX-lab
Svédország, SE-223 63, Lund, Ole Römers väg 1*

A radioaktív hulladéklerakók erősen lúgos pórúsvizében a cellulóz bomlása során képződő cukorsavak (pl. izoszacharinsav, ISA), valamint a cement kötési tulajdonságait javító glükonsav (GLUC) komplexképzés révén növeli a három és négy vegyértékű aktinoidák oldhatóságát, megnövelve ezzel a környezetbe jutás valószínűségét [1;2]. A Ca^{2+} ebben a folyamatban versenytársként léphet fel, mivel a fenti vegyületekkel szintén hajlamos komplexképzésre. Erősen lúgos körülmények között a polihidroxi-karboxilát ligandumok a fémiont az alkoholát csoport(ko)n keresztül kötik meg. Az irodalom szerint alacsonyabb pH-n a hidroxil-csoportok nem deprotonálódnak, így, ha részt is vesznek részt a koordinációban, a képződő komplexek stabilitása meglehetősen kicsi. Ebből adódóan a képződési- és stabilitási állandók meghatározása meglehetősen nehézkes, és az irodalmi adatok is hiányosak [3]. Erősen lúgos oldatokban már jóval stabilabb komplexek képződnek, ezekről azonban (mind a szerkezet, mind a képződő komplexek összetétele és stabilitása tekintetében) eléggé keveset tudunk. A Ca^{2+} -ISA rendszer esetében lúgos oldatokban (pH > 13) egymagvú komplexek létrejöttét mutatták ki [2], míg analóg Ca^{2+} -GLUC rendszerekben többmagvú komplexek kialakulását is lehetségesnek tartják [4].

1. ábra. A glükonsav (GLUC) és a heptaglükonsav (HEPT) szerkezeti képlete.



Munkánk során egy olyan mérési és értékelési protokoll kidolgozását tűztük ki célul, amely lehetővé teszi, hogy a kísérleti és elméleti szempontból is kihívásnak bizonyuló Ca^{2+} ionok lokális szerkezetét cukor komplexeikben, vizes oldatokban meghatározzuk. Mivel Ca^{2+} spektrumok felvételére csak levegő atmoszférán volt lehetőségünk, fontos volt, hogy megállapítsuk, ez mennyiben befolyásolja a mérési eredményeinkből származó adatok minőségét. Ezért első feladatomban az volt, hogy 0,2 M-os CaCl_2 oldatban a Ca^{2+} ionok lokális szerkezetét meghatározzam, és az eredményeket összehasonlítsam független irodalmi

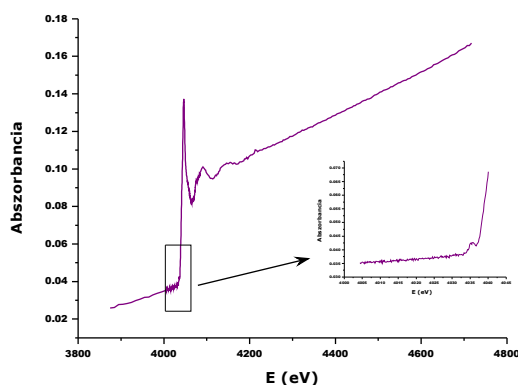
adatokkal. Célunk volt továbbá annak a megállapítása is, hogy az EXAFS vagy a XANES régió vizsgálatával juthatunk pontosabb szerkezeti információkhoz, illetve hogy a két régió vizsgálata milyen mértékben vezet azonos eredményre. Fenti tapasztalataink birtokában lehetőség nyílt arra, hogy lúgos, Ca^{2+} -ot és Na-glükonátot, illetve Na-heptaglükonátot (HEPT) tartalmazó egyensúlyi rendszerekben képződő komplexek szerkezetét is összehasonlítsuk. Azért ezt a két vegyületet választottuk, mert az ISA kereskedelmi forgalomban nem kapható, (szintézise jelenleg folyamatban van a kutatócsoportunkban), valamint előzetes kísérletek alapján azt tapasztaltuk, hogy a HEPT (a GLUC-hoz és az ISA-hoz hasonlóan) erősen lúgos közegben stabil komplexet képez a kalcium ionokkal. Ez lehetővé tette, hogy megvizsgáljuk Ca^{2+} koordinációs szférájában bekövetkező változásokat a különböző ligandumok hatására.

1. táblázat. A munkám során vizsgált minták összetétele.

Minta	Ligandum	c_{CaCl_2} (M)	c_{Ligandum} (M)	pH
A	-	0,2	-	-
B	Na-glükonát	0,2	0,5	13
C	Na-heptaglükonát	0,2	0,5	13

Méréseinket az Amerikai Egyesült Államokban, az Argonne National Laboratory-hoz tartozó Advanced Photon Source-ban (APS) található szinkrotron 9 BM-C mérőállomásánál végeztük. Ezen mérőállomás egy *bending magnet* sugárforráson alapul, amely egy 7 GeV-os, 1104 m átmérőjű tárológyűrűhöz csatlakozik [5]. A rendszerből a 2.1-23 keV energia tartományban nyerhető röntgensugárzás. A sugárzás monokromatikusságát egy Si(111) egykristály párból álló kétkristályos monokromátor biztosítja. A mintára ható maximális fluxus 15 keV energiánál 1×10^{11} foton egy 0,5 mm x 0,5 mm-es felületen. Méréseinket a kalcium K-élén (4038,5 eV) végeztük, fluoreszcenciás mérési módban.

2. ábra. A referenciaként alkalmazott 0,2 M-os, semleges pH-jú CaCl_2 oldat Ca^{2+} röntgensugár abszorpciós spektruma.



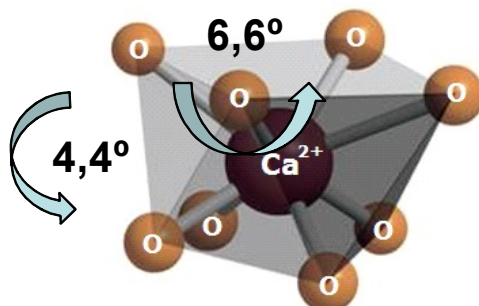
Az EXAFS régió kvantitatív elemzését és az ehhez szükséges spektrum műveleteket az EXAFSPAK programcsomag segítségével végeztük el [6]. A modell-illesztés szintén ezzel a programcsomaggal történt. A számítások során a Marquardt algoritmust használtam.

A modellezéshez szükséges elméleti szórási útvonalakat a FEFF programcsomag [7; 8] 7.0-as verziójával állítottam elő.

A XANES spektrumok kiértékelése a FitIt [9] program segítségével történt. Ez a kiértékelő program egy meglehetősen újszerű és számítási idő takarékos módszert alkalmaz a szerkezeti paraméterek illesztésére.

A 0,2 M CaCl_2 oldat EXAFS spektrumát a 2. ábrán mutatjuk be. Az eredmények értékelése alapján ebben az oldatban a Ca^{2+} ion egy nyolcas koordinációjú, enyhén torzult négyzetes antiprizmás lokális környezetben helyezkedik el (3. ábra), ahol a vízmolekulák átlagos távolsága az EXAFS régió alapján 2,40 Å, míg a XANES régió alapján 2,49 Å. Megállapítható, hogy a két módszer ugyanarra az eredményre vezetett, hiszen a két távolság különbsége kisebb, mint a módszer felbontása. A XANES régió elemzése értelmében a négyzetes antiprizma két szemközti oldala nem tökéletesen párhuzamos, az általuk bezárt szög $4,4^\circ$ körüli, valamint a két sík egymáshoz képest nem 45° , hanem $51,6^\circ$ körüli értékkel van elfordulva. Ez a szabályos szerkezettől való kismértékű eltérés magyarázhatja a *pre-edge* tartományban megfigyelhető kicsiny vállat [10]. A koordinációs szám és kötéstávolság adatok az irodalommal jó egyezést mutatnak. A 0,2 M-os $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ oldatra $N = 8,2$; $R = 2,43 \text{ \AA}$ [11], míg a 1,5 M-os CaCl_2 oldatra $N = 8,0$; $R = 2,44 \text{ \AA}$ [12] értékeket javasol az irodalom. Megállapíthatjuk tehát, hogy igen jól sikerült reprodukálni az irodalmi adatokat még a levegőn felvett, meglehetősen zajos spektrumok esetében is.

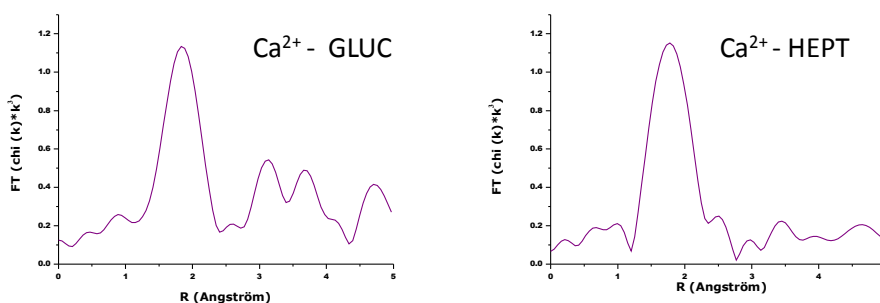
4. ábra. A Ca^{2+} -ion lokális szerkezete 0,2M-os CaCl_2 oldatban.



Ezt követően erősen lúgos, Ca^{2+} -ot és Na-glükonátot (GLUC), illetve Na-heptaglükonátot (HEPT) tartalmazó egyensúlyi rendszerekben képződő komplexek szerkezetét vizsgáltuk. Megállapíthattuk, hogy a Ca^{2+} ionok első koordinációs szférája mind koordinációs szám, kötéstávolság, mind geometria tekintetében gyakorlatilag azonos a tiszta vizes oldatban megfigyelhetővel. Az EXAFS régió elemzése során előállított pszeudoradiális eloszlásfüggvényeken az egyes csúcsok az abszorber atomot körülvevő szóró atomok távolságaihoz tartoznak, fáziskorrekciónélkül. Ezek alapján érdekes különbséget figyelhetünk meg a második koordinációs szféra alapján a két ligandum között. Míg a GLUC esetében a második koordinációs szférában $\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ (3,69Å) és egy távoli $\text{Ca}^{2+} - \text{O}$ (4,31Å) távolság figyelhető meg, addig a HEPT esetében nem. Ezek alapján javasolható, hogy a korábban már említett irodalmi forrásokkal [4] összhangban, többmagvú komplexek képződése is megfigyelhető a GLUC esetében. A Ca^{2+} -ot és HEPT-ot esetében ilyen többmagvú komplexek képződése az EXAFS spektrumok alapján nem figyelhető meg. Utóbbi megállapításunkat pH-potenciometriás mérésekkel kívánjuk

ellenőrizni, amelyek jelenleg is folyamatban vannak. Emellett az APS laboratóriumaiban további gépidőt sikerült pályázat útján elnyernünk, ami lehetővé fogja tenni a fenti mérések kiterjesztését egy nagyobb minta együttesre.

4. ábra. A 0,2M CaCl₂-t, 0,5M Na-glükonátot (GLUC), ill. a 0,2 M CaCl₂-t, 0,5 M Na-heptaglükonátot (HEPT) tartalmazó, pH~13-as oldatban felvett Ca röntgensugár abszorpciós spektrumok EXAFS régiójából előállított pszeudoradiális eloszlásfüggvények.



Hivatkozások:

- [1] Rai, D., Hess, N. J., Xia, Y., Rao, L., Cho, H. M., Moore, R. C., Van Loon, L. R. Comprehensive Thermodynamic Model Applicable to Highly Acidic to Basic Conditions for Isosaccharinate Reactions with Ca(II) and Np(IV), *J. Sol. Chem.*, 32, 665-689 (2003)
- [2] Van Loon, L. R., Glaus, M. A., Vercammen, K. Solubility Products of Calcium Isosaccharinate and Calcium Gluconate, *Acta Chem. Scand.*, 53,235-240 (1999)
- [3] Pallagi, A., Sebők, P., Forgó, P., Jakusch, T., Pálkó, I., Sipos, P. Multinuclear NMR and molecular modelling investigations on the structure and equilibria of complexes that form in aqueous solutions of Ca²⁺ and gluconate, *Carbohydrate Research*, 345, 1856-1864 (2010)
- [4] Rosenberg, S. P., Wilson, J. D., Heath, A. C., Some aspects of calcium chemistry in the Bayer process, *Light Met.* 19-25 (2001)
- [5] <http://www.aps.anl.gov/>
- [6] George, G.N., and Pickering, I.F. (1995). EXAFSPAK. (Stanford, CA: Stanford Synchrotron Radiation Laboratory), <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/exafspak.html>
- [7] Rehr, J. J., DeLeon, J. M., Zabinsky, S. I. & Albers, R. C. Theoretical X-ray absorption fine-structure standards. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5135-5140
- [8] DeLeon, J. M., Rehr, J. J., Zabinsky, S. I. & Albers, R. C. *Ab initio* curved-wave X-ray-absorption fine-structure. *Phys. Rev. B* 44, 4146-4156 (1991)
- [9] Smolentsev, G., Soldatov, A. V., Fitfit: New software to extract structural information on the basis of XANES fitting. *Com. Mat. Sci.* 39, 569-574 (2006)
- [10] Bunker, G. Introduction to XAFS, Cambridge University Press (2010)
- [11] Fulton, J. L., Heald, S. M., Badyal, Y. S., Simonson, J. M., Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of Ca²⁺ in Aqueous Solution. I: The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES, *J. Phys. Chem. A*, 107, 4688-4696 (2003)
- [12] Jalilvand, F., Spångberg, D., Lindqvist-Reis, P., Hermansson, K., Persson, I., Sandström, M., Hydration of the Calcium Ion. An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Molecular Dynamics Simulation Study