

# Az N–hidroxietil–glicin kölcsönhatása fémionokkal

SZILÁGYI István<sup>a\*</sup>, PÁL Edit<sup>a</sup>, HORVÁTH László<sup>a</sup> és LABÁDI Imre<sup>a</sup>

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

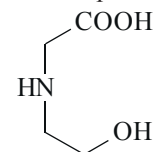
## 1. Bevezetés

A hagyományos komplexkémiai kutatások egyik fő törekvése új molekulák, ligandumok keresése, kifejlesztése. Ezen tudományos munkák mögött gyakran valamilyen analitikai probléma megoldására való törekvés, vagy remélt ipari alkalmazás áll. A remélt alkalmazások az új molekulákkal, ligandumokkal szemben többféle elvárást fogalmaznak meg, amelyek nem mindig választhatóak el egymástól. Általában a felhasználók azt várják tőlük, hogy alkalmazásukkal egyes fémionokat szelektíven el tudjunk választani egymástól. Egy másik gyakori elvárás – ami nem mindig különíthető el az előzőtől – az, hogy a ligandum nagy (az addig ismertekhez képest nagyobb) stabilitású komplexet képezzen bizonyos fémionokkal.

Ma már szinte nem is tudnánk felsorolni azokat az ipari folyamatokat, gyógyszeripari alkalmazásokat, analitikai módszereket, ahol úgynevezett nagy hatékonyságú komplexképzőket alkalmaznak. Eközben elfeledkezünk arról, hogy ezek a komplexképzők is megjelennek, mint a környezetet szennyező anyagok, hiszen az ipari alkalmazáskor egy részük melléktermékként, illetve a szennyvíz alkotójaként jelenik meg. Egy 1991–1993-ban végzett felmérés szerint például a legnagyobb mennyiségben használt EDTA-ból (etiléndiamin–tetraacetát) Nyugat-Európában 29822 tonna terheli évente a környezetünket. Németországban (1994-ben) ez a szám 4350 tonna volt. Ezek az adatok önmagukban is jelzik, hogy tekintélyes mennyiségről van szó. Elképzelhető, hogy mekkora számokat kapnánk, ha hozzávonnánk az USA-ban és Japánban felhasznált mennyiségeket, valamint a többi komplexképző mennyiségét is<sup>1–5</sup>.

Napjainkban az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások felvetették azt a kérdést is, hogy vajon az ipari alkalmazást nyert komplexképzők hogyan és mennyire szennyezik a környezetet, illetve hogyan lehet a szennyezést csökkenteni, esetleg megakadályozni. A szigorodó előírásokat jelzi, hogy ma már nem elég csak a megfelelő kémiai tulajdonságokat (magas stabilitási állandó értékek stb.) elvárni az alkalmazott molekulától, hanem tekintettel kell lenni annak környezeti hatására is. Ezen környezeti hatás egyik fontos jellemzője a molekulák biológiai lebomlási ideje. Ebből a szempontból vizsgálva a legismertebb komplexképzőket, azok nem bizonyultak ideálisnak. Az EDTA a nemzetközileg elfogadott “biológiai lebomthatósági vizsgálat” (OECD 301 teszt) szerint 28 nap alatt a kívánatos 80% helyett csupán 5–8 %-ban tud lebomlani. Ennek következményeként például több német település, város kommunális és ipari szennyvizében, de még folyóvizekben és élővízi tavakban is jelentős mennyiségű lebomlatlan EDTA-t találtak. Hasonlóan “rossz”, ha nem rosszabb tulajdonságokkal bír a másik gyakran alkalmazott komplexképző, a dietiléntriamin–pentaecetsav (DTPA) is<sup>6–10</sup>. A természetes környezetünk megőrzésének igénye, illetve az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások

következtében számos országban vizsgálatok folynak a lassú biológiai lebomlású komplexképző anyagok kiváltására gyors lebomlású komplexképzőkkel. A fenti célok teljesítésének érdekében fejlesztették ki a Száva Mérnöki Iroda munkatársai az N–hidroxietil–glicint, amely bizonyítottan gyors biológiai lebomlással rendelkezik, de koordinációs kémiai tulajdonságai még nem ismertek. A vizsgált ligandum szerkezeti képlete látható az 1. ábrán.



1. Ábra. Az N–hidroxietil–glicin szerkezeti képlete.

Munkánk során a fent említett ligandum (N–hidroxietil–glicin) koordinációs kémiai tulajdonságait vizsgáltuk vizes oldatban, illetve szilárd fázisban. Az oldategyensúlyi vizsgálatok során pH–potenciometriai titrálás módszerével meghatároztuk a ligandum protonálódási állandóit, illetve különböző fémionok ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) jelenlétében képzett komplexeinek összetételét és stabilitási állandóit. A potenciometriai mérések eredményeit a Superquad<sup>11</sup> (protonálódási állandók számítása) és a Psequad<sup>12</sup> (komplex összetétel és stabilitási állandó számítása) számítógépes programok segítségével dolgoztuk fel. A keletkező részecskék összetételét, illetve stabilitási állandóik számértékeit összehasonlítottuk a glicin megfelelő adataival. Az összehasonlítást annak érdekében végeztük el, hogy információt kapjunk arra, hogy a hidroxietil csoport jelenléte milyen módon változtatja meg az adott fémionokkal alkotott komplexek stabilitási állandóit, illetve összetételét. A számított eloszlásgörbék alapján megállapítottuk, hogy a molekula milyen pH tartományban képes a fémionok megkötésére. A ligandum koordinációs kémiai tulajdonságainak teljesebb megismerése érdekében előállítottuk az N–hidroxietil–glicin réz(II), kobalt(II), nikkell(II) és cink(II) ionokkal alkotott komplexeit szilárd formában, majd FT–IR spektroszkópia módszerével tanulmányoztuk ezek szerkezetét. A mérések értékelése után javaslatot tettünk a vizsgált komplexek szerkezetére, illetve a ligandum ipari alkalmazhatóságára.

## 2. Eredmények és értékelésük

### 2.1. pH–potenciometriai mérések

Az N–hidroxietil–glicin kísérleti eredményekből számított protonálódási állandóinak tízes alapú negatív logaritmusait (pK), illetve néhány glicin származék irodalmi pK értékeit<sup>13</sup> mutatjuk be az 1. táblázatban. Az adatok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a hidroxietil csoport csak igen kis mértékben befolyásolja az amin csoport, illetve a karboxil csoport protonálódási állandóját, bázicitását.

\* Főszerző. Tel.: +36-62-544000/3699; Fax: +36-62-420505; e-mail: szistvan@chem.u-szeged.hu.

**1. Táblázat.** Az N–hidroxietil–glicin, illetve néhány glicin származék protonálódási állandó értékei.

Vegyület	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
glicin	9,60	2,10
N–metil–glicin	10,01	2,24
N,N–dimetil–glicin	9,75	2,14
N–etil–glicin	10,10	2,30
N,N–dietil–glicin	10,47	2,04
N–hidroxietil–glicin <sup>a</sup>	9,05 (±0,01)	1,99 (±0,01)

<sup>a</sup> Saját mérési eredmények (I = 0,1 M KCl, T = 298 K).

**2. Táblázat.** Az N–hidroxietil–glicin, illetve a glicin fémionokkal alkotott komplexek összetétele és stabilitási állandóik logaritmusai (lgβ).

fémion	N–hidroxietil–glicin <sup>a</sup>				glicin			
	ML	ML <sub>2</sub>	MLH <sub>-1</sub>	MLH <sub>-2</sub>	ML	ML <sub>2</sub>	MLH <sub>-1</sub>	MLH <sub>-2</sub>
Cu <sup>2+</sup>	9,56 (±0,01)	13,70 (±0,02)	1,03 (±0,02)	–	8,20	15,07	0,91	–9,64
Ni <sup>2+</sup>	9,11 (±0,02)	13,56 (±0,02)	–	–	6,16	11,11	–3,12	–8,06
Co <sup>2+</sup>	7,30 (±0,01)	10,34 (±0,01)	–2,62 (±0,02)	–	4,66	8,51	–4,23	–
Zn <sup>2+</sup>	7,57 (±0,01)	10,59 (±0,02)	–1,93 (±0,01)	–	5,03	9,23	–2,98	–
Fe <sup>2+</sup>	6,43 (±0,02)	10,62 (±0,01)	0,35 (±0,02)	–	4,13	7,65	–	–
Fe <sup>3+</sup>	6,43 (±0,01)	–	–1,87 (±0,01)	–	8,00	–	–	–
Al <sup>3+</sup>	7,87 (±0,02)	–	3,80 (±0,01)	–2,40 (±0,02)	–	–	–	–
Mn <sup>2+</sup>	4,15 (±0,01)	7,47 (±0,01)	–7,74 (±0,02)	–	2,71	4,76	–	–
Ca <sup>2+</sup>	4,32 (±0,01)	6,87 (±0,01)	–8,08 (±0,01)	–	1,39	–	–	–
Mg <sup>2+</sup>	3,11 (±0,01)	–	–7,81 (±0,02)	–	2,22	–	–	–

<sup>a</sup> Saját mérési eredmények (I = 0,1 M KCl, T = 298 K).

vehet a koordinációban. A számszerű különbségek értelmezhetőek azáltal is, hogy figyelembe vesszük az eltérő modellrendszereket. A régebben alkalmazott módszerek nem tették lehetővé, vagy legalábbis megnehezítették a vegyes hidroxo (MLH<sub>-x</sub>) összetételű komplexek megfigyelését. A mi méréseink legtöbb esetben jeleztek ilyen összetételű komplexeket is. A ligandum Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> és Ca<sup>2+</sup> fémionokkal ML, ML<sub>2</sub> és MLH<sub>-1</sub> összetételű komplexeket képez. A ML típusú komplexek stabilitási állandóinak értékei magasabbak, mint a glicin esetében mért értékek. Ezek az adatok a hidroxietil csoport koordinációjára utalnak, ugyanis így az N–hidroxietil–glicin esetében két öttagú csatolt kelátgyűrű kialakulása feltételezhető, szemben a glicin ugyanezen fémekkel alkotott ML összetételű komplexekkel, ahol legfeljebb egy öttagú kelátgyűrű kialakulása lehetséges. A stabilitási állandó értékek megnövekedése valószínűleg az újabb gyűrű létrejöttének köszönhető. Az ML<sub>2</sub> összetételű komplexek esetében is megfigyelhető a stabilitási állandók növekedése a glicin komplexekéhez képest. Kivételt képez ez alól a Cu<sup>2+</sup> ion, amely kisebb stabilitású ML<sub>2</sub> komplexet alkot az N–hidroxietil–glicinnel, mint a glicin esetében. Ez a tény azzal magyarázható, hogy a glicin esetében négy koordinálódó donoratommal (2 amin nitrogénatom és 2 karboxil oxigénatom) számolhatunk, ami síknégyszetes koordinációt eredményez, szemben az N–hidroxietil–glicin ML<sub>2</sub> összetételű komplexével, ahol hat koordinációra képes donoratom található. Ebben az esetben a kialakuló komplex geometriája már inkább oktaéderessel közelíthető. Ismert tény, hogy a Cu<sup>2+</sup> ion esetében (ha nem alkalmazunk nagy ligandum felesleget) a síknégyszetes geometria kedvezményezettebb, tehát ez okozhatja a nagyobb stabilitási állandó értéket a glicin esetében. A Ni<sup>2+</sup> ion csak ML és ML<sub>2</sub> összetételű komplexeket képez

Az N–hidroxietil–glicin és a fent említett fémionok között kialakuló komplexek (általunk meghatározott) összetételét és stabilitási állandóik értékeit láthatjuk a 2. táblázatban. Összehasonlítással a táblázat tartalmazza még az adott fémion glicinnel alkotott komplexek stabilitási állandóit is<sup>13–17</sup>.

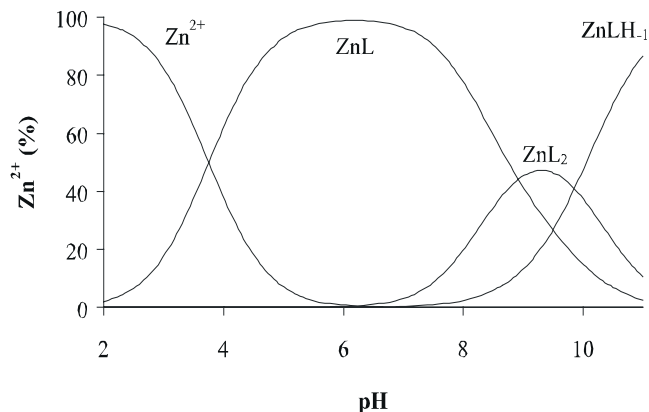
A meghatározott stabilitási állandók értékei az Irwing–Williams szabálynak megfelelően alakulnak. Az N–hidroxietil–glicin és a glicin komplexek stabilitási állandóiban megfigyelhető különbségek részben a hidroxietil csoport jelenlétének köszönhető, amely részt

az N–hidroxietil–glicin ligandummal, MLH<sub>-1</sub> típusú nem. A stabilitási állandó értékek – hasonlóan a korábban tárgyalt fémionokhoz – magasabbak, mint a glicinnél mért értékek. Az okok itt is ugyanazok lehetnek, mint amelyeket korábban tárgyaltunk. A Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> és Al<sup>3+</sup> ionok esetében nem detektáltunk ML<sub>2</sub> összetételű komplexeket. A kialakuló ML, MLH<sub>-1</sub> (az Al<sup>3+</sup> esetében MLH<sub>-2</sub> is) komplexek a fémionok “hard” sajátságaira utalnak, ugyanis hajlamosabbak a szintén “hard” tulajdonságú oxigénatomok koordinációját előnyben részesíteni a nitrogén atomokkal szemben. Ezzel magyarázható a vegyes hidroxo komplexek kialakulása is. A glicin esetében a Mg<sup>2+</sup> ion ML összetételű komplexek stabilisabb, mint a Ca<sup>2+</sup> ion jelenlétében kialakuló ML típusú komplex, ellenben az N–hidroxietil–glicin esetében a sorrend megfordul. Ez az eredmény a két ion méretének különbségével magyarázható<sup>18</sup>. Amíg a nagyobb méretű Ca<sup>2+</sup> ion esetében az oldalláncban lévő OH csoport koordinálódása a stabilitás növekedéséhez vezethet, addig a kisebb méretű Mg<sup>2+</sup> ion esetében a hidroxietil lánc koordinációja szterikus okok miatt nem játszódhat le.

Egy ligandum komplexképző tulajdonságai között a komplexek összetétele és stabilitása mellett nagyon fontos a különböző komplexek, illetve a szabad fémion és ligandum koncentrációinak függése az oldat pH-jától. Egy tipikus eloszlásgörbét mutatunk be a 2. ábrán. Látható, hogy az ML összetételű komplex a savas, illetve semleges közegben, az ML<sub>2</sub> és az MLH<sub>-1</sub> összetételű komplexek döntően a lúgos pH tartományban léteznek. Azt is megállapíthatjuk, hogy a pH 6 felett nincs jelen szabad fémion az oldatban.

Az egyes rendszerek eloszlása, illetve a kialakuló komplexek összetételének és stabilitási állandóik meghatározása mellett javaslatokat tehetünk a képződő

részecskék szerkezetét illetően. Az ML típusú komplexek esetében kétféle koordinációs mód alakulhat ki a ligandum, illetve a fémion között. Az első szerint az N-hidroxietyl-glicin kétfogú ligandumként viselkedik, a koordinálódó donoratomok a karboxil csoport oxigén atomja, illetve az amin csoport nitrogén atomja lehet (a 3. ábra a része).

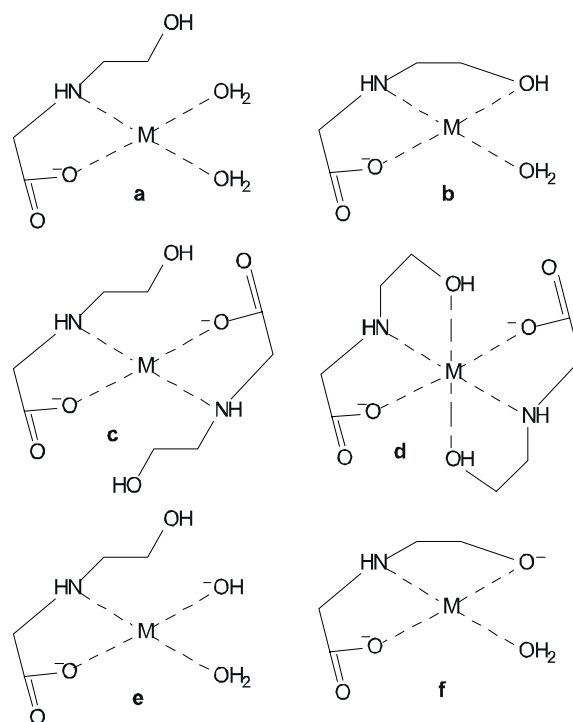


2. Ábra. A cink(II)-N-hidroxietyl-glicin (L) rendszer eloszlásgörbéje ( $Zn^{2+}:L = 1:2$ ,  $[Zn^{2+}] = 8,0$  mM,  $T = 298$  K,  $I = 0,1$  M KCl).

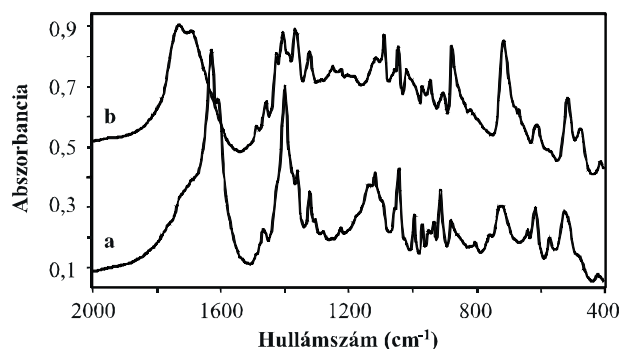
Elvileg olyan eset is előfordulhat, amelyben a hidroxietil csoport oxigén atomja kapcsolódik a fémionhoz, a karboxil oxigén, vagy amin nitrogén mellett. Ez a koordinációs mód a "hard" jellegű fémionok ( $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) esetében fordulhatna elő. Ekkor azonban a második koordinálódó atomnak a karboxil csoport oxigénjének kellene lennie, ami egy túl nagy tagszámú kelátgyűrű kialakulásához vezetne. Ezért ezt a koordinációs módot elvetettük. A másik lehetséges szerkezet kialakulása során a ligandum mindhárom koordinációs kötésre képes donoratomja (karboxil oxigén, amin nitrogén, illetve hidroxietil oxigén) kapcsolódik a fémionhoz (3. ábra b része). Az ML összetételű komplexek megnövekedett (a glicin hasonló komplexeihez képest) stabilitási állandó értékei erre a szerkezetre utalnak. Az  $ML_2$  összetételű komplexek szerkezetének tárgyalásakor hasonló megfontolásokat használhatunk, mint az ML típusú részecskéknél. Ebben az esetben is koordinálódhat az N-hidroxietyl-glicin két-, illetve háromfogú ligandumként is (3. ábra c és d része). Az  $MLH_{-1}$  típusú részecskék esetében beszélhetünk egyes hidroxó komplexek kialakulásáról. Az is előfordulhat azonban, hogy magasabb pH értékeknél megtörténik a hidroxietil csoport deprotonálódása. Ebben a modellben a hidroxietil csoport oxigénatomja biztosan koordinálódik a fémionhoz (3. ábra e, f része).  $MLH_{-2}$  összetételű komplex kialakulását csak az alumínium(III) ionnál tapasztaltunk. Valószínűleg itt a ligandum három donoratomján kívül még két hidroxil csoport koordinálódik a fémionhoz. A feltételezett szerkezetek a 3. ábrán láthatóak.

## 2.2. FT-IR spektroszkópiai mérések

Az N-hidroxietyl-glicin néhány fémionnal ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) alkotott komplexét előállítottuk szilárd formában is. Ezen anyagok szerkezetét az FT-IR spektroszkópia módszerével tanulmányoztuk. A mérések során a 400–2000  $cm^{-1}$  hullámszám tartományt tanulmányoztuk. Az N-hidroxietyl-glicin, illetve a nikkel(II) ionnal alkotott komplexének FT-IR spektrumai láthatóak a 4. ábrán.



3. Ábra. Az ML (a, b),  $ML_2$  (c, d) és  $MLH_{-1}$  (e, f) összetételű komplexek lehetséges szerkezetei.



4. Ábra. Az N-hidroxietyl-glicin (b), illetve a nikkel(II) ionnal alkotott komplexének (a) FT-IR spektruma ( $Ni^{2+}:L = 1:2$ ).

Az N-hidroxietyl-glicin FT-IR spektrumában a következő rezgési sávokat figyeltük meg.

1. A karboxil csoport intenzív sávját 1700–1800  $cm^{-1}$  tartományban.
2. Közepes intenzitással 1400–1000  $cm^{-1}$  közötti csoportrezgések, amelyekben többé-kevésbé dominálnak a C–N, illetve C–O vegyértékrezgések.
3. Közepes és kis intenzitással számos vázrezgésnek és deformációs rezgésnek tulajdonítható sávot.

A ligandum, illetve a vizsgált komplexek jellemző rezgési sávjait a 3. táblázatban gyűjtöttük össze.

A komplexképződés hatására a következő változások figyelhetők meg a ligandum FT-IR spektrumához képest.

1. A karboxilát csoportok szimmetrikus ( $\nu_s(COO^-)$ ) és aszimmetrikus ( $\nu_{as}(COO^-)$ ) sávjai megjelennek, de a legtöbb esetben a szabad karboxil csoport rezgései ( $\nu(COOH)$ ) – ha kisebb intenzitással is – megmaradtak. A

réz(II)–, illetve a nikkell(II)–komplexek esetében 2, illetve 3 karboxilát rezgés is megjelenik.

2. A réz(II)– és nikkell(II) ionokkal alkotott komplexek esetében megfigyeltük azoknak a csoportrezgéseknek a megváltozását, amelyekben a C–N, illetve a C–O vegyértékrezgések is dominálnak. Ez a változás arra enged következtetni, hogy vagy a hidroxietil csoport oxigén atomja, vagy az amin nitrogén atom koordinálódik, vagy esetleg mindkettő. Ezt azonban teljes biztonsággal nem állíthatjuk.

3. Táblázat. Az N–hidroxietil–glicin és komplexeinek jellemző rezgési sávjai.

Anyag	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C–N})$	$\nu(\text{C–O})$
L <sup>a</sup>	1730 cm <sup>-1</sup>	–	–	1249 cm <sup>-1</sup>	1089 cm <sup>-1</sup>
Cu <sup>2+</sup> – L	1728 cm <sup>-1</sup>	1645 cm <sup>-1</sup>	1421 cm <sup>-1</sup>	1234 cm <sup>-1</sup>	1083 cm <sup>-1</sup>
		1593 cm <sup>-1</sup>	1408 cm <sup>-1</sup>	1219 cm <sup>-1</sup>	1097 cm <sup>-1</sup>
		1579 cm <sup>-1</sup>	1363 cm <sup>-1</sup>		
Ni <sup>2+</sup> – L	1728 cm <sup>-1</sup>	1626 cm <sup>-1</sup>	1397 cm <sup>-1</sup>	1220 cm <sup>-1</sup>	1042 cm <sup>-1</sup>
		1606 cm <sup>-1</sup>	1359 cm <sup>-1</sup>		
Co <sup>2+</sup> – L	1705 cm <sup>-1</sup>	1619 cm <sup>-1</sup>	1492 cm <sup>-1</sup>	1239 cm <sup>-1</sup>	1082 cm <sup>-1</sup>
Zn <sup>2+</sup> – L	1716 cm <sup>-1</sup>	1631 cm <sup>-1</sup>	1403 cm <sup>-1</sup>	1146 cm <sup>-1</sup>	1091 cm <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> L = N–hidroxietil–glicin.

A fenti eredmények megerősítik a komplexképződés tényét. Az FT–IR spektroszkópiai mérések alapján megállapíthatjuk, hogy mind a karboxilát csoport oxigén atomja, mind az amin nitrogén atom, valamint a hidroxietil csoport oxigén atomja is koordinálódni képesek. Az a tény, hogy az előállított komplexeknél nem minden esetben figyelhető meg a C–N és a C–O vegyértékrezgési sávok megváltozása, illetve néhány fémkomplexnél 2 vagy 3 karboxilát és C–N rezgési sávot figyeltünk meg, arra utalnak, hogy a komplexekben a kötődési módok nem azonosak és/vagy a vizsgált anyagok nem egységes összetételűek. A 3. táblázatban szereplő C–N, illetve C–O vegyértékrezgések azonosítását nem végezhetjük teljes biztonsággal, ezek az információk csak spekulatív jellegűek.

### 3. Összefoglalás

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy meghatároztuk az N–hidroxietil–glicin protonálódási állandók, illetve a komplex stabilitási állandók értékét, pH–potenciometriai titrálás módszerével. Megállapítottuk, hogy a ligandum protonálódási állandói jelentősen nem térnek el a glicin származékok hasonló értékeitől, továbbá a glicinhez hasonló koordinációs tulajdonságokkal rendelkeznek, annyi eltéréssel, hogy az oldalláncban levő hidroxietil csoport befolyással lehet a keletkező komplex szerkezetére. Ennek köszönhetően a stabilitási állandók értékei kis mértékben megnövekedtek a glicin hasonló komplexeihez képest. A mérési eredmények alapján a vizsgált ligandum javasolható környezetbarát komplexképző molekulának. Noha kisebb stabilitású komplexeket képeznek, mint az eddig alkalmazottak (EDTA, DTPA stb.), de ez a stabilitás is elegendő nagy mennyiségű fémion megkötésére.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Potenciometriai mérések

A potenciometriai mérések során minden fémion esetében a megfelelő klorid–sót (mindegyik Reanal) használtuk. A törzsolatok pontos koncentrációit komplexometriai, illetve gravimetriai módszerekkel határoztuk meg. A ligandumot a Száva Mérnöki Iroda bocsátotta rendelkezésünkre (előállítás a 19. hivatkozásban leírtak szerint történt). A titrálások során a ligandum és a fémionok koncentrációit egyaránt 0,002–0,008 M között változtattuk. A fémion–ligandum arány 1:1, 1:2 és 1:4 volt a mérések során. A stabilitási állandók meghatározását a pH 2–11 tartományba eső mérési pontok felhasználásával végeztük el. A titrálások során számítógép vezérelt Methrom Dosimat 675 típusú automata bürettát és Methrom kombinált üvegelektrodot használtunk. A titrálásokat 10 ml kezdeti térfogatú, 0,1 M KCl (Reanal) tartalmú oldatban végeztük, 25 °C hőmérsékleten, állandó keverés mellett. Inert atmoszféraként nitrogén gázt buborékkoltattunk át az oldaton. A mért térfogat (ml)–pH adatokat a Superquad<sup>11</sup> (protonálódási állandók számítása) és a Psequad<sup>12</sup> (komplex stabilitási állandók számítása) számítógépes programok segítségével dolgoztuk fel.

### 4.2. A szilárd komplexek előállítása

Minden fémkomplex előállítása során az első lépésben 1 g (5 mmol) ligandumhoz két ekvivalens NaOH–ot adtunk, majd desztillált vízzel 30 ml–re egészítettük ki az oldatokat. Ezután kevertetés közben 2,5 mmol fém–kloridot (minden esetben Reanal) adtunk az elegyhez. Az oldatokat 15 ml–re bepároltuk, majd állni hagytuk egy napon keresztül. A kikristályosodott szilárd anyagokat szűrtük, kevés vízzel mostuk, majd szárítottuk 80 °C–on vákuumban. Az előállított komplexek színei a következők voltak: réz(II) – kék, cink(II) – fehér, nikkell(II) – sötétzöld, kobalt(II) – lila. Az anyagok fémion tartalmának meghatározása után (a megfelelő salétromsavas roncsolás után komplexometriai módszerekkel végeztük a mérést) 1:2 fém:ligandum arányt állapítottunk meg.

### 4.3. Az FT–IR spektroszkópia módszere

Az FT–IR spektroszkópiai méréseket BIO–RAD Digilab Division FTS–65 A/896 FT–IR készüléken végeztük. A spektrumokat nuyol és KBr pasztilla segítségével, szobahőmérsékleten vettük fel. A vizsgált hullámszám tartomány 400–2000 cm<sup>-1</sup> volt.

### Hivatkozások

- Henneken, L.; Nörtemann, B.; Hempel, D. C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *73*, 144–154.
- Jaworska, J. S.; Schowanek, D.; Feijtel, T. C. *J. Chemosphere* **1999**, *38*, 3597–3625.
- VanBriesen, J. M.; Rittmann, B. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, *67*, 35–52.
- Egli, T. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 89–97.

5. Yuan, Z.; VanBriesen, J. M. *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *80*, 100-113.
6. Mabbett, A. N.; Lloyd, J. R.; Macaskie, L. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *79*, 389-397.
7. van Ginkel, C. G.; Tuin, B. J. W.; Aurich, W. G.; Maassen, W. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2002**, *30*, 94-100.
8. Nowack, B. *Water Res.* **2003**, *37*, 2533-2546.
9. Knepper, T. P. *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 708-724.
10. Metsarinne, S.; Rantanen, P.; Aksela, R.; Tuhkanen, T. *Chemosphere* **2004**, *55*, 379-388.
11. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1195-1200.
12. Zékány, L.; Nagypál, I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press: New York, **1991**.
13. Sillén, G.; Martell, A. E. *Stability Constant of Metal Ion Complexes*, The Royal Chemical Society: London, **1971**.
14. Cole, A.; Furnival, C.; Huang, Z.-X.; Jones, D.; May, P. M.; Smith, G. L.; Whittaker, J.; Williams, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, 165-171.
15. Ghandour, M. A.; Asab, H. A.; Hassan, A.; Ali, A. M. *Polyhedron* **1989**, *8*, 189-195.
16. Tauler, R.; Rode, B. M. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *173*, 93-98.
17. Kiss, T.; Sovago, I.; Gergely, A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 597-638.
18. Martin, R. B. *In Metal Ions in Biological Systems*; Sigel, H., Ed.; Marcell Dekker: New York and Basel, **1990**; Vol. 26, pp 1-13.
19. Száva, J. Hungarian Patent P0001631/1, 2000;

### Interaction of N-hydroxyethyl-glycine with metal ions

Several research groups have investigated many compounds as metal ion complexing agents in the last decades. Among them, the polyamino-polycarboxylic acids were confirmed to be the best for industrial use. The most appropriate compound was the ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA), which has subsequently been applied in many fields of industry. Numerous chemists have already dealt with the study and development new compounds for use as special complexing agents. Different cyclic oxygen and nitrogen containing compounds are well-known ligands from this respect. As regards their application, the most important requirements for these complexing agents were earlier the selectivity or/and the large stability constants of the metal complexes, but the environmental requirements were neglected. In recent decades, the environmental requirements have become increasingly important in the developed countries, and on this basis, chemists have to reinterpret the value of chelating agents utilised in many fields of chemical industry. From the point of the environmental safety, the biological stability of the different compounds is now the most important aspect as concerns the use of the compounds. This new requirements has changed the earlier situation. Beside the selectivity and the large stability constants, the biological stability is currently the third important factor in the use of a complexing agent. In our work a new type environmentally sound ligand (N-hydroxyethyl-glycine) was investigated from

the aspect of its coordination chemistry. Its good biodegradation property is known, but its coordination properties are unknown. The following metal ions were studied by pH-potentiometry with regard to their coordination to the above ligand:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$ . The composition and stability constants of the complexes were determined from the experimental data using the Pseqquad<sup>12</sup> computer package. It could be concluded that N-hydroxyethyl-glycine forms complexes with compositions  $ML$ ,  $ML_2$  and  $MLH_{-1}$ ,  $MLH_{-2}$  (in the case of  $Al^{3+}$ ) and moderately large stability constants. These stability constant values are higher than in the case of the glycine and they follow the Irving-Williams rule. This stability is enough large to bind practically the total amount of metal ion in solution, if the ligand is in excess. It may be seen that practically the entire metal ion is bound to the N-hydroxyethyl-glycine in the pH range 5-10. The complexes of the ligand with  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions were prepared and investigated in solid state by FT-IR spectroscopy. After the evaluation of the measured spectra it was found that in these materials the metal ions were coordinated by two or/and three donor atoms of two N-hydroxyethyl-glycine molecules. Accordingly, N-hydroxyethyl-glycine is a complexing agent which matches to the new environmental requirements and it may be suggested for industrial use.