

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПАРАМАГНИТНЫЙ (Tm³⁺)—ДИАМАГНИТНЫЙ (Mg²⁺) ИОНЫ—КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

© В. Т. Панюшкин, И. В. Сухно, Н. Л. Водопетова

УДК 546.6:546.65

Кубанский государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Представлены результаты моделирования зависимости химического сдвига в спектрах ЯМР системы, содержащей комплексы парамагнитного катиона PL и PL₂, в зависимости от концентрации диамагнитной соли. Экспериментально изучено комплексообразование в системе парамагнитный (Tm³⁺)—диамагнитный (Mg²⁺) ионы—карбонвая кислота (уксусная, пропионовая, n-масляная). Зафиксировано влияние совместного присутствия катионов на рассчитываемые константы комплексообразования.

Хотя комплексообразование в многокомпонентных системах неоднократно рассматривалось в научной литературе [1–3], на сегодняшний день отсутствует обоснованная количественная методика оценки параметров комплексообразования в подобных системах. Часто даже приводится несколько наборов констант равновесия, одинаково хорошо описывающих измерения в пределах одной стехиометрической схемы [4]. Реализация потенциальных возможностей даже весьма информативных и прецизионных физико-химических методов исследования для описания равновесных химических систем с совместно присутствующими ионами в значительной степени зависит от наличия методов математической обработки результатов измерений [5–10]. Причиной неоднозначности в определении констант комплексообразования является также неадекватность физико-химических моделей процессов, протекающих в растворах при комплексообразовании [11,12]. Таким образом, вопрос о взаимном влиянии ионов в таких системах остается открытым. Данный вопрос представляет интерес как с точки зрения математической обработки результатов измерений, так и с точки зрения понимания природы процессов, происходящих при комплексообразовании.

Следует отметить, что этой проблематике ранее был посвящен ряд наших исследований [13–15]. Целью данной работы является моделирование влияния диамагнитных солей на индуцируемые парамагнитными ионами химические сдвиги и экспериментальное изучение методом спектроскопии ЯМР ¹H влияния совместного присутствия двух катионов на процесс их комплексообразования с карбоновыми кислотами алифатического ряда.

В качестве объектов исследования были выбраны системы, содержащие одновременно парамагнитный ион редкоземельного элемента и диамагнитный ион Mg²⁺, обладающие важными биохимическими свойствами и представляющие определенный интерес для редкоземельного спектроскопического зондирования [16–18].

При комплексообразовании парамагнитного (P) и диамагнитного (D) катионов были рассмотрены равновесия (1–3).



Наблюдаемый относительный химический сдвиг протонов исследуемой системы рассчитывали исходя из суперпозиционного приближения для быстрого в шкале времени ЯМР лигандного обмена.

$$\delta_H = \sum_i \delta_i N_i \quad (4)$$

Здесь N_i , δ — мольная доля и относительный химический сдвиг соответствующей формы лиганда. Комплексы PL и PL₂ характеризуются химическими сдвигами δ_1 и δ_2 , равновесия (1) и (2) имеют константы K_1 и K_2 . Равновесие (3) имеет константу K_d , а химический сдвиг DL равен нулю.

С использованием справочных данных для значений коэффициентов активностей ионов, участвующих в равновесиях (1–3), были построены зависимости наблюдаемых химических сдвигов от концентрации диамагнитной соли.

Поступило в Редакцию 13 марта 2001 г.

Модельные зависимости наблюдаемых химических сдвигов в системе, содержащей 0.2 моль/л лиганда и 0.6 моль/л соли парамагнитного катиона, представлены на рис. 1. Результаты моделирования позволяют заключить, что комплексобразование лиганда с диамагнитным катионом не приводит к увеличению наблюдаемого химического сдвига с возрастанием концентрации диамагнитной соли. Этот результат справедлив для любых известных концентрационных зависимостей коэффициентов активности ионов редкоземельных элементов, галогенидов элементов I и II групп, органических лигандов.

На рис. 2 приведены модельные зависимости, позволяющие судить о влиянии соотношения концентраций иона редкоземельного элемента (C_p) и лиганда (C_L) в системе на наблюдаемые химические сдвиги. Следует отметить, что ранее в наших работах [19,20] были получены аналогичные зависимости наблюдаемого химического сдвига, индуцированного парамагнитным ионом редкоземельного элемента, от концентрации диамагнитных солей. Было предположено, что по мере роста концентрации диамагнитной

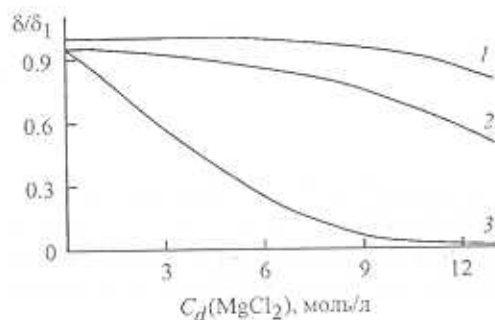


Рис. 1. Влияние значений констант комплексобразования K_1 и K_d на наблюдаемые химические сдвиги. K_1 900 (1, 3), 1000 (2); K_d 0.001 (1, 2), 0.1 (3); δ_2/δ_1 1.2 (1), 1.0 (2, 3); K_2 100.

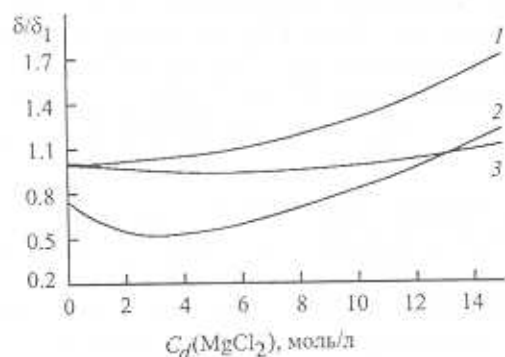


Рис. 2. Влияние соотношения концентраций парамагнитного иона и лиганда на наблюдаемые химические сдвиги. C_L 0.2 (1, 3), 0.5 (2); C_p 0.6 (1, 3), 0.2 (2); K_1 10000 (1), 1000 (2, 3); K_2 50 (1), 10 (2, 3); K_d 0; δ_2/δ_1 1.2 (1, 2), 1.0 (3).

соли и при высоких концентрациях лиганда рост химических сдвигов определяется структурными изменениями в координационной сфере лиганда, а не учетом ионной силы раствора, как следует из результатов проведенного моделирования.

Таким образом, вопрос о характере влияния диамагнитных добавок на спектральные характеристики комплексов редкоземельных элементов остается актуальным для дальнейшего изучения.

Методом спектроскопии ЯМР ^1H нами было изучено комплексобразование в системе, содержащей парамагнитный (Tm^{3+}), диамагнитный (Mg^{2+}) ионы и карбоновую кислоту (уксусную, пропионовую, *n*-масляную).

Комбинируя уравнения материального баланса по металлу (C_p , C_d) и лиганду (C_L) и выражения для констант равновесия K_1 и K_d , получаем выражение (5) для наблюдаемого химического сдвига системы.

$$\delta_H = \frac{1}{C_L} \left\{ \delta_L [L^-] + \delta_{HL} \left(C_L - [L^-] - \sum_i \frac{N K_i C_i [L^-]}{1 + K_i [L^-]} \right) + \sum_i \delta_i \frac{K_i C_i [L^-]}{1 + K_i [L^-]} \right\} \quad (5)$$

Здесь δ_L , δ_{HL} — относительные химические сдвиги протонированной и депротонированной форм лиганда соответственно.

По данным зависимости $\delta_H = f(\text{pH})$ предварительно нами были рассчитаны константы кислотной диссоциации K_a и химические сдвиги протонированной и депротонированной форм уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот исходя из данных химических сдвигов для α -протонов кислот (рис. 3): $\delta_L(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ 0.67, $\delta_{HL}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ 0.89, $\delta_L(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$ 0.95, $\delta_{HL}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$ 1.19, $\delta_L(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 0.94, $\delta_{HL}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ 1.16 м. д. Получены значения констант диссоциации $K_a(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ $2.27 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$ $2.14 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ $2.09 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Мы ограничились рассмотрением комплексов парамагнитного иона состава 1:1, так как при включении в равновесия уравнений образования комплексов составов 1:2 получены константы устойчивости, отличающиеся более чем на два порядка от констант устойчивости комплексов PL.

Нами были рассчитаны константы комплексобразования Tm^{3+} с карбоновыми кислотами численным решением уравнения (5) ($N = 1$) по данным спектров ЯМР ^1H : $\delta_H = f(C_p/C_L)$ для

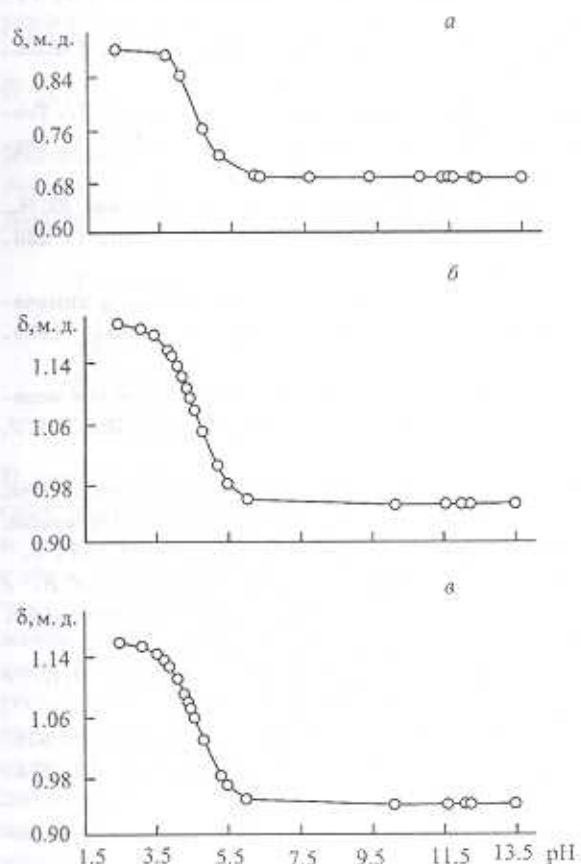


Рис. 3. Зависимость наблюдаемого химического сдвига α -протонов уксусной (а), пропионовой (б) и *n*-масляной (в) кислот от pH.

α -протонов соответствующей кислоты (рис. 4). Добавление диамагнитной добавки соли Mg^{2+} не выявило изменений в спектрах ЯМР 1H карбоновых кислот. Также были рассчитаны константы комплексообразования Tm^{3+} и Mg^{2+} с карбоновыми кислотами по уравнению (5) ($N = 2$) для случая совместного присутствия катионов по данным спектров ЯМР 1H : $\delta_H = f(C_p/C_L, C_d/C_p)$ для α -протонов кислот (рис. 4).

Ошибки в определении констант комплексообразования были найдены по методике, описанной в работах [21,22].

Полученные данные свидетельствуют, что различие (Δ) между значениями констант комплексообразования, полученных для систем, содержащих Tm^{3+} , и системы с совместным присутствием парамагнитного (Tm^{3+}) и диамагнитного (Mg^{2+}) катионов превышает ошибку в определении константы комплексообразования парамагнитного иона, вытекающую из математической природы модели (5) и составляющую для данного набора параметров 1%. Результаты приведены в таблице.

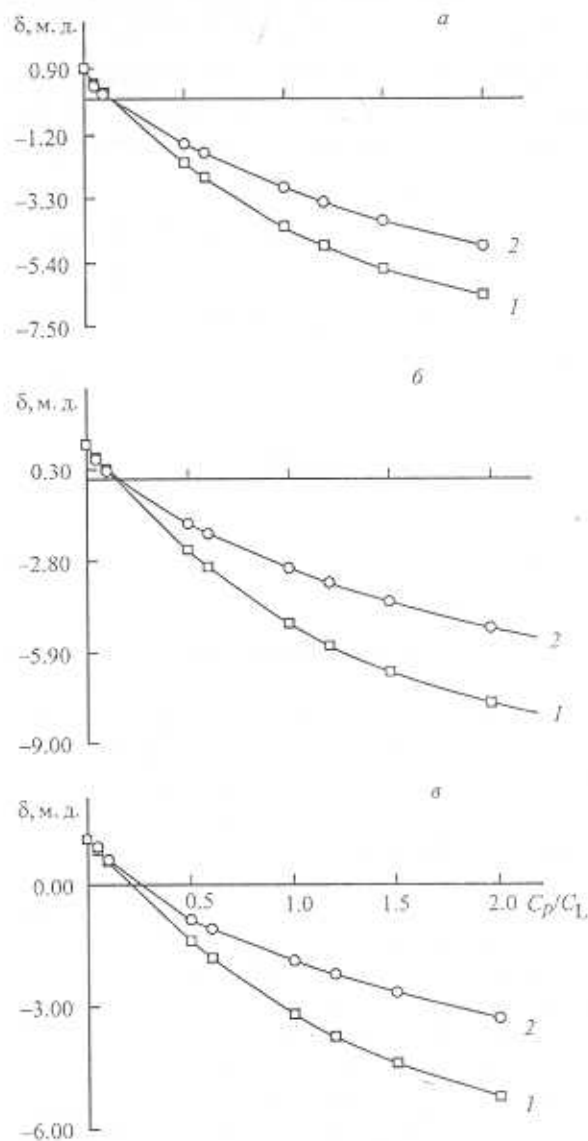


Рис. 4. Парамагнитные сдвиги сигналов α -протонов уксусной (а), пропионовой (б) и масляной (в) кислот, индуцируемые ионом Tm^{3+} , в спектрах ЯМР 1H в отсутствие (1) и в присутствии (2) иона Mg^{2+} .

Таким образом, проведено моделирование наблюдаемого химического сдвига системы, содержащей комплексы PL и PL_2 , в зависимости от концентрации диамагнитной соли. Экспериментально изучено комплексообразование в системе парамагнитный (Tm^{3+})—диамагнитный (Mg^{2+}) ион—карбоновая кислота. Зафиксировано, что константы комплексообразования катионов при их совместном присутствии меньше, чем при образовании комплексов с отдельно взятыми катионами. Подобное влияние совместного присутствия катионов, вероятно, следует связать с особенностями формирования структуры растворов изучаемых систем.

Константы комплексообразования Tm^{3+} и Mg^{2+} с карбоновыми кислотами по данным спектроскопии ЯМР 1H

Катион	$M_i^{n+} + L^-$	$L^- + Tm^{3+} + Mg^{2+}$	Δ , %
Уксусная кислота			
Tm^{3+}	198.54	148.91	25
Mg^{2+}		18.25	
Пропионовая кислота			
Tm^{3+}	201.52	179.35	11
Mg^{2+}		39.85	
n-Масляная кислота			
Tm^{3+}	178.89	157.42	12
Mg^{2+}		40.78	

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H растворов кислот и комплексов в D_2O снимали на спектрометре ЯМР BS-587A с фиксированной частотой 80 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали трет-бутиловый спирт. Для изменения pH растворов кислот использовали дейтерированную щелочь NaOD. При исследовании комплексообразования pH растворов поддерживали постоянным и равным 4. Измерения pH растворов проводили в термостатированной ячейке при $25 \pm 0.5^\circ C$ на универсальном ионнометре ЭВ-74 с использованием комбинированного электрода Radelkis OP-080P [комбинированный хлорсеребряный (1 М. KCl) и стеклянный электрод] с точностью измерения ± 0.05 ед. pH. Точность измерения химических сдвигов составила 0.01 м. д. Концентрации реагирующих веществ составили для $TmCl_3$ — 0.0025—0.15 моль/л, для $MgCl_2$ — 0.25 моль/л, для карбоновых кислот — 0.05 моль/л. Концентрации растворов диамагнитного и парамагнитного металлов определяли комплексонометрическим титрованием с трилоном Б. Концентрации лигандов определяли кислотно-основным титрованием с NaOH. Ионную силу поддерживали во всех случаях постоянной и равной 5 (KCl).

Список литературы

- [1] Корнев В.И., Трубочев А.В., Кропачева Т.Н. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 7. С. 1743.
- [2] Сашир А., Добрынина Н.А., Мартыненко Л.И., Токмартлян М.А., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 471.
- [3] Тищенко М.А., Герасименко Г.И., Анисимов Ю.Н., Полуэктов Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. Вып. 1. С. 122.
- [4] Спивак С.И., Шмелев А.С. // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 84.
- [5] Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд. МГУ, 1988. 192 с.
- [6] Исследование химических равновесий (методы расчета, алгоритмы и программы) / Под ред. А.В. Николаева, В.Н. Кумока. Новосибирск: Наука, 1974. 312 с.
- [7] Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
- [8] Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // ЖНХ. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
- [9] Leggett D.J. // Talanta. 1977. Vol. 24. N 9. P. 535.
- [10] Erihsson G. // Anal. Chim. acta. 1979. Vol. 112. N 4. P. 375.
- [11] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [12] Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 412 с.
- [13] Панюшкин В.Т., Ващук А.В., Болотин С.Н. // Коорд. хим. 1991. Т. 17. Вып. 8. С. 1042.
- [14] Хачатрян А.С., Ващук А.В., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 1088.
- [15] Хачатрян А.С., Ващук А.В., Миронов В.Л., Панюшкин В.Т. // Коорд. хим. 1996. Т. 22. Вып. 3. С. 231.
- [16] Яцимирский К.В. Введение в биоорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976. 144 с.
- [17] Золн В.Ф., Корнеева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
- [18] Bruce R., Richardson M. // Quart. Rev. Biophys. 1979. Vol. 12. N 2. P. 181.
- [19] Буцликский В.Д., Панюшкин В.Т., Солдатенко И.И. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 11. С. 2413.
- [20] Буцликский В.Д., Панюшкин В.Т. // Коорд. хим. 1986. Т. 12. Вып. 6. С. 855.
- [21] Ващук А.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. // Коорд. хим. 1999. Т. 25. Вып. 7. С. 556.
- [22] Ващук А.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 1941.