

УДК 546.6 : 546.65

© 1991 г.

ПАНЮШКИН В. Т., ВАЩУК А. В., БОЛОТИН С. Н.

### ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ МЕТОДОМ ЯМР

Проведено сопоставление величин наблюдаемых хим.сдвигов, рассчитанных на основе суперпозиционного приближения и с использованием спиновой матрицы плотности для сигналов изолированных протонов. Даны критерии применимости суперпозиционного приближения при условии образования комплексов состава 1 : 1. Проведено численное исследование уравнения для наблюдаемого хим.сдвига при образовании комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 в суперпозиционном приближении. Определены интервалы значений констант устойчивости  $K_1$  и  $K_2$ , для которых возможно определение этих величин с погрешностью, не превышающей 10%, при условии, что относительная ошибка определения наблюдаемых хим. сдвигов составляет 1%.

При исследовании реакции ступенчатого комплексообразования (1) методом ЯМР



используют предположение, что наблюдаемый хим.сдвиг является суперпозицией хим.сдвигов всех присутствующих в растворе форм лиганда. При этом удается определить константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$ , а также хим.сдвиги форм  $ML$  и  $ML_2$ , несущие структурную информацию [1, 2].

Для равновесной системы (1) можно записать

$$\delta_n = \frac{1}{c_L} (\delta_1 [ML] + 2\delta_2 [ML_2]) \quad (2)$$

где  $c_L$  — исходная концентрация лиганда;  $\delta_n, \delta_1, \delta_2$  — наблюдаемый хим.сдвиг и хим.сдвиги форм  $ML$  и  $ML_2$  относительно сигнала чистого лиганда.

Используя соотношение материального баланса и уравнения для констант равновесия реакции (1), получим уравнение для  $\delta_n$  в виде

$$\delta_n = \mu K_1 \frac{\delta_1 [L] + 2\delta_2 [L]^2}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2} \quad (3)$$

где  $\mu = c_M/c_L$  — отношение исходных концентраций металла и лиганда. Равновесную концентрацию лиганда  $[L]$  можно найти, решая уравнение (4)

$$K_1 K_2 [L]^3 + K_1 (1 + 2K_2 c_M - K_2 c_L) [L]^2 + (1 + K_1 (c_M - c_L)) [L] = c_L \quad (4)$$

Имея экспериментальные значения  $\delta_n$  для различных  $\mu$ , с помощью соотношений (3) и (4) по методу наименьших квадратов можно подобрать параметры  $\delta_1, \delta_2, K_1$  и  $K_2$ , обеспечивающие удовлетворительное совпадение расчета и эксперимента [3]. Усовершенствованную методику определения искомых параметров можно найти в [4]. Недостатком этих и ряда других работ является отсутствие оценки погрешности определяемых параметров. Кроме того, остается открытым вопрос о том, в каких случаях применимо суперпозиционное приближение.

Известно, что форма линии ЯМР в системах с химическим обменом, зависит от ряда параметров: хим.сдвигов, времен релаксации и времен жизни состояний, подверженных обмену. Естественно ожидать, что положение максимума сигнала ЯМР, по которому определяется  $\delta_n$ , также зависит от этих параметров.

В работах [5, 6] показана возможность изучения комплексообразования в системе парамагнитный ион — органический лиганд с помощью квантово-механического формализма спиновой матрицы плотности [7]. Применяя этот метод можно получить следующее условие максимума сигнала ЯМР для изолированных протонов при образовании комплекса состава 1 : 1

$$A_L (\delta_1 - \delta_H) - A_{ML} \delta_H - 4\pi^2 \delta_H (\delta_1 - \delta_H) (\delta_1 - 2\delta_H) = 0 \quad (5)$$

где

$$A_L = \left( \frac{1}{T_L} + \frac{1}{\tau_L} \right)^2 + \frac{1}{\tau_L \tau_{ML}}; \quad A_{ML} = \left( \frac{1}{T_{ML}} + \frac{1}{\tau_{ML}} \right)^2 + \frac{1}{\tau_L \tau_{ML}};$$

$T_L$  и  $T_{ML}$  — времена релаксации изолированных протонов в чистом лиганде и комплексе  $ML$ ;  $\tau_L$  и  $\tau_{ML}$  — средние времена жизни лиганда и

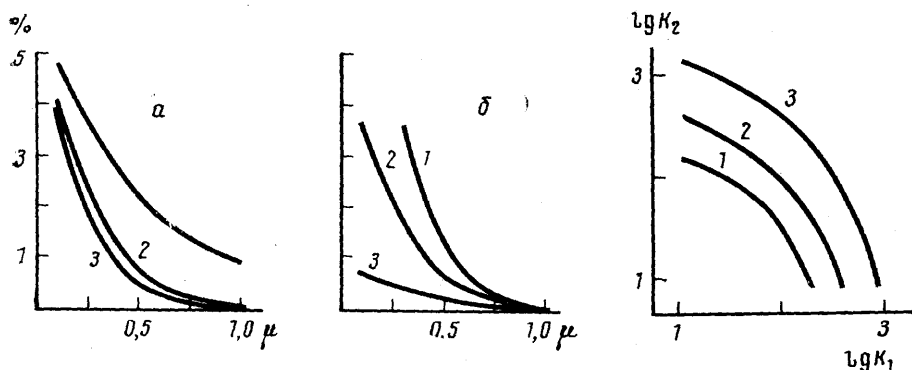


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Относительные расхождения величин  $\delta_H$ , рассчитанных по уравнениям (3) и (5); а:  $\delta_1 = 320$  Гц,  $\tau_{ML} = 10^{-4}$  с,  $K_1 c_L = 1$  (1); 10 (2); 100 (3), б:  $\delta_1 = 480$  Гц,  $K_1 c_L = 10$ ,  $\delta_1 \tau_{ML} = 0,05$  (1); 0,03 (2); 0,01 (3)

Рис. 2. Границы значений  $K_1$  и  $K_2$ , допускающие определение этих величин с погрешностью  $< 10\%$ ;  $c_L = 0,1$  (1); 0,2 (2); 0,4 моль/л (3)

комплекса. Между последними величинами существует взаимосвязь

$$\tau_L / \tau_{ML} = [L] / [ML]$$

и, используя уравнение для  $K_1$  и условия материального баланса в случае образования только комплекса состава 1 : 1, можно записать

$$\tau_L = 2\tau_{ML} / (\sqrt{(1 + K_1(c_L - c_M))^2 + 4c_M K_1} - 1 - K_1(c_L - c_M))$$

Таким образом, величина  $\delta_H$ , определяемая с помощью уравнения (5), зависит от  $c_L$ ,  $c_M$ ,  $K_1$ ,  $\delta_1$ ,  $T_L$ ,  $T_{ML}$  и  $\tau_{ML}$  в то время, как  $\delta_H$  в суперпозиционном приближении (3) для комплекса состава 1 : 1 ( $K_2 = 0$ ) зависит только от  $c_L$ ,  $c_M$ ,  $K_1$  и  $\delta_1$ .

На рис. 1 представлены относительные расхождения величин  $\delta_H$ , рассчитанных по уравнениям (3) и (5), в зависимости от  $\mu$  при  $T_L = 0,1$  с,  $T_{ML} = 0,01$  с.

Как показывает численное исследование, для времен релаксации порядка  $10^{-1} - 10^{-2}$  с, расхождение величин  $\delta_H$ , рассчитанных по уравнениям (3) и (5), становится  $< 1\%$  при любом значении  $\mu$ , если выполняется условие

$$\tau_{ML} < 0,01 / \delta_1 \quad (6)$$

где  $\delta_1$  выражено в Гц. Следовательно, неравенство (6) может служить критерием применимости суперпозиционного приближения.

В тех случаях, когда нет уверенности в выполнении (6) для определения  $\delta_1$  и  $K_1$ , следует оптимизировать уравнение для формы линии ЯМР.

Если  $K_2 \neq 0$  и протоны участвуют в спин-спиновом взаимодействии, условие для наблюдаемого хим.сдвига, аналогичное (5), невозможно получить в виду сложности уравнения для формы линии ЯМР. Однако можно ожидать, что условие применимости суперпозиционного приближения будет того же порядка, что и условие (6).

Рассмотрим вопрос о точности, с которой могут быть определены параметры, влияющие на положение наблюдаемого хим.сдвига в том случае, когда суперпозиционное приближение можно считать справедливым.

При образовании только комплекса состава 1 : 1 ( $K_2 = 0$ ), используя уравнения (3) и (4), можно получить

$$\delta_n = \frac{\delta_1}{2} \left( 1 + \mu + \frac{1}{K_1 c_L} - \sqrt{\left( 1 + \mu + \frac{1}{K_1 c_L} \right)^2 - 4\mu} \right) \quad (7)$$

Численный анализ уравнения (7) показывает, что при погрешности определения  $\delta_n$  1% величина  $K_1$  определяется с погрешностью  $< 10\%$ , если выполняется условие  $K_1 c_L < 100$ . Погрешность определения  $\delta_1$  равна экспериментальной ошибке определения  $\delta_n$ . Это связано с различной чувствительностью уравнения (7) к изменению параметров  $\delta_1$  и  $K_1$ .

Исследование чувствительности уравнения (3) по отношению к изменениям параметров  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  позволило установить интервалы этих параметров, в которых возможно их определение с приемлемой точностью.

Области определения  $K_1$  и  $K_2$  с погрешностью  $< 10\%$  при погрешности в области  $\delta_n$  1% ограничиваются линиями, представленными на рис. 2. Значения параметров  $\delta_1$  и  $\delta_2$  не сказываются существенным образом на точности определения  $K_1$  и  $K_2$ . При  $c_L = 0,1$  моль/л условие определения  $K_1$  и  $K_2$  с погрешностью  $< 10\%$  можно записать в виде  $\lg K_1 K_2 < 4,5$ , однако при этом должно выполняться условие  $|\lg K_1 / K_2| < 2$ .

Параметр  $\delta_2$  при оптимизации уравнения (3) определяется с погрешностью  $< 1\%$  при любых значениях  $K_1$  и  $K_2$ . Погрешность определения  $\delta_1$  составляет  $< 1\%$ , если  $K_2 < 100$  и превышает 5%, если  $K_2 > 100$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В. Т. // Спектрохимия координационных соединений РЗЭ. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1984. С. 122.
2. Воронов В. К. // Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР. Новосибирск: Наука, 1989. С. 168.
3. Лу Лудэ, Ястребов В. В., Силин-Бекчури И. А. // Ж. общ. химии. 1989. Т. 59. № 8. С. 1848.
4. Буиклиский В. Д., Костырина Т. В., Нагорный С. В. и др. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 232.
5. Панюшкин В. Т., Шумкин А. М., Буиклиский В. Д. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 11. С. 1624.
6. Панюшкин В. Т., Шумкин А. М., Буиклиский В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 252.
7. Binsh G. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. No. 6. P. 1304.

Кубанский государственный университет

Поступила в редакцию  
03.10.90