

Прогнозирование термодинамических констант нестойкости комплексов переходных металлов

¹Түлегенов А.С.*, ¹Кенжалиев Б.К.,
¹Беркинбаева А.Н., ²Хусаинов И.И.

¹Казахско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан
²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: akyl.tulegenov@mail.ru

В работе построена система молекулярных дескрипторов для описания структуры комплексов переходных металлов. Предложено два набора дескрипторов, основанных на различных подходах к описанию структурных параметров. На основе системы дескрипторов построена корреляционная модель «структура-свойство» для прогнозирования констант нестойкости комплексов переходных металлов. На основе дисперсионного анализа представлена возможность прогнозирования констант нестойкости неизвестных комплексных соединений по структурным данным, проанализирована прогностическая способность моделей. В работе показано, что модель элементного состава производит наиболее точные прогностические оценки по сравнению с моделью усредненной массы.

Ключевые слова: комплекс; дескриптор; метод наименьших квадратов.

Ауыспалы металлдардың комплексті қосылыстардың тұрақсыздық константасын болжау

¹Түлегенов А.С.*, ¹Кенжалиев Б.К.,
¹Беркинбаева А.Н., ²Хусаинов И.И.

¹Қазақ-Британдық техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан
²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: akyl.tulegenov@mail.ru

Жұмыста комплексті ауыспалы металлдардың құрылымын жазбасына арналған молекулалық дескриптор жүйесі құрастырылды. Молекулалық параметрлердің жазбасына әртүрлі тәсілдемелерге негізделген дескриптордың екі жинағы ұсынылды. Дескриптор жүйесі негізінде комплексті ауыспалы металлдардың тұрақсыздық константасын болжауға арналған корреляциялық «құрылым-қасиет» моделі құрастырылды. Дисперсионды талдау негізінде құрылымдық мәліметтер бойынша белгісіз комплексті қосылыстардың тұрақсыздық константасын болжау мүмкіндігі көрсетілді, моделдердің болжамды мүмкіндігі болжанды. Жұмыста элементті құрылым моделі орташаланған масса моделімен салыстырғанда мейлінше дәлірек болжау бағасын жасайтындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: комплекс; дескриптор; кіші квадрат әдісі.

Prediction of thermodynamic stability constants of transition metal complexes

¹Tulegenov A.S.*, ¹Kenzhaliev B.K.,
¹Berkinbayeva A.N., ²Khusainov I.I.

¹Kazakh-British Technical University,
Almaty, Kazakhstan
²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: akyl.tulegenov@mail.ru

The present work represents the system of molecular descriptors constructed for the assessment of stability of transition metal complexes. Two sets of descriptors are proposed, which are based on different approaches to the evaluation of structural parameters. Based on the system of descriptors the “structure-property” correlation model is constructed for the prediction of stability constants of transition metal complexes. Based on dispersion analysis, the possibility is illustrated to predict stability constants of unknown complex compounds using structural data; the predictive ability of the model is analyzed. The model of elemental composition produces the most accurate results compared to the average mass model.

Keywords: complex; descriptor; least-squares method.



УДК 541.4

<http://dx.doi.org/10.15328/cb638>

Прогнозирование термодинамических констант нестойкости комплексов переходных металлов

¹Тулегенов А.С.*, ¹Кенжалиев Б.К., ¹Беркинбаева А.Н., ²Хусаинов И.И.

¹Казахско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*E-mail: akyl.tulegenov@mail.ru

1. Введение

В технологии металлургии и выщелачивания вопрос целенаправленного извлечения полезного компонента является ключевой задачей. Экстракция ионов металлов сопровождается сложным многостадийным процессом, включающим в себя растворение минерала и комплексообразование экстрагируемого иона в форме устойчивого соединения с целью выделения его из исходной реакционной смеси. В данной работе поставлена задача разработки методики прогнозирования констант нестойкости ионов металлов переходного ряда на основе структурных параметров молекул. В контексте данной работы интерес к методам прогнозирования обусловлен необходимостью систематического выбора лигандов для комплексообразования ионов металлов и оценки равновесий в сложных природных средах, содержащих олигомерные соединения нестехиометрического состава в водных растворах (полисульфиды, полисульфиты, политиосульфаты, полисульфаты, смешанные соли и другие олигомеры), с целью дальнейшего разделения и рафинирования. Практическая значимость модели прогнозирования заключается в необходимости предсказания значений констант нестойкости комплексов, для которых отсутствуют табличные значения в литературе. Такими соединениями являются разнолигандные комплексы, многоядерные комплексы, комплексы с олигомерными лигандами и лигандами нестехиометрического состава. Вопросам прогнозирования констант устойчивости посвящены работы [1], общий подход

в которых основан на использовании топологических дескрипторов и графов для описания структурных параметров молекул. Задача прогнозирования констант нестойкости комплексов металлов усложняется также неоднородностью механизма связывания в различных классах лигандов и рядах ионов металлов, попытка учесть которые с целью сравнительного расчета предпринята в работе [2].

Отличительной характеристикой настоящей работы является использование аналогий из области теории межмолекулярных взаимодействий для создания системы дескрипторов, которые бы в перспективе позволили рассуждать о сравнительном механизме комплексообразования помимо предоставления численных оценок констант нестойкости.

2. Методы

Зависимость термодинамической константы нестойкости моделировалась как полилинейная функция от набора дескрипторов, характеризующих его структурные свойства. Форма зависимости задавалась линейной функцией нескольких переменных в приближении аддитивности взаимодействия, подобно методике в работе [3]. Параметры модели определялись минимизацией суммы квадратов отклонений (Δ) истинных значений (Y) от значений (F), предсказанных моделью. Размер тренировочной выборки (N) составил 75 соединений [4]. Для типовой 4-параметрической задачи рабочие выражения имеют следующий вид:

$$F(x, y, z) = a \times x + b \times y + c \times z + d \quad (1)$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^{i=N} (Y_i - F(x_i, y_i, z_i))^2 = \min \quad (2)$$

где коэффициенты a,b,c,d, – параметры гипотетической четырехпараметрической модели. Из условий экстремума функции отклонения по отношению к параметрам модели была получена система линейных уравнений 4-го порядка.

$$\frac{\delta \Delta}{\delta a} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\delta \Delta}{\delta b} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\delta \Delta}{\delta c} = 0 \quad (5)$$

$$a \times \sum_{i=1}^{i=N} x_i^2 + b \times \sum_{i=1}^{i=N} x_i y_i + c \times \sum_{i=1}^{i=N} x_i z_i + d \times \sum_{i=1}^{i=N} x_i = \sum_{i=1}^{i=N} x_i Y_i \quad (6)$$

$$a \times \sum_{i=1}^{i=N} y_i x_i + b \times \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 + c \times \sum_{i=1}^{i=N} y_i z_i + d \times \sum_{i=1}^{i=N} y_i = \sum_{i=1}^{i=N} y_i Y_i \quad (7)$$

$$a \times \sum_{i=1}^{i=N} z_i x_i + b \times \sum_{i=1}^{i=N} z_i y_i + c \times \sum_{i=1}^{i=N} z_i^2 + d \times \sum_{i=1}^{i=N} z_i = \sum_{i=1}^{i=N} z_i Y_i \quad (8)$$

$$a \times \sum_{i=1}^{i=N} x_i + b \times \sum_{i=1}^{i=N} y_i + c \times \sum_{i=1}^{i=N} z_i + d \times N = \sum_{i=1}^{i=N} Y_i \quad (9)$$

Решение системы линейных алгебраических уравнений реализовано с помощью метода Гаусса-Жордана и приводит к определению параметров модели, знание которых позволяет предсказать термодинамические константы нестойкости комплексных соединений произвольной структуры с заранее неизвестными свойствами.

В работе было использовано два набора дескрипторов для прогнозирования констант нестойкости. Первый набор дескрипторов был выбран на основе элементного состава лигандов, в качестве дескрипторов использованы количества атомов элементов из ряда H,C,N,O, а также координационное число, заряд лиганда, заряд иона металла, заряд ядра атома металла и свободный терм линейной модели. Приближение аддитивности в настоящей работе проявляется в представлении энергии комплексообразования как суммы энергий парных взаимодействий между атомными фрагментами молекулы лиганда и ионом металла. Заряды иона металла и лиганда характеризуют электростатическое взаимодействие в комплексе, заряд ядра атома

металла – поляризационные свойства атома металла. Координационное число комплекса в приближении аддитивности взаимодействия характеризует поляризационные свойства молекулы. Количества атомов определенного элемента характеризуют электростатические и поляризационные свойства локального центра взаимодействия в комплексе. Таким образом, размерность первой модели равна 9, что соответствует системе линейных уравнений 9-го порядка. Второй набор дескрипторов был выбран на основе физически интуитивных предположений о механизме взаимодействия, а именно, была предпринята попытка учесть электростатические и поляризационные свойства лигандов, абстрагируясь от элементного состава. В качестве набора дескрипторов лигандов второй модели использованы количества атомов в составе лиганда, средняя протонная масса, среднеквадратичная сумма протонных масс атомов молекулы лиганда, среднекубическая сумма протонных масс атомов молекулы лиганда, а также координационное число, заряд лиганда, заряд иона металла, заряд ядра атома металла и свободный терм.

Степень массы при суммировании варьировалась от 1 до 3, что соответствует различным моделям с различными размерностями. Данные дескрипторы являются мерой степени пространственного распределения заряда в молекуле лиганда, характеризующего электростатическое взаимодействие между молекулой лиганда и катионом металла в составе комплекса. Для иллюстрации удобнее оперировать понятием отклонения от предположительно сферической формы молекулы, что соответствует наличию полярности или мультипольных моментов. Чем больше полярность, тем выше степень взаимодействия. Дескриптор усредненной массы (линейной, квадратичной, кубической) характеризует степень межатомного распределения массы протонов (или степень их локализации на атоме) в молекуле. Чем выше это число, тем более сферической формы молекула, иными словами - молекула не обладает мультипольными моментами. Более того, следует ожидать, что чем ниже это число, тем больше количество атомов в молекуле, что косвенным образом характеризует и поляризуемость, так как увеличение количества атомов ведет к увеличению объема молекулы, а размерность поляризуемости равна размерности объема. В качестве примера предлагается изоэлектронная серия Ne, HF, NH₃, в которой суммарное количество протонов равно 10. Средняя сумма протонов: Ne – 10; HF – 10/2 = 5; NH₃ – 10/4 = 2.5; Среднеквадратичная сумма: Ne – (10*10)/1 = 100; HF – (1+9*9)/2 = 42; NH₃ – (7*7+3)/4 = 26; Среднекубическая сумма: Ne – (10*10*10)/1 = 1000; HF – (1+9*9*9)/2 = 729; NH₃ – (7*7*7+3)/4 = 86,5. Распределение чисел в результатах вычисления

характеризуют Ne – как сферу (атом, не обладающий мультипольным моментом), HF – линейную молекулу (с дипольным моментом), NH₃ – трехмерный объект с серией мультипольных моментов. Соответственно, Ne образует слабые межмолекулярные связи, а HF и NH₃ - сильные связи. Преимуществом данной системы дескрипторов является отсутствие необходимости знания геометрических параметров молекул, ограничившись лишь химической формулой.

3. Результаты и обсуждение

В работе были использованы литературные значения констант нестойкости pK (суммарная) и pB (ступенчатая) [4], фрагмент которых приведен в таблице 1.

Результаты моделирования приведены на рисунках 1,2,3,4. Индикаторами прогностической способности модели являются коэффициенты корреляции и величина среднеквадратического отклонения (СКО). Близость коэффициента корреляции (R) к единице характеризует высокую прогностическую способность. Коэффициент корреляции составляет 0,93 для модели pB элементного состава и 0,83 для модели pK элементного состава, и 0,89 для модели усредненной массы для значений pB.

Более высокая прогностическая способность модели элементного состава по сравнению с моделью усредненной массы заключается в локальности взаимодействия, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием между атомами, наличии активных центров лигандов в комплексах переходных металлов, отраженных в элементной информации

Таблица 1 – Фрагмент таблицы с дескрипторами комплексов ионов переходных металлов

Заряд ядра металла	Заряд иона	nC	nO	nN	nH	KЧ	Заряд лиганда	pB
47 (Ag)	1	0	0	1	3	1	0	3,37
47 (Ag)	1	0	0	1	3	2	0	3,84
29 (Cu)	2	0	0	1	3	1	0	4,27
28 (Ni)	2	0	0	1	3	1	0	2,36
28 (Ni)	2	2	2	0	3	1	-1	1,80
28 (Ni)	2	2	2	0	3	2	-1	1,26
30 (Zn)	2	0	0	1	3	4	0	1,70
30 (Zn)	2	0	0	1	3	3	0	2,01
30 (Zn)	2	0	0	1	3	2	0	2,32
30 (Zn)	2	0	0	1	3	1	0	2,59
28 (Ni)	2	0	0	1	3	6	0	0,42
28 (Ni)	2	0	0	1	3	5	0	0,85
28 (Ni)	2	0	0	1	3	4	0	1,23
28 (Ni)	2	0	0	1	3	3	0	1,55
28 (Ni)	2	0	0	1	3	2	0	1,90
28 (Ni)	2	0	0	1	3	1	0	2,36

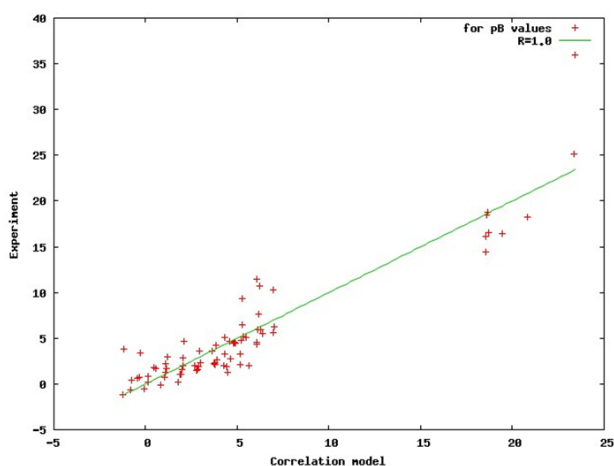


Рисунок 1 – Прогнозирование значений pB по модели элементного состава. $R=0,93$.
RMS (СКО)=2,38

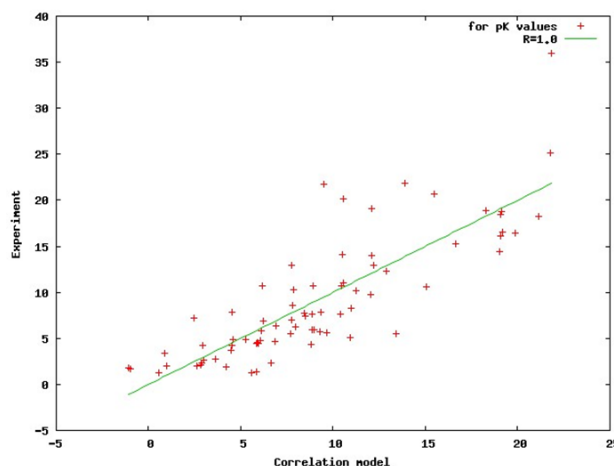


Рисунок 2 – Прогнозирование значений pK по модели элементного состава. $R=0,83$.
RMS (СКО)=3,8

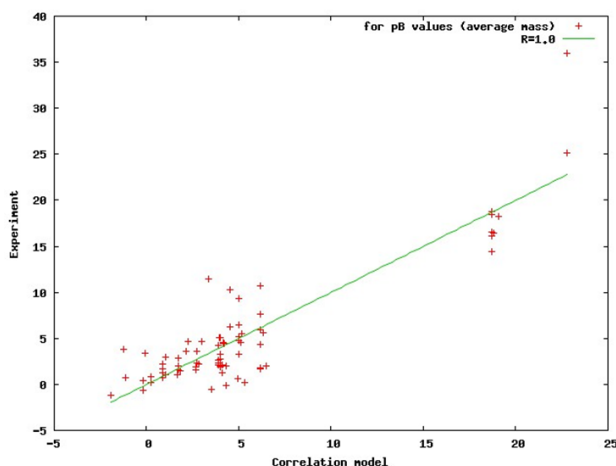


Рисунок 3 – Прогнозирование констант нестойкости pB по модели среднеквадратичной массы. $R=0,89$,
RMS (СКО) = 2,85

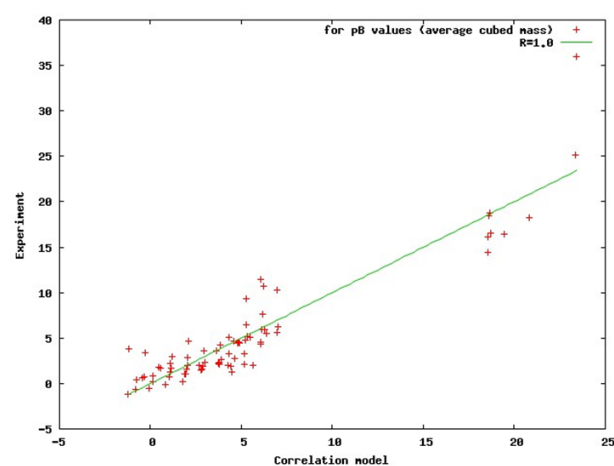


Рисунок 4 – Прогнозирование констант нестойкости pB по модели среднекубической массы. $R=0,93$, RMS (СКО) = 2,38

модели элементного состава. В модели усредненной среднеквадратичной массы информация о локальных донорно-акцепторных взаимодействиях экранируется информацией о суммарном распределении заряда в молекуле лиганда ($R=0,89$), данный эффект ослабляется при рассмотрении модели среднекубической массы ($R=0,93$). Значительные отклонения от заданной закономерности точек с высоким значением pB (комплексы с ЭДТА) обусловлены низким весом данных точек по причине отклонения на несколько порядков величин констант нестойкости, чрезвычайно высокой доли электростатического взаимодействия и значительного пространственного распределения активного центра комплексообразования, для описания которого требуется дополнительный набор дескрипторов. Для подтверждения данной гипотезы

и изучения влияния поляризации катиона металла модель элементного состава была дополнена дескриптором квадрата заряда иона металла. Коэффициент корреляции модифицированной модели элементного состава составил $R=0,96$ и СКО=1,82 (рисунок 5), что является подтверждением гипотезы о доминирующей роли электростатического взаимодействия и поляризации иона металла в процессе комплексообразования. Модификация модели среднекубической массы приводит к аналогичному результату при дополнении дескрипторами квадратов заряда ядра и заряда иона металла - коэффициент корреляции модифицированной модели среднекубической массы составил $R=0,96$ и СКО=1,82 (рисунок 6). Однако, исходя из поведения модели в предсказании констант нестойкости комплексов

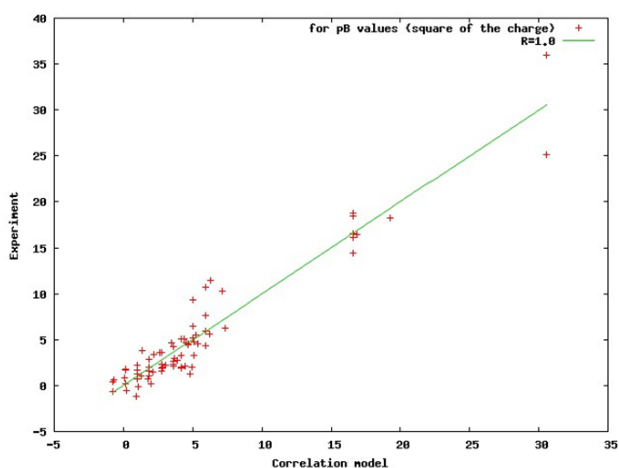


Рисунок 5 – Прогнозирование констант нестойкости pB по модели элементного состава с дескриптором квадрата заряда ядра иона металла. $R=0,96$, RMS (СКО) = 1,82

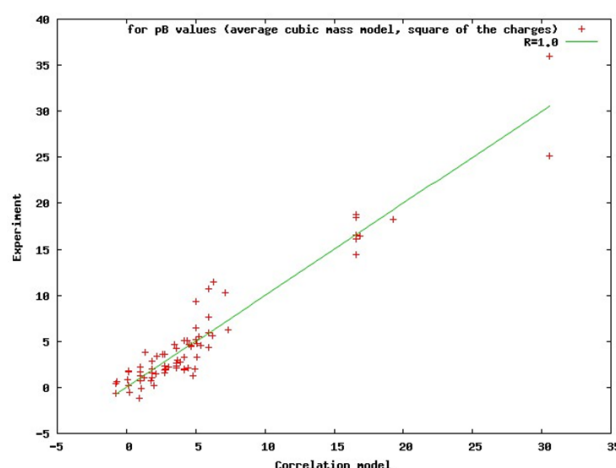


Рисунок 6 – Прогнозирование констант нестойкости pB по модели среднекубической массы с дескрипторами квадрата заряда ядра и заряда иона металла. $R=0,96$, RMS (СКО) = 1,82

Таблица 2 – Параметры модели элементного состава, дополненной дескриптором квадрата заряда иона металла

Дескрипторы	Заряд ядра металла	Заряд иона	nC	nO	nN	nH	KЧ	Заряд лиганда	Квадрат заряда иона	Свободный терм
Параметры	0.041	-16,198	-3,515	0,795	4,863	0,903	-0,839	-7,228	6,05	3734

подобных ЭДТА (максимальное отклонение $\Delta = -5,5$), возможным ограничением данной модели может быть её распространяемость только на соединения с локализованными центрами комплексообразования, соединениям, не являющимися хелатными комплексами. Параметры моделей с наивысшей прогностической способностью приведены в таблице 2. Вычисление константы нестойкости первого соединения из таблицы 1 с использованием параметров из таблицы 2 проводится по формуле (10).

Различие в прогностической способности модели для значений pK и pB заключается в различной природе процессов, соответствующих данным константам. Значения pB соответствуют ступенчатой диссоциации комплекса, которая на каждой стадии является процессом, зависящим от двухчастичного взаимодействия. Значения pK соответствуют суммарному процессу распада комплекса, зависящему от многочастичного взаимодействия. По причине различия природы

происходящих процессов значительные отклонения спрогнозированных значений pK от истинных являются следствием недостатка дескрипторов модели, учитывающих многочастичную природу суммарного процесса. Однако, значения pK всегда можно вычислить из значений pB , суммируя стадии. Важно отметить перспективность модели усредненной массы по причине ее прямой распространяемости на произвольные классы соединений. Несмотря на высокую прогностическую способность модели элементного состава для данного множества соединений, важно учесть её возможную внутреннюю ограниченность, которая может проявиться при попытке распространения модели для описания свойств сложных лигандов, содержащих несколько атомов одного элемента, из которых только один участвует в образовании локализованной связи в комплексном соединении. В таких случаях возможны эффекты экранирования, схожие по природе с поведением модели среднеквадратичной массы.

$$pB = a \cdot 0.041 - b \cdot 16.198 - c \cdot 3.515 + d \cdot 0.795 + e \cdot 4.863 + f \cdot 0.903 - g \cdot 0.839 - h \cdot 7.228 + i \cdot 6.05 + 3.734 \quad (10)$$

$$pB = 47 \cdot 0.041 - 1 \cdot 16.198 - 0 \cdot 3.515 + 0 \cdot 0.795 + 1 \cdot 4.863 + 3 \cdot 0.903 - 1 \cdot 0.839 - 0 \cdot 7.228 + 1 \cdot 6.05 + 3.734 = 2.25$$

(отклонение $\Delta = 1.12$),

где a – заряда ядра, b – заряд иона металла, c – nC, d – nO, e – nN, f – nH, g – KЧ, h – заряд лиганда, i – квадрат заряда иона металла.

4. Заключение

На основании дисперсионного анализа и оценки коэффициента корреляции показана возможность прогнозирования констант нестойкости комплексов переходных металлов на основе ограниченного набора дескрипторов. Проанализирована работа корреляционной модели для различных типов констант, и на основе вычислительных экспериментов показано, что наиболее точные результаты производятся моделью для случая ступенчатых констант устойчивости (ρ_V), характеризующих определенную стадию диссоциации комплекса. Разработанная методика создает предпосылки для прогнозирования термодинамических констант комплексных соединений

и малоизученных олигомерных форм известных соединений, с возможным ограничением, что комплекс не является хелатным. Дальнейшие исследования в данной области позволят улучшить показатели модели посредством детализации системы дескрипторов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках грантового финансирования КН МОН РК, согласно договору №88 КБТУ по проекту «Разработка фундаментальных предпосылок развития гидрометаллургических процессов извлечения цветных металлов из металлосодержащего сырья с целью создания основ инновационных технологий».

Список литературы

- 1 Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu., Varnek A.A. New approach for accurate QSPR modeling of metal complexation: application to stability constants of complexes of lanthanide ions Ln^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} with organic ligands in water // *Macrocyclic Chemistry* – 2012. – Vol.5. – P.404-410.
- 2 Pletnev I.V., Zernov V.V. Classification of metal ions according to their complexing properties: a data-driven approach // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol.455. – P.131-142.
- 3 Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефиоров Н.С. Прогнозирование энтальпий образования алифатических полинитросоединений // *Вестник МГУ. Серия «Химия»*. – 2001. – Т.42. – С.387-389.
- 4 Равдель А.А., Пономарёва А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд. – Л.: Химия, 1983. – 232с.

References

- 1 Solov'ev VP, Tsivadze AYU, Varnek AA (2012) New approach for accurate QSPR modeling of metal complexation: application to stability constants of complexes of lanthanide ions Ln^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} with organic ligands in water. *Macrocyclic Chemistry* 5:404-410. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2012.121104s>
- 2 Pletnev IV, Zernov VV (2002) Classification of metal ions according to their complexing properties: a data-driven approach. *Anal Chim Acta* 455:131-142. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01571-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01571-9)
- 3 Baskin II, Palyulin VA, Zefirov NS (2001) *Moscow University Chemistry Bulletin* 42:387-389. (In Russian)
- 4 Ravdel AA, Ponomaryova AM (1983) *Brief Handbook of Physical-Chemical Quantities*. Chemistry, Leningrad, USSR. (In Russian). ISBN 5-81940-071-2