



сульфогруппы перекрываются с полосами деформационных колебаний  $\delta_{C-H}$  пара-замещенного бензольного кольца, а также с внеплоскостными скелетными колебаниями, что приводит к увеличению числа и интенсивности полос в длинноволновой области спектра. N-алкилзамещенные диариламины характеризуются более сложным видом спектра по сравнению с ДФА и ТФА.

Таким образом, проведено сравнительное квантовохимическое изучение строения геометрических характеристик сульфопроизводных ди-, трифениламинов в приближении MP2/6-31G(d,p). Исследование ИК-спектров соединений данного ряда показало, что вид теоретически рассчитанных колебательных спектров хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволяет использовать теоретический расчет для отнесения полос в экспериментальных спектрах подобных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00229).*

УДК 543.23

## МЕТОДЫ МНОГОМЕРНОЙ РЕГРЕССИИ В ОДНОВРЕМЕННОМ КАТАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ (IV) И РОДИЯ (III)

Н. А. Бурмистрова, Е. В. Чернозубова, С. П. Муштакова

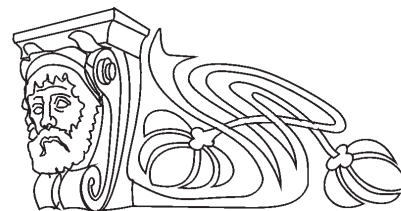
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: naburmistrova@mail.ru

Изучена возможность применения методов многомерной регрессии для каталитического одновременного определения иридия (IV) и родия (III) на основе реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты периодат-ионами в слабых кислотах. Изучение данных кинетических измерений методом главных компонент показало, что распределение образцов в пространстве новых переменных соответствует увеличению суммарной концентрации катализаторов по ГК1 и изменению отношения концентраций Ir:Rh по ГК2. Методы множественной линейной регрессии (МЛР), регрессии на главные компоненты (РГК) и проекции на латентные структуры (ПЛС) использованы для решения регрессионной задачи. Оценка предсказательных качеств полученных моделей показала нестабильность МЛР модели, удовлетворительные результаты при определении родия методами МЛР и ПЛС, при определении иридия лучшие результаты показали модели ПЛС1 и ПЛС2.

**Ключевые слова:** каталитическая, металлы редкой платиновой группы, иридий, родий, ароматические амины, хемометрика.

### Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное каталитическое определение иридия(IV) и родия(III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. С. 305–309.
2. Никоноров П. Г., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Трифениламин-4-сульфоуксусной кислоты в каталитическом определении платиновых металлов // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 4. С. 432–437.
3. Никоноров П. Г., Муштакова С. П., Бурмистрова Н. А., Кожина Л. Ф. Каталитическое определение родия на основе реакции окисления трифениламин-4-сульфоуксусной кислоты периодатом натрия // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 2. С. 161–165.
4. Грибов Л. А. Колебания молекул. М.: КомКнига, 2008. 544 с.
5. Granovsky A. A. Firefly vers. 8.0.1. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.12.2015).



### Multivariate Regression Methods for Simultaneous Catalimetry Determination of Iridium (IV) and Rhodium (III)

N. A. Burmistrova, E. V. Chernozubova, S. P. Mushtakova

Application of multivariate regression methods for catalimetry simultaneous determination of iridium (IV) and rhodium (III) based on oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulphonic acid by periodatons in weak acid medium was investigated. The data structure of the kinetic measurement was studied with Principal Component Analysis, it was found that the distribution of the samples corresponds to an increase in the total concentration of the catalysts of the PC1 and change the concentration ratio Ir: Rh on PC2. Methods of Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (RGC) and Projection on Latent Structures (PLS) were used to regression task. Estimation of predictive qualities of the models showed instability of MLR model, satisfactory results for rhodium determination with MLR and PLS methods, and successful iridium determination with PLS1 and PLS2 models.



**Key words:** catalimetry, platinum group metals, iridium, rhodium, aromatic amines, chemometric.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-13-17

Современные математические методы открывают широкие возможности получения ряда переменных для каждого образца без увеличения времени и затрат при проведении эксперимента. Использование кинетического метода определения основано на детектировании изменения сигнала во времени и, следовательно, получении многомерного сигнала. Применение современных хемометрических алгоритмов для обработки таких данных является рациональным и имеет ряд преимуществ перед традиционным одномерным подходом и методами пропорциональных уравнений и одной точки, использующих лишь часть информации кинетической кривой.

Возможности применения методов хемометрики для одновременного определения иридия (IV) и родия (III) апробированы на реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодатом натрия в слабокислой среде. Данная реакция использована ранее для дифференциального кинетического определения металлов редкой платиновой группы [1].

Для многомерной обработки данных и представления результатов использована программа The Unscrambler CAMO (<http://camo.com>). На-

бор для построения модели включал значения оптических плотностей в пределах прямолинейности графиков кинетических кривых окисления МДФАСК периодатом натрия в присутствии смесей иридия (IV) и родия (III). Зависимости скоростей реакций каталитического окисления от концентрации платиновых металлов при различном их соотношении имеют вид кривых насыщения. Исходная матрица включала 13 образцов и 191 переменную (25–120 с от начала реакции, интервал 0.5 с). Каталитически активные формы металлов-катализаторов получали при их совместной пробоподготовке по разработанным ранее методикам [2].

На первом этапе работы структура данных кинетических измерений изучена методом главных компонент (МГК). Анализ МГК результатов показал, что первая главная компонента (ГК1) объясняет более 98% дисперсии, однако согласно поставленной задаче распределение образцов изучено в координатах ГК1-ГК2. Распределение образцов в новом координатном пространстве ГК показывает, что вдоль оси ГК1 происходит увеличение суммарной концентрации катализаторов (слева направо), а вдоль ГК2 – изменение отношений концентраций иридия и родия друг к другу (рис. 1). Таким образом, распределение образцов в новом пространстве координат позволяет предположить возможность проведения регрессионного анализа.

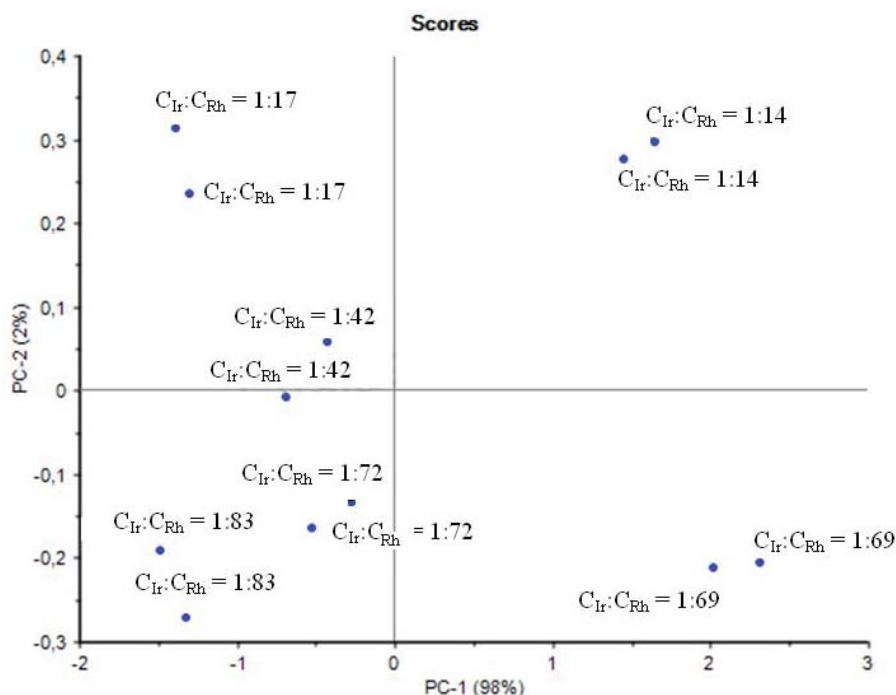


Рис. 1. Распределение образцов в новом пространстве главных компонент (график счетов)



Методы множественной линейной регрессии (МЛР), регрессии на главные компоненты (РГК) и проекции на латентные структуры (ПЛС) использованы для решения регрессионной задачи. Моделирование данных методом ПЛС реализовано в двух вариантах: ПЛС1 с использованием в матрице откликов только концентраций иридия или родия и ПЛС2, когда матрица откликов содержит две переменные – концентрации двух катализаторов. Для проверки качества хемометрических моделей методом МЛР использовали проверку корректировкой размаха, методами РГК и ПЛС – метод полной перекрестной проверки. Предсказательные качества полученных моделей оценены по характеристикам зависимостей вычисленных концентраций иридия (IV) и родия

(III) относительно измеренных концентраций катализаторов, которые включали тангенс наклона ( $\text{tg}\alpha$ ), коэффициент корреляции (R2) и среднеквадратичные ошибки калибровки/прогнозирования (RMSEC/RMSEP).

Построение моделей методом МЛР не позволяет использовать весь набор переменных, число которых не должно превышать число образцов. В связи с этим в расчете использовано только 10 переменных (оптическая плотность через каждые 10 с). Анализ результатов методом МЛР показал существенное различие в значениях указанных характеристик для калибровки и предсказания (рис. 2, 3), что свидетельствует о нестабильности модели и предполагает высокую погрешность в дальнейших определениях.

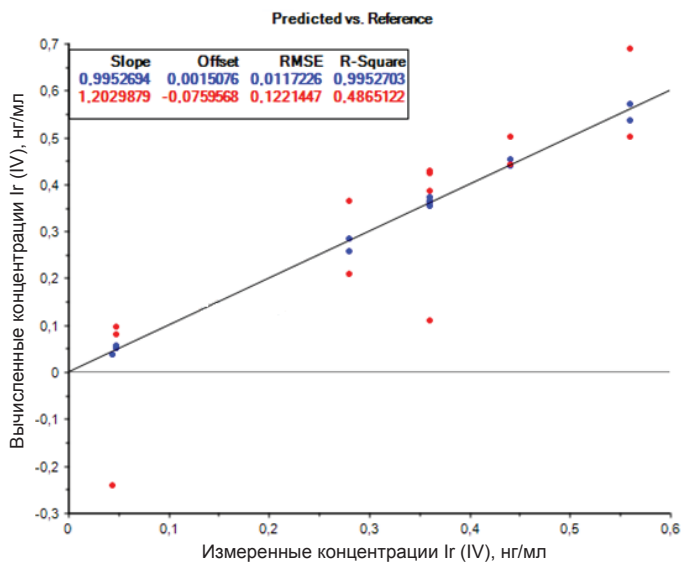


Рис. 2. Определение концентраций иридия (IV) методом МЛР ( $n = 13, m = 10$ , проверка – корректировка размахом)

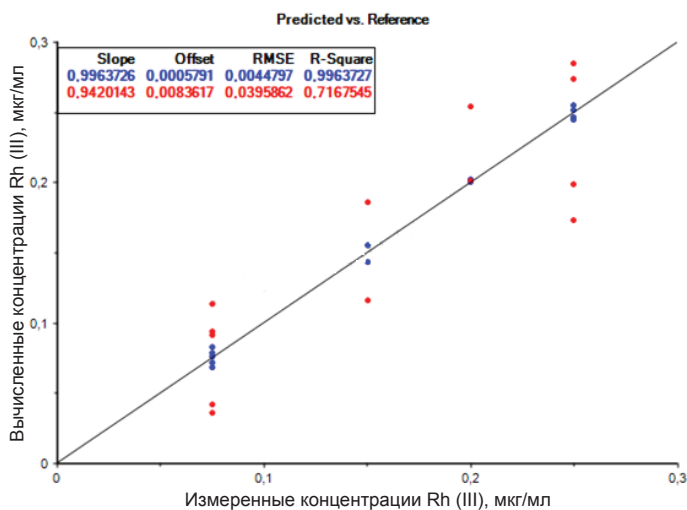


Рис. 3. Определение концентраций родия (III) методом МЛР ( $n = 13, m = 10$ , проверка – корректировка размахом)



Объясненная дисперсия для регрессионных моделей определения катализаторов методами РГК и ПЛС показывает, что достаточным является учет первых двух ГК (табл. 1). Увеличение ГК не приводит к увеличению описательно

способности моделей РГК, а объясненная дисперсия проверки снижается при использовании ГКЗ при моделировании ПЛС, что является отрицательным фактором и свидетельствует о нестабильности моделей.

Таблица 1

**Значения объясненной дисперсии (%) при моделировании методами регрессии на главные компоненты и проекции на латентные структуры (калибровка/прогноз)**

Главные компоненты	РГК		ПЛС1		ПЛС2
	Ir (IV)	Rh (III)	Ir (IV)	Rh (III)	Ir (IV) и Rh (III)
ГК1	39,1/23,6	10,3/-0,14	39,7/20,9	11,3/-7,0	34,9/17,0
ГК2	92,1/86,7	97,4/96,7	92,1/86,7	97,4/96,7	92,9/88,3
ГК3	92,2/83,7	97,5/96,7	95,2/49,4	98,1/94,3	95,6/56,4
ГК4	92,2/80,9	97,6/96,5	99,4/54,2	99,6/92,1	99,2/60,6

О правильности выбора числа ГК свидетельствуют и предсказательные характеристики регрессионных моделей (табл. 2). Для моделей РГК и ПЛС получены близкие значения среднеквадратичных ошибок калибровки (RMSEC) и предсказания (RMSEP), близость значений  $tg\alpha$  и

$R^2$  к единице для калибровки. Проверка качества моделей РГК и ПЛС методом кросс-валидации показала удовлетворительные результаты при определении родия. При определении иридия лучшие результаты показали регрессионные модели ПЛС1 и ПЛС2.

Таблица 2

**Предсказательные характеристики регрессионных моделей в определении иридия и родия**

Метод	Калибровка			Прогноз		
	$R^2$	$tg\alpha$	RMSEC	$R^2$	$tg\alpha$	RMSEP
Иридий (IV)						
МЛР	0,99	0,99	0,012	0,49	1,2	0,12
РГК	0,92	0,92	0,047	0,84	1,0	0,075
ПЛС1	0,92	0,92	0,048	0,87	0,97	0,067
ПЛС2	0,92	0,92	0,048	0,87	0,97	0,067
Родий (III)						
МЛР	0,99	0,99	0,0045	0,72	0,94	0,040
РГК	0,98	0,98	0,012	0,97	0,97	0,014
ПЛС1	0,97	0,97	0,012	0,97	0,98	0,015
ПЛС2	0,97	0,97	0,012	0,98	0,98	0,014

Индикаторная реакция окисления МДФАСК периодатом натрия использована для одновременного определения иридия (IV) и родия (III) в образцах сложного состава – платиновых

концентратах КП-2, КП-3 и КП-5 по разработанной ранее методикам [2] с использованием регрессионных моделей РГК и ПЛС. Результаты определения представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты определения иридия (IV) и родия (III), % (мас.), в образцах сложного состава ( $n = 3, P = 0,95$ ) методами многомерной регрессии**

Образцы		Найдено по РГК	Найдено по ПЛС1	Найдено по ПЛС2
КП-2	Иридий (IV)	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0,001
	Родий (III)	2,70 ± 0,08	2,81 ± 0,09	2,9 ± 0,1
КП-3	Иридий (IV)	13,5 ± 0,5	13,2 ± 0,3	13,6 ± 0,5
	Родий (III)	–	–	–
КП-5	Иридий (IV)	0,0035 ± 0,0002	0,0034 ± 0,0001	0,0035 ± 0,0001
	Родий (III)	0,075 ± 0,003	0,077 ± 0,004	0,074 ± 0,003



Таким образом, полученные результаты показывают перспективность обработки кинетических данных различными математическими методами для одновременного каталитического определения металлов редкой платиновой группы.

#### Список литературы

1. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Дифференциальное кинетическое опре-

деление иридия (IV) и родия (III) по реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфоуксусной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, № 3. С. 305–309.

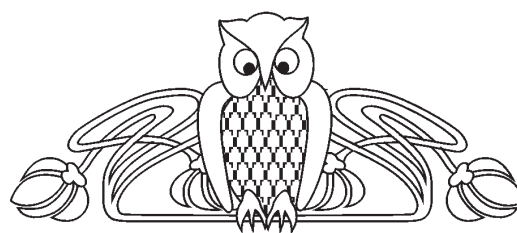
2. Капустина Е. В., Бурмистрова Н. А., Муштакова С. П. Новые каталитические системы для определения иридия (IV) и родия (III) при их совместном присутствии в растворе // Цветные металлы. 2009. № 11. С. 42–45.

УДК 544.169

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С МЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М. В. Пожаров, Т. В. Захарова,  
Г. Н. Макушова, М. Ю. Косолапова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru



Изучена геометрия комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-метокси-, 3-метокси- и 3,4-диметоксибензойной кислотами, рассчитаны и описаны их энергетические характеристики. Найдена корреляция между некоторыми параметрами энергии связи (Ln–O) и температурами разложения для исследованных метоксибензоатов.

**Ключевые слова:** комплексы лантаноидов, термическая устойчивость, корреляция «структура – свойство», полуэмпирические методы расчета.

#### Quantum-chemical Evaluation of Thermal Stability of Some Lanthanide Complexes with Methoxybenzoate

М. V. Pozharov, T. V. Zakharova,  
G. N. Makushova, M. Yu. Kosolapova

Structural and energetic parameters of neodymium, europium, terbium and erbium complexes with 2- and 3-methoxybenzoic and 3,4-dimethoxybenzoic acids were studied. Correlation between Ln–O bond energy and temperatures of decomposition of studied compounds was found.

**Key words:** lanthanide complexes, thermal stability, «structure – properties» correlation, semiempirical methods.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-1-17-21

#### Введение

Интенсивное излучение комплексов лантаноидов (III) наряду с их большим временем жизни люминесцентного свечения (от микро- до миллисекунд) позволяет использовать данные соединения как в молекулярной оптической электронике, так и в химическом анализе, медицине, а также при создании лазеров, сенсоров, устройств отображения информации и т.д. [1–4].

При этом работ, посвященных теоретическому изучению подобных систем, в литературе встречается немного, что может быть частично обусловлено трудностями, связанными с квантово-химическим изучением комплексов Ln (III), а именно наличием незаполненного или частично заполненного 4f-электронного подуровня, учетом релятивистских эффектов и высокими координационными числами (обычно 8 или 9), характерными для ионов Ln<sup>3+</sup> [5, 6].

Большинство исследователей используют теорию функционала плотности (ТФП) для квантово-химического расчета структуры в твердом состоянии. В этих расчетах для изучения систем с большим числом атомов используют единичные ТФП-потенциалы. Данная методика учитывает условия периодичности твердой фазы за счет добавления векторов смещения к координатам геометрической системы [6]. В работе [7] показано, что аналогичная процедура может быть использована для расчетов строения соединения в твердой фазе с использованием полуэмпирических методов. В частности, известны работы, посвященные изучению применения модели Sparkle [7–9] для высокоточного расчета геометрии комплексов лантаноидов в основном состоянии. В настоящее время существует небольшое число работ, использующих данную процедуру для расчета металлорганических комплексов, содержащих трехвалентные ионы лантаноидов [10, 11]. Данные работы показывают, что вышеописанная методика