

УДК 539.194

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
ФАКТОРОВ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С
ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ В СЛУЧАЕ САМОАССОЦИИ ДОНОРА
ПРОТОНА**

Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.

*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

Получены математические модели влияния величин γ , K , C_0^a , K_d на относительную погрешность ϵ_K константы равновесия K процесса образования комплексов с водородной связью в случае самоассоциации донора протона. На основе анализа этих моделей выявлены факторы, влияние которых на ϵ_K наиболее значимы. Определены области значений γ , минимизирующие величину ϵ_K .
Ключевые слова: водородная связь, константа равновесия, относительная погрешность, донор протона, самоассоциация, математическая модель.

ВВЕДЕНИЕ

Изменение энтальпии и энтропии реакции образования комплексов с водородной связью (BC)



можно определить по температурной зависимости константы равновесия K этого процесса при условии, что этот процесс является единственным. Однако, на практике есть случаи, когда в системе донор-акцептор протона наряду с процессом (1) имеет место конкурирующий процесс самоассоциации донора протона, от которого в большинстве случаев невозможно избавиться разбавлением раствора и повышением температуры раствора до разумных пределов. Разбавление раствора ограничено прозрачностью растворителя и необходимостью получения оптимальной оптической плотности в максимуме аналитической полосы, а увеличение температуры раствора ограничено температурой кипения растворителя. Поэтому самоассоциацию донора протона нужно учитывать при определении константы равновесия процесса (1). Типичным примером таких доноров протона являются карбоновые кислоты.

На рис. 1 показан спектр разбавленного раствора фенилантраниловой кислоты (ФАК) в C_2Cl_4 в области $\nu_{C=O}$ и ν_{OH} .

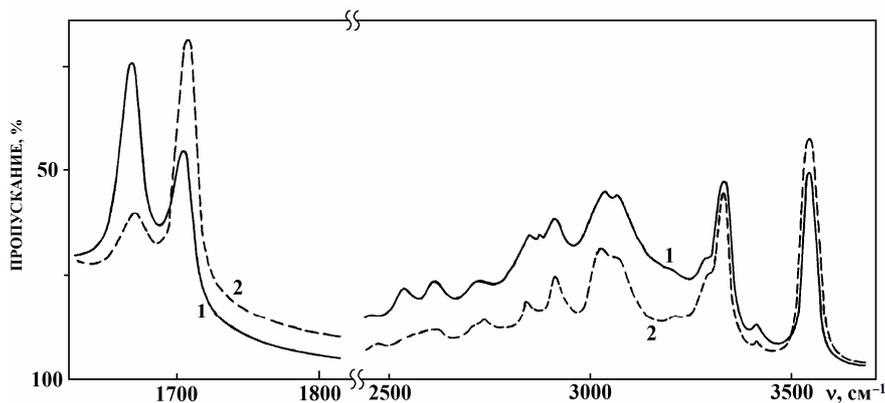


Рис. 1. Спектр раствора ФАК в C_2Cl_4 . 1 – 25°C; 2 – 110°C.

Полосы с частотами 1702 и 3541 cm^{-1} относятся соответственно к $\nu C=O$ и νOH мономеров ФАК. Полоса с частотой 1663 cm^{-1} и широкая полоса с центром ~ 2950 cm^{-1} относятся соответственно к $\nu C=O$ и νOH димеров ФАК [1].

В работе [2] на примере систем карбоновая кислота – акцепторы протона рассмотрено влияние на относительную погрешность ϵ_K константы равновесия K процесса (1) факторов $\gamma = C_0^B/C_0^A$, C_0^A , K , K_d , где C_0^A , C_0^B – исходные концентрации донора и акцептора протона соответственно, K_d – константа димеризации донора протона.

Задачей данной работы являлось разработка математических моделей влияния γ , C_0^A , K , K_d на значение ϵ_K с целью выяснения, какие из этих факторов и взаимодействие каких факторов оказывает преимущественное влияние на значение ϵ_K .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов ФАК в C_2Cl_4 регистрировались на приборе Spersord 75 IR. Условия регистрации выбирались такими, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. При регистрации спектров использовались термостатируемые кюветы с окнами из CaF_2 . Температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью 0,5°C. Измерения проводились в интервале концентраций ФАК $4,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и температур 25°C – 100°C. Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы. Растворитель C_2Cl_4 осушался с помощью $CaCl_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения поставленной задачи был использован метод планирования эксперимента (факторного эксперимента) [3]. В соответствии с [3] величины γ , K , C_0^A , K_d будем называть факторами, а ϵ_K – критерием оптимизации. Был проведен полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 2^4 с варьированием факторов на двух

уровнях. При построении матрицы планирования ввели обозначение $\varepsilon_K = y$, а вместо именованных факторов γ , K , C_0^a , K_d ввели кодированные безразмерные факторы x_1 , x_2 , x_3 , x_4 соответственно. Матрицу планирования ПФЭ мы здесь не приводим, так как она заняла бы много места. Заметим только, что такая матрица планирования позволяет определить значения коэффициентов уравнения регрессии

$$\hat{y} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_4 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_4 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{24} \cdot x_2 \cdot x_4 + b_{34} \cdot x_3 \cdot x_4 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{124} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + b_{234} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + b_{1234} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4, \quad (2)$$

которая и представляет собой искомую математическую модель.

В работе [2] показано, что при $\gamma > 1$ в факторном пространстве можно условно выделить две области:

область I ($K < 100$ л/моль, $K_d > K$, $C_0^a < 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ε_K неприемлемо велики);

область II ($K > 100$ л/моль, $K_d < K$, $C_0^a > 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ε_K приемлемо малы).

В области I для факторов γ , K , C_0^a , K_d нулевой уровень был выбран равным 2, 100 л/моль, $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $2 \cdot 10^3$ л/моль соответственно.

В области II для этих же факторов нулевой уровень был выбран равным 5, 500 л/моль, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 200 л/моль соответственно. Интервал варьирования каждого фактора выбран равным $\pm 25\%$ от его значения на нулевом уровне.

С использованием этих данных, матрицы планирования и формулы (4) из [2] были получены уравнения регрессии:

для области I:

$$\hat{y}_I = (6983,75 - 1638,75 \cdot x_1 - 1478,75 \cdot x_2 - 890,00 \cdot x_3 + 607,50 \cdot x_4 + 368,75 \cdot x_1 \cdot x_2 + 220,00 \cdot x_1 \cdot x_3 - 152,50 \cdot x_1 \cdot x_4 + 220,00 \cdot x_2 \cdot x_3 - 152,50 \cdot x_2 \cdot x_4 - 73,75 \cdot x_3 \cdot x_4 - 55,00 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 37,50 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 18,75 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 18,75 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 3,75 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4) \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

для области II:

$$\hat{y}_{II} = (12521,00 - 27,56 \cdot x_1 - 7,81 \cdot x_2 - 6,56 \cdot x_3 + 1,31 \cdot x_4 + 3,06 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,31 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,81 \cdot x_1 \cdot x_4 + 1,81 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,56 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,31 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,81 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,31 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0,06 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,06 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4) \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

Для оценки значимости коэффициентов в уравнениях (3) и (4) нужно знать величину дисперсии воспроизводимости $S^2\{y\}$ [3]. Так как в данной работе использован вычислительный эксперимент [4], то значение $S^2\{y\}$ оказывается равным нулю. По этой причине нет возможности строгой оценки значимости коэффициентов в уравнениях (3) и (4) и строгой проверки адекватности полученных моделей с помощью критерия Фишера [3]. Оценку адекватности полученных моделей можно провести косвенным образом путем сравнения значений y_u , полученных по формуле (4) из [2] и значений \hat{y}_u , вычисленных по уравнениям (3) и (4) данной работы. Расчеты показали, что эти значения совпадают.

Уравнения (3) и (4) можно упростить без существенной потери точности результатов. Расчеты показали следующее.

1. В уравнениях (3) и (4) можно отбросить все слагаемые, которые соответствуют тройным и четверному взаимодействию факторов. Это приводит к погрешности в 3,3 % и 0,01 % соответственно.
2. Из двойных взаимодействий наиболее существенную роль в уравнении (3) играет взаимодействие $x_1 \cdot x_2$, а в уравнении (4) – взаимодействия $x_1 \cdot x_2$, $x_1 \cdot x_3$, $x_2 \cdot x_3$.

Остальными двойными взаимодействиями можно пренебречь без заметной потери точности.

3. В уравнениях (3) и (4) доминирующую роль играет фактор x_l (γ), изменением которого можно эффективно влиять на значение ϵ_K .

Из результатов, полученных в [2] и данной работе, следует, что для достижения значений ϵ_K примерно 8 – 10 % нужно использовать значения $\gamma > 5$ в области II и $\gamma > (20 - 30)$ в области I.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены математические модели влияния γ , K , C_0^a , K_d на значение ϵ_K .
2. Выявлены наиболее значимые факторы и взаимодействия факторов, влияющие на значение ϵ_K .
3. Определены области значений γ , при использовании которых значения ϵ_K могут быть меньше заранее заданной величины ϵ .

Список литературы

1. Шейх-Заде М.И. Спектроскопическое исследование молекулярных форм фенилантраниловой кислоты / М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2006. – Т. 19(58). – № 4. – С. 241–244.
2. Валиев Э.В. Об относительной погрешности определения по ИК-спектрам константы равновесия образования комплексов с водородной связью в случае самоассоциации донора протона / Э.В. Валиев, М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2013. – Т. 26(65). – № 2. – С. 211–215.
3. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента / В.Б. Тихомиров. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 263 с.
4. Основы научных исследований / Под ред. В.И. Крутова и В.В. Попова. – М.: Высшая школа, 1989. – 400 с.

Валієв Е.В. Математичне моделювання впливу різних чинників на відносну похибку визначення константи рівноваги утворення комплексів з водневим зв'язком у випадку самоасоціації донора протона / Е.В. Валієв, М.І. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2014. – Т. 27 (66), № 1. – С. 256-260.

Отримано математичні моделі впливу величин γ , K , C_0^a , K_d на відносну похибку ϵ_K константи рівноваги до процесу утворення комплексів з водневим зв'язком у випадку самоасоціації донора протона. На основі аналізу цих моделей виявлено фактори, вплив яких на ϵ_K найбільш значущий. Визначено області значень γ , які мінімізують величину ϵ_K .

Ключові слова: водневий зв'язок, константа рівноваги, відносна похибка, донор протона, самоасоціація, математична модель.

MATHEMATICAL MODELING OF THE VARIOUS FACTORS INFLUENCE ON THE RELATIVE ERROR IN DETERMINING THE EQUILIBRIUM CONSTANT OF FORMATION OF COMPLEXES WITH HYDROGEN BOND IN THE CASE OF PROTON DONOR SELF-ASSOCIATION

Valiev E.V., M.I. Sheikh-Zade

*Republican Higher Education Institution "Crimean Engineering and Pedagogical University"
E-mail: envervaliev@ukr.net*

Energy of the process of formation of complexes with intermolecular hydrogen bonds (IHB) between donor and acceptor of the proton can be identified by IR absorption spectra using the temperature dependence of the equilibrium constant K of this process, provided that the process is unique. However, in practice there are cases when the system of the proton donor-acceptor along with this process takes place a competing process of self-association of a proton donor, from which it is impossible to get rid of. A typical example of such proton donors are carboxylic acids. This requires taking into account the self-association of proton donors in determining K , which introduces additional uncertainty in the value of K .

In this paper we analyzed the impact on the equilibrium constant K relative error ε_K next factors: $\gamma = C_0^b/C_0^a$, C_0^a , K , K_d , where C_0^a , C_0^b – initial concentration of the proton donor and acceptor respectively, K_d – proton donor dimerization constant. Using the methods of experiment planning and computational experiment derived mathematical models of the impact of these factors on ε_K for the formation of complexes with IHB carboxylic acid-proton acceptor. Based on the analysis of these models identified factors whose influence on ε_K most significant. Defined range of values of γ minimizing the value of ε_K .

Keywords: hydrogen bond, equilibrium constant, relative error, proton donor, self-association, mathematical model.

References

1. Sheih-Zade M.I., Spectroscopic study of molecular forms of phenylantranilic acid, *Sci. Not. Taurida V.I. Vernadsky Nat. Univ, Ser. Biology, chemistry*, **19** (4), 241 (2006).
2. Valiev E.V., Sheih-Zade M.I., The relative error in the IR spectra determination of the equilibrium constant of complexes formation with a hydrogen bond in the case of proton donor self-association, *Sci. Not. Taurida V.I. Vernadsky Nat. Univ, Ser. Biology, chemistry*, **26** (2), 211 (2013).
3. Tihomirov V.B., Planing and analysis of experiment, 263 p. (Legkaya industria, Moscow, 1974). (in Russ.).
4. Basics of scientific research, edited by Krutov V.I. and Popov V.B., 400 p. (Vyshaya shkola, Moscow, 1989). (in Russ.).

Поступила в редакцию 19.01.2014 г