

**УДК 539.194**

## **ПРИМЕНЕНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРИВЕДЕННЫЙ МОМЕНТ ИНЕРЦИИ МОЛЕКУЛ 2-НИТРО-3-МЕТИЛФЕНОЛА**

*Куркчи Э.У., Шейх-Заде М.И.*

*<sup>1</sup>РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет, Симферополь, Украина,  
e-mail: csepu@gala.net*

Метод факторного анализа использован для оценки влияния геометрических параметров молекулы на величину приведенного момента инерции  $I_{пр}$  на примере 2-нитро-3-метилфенола в *cis*-конформации. Получена математическая модель такого влияния в виде уравнения регрессии, из анализа которого сделан вывод, что доминирующее влияние на значение  $I_{пр}$  этой молекулы оказывает геометрия волчка (О-Н-группа), а влияние геометрии заместителей в бензольном кольце оказывается заметно менее существенным. **Ключевые слова:** факторный анализ, молекула, геометрические параметры, приведенный момент инерции.

### **ВВЕДЕНИЕ**

При нахождении вида потенциальной функции внутреннего вращения молекулы по данным ИК спектров, необходимо вычисление приведенного момента инерции  $I_{пр}$ , который является кинематической характеристикой внутреннего вращения молекулы. При таких расчетах часто применяют модель полужесткой молекулы, когда жесткий волчок соединён с жестким остовом. По смыслу величины  $I_{пр}$  несущественно какую группу считать волчком, а какую – остовом, но для расчетов целесообразнее принимать в качестве волчка более лёгкую и простую по геометрии группу. Существуют методики достаточно простого расчета  $I_{пр}$  непосредственно из геометрических параметров молекулы [1,2]. В этом случае достоверность данных по геометрии молекулы играет важную роль. Анализ литературных данных показывает, что геометрические параметры одной и той же молекулы, найденные разными методами (и даже одним и тем же методом), отличаются между собой. В качестве примера в табл.1 приведены данные для молекулы фенола.

Использование данных разных авторов по геометрии одной и той же молекулы приводит к неоднозначности в величине  $I_{пр}$  и, соответственно, к неоднозначности значений параметров потенциальной функции внутреннего вращения.

Целью данной работы было оценить, какие геометрические параметры молекулы оказывают преимущественное влияние на значение  $I_{пр}$ .

Таблица 1.

Геометрические параметры молекулы фенола

r(C-C), Å	r(C-H), Å	r(C-O), Å	r(O-H), Å	∠CCC, град	∠CCH, град	∠CON, град	β*, град	литерату ра
1,3933	1,083	1,374	0,957	119,2- 120,9	119,2- 121,6	108,8	2,52	[3]
1,397	1,076- 1,084	1,364	0,956	120	120	109,0	2,2	[4]
–	–	1,369	0,941	–	–	107,5	4,833	[5]
1,31- 1,44	–	1,41	–	117-124	–	–	0	[6]
–	–	–	–	–	–	–	5	[7]
1,3954	1,082	1,379	0,944	–	–	105,4	–	[8]

β\* – угол между связью С-О и осью Z, проходящей через атомы С<sub>1</sub> и С<sub>4</sub>.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для решения поставленной задачи удобно воспользоваться методами планирования эксперимента (факторного анализа) [9], с помощью которых можно получить математическую модель влияния геометрических параметров на значение I<sub>пр</sub>. В качестве объекта исследования выбран 2-NO<sub>2</sub>-3-CH<sub>3</sub>- фенол, так как полученные в данной работе результаты предполагается использовать в дальнейшем при определении вида потенциальной функции внутреннего вращения этой молекулы. Данные, имеющиеся в литературе (например, [2]), указывают на то, что значение I<sub>пр</sub> существенно зависит от геометрии волчка. Кроме того, априори можно предположить, что значение I<sub>пр</sub> будет зависеть и от угла θ выхода плоскости нитрогруппы из плоскости бензольного кольца. Согласно [10] для 2-метил-нитробензола угол θ = 30 °. Исходя из сказанного, в качестве параметров варьирования выбраны следующие величины: ∠β, ∠CON, ∠θ, ∠ONO, r(C-O), r(O-H), r(C-N).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Введем обозначения: x<sub>1</sub>= ∠β, x<sub>2</sub>= ∠CON, x<sub>3</sub>= r(C-O), x<sub>4</sub>=r(O-H), x<sub>5</sub>=∠θ, x<sub>6</sub>= r(C-N), x<sub>7</sub>=∠ONO, y=I<sub>пр</sub>. Величины x<sub>i</sub> будем называть факторами. Ограничимся рассмотрением линейной модели, которая может быть представлена уравнением

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^7 b_i \cdot x_i \quad (1)$$

Для нахождения коэффициентов b<sub>0</sub>, b<sub>i</sub> (i=1, 2, ..., 7) была построена в кодированных величинах матрица планирования типа 2<sup>7-4</sup> (1/16–реплика) с генерирующими соотношениями x<sub>4</sub>= - x<sub>1</sub>· x<sub>2</sub>, x<sub>5</sub>= - x<sub>1</sub>· x<sub>3</sub>, x<sub>6</sub>= - x<sub>2</sub>· x<sub>3</sub>, x<sub>7</sub>=x<sub>1</sub>· x<sub>2</sub>· x<sub>3</sub>, которая представлена в табл. 2.

Нулевой уровень для каждого фактора выбирался таким образом, чтобы натуральное значение фактора на нижнем уровне равнялось значению этого фактора для равновесной конфигурации молекулы. Интервал варьирования каждого фактора выбирался таким, чтобы охватить разброс значений этого фактора, представленный в доступной нам литературе. Расчеты проводились для *цис*-формы 2-NO<sub>2</sub>-3-CH<sub>3</sub>-фенола. Геометрия равновесной конфигурации принималась как для фенола [3], расстояния C-N и геометрия NO<sub>2</sub>- группы принимались как для нитробензола [11], геометрия CH<sub>3</sub>-группы и расстояние C<sub>3</sub>-C принимались как в толуоле [12]. Значения *y* находились по формулам, приведенным в [1] с использованием рабочей матрицы в именованных значениях факторов. Полученные значения *y* приведены в табл.2.

**Таблица 2.**  
**Матрица планирования №1 типа 2<sup>7-4</sup> в кодированных величинах**

<i>x</i> <sub>0</sub>	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>2</sub>	<i>x</i> <sub>3</sub>	<i>x</i> <sub>4</sub>	<i>x</i> <sub>5</sub>	<i>x</i> <sub>6</sub>	<i>x</i> <sub>7</sub>	<i>y</i> ·10 <sup>3</sup> а.е.м.· <i>A</i> <sup>2</sup>
+	-	-	-	-	-	-	-	752,449
+	+	-	-	+	+	-	+	940,126
+	-	+	-	+	-	+	+	806,533
+	+	+	-	-	+	+	-	682,444
+	-	-	+	-	+	+	+	755,189
+	+	-	+	+	-	+	-	975,366
+	-	+	+	+	+	-	-	698,280
+	+	+	+	-	-	-	+	726,291

Рассмотрим какие из факторов *x<sub>i</sub>* оказывают доминирующее влияние на значение *y*. Для этого необходимо вычислить значения коэффициентов *b<sub>i</sub>* в уравнении (1). Матрица планирования, представленная в табл.1, позволяет получить совместные оценки коэффициентов регрессии

$$\begin{aligned}
 b'_1 &= \beta_1 - \beta_{24} - \beta_{35} - \beta_{67}, & b'_2 &= \beta_2 - \beta_{14} - \beta_{36} - \beta_{57}, & b'_3 &= \beta_3 - \beta_{15} - \beta_{26} - \beta_{47}, \\
 b'_4 &= \beta_4 - \beta_{12} - \beta_{37} - \beta_{56}, & b'_5 &= \beta_5 - \beta_{13} - \beta_{27} - \beta_{46}, & b'_6 &= \beta_6 - \beta_{17} - \beta_{23} - \beta_{45}, \\
 b'_7 &= \beta_7 - \beta_{16} - \beta_{25} - \beta_{34}.
 \end{aligned}$$

Для того, чтобы оценить линейные члены отдельно от парных взаимодействий, была реализована еще одна матрица планирования типа 2<sup>7-4</sup> (1/16-реплика) с генерирующими соотношениями: *x*<sub>4</sub>=*x*<sub>1</sub>· *x*<sub>2</sub>, *x*<sub>5</sub>= *x*<sub>1</sub>· *x*<sub>3</sub>, *x*<sub>6</sub>= *x*<sub>2</sub>· *x*<sub>3</sub>, *x*<sub>7</sub>=*x*<sub>1</sub>· *x*<sub>2</sub>· *x*<sub>3</sub>. Такая матрица позволяет получить совместную оценку для коэффициентов *b<sub>i</sub><sup>''</sup>*, в которых все парные взаимодействия имеют знаки плюс. Тогда отдельные оценки для линейных членов можно получить путем усреднения первой и второй системы оценок: *b<sub>i</sub>* = (*b<sub>i</sub><sup>'</sup>* + *b<sub>i</sub><sup>''</sup>*)/2. Полученное таким образом уравнение регрессии для рассматриваемой задачи имеет вид:

$$\hat{y} = (798,267 + 25,443 \cdot x_1 - 61,405 \cdot x_2 + 2,706 \cdot x_3 + 69,790 \cdot x_4 - 7,744 \cdot x_5 + 6,266 \cdot x_6 + 7,023 \cdot x_7) \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Для оценки значимости коэффициентов уравнения (2) нужно знать величину дисперсии воспроизводимости  $S_{\{y\}}^2$ . Данная работа представляет по существу вычислительный эксперимент [13]. Специфика вычислительного эксперимента такова, что значение  $S_{\{y\}}^2$  оказывается равной нулю. Это связано с тем, что в каждой строке матрицы планирования  $\bar{y}_u = y_{uj}$ , где  $u$ - номер строки матрицы,  $\bar{y}_u$  - среднее арифметическое значение  $y$  в  $u$ -той строке,  $y_{uj}$  - результат отдельного вычисления в  $u$ -той строке,  $j$ - номер отдельного вычисления в  $u$ -той строке ( $j=1, 2, \dots, n$ ),  $n$ - число вычислений  $y$  в  $u$ -той строке. Поэтому ошибки  $\Delta b_i$  оказываются равными нулю и все коэффициенты в уравнении (2) нужно признать значимыми. Так как использованные реплики являются насыщенными, то число степеней свободы  $f=0$  и нет возможности строгой проверки адекватности полученной модели с помощью критерия Фишера [2]. Оценку адекватности можно провести косвенным образом путем сравнения значений  $y_u$ , полученных по формулам, приведенным в [1] и значений  $\hat{y}_u$ , вычисленных по уравнению [2]. Например, значения  $y_1$  и  $\hat{y}_1$ , т.е. для равновесной конфигурации рассматриваемой молекулы, оказываются равными  $752,449 \cdot 10^{-3}$  а.е.м.  $\text{Å}^2$  и  $756,189 \cdot 10^{-3}$  а.е.м.  $\text{Å}^2$  соответственно (разница составляет 0,5 %), что является вполне приемлемым.

Из уравнения (2) видно, что доминирующее влияние на значение  $y$  оказывают факторы  $x_4, x_2, x_1$ , т.е. геометрия волчка (ОН-группа), причем увеличение значений факторов  $x_1, x_4$  приводит к росту величины  $y$ , а увеличение значения фактора  $x_2$  приводит к уменьшению величины  $y$ . Влияние остальных факторов оказывается заметно менее существенным.

## ВЫВОДЫ

1. Получена математическая модель влияния геометрических параметров на значение  $I_{\text{пр}}$  в *цис*-форме 2-нитро-3-метилфенола.
2. Показано, что доминирующее влияние на  $I_{\text{пр}}$  указанной молекулы оказывает геометрия волчка (ОН-группа), а влияние геометрии заместителей в бензольном кольце оказывается заметно менее существенным

## Список литературы

1. Марголин Л.Н. Вычисление приведенных моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах / Л.Н. Марголин, Ю.А. Пентин, В.И. Тюлин // Опт. и спектр. – 1973. – Т. 35. – № 5. – С. 824–827.
2. Quade C.R. Internal rotation in completely asymmetric molecules. III Theory for molecules with twofold potential barriers / C.R. Quade // J.Chem.Phys. – 1967. – V. 47. – № 3. – P. 1073–1090.
3. Larsen N.W. Microwave spectra of the six mono- $^{13}\text{C}$ -substituted phenols and some monodeuterated species of phenol. Complete substitution structure and absolute dipole moment / N.W. Larsen // J.Mol.Struct. – 1979. – V. 51. – № 2. – P. 175–190.

- Pedersen T. Microwave spectra of the six monodeuteriophenols. Molecular structure, dipole moment and barrier to internal rotation of phenol / T. Pedersen, N.W. Larsen, L. Nygaard // J.Mol.Struct. –1969. – V. 4. – № 1. – P. 59–77.
- Quade C.R. Contributions of internal rotation to the rotational coefficient in phenol / C.R. Quade // J.Chem.Phys. – 1968. – V. 48. –№ 2. – P. 5490–5493.
- Китайгородский А.И. Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1929–1970 / А.И. Китайгородский, П.М. Зорький, В.К. Бельский. – М.: Наука, 1980. – 648 с.
- Bist H.D. The vibrational spectrum and torsion of phenol / H.D. Bist, J.C.D. Brand, D.R. Williams // J.Mol.Spectrosc. –1967. – V. 24. –№ 4. – P. 402–412.
- Forest H. Microwave spectra of some isotopically substituted phenol / H. Forest, B.P. Dailey // J.Chem.Phys. – 1966. – V. 45. – № 5. – P. 1736–1746.
- Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента / В.Б. Тихомиров. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 264 с.
- Шорыгин П.П. О зависимости спектров ароматических нитросоединений от угла поворота нитрогруппы вокруг связи С-Н / П.П. Шорыгин, З.Ф. Ильичева // Изв.АН СССР. Сер.физ. –1958. – Т. 22. – № 9. – С. 1058–1062.
- Вилков Л.В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л.В. Вилков, В.С. Мастрюков, Н.И. Садова. –Л.: Химия, 1978. – 224 с.
- Свердлов Л.М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 560 с.
- Основы научных исследований/ Под ред. Крутова В.И. и Попова В.В. – М.: Высшая школа. –1989. – 400 с.

**Куркчи Э.У. Застосування факторного аналізу щодо оцінки впливу геометричних параметрів на приведений момент інерції молекул 2-нітро-3-метилфенолу / Э.У. Куркчи, М.И. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т. 22 (61). – № 4. – С. 317-321.**

Метод факторного аналізу застосовано для оцінки впливу геометричних параметрів молекули на величину приведенного моменту інерції  $I_{пр}$  на прикладі 2-нітро-3-метилфенолу в *cis*-конформації. Одержана математична модель такого впливу у вигляді рівняння регресії, з аналізу якого зроблено висновок, що домінуючий вплив на значення  $I_{пр}$  цієї молекули оказує геометрія дзиги (О-Н-група), а вплив геометрії замісників у бензеновому кільці є помітно менш впливовим.

**Ключові слова:** факторний аналіз, молекула, геометричні параметри, приведений момент інерції..

**Kurchi E. The application of factor analysis for the estimation of the influence of geometric parameters on the reduced moment of inertia in 2-nitro-3-methylphenol molecules / E. Kurchi, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. - Series: Biology, chemistry. - 2009. – V.22 (61). – № 4. – P. 317-321.**

The method of factor analysis has been used for the estimation of the influence of geometric parameters on the value of the reduced moment of inertia  $I_r$  on the example 2-nitro-3-methylphenol in *cis*- conformation. The mathematical model of such influence in the form of regression equation has been obtained, from the analysis of which a conclusion has been made that a dominant influence on  $I_r$  value of this molecule makes the top geometry (OH-group), but the influence of the geometry substitutes in benzene ring is noticeably less essential.

**Keywords:** factor analysis, molecule, geometric parameters, reduced moment of inertia.

Поступила в редакцію 01.09.2009 г