

Л. Р. Галимзянова, А. М. Сайфутдинов, Е. В. Гусева

**РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА КОМПОНЕНТ В СИСТЕМЕ « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –ДИНАТРИЕВЫЙ КОМПЛЕКС  
4,6-ДИНИТРО-1-ОКСОБЕНЗО-[6,5-С]-2,1,3-ОКСАДИАЗОЛДИОЛ-5,7–  $\text{H}_2\text{O}$ »  
МЕТОДОМ АБСТРАКТНОГО ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА**

*Ключевые слова:* динатриевый комплекс 4,6-динитро-1-оксобензо-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7, аквахлорокомплексы родия(III), комплексообразование, абстрактный факторный анализ.

*В работе представлены результаты определения в растворе количества возможных факторов в системе « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –динатриевый комплекс 4,6-динитро-1-оксобензо-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7–  $\text{H}_2\text{O}$ », выполненные методом главных компонент при помощи абстрактного факторного анализа. Обработка спектральных данных и все вычисления выполнялись в программном пакете Matlab. Полученные результаты могут служить основой для построения модели химического равновесия комплексообразования в растворе.*

*Keywords:* Disodium 4,6-dinitro-1-oxobenz-[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiol-5,7 complex, aqua chlorocomplexes rhodium(III), complexation, abstract factorial analysis.

*The paper presents the results of the determination in the solution of possible factors in the system « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –disodium-4,6-dinitro-1-oxobenz-[6,5-c]-2,1,3-oxadiazoldiol-5,7– $\text{H}_2\text{O}$ », executed principal component using an abstract factor analysis. Processing of spectral data and the calculations were performed in the software package Matlab. The results can serve as a basis for constructing a model of complex chemical equilibrium in solution.*

### Введение

Актуальной задачей современной координационной химии является разработка новых соединений с ценными химическими свойствами для их практического использования. 4,6-динитро-1-оксобензо-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 (L1) и комплексы на его основе проявляют широкий спектр биологической активности [1-3]. Комплексные соединения (L1) с платиновыми металлами интересны с точки зрения исследований противоопухолевой активности, поскольку известно, что (L1) обладает низкой токсичностью (3-4 класс). (L1) и его более устойчивый комплекс с ионами натрия(I) – динатриевый комплекс 4,6-динитро-1-оксобензо-[6,5-с]-2,1,3-оксадиазолдиол-5,7 (L) являются полифункциональными лигандами. Поэтому при комплексообразовании возможно большое количество изомеров (по месту координации) для комплексных форм в растворе на его основе, которые могут обладать схожими физико-химическими характеристиками. Последнее может отрицательно сказываться на их идентификации. Определение количества участников реакции, а, следовательно, возможное число комплексных форм в растворе может быть выполнено при помощи *абстрактного факторного анализа* (Abstract Factor Analysis, AFA) разработанного Эдмундом Малиновски для обработки данных спектральных измерений [4-7].

### Экспериментальная часть

Для определения количества участников реакции изучены равновесия в системе « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ –L–  $\text{H}_2\text{O}$ » методом насыщения с помощью электронной спектроскопии совместно с методом математического моделирования. В качестве исходных реагентов при изучении комплексообразования в водной среде использовали (L), синтезированный согласно [3], акватрихлорид родия(III) ( $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (I) марки «х.ч». L очищали перекристаллизацией из воды, затем

обезвоживали при комнатной температуре над  $\text{CaCl}_2$  непосредственно перед использованием. Чистота определялась по температуре плавления ( $290^\circ\text{C}$ ) и данным ИК спектра.

Исследовались две экспериментальные серии растворов. В серии А концентрация I оставалась постоянной ( $0,47 \cdot 10^{-4}$  моль/л); концентрацию L варьировали в пределах  $(0,23 \div 1,40) \cdot 10^{-4}$  моль/л так, что получено 9 растворов со следующими значениями отношения  $C_L/C_I$ : 0,50; 0,80; 1,00; 1,20; 1,50; 1,81; 2,00; 2,50; 3,00. В серии Б концентрация L оставалась постоянной ( $0,93 \cdot 10^{-4}$  моль/л); концентрацию I варьировали в пределах  $(0,48 \div 12,83) \cdot 10^{-4}$  моль/л так, что получено 16 растворов в которых первоначально отношение  $C_I/C_L$  варьировалось с шагом 0,5. Начиная с раствора, где  $C_I/C_L = 5,0$ , отношение  $C_I/C_L$  варьировалось с шагом 1. Электронные спектры растворов комплексов записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в кюветах толщиной 1 см в диапазоне длин волн 250-600 нм и шагом 1 нм. Из набора спектров, полученных для серии экспериментальных данных, формировали матрицу строк [D] (ns × nw), каждая строка которой представляет собой спектр отдельного раствора. Для случая идеальных экспериментальных данных ([D]), не осложнённых различного рода шумами и погрешностями, значение оптической плотности в каждой точке  $d_{ij}^*$  определяется линейной комбинацией факторов. Каждый фактор представляет собой вклад оптической плотности реагентов и продуктов реакции ( $D_1, D_2, \dots, D_{nc}$ ) в i-м растворе на j-й длине волны ( $D_n = f(s, w)$ , где s – номер раствора, w – длина волны):

$$d_{ij}^* = D_1 + D_2 + \dots + D_{nc}. \quad (1)$$

Светопоглощение раствора может быть описано законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D_\lambda = C \cdot \epsilon_\lambda \cdot l, \quad (2)$$

где  $D_\lambda$  – оптическая плотность на длине волны  $\lambda$ ,  $C$  – концентрация,  $\epsilon_\lambda$  – коэффициент светопоглощения (экстинкции) на длине волны  $\lambda$ ,  $l$  – длина оптического пути, который в матричной форме для рассматриваемой системы может быть записан формулой (при условии  $l = 1$  см.):

$$[D] = [C] \cdot [S]. \quad (3)$$

Матрица концентраций  $[C]$  ( $ns \times nc$ ) показывает, какова концентрация каждого из участников реакции в каждом растворе. Количество её строк соответствует количеству растворов данной серии, каждый столбец соответствует одному из участников реакции. В каждой строке матрицы спектров  $[S]$  ( $nc \times nw$ ) содержится спектр одного из участников реакции в виде коэффициентов экстинкции.

Определение количества участников реакции выполнялось с помощью AFA. Непосредственно определение количества факторов выполняется в результате диагонализации ковариантной матрицы, где собственные значения ковариантной матрицы, точнее их количество, позволяет определить количество участников равновесия.

Согласно теории ошибок в факторном анализе [4] все факторы можно разделить на две группы. Первая – это группа основных факторов. Помимо значащих факторов содержит так же ошибки, которые не могут быть отделены (*Imbedded Error*, IE) при помощи AFA. Вторая – это группа ошибочных факторов. Метод заключается в нахождении количества значащих факторов при анализе собственных значений. В простейшем случае для этого визуальному анализу подвергают графическую зависимость собственных значений от количества факторов.

Определение группы значащих факторов может быть выполнено на основе анализа собственных значений в теории ошибок. Первый критерий - это «реальная» ошибка (*Real Error*, RE):

$$RE = RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=n+1}^{i=ns} EV_i}{ns \cdot (nw - n)}},$$

которая фактически представляет собой вклад стандартного отклонения (*Residual Standard Deviation*, RSD) в экспериментальные данные. По определению RE характеризует величину ошибки, которая отличает идеальные экспериментальные данные, от полученных в действительности. Следующий критерий называется включённая ошибка (*Imbedded Error*, IE):

$$IE = \sqrt{\frac{n \cdot \sum_{i=n+1}^{i=ns} EV_i}{ns \cdot nw \cdot (nw - n)}}.$$

Она вычисляется на основе RE и указывает на величину ошибки, которая не может быть извлечена из экспериментальных данных в ходе факторного анализа, следовательно,  $IE < RE$ . В противоположном случае, факторный анализ не корректен для изучаемого набора данных. Когда неотделяемые ошибки носят случайный характер, первый минимум IE указывает на количество значащих факторов. Если явного минимума не наблюдается, можно сделать вывод о присутствии систематических погрешностей. Следующий критерий - извлекаемая ошибка (*Extracted Error*, XE):

$$XE = \sqrt{\frac{\sum_{i=n+1}^{i=ns} EV_i}{ns \cdot nw}},$$

Не позволяет определить количество значащих факторов. XE показывает величину ошибки, которая удаляется в результате факторного анализа из экспериментальных данных. Следуя определению,  $XE < RE$ . В противном случае (как и для IE) факторный анализ не применим к изучаемым данным. Все три критерия взаимосвязаны между собой, и в соответствии с мнемонической диаграммой, подчиняются правилу Пифагора - ( $RE^2 = IE^2 + XE^2$ ), что является ещё одним показателем корректности факторного анализа, применительно к рассматриваемым экспериментальным данным. Малиновски также вывел эмпирическую индикаторную функцию (IND), вычисляемую на основе RE:

$$IND = \frac{RE}{(ns - n)^2}.$$

Когда ошибки носят случайный характер, IND уменьшается по мере увеличения количества значащих факторов, подвергнутых анализу. Минимум указывает на полное количество значащих факторов. Наличие большого количества ошибок, сопоставимого с количеством экспериментальных данных, может приводить к появлению дополнительного минимума, что затрудняет точное определение основной группы собственных значений. Если матрица  $[D]$  составлена из случайных данных, IND возрастает.

Несмотря на эмпирический характер, индикаторная функция является высокоточным критерием. Другой точный критерий, разработанный Малиновски, называется уменьшенные собственные значения (*Reduced Eigenvalues*, REV):

$$REV = \frac{EV_n}{(ns - n + 1)(nw - n + 1)}.$$

Определение с его помощью количества значащих факторов заключается в нахождении точки излома, в которой меняется наклон линейной зависимости. Общий вид графика для REV аналогичен графической зависимости собственных значений, с той разницей, что REV по величине должны быть на несколько порядков ниже соответствующих EV. Также было установлено, что значения REV, соответствующие ошибочным собственным значениям пропорциональны квадрату RE:

$$REV = l \cdot RE^2.$$

Коэффициент пропорциональности  $l$  для данной матрицы  $[D]$ , является величиной постоянной. Что является ещё одним критерием факторного анализа. Последний критерий - это определение ранга матрицы методом среднего абсолютного отклонения (*Determination of rank by medium absolute deviation*, DRMAD). Если главное собственное значение попадает в группу ошибочных, то рассчитанное для них RE будет существенно больше истинного RE. Это можно определить при помощи среднего абсолютного

отклонения (*Medium absolute deviation*, MAD), описываемого выражением

$$MAD = \text{median} \|x_i - \text{median}(x_i)\|.$$

Проверка отклоняющегося значения ( $x_0$ ) определяется согласно критерию уравнения:

$$\|x_0 - \text{median}(x_i)\| / MAD > 5.$$

Детальное описание алгоритма даётся в [3]. В качестве результатов тест выдаёт утвердительный или отрицательный ответ относительно каждого собственного значения. Первое из них, для которого получен утвердительный ответ и является границей основных компонентов.

### Результаты и обсуждение

Выполнена обработка нескольких вариантов матрицы исходных данных (Y) для серии А, отличающиеся между собой различным сочетанием спектров чистых растворов аквахлорокомплексов родия(III), L:  $Y_{RHA}^0$  – матрица, составленная из спектров растворов серии А, но не содержащая спектров исходных реагентов. В матрицах  $Y_{RHA}^{Rh}$  и  $Y_{RHA}^L$ , кроме спектров растворов присутствует спектр одного из исходных реагентов.  $Y_{RHA}^1$  – матрица, где в экспериментальных данных присутствуют спектры обоих исходных веществ.

В таблице 1 представлены результаты AFA всех рассматриваемых вариантов матрицы Y. Значения RE, IE и XE для любого количества факторов в серии А для любого из матриц подчиняются правилу Пифагора. Величина RE всегда больше, чем IE и XE по отдельности, что указывает на корректность результатов AFA и возможность применения для установления модели комплексообразования для растворов серии А.

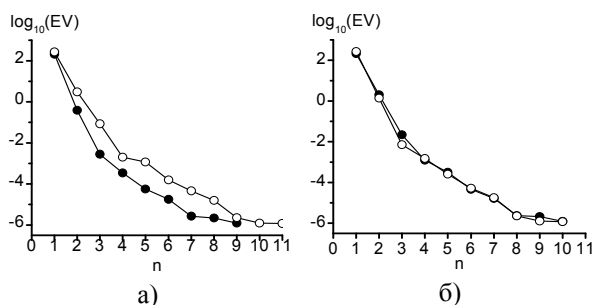
**Таблица 1 – Результаты AFA спектральных данных для матриц из серии А**

| n              | EV                     | RE·10 <sup>5</sup> | IE·10 <sup>5</sup> | XE·10 <sup>5</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
|----------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|
| $Y_{RHA}^0$    |                        |                    |                    |                    |                     |       |
| 1              | 205,43                 | 1172               | 88,4               | 1169,9             | 315,1               | 0     |
| 2              | 38,11·10 <sup>-2</sup> | 114,7              | 10,6               | 114,4              | 18,3                | 0     |
| 3              | 27,93·10 <sup>-3</sup> | 44,8               | 4,79               | 44,6               | 2,34                | 0     |
| 4              | 0,34·10 <sup>-3</sup>  | 21,5               | 2,56               | 21,4               | 1,25                | 0     |
| 5              | 5,64·10 <sup>-5</sup>  | 13,1               | 1,71               | 13,0               | 0,86                | 0     |
| 6              | 1,77·10 <sup>-5</sup>  | 7,62               | 1,08               | 7,55               | 0,82                | 1     |
| 7              | 2,63·10 <sup>-6</sup>  | 7,01               | 1,06               | 6,94               | 0,85                | 1     |
| 8              | 2,15·10 <sup>-6</sup>  | 5,98               | 0,96               | 5,91               | 1,75                | -     |
| 9              | 1,23·10 <sup>-6</sup>  | -                  | -                  | -                  | 5,98                | -     |
| $Y_{RHA}^{Rh}$ |                        |                    |                    |                    |                     |       |
| n              | EV                     | RE·10 <sup>5</sup> | IE·10 <sup>5</sup> | XE·10 <sup>5</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1              | 207,16                 | 2518               | 190                | 2513,9             | 244,1               | 0     |
| 2              | 19,73·10 <sup>-1</sup> | 287,8              | 26,6               | 287,0              | 31,1                | 0     |
| 3              | 21,53·10 <sup>-3</sup> | 80,8               | 8,62               | 80,4               | 4,50                | 0     |
| 4              | 1,21·10 <sup>-3</sup>  | 42,6               | 5,09               | 42,4               | 1,65                | 0     |
| 5              | 31,1·10 <sup>-5</sup>  | 19,7               | 2,58               | 19,6               | 1,18                | 0     |
| 6              | 4,54·10 <sup>-5</sup>  | 12,6               | 1,78               | 12,5               | 0,79                | 0     |
| 7              | 1,62·10 <sup>-5</sup>  | 7,44               | 1,12               | 7,36               | 0,78                | 1     |

| 8           | 2,39·10 <sup>-6</sup>  | 6,95               | 1,11               | 6,87               | 0,83                | 1     |
|-------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|
| 9           | 2,11·10 <sup>-6</sup>  | 5,95               | 1,00               | 5,87               | 1,74                | -     |
| 10          | 1,21·10 <sup>-6</sup>  | -                  | -                  | -                  | 5,95                | -     |
| $Y_{RHA}^L$ |                        |                    |                    |                    |                     |       |
| n           | EV                     | RE·10 <sup>5</sup> | IE·10 <sup>5</sup> | XE·10 <sup>5</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1           | 270,52                 | 2117               | 159,8              | 2113,6             | 278,3               | 0     |
| 2           | 14,02·10 <sup>-1</sup> | 180,3              | 16,7               | 179,8              | 26,1                | 0     |
| 3           | 7,25·10 <sup>-3</sup>  | 86,6               | 9,24               | 86,2               | 2,82                | 0     |
| 4           | 1,50·10 <sup>-3</sup>  | 39,8               | 4,75               | 39,6               | 1,77                | 0     |
| 5           | 0,26·10 <sup>-3</sup>  | 20,6               | 2,70               | 20,5               | 1,11                | 0     |
| 6           | 5,13·10 <sup>-5</sup>  | 12,7               | 1,80               | 12,6               | 0,83                | 0     |
| 7           | 1,76·10 <sup>-5</sup>  | 6,79               | 1,02               | 6,72               | 0,80                | 0     |
| 8           | 2,31·10 <sup>-6</sup>  | 5,97               | 0,96               | 5,90               | 0,75                | 1     |
| 9           | 1,27·10 <sup>-6</sup>  | 5,87               | 0,99               | 5,79               | 1,49                | -     |
| 10          | 1,18·10 <sup>-6</sup>  | -                  | -                  | -                  | 5,87E               | -     |
| $Y_{RHA}^1$ |                        |                    |                    |                    |                     |       |
| n           | EV                     | RE·10 <sup>5</sup> | IE·10 <sup>5</sup> | XE·10 <sup>5</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1           | 272,14                 | 2993               | 225,9              | 2988,7             | 220,7               | 0     |
| 2           | 30,46·10 <sup>-1</sup> | 534,5              | 49,4               | 533,0              | 29,9                | 0     |
| 3           | 86,32·10 <sup>-3</sup> | 110,7              | 11,8               | 110,2              | 6,60                | 0     |
| 4           | 1,99·10 <sup>-3</sup>  | 76,5               | 9,13               | 76,0               | 1,73                | 0     |
| 5           | 1,20·10 <sup>-3</sup>  | 32,9               | 4,30               | 32,7               | 1,56                | 0     |
| 6           | 0,16·10 <sup>-3</sup>  | 19,6               | 2,76               | 19,4               | 0,91                | 0     |
| 7           | 4,54·10 <sup>-5</sup>  | 12,2               | 1,85               | 12,1               | 0,78                | 0     |
| 8           | 1,60·10 <sup>-5</sup>  | 6,74               | 1,08               | 6,66               | 0,77                | 0     |
| 9           | 2,30·10 <sup>-6</sup>  | 5,90               | 0,99               | 5,82               | 0,75                | 1     |
| 10          | 1,22·10 <sup>-6</sup>  | 5,83               | 1,03               | 5,75               | 1,47                | -     |
| 11          | 1,16·10 <sup>-6</sup>  | -                  | -                  | -                  | 5,83                | -     |

Рассчитанная экспериментальная ошибка (RE) становится сопоставимой с инструментальной погрешностью прибора (RE<0.001) для трех значащих факторов в случае матриц  $Y_{RHA}^0$ ,  $Y_{RHA}^{Rh}$  и  $Y_{RHA}^L$ , а для матрицы  $Y_{RHA}^1$  величина RE сопоставима с экспериментальной ошибкой для 4 факторов. Появление спектров чистых исходных веществ в матрице экспериментальных данных приводит к увеличению уровня экспериментальной ошибки. Для матрицы  $Y_{RHA}^0$  величина RE = 44,8·10<sup>-5</sup> (n=3), а для матрицы  $Y_{RHA}^1$  RE = 76,5·10<sup>-5</sup> (n=4). Когда в матрице экспериментальных данных присутствует спектр одного из реагентов, ошибка возрастает существенно: 80,8·10<sup>-5</sup> для  $Y_{RHA}^L$  и 86,6·10<sup>-5</sup> для  $Y_{RHA}^{Rh}$  (n=3), что вероятнее всего связано с существенным отличием спектра аквахлорокомплексов родия, от остальных спектров. При n=5, в случае матрицы  $Y_{RHA}^1$  RE = 32,9·10<sup>-5</sup>, что позволяет считать данное количество факторов (n=5) более вероятным, чем n=4. Индикаторная функция (IND) имеет уширенный минимум в области 5-7 факторов для матрицы  $Y_{RHA}^0$  в районе 6-8 факторов для матриц  $Y_{RHA}^{Rh}$  и  $Y_{RHA}^L$ , и в интервале 7-9 факторов для матрицы  $Y_{RHA}^1$  (рис. 1). Наименьшие значения соответствуют 5, 6 и 7 факторам. Интерпретация уширения минимума IND указывает на присутствие ошибки в каждом из

спектров серии А, что по нашему мнению, связано с наложением спектров исходного лиганда и полученных растворов.



**Рис. 1 - Графическое представление зависимости сингулярных значений матрицы экспериментальных данных для серии А: (а) - (●) –  $Y_{RhA}^0$ ; (○) –  $Y_{RhA}^1$ ; (б) - (●) –  $Y_{RhA}^{Rh}$ ; (○) –  $Y_{RhA}^L$**

Ранг матрицы экспериментальных данных, определенный при помощи среднего абсолютного отклонения (DRMAD), равен шести для случая  $Y_{RhA}^0$ , в то время как для матриц  $Y_{RhA}^{Rh}$ ,  $Y_{RhA}^L$  и  $Y_{RhA}^1$  повышается до 7, 8 и 9 соответственно.

Таким образом, по основным критериям АФА предполагается наличие 5-7 значащих факторов для экспериментальных данных серии А. Для более точного определения количества главных компонент следует провести анализ графических зависимостей сингулярных значений для различных вариантов матрицы  $Y$ . На всех графиках (Рис. 1) наблюдается три группы значений: основная группа до  $n=3-4$ , промежуточная до  $n=6-8$  и группа ошибочных значений.

Очевидно, что группа промежуточных значений содержит некоторое количество ошибочных факторов и, в том числе, может содержать основные факторы. Наличие промежуточной группы может быть связано с идентичностью спектров исходных веществ и продуктов их взаимодействия, вследствие чего ранг матрицы уменьшается из-за линейной взаимозависимости спектров отдельных соединений. Вид графических зависимостей десятичных логарифмов сингулярных значений от количества факторов не позволяет однозначно определить истинное количество основных сингулярных значений. Для матрицы  $Y_{RhA}^0$  анализ показывает наличие трёх явно выраженных значащих факторов и до шести, с учётом промежуточной группы факторов. Появление спектра одного из исходных компонентов для матриц  $Y_{RhA}^L$  или  $Y_{RhA}^{Rh}$  увеличивает количество потенциально значащих факторов (основная группа + вспомогательная) до семи (Рис. 1а). В то время, как явно определяемая группа основных факторов составляет: три для матрицы  $Y_{RhA}^L$  и четыре для матрицы  $Y_{RhA}^{Rh}$ . Увеличение ранга на единицу в случае матрицы  $Y_{RhA}^{Rh}$  связано с отсутствием свободных аквахлорокомплексов родия(III) в состоянии равновесия в растворах серии А. В случае матрицы  $Y_{RhA}^L$  ранг матрицы не меняется из-за

наличия в серии растворов свободного L в состоянии равновесия.

В случае, когда в матрице появляются спектры обоих реагентов, ранг матрицы повышается на единицу, достигая четырёх, как и в случае матрицы  $Y_{RhA}^{Rh}$ , что подтверждает сделанные предположения о наличии исходных реагентов в состоянии равновесия. Количество факторов с учётом промежуточной группы в данном случае составляет 8 (Рис. 1б). Рост количества промежуточных факторов, носящих в значительной степени ошибочный характер, по мере появления спектров чистых исходных веществ, указывает на неизменное количество неизвлекаемых ошибок. Общее количество значащих факторов находится в пределах 4-6. Меньшее, чем 4, количество факторов невозможно, более 6 – является явно ошибочным.

Уточнить наличие неизвлекаемой ошибки можно при помощи IE-критерия. Зависимость IE от количества факторов не имеет явно выраженных минимумов для любого варианта матрицы экспериментальных данных, что говорит о наличии систематических ошибок в данных. Это совпадает с приведённым выше анализом IND-критерия. С другой стороны IE по величине на порядок меньше RE для основного количества начальных факторов, что указывает на высокую степень определения истинного количества значащих факторов при помощи АФА, то есть количество ошибочных факторов, входящих в состав группы основных, вероятнее всего, не превысит единицы. Таким образом, более вероятно наличие 4-5, а не 4-6 значащих факторов.

С учётом представленных рассуждений можно сделать следующие выводы о количестве и характере основных факторов в экспериментальных данных серии А. Три фактора, обнаруженные по анализу сингулярных значений для матрицы  $Y_{PtA}^0$  соответствуют продуктам комплексообразования. Четвёртый фактор, появляющийся в  $Y_{PtA}^1$ , связан с (I), который отсутствует в свободном виде в изучаемой системе. Пятый фактор - это свободный L, присутствующий в растворах с большим избытком лиганда. Шестой фактор, определённый при численном АФА, соответствует систематическим погрешностям.

Спектральные данные в системе с избытком аквахлорокомплексов родия(III) или серии Б обозначены следующим образом:  $Y_{RhB}^0$  – матрица, составленная из спектров растворов серии Б и не содержащая спектров чистых исходных веществ; матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$  и  $Y_{RhB}^L$ , где помимо спектров растворов серии Б присутствует спектр одного из исходных реагентов;  $Y_{RhB}^1$  – среди экспериментальных данных присутствуют спектры, как аквахлорокомплексов родия(III), так и L. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица - 2 Результаты АФА спектральных данных серии Б

| n              | EV                    | RE·10 <sup>3</sup> | IE·10 <sup>3</sup> | XE·10 <sup>3</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
|----------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|
| $Y_{RhB}^0$    |                       |                    |                    |                    |                     |       |
| 1              | 24644                 | 141,52             | 10,68              | 141,32             | 963,47              | 0     |
| 2              | 87,82                 | 47,69              | 4,41               | 47,55              | 72,20               | 0     |
| 3              | 8,13                  | 22,90              | 2,45               | 22,80              | 28,22               | 0     |
| 4              | 1,48                  | 13,64              | 1,63               | 13,56              | 15,90               | 1     |
| 5              | 2,95·10 <sup>-1</sup> | 10,95              | 1,43               | 10,88              | 11,27               | 1     |
| 6              | 2,36·10 <sup>-1</sup> | 7,61               | 1,07               | 7,54               | 10,95               | 1     |
| 7              | 9,46·10 <sup>-2</sup> | 5,56               | 0,84               | 5,50               | 9,39                | 1     |
| 8              | 3,61·10 <sup>-2</sup> | 4,51               | 0,72               | 4,46               | 8,68                | 1     |
| 9              | 1,97·10 <sup>-2</sup> | 3,77               | 0,64               | 3,72               | 9,20                | 1     |
| 10             | 1,37·10 <sup>-2</sup> | 3,00               | 0,53               | 2,96               | 10,46               | 1     |
| 11             | 8,62·10 <sup>-2</sup> | 2,23               | 0,41               | 2,20               | 12,01               | 1     |
| 12             | 4,09·10 <sup>-3</sup> | 1,62               | 0,31               | 1,60               | 13,94               | 1     |
| 13             | 1,67·10 <sup>-3</sup> | 1,22               | 0,24               | 1,20               | 18,03               | 1     |
| 14             | 6,36·10 <sup>-4</sup> | 1,05               | 0,22               | 1,03               | 30,49               | -     |
| 15             | 3,69·10 <sup>-4</sup> | -                  | -                  | -                  | 104,65              | -     |
| $Y_{RhB}^{Rh}$ |                       |                    |                    |                    |                     |       |
| n              | EV                    | RE·10 <sup>3</sup> | IE·10 <sup>3</sup> | XE·10 <sup>3</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1              | 27107                 | 185,6              | 14,01              | 185,34             | 861,05              | 0     |
| 2              | 166,80                | 53,64              | 4,96               | 53,48              | 82,49               | 0     |
| 3              | 8,13                  | 36,18              | 3,86               | 36,03              | 27,37               | 0     |
| 4              | 3,94                  | 21,83              | 2,61               | 21,71              | 21,41               | 0     |
| 5              | 1,32                  | 13,19              | 1,72               | 13,09              | 15,16               | 1     |
| 6              | 2,57·10 <sup>-1</sup> | 10,83              | 1,53               | 10,74              | 10,90               | 1     |
| 7              | 2,31·10 <sup>-1</sup> | 7,49               | 1,13               | 7,41               | 10,84               | 1     |
| 8              | 9,22·10 <sup>-1</sup> | 5,48               | 0,87               | 5,39               | 9,24                | 1     |
| 9              | 3,40·10 <sup>-2</sup> | 4,45               | 0,75               | 4,39               | 8,51                | 1     |
| 10             | 1,97·10 <sup>-2</sup> | 3,68               | 0,65               | 3,63               | 9,08                | 1     |
| 11             | 1,26·10 <sup>-2</sup> | 2,99               | 0,55               | 2,94               | 10,23               | 1     |
| 12             | 8,62·10 <sup>-3</sup> | 2,21               | 0,42               | 2,17               | 11,96               | 1     |
| 13             | 3,96·10 <sup>-3</sup> | 2,16               | 0,32               | 1,58               | 13,78               | 1     |
| 14             | 1,63·10 <sup>-3</sup> | 1,22               | 0,25               | 1,20               | 17,91               | 1     |
| 15             | 6,36·10 <sup>-4</sup> | 1,05               | 0,22               | 1,03               | 30,52               | -     |
| 16             | 3,69·10 <sup>-4</sup> | -                  | -                  | -                  | 104,75              | -     |
| $Y_{RhB}^L$    |                       |                    |                    |                    |                     |       |
| n              | EV                    | RE·10 <sup>3</sup> | IE·10 <sup>3</sup> | XE·10 <sup>3</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1              | 24653                 | 139,83             | 10,56              | 139,63             | 820,13              | 0     |
| 2              | 91,96                 | 46,78              | 4,33               | 46,65              | 62,15               | 0     |
| 3              | 8,44                  | 22,31              | 2,38               | 22,21              | 23,87               | 0     |
| 4              | 1,49                  | 13,50              | 1,61               | 13,42              | 13,20               | 1     |
| 5              | 3,08·10 <sup>-1</sup> | 10,88              | 1,42               | 10,80              | 9,37                | 1     |
| 6              | 2,37·10 <sup>-1</sup> | 7,87               | 1,11               | 7,81               | 8,99                | 1     |
| 7              | 9,84·10 <sup>-2</sup> | 6,11               | 0,92               | 6,05               | 7,87                | 1     |
| 8              | 5,39·10 <sup>-2</sup> | 4,74               | 0,76               | 4,69               | 7,54                | 1     |
| 9              | 2,27·10 <sup>-2</sup> | 4,04               | 0,68               | 3,98               | 7,41                | 1     |
| 10             | 1,78·10 <sup>-2</sup> | 3,22               | 0,57               | 3,18               | 8,23                | 0     |
| 11             | 1,02·10 <sup>-2</sup> | 2,54               | 0,47               | 2,50               | 8,95                | 0     |
| 12             | 7,66·10 <sup>-3</sup> | 1,57               | 0,30               | 1,54               | 10,17               | 1     |
| 13             | 1,68·10 <sup>-3</sup> | 1,27               | 0,25               | 1,25               | 9,79                | 1     |
| 14             | 7,08·10 <sup>-4</sup> | 1,18               | 0,24               | 1,15               | 14,14               | 1     |

| 15          | 5,65·10 <sup>-4</sup> | 1,05               | 0,22               | 1,03               | 29,43               | -     |
|-------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|
| 16          | 3,69·10 <sup>-4</sup> | -                  | -                  | -                  | 104,79              | -     |
| $Y_{RhB}^1$ |                       |                    |                    |                    |                     |       |
| n           | EV                    | RE·10 <sup>3</sup> | IE·10 <sup>3</sup> | XE·10 <sup>3</sup> | IND·10 <sup>5</sup> | DRMAD |
| 1           | 27115                 | 182,04             | 13,74              | 181,78             | 740,13              | 0     |
| 2           | 171,09                | 52,60              | 4,86               | 52,45              | 71,11               | 0     |
| 3           | 8,44                  | 35,21              | 3,76               | 35,06              | 23,38               | 0     |
| 4           | 3,99                  | 21,34              | 2,55               | 21,21              | 17,97               | 0     |
| 5           | 1,34                  | 13,09              | 1,71               | 13,00              | 12,63               | 1     |
| 6           | 2,75·10 <sup>-1</sup> | 10,74              | 1,52               | 10,65              | 9,09                | 1     |
| 7           | 2,32·10 <sup>-1</sup> | 7,74               | 1,17               | 7,66               | 8,87                | 1     |
| 8           | 9,44·10 <sup>-2</sup> | 6,01               | 0,96               | 5,94               | 7,74                | 1     |
| 9           | 5,17·10 <sup>-2</sup> | 4,68               | 0,79               | 4,62               | 7,42                | 1     |
| 10          | 2,25·10 <sup>-2</sup> | 3,96               | 0,70               | 3,91               | 7,31                | 1     |
| 11          | 1,76·10 <sup>-2</sup> | 3,12               | 0,58               | 3,08               | 8,09                | 0     |
| 12          | 9,44·10 <sup>-3</sup> | 2,49               | 0,48               | 2,44               | 8,68                | 0     |
| 13          | 7,20·10 <sup>-3</sup> | 1,56               | 0,31               | 1,53               | 9,94                | 1     |
| 14          | 1,64·10 <sup>-3</sup> | 1,27               | 0,26               | 1,24               | 9,72                | 1     |
| 15          | 0,70·10 <sup>-3</sup> | 1,18               | 0,25               | 1,15               | 14,10               | 1     |
| 16          | 5,61·10 <sup>-4</sup> | 1,05               | 0,23               | 1,03               | 29,40               | -     |
| 17          | 3,69·10 <sup>-4</sup> | -                  | -                  | -                  | 104,90              | -     |

В случае матрицы  $Y_{RhB}^0$  (Таблица - 2) рассчитанная экспериментальная ошибка RE становится сопоставимой с инструментальной погрешностью прибора ( $RE < 0,001$ ) для четырнадцати значащих факторов ( $RE = 1,05 \cdot 10^{-3}$ ), а неизвлекаемая ошибка на порядок ниже RE ( $IE = 0,22 \cdot 10^{-3}$ ). DRMAD-тест положителен в интервале 4-9 факторов, отрицателен для 11 и 12 факторов и для последующих значений вновь даёт утвердительный ответ. При  $n=6$  значение IE ( $1,07 \cdot 10^{-3}$ ) того же порядка как RE ( $7,61 \cdot 10^{-3}$ ), в любых других случаях величина IE всегда на порядок ниже. С учетом того, что величина IE того же порядка, как RE-критерий при  $n=6$ , мы предполагаем шесть факторов. В любом случае значение XE, равное  $1,03 \cdot 10^{-3}$  и  $7,54 \cdot 10^{-3}$  при  $n=14$  и при  $n=6$  соответственно отличается от RE ( $1,05 \cdot 10^{-3}$  и  $7,61 \cdot 10^{-3}$ ) в приближении лишь в пятом знаке, что указывает на не очень высокую степень извлечения случайных шумов в результате факторного анализа. Начало минимума IND функции совпадает с результатами DRMAD-теста при  $n=4$  и имеет минимальное значение при  $n=8$  ( $IND = 8,68 \cdot 10^{-5}$ ). Если обычно минимум IND функции имеет вид не точечного значения, а на порядок меньше ближайшего окружения, то в этом случае носит уширенный характер ( $n=4-12$ ) близких по величине значений, что указывает на наличие избыточной ошибки в каждой точке экспериментальных данных. Вследствие чего, утверждать, что IND функция имеет минимальное значение при  $n=8$  не совсем корректно. Так, зависимость критерия IE не имеет минимума, убывает по мере увеличения количества факторов. Это указывает на наличие систематических ошибок в экспериментальных данных и находится в хорошем согласии с видом IND зависимости. С учётом этих соотношений, а

также результата IND функции, четыре фактора можно рассматривать как главные. Если  $n=4$ , то систематическая ошибка проявляется как высокий уровень помех, а при  $n=6$  как неизвлекаемые при помощи AFA вклад в оптическую плотность, т.е. как ещё два фактора. Таким образом, имеем четыре главных фактора и два фактор, представляющих собой систематические ошибки.

Проверим, как влияет присутствие спектров чистых исходных соединений на уровень ошибок в матрице. Рассмотрим результаты AFA для матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$ , представленные в таблице 2. IND функция имеет, как и для рассмотренной ранее матрицы  $Y_{RhB}^0$ , уширенный диапазон в интервале  $n=5 \div 15$  с наименьшим значением при  $n=9$ , равным  $8,51 \cdot 10^{-5}$ . Значения IE постепенно уменьшаются по мере роста  $n$ . Таким образом, появление в матрице экспериментальных данных спектра (I) не освобождает данные от систематических погрешностей. DRMAД-тест обнаруживает пять значащих факторов, а величина RE сопоставима с экспериментальной ошибкой для пятнадцати факторов ( $RE=1,05 \cdot 10^{-3}$ ). Увеличение определяемого количества факторов по различным критериям в результате появления спектра одного из исходных соединений, указывает, что в исследуемых растворах (I) в свободном виде не содержится. С учётом количества значащих факторов, определённых для матрицы  $Y_{RhB}^0$ , количество их для матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$  должно быть, как минимум пять, но не превышать семи. Проанализируем различные типы ошибок для указанных случаев. Сразу следует отметить, что XE показывает не очень хорошую степень очистки экспериментальных данных от случайных помех (разница между RE и XE в четвертом знаке).

Выравнивание разницы между IE и RE-критериями в диапазоне  $4 \div 14$  и  $5 \div 15$  факторов между матрицами  $Y_{RhB}^0$  и  $Y_{RhB}^{Rh}$  может быть связано с наличием спектра раствора комплексобразователя в чистом виде. Данный эффект более отчётливо прослеживается как наименьшее снижение уровня RE-критерия. Так, если RE-значение равно  $1,05 \cdot 10^{-5}$  (при  $n=14$ ) для матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$ , подходящее под уровень погрешности измерений прибора, ни меньше аналогичное значение RE для матрицы  $Y_{PtA}^0$  (при  $n=15$ ), то первое значение равно  $7,61 \cdot 10^{-3}$  ( $Y_{RhB}^{Rh}$ ) при  $n=6$  ни на много больше соответствующего значения  $7,49 \cdot 10^{-3}$  на  $10^{-4}$ . Шесть значащих факторов выглядят наиболее вероятно по большинству критериев, однако, с учётом систематических погрешностей более достоверен вариант с пятью главными факторами и одним – ошибочным, в пользу которого указывает минимум IND функции для матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$ , который также начинается с  $n=5$ . Таким образом, добавление спектра (I) к экспериментальным данным (матрица  $Y_{RhB}^{Rh}$ ) увеличивает количество значащих факторов на единицу.

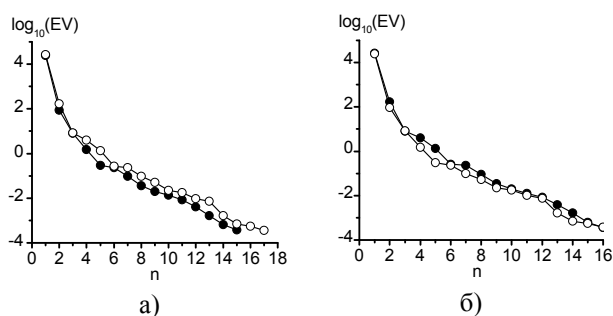
Добавление спектра  $L (Y_{PtB}^L)$  в экспериментальные данные не существенно изменяет результаты AFA в сравнении с результатами для матрицы  $Y_{PtB}^0$  (Таблица - 2). DRMAД-тест обнаруживает пять факторов, уширенный минимум IND-функции начинается примерно при 4-5 факторах. RE предполагает шесть факторов, но, как и для выше рассмотренных других наборов экспериментальных данных, мы руководствуемся результатами DRMAД-теста и количеством факторов, которое соответствует началу уширенного минимума IND-функции. Взяв шесть факторов, видно, что в этом случае рассчитанная экспериментальная ошибка ( $RE=7,87 \cdot 10^{-3}$ ) того же порядка, как величина IE ( $1,11 \cdot 10^{-3}$ ), однако с учетом начало минимума IND функции ( $n=4$ ), который совпадает с результатами DRMAД-теста ( $n=4$ ), четыре фактора можно рассматривать как главные.

Результаты факторного анализа для матрицы  $Y_{RhB}^1$  (Таблица - 2) схожи с результатами анализа матрицы  $Y_{RhB}^{Rh}$ . По всей видимости, здесь сказывается влияние спектра (I). По RE-критерию первоначально обнаруживается семь факторов. DRMAД-тест и начало минимума IND-функции ( $12,63 \cdot 10^{-5}$ ) сходятся на пяти факторах. С учетом выше указанного, пять факторов взято в качестве главной группы.

Сотнеся количество главных факторов с наличием спектров исходных соединений в матрице экспериментальных данных видно, что спектр чистого лиганда не оказывает влияния на их количество. Следовательно,  $L$  в чистом виде присутствует в составе изучаемой системы. Увеличение количества факторов на единицу при появлении спектра (I) указывает на отсутствие данного соединения в чистом виде в исследуемой системе, что противоречит составу растворов исследуемой серии Б со значительным избытком исходного комплексобразователя над лигандом, которые должны указывать на наличие свободных аквахлорокомплексов родия(III). Это явление можно объяснить только тем, что растворы из серии А, применявшийся для снятия спектра, содержат некоторые комплексные формы, отсутствующие в растворах серии Б. Об этом также может свидетельствовать некоторый уровень ошибок, определяемый по RE и IE-критериям. Следовательно, избыточные факторы могут быть связаны с наличием нескольких комплексных форм аквахлорокомплекса родия(III), содержащихся в небольшом количестве в различном соотношении в разных растворах, что и может приводить к кажущемуся эффекту наличия ошибок. Кроме того, такие ошибки имеют систематический характер, на что указывают значения IND.

В завершении абстрактного факторного анализа спектральных данных серии Б следует проанализировать графическую зависимость сингулярных значений от количества факторов (Рис. 2). Здесь схожесть результатов AFA как между

матрицами, не содержащими спектр комплексообразователя ( $Y_{PtB}^0$  и  $Y_{PtB}^L$ ), так и между матрицами, содержащими его ( $Y_{PtB}^{Pt}$  и  $Y_{PtB}^1$ ), проявляется более отчётливо совпадением соответствующих зависимостей между собой.



**Рис. 2 - Графическое представление зависимости сингулярных значений от количества факторов для матрицы экспериментальных данных серии Б: (а)  $Y_{RhB}^0$  – (●);  $Y_{RhB}^1$  – (○); (б)  $Y_{RhB}^{Rh}$  – (●);  $Y_{RhB}^L$  – (○)**

Во всех случаях ясно прослеживается три главных фактора, в самом начале графика. Угол наклона зависимостей меняется постепенно и несколько последующих факторов можно отнести к промежуточной группе, включающей в себя ошибочные факторы. Ранее (табл. 1) было отмечено, что появление спектра L не сказывается на изменении количества главных факторов, т.е. четвёртый фактор – это лиганд. Появление спектра комплексообразователя в случае матриц  $Y_{RhB}^L$ ,  $Y_{PtB}^{Pt}$  и  $Y_{PtB}^1$ , приводит к смещению количества факторов с 15 в сторону больших значений до n=16-17 (рис. 2а). Наблюдается «ступенька» в диапазоне n=5-6 ( $Y_{PtA}^0$ ) и n = 6-7, 12-13 ( $Y_{PtA}^1$ ). Далее происходит незначительное изменение угла наклона зависимости. Это позволяет указать, что в данных факторах содержатся систематические погрешности и неотделимые ошибки. По итогам анализа сингулярных значений мы сталкиваемся с проблемой несоответствия количества определённых графически факторов количеству, определённому при анализе ошибок в АФА для матриц  $Y_{PtA}^0$  и  $Y_{PtA}^1$ . Интересно отметить, что пятый фактор

матрицы  $Y_{PtA}^0$  и шестой фактор матрицы  $Y_{PtA}^1$  в графическом представлении относятся к «ступеньке». Возможно, что этот фактор соответствует L, который может содержаться в свободном виде в незначительном количестве в растворах с его большим избытком. Из-за схожести спектра лиганда со спектрами комплексных форм, анализ сингулярных значений не позволяет выявить данный фактор как значимый, в отличие от анализа по RE, IE и XE критериям.

Это может быть следствием того, что появление спектра (I) способствует выявлению большего количества различных комплексных форм родия(III) в растворе, так как мы непосредственно не можем определить эти формы и их количество, для простоты на данном этапе обработки экспериментальных данных будем считать их одним фактором. Итог абстрактного факторного анализа данных серии Б: три фактора, соответствующие продуктам комплексообразования, один – L, и один – сумма всех аквахлорокомплексов родия(III). Учитывая сложности, связанные с многообразием форм (I) в растворе, при дальнейшей обработке данных серии Б спектр (I) рекомендуется не использовать.

## Заключение

Таким образом, абстрактный факторный анализ дает информацию о количестве возможных факторов или значимых компонентов в растворе, но не информацию о самих комплексных формах и их структуре.

## Литература

1. De Carvalho, M. Maróstica, A. Gambero, J. P. Jr, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **45**, P.2489-2493 (2010).
2. S. D.Jorge, F. P.-Berl, A. Masunari, C.A. Cechinel, M. Ishii, K. F. M. Pasqualoto, L. C. Tavares, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **19**, P.5031-5038 (2011).
3. Е.И. Газизова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 131с.
4. E.R. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 4, P. 612-617 (1977).
5. E.R. Malinowski *New-York: Third edition, John Wiley and Sons*, 432p. (2002)
6. E.R. Malinowski, *Anal. Chem.*, **49**, 4, P. 606-612 (1977).
7. E.R. Malinowski *J. Chemometrics*, **23**, P.1-6. (2009)