

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-оксадиазолдиола-5,7 (L) являются полифунк-циональными 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 « $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ » 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 CaCl_2 непосредственно перед использованием. Чистота определялась по температуре плавления (290°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 Cl/Cl : 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 Cl/Cl варьировалось с шагом 0,5. Начиная с раствора, где $\text{Cl}/\text{Cl} = 5,0$, отношение Cl/Cl 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] ($n_s \times n_w$), 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): $d_{ij}^* = D_1 + D_2 + \dots + D_{nc}$. (1)

Светопоглощение раствора может быть описано законом Бугера-Ламберта-Бера: $D_\lambda = C \cdot \epsilon_\lambda \cdot l$, (2) где D_λ - оптическая плотность на длине волны λ , C -

концентрация, ϵ_λ - коэффициент светопоглощения (экстинкции) на длине волны λ , l - длина оптического пути, который в матричной форме для рассматриваемой системы может быть записан формулой (при условии $l = 1$ см.): $[D] = [C] \cdot [S]$. (3)

Матрица концентраций $[C]$ ($n_s \times n_c$) 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 $[S]$ ($n_c \times n_w$) 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): , 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): . Она вычисляется на основе RE и указывает на величину ошибки, которая не может быть извлечена из экспериментальных данных в ходе факторного анализа, следовательно, IE