

УДК 539.196 + 543.422

**ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПО ИК-СПЕКТРАМ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ В СЛУЧАЕ  
САМОАССОЦИИ ДОНОРА ПРОТОНА**

*Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.*

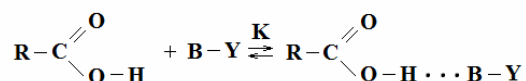
*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина  
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

Теоретически рассмотрена реакция образования комплексов с водородной связью при наличии самоассоциации донора протона. Получены и проанализированы графики зависимостей  $\epsilon_K$  от  $\gamma$ ,  $K$ ,  $C_0^d$ ,  $K_d$ . Выявлены условия эксперимента, при которых  $\epsilon_K$  может быть получена со значением меньшим, чем заранее заданная величина  $\epsilon$ .

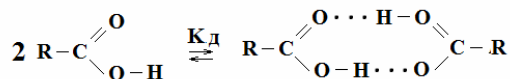
**Ключевые слова:** водородная связь, донор протона, акцептор протона, константа равновесия, относительная погрешность, самоассоциация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Для определения термодинамических характеристик образования комплексов с водородной связью (ВС) широко применяется ИК-спектроскопия. При этом стремятся работать с разбавленными растворами в инертных средах, чтобы изучаемый процесс образования комплексов с ВС был единственным. Однако, в силу ряда причин, добиться этого на практике удается не всегда и в этих случаях в растворе имеется конкурирующий процесс самоассоциации донора протона. Типичным примером такой ситуации являются системы донор-акцептор протона, в которых в качестве донора протона выступают карбоновые кислоты. В этом случае наряду с исследуемым равновесием



имеет место конкурирующее равновесие



самоассоциации донора протона с образованием циклических димеров.

Задачей данной работы являлось изучение влияния  $\gamma$  на величину  $\varepsilon_K$  при наличии в растворе конкурирующего равновесия (2) с целью выявления условий эксперимента, при которых  $\varepsilon_K$  будет меньше заранее заданной величины  $\varepsilon$ .

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК-спектры поглощения снимались на приборах ИКС-22 и SPECORD IR-75. Для калибровки использовались значения волновых чисел основных полос в спектре тонкой пленки полистирола (2924, 1603, 1495, 1154, 1028, 906 и 700 обратных сантиметров). Спектры растворов снимались в кюветах из монокристалльного материала KRS-5 (TlI-TlBr). Температурные измерения спектров поглощения проводили в специальной термостатируемой ячейке с окнами из материала KRS-5.

Изменение энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  процесса (1) можно найти из температурной зависимости константы равновесия  $K$  этого процесса. При этом погрешности в значениях  $\Delta H$  и  $\Delta S$  будут зависеть от погрешностей в значениях  $K$ , полученных из ИК-спектров. Описание ряда факторов, влияющих на точность спектрофотометрического количественного анализа проведено, например, в работах [1,2]. В работе [3] рассмотрено влияние соотношения  $\gamma = C_0^b/C_0^a$  между исходными концентрациями донора  $C_0^a$  и акцептора  $C_0^b$  протона на относительную погрешность  $\varepsilon_K$  константы равновесия процесса (1) при отсутствии самоассоциации донора протона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Константа равновесия процесса (1) с учетом конкурирующего процесса (2) имеет вид:

$$K = \frac{C_0^a - C^a - 2 \cdot K_d \cdot (C^a)^2}{C^a \cdot [(\gamma - 1) \cdot C_0^a + C^a + 2 \cdot K_d \cdot (C^a)^2]}, \quad (3)$$

где  $C^a$  – концентрация свободных молекул донора протона,  $K_d$  – константа димеризации донора протона. Выражение для  $\varepsilon_K$ , полученное из (3), имеет вид:

$$\varepsilon_K = \frac{\gamma \varepsilon_1 + (1 - \alpha - \beta)^2 - \gamma(1 - \beta) \varepsilon_2 + \gamma(1 - \alpha - \beta) \varepsilon_3 + \gamma \beta \varepsilon_4}{(1 - \alpha - \beta) \cdot [\gamma - (1 - \alpha - \beta)]}, \quad (4)$$

где  $\alpha = C^a/C_0^a$ ,  $\beta = C_d/C_0^a$ ,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$  – соответственно относительные погрешности величин  $C_0^a, C^a, C_0^b, C_d$  ( $C_d$  – концентрация димеров донора протона).

Определение условий эксперимента, при которых  $\varepsilon_K$  как функция от  $\gamma$  будет минимальна или меньше заранее заданной величины  $\varepsilon$ , проводили решением уравнения (4) и построением семейства графиков зависимости  $\varepsilon_K$  от  $\gamma$  для фиксированных значений  $C_0^a, K_d$  и  $K$ . Необходимые для этого значения  $C^a$  находились из уравнения (3) при заданных значениях  $C_0^a, \gamma, K, K_d$ . Для расчетов необходимо также задать значения  $\varepsilon_i$ . Как и в работе [3], мы приняли  $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 0,01$ ;  $\varepsilon_2 = 0,05$ . Обоснование этих оценок приведено в [3]. Для  $\varepsilon_4$  мы приняли  $\varepsilon_4 = 0,05$ , что на практике является нижним пределом.

Полученные таким образом графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $\gamma$  для нескольких значений  $K$  при фиксированных значениях  $C_0^a$  и  $K_d$  приведены на рис.1. Аналогичные зависимости получены для значений  $C_0^a$  и  $K_d$  в интервалах  $0,001 \leq C_0^a \leq 0,025$  моль/л ;  $150 \leq K_d \leq 6500$  л/моль.

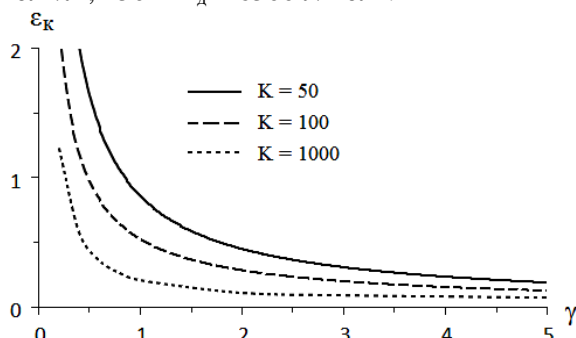


Рис. 1. Графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $\gamma$ .  $C_0^a = 0,005$  моль/л.  $K_d = 500$  л/моль.

Как видно из рис.1, при  $\gamma < 1$  величина  $\varepsilon_K$  резко возрастает для всех значений  $K$ ; особенно велики значения  $\varepsilon_K$  для малых  $K$ . Возможные причины такого поведения  $\varepsilon_K$  рассмотрены в [3]. Сравнение результатов данной работы и работы [3] показывает, что в случае самоассоциации донора протона значения  $\varepsilon_K$  имеют большее значение (при тех же значениях  $C_0^a$  и  $K$ ). Эта разница весьма существенна при малых  $K$ . Только при  $K > K_d$  и  $\gamma \geq 5$  значения  $\varepsilon_K$  становятся сопоставимыми для двух случаев ( $K_d = 0$  и  $K_d > 0$ ).

Из рис.1 можно видеть, что значения  $\varepsilon_K$  зависят и от самой величины  $K$ . На рис.2 графики таких зависимостей приведены для нескольких значений  $\gamma$  при фиксированных значениях  $C_0^a$  и  $K_d$ .

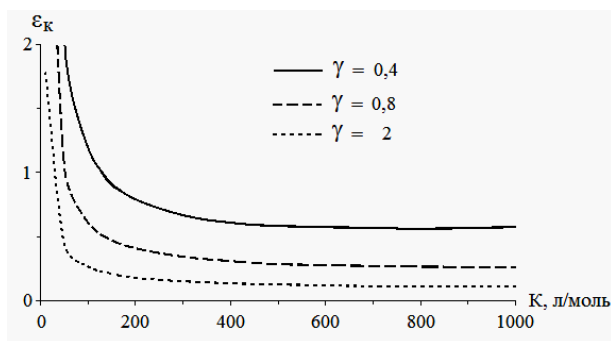


Рис. 2. Графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $K$ .  $C_0^a = 0,005$  моль/л.  $K_d = 500$  л/моль.

Рисунки 1 и 2 демонстрируют, что за счет выбора значений  $\gamma$  можно свести величину  $\varepsilon_K$  до приемлемо малого значения.

Анализ полученных результатов показал, что  $\varepsilon_K$  зависит также от  $C_0^a$  и  $K_d$ . Графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $C_0^a$  приведены на рис.3 для нескольких значений  $K$  при фиксированных значениях  $\gamma$  и  $K_d$ .

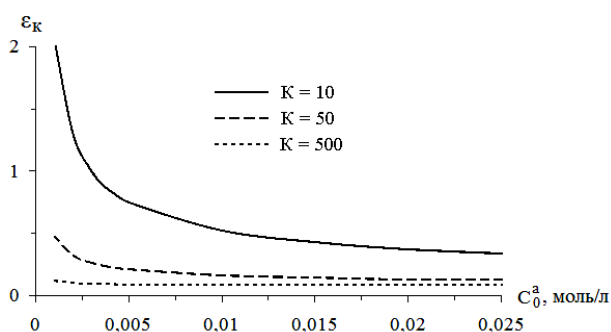


Рис. 3. Графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $C_0^a$ .  $\gamma = 5$ ,  $K_d = 500$  л/моль.

Как видно из этих графиков, значения  $\varepsilon_K$  растут с уменьшением  $C_0^a$ , особенно при малых  $K$ . Поэтому для получения приемлемых значений  $\varepsilon_K$  нужно использовать возможно большие значения  $C_0^a$ , которые, однако, могут быть ограничены сверху, например, растворимостью донора протона при данной температуре, значением оптической плотности в максимуме аналитической полосы, применимостью положений теории разбавленных растворов или другими причинами.

На рис.4 приведены зависимости  $\varepsilon_K$  от  $K_d$  для нескольких значений  $\gamma$  при заданных значениях  $C_0^a$  и  $K$ .

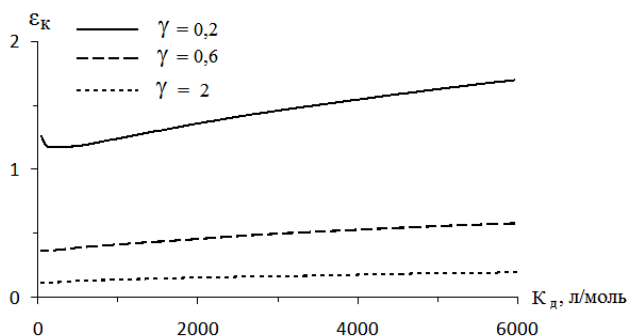


Рис. 4. Графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $K_d$ .  $C_0^a = 0,005$  моль/л.  $K = 500$  л/моль.

Из рис.4 можно видеть, что: 1 – для всех  $\gamma$   $\varepsilon_K$  растет при увеличении  $K_d$ ; 2 –  $\varepsilon_K$  неприемлемо велики для всех значений  $K_d$  при  $\gamma < 3$ .

Полученные результаты позволяют построить графики зависимостей  $\varepsilon_K$  от  $\gamma$ ,  $K$ ,  $C_0^a$ ,  $K_d$  для каждого конкретного случая и выявить условия эксперимента, при которых величина  $\varepsilon_K$  может быть сведена до практически достижимого минимума для заданной пары донор-акцептор протона. В частности, при  $K > K_d$  для получения значений  $\varepsilon_K \approx 8 \div 10$  % необходимо использовать значения  $\gamma > 5$ . Аналогичные

результаты можно получить для любого донора протона с учетом соответствующего выражения для  $K_d$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты дают возможность выбрать условия эксперимента, при которых величину  $\epsilon_K$  можно свести до заранее заданного приемлемо малого значения в случае сомоассоциации донора протона.

### Список литературы

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.
3. Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И. О минимизации относительной погрешности спектрофотометрического определения константы равновесия образования комплексов с водородной связью/ Э.В. Валиев, М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2012. – т.25(64). – №2. – С.224–227.

**Валієв Е.В. Про відносну похибку визначення по ІЧ-спектрах 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”. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 211-215.**

Теоретично розглянута реакція утворення комплексів з водневим зв'язком за наявності самоасоціації донора протона. Отримані і проаналізовані графіки залежностей  $\epsilon_K$  від  $\gamma$ ,  $K$ ,  $C_0^a$ ,  $K_d$ . Виявлено умови експерименту, при яких  $\epsilon_K$  може бути отримана зі значенням меншим, ніж заздалегідь задана величина  $\epsilon$ .

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

**Valiev E.V. 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 / E.V. Valiev, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 2. – P. 211-215.**

Theoretically considered reaction of hydrogen-bonded complexes in the presence of self-association of the proton donor. Obtained and analyzed graphs of  $\epsilon_K$  versus  $\gamma$ ,  $K$ ,  $C_0^a$ ,  $K_d$ . Identify conditions of the experiment in which  $\epsilon_K$  can be obtained with a value less than the predetermined value.

**Keywords:** hydrogen bond, proton donor, proton acceptor, the equilibrium constant, the relative error, self-association.

*Поступила в редакцію 19.05.2013 г*