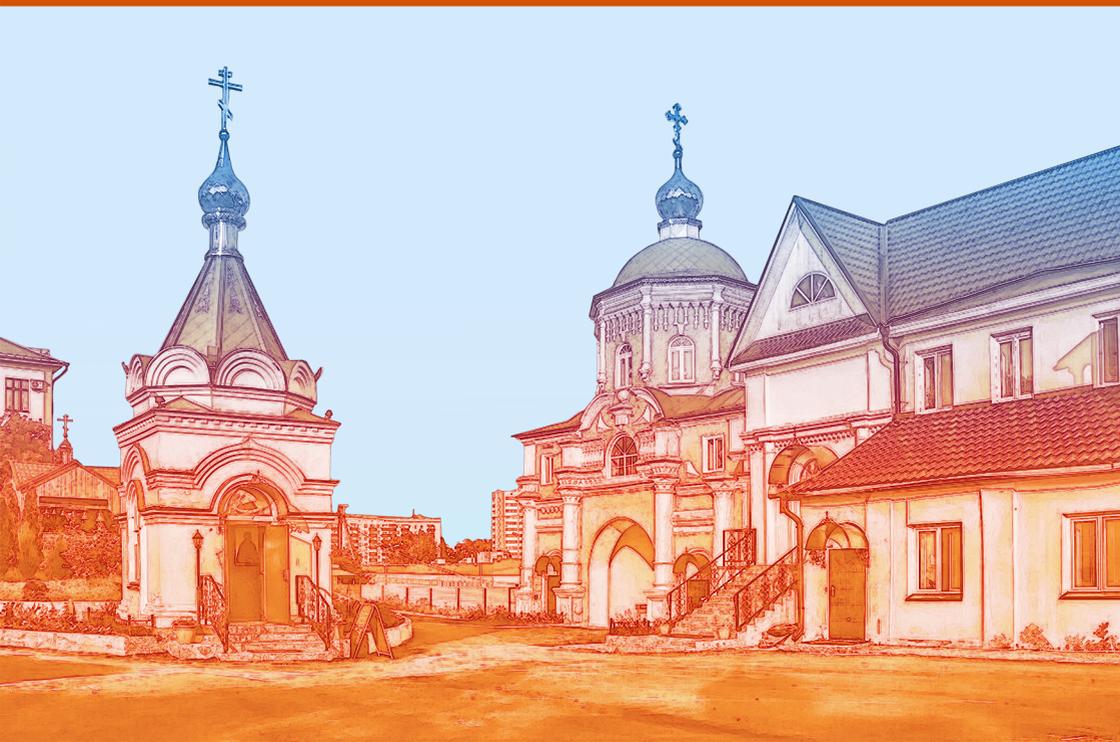




IV Международная научная конференция

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ



Казань

УДК 54
ББК 24
С56

Главный редактор: *И. Г. Ахметов*

Редакционная коллегия сборника:

М. Н. Ахметова, Ю. В. Иванова, А. В. Каленский, В. А. Куташов, К. С. Лактионов, Н. М. Сараева, Т. К. Абдрасилов, О. А. Авдеюк, О. Т. Айдаров, Т. И. Алиева, В. В. Ахметова, В. С. Брезгин, О. Е. Данилов, А. В. Дёмин, К. В. Дядюн, К. В. Желнова, Т. П. Жуйкова, Х. О. Жураев, М. А. Игнатова, К. К. Қалдыбай, А. А. Кенесов, В. В. Коварда, М. Г. Козмогорцев, А. В. Котляров, А. Н. Кошербаева, В. М. Кузьмина, К. И. Курпаяниди, С. А. Кучерявенко, Е. В. Лескова, И. А. Макеева, Е. В. Матвиенко, Т. В. Матроскина, М. С. Матусевич, У. А. Мусаева, М. О. Насимов, Б. Ж. Паридинова, Г. Б. Прончев, А. М. Семахин, А. Э. Сенцов, Н. С. Сенюшкин, Е. И. Титова, И. Г. Ткаченко, М. С. Федорова С. Ф. Фозилов, А. С. Яхина, С. Н. Ячинова

Руководитель редакционного отдела: *Г. А. Кайнова*

Ответственный редактор: *Е. И. Осянина*

Международный редакционный совет:

З. Г. Айрян (Армения), П. Л. Арошидзе (Грузия), З. В. Атаев (Россия), К. М. Ахмеденов (Казахстан), Б. Б. Бидова (Россия), В. В. Борисов (Украина), Г. Ц. Велковска (Болгария), Т. Гайич (Сербия), А. Данатаров (Туркменистан), А. М. Данилов (Россия), А. А. Демидов (Россия), З. Р. Досманбетова (Казахстан), А. М. Ешиев (Кыргызстан), С. П. Жолдошев (Кыргызстан), Н. С. Игисинов (Казахстан), К. Б. Қадыров (Узбекистан), И. Б. Кайгородов (Бразилия), А. В. Каленский (Россия), О. А. Қозырева (Россия), Е. П. Колпак (Россия), А. Н. Кошербаева (Казахстан), К. И. Курпаяниди (Узбекистан), В. А. Куташов (Россия), Кыят Э. Л. (Турция), Лю Цзюань (Китай), Л. В. Малес (Украина), М. А. Нагервадзе (Грузия), Ф. А. Нурмамедли (Азербайджан), Н. Я. Прокопьев (Россия), А. Прокофьева (Казахстан), Р. Ю. Рахматуллин (Россия), М. Б. Ребезов (Россия), Ю. Г. Сорока (Украина), Г. Н. Узаков (Узбекистан), М. С. Федорова Н. Х. Хоналиев (Таджикистан), А. Хоссейни (Иран), А. К. Шарипов (Казахстан), З. Н. Шуклина (Россия)

Современная химия: успехи и достижения: материалы IV Меж-
С56 дунар. науч. конф. (г. Казань, май 2018 г.). — Казань : Молодой ученый, 2018. — iv, 34 с.

ISBN 978-5-905483-40-0

В сборнике представлены материалы IV Международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения». Предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических специальностей, а также для широкого круга читателей.

УДК 54
ББК 24

ISBN 978-5-905483-40-0

© Оформление. ООО «Издательство Молодой ученый», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Цибанов В.В.

Об одном частном случае аналитического описания зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя. 1

Цибанов В.В.

Алгоритм интервального оценивания параметров нелинейных моделей по методу наименьших квадратов без вычисления производных. 9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мороз Я.А.

Исследование стадий развития химии изо- и гетерополисоединений 26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Об одном частном случае аналитического описания зависимости концентрационной константы устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя

Цибанов Валерий Валентинович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Одной из причин наблюдаемой в эксперименте зависимости концентрационной константы устойчивости комплексного соединения от состава смешанного водно-органического растворителя является необоснованное применение закона действия масс к упрощенно отображенному равновесию комплексообразования. В некоторых случаях можно найти аналитическое описание данной зависимости, не прибегая к методу активностей.

Ключевые слова: моделирование равновесий комплексообразования, константа устойчивости, влияние органического растворителя на прочность комплекса, сольватация, донорно-акцепторный механизм

В публикациях по физической и аналитической химии уделяется большое внимание вопросу влияния состава водно-органической среды на устойчивость комплексных соединений [1]. Ранее исследования в данной области касались решения практических задач, например, поиска лучших условий хроматографического разделения радионуклидов РЗЭ [2]. В фундаментальном аспекте вопрос по-прежнему актуален, т. к. имеет отношение к теории растворов, и его решение позволило бы углубить представления о механизмах сольватации.

Цель данной работы показать, что одной из причин экспериментально наблюдаемого изменения концентрационной (инструментальной) константы устойчивости комплексного соединения в зависимости от состава водно-органического растворителя, является некорректная формулировка равновесий

комплексообразования, выполненная без учета взаимодействия компонентов реакции с молекулами среды. В ряде случаев эта зависимость может быть описана аналитически как функция состава раствора. Рассмотрение вопроса касается равновесий в замкнутой системе при постоянных — температуре, давлении, объеме и концентрации солевого фона.

В соответствии с классическим определением, концентрационная суммарная ступенчатая константа устойчивости β_k комплекса MA_k в растворе

$$\beta_k = \frac{[MA_k]}{[M] \cdot [A]^k}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

рассматривается как константа равновесия



Здесь и далее заряды не указываются, концентрации молярные.

Согласно современным представлениям [1], молекулы воды и органических донорных растворителей принимают непосредственное участие в равновесиях образования-диссоциации комплексных соединений в растворах, выступая в качестве конкурента по отношению к лиганду в сольватации частиц, прежде всего — центрального катиона комплекса. Этот процесс, обозначаемый также термином «лигандный обмен», имеет в своей основе донорно-акцепторный механизм. Однако вышеуказанное определение данного обстоятельства не учитывает. Сформулированное в таком виде, оно относится скорее не к жидкой среде, а к воображаемому равновесию в вакууме [1, стр. 46]. Поэтому в случае растворов величина β_k превращается из константы в сложный функционал состава среды и целого ряда параметров неучтенных взаимодействий компонентов реакции (2) со средой растворителя. Фиксация данного функционала в растворителе постоянного состава (например, в воде) обеспечивается постоянством концентрации растворителя и, как принято считать, присутствием фонового электролита. Но переход от среды одного растворителя к смешанным средам почти всегда оказывает очень сильное влияние на величину β_k , поскольку меняется молекулярно-стехиометрический состав среды растворителя — важнейшая характеристика системы.

Известно, что методы измерения констант комплексообразования в водно-органических средах базируются на тех же принципах, что были изначально разработаны для водных растворов. Тем же остается в своей основе и аппарат обработки опытных данных при оценке компонентов вектора $\vec{\beta}$ искомых параметров, где упрощенное определение (1) и сопряженный с ним баланс (2) используются как базис для построения соответствующей математической модели. В результате наблюдается неизбежное явление: замена части воды на

органический растворитель приводит к тому, что значения найденных концентрационных констант $\bar{\beta}$, так или иначе, изменяются с изменением состава смешанного растворителя. Накопленный фактический материал, касающийся данного феномена, огромен.

С позиций метода активностей рассматриваемое явление трактуется как «отклонение системы от идеальности», и непостоянство концентрационной константы устойчивости приписывается изменению коэффициентов активности частиц, участвующих в реакции (2) [4, 5]. Такая трактовка вполне соответствует принципу, по которому «закон действия масс выполняется лишь для активностей химических форм» [3]. Принцип стал каноническим, вошел во все учебники по физической химии растворов и многими исследователями стал восприниматься не как эмпирический факт, а как следствие некой доказанной теоремы. В модельных представлениях, основанных на методе активностей, большая роль отводится эффектам влияния среды растворителя, особенно диэлектрической проницаемости (ϵ), на электростатические взаимодействия заряженных частиц в растворе. Данный фактор до сих пор считается наиболее существенным для комплексных соединений «ионного» типа в среде растворителей, «близких по химической природе» [1, стр. 74]. Соответствующая данным представлениям модель («электрохимическая модель сольватации»), как известно, предсказывает линейную взаимосвязь $\lg k$ от величины ϵ^{-1} среды растворителя. Модель ранее широко обсуждалась в литературе, однако себя не оправдала по самой простой причине: она не учитывает, что в водно-органических средах один, по меньшей мере, компонент системы — вода — является активным донором электронных пар для центрального катиона комплекса, а в большинстве случаев — и оба компонента. Следовательно, в ряду водно-органических сред вряд ли вообще имеются системы, в которых сольватация по донорно-акцепторному механизму менее существенна, чем сольватация по электростатическому механизму, поскольку энергия первой существенно выше последней [6].

Если же подойти к вопросу о влиянии среды на равновесия комплексообразования с позиций донорно-акцепторной модели сольватации, то необходимо будет признать:

— уравнение реакции (2) в случае растворов, в том числе и водных, отражает не реальное равновесие, а всего лишь суммарный («брутто») баланс металл — лиганд;

— соответственно не имеет под собой реальной физико-химической основы выражение (1) для константы равновесия.

Указанных обстоятельств уже более чем достаточно для того, чтобы концентриционная константа устойчивости (которую лучше назвать опытной или инструментальной псевдоконстантой), определяемая в соответствии с формулой (1), обнаружила зависимость от состава водно-органической среды. Но связывать данное явление следовало бы, прежде всего, не с изменением каких-либо электрофизических параметров среды, а с принципиальной методологической ошибкой — *приложением закона действия масс к неверно отображенному равновесию*. На языке математического моделирования подобный случай обозначается термином «использование бессодержательной модели». Как это происходит, и что из этого следует, будет показано на простейшем примере.

Пусть в водном растворе имеет место равновесие лигандного обмена:



(h — координационное число, d — дентатность лиганда, W — молекула воды); соответствует случаю, когда донорно-акцепторное взаимодействие между M и W сильное, а между A и W — существенно слабее. Концентрационная константа равновесия этой реакции

$$K_k = [MW_{h-kd}A_k] \cdot [W]^{kd} / ([MW_h] \cdot [A]^k) \quad (4)$$

В воде величина $[W]$ постоянна, поэтому член $[W]^{kd}$ формулы (4) можно включить в константу K_k , а символ « W » опустить. Именно такое «преобразование» лежит в основе упрощенных соотношений (1, 2), причем в выражении (1)

$$\beta_k = K_k [W]^{-kd}. \quad (5)$$

Теперь мысленно представим себе, что в раствор добавляется органический растворитель, молекулы которого обладают значительно более слабой электронодонорной функцией по сравнению с молекулами воды в отношении катиона металла-комплексообразователя. Новых частиц, участвующих в комплексообразовании не появится, поэтому уравнений (3) и (4) достаточно для описания равновесий в растворе. Однако по мере увеличения содержания органического компонента в смешанном растворителе будет снижаться концентрация воды, и объединение члена $[W]^{kd}$ с величиной K_k неправомерно. Если данного обстоятельства не учитывать (как не учитывает его, в частности, электростатическая модель сольватации), то инструментальная псевдоконстанта β_k будет зависеть от концентрации воды в соответствии с формулой (5), а от объ-

емной доли органического растворителя, n_s , в соответствии со следующей формулой:

$$\beta_k = K_k \{ [W]_0 (1 - n_s) \}^{-kd} = \beta_k^{(0)} (1 - n_s)^{-kd}, \quad (6)$$

где $[W]_0$ — концентрация воды в среде без органического растворителя, $\beta_k^{(0)} = K_k [W]_0^{kd}$ — значение β_k в воде. Очевидно, было бы нелогичным объяснять такую зависимость изменением каких-либо параметров среды, помимо $[W]$, например, диэлектрической проницаемости, пытаться учесть действие этих факторов путем введения активностей частиц вместо их стехиометрических концентраций, а потом исследовать зависимости коэффициентов активности от состава и «природы растворителя» и т. п.

Описываемый случай дает следующий результат. Логарифмируем соотношение (5):

$$\lg \beta_k = \lg K_k - kd \cdot \lg [W]. \quad (7)$$

Видно, что в системе с «пассивным» органическим компонентом зависимость опытной псевдоконстанты от концентрации воды в смешанном растворителе должна быть в логарифмическом масштабе линейной с тангенсом угла наклона по модулю кратным *дентатности лиганда*.

Приложение вывода к экспериментальным данным

Взаимосвязь вида (7) найдена в системе La, Ce (III) — иминодиацетат в смесях воды с 2-метоксиэтанолом (метилцеллозольвом, МТЦ) [2]. Экспериментальные данные ($\lg [W]$, $\lg \beta_1$) адекватно описываются уравнением прямой

$$\lg \beta_1 = \lg K_1 - d \cdot \lg [W], \quad (8)$$

(рис., прямые 1, 2). С 95 %-ой доверительной вероятностью получены следующие МНК-оценки параметров модели (8):

$$\lg K_1 = 10.189 \pm 0.074; d = 2.967 \pm 0.046; r = 0,99999 \text{ (La)};$$

$$\lg K_1 = 10.64 \pm 0.66; d = 3.02 \pm 0.41; r = 0,99954 \text{ (Ce)};$$

r — коэффициент корреляции, число степеней свободы для каждой серии $f = 2$. Видно, что доверительные интервалы для оценок модуля тангенса угла наклона прямых включают в себя значение дентатности иминодиацетат-иона $d = 3$ [7]. Аналогичная закономерность проявляется на второй ступени комплексообразования: в результате внедрения второй молекулы лиганда в координационную сферу РЗЭ происходит вытеснение еще трех молекул воды, итого

на двух стадиях высвобождается 6 молекул. Интервальные оценки модуля тангенса угла наклона прямых

$$\lg \beta_2 = \lg K_2 - 2d \cdot \lg[W], \quad (9)$$

аппроксимирующих данные ($\lg [W]$, $\lg \beta_2$) (рис., прямые 3, 4) включают величину $2d = 6$:

$$\lg K_2 = 20.0 \pm 1.6; 2d = 6.43 \pm 0.96; r = 0.99941 (\text{La});$$

$$\lg K_2 = 20.3 \pm 2.0; 2d = 6.1 \pm 1.2; r = 0.99902 (\text{Ce}).$$

К сожалению, мы не располагаем достаточно точными данными об инструментальных псевдоконстантах β_3 третьей ступени.

Как видно из полученного результата, по крайней мере для двух ступеней комплексообразования удается с большой точностью описать зависимость инструментальных псевдоконстант β_k от состава водно-органического растворителя при помощи модели (6)–(7). Найденные значения параметров K_1 , K_2 уже можно считать оценками *истинных* констант равновесия, но не в традиционном «термодинамическом» смысле, а в том, что они не зависят от концентрации органического компонента смешанной среды в исследованном диапазоне (в данном случае до $n_s = 0.6$). На этом описание рассмотренных систем в оговоренных рамках исчерпывается. Основанное на строгой стехиометрии, оно оказывается предельно простым: не требуется понятий активности растворенных веществ и растворителей, отпадает вопрос о влиянии на «прочность комплекса» каких-либо дополнительных, *a priori* менее существенных параметров среды, в частности, диэлектрической проницаемости.

Трактовка полученного результата и дополнительные выводы:

— если органический компонент смешанного раствора не принимает активного участия в сольватации, его присутствие должно проявляться как фактор разбавления воды и учитываться путем включения воды в уравнения реакции образования-диссоциации комплекса;

— в ряду бинарных водно-органических смесей с одинаковым значением n_s , составленных из воды и растворителей, обладающих существенно менее сильными электронодонорными свойствами по сравнению с водой, значения инструментальной псевдоконстанты устойчивости одного и того же комплекса должны быть примерно одинаковыми, т. к. в этих смесях $[W]$ — величина постоянная;

— та же картина должна наблюдаться и в том случае, когда сравниваемые друг с другом органические растворители близки по своей электронодонорной функции и мало различаются по плотности и молекулярной массе (т. е. при

одинаковой объемной доле в смеси с водой в одинаковой степени разбавляют воду и приносят в раствор одинаковое количество новых сольватирующих молекул).

В свете сделанных выводов важен следующий эмпирический факт. Замечено, что для ряда систем зависимость $\lg\beta_k$ от n_s является более общей, нежели зависимость от диэлектрической проницаемости среды. Иначе говоря, в смесях воды с разными растворителями при постоянном значении объемной доли n_s (в диапазоне до ~ 0.4) устойчивость одного и того же комплекса ока-

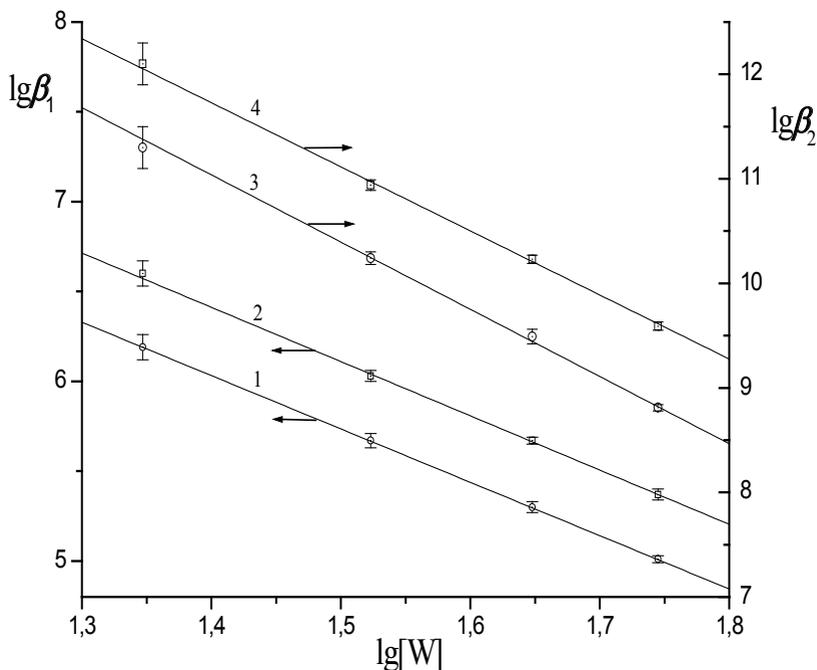


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрационных констант устойчивости иминодиацетатных комплексов La и Ce от логарифма молярной концентрации воды в смесях с 2-метоксиэтанолом (298°K, 1 M LiCl); экспериментальные данные [2] и их линейная аппроксимация; 1 – моноиминодиацетат La, 2 – моноиминодиацетат Ce, 3 – дииминодиацетат La, 4 – дииминодиацетат Ce.

зывается приблизительно одинаковой [8, 9]. Подобная картина отмечалась и в случае иминодиацетатных [2] и миндалатных (2-гидрокси-2-фенилацетатных) [10] комплексов РЗЭ в смесях воды с разными растворителями; было высказано предположение, что решающим фактором в данных системах является не какое-либо электрофизическое свойство среды, а простая величина — содержание воды в смешанном растворителе. В рамках изложенных представлений явление получает ясное истолкование.

Рассмотренный в данной работе частный случай аналитического описания зависимости инструментальной псевдоконстанты устойчивости комплекса от состава водно-органического растворителя относится к системе с пассивным органическим компонентом среды, чья роль сводится к разбавлению воды и проявляется в сдвиге равновесия в сторону образования комплекса, в соответствии с законом действия масс. В дальнейшем, для развития и обобщения концепции, целесообразно рассмотрение систем с органическим растворителем, который наряду с водой участвует в непосредственной сольватации катиона и комплекса. Разработки в данном направлении будут полезны для развития общей теории растворов.

Литература:

1. Березин, Б. Д., Ломова Т. Н. Реакции диссоциации комплексных соединений. М.: «Наука», 2007. 278 с.
2. Цибанов, В. В., Богатырев И. О., Заборенко К. Б. //Корд. химия. 1976. 2. № 2. с. 234.
3. Скопенко, В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. с. 366.
4. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов. М.: «Химия», 1966. 488 с.
5. Россотти, Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: «Мир», 1965. 522 с. [Rossotti F. J. C. and Rossotti H. The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solutions. N.-Y.: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1961. 425 p.]
6. Измайлов, Н. А., Кругляк Ю. А. //Докл. АН СССР. 1960. 134. с. 1390.
7. Дятлова, Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: «Химия», 1988. с. 106.

8. Бабко, А. К., Драко О. Ф. //Журн. общей химии. 1950. 20. с. 228.
9. Мигаль, П. К., Плоае К. И. //Журн. неорганической химии. 1972. 17. с. 2626.
10. Цибанов, В. В. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. М. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976. 31 с.

Алгоритм интервального оценивания параметров нелинейных моделей по методу наименьших квадратов без вычисления производных

Цибанов Валерий Валентинович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Разработан алгоритм интервального оценивания параметров нелинейных моделей методом наименьших квадратов без вычисления производных. Рассмотрены статистические аспекты алгоритма и дано описание соответствующей программы для ПЭВМ. Приводятся примеры решения конкретных задач из области физической химии.

Ключевые слова: математическое моделирование, прикладное нелинейное программирование, задачи оптимизации, нелинейное оценивание параметров, метод наименьших квадратов, доверительная область

Задача интервального оценивания параметров математической модели путём статистической обработки опытных данных по методу наименьших квадратов (МНК) состоит из двух этапов. 1) нахождение вектора оценок параметров, минимизирующих сумму квадратов отклонений, 2) определение доверительной области для найденного вектора.

В случае линейной модели оба этапа решаются матричными операциями [1]. Мерами неопределённости и взаимосвязи оценок параметров служат элементы обратной матрицы системы нормальных уравнений; оценкой точности параметра — его стандартное отклонение, которое вычисляется из соответствующего диагонального элемента обратной матрицы и дисперсии погрешностей регрессии. Интервальными оценками являются индивидуальные или совместные доверительные интервалы, соответствующие заданной доверительной

вероятности. То же относится к линеаризованной модели (например, в МНК по Гауссу-Зайделю [2, стр. 404–415]), но применительно к исходной нелинейной модели такое интервальное оценивание является приближённым [там же, стр. 429–440]. Минимизация суммы квадратов методами без производных («прямым поиском») не дает информации о доверительной области, но, как показано в [3], при особом задании целевой функции задача интервального оценивания может быть решена и в этом случае. В рамках данного подхода разработан алгоритм и создана программа «GLSM» (Generalized Least Squares Method), рассмотрение которых является целью данной работы.

I. Постановка и решение задачи

1. Найти точечные оценки p_j^* , ($j = 1, \dots, m$), вектора параметров $\vec{p} = (p_1, \dots, p_m)^T$ модели $y = f(\vec{p}, x)$ на основании наблюдений $y_i(x_i)$, ($i = 1, \dots, n$), путем минимизации суммы квадратов отклонений

$$S(\vec{p}) = \sum_{i=1}^n [y_i - f(\vec{p}, x_i)]^2; \quad S^* \equiv S(\vec{p}^*) = \min S(\vec{p}). \quad (1)$$

2. В соответствии с [3] в качестве меры неопределённости оценок \vec{p}^* взять протяжённость совместной доверительной области

$$S(\vec{p}) - S^* \leq m \hat{\sigma}_y^2 F_\alpha(m, n - m) \quad (2)$$

вдоль координатных направлений p_j пространства параметров.

В формуле (2): $\hat{\sigma}_y^2 = S^*/(n - m)$ – оценка дисперсии погрешностей наблюдений, $F_\alpha(m, n - m)$ – квантиль распределения Фишера для числа степеней свободы $m, n - m$ и уровне значимости α .

Требуется найти экстремальные (т. е. наиболее удалённые от p_j^*) значения каждого из компонентов p_j вектора \vec{p} , принадлежащего границе доверительной области

$$S(\vec{p}) - S^* = m \hat{\sigma}_y^2 F_\alpha(m, n - m). \quad (3)$$

Важно отметить два обстоятельства.

1. В частном случае, когда $y = f(\vec{p}, x)$ линейна, доверительная область есть эллипсоид. Если в правой части (3) присутствует только σ_y^2 , тогда экстремальные значения компонентов p_j соответствуют границам интервалов $p_j^* \pm \hat{\sigma}_{p_j}$, где $\hat{\sigma}_{p_j}$ — оценка стандартного отклонения (среднеквадратичная ошибка) параметра.

2. Чем более нелинейна модель и больше доверительная вероятность (меньше уровень значимости α , больше квантиль F_α), тем удаленнее граница (3) от минимума, и тем больше доверительная область отличается от эллипсоида. Поэтому экстремальные отклонения в общем случае не симметричны относительно точки минимума, но характеризуют протяжённость совместной доверительной области точно (в отличие от методов линеаризации). Неопределенность связана лишь с величиной доверительной вероятности $1 - \alpha$.

Пусть a_j и b_j — расстояния от точки минимума S^* до плоскости, касательной к границе совместной доверительной области (3) и перпендикулярной j -ой координатной оси. Тогда значения p_j на границе равны (рис. 1)

$$p_j = p_j^* \frac{+b_j}{-a_j}. \quad (4)$$

Задача этапа сводится к отысканию значений компонентов (4) вектора параметров, которые удовлетворяют условию (3):

найти $\min, \max p_j \in R$;

$$R: S(\vec{p}) = S(\vec{p}^*) + m\hat{\sigma}_y^2 F_\alpha(m, n - m),$$

т. е. к минимизации величин p_j и $-p_j$ ($j=1, \dots, m$) при ограничении, заданном в виде равенства.

Преимуществом такой постановки является то, что в одной программе можно применить в виде процедуры единый алгоритм минимизации для двух целей: отыскания точечных МНК-оценок параметров, а затем их экстремальных отклонений. Алгоритм минимизации в принципе может быть любым подходящим, но отдано предпочтение методу, не использующему производных — алгоритму деформируемого многогранника (модифицированный симплекс-метод) по Нелдеру и Миду [4, стр. 163]. Преимущества способов минимизации

без производных состоят в их относительной простоте и устойчивости к выбору начального приближения. Отпадает необходимость в аналитических выкладках и программировании процедуры для производных.

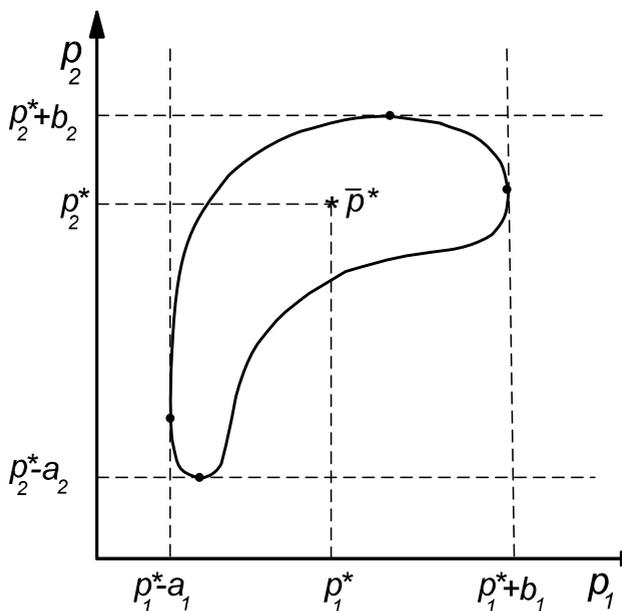


Рис. 1. Совместная доверительная область для нелинейной модели в произвольном двумерном изображении и экстремальные значения параметров на границе

Реализуется следующий вариант метода штрафных функций, при котором минимизация с ограничениями сводится к последовательности процедур минимизаций без ограничений. В качестве целевой функции (ЦФ) выбирается переменная p_j при поиске $p_j - a_j$ и $-p_j$ при поиске $p_j + b_j$, а мерой отклонения от условия (3) служит штраф

$$t(\bar{p}) = \left[S(\bar{p}) - S^* - m\hat{\sigma}_y F_\alpha \right]^2 = \left[S(\bar{p}) - S^* \left(1 + \frac{m}{n-m} F_\alpha \right) \right]^2,$$

возводящий квадратичный барьер возле границы гиперповерхности совместной доверительной области.

Для каждого $j = 1, \dots, m$ последовательно ищутся минимальные значения штрафных функций

$\varphi_{j,k}(\vec{p}) = \pm(p_j - p_j^*) + \omega_k t(\vec{p})$, $k = 1, 2, \dots$, (k — номер приближения),

где величина ω_k (вес штрафа), изменяется так, чтобы по мере приближения p_j к границе доверительной области требования к выполнению условия (3) возрастали. Если при достижении $\omega = \omega_{max}$ граница еще не найдена, считается, что для данного параметра граница отсутствует (параметр p_j незначим). Стратегия изменения ω_k является одной из ключевых проблем в методе штрафных функций. Часто исследователю приходится выбирать ее исходя из свойств каждой конкретной задачи. В рассматриваемом случае наиболее универсальной и эффективной оказалась стратегия: $\omega_k = 0$, если выполнено (2), иначе $\omega_{k+1} = 4\omega_k$; $\omega_1 = 10$.

II. Масштабирование задачи.

Проблемы и приемы масштабирования переменных и параметров в задачах оптимизации детально рассмотрены в [2, стр. 422–428]. Для методов без производных важно, чтобы компоненты вектора \vec{p}^* имели величину порядка 1 (начальный шаг симплекса). С этой целью для \vec{p}^* вводится вектор масштабных множителей $\vec{\mu}_p = (\mu_{p_1}, \dots, \mu_{p_m})^T$. Его конкретное значение находится по правилу: после минимизации S принять $\vec{\mu}_p = \vec{p}^*$ и поиск S^* повторить. В итоге будет получено: $\vec{p}^* = 1$, модель $y = f(\vec{p}, x)$ станет *нормированной*. Масштаб для $S(\vec{p})$ выбирается так, чтобы штраф в точке \vec{p}^* также был равен 1, т. е. масштабный множитель штрафа μ_T находится из условия

$$T(\vec{p}^*) \equiv \mu_T^2 \cdot t(\vec{p}^*) = \mu_T^2 \left[S^* - S^* \left(1 + \frac{m}{n-m} F_\alpha \right) \right]^2 = 1.$$

Отсюда

$$\mu_T = [S^* mF_\alpha / (n - m)]^{-1} = (\hat{\sigma}_y^2 mF_\alpha)^{-1}. \quad (5)$$

Вводятся нормированные суммы квадратов:

$$Q \equiv Q(\vec{p}) = \mu_T S(\vec{p}); \quad Q^* \equiv Q(\vec{p}^*) = \mu_T S(\vec{p}^*).$$

С учетом (5)

$$Q^* = S^* (\hat{\sigma}_y^2 mF_\alpha)^{-1} = \frac{n - m}{mF_\alpha}.$$

Выражение для масштабированного штрафа принимает вид:

$$T(\vec{p}) = \left[Q - \left(\frac{n - m}{mF_\alpha} + 1 \right) \right]^2.$$

III. Описание программы

Алгоритм реализован в виде макроса в среде VBA Excel пакета MS Office для ОС Windows версии XP и выше.

1. Идентификаторы программы:

m — число параметров функции-модели; n — число точек регрессии;

$step0$, $step$ — начальный и рабочий шаг исходного многогранника (симплекса);

α , β , γ — соответственно, коэффициенты отражения, сжатия и растяжения деформируемого многогранника (ДМ);

$eps1$ — минимальный объём ДМ; $eps2$ — точность определения границ;

F_i — квантиль распределения Фишера; M_s — масштабный множитель μ_T ;

W — вес штрафа; W_{max} — предельный вес штрафа; $Disp$ — оценка дисперсии, $\hat{\sigma}_y^2$;

$Ulog$, $Vlog$, V — целые числа, определяющие поток алгоритма;

i , j — зарезервированные индексы массивов вершин ДМ, значений целевой (ЦФ) или штрафной (ШФ) функции и массива вектора параметров; u — зарезервированный индекс массивов регрессии;

R_n — индекс параметра, для которого ищется экстремальное отклонение;

$F1$ — значение функции-модели (ФМ); $F2$ — значение ЦФ или ШФ;

$S2$ — нормированная сумма квадратов; $Penalty$ — нормированный штраф; II — счетчик;

alarm — Булевская переменная, принимающая значение True в случае, когда количество вычислений ЦФ в одном цикле (И) превысит заданное число или ШФ достигнет определенного (неприемлемого) предела.

2. Массивы:

$X(1 \text{ to } n)$, $Y(1 \text{ to } n)$ — массивы абсцисс и ординат точек регрессии;

$P(1 \text{ to } m)$, $PL(1 \text{ to } m)$, $Mp(1 \text{ to } m)$ — массивы векторов \vec{p} , \vec{p}^* и $\vec{\mu}_p$;

$F(1 \text{ to } m + 4)$ — массив значений ЦФ или ШФ в вершинах ДМ;

$S(1 \text{ to } m + 4)$ — массив координат ДМ.

3. Процедуры:

Sub MF(u) — вычисление ФМ; Sub OF() — вычисление ЦФ или ШФ;

Sub RT() — вывод регрессионной таблицы (РТ);

Sub CT() — очистка таблиц от результатов предыдущих вычислений⁽¹⁾;

Sub Norm() — нормировка модели;

Sub Rec() — приведение модели к исходному виду;

Sub Simplex() — минимизация по Нелдеру и Миду;

Sub GLSM() — собственно программа «GLSM».

Алгоритм Sub Simplex() является основой самостоятельной программы «Simplex» в Excel VBA; он был рассмотрен ранее [5] и входит в «GLSM» как общая процедура минимизации.

IV. Блок-схема алгоритма «GLSM» представлена на рис. 2.

V. Порядок работы с программой

Программа «GLSM» опубликована в сети Интернет. Чтобы пользоваться ею, на ПК с операционной системой MS Windows XP или более поздней⁽²⁾, должно быть установлено приложение MS Office Excel.

Проделать следующее:

1. Загрузить и сохранить файл программы glsm.xls, пройдя по ссылке [6].

2. Открыть приложение Excel, не открывая файла.

3. Программа является макросом, поэтому необходимо снизить уровень безопасности приложения, для чего войти в основное меню по пути: Сервис > Макрос > Безопасность; на открывшейся вкладке выбрать *средний* уровень безопасности.

¹ Процедура не затрагивает $\vec{p}^{(0)}$ и исходные данные регрессии.

² Программа испытывалась только в Windows XP SP3.

Открыть файл программы и в открывшемся окне предупреждения системы безопасности выбрать «Не отключать макросы». Появится главное окно программы — «GLSM». Кроме того, имеются ещё две вкладки: «Константы» и «Регрессия». Из констант следует ввести во второй столбец: число параметров функции-модели, m , число точек регрессии, n , квантиль критерия Фишера, $F_i = F_{\alpha}(m, n-m)^{(3)}$. Кроме того, необходимо ввести целочисленные значения для констант $Ulog$ и $Vlog$. При $Ulog = 1$ осуществляется (а) точечное оценивание \bar{p}^* и (б) заполняется регрессионная таблица, а при нулевом значении пропускается пункт а. Константа $Vlog$ задает вариант поиска границ: -1 — левая, 1 — правая, 2 — обе, 0 — ни одна. Прочие константы установлены по умолчанию и их можно не менять. На вкладке «Регрессия» размещается регрессионная таблица, где надо заполнить столбцы $X(u)$ и $Y(u)$ согласно заданной величине n .

Для просмотра программного кода и занесения необходимых описаний конкретных функций надо пройти из основного меню по пути: Сервис > Макрос > Редактор Visual Basic. Откроется окно Microsoft Visual Basic — `glsm.xls`⁽⁴⁾. Тексты процедур отображены на листах-модулях. `Module2` содержит `Sub Simplex()`, а `Module1` — `Sub GLSM()` и остальные процедуры.

Дальнейший порядок работы с программой лучше рассмотреть на конкретных примерах.

1⁰. Оценивание констант скоростей химической реакции.

Требуется найти интервальные МНК-оценки параметров двухстадийной химической реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C$. Функция-модель для описания зависимости концентрации y промежуточного продукта от времени x имеет вид⁽⁵⁾:

³ При задании величины $F_i = 1/m$, будут найдены границы, в линеаризованной интерпретации отвечающие стандартным отклонениям параметров (среднеквадратичные ошибки).

⁴ Если данное окно пустое, то из его главного меню пройти: View > Project Explorer (или нажать <ctrl + R>) и в открывшемся окошке Project-VBAProject дважды щелкнуть на `Module1` или `Module2`.

⁵ Пример заимствован из [4, стр. 149], задача 3.44. Функция-модель характерна взаимосвязью параметров, приводящей в пространстве суммы квадратов к "гиперболическим хребтам".

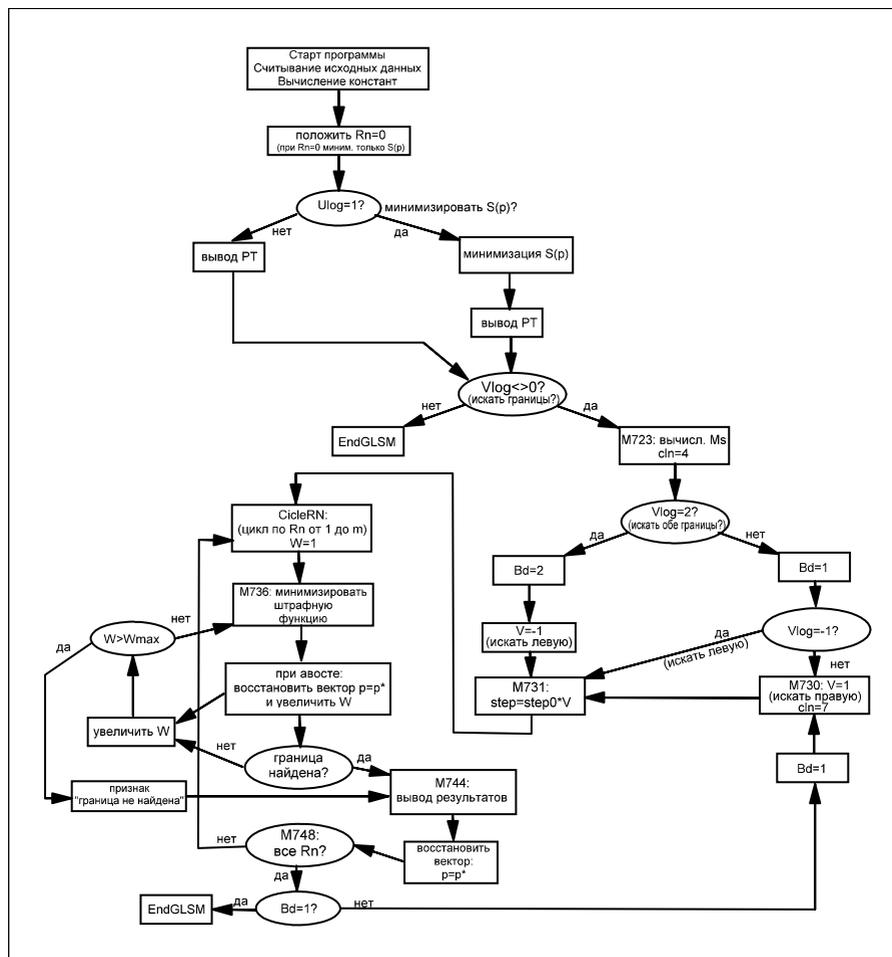


Рис. 2. Блок-схема алгоритма «GLSM»

$$y = f(\vec{p}, x) \equiv \frac{P_1}{P_1 - P_2} \left(e^{-P_2 x} - e^{-P_1 x} \right). \tag{6}$$

Исходные данные для расчёта следующие (табл.1):

Таблица 1

Исходные данные для функции-модели (6).

u	x_u	y_u
1	0.5	0.263
2	1.0	0.455
3	1.5	0.548

Решение задачи. Записать процедуру Sub MF(u)⁽⁶⁾, приняв, что $p_1 \rightarrow P(1)$; $p_2 \rightarrow P(2)$; $x_u \rightarrow X(u)$; $y_u \rightarrow Y(u)$; $y \rightarrow F1$:

Sub MF(u) 'функция-модель для задачи 3.44 Химмельблау

Dim X1 As Single, P1, P2 As Double ' вспомогательные

X1 = X(u) ' аргумент

P1 = Mp(1)*P(1); P2 = Mp(2)*P(2) ' масштабированные параметры ФМ

F1 = P1 * (Exp(-P2 * X1) — Exp(-P1 * X1)) / (P1 — P2)

End Sub

На вкладке «Константы» ввести: $m \rightarrow 2$; $n \rightarrow 3$, Ulog = 1, Vlog = 0 (на 1-м этапе, пока модель не нормирована, границ не искать). Для получения среднеквадратичных ошибок параметров положить $F_i = 1/m = 0.5$. Очистить таблицы от результатов предыдущих вычислений можно, нажав <Ctrl+t>. Начальные оценки ввести на вкладке «GLSM»; например, $(1; 0.5)^T$ (в данном примере недопустимы одинаковые значения начальных параметров). Надо иметь в виду, что в дробных числах в таблицах используется *запятая*, а в программном коде — *десятичная точка*. Данные табл. 1 ввести в соответствующие столбцы на вкладке «Регрессия». Запустить «GLSM» нажатием <Ctrl+g>. Результат 1-го этапа (округлено до 3-х знаков):

$$\bar{p}^* = (0.662, 0.154)^T; S^* = \hat{\sigma}_y^2 = 1.72_{10} - 4; (I1 = 69).$$

На 2-м этапе нормируем модель, нажав <Ctrl+n>. Уточняем расчёт (<Ctrl+g>) и получим: $\bar{p}^* = (1.00; 1.01)^T$; (I1 = 54). Модель можно считать нормированной. На 3-м этапе ищем границы, положив на вкладке «Константы» Vlog→2. Расчет (<Ctrl+g>) даст результат для нормированной модели. После пересчета на исходную модель (<Ctrl+i>) получим оценки

⁶ Установлена в программе по умолчанию.

«стандартных отклонений»: $a_1 = 0.0403$; $b_1 = 0.0400$; $a_2 = 0.0587$; $b_2 = 0.0551$. Поиск границ с точностью $\text{eps}2 = 10^{-4}$ достигнут при $W = 10$; число обращений (И1) к процедуре вычисления ШФ от 96 до 119. Тот факт, что $a_1 \approx b_1$ и $a_2 \approx b_2$ (средние значения равны соответственно 0.0402, 0.0569) есть следствие близости σ^2 -границы доверительной области к \vec{p}^* , поэтому граница хорошо аппроксимируется эллипсом. Найденный результат интервального оценивания подтверждается вычислениями нелинейным МНК по Гауссу-Зайделю:

$$\vec{p}^* = (0.663; 0.155)^T; \hat{\sigma}_y^2 = 1.72_{10} - 4; \hat{\sigma}_{p_1} = 0.0404; \hat{\sigma}_{p_2} = 0.0570.$$

Положив $Fi = 200$ (соответствует доверительной вероятности 0.95) и повторив действия <Ctrl+n, Ctrl+g, Ctrl+i>, можно видеть, что граница области сильно расширяется и становится несимметричной относительно точки минимума. Это есть следствие нелинейности модели и взаимосвязи ее параметров:

$$a_1 = 0.534; b_1 = 1.204; a_2 = 1.567; b_2 = 0.994$$

Конечный результат удобно представить в виде:

$$\vec{p}^* = (0.66_{-0.54}^{+1.21}; 0.15_{-1.57}^{+1.00})^T. \text{ Его статистическая интерпретация такова, что}$$

при доверительной вероятности 0.95 оценки обоих параметров нельзя считать надежными. Это есть следствие малого числа степеней свободы $n - m = 1$, т. е. мало число наблюдений.

2⁰. Оценивание констант скоростей инактивации биокатализатора.

Зависимость активности y биокатализатора (иммобилизованного фермента) от времени x часто аппроксимируют следующей функцией:

$$y(\vec{p}, x) = p_1 e^{(-p_2 x)} + (1 - p_1) e^{(-p_3 x)}, \quad (7)$$

где подлежат оцениванию параметры: p_1 — доля начальной активности фракции биокатализатора, имеющего константу скорости инактивации p_2 ; p_3 — константа скорости инактивации остальной фракции. Требуется найти интервальные МНК-оценки параметров на основании данных табл. 2.

Таблица 2

Исходные данные для модели (7).

u	x_u	y_u (активность в долях от начальной)
1	1.0	0.42
2	2.0	0.30
3	3.0	0.25
4	4.0	0.17
5	5.0	0.17
6	6.0	0.15
7	24.0	0.13
8	48.0	0.07
9	72.0	0.06

Задача интересна в том отношении, что при $p_2 \approx p_3$ модель (7) становится вырожденной, однопараметрической (т.н. «эффект нуля»); в таких случаях, а также при недостаточно широкой выборке $y_u(x_u)$ оценивание ее параметров по МНК вызывает трудности.

Решение задачи. Записать процедуру Sub MF(u), приняв: $p_1 \rightarrow P(1)$; $p_2 \rightarrow P(2)$; $p_3 \rightarrow P(3)$; $x_u \rightarrow X(u)$; $y_u \rightarrow Y(u)$; $y(\vec{p}, x) \rightarrow F1$:

Sub MF(u) 'функция-модель инактивации биокатализатора

Dim X1 As Single, P1, P2, P3 As Double

X1 = X(u): P1 = Mp(1)*P(1): P2 = Mp(2)*P(2): P3 = Mp(3)*P(3)

F1 = P1 * Exp(-P2 * X1) + (1 - P1) * Exp(-P3 * X1)

End Sub

Ввести данные табл. 2 на вкладке «Регрессия». На вкладке «Константы» положить $m \rightarrow 3$; $n \rightarrow 9$; $F_i \rightarrow 4.76$. Сначала следует найти вектор \vec{p}^* , для чего выбрать Ulog $\rightarrow 1$; Vlog $\rightarrow 0$; очистить таблицы от результатов предыдущих расчетов (<Ctrl+t>). На вкладке «GLSM» ввести начальные оценки, например, $\vec{p}^{(0)} = (0; 0; 0)^T$. Поскольку масштаб компонентов \vec{p}^* неизвестен, произвести расчеты при $\vec{\mu}_p = 1$. Запуском программы (<Ctrl+g>) будет получен результат (округлено до 3-х знаков):

$$\vec{p}^* = (0.194; 0.0186; 1.14)^T; S^* = 4.58_{10} - 3; \hat{\sigma}_y^2 = 7.64_{10} - 4; \Pi = 163.$$

Перед поиском границ модель надо нормировать (<Ctrl+n>) и повторить расчет (<Ctrl+g>). Наконец положить Vlog→2, найти границы (<Ctrl+g>) и выполнить переход к исходной модели (<Ctrl+i>). Итог:

$$\vec{p}^* = \left((1.94_{-0.78}^{+0.82})10^{-1}; (1.87_{-1.70}^{+4.52})10^{-2}; 1.14_{-0.37}^{+0.73} \right)^T.$$

Из сравнения с результатами интервального оценивания по методу Гаусса-Зайделя,

$$p_1^* = (1.94 \pm 0.73)10^{-1}; p_2^* = (1.87 \pm 2.11)^{-2}; p_3^* = 1.14 \pm 0.44 \quad \text{видно,}$$

что расчеты по МНК с линеаризацией модели приводят к очень сильным искажениям границ совместной доверительной области. Для более наглядного сопоставления, по программе «GLSM» были вычислены экстремальные отклонения для линейного приближения модели:

$$y(\vec{p}, x) \approx y(\vec{p}^*, x) + \sum_{j=1}^3 \left. \frac{\partial y}{\partial p_j} \right|_{\vec{p}^*} (p_j - p_j^*).$$

Получены интервальные оценки

$$p^* = \left((1.94_{-0.73}^{+0.73})10^{-1}; (1.87_{-2.11}^{+2.12})10^{-2}; 1.14_{-0.44}^{+0.44} \right)^T,$$

полностью совпадающие с оценками по методу Гаусса-Зайделя. На рис. 3 показано, как уровень доверительной вероятности сказывается на расхождении интервальных оценок параметров исходной и линеаризованной моделей (рассчитано по «GLSM» путем варьирования Fi). В полном соответствии с теорией, опыт расчетов с нелинейными моделями показывает, что расхождение тем больше, чем больше нелинейность модели, меньше значимость параметров и больше уровень доверительной вероятности. В большинстве случаев методы линеаризации позволяют более-менее правильно оценивать лишь стандартные отклонения (среднеквадратичные ошибки). В этом отношении алгоритм «GLSM», помимо своей простоты, обладает особым преимуществом.

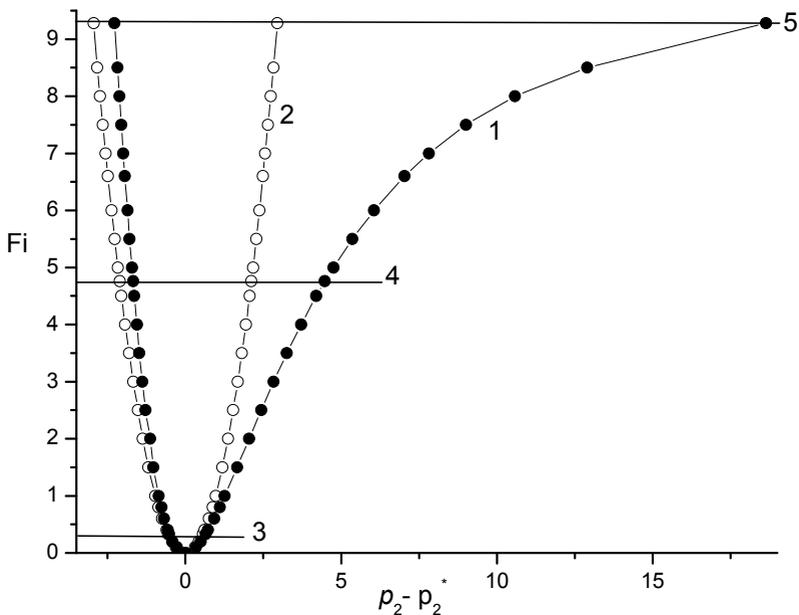


Рис. 3. Сечение гиперповерхности $S(\bar{p})$ для масштабированной модели (7) вдоль траектории поиска экстремальных границ параметра p_2 при различных значениях F_i . Цифры на рисунке: 1 – исходная модель, 2 – линеаризованная модель; 3 – уровень σ^2 ($F_i = 1/m = 0.333$); 4 – уровень 95 %-ой доверительной вероятности ($F_i = 4.76$); 5 – уровень 99 %-ой вероятности ($F_i = 9.28$)

В заключение рассмотрим решение более сложной задачи.

3⁰. Нахождение ступенчатых констант устойчивости комплексов.

Требуется найти интервальные МНК-оценки параметров β_j , ($j = 1, \dots, m$), следующей математической модели (функция образования Бьеррума):

$$\bar{n} = \sum_{j=1}^m j\beta_j [A]^j / \left(1 + \sum_{j=1}^m \beta_j [A]^j \right). \quad (8)$$

В ней \bar{n} — среднее число лигандов А, координированных вокруг центрального катиона М, $[A]$ — концентрация лиганда, β_j — суммарная ступенчатая константа устойчивости комплекса состава MA_j . Исходными данными являются опытные значения $[A]_u, \bar{n}_u, (u = 1, \dots, n)$. Особенности задачи состоят в том, что а) исходно функция-модель (8) бывает плохо масштабированной, т. к. величины компонентов вектора параметров $\vec{\beta}$ часто различаются между собой на несколько порядков, б) небольшие погрешности опытных данных приводят к большим погрешностям результатов (*плохая обусловленность* модели). Рассмотрим решение задачи на примере, заимствованном из работы [7] (комплексные аммиакаты Cu^{2+} , табл. 3).

Таблица 3

Исходные данные для модели (8).

u	$[A]_u$	\bar{n}_u
1	$0.203 \cdot 10^{-4}$	0.244
2	$0.462 \cdot 10^{-4}$	0.486
3	$1.265 \cdot 10^{-4}$	0.959
4	$5.35 \cdot 10^{-4}$	1.877
5	$2.29 \cdot 10^{-3}$	2.784
6	$8.63 \cdot 10^{-3}$	3.437
7	$2.265 \cdot 10^{-2}$	3.743
8	0.2477	4.002

Из данных видно, что высшим комплексом в системе является $Cu(NH_3)_4^{2+}$, поэтому принимаем $m = 4$.

Решение задачи. Записываем процедуру Sub MF(u), приняв: $\beta_1 \rightarrow P(1)$; $\beta_2 \rightarrow P(2)$; $\beta_3 \rightarrow P(3)$; $\beta_4 \rightarrow P(4)$; $[A]_u \rightarrow X(u)$; $\bar{n}_u \rightarrow Y(u)$; $\bar{n} \rightarrow F1$:

Sub MF(u) ' задача Бьеррума

Dim X1 As Single, P1, P2, P3, P4 As Double

X1 = X(u); P1 = Mp(1) * P(1); P2 = Mp(2) * P(2)

P3 = Mp(3) * P(3); P4 = Mp(4) * P(4)

F1 = (P1 * X1 + 2 * P2 * X1 ^ 2 + 3 * P3 * X1 ^ 3 + 4 * P4 * X1 ^ 4) / _

$$(1 + P1 * X1 + P2 * X1^2 + P3 * X1^3 + P4 * X1^4)$$

End Sub

Очищаем таблицы (<Ctrl+t>). На вкладке «GLSM» вносим начальное приближение $\vec{p}^{(0)} = 1$. На вкладке «Константы» полагаем: $m = 4$; $n = 8$; $F_i = 6.39$; $Ulog = 1$; $Vlog = 0$. Запускаем программу поиска S^* (<Ctrl+g>) и получаем предварительный результат:

$$\vec{p} = (1.47 \cdot 10^3; 7.63 \cdot 10^7; 4.49 \cdot 10^7; 4.04 \cdot 10^7)^T; \quad \hat{\sigma}_y^2 = 2.27.$$

На вкладке «Регрессия» видно, что результат подгонки неудовлетворителен. Это является следствием плохого масштабирования модели (ДМ коллапсирует, не достигнув минимума). Нормируем модель на данном этапе (<Ctrl+n>) и повторяем расчет (<Ctrl+g>), получаем для предварительно масштабированной модели:

$$\vec{p} = (9.30; 0.600; 746; 1.18 \cdot 10^5)^T \text{ при } \hat{\sigma}_y^2 = 2.48 \cdot 10^{-4}.$$

Нормируем модель вторично (<Ctrl+n>) и снова выполняем расчет (<Ctrl+g>). Получаем $\vec{p} = 1$, модель нормирована. На вкладке «Константы» полагаем $Vlog = 2$ и программа осуществляет поиск границ (<Ctrl+g>). Наконец производим пересчет на исходную модель (<Ctrl+i>) и получаем окончательно (записано с точностью до сотых):

$$p^* = ((1.36_{-0.37}^{+0.43})10^4; (4.58_{-1.19}^{+1.35})10^7; (3.35_{-0.91}^{+1.18})10^{10}; (4.78_{-1.15}^{+1.50})10^{12})^T$$

при $\hat{\sigma}_y^2 = 2.48 \cdot 10^{-4}$. Опять-таки, реальные границы доверительной области оказываются несимметричными относительно точки минимума. Верность результата поиска точечных МНК-оценок подтверждается расчетами по Гауссу-Зайделю. Т.о. алгоритм «GLSM» прекрасно справился с решением задачи для исходно плохо масштабированной модели.

Литература:

1. Линник, Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. — Л.: Физматгиз, 1962. — 352 с.
2. Химмельблау, Д. Анализ процессов статистическими методами. — М.: Мир, 1973. — 957 с.

3. Цибанов, В. В. Определение границ совместной доверительной области при нелинейном оценивании параметров физико-химических моделей. // Журн. физической химии. — 1989. — Т. — LXIII. — с. 758–763.
4. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
5. Программа минимизации функции многих переменных методом деформируемого многогранника (по Нелдеру и Миду).
6. URL: <http://tsibanoff.narod.ru/algorithms/simplex.pdf>. Посещён 14.11.2017.
7. Программа «GLSM». URL: <http://tsibanoff.narod.ru/algorithms/glsm.xls>. Посещён 14.11.2017.
8. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе. — М.: ИЛ, 1961. — 308 с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Исследование стадий развития химии изо- и гетерополисоединений

Мороз Ярослав Анатольевич, кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко
(г. Донецк, Украина)

Гетерополисоединения (или гетерополиоксометаллаты) с общей формулой $Kt_q [X_x M_m O_y] \cdot nH_2O$, М — вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал или смесь этих элементов в самой высокой степени окисления (конфигурации d^1 , d^0), образуют отдельный класс комплексных соединений, имеющих характерные принципы их образования и строения, а также характерные им физико-химические свойства. Области применения этих соединений включают аналитическую химию, биохимию, катализ, материаловедение, медицину и т. д. На сегодня синтезировано несколько тысяч гетерополисоединений и их количество постоянно увеличивается.

К вопросу об определении термина «гетерополисоединения»

Попытки дать определение, что такое гетерополисоединения, имеют давнюю историю. Так, согласно монографии Никитиной Е. А., к гетерополисоединениям относится значительная группа многоосновных кислот и их соли с комплексными анионами сложного строения [1].

Другими авторами акцентируются такие свойства гетерополисоединений, которые отличают их от обычных координационных соединений. Например, гетерополикомплексы отличаются от обычных координационных соединений тем, что в их составе нет дискретных лигандов, координированных центральным атомом, поэтому всю координационную сферу можно рассматривать как один большой лиганд [2].

В химическом энциклопедическом словаре дается такое их определение: гетерополисоединения — это комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из связанных между собой мостиками $M - O - M$ остатков неорганических кислот [3].

Своеобразную трактовку понятия изо- и гетерополисоединений представлено Порай-Кошицем М. А. и Атовмяном Л. О.: это кислородные соединения металлов в высших степенях окисления в d^0-d^1 — электронной конфигурации со стехиометрическим отношением числа атомов кислорода к числу атомов металла меньше, чем 4 к 1, что обязательно требует той или иной ассоциации металлокислородных полиэдров [4].

В монографии Попа М. С. «Гетерополи- и изополиоксометаллаты» [5] к указанным группам относятся соединения, которые соответствуют общим формулам:

$[M_nO_y]^{p-}$ — это изополианионы; $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x \leq m$) — это гетерополианионы;

M — молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, тантал или их смеси в высшей степени окисления (d^0-d^1 — электронная конфигурация).

Такие полиоксометаллатные анионы образуют структурный класс комплексов, основанный преимущественно (но не обязательно) на квазиоктаэдрически координированных атомах металла.

Перечень элементов, которые могут выступать в качестве аддендов (M), ограничен только теми атомами, которые имеют соответствующее соотношение ионного радиуса и заряда и способны создавать $d\pi - p\pi M - O$ связи. В основном их пять: Mo, W, V, Nb, Ta . Для гетероатомов (X) таких ограничений не существует. Установлено, что в качестве гетероатомов (X) могут быть более 65 элементов из всех групп Периодической таблицы (за исключением инертных газов) [5, 6].

Подытоживая вышеизложенное, можно расставить следующие акценты. Гетерополисоединения — это комплексы, но необычные. Их особенность заключается в природе лигандов, которые образуют координационную сферу. В основном, это остатки металлокислородных кислот, которые в процессе химических взаимодействий между собой образуют полиоксометаллатные лиганды.

Таким образом, гетерополисоединения — это комплексы, в которых комплексообразующий атом или группа атомов соединены с полидентатными полиоксометаллатными лигандами.

На сегодня группа гетерополисоединений насчитывает несколько тысяч комплексов с различными атомами (M), гетероатомами (X), их соотношением

М к Х и различными структурами. Если учесть, что гетерополианионы могут образовывать соли с десятками различных внешнесферных катионов, то число возможных гетерополисоединений достигнет десятков тысяч.

Определение стадий развития химии изо- и гетерополисоединений

Научные исследования и научная информация, как составляющие научно-технического прогресса, имеют свои закономерности развития. Согласно основным положениям науковедения и наукометрии, каждое направление в науке в процессе своего развития проходит несколько стадий: латентного (скрытого) развития, накопления идей, использования (эксплуатации) идей и т. д. [7–9].

Поэтому, для объективной оценки значения того или иного направления на развитие фундаментальных и прикладных исследований нужно установить, какой этап (стадию развития) он проходит, а определив эту стадию, можно надежно прогнозировать направления дальнейшего его развития. Целесообразно это определить и для химии изо- и гетерополисоединений.

Для изучения этого вопроса был применен метод подсчета количества публикаций в научных журналах за каждый год в течение максимально возможного периода. Для упрощения этих исследований использовались не сами публикации, а реферативный журнал (РЖ) «Химия» и монографии по химии изо- и гетерополисоединений. Ранее было установлено, что метод подсчета публикаций по реферативным журналам дает реальную картину распределения количества публикаций во времени, хотя и не дает их абсолютного количества во всем мире.

К сожалению, реферативный журнал «Chemical Abstract» не имел подраздела химии изо- и гетерополисоединений и не использовался для указанных целей.

В связи с тем, что подраздел «гетерополисоединения» появился в РЖ «Химия» только после 1960 года, для изучения распределения публикаций до этого периода были использованы библиографические данные монографии Никитиной Е. А. «Гетерополисоединения» (1962 год издания) и монографии Попа М. С. «Гетерополи- и изополиоксометаллаты» (1983 год издания), которые и сейчас остаются наиболее полными обзорами научных публикаций по указанным вопросам [1, 5]. Результаты исследований представлены на рисунках 1–3.

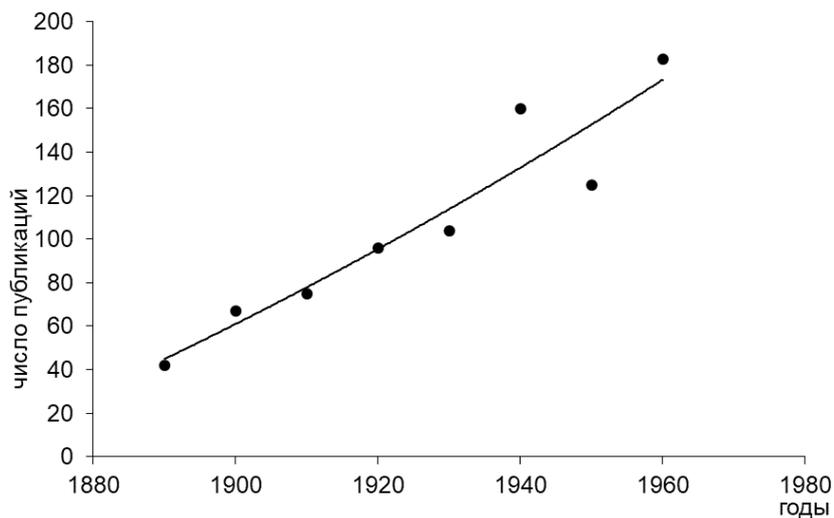


Рис. 1. Распределение ссылок на публикации по десятилетиям в списке литературы монографии Никитиной Е.А. «Гетерополи-соединения»

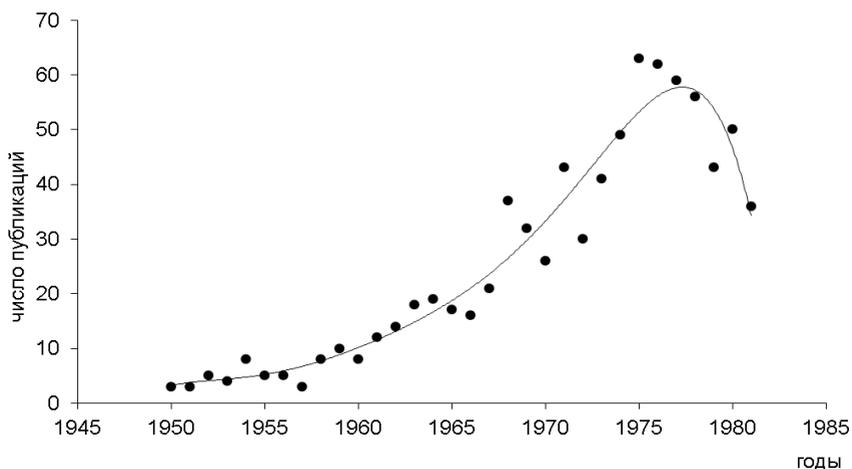


Рис. 2. Распределение ссылок на публикации по годам в списке литературы монографии Попа М.С. «Гетерополи- и изополиоксометаллаты»

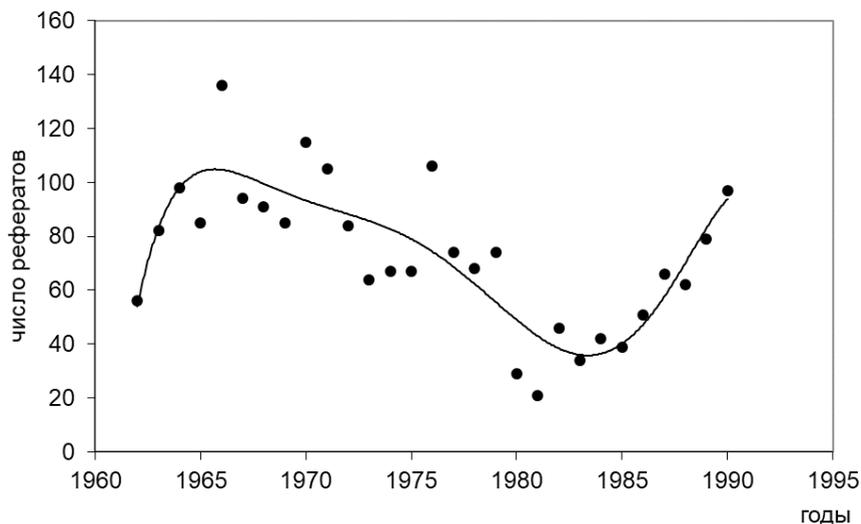


Рис. 3. Количество ежегодных публикаций по теме изо- и гетерополисоединения в реферативном журнале «Химия»

Первое сообщение о гетерополисоединениях датировано 1826 годом, когда Берцелиусом было синтезировано (как это потом выяснилось)

12 — молибдофосфат аммония. В 1848 году это соединение начали использовать в аналитической химии. Но только в 1862 году, благодаря тщательным исследованиям Мариньяка, был установлен их химический состав.

Именно этот период можно считать началом развития химии гетерополисоединений. Далее, начиная с 1880 года, количество ежегодных публикаций по химии гетерополисоединений постепенно растет и достигает максимума в период с 1965 по 1975 годы. Далее наблюдается снижение количества ежегодных публикаций по этой теме до 1985 года.

Анализируя другие аспекты развития химии гетерополисоединений, следует отметить, что с 1960 года растет количество научно-исследовательских коллективов, изучающих эти соединения. Это группы под руководством Спицына В.И. (Москва), Лебедевой Л.И. (Ленинград), Мохосоева М.В. (Донецк), Юрченко Э.Н. (Новосибирск), Цыганок Л.П. (Днепропетровск) и другие. Этот же период характеризуется ростом количества монографий и обзорных статей по химии изо- и гетерополисоединений.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно выделить следующие стадии развития химии гетерополисоединений.

1. Стадия латентного (скрытого) развития — с 1860 по 1890 год. Это научное направление только начинает появляться, количество публикаций незначительно, сообщения изолированные, не вызывают отклика в других коллективах ученых.

2. Стадия накопления идей — с 1890 по 1970 год. Данное направление закрепляется, количество статей растет быстро, значительно быстрее, чем количество сотрудников, которые выполняют эти исследования.

3. Стадия использования (эксплуатации) идей — с 1970 года по 1985 год. Темпы накопления информации по этой проблеме начинают уменьшаться. Появляются обзорные статьи, монографии. Развиваются прикладные аспекты данного направления.

Таким образом, химия изо- и гетерополисоединений к 1985 году находилась на стадии использования (эксплуатации) идей.

Согласно общих тенденций развития научных направлений, эта стадия может продолжаться значительный период времени, но не бесконечный. Следующей будет либо стадия насыщения, которая характеризуется уменьшением количества ученых, работающих в этом направлении, разграничением его на несколько подпроблем и выходом на новый уровень фазы латентного развития, либо вновь выход на стадию накопления идей.

Анализ количества ежегодных публикаций по данным реферативного журнала «Химия» подраздел «гетерополисоединения» показывает значительное увеличение их числа после 1985 года. Таким образом, химия изо — и гетерополисоединений (или полиоксометаллатов) в настоящее время снова находится на стадии накопления идей.

Литература:

1. Никитина, Е. А. Гетерополисоединения [Текст] — М.: Госхимиздат, 1962. — 424 с.
2. Казанский, Л. П., Торченкова О. А., Спицын В. И. Структурные принципы в химии гетерополисоединений [Текст] // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, № 7. — с. 1137.
3. Химический энциклопедический словарь [Текст] — М.: Советская энциклопедия, 1983. — с. 129.

4. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. Общие принципы построения изополи- и гетерополианионов и правила соединения металл — кислородных октаэдров в стабильные апротонированные изополианионы [Текст] // Журн. неорганической химии. — 1981. — Т. 62, № 12. — с. 3171.
5. Поп, М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты [Текст] / перевод с англ. под ред. Э. Н. Юрченко; Новосибирск: Наука, 1990. — 232 с.
6. Добрынина, Н. А. Изополи- и гетерополиосоединения [Текст] // Журн. неорганической химии. — 2002. — Т. 47, № 4. — с. 577.
7. Грабовский, Ю. В. Наукометрический анализ информационных потоков в химии. [Текст] — М.: Химия, 1980. — 141 с.
8. Налимова, В. В., Мульченко З. М. Наукометрия [Текст] — М.: Наука, 1969. — 192 с.
9. Хайтун, С. Д. Наукометрия. Состояние и перспективы развития [Текст]. — М.: Наука, 1983. — 169 с.

Научное издание

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ

IV Международная научная конференция

г. Казань, май 2018 г.

Сборник статей

Материалы печатаются в авторской редакции

Дизайн обложки: *Е.А. Шишков*

Верстка: *П.Я. Бурьянов*

Издательство «Молодой ученый», г. Казань

Подписано в печать 24.05.2018. Формат 60x90 ¹/₁₆.

Гарнитура «Литературная». Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,21. Уч.-изд. л. 1,56. Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый»

420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, 25