УДК 547.1:54.022

ЕДИНЫЙ ЗАКОН ВАРИАЦИЙ ЛЮБЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ

Зенкевич И.Г.
НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Закономерности изменения различных физико-химических констант органических соединений (А) в гомологических рядах идентичны и могут быть описаны простейшим линейным рекуррентным соотношением $A(n+1) = aA(n) + b$, связывающим их значения с величинами соответствующих констант для предыдущих гомологов.

Различные физико-химические константы органических соединений [температуры кипения ($T_{кип}$), температуры плавления ($T_{пл}$), критические температуры, показатели преломления (n_D^{20}), относительные плотности (d_4^{20}), вязкости (η), поверхностные натяжения (σ), коэффициенты распределения в гетерофазных системах (K_p) и др.] сохраняют свое значение для характеристики и идентификации органических соединений до настоящего времени. Однако по объективным причинам, к числу которых, прежде всего, относятся сложности синтеза и препаративного разделения компонентов реакционных смесей, большое число изомеров и др., далеко не все вещества охарактеризованы полными наборами всех возможных констант. Этот факт объясняет актуальность теоретического расчета значений разнообразных свойств органических соединений.

Среди многочисленных известных в настоящее время подходов к решению подобных задач, одна из групп методов основана на выявлении зависимостей, характеризующих изменения разных свойств (А) от положения соединений в соответствующих гомологических рядах, т.е. $A = f(n_C)$, где n_C – число атомов углерода в молекуле. Сложность такого подхода связана с их принципиально нелинейным характером. В качестве иллюстрации на Рис. 1а приведен график зависимости $T_{кип}(n_C)$ для перфтор-*н*-алканов C_nF_{2n+2}, а на Рис. 1б – динамических вязкостей $\eta(n_C)$ для *н*-алканов. Такие зависимости могут быть как возрастающими (см. рисунок), так и убывающими (например, относительные плотности бромалканов), а также выпуклыми (см. рисунок), либо вогнутыми.

Аппроксимация подобных зависимостей полиномами разных фиксированных степеней $A = a_0 + a_1n_C + a_2n_C^2 + \ldots + a_kn_C^k$ (k = const) представляет собой пример формально-математического решения задачи, которое обеспечивает приемлемую точность только в незначительных пределах вариаций числа атомов углерода в молекулах и не позволяет с приемлемой точностью вычислять экстраполированные значения неизвестных констант гомологов с большим числом атомов углерода по данным о простейших членах рядов.

Между тем, недавно выявлено общее соотношение, позволяющее привести вариации любых свойств органических соединений (А) в пределах гомологических рядов к линейному виду, что обеспечивает возможность их расчета для высших гомологов экстраполяцией с высокой точностью. Оно связывает значения А любых членов ряда со значениями этих же свойств для предыдущих гомологов, т.е. относится к рекуррентным уравнениям, ранее не применявшимся для решения подобных задач [1,2,5]:

$$\mathbf{A(n+1) = \boldsymbol{a}\, A(n) + \boldsymbol{b}} \qquad (1)$$

Значения a и b вычисляют методом наименьших квадратов; коэффициенты корреляции такой линейной зависимости для любых свойств органических соединений (r) составляют не менее 0.999 (!).

Число примеров для иллюстрации возможностей применения этого универсального соотношения практически неограниченно (любые свойства органических соединений любых гомологических рядов). Для графического представления выбраны всего два из них, которые можно сравнить с приведенными выше графиками нелинейных зависимостей, а именно температуры кипения перфтор-*н*-алканов (Рис. 2а, ср. с Рис. 1а) и динамические вязкости *н*-алканов (Рис. 2б, ср. с Рис. 1б). Параметры соответствующих корреляционных рекуррентных уравнений приведены в подписи к рисунку.

Аналогичные рекуррентные зависимости соблюдаются для значений показателей преломления, плотностей, поверхностных натяжений, критических температур, критических давлений, энергий ионизации, диэлектрических проницаемостей, дипольных моментов, коэффициентов

распределения в гетерофазных системах и других свойств [2,5].

Уравнение (1) имеет следующее алгебраическое решение:

$$\mathbf{A(n) = k\,a^n + b\,(a^n - 1) / (a - 1)} \qquad (2)$$

где a, b, k – константы

Из такого решения следует несколько важных следствий. Во-первых, уравнение (2) фактически представляет собой ряд, поскольку $(a^n - 1) / (a - 1) = a^{n-1} + a^{n-2} + \ldots + a + 1$. Однако интересно заметить, что степень (n) этого полинома не постоянна, а равна числу атомов углерода в молекуле гомолога (n_C), т.е. меняется в зависимости от положения соединения в ряду. Насколько известно автору, подобные математические соотношения переменных степеней никогда ранее не применяли для характеристики закономерностей вариаций физико-химических констант гомологов.

Во-вторых, при значениях коэффициентов $a = 1$, $b \neq 0$ уравнения (1) и (2) трансформируются арифметические прогрессии $A(n) = k + bn$, а при $a > 1$ и $b = 0$ – в геометрические $A(n) = ka^n$. Следовательно, оба эти уравнения фактически объединяют два хорошо известных вида прогрессий в единую форму «арифметико-геометрических» прогрессий. Именно этим объясняется возможность применения рекуррентных соотношений для аппроксимации различных свойств органических соединений.

В третьих, из того факта, что уравнения (1) и (2) описывают как арифметические, так и геометрические прогрессии, следует еще одно уникальное свойство рекуррентных соотношений. Если они выполняются для значений различных свойств (A), то остаются справедливыми и для логарифмов этих значений (lgA), а также для любых степенных функций, в том числе экспоненциальных (e^A).

И, наконец, формула (2) как алгебраическое решение рекуррентного уравнения (1) впервые позволяет придать строгий математический смысл факту существования предельных значений некоторых физико-химических свойств, который ранее был известен только на эмпирическом уровне. Из этой формулы следует, что при гипотетическом увеличении числа атомов углерода в молекуле ($n_C \to \infty$) значения констант гомологов (A) могут как неограниченно возрастать (при $a > 1$), так и стремиться к конечному пределу, а именно $A(n_C \to \infty) = b / (a - 1)$ при $a < 1$. Некоторые из свойств каждого типа перечислены ниже.

Не имеют пределов при $n_C \to \infty$	Стремятся к предельным значениям при $n_C \to \infty$
Температуры кипения	Показатели преломления
Критические температуры	Плотности
Вязкости	Поверхностные натяжения
Коэффициенты распределения в гетерофазных системах	Критические давления
Хроматографические индексы удерживания	Энергии ионизации
	Диэлектрические проницаемости
	Дипольные моменты

Вне зависимости от отсутствия или существования предельных значений при $n_C \to \infty$ рекуррентные соотношения вида (1) применимы для описания любых свойств органических соединений.

Возможности использования не применявшихся ранее в химии рекуррентных соотношений представляются крайне разнообразными. Такой подход не только позволяет вычислять константы ранее не охарактеризованных органических соединений, но и (не менее важно) легко проверять уже существующие справочные данные с целью выявления среди них ненадежных величин.

В качестве типичного примера обработки данных с использованием рекуррентных соотношений можно рассмотреть проверку справочных данных по температурам кипения перфторкарбоновых кислот $C_nF_{2n+1}CO_2H$ [4]. Для первых восьми членов ряда значения этих констант (^{0}C) равны: 72.4 (CF_3CO_2H), 96.4 (C_2F_5), 120-122 (C_3F_7), 144.6 (C_4F_9), 162.7 (C_5F_{11}), 178.4 (C_6F_{13}), 190 (C_7F_{15}), и 202.4 (C_8F_{17}). Температура кипения перфтордекановой кислоты $C_9F_{19}CO_2H$ в настоящее время неизвестна, а для перфторундекановой кислоты $C_{10}F_{21}CO_2H$ значение $T_{кип}$ (245 ^{0}C) [4] в сравнении с данными для предыдущих гомологов представляется аномально высоким. Сам факт приведения такой сомнительной величины в справочном издании [4] свидетельствует о том, что приемлемые способы контроля надежности физико-химических констант органических соединений в настоящее время отсутствуют.

Однако для этих целей как нельзя лучше подходят рекуррентные соотношения вида (1). Температуры кипения всех гомологов C_2-C_9 перфторалкановых кислот подчиняются общему рекуррентному соотношению $T_b(n+1) = a\,T_b(n) + b$, где $a = 0.845 \pm 0.011$; $b = 40.8 \pm 1.8$; $r = 0.9996$, S_0

= 0.9. Высокий коэффициент корреляции подтверждает корректность всех значений $T_{кип}$, а график этой зависимости имеет столь же «идеальный» вид, как и графики, представленные на Рис. 2. Далее, используя параметры этой общей для соединений рассматриваемого класса зависимости, можно легко вычислить неизвестное ранее значение температуры кипения перфтордекановой кислоты:

$$T_{кип}(C_9F_{19}CO_2H) \approx 0.845 \times 202.4 + 40.8 \approx 212\ ^0C$$

Применив это же соотношение дважды, получаем оценку температуры кипения перфторундекановой кислоты, которая оказывается на 25 ^{0}C меньшей, чем справочное значение:

$$T_{кип}(C_{10}F_{21}CO_2H) \approx 0.845 \times 212 + 40.8 \approx 220\ ^0C$$

Таким образом, известная величина $T_{кип}$ этого соединения (245 ^{0}C) [4] явно ненадежна и требует пересмотра.

Использование рекуррентных соотношений позволяет изменить методологию уже, казалось бы, давно сложившихся алгоритмов вычислений. Так, например, в хроматографии нередко возникает задача предсказания параметров удерживания гомологов (что также можно рассматривать как одно из свойств органических соединений) по данным о нескольких предыдущих членах тех же самых рядов. Теоретически метод решения таких задач считается давно известным [3], поскольку существует общее соотношение, определяющее закономерности изменения времен удерживания (t_R) в зависимости от числа атомов углерода в молекулах гомологов:

$$\mathbf{lg\ (t_R - t_0) = \mathit{a}\ n_C + \mathit{b}} \qquad (3)$$

где t_0 – так называемое «мертвое» время хроматографической системы (время удерживания теоретически несорбирующегося компонента); коэффициенты *a* и *b* вычисляют методом наименьших квадратов.

Если значение t_0 предварительно не определено экспериментально, то его можно оценить по временам удерживания трех последовательных гомологов (t_{R1}, t_{R2} и t_{R3}) [3]:

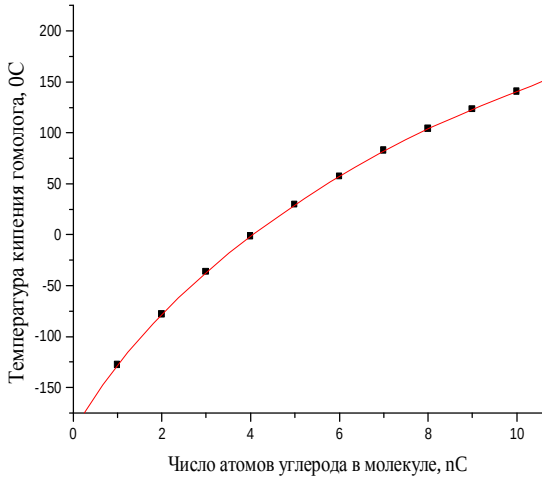
$$\mathbf{t_0 \approx (t_{R2}^2 - t_{R1} \times t_{R3}) / (t_{R1} + t_{R3} - 2t_{R2})} \qquad (4)$$

Оба соотношения (3) и (4) являются следствием известных физико-химических закономерностей хроматографических процессов, но, тем не менее, их применение не всегда позволяет решить задачу из-за слишком больших погрешностей результатов. В качестве примера можно рассмотреть оценку времен удерживания *н*-алканов C_{11}-C_{13} на капиллярной колонке с полидиметилсилоксановой фазой OV-101 при 110 ^{0}C по данным о временах удерживания *н*-алканов C_5-C_{10} (мин): 6.33 (пентан), 6.50 (гексан), 6.80 (гептан), 7.37 (октан), 8.41 (нонан) и 10.31 (декан). Используя приведенные в Табл. 1 параметры корреляционного уравнения (3) легко убедиться, что таким способом можно получить приемлемое значение t_R (с ошибкой -0.22 мин) только для «ближайшего» гомолога, элюируемого непосредственно после группы *н*-алканов C_5-C_{10}. Для следующих членов этого ряда ошибки достигают -0.78 мин (C_{12}) и -1.88 мин (C_{13}), что при работе с капиллярными колонками практически бесполезно (в столь большие интервалы времен удерживания могут попадать сигналы нескольких десятков компонентов сложных смесей). В то же время рекуррентное соотношение (1) в виде $t_R(n+1) = a\ t_R(n) + b$ позволяет получить намного более точные оценки времен удерживания не только ундекана, но и двух следующих за ним гомологов при существенно более простых вычислениях (не требуются оценки времен удерживания несорбирующегося компонента и логарифмирование значений $t_R - t_0$).

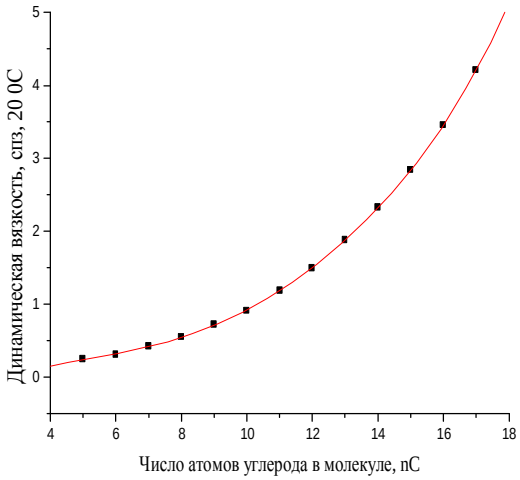
Таблица 1. Параметры корреляционного уравнения (3) и рекуррентного соотношения (1) для оценки газохроматографических времен удерживания *н*-алканов

Параметр уравнения	Уравнение (3)	Уравнение (1)
t_0	6.11 (оценка по формуле 4)	Оценка не требуется
r	0.9999	0.9999
S_0	0.008	0.008
a	0.257 ± 0.002	1.848 ± 0.005
b	-1.950 ± 0.013	-5.20 ± 0.03
Расчет времен удерживания *н*-алканов C_{11}-C_{13}		
Экспериментальное значение t_R, мин	Расчетное значение t_R (ошибка, мин)	Расчетное значение t_R (ошибка, мин)
C_{11} (13.86)	13.64 (-0.22)	13.91 (+0.05)
C_{12} (20.31)	19.72 (-0.78)	20.50 (+0.19)
C_{13} (32.59)	30.71 (-1.88)	32.69 (+0.10)

Таким образом, рекуррентные соотношения представляют собой класс функций, обладающих весьма интересными свойствами, что позволяет использовать их для аппроксимации самых разнообразных зависимостей (несколько «необычных» примеров приведены в работе [5]). Что же касается различных свойств органических соединений, то впервые установленный факт единого описания закономерностей их изменения в гомологических рядах заслуживает формулировки в виде общего закона [2,5]: *большинство известных свойств органических соединений линейно зависит от значений этих же свойств для предыдущих гомологов*.

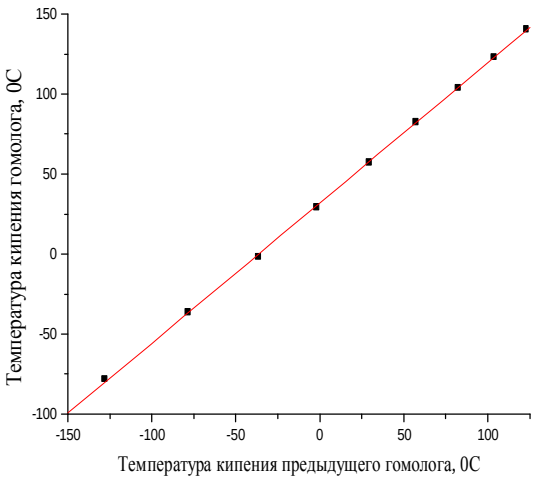


1а

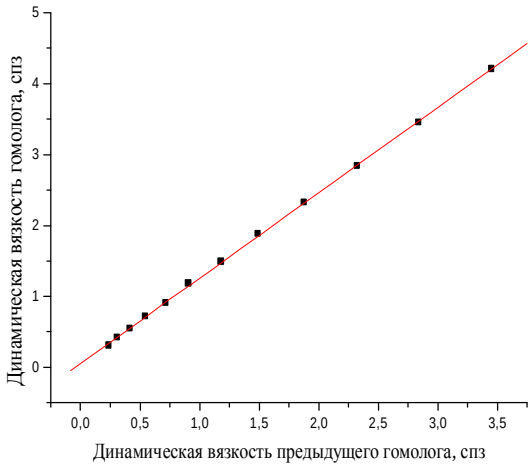


1б

Рисунок 1. Графическая иллюстрация типичной нелинейной зависимости нормальных температур кипения (^{0}C) гомологов от числа атомов углерода (n_C) в молекуле (на примере перфтор-*н*-алканов C_nF_{2n+2}, $1 \le n \le 10$ (а); аналогичная нелинейная зависимость динамической вязкости (спз, 20 ^{0}C) от n_C на примере *н*-алканов C_5-C_{16} (б).



2а



2б

Рисунок 2. Линейная рекуррентная зависимость температур кипения $T_{кип}(n+1) = a\,T_{кип}(n) + b$ для перфтор-*н*-алканов C_2-C_{10}: $a = 0.876 \pm 0.003$, $b = 32.0 \pm 0.4$, $r = 0.9999$, $S_0 = 1.1$ (а); аналогичная линейная зависимость для динамических вязкостей $\eta(n+1) = a\,\eta(n) + b$ для *н*-алканов: $a = 1.204 \pm 0.006$, $b = 0.053 \pm 0.010$, $r = 0.9999$, $S_0 = 0.02$ (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенкевич И.Г. Расчет температур кипения органических соединений по данным для предшествующих гомологов с использованием рекуррентных соотношений // Тез III научной сессии НИИ Химии СПб ун-та. СПб: 2004. С. 229-232.

2. Зенкевич И.Г. Общие закономерности изменения физико-химических свойств органических соединений в гомологических рядах //Журн. органич. химии. 2006. Т. 42. № 1. С. 9-20.

3. Leibnitz E., Struppe H.G. Hangbuch der Chromatographie. Leipzig, Academische Verlag, 1984.

4. Siegemund G., Feiring A., Smart R., Behr F., McKusick B. Fluorine compounds. Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edn. V. A11. Verlagegesellschaft mbH. Weinheim, Germany, 1988.

5. Zenkevich I.G. Simple Approximation of Any Constants of Homologues Using Single Recurrent Functions // Lecture Series on Computer and Computational Sciences. 2005. V. 4B. P. 1574-1577.

SINGLE LAW DESCRIBING THE VARIATIONS OF ANY PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS WITHIN HOMOLOGOUS SERIES

Zenkevich I.G.

Scientific-research institute of Chemistry of Saint-Petersburg state university, Saint-Petersburg

The regularities in variations of different physicochemical constants of organic compounds (A) within homologous series are identical and can be described by simple linear recurrent equation $A(n+1) = aA(n) + b$. This fact permits us to reveal the new general law, namely: most of known properties of organic compounds depend linearly upon the values of the same properties for previous homologues.