

УДК 547.1:54.022

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР РЕКУРРЕНТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенкевич И.Г.

*НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного  
университета*

Подробная информация об авторах размещена на сайте  
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**Уникальные возможности линейных рекуррентных уравнений первого порядка  $A(n+1) = aA(n) + b$  позволяют характеризовать закономерности изменения различных свойств органических соединений (A) не только в пределах локальных групп гомологов, но и одновременно всех рядов с одинаковыми гомологическими разностями. Более того, рекуррентные соотношения применимы к функциям не только целочисленных (число атомов углерода в молекуле), но и равноотстоящих значений аргументов  $A(x+Dx) = aA(x) + b$ , ( $Dx = \text{const}$ ). Этот способ аппроксимации проиллюстрирован на примерах температурных зависимостей растворимости различных веществ в воде и даже времен релаксации в высокочастотных полях.**

Возможности применения линейных рекуррентных уравнений первого порядка  $A(n+1) = aA(n) + b$  для аппроксимации практически любых констант органических соединений выходят за пределы локальных групп гомологов. Единые уравнения этого вида описывают вариации свойств всех гомологов любых рядов. Более того, рекуррентные соотношения применимы к функциям не только целочисленных (число атомов углерода в молекуле, n), но и равноотстоящих значений непрерывных аргументов (температура, давление, состав)  $A(x+\Delta x) = aA(x) + b$ , ( $\Delta x = \text{const}$ ), что позволяет распространить их на температурные зависимости растворимости различных веществ в воде и даже времени релаксации в высокочастотных полях.

Рекуррентные соотношения, определяющие каждое из чисел различных последовательностей как функцию предыдущих членов тех же последовательностей, хорошо известны в математике. В соответствии с таким определением, они применимы только к функциям целочисленных аргументов. Удивительно, что до 2005 г. примеры их использования в химии неизвестны, хотя

одним из самых «естественных» целочисленных аргументов является число атомов углерода в молекулах гомологов органических соединений (n). Первые же попытки [1,2] применения простейших линейных (первого порядка) рекуррентных соотношений вида (1) к разным свойствам гомологов показали, что они обеспечивают аппроксимацию физико-химических констант органических соединений в пределах различных таксономических групп с коэффициентами корреляции (r) выше 0.999, т.е. с точностью, сравнимой с современным уровнем межлабораторных погрешностей их определения:

$$A(n+1) = a A(n) + b \quad (1)$$

Уравнение (1) применимо к различным свойствам не только однорядных нормальных линейных гомологов (с общей формулой  $RX$ , где X – постоянная для ряда функциональная группа или фрагмент структуры,  $R = C_nH_{2n+1}$  = варьируемый алкильный радикал), но и в пределах групп многорядных гомологов ( $R_nY$ ,  $n > 1$ ), равно как внедрения  $[X(CH_2)_nY, n \neq \text{const}]$  и циклических [цикло- $(CH_2)_nZ, n \neq \text{const}$ ] [3]. Более того, установлено, что степень общности соотношений вида (1)

существенно выходит за пределы перечисленных локальных таксономических групп. Они применимы для аппроксимации констант гомологов любых рядов при условии постоянства гомологических разностей (прежде всего,  $\text{CH}_2$ ).

На рис. 1а представлена графическая иллюстрация единой рекуррентной зависимости нормальных температур кипения ( $T_{\text{кип}}$ ) соединений 10 наиболее подробно охарактеризованных гомологических рядов (алканы, алкены, арены, все алкилгалогениды  $\text{RHal}$ ,  $\text{Hal} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ , алканола, алканолали и алканоны) в диапазоне температур от  $-50$  до  $350$  °C (общее число точек 189) [1]. Параметры уравнения (1) для этой совокупности данных равны:

$$a = 0.930 \pm 0.002; b = 33.5 \pm 0.3; \\ r = 0.9995; S_0 = 2.4$$

Такая линейная зависимость эквивалентна существованию универсального простого метода оценки  $T_{\text{кип}}$  практически любых органических соединений на основании данных для предыдущих гомологов с точностью не хуже  $S_0$ . Например, для предсказания  $T_{\text{кип}}$  N-гексиланилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_{13}$  необходимо располагать справочным значением  $T_{\text{кип}}$  предшествующего гомолога – N-пентиланилина ( $260$  °C), после чего выполнить простейшие арифметические действия:

$$0.93 \times 260 + 33.5 \approx 275.3$$

(справочное значение  $T_{\text{кип}}$  N-гексиланилина  $275$  °C).

Аналогичное единое рекуррентное соотношение характеризует гомологические вариации  $T_{\text{кип}}$  перфторированных органических соединений  $\text{R}^{\text{F}}\text{X}$  (перфторалканы, алкены, карбоновые кислоты, метилперфторалканоаты и все перфторалкилгалогениды  $\text{R}^{\text{F}}\text{Hal}$ ,  $\text{Hal} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ). При этом коэффициенты уравнения (1) для рядов с гомологической разностью  $\text{CF}_2$  оказываются иными, чем приведенные выше коэффициенты для рядов с гомологической разностью  $\text{CH}_2$  (диапазон вариаций  $T_{\text{кип}}$  от  $-80$  до  $200$  °C, число точек 24):

$$a = 0.893 \pm 0.005; b = 32.1 \pm 0.3;$$

$$r = 0.9997; S_0 = 1.9$$

Следовательно, природа не функциональных групп, а именно гомологической разности определяет коэффициенты единых рекуррентных уравнений для разных рядов. Графическая иллюстрация зависимости (1) для  $T_{\text{кип}}$  перфторпроизводных представлена на рис. 1б.

В продолжение характеристики возможностей аппроксимации разнообразных свойств органических соединений едиными рекуррентными соотношениями для разных рядов, на рис. 2а приведен график подобной зависимости для диэлектрических проницаемостей ( $\epsilon$ , безразмерные величины) гомологов 11 рядов со следующими параметрами:

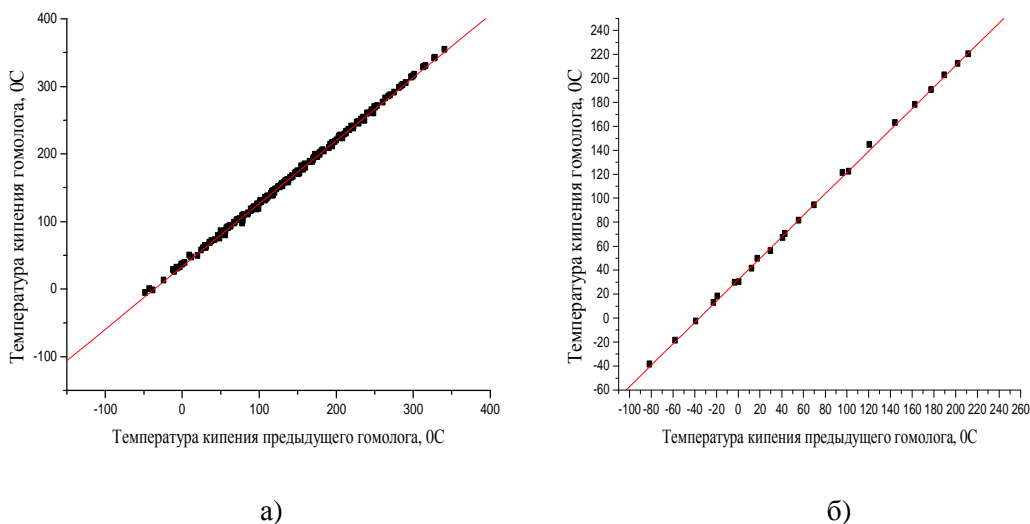
$$a = 0.759 \pm 0.005; b = 1.03 \pm 0.07; \\ r = 0.9988; S_0 = 0.3 \text{ (55 точек)}$$

На Рис. 2б представлен график аналогичной зависимости для значений динамической вязкости ( $\eta\sigma$ , спз,  $20$  °C) соединений 11 рядов, параметры которого равны:

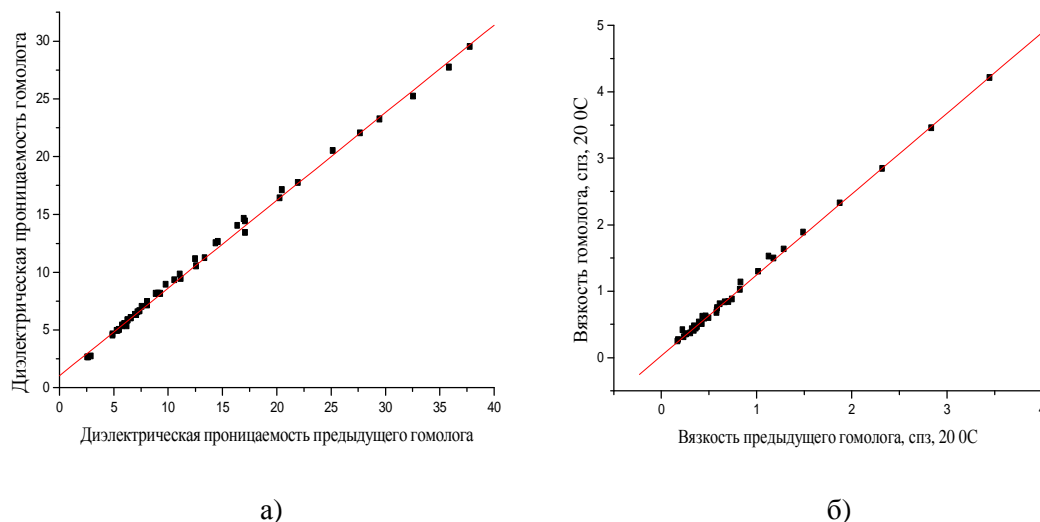
$$a = 1.22 \pm 0.01; b = 0.03 \pm 0.01; r = 0.9989; \\ S_0 = 0.04 \text{ (38 точек)}$$

Единые рекуррентные уравнения, характеризующие вариации констант любых гомологов, существуют не только для перечисленных, но и для других свойств органических соединений. Это означает, что для оценки значений практически любых констант любых органических соединений с использованием данных для предыдущих гомологов вместо большого числа разнообразных и уникальных методов [4] может быть использован единый универсальный алгоритм, основанный на применении рекуррентных соотношений (1). Такой уровень обобщений в химии достигнут впервые.

Дальнейшее расширение возможностей применения рекуррентных соотношений связано с их распространением на непрерывные свойства (температура, давление, состав). Во всех таких случаях рекуррентные уравнения применимы только к равноотстоящим значениям аргумента (т.е. при  $\Delta x = \text{const}$ ):



**Рис. 1.** (а) – Графическая иллюстрация единой линейной рекуррентной зависимости  $T_{\text{кип}}(n+1) = a T_{\text{кип}}(n) + b$  нормальных температур кипения соединений 10 рядов с гомологическими разностями  $\text{CH}_2$ ; (б) – то же для соединений семи рядов с гомологическими разностями  $\text{CF}_2$ .



**Рис. 2.** (а) – Графическая иллюстрация единой рекуррентной зависимости  $\epsilon(n+1) = a \epsilon(n) + b$  диэлектрических проницаемостей соединений 11 гомологических рядов; (б) – то же для зависимости  $\eta\sigma(n+1) = a \eta\sigma(n) + b$  динамической вязкости гомологов 11 рядов.

$$A(x+Dx) = a A(x) + b \quad (2)$$

Подобное казалось бы незначительное изменение формы записи открывает совершенно новые области применения этих уравнений, например, позволяет характеризовать температурные зависимости растворимости различных веществ.

Вариации растворимости неограниченных солей (чаще всего увеличивается), газов (уменьшается) и органических соединений (известны разные типы зависимостей) в воде при повышении температуры хорошо известны. Менее известно, что удовлетворительная аппроксимация таких зависимостей возможна только с

использованием полиномов (степени  $n \geq 2$ ), либо с применением достаточно «экзотических» функций, например  $\lg y = a + b/T + c \lg T$ , где  $y$  – мольная доля растворенного вещества,  $T$  – абсолютная температура, К [5]. Например, для такой соли как KCl, коэффициенты приведенного уравнения равны:  $a = 6.75911$ ,  $b = -604.3346$ ,  $c = -2.357042$ , что дает, например, при  $60^\circ\text{C}$   $y = 0.100$  (экспериментальное значение 0.099). Однако все данные по растворимости (выраженные непосредственно в масс. %, пересчет в мольные доли при этом не

требуется) с высокой точностью могут быть аппроксимированы *линейными* рекуррентными уравнениями *первого порядка* вида (2). В Табл. 1 приведены результаты такой обработки для нескольких неорганических солей [6] ( $x = T$ ,  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ ). Во всех случаях коэффициенты корреляции превышают 0.999, а значения генеральной дисперсии  $S_0$ , характеризующие среднюю точность аппроксимации, варьируют в пределах 0.08-0.3, что составляет для большинства солей всего 0.2-0.6 % их растворимости при  $20^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Рекуррентная аппроксимация температурной зависимости растворимости некоторых неорганических солей в воде

Соль	Растворимость, масс. % при различной температуре, $^\circ\text{C}$						Параметры уравнения (2) при $\Delta T = 20^\circ\text{C}$			
	0	20	40	60	80	100	$a$	$b$	$r$	$S_0$
BaCl <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	24.0	26.3	29.0	31.7	34.4	37.0	1.02±0.02	2.0±0.6	0.9993	0.17
KCl	22.2	25.5	28.7	31.3	33.8	36.0	0.90±0.01	5.6±0.4	0.9997	0.12
KIO <sub>3</sub>	4.5	7.5	11.4	15.6	19.9	24.4	1.08±0.03	3.0±0.3	0.9992	0.3
NH <sub>4</sub> Cl	23.0	27.3	31.4	35.6	39.6	43.6	0.98±0.01	4.6±0.2	0.9999	0.08
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41.4	43.0	44.8	46.8	48.8	50.8	1.05±0.02	-0.5±0.8	0.9996	0.10
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26.7	34.3	41.0	46.8	51.8	56.0	0.87±0.01	11.3±0.2	0.9999	0.08

Однако, в отличие от задач аппроксимации свойств гомологов органических соединений, для функций непрерывных аргументов часто требуется оценка соответствующих величин при любых промежуточных, а не обязательно равноотстоящих значениях аргументов. В рассматриваемом примере это растворимость солей в воде при температурах не кратных  $20^\circ\text{C}$ . Любой расчетный метод в общем случае должен предусматривать получение таких решений.

Известно, что рекуррентное уравнение (1) имеет следующее алгебраическое решение [1-3]:

$$A(n) = ka^n + b(a^n - 1) / (a - 1) \quad (3)$$

которое позволяет вычислять значения  $A(n)$  для любых  $n$  при известных  $k$ ,  $a$  и  $b$ . Дополнительный параметр  $k$  можно получить из выражения (1) для первого члена последовательности, т.е. значения свойства  $A$  для простейшего рассматриваемого гомолога:  $A(1) = ka + b$ , откуда следует:

$$k = [A(1) - b] / a \quad (4)$$

Тогда, например, для растворимости такой соли как BaCl<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O в воде получаем  $k = 21.57$ , а решение уравнения (3) становится возможным для любых температур в интервале  $0-100^\circ\text{C}$  с ошибками не более  $\pm 0.1-0.2$ :

Температура, $^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение растворимости, масс. %	Рассчитанное значение растворимости, масс. %	Ошибка
0	24.0	24.0	0.0
20	26.3	26.5	+0.2
40	29.0	29.0	0.0
60	31.7	31.6	-0.1
80	34.4	34.2	-0.2
100	37.0	36.9	-0.1
30	-	27.7	-
50	-	30.3	-

Аналогичным образом рекуррентные соотношения первого порядка применимы для аппроксимации убывающих с увеличением температуры растворимостей газов в воде [7]. В табл. 2 представлены соответ-

ствующие экспериментальные данные и параметры рекуррентных уравнений (3) при  $\Delta T = 20$  °C. Как и в случае неорганических солей, коэффициенты корреляции во всех случаях превышают 0.999.

**Таблица 2.** Рекуррентная аппроксимация температурной зависимости растворимости некоторых газов в воде

Соединение	Растворимость (мл/100 г) при различной температуре, °C						Параметры уравнения (2) при $\Delta T = 20$ °C			
	0	20	40	60	80	100	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>S</i> <sub>0</sub>
Азот	2.35	1.54	1.18	1.02	0.96	0.95	0.43±0.01	0.52±0.01	0.9992	0.01
Кислород	4.89	3.10	2.31	1.95	1.78	1.72	0.446±0.00	0.919±0.00	0.9993	0.008
Метан	5.56	3.31	2.37	1.95	1.77	1.70	0.426±0.00	0.94±0.01	0.9999	0.01
Этан	9.87	4.72	2.91	2.18	1.83	1.72	0.37±0.01	1.07±0.05	0.9990	0.06
Сероводород	467	258	166	119	91.7	81	0.48±0.01	38 ± 3	0.9990	3.8
Оксид азота (II)	7.38	4.71	3.51	2.95	2.70	2.63	0.45±0.01	1.39±0.02	0.9998	0.02

Столь универсальный характер рекуррентных соотношений, применимых для аппроксимации не только вариаций любых физико-химических констант гомологов, но и, например, температурных зависимостей непрерывных свойств, может привести к существенному изменению методологии интерпретации данных во многих областях химии. Действительно, проверку корректности наборов различных величин нет необходимости начинать с создания уникальных физико-химических моделей соответствующих явлений. В качестве

наиболее «экзотического» примера можно привести температурную зависимость времен релаксации ( $\tau$ ) воды [8] являющихся важной характеристикой поведения веществ в высокочастотных электрических (при определении диэлектрических проницаемостей) и магнитных (в спектроскопии ЯМР) полях. Эквидистантные значения  $\tau$  (при неизвестных погрешностях сложных экспериментальных определений) в диапазоне температур 0-60 °C равны:

T, °C	0	10	20	30	40	50	60
$\tau$ , пс	17.7	12.6	9.2	7.1	5.7	4.8	3.9

Вне всяких сомнений, соответствующая модель, описывающая диссипацию внутримолекулярных энергий за счет межмолекулярных взаимодействий, весьма сложна. Однако, как проверка корректности приведенных данных, так и, при необходимости, расчет значений  $\tau$  при любых других температурах возможны с использованием простейшего рекуррентного соотношения:

$$t(T + \Delta T) = a t(T) + b, \quad (5)$$

где  $\Delta T = 10$  °C,  $a = 0.652 \pm 0.006$ ,  $b = 1.04 \pm 0.06$ ,  $r = 0.9998$ ,  $S_0 = 0.06$

Более того, уникальные возможности рекуррентных соотношений иллюстрирует тот факт, что одно из значений  $\tau = 3.9$  пс,

соответствующее  $T = 60$  °C, хуже всех согласуется с единой зависимостью (5). Незначительная коррекция этой величины (должно быть  $\tau = 4.1$ ) невозможна никаким другим методом кроме рассматриваемого.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Зенкевич И.Г. Общие закономерности изменения физико-химических свойств органических соединений в гомологических рядах // Журн. органич. химии. 2006. Т. 42. № 1. С. 9-20.
2. Зенкевич И.Г. Единый закон вариаций любых свойств органических соединений в гомологических рядах. // Успехи совр. естествозн. 2006. № 7. С. 42-46.

3. Зенкевич И.Г. Использование рекуррентных соотношений для аппроксимации свойств любых гомологов органических соединений. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1821-1833.
4. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция). / Пер. с англ. Л.: Химия, 1971. 703 с.
5. Broul M., Nyvlt J., Sohnel O. Solubility in Inorganic Two-Component Systems. Amsterdam: Elsevier, 1981.
6. Краткий справочник химика. Сост. В.И.Перельман. 7 изд. М.-Л.: Химия, 1964. 623 с.
7. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. М.: Химия, 1987. 320 с.
8. Kaatze U., Uhlendorf V. The Dielectric Properties of Water at Microwave Frequencies. // Z. Phys. Neue Folge. 1981. V. 126. P. 151-165. Цит. по [http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_6/2\\_6\\_5.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_5.html)

### UNIVERSAL CHARACTER OF RECURRENT DEPENDENCIES OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS

Zenkevich I.G.

*Chemistry Research Institute of Saint-Petersburg State University*

Extensive possibilities of linear first order recurrent equations  $A(n+1) = aA(n) + b$  permit us to characterize variations of different properties of organic compounds not only within local groups of homologues, but for all series with constant homologous differences simultaneously. Moreover, recurrences are applicable not only to the functions of integer arguments (the number of carbon atoms in a molecule), but to those of equidistant values of arguments  $A(x+\Delta x) = aA(x) + b$ , ( $\Delta x = \text{const}$ ). This approximation mode is illustrated by temperature dependencies of the solubility of various substances in the water and even by that of relaxation time at microwave frequencies.