

УДК 54.061:54.022

**ОБОСНОВАНИЕ РЕКУРРЕНТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ГОМОЛОГОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЧИСЛОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ**

© 2007 И.Г. Зенкевич\*

*Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета**Статья поступила 2 февраля 2007 г.*

Возможность применения единых рекуррентных соотношений первого порядка вида  $A(n+1) = a A(n) + b$  при аппроксимации физико-химических констант не гомологов отдельных рядов, а органических соединений различной химической природы, ранее установленная для нормальных температур кипения, распространена на диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ). Эта закономерность эквивалентна общему методу расчета  $\epsilon$  практически любых соединений на основании данных для их предшествующих гомологов с точностью, сопоставимой со средней межлабораторной воспроизводимостью измерения этих констант. В качестве одного из способов обоснования столь универсального характера рекуррентных соотношений рассмотрена аналогия между константами последовательных гомологов и рекурсивными числовыми последовательностями (ряды Фибоначчи и Падована в сравнении с рядами Лукаса и Перрина соответственно).

**Ключевые слова:** органические соединения, гомологические ряды, физико-химические свойства, диэлектрическая проницаемость, рекуррентные соотношения, числовые последовательности.

До последнего времени считалось, что для аппроксимации различных свойств органических соединений и, соответственно, для их расчета при отсутствии экспериментальных справочных данных необходимо использование принципиально различных физико-химических моделей и алгоритмов [1, 2]. Однако в течение 2005—2006 гг. было показано, что закономерности вариаций большинства физико-химических констант ( $A$ ) гомологов любых рядов идентичны и могут быть описаны простейшими линейными (первого порядка) рекуррентными соотношениями [3—8]:

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

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле гомолога; коэффициенты корреляции  $r$  обычно превышают 0,999.

В число констант, подчиняющихся уравнению (1), входят нормальная температура кипения [3—5, 7, 8], критическая температура и критическое давление [4], плотность, показатель преломления [4, 8], вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, давление насыщенных паров при одинаковых температурах и различные функции этих констант, коэффициенты распределения в гетерофазных системах растворителей, хроматографические параметры удерживания, растворимость, первые адиабатические энергии ионизации [4] и др. Наибольшие отклонения от линейной регрессии (1) закономерно наблюдаются только для отдельных свойств простейших гомологов лишь некоторых рядов. Этот факт не является существенным ограничением такого подхода, так как именно для простейших гомологов справочные данные наиболее подробны и надежны.

\* E-mail: izenkevich@mail15.com

Для таких свойств, как температура плавления (характеристика фазовых переходов второго рода), типичны значительные эффекты альтернирования свойств гомологов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекулах. Подобные вариации уже не подчиняются рекуррентным уравнениям первого порядка (1), но со столь же высокой точностью могут быть описаны аналогичными соотношениями второго порядка ( $k = 2$ ) [6]:

$$B(n+k) = a B(n) + b. \quad (2)$$

Первоначально применение рекуррентных соотношений (1) для аппроксимации разных свойств было рассмотрено только в пределах простейших таксономических групп органических соединений — однорядных нормальных линейных гомологов, т.е. совокупности соединений с общей формулой  $R-X$ , где  $X$  — постоянная для ряда функциональная группа или фрагмент структуры,  $R$  — нормальный алкильный радикал [3, 4, 8]. Впоследствии было установлено, что рекуррентные закономерности применимы к гомологам с любыми (разветвленными) алкильными радикалами [5, 7], а также в пределах иных таксономических групп гомологов: многорядных нормальных линейных (соединения общей формулы  $R_n Y$ ,  $n > 1$ ), гомологам внедрения ( $X(CH_2)_n Y$ ,  $n \neq \text{const}$ ) и циклическим гомологам (цикло- $(CH_2)_n Z$ ,  $n \neq \text{const}$ ) [5, 7]. Более того, было показано, что степень обобщения закономерностей вариаций различных свойств органических соединений с использованием рекуррентных соотношений выходит за пределы даже перечисленных таксономических групп. На примере нормальной температуры кипения [5, 7] было выявлено, что все гомологические ряды с одинаковой гомологической разностью могут быть описаны единой зависимостью вида (1).

Основные математические свойства рекуррентных соотношений подробно рассмотрены в работах [5—8]. Важнейшие из них, имеющие непосредственное отношение к аппроксимации физико-химических констант органических соединений, состоят в следующем.

По определению рекуррентные соотношения являются функциями целочисленных аргументов; в случае же непрерывных аргументов они применимы к совокупностям их равноотстоящих значений. Тем более удивительным представляется отсутствие упоминаний об использовании таких уравнений в химии до 2005 г., поскольку едва ли не самым известным целочисленным аргументом является число атомов углерода в молекулах гомологов. В математике рекуррентные (рекурсивные) соотношения рассматривают как разностные уравнения для числовых последовательностей, определяющие каждое из чисел как функцию предыдущих [9—12]:

$$x_i = f(x_{i-j}), 1 \leq j \leq i. \quad (3)$$

В общем виде рекуррентные функции можно рассматривать как частный случай авторегрессий [13]:

$$x_i = \sum a_j x_{i-j} + \varepsilon_i. \quad (4)$$

Решение рекуррентных уравнений подразумевает нахождение соответствующих нерекурсивных функций [10]. Например, для линейного уравнения (1) такое решение имеет вид [3—8]:

$$A(n) = ka^n + b(a^n - 1) / (a - 1). \quad (5)$$

Оно может быть найдено с использованием программного обеспечения MAPLE и в случае необходимости подтверждено методом математической индукции. При этом необходимо учитывать, что отношение  $(a^n - 1) / (a - 1)$  представляет собой ряд  $(a^{n-1} + \dots + a + 1)$ :

$$A(1) = ka + b,$$

$$A(n+1) = aka^n + b(a^n + \dots + a + 1) = a[ka^n + b(a^n - 1) / (a - 1)] + b = a A(n) + b.$$

На основе формулы (5) можно показать, что, в зависимости от значений коэффициентов  $a$  и  $b$ , частными случаями рекуррентной зависимости (1) являются арифметическая и геометрическая прогрессии:

при  $a \equiv 1, b \neq 1$   $A(n) = k + bn$  — арифметическая прогрессия,

при  $0 < a \neq 1, b \equiv 0$   $A(n) = ka^n$  — геометрическая прогрессия.

Таким образом, исходное рекуррентное соотношение (1) фактически является обобщением известных математических прогрессий. Следствие из этого свойства оказывается весьма важным для химических приложений: если некоторая последовательность чисел образует геометрическую прогрессию, то последовательность их логарифмов — арифметическую, причем обе они могут быть аппроксимированы одним и тем же рекуррентным соотношением (1). Верно и обратное заключение: если рекуррентная аппроксимация корректна для числовой последовательности  $\{A_i\}$ , то она будет выполняться и для последовательности логарифмов  $\{\log A_i\}$ , равно как и для последовательности их любых степенных функций, включая экспоненциальные  $\{\exp A_i\}$ . Это означает, например, что рекуррентные соотношения можно применять как к давлению пара ( $P$ ), так и к его логарифмам ( $\log P$ ), как к коэффициенту распределения ( $Kp$ ), так и к значениям ( $\log Kp$ ), и т.д.

Коэффициенты  $a$  зависимости (1) представляют собой отношения двух последовательных разностей значений  $A$  [ 4 ]:

$$a = [A(n) - A(n-1)] / [A(n-1) - A(n-2)]. \quad (6)$$

Отсюда следует, что рекуррентные соотношения можно применять к физико-химическим константам, представленным в любых единицах измерения. Например, значения  $T_{\text{кип}}$  могут быть выражены не только в Кельвинах (К), но и в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), Фаренгейта ( $^{\circ}\text{F}$ ) или Реомюра ( $^{\circ}\text{R}$ ) [ 4 ].

При рекуррентной аппроксимации физико-химических констант представляют интерес предельные значения различных свойств  $A$  при гипотетически нулевом числе атомов углерода в молекуле  $A(0)$  и при их неограниченном увеличении  $A(n \rightarrow \infty)$ . Предельные значения констант для "нулевых" гомологов равны значениям коэффициентов  $k$  в уравнении (5), поскольку

$$A(n) = [A(n+1) - b] / a,$$

$$A(1) = ka + b,$$

и, следовательно,  $A(0) = k$ .

В случае  $n \rightarrow \infty$  существование конечного предела зависит от значений коэффициента  $a$ . Если  $a \geq 1$ , то  $\lim A(n \rightarrow \infty) = \infty$ ; если же  $a < 1$ , то

$$\lim A(n \rightarrow \infty) = b / (1-a). \quad (7)$$

В результате таких оценок все свойства органических соединений могут быть математически корректно разделены на две группы: неограниченно возрастающие при увеличении числа атомов углерода в молекуле (вязкость, коэффициент распределения в гетерофазных системах, хроматографические параметры удерживания и др.) и стремящиеся к предельным значениям (показатель преломления, плотность, поверхностное натяжение, критическое давление, первая адиабатическая энергия ионизации и др.). Весьма необычными оказываются свойства нормальной температуры кипения [ 7 ]: интуитивные представления о физико-химической природе этой константы более согласуются с ее неограниченным увеличением при  $n \rightarrow \infty$ , но параметры единого рекуррентного соотношения для нескольких гомологических рядов ( $a = 0,930 \pm 0,002$ ,  $b = 33,5 \pm 0,3$  [ 7 ]) указывают на существование конечного предела в области  $\sim 500$   $^{\circ}\text{C}$ . Возможно, это связано с тем, что такой температурный предел соответствует началу термической деструкции углеродного скелета органических молекул.

Математические примеры применения рекуррентных соотношений включают аппроксимацию факториалов ( $n!$ ), чисел Фибоначчи и других рекурсивных последовательностей (подробнее см. обсуждение) [ 3, 5 ]. Из химических примеров, не связанных с различными свойствами, следует отметить возможность рекуррентной аппроксимации числа изомеров органических соединений разных рядов и их молекулярных топологических индексов, в том числе Винера ( $W$ ) [ 14, 15 ] и Хосойя ( $Z$ ) [ 16, 17 ].

Таким образом, число примеров применения рекуррентных соотношений для аппроксимации разнообразных физико-химических констант крайне велико. Однако для дальнейшего расширения возможностей их применения и понимания их роли среди других методов оценки значений разных свойств органических соединений представляется важным рассмотрение следующих вопросов.

1. Возможность аппроксимации констант не отдельных, а одновременно нескольких разных гомологических рядов едиными рекуррентными уравнениями к настоящему моменту подтверждена на примере только нормальных температур кипения [ 7 ] и, следовательно, справедливость такого обобщения необходимо подтвердить для других свойств органических соединений.

2. Одним из самых интересных аспектов проблемы представляется объяснение столь универсального характера рекуррентных соотношений, применимых практически к любым свойствам органических соединений. Следовательно, необходимо если не теоретическое доказательство, то хотя бы попытка осмысления этой закономерности.

Таким образом, настоящая работа включает проверку возможности применения единых рекуррентных соотношений для характеристики соединений различных рядов на примере ранее не рассматривавшегося свойства, в качестве которого выбрана диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ). Для обоснования многообразия применений таких соотношений рассмотрена аналогия между аппроксимацией физико-химических констант гомологов и различных рекурсивных числовых последовательностей (ряды Фибоначчи, Лукаса, Падована и Перрина).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБРАБОТКА СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

Справочные данные по диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ , безразмерная величина) различных органических соединений были заимствованы из справочника [ 18, с. 945 ], более современного издания [ 19 ] (CD-ROM), оригинальных публикаций (например, [ 20 ] ) и Интернет-источников (<http://www.asiinstr.com/technical/Dielectric%20Constants.htm>). Выбирали значения, соответствующие интервалу температур 20—30 °С; данные для других температур в рассмотрении не принимали.

Важнейшей стадией разработки методов аппроксимации любых физико-химических констант ( $A$ ) следует считать предварительную оценку межлабораторной воспроизводимости исходных данных. Если какие-либо константы охарактеризованы преимущественно единичными (однократно экспериментально определенными) справочными значениями, то для этих целей можно использовать не их стандартные отклонения, а средние оценки размаха вариаций  $V \approx |A_{\text{эксп(макс)}} - A_{\text{эксп(мин)}}|$  для отдельных соединений. Точность расчетного метода характеризуют средние значения  $|A_{\text{расч}} - A_{\text{эксп}}|$ , но ее приемлемой оценкой можно считать значение генеральной дисперсии  $S_0$  уравнения регрессии. Если значения  $S_0$  существенно превышают  $V/2$ , то это указывает на низкую точность рассматриваемого метода. Если же  $S_0 \approx V/2$ , то его возможности близки к предельно достижимым, т.е., иначе, дальнейшее совершенствование невозможно из-за отсутствия статистических критериев. Случай же  $S_0 < V/2$  принципиально невероятен, так как ни один расчетный метод не может обеспечить бóльшую точность, чем разброс исходных данных.

Выборочные оценки размаха вариаций справочных значений  $\epsilon$  приведены в табл. 1. Среди соединений, охарактеризованных несколькими независимыми значениями  $\epsilon$ , достаточно многочисленны примеры высокой межлабораторной воспроизводимости (например, 2-бутанол, бензол, для которых  $V \ll 1$ ). Однако наряду с этим встречаются весьма простые вещества, для которых вариации  $\epsilon$  достигают 3—6 (метанол, ацетонитрил, этиленгликоль). По-видимому, главный вклад в такой разброс вносит недостаточно стандартизованная температура определений (20, 25 или 30 °С). Если же ограничиться данными только при одной из указанных температур, то это приводит к существенному сокращению массива справочных данных. Кроме того, значения  $\epsilon$  незначительно зависят от частоты переменного потенциала на электродах измерительных ячеек (от нескольких кГц до нескольких ГГц) [ 21 ], хотя этот эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Выборочная оценка межлабораторной воспроизводимости справочных значений диэлектрической проницаемости некоторых наиболее подробно охарактеризованных соединений ( $\epsilon$ , 20—30 °С)

Соединение	Мол. масса	Набор значений $\epsilon$	Размах
Метанол	32	33,32,6, 37,5, 34,8, 33,1, 32,65, 32,7, 33,7, 31,6	5,9
Ацетонитрил	41	36,6, 38,8, 37,5, 37,4, 35,9	2,9
Ацетальдегид	44	21,8, 22,2, 21,1	1,1
Этанол	46	24,3, 25,2, 24,6, 25,1, 23,6	1,6
Ацетон	58	20,7, 20, 21,4, 20,5	1,4
1-Пропанол	60	20,1, 21,8, 19,7, 20,3	1,7
2-Пропанол	60	18,3, 20,3, 19,1	2,0
Уксусная кислота	60	6,15, 6,2, 7,1, 6,3	1,0
Нитрометан	61	39,4, 38,6, 37,8	1,6
Этиленгликоль	62	37, 41,2, 35,6, 38,7, 37,7	5,6
2-Бутанол	72	18,5, 18,4	0,1
Бензол	78	2,3, 2,1, 2,27, 2,23	0,2

тальный параметр сравнительно редко указывают в дополнение к справочным данным. Возможно, что еще одной причиной разброса значений  $\epsilon$  гидрофильных органических соединений может быть присутствие в них следов воды с высоким значением  $\epsilon \approx 80$ . В целом же в качестве первого приближения можно принять, что  $V \approx 1$ . Большинство значений  $\epsilon$  в табл. 1 приведено с точностью до одной значащей цифры после запятой.

Расчет параметров рекуррентных уравнений проводили с использованием программного обеспечения ORIGIN 4.1.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Справочные данные по диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  58 органических соединений 11 наиболее подробно охарактеризованных гомологических рядов, использованные для проверки возможности их рекуррентной аппроксимации, приведены в табл. 2. Их число не слишком велико, поскольку, как было отмечено в работе [4], задача характеристики гомологов такими константами, по-видимому, не является главной. В современных массивах справочных данных преобладают сведения о единичных представителях разных классов. Число гомологов каждого из рядов, представленных в табл. 2, варьирует от 11 до трех; ряды, охарактеризованные двумя соединениями, не рассматривали.

В соответствии с ранее установленной возможностью применения рекуррентных соотношений для аппроксимации диэлектрической проницаемости [4], данные для каждого из рядов соответствуют уравнению (1). Рисунок *a* иллюстрирует зависимость  $\epsilon(n+1) = a \epsilon(n) + b$  для серии *n*-1-алканолов  $C_1$ — $C_{12}$  (11 пар значений). Параметры уравнения (1) равны:

$$a = 0,74 \pm 0,01, b = 1,62 \pm 0,20, r = 0,9989, S_0 = 0,3.$$

Если исключить значение  $\epsilon = 32,6$  для простейшего гомолога (метанол), закономерно характеризующееся наибольшим отклонением от линейной регрессии, то, как было отмечено в [4] на примере  $T_{\text{кип}}$ , коэффициент корреляции данных для оставшейся части ряда возрастает:

$$a = 0,77 \pm 0,01, b = 1,24 \pm 0,12, r = 0,9995, S_0 = 0,15.$$

Однако данные табл. 2 допускают не только аппроксимацию в пределах отдельных гомологических рядов, но и совместную обработку. В результате получаем единое рекуррентное уравнение для всех рядов со следующими параметрами:

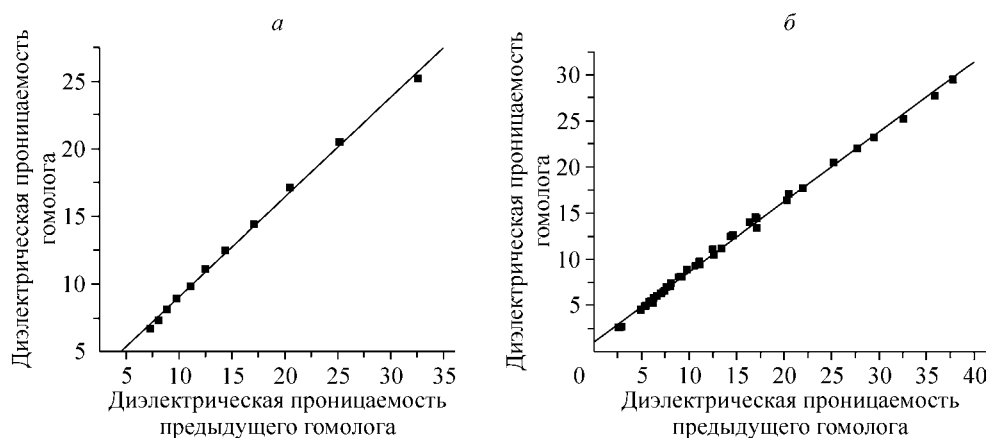
$$a = 0,759 \pm 0,005, b = 1,03 \pm 0,07, r = 0,9988, S_0 = 0,3.$$

Т а б л и ц а 2

Справочные значения диэлектрической проницаемости гомологов, использованные для вычисления параметров единой рекуррентной зависимости  $\varepsilon(n+1) = a\varepsilon(n) + b$

$n_c$	$\varepsilon$	$n_c$	$\varepsilon$	$n_c$	$\varepsilon$
1-Алканолаы $C_2—C_{12}$		2-Алканолаы $C_3—C_5$		2-Алканоны $C_5—C_8$	
2	24,3	3	20,3	5	17
3	20,5	4	16,4	6	14,6
4	17,1	5	14,0	7	12,6
5	14,4	1-Бромалканы $C_1—C_7$		8	10,5
6	12,5	1	10,6	1-Йодалканы $C_2—C_8$	
7	11,1	2	9,3	2	7,6
8	9,8	3	8,1	3	7,0
9	8,9	4	7,1	4	6,3
10	8,1	5	6,3	5	5,8
11	7,2	6	5,8	6	5,4
12	6,5	7	5,3	7	4,9
1-Хлоралканы $C_2—C_8$		Алканкарбонитрилы $C_2—C_5$		8	4,6
2	9,1	2	35,9	Алканкарбоновые кислоты $C_4—C_7$	
3	8,1	3	27,7	4	2,9
4	7,4	4	21,5	5	2,7
5	6,6	5	17,7	6	2,6
6	6,0	Алкилцеллозолявы $C_3—C_6$		7	2,6
7	5,5	3	17,1	1-Нитроалканы $C_1—C_3$	
8	5,0	4	13,4	1	37,8
1-Алкиламины $C_2—C_5$		5	11,2	2	29,5
2	6,2	6	9,4	3	23,2
3	5,3				
4	4,9				
5	4,5				

Коэффициент корреляции и значение  $S_0$  линейной регрессии для объединенной совокупности данных практически такие же, как соответствующие параметры уравнений для отдельных рядов. График, иллюстрирующий эту единую зависимость, приведен на рисунке б. Значение  $S_0$ , характеризующее среднюю погрешность аппроксимации диэлектрической проницаемости



Графическая иллюстрация линейной рекуррентной зависимости  $\varepsilon(n+1) = a\varepsilon(n) + b$  1-алканолаы  $C_1—C_{11}$  (*a*) и аналогичная единая зависимость (*b*) для соединений 11 различных гомологических рядов (общее число точек 57)

Т а б л и ц а 3

Проверка применимости единого рекуррентного уравнения  $\varepsilon(n+1) = a\varepsilon(n) + b$  для оценки диэлектрических проницаемостей различных органических соединений

Предыдущий гомолог	$\varepsilon$	Характеризуемый гомолог	$\varepsilon_{\text{расч}}$	$\varepsilon_{\text{эксп}}$	$\Delta\varepsilon$
Ацетальдегид	22,2	Пропаналь	17,9	18,7	-0,8
Метантиол	7,6	Этантиол	6,8	6,9	-0,1
1,2-Этандиол	37,7	1,2-Пропандиол	29,7	29,5	+0,2
1-Бутиламин	5,4	1-Пентиламин	5,2	4,6	+0,6
Метилтиоцианат	35,9	Этилтиоцианат	28,3	29,6	-1,3
2-Метил-1-пропанол	18,5	3-Метил-1-бутанол	15,1	15,3	-0,2
Метилнитрат	23,5	Этилнитрат	18,9	19,6	-0,7
Пиридин	12,4	2-Метилпиридин	10,5	9,9	+0,6
Метилбутират	5,6	Метилпентаноат	5,3	5,1	+0,2
Метоксибензол	4,3	Этоксibenзол	4,3	4,2	+0,1
Бензиловый спирт	16,3	2-Фенилэтиловый спирт*	13,5	13	+0,5
Метилхлорацетат	12,9	Этилхлорацетат	10,9	11,6	-0,7
Среднее отклонение, $\Delta\varepsilon$					$\pm 0,5$

\*Гомолог внедрения.

этим методом, составляет 0,3, что не превышает средних оценок межлабораторного разброса данных (см. табл. 1 и соответствующие комментарии в тексте). Следовательно, разработку более точных методов оценки  $\varepsilon$  без снижения межлабораторной воспроизводимости экспериментального определения этих констант следует считать вряд ли возможной.

Подтверждение существования единой рекуррентной зависимости для разных гомологических рядов эквивалентно разработке простого универсального метода расчета диэлектрической проницаемости практически любых соединений на основании данных для предшествующих гомологов. Возможности такого расчета иллюстрирует табл. 3 на примере 12 соединений, не принадлежащих к рядам, включенным в табл. 2. Среднее значение отклонения  $|\varepsilon_{\text{расч}} - \varepsilon_{\text{эксп}}|$  составляет  $\pm 0,5$ , что согласуется как со значением генеральной дисперсии  $S_0 = 0,3$ , так и с оценками межлабораторного разброса исходных данных  $V/2 \approx 0,5$ .

В соответствии с условием (7) существования предельных значений свойств, для которых коэффициенты  $a$  рекуррентной зависимости (1) меньше единицы, диэлектрические проницаемости характеризуются оценкой  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon(n) \approx 1,03 / (1 - 0,76) \approx 4,3$ . Между тем известно большое число органических соединений, для которых  $1,7 \leq \varepsilon \leq 4,3$  (алканы, алкены, циклоалканы, арены, трет-амины, простые эфиры, высшие карбоновые кислоты и др.). Однако можно полагать, что для соединений этих классов расчет малых значений  $\varepsilon$  с помощью единого рекуррентного уравнения является менее актуальной задачей. При необходимости можно использовать более точные рекуррентные уравнения для каждого из таких рядов. Например, в результате аппроксимации последовательности значений  $\varepsilon$  только  $n$ -алканов 1,85 ( $C_5$ ), 1,89 ( $C_6$ ), 1,93 ( $C_7$ ), 1,97 ( $C_8$ ), 1,99 ( $C_{10}$ ), 2,005 ( $C_{11}$ ), 2,01 ( $C_{12}$ ), 2,026 ( $C_{13}$ ), 2,037 ( $C_{14}$ ), 2,045 ( $C_{15}$ ), 2,052 ( $C_{16}$ ) получаем следующие параметры рекуррентного соотношения (1):  $a = 0,83 \pm 0,01$ ,  $b = 0,36 \pm 0,02$ ,  $r = 0,9994$ ,  $S_0 = 0,002$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon(n) \approx 2,1$ . Кроме того, именно для неполярных соединений с малыми значениями  $\varepsilon$  точнее всего выполняется соотношение Максвелла ( $\varepsilon \approx n^2$ , где  $n$  — показатель преломления) [22], абсолютно неприменимое для соединений с высокой диэлектрической проницаемостью (см. табл. 2 и 3).

Таким образом, вывод о возможности характеристики органических соединений различных гомологических рядов с одинаковой гомологической разностью ( $CH_2$ ), ранее сформулиро-

ванный на примере нормальной температуры кипения [ 7 ], подтвержден для диэлектрической проницаемости. Интересно заметить, что среди многочисленных физико-химических свойств органических соединений, для которых известны различные способы теоретических оценок [ 1, 2, 23 ], именно диэлектрическая проницаемость представлена хуже всех, так что упомянутое соотношение Максвелла оказывается едва ли не наиболее известным.

Предварительные оценки показывают, что аналогичная аппроксимация едиными рекуррентными соотношениями возможна и для других свойств органических соединений (динамической вязкости, поверхностного натяжения, растворимости в воде и др.). Конечно же, все такие примеры требуют отдельного подробного рассмотрения.

Столь универсальный характер рекуррентных соотношений при аппроксимации крайне разнообразных по физико-химической природе свойств органических соединений, безусловно, требует своего обоснования. При этом его можно интерпретировать с разных позиций: а) как выявление хорошо известной в математике, но ранее не применявшейся в химии аппроксимирующей функции, и б) как новый общий закон изменения свойств органических соединений в гомологических рядах. Не претендуя на исчерпывающее математически строгое доказательство рекуррентных вариаций различных свойств гомологов, автор хотел бы привести следующие доводы.

Во-первых, рекуррентные соотношения вида (1) соответствуют хорошо известному в химии принципу аддитивности. Предположим, что в последовательности любых свойств гомологов ( $A$ ) каждое следующее значение  $A(n+1)$  складывается из значения  $A(n)$  для предыдущего гомолога с некоторым коэффициентом  $k_1$  и инкремента для гомологической разности  $\Delta A(\text{CH}_2) = A(n) - A(n-1)$ , рассматриваемого с коэффициентом  $k_2$ , т.е.

$$A(n+1) = k_1 A(n) + k_2 [A(n) - A(n-1)] = (k_1 + k_2) A(n) - k_2 A(n-1).$$

Более того, в общем виде в такую авторегрессию могут входить значения  $A$  для гомологов с  $(n-2)$ ,  $(n-3)$  и меньшим числом атомов углерода в молекуле:

$$A(n+1) = k' A(n) + k'' A(n-1) + k''' A(n-3) + \dots \quad (8)$$

Однако еще одним интересным математическим свойством рекуррентных соотношений является то, что все линейные зависимости порядков выше первого (8) могут быть аппроксимированы линейными уравнениями вида (1), включающими значения  $A$  только для непосредственно предшествующих гомологов. Это положение легко проиллюстрировать следующим численным экспериментом.

Пусть  $A(0) = 1$ ,  $A(1) = 2$ ,  $k' = 0,9$ ,  $k'' = 0,8$ ,  $A(n+1) = k' A(n) + k'' A(n-1)$ .

Заданные условия соответствуют следующей числовой последовательности: 1, 2, 2,6, 3,94, 5,626, 8,215, 11,444, 16,872, 24,340, 35,404, ...

Исключая первую точку (по аналогии с аномалиями большинства свойств простейших гомологов), для оставшихся получаем следующие параметры линейного рекуррентного уравнения  $A(n+1) = a A(n) + b$ :

$$a = 1,46 \pm 0,01, b = -0,11 \pm 0,15, r = 0,99998, S_0 = 0,26.$$

Дальнейшее увеличение числа точек приводит к дальнейшему возрастанию  $r \rightarrow 1$ .

Если предположить, что свойства каждого органического соединения в гомологическом ряду зависят от свойств предыдущего гомолога и гомологической разности не аддитивно, а мультипликативно, т.е.

$$A(n+1) = [k_1 A(n)] \times \{k_2 [A(n) - A(n-1)]\},$$

то логарифмирование этого соотношения дает сумму логарифмов, для которой выполнение рекуррентных соотношений не вызывает сомнений.

Весьма необычную аналогию можно провести между рекуррентной аппроксимацией различных физико-химических констант органических соединений и аналогичной аппроксимацией известных числовых рекурсивных последовательностей (рядов Фибоначчи, Лукаса, Падована,



Перрина и, при необходимости, других). Такую аналогию нельзя рассматривать как строгое обоснование применимости рекуррентных соотношений, но она достаточно наглядна.

Числа Фибоначчи образуют рекурсивную последовательность, заданную следующим образом ([http://en.wikipedia.org/wiki/Fibonacci\\_numbers](http://en.wikipedia.org/wiki/Fibonacci_numbers)):

$$F(0) = 0, F(1) = 1, F(n) = F(n-1) + F(n-2), \text{ т.е. } 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, \dots$$

Параметры линейной рекуррентной зависимости  $F(n+1) = a F(n) + b$  (25 пар точек) равны:

$$a = 1,618 \pm 0,000, b = -0,02 \pm 0,04, r = 1,0, S_0 = 0,16.$$

Значение коэффициента  $a$  закономерно стремится к так называемому золотому сечению (1,61803...),  $b \rightarrow 0$ . Небезынтересно заметить, что, в полном соответствии со свойствами рекуррентных соотношений (1), их можно применять не только к самим числам Фибоначчи, но и к их логарифмам, что дает зависимость  $\log F(n+1) = a \log F(n) + b$  со следующими параметрами:

$$a = 1,003 \pm 0,002 \rightarrow 1, b = 0,466 \pm 0,013, r = 0,99996, S_0 = 0,03 \rightarrow 0.$$

Кроме чисел Фибоначчи известна другая числовая последовательность, определяемая идентичным выражением для каждого члена ряда, но с иными начальными условиями, а именно числа Лукаса ([http://en.wikipedia.org/wiki/Lucas\\_numbers](http://en.wikipedia.org/wiki/Lucas_numbers)):

$L(0) = 2, L(1) = 1, L(n) = L(n-1) + L(n-2)$ , образующие следующий ряд: 2, 1, 3, 4, 7, 11, 18, 29, 47, 76, 123, 199, 322, 521, ...

Последовательность чисел Лукаса характеризуется такими же параметрами линейной рекуррентной зависимости  $L(n+1) = a L(n) + b$  (28 пар точек), как и последовательность чисел Фибоначчи:

$$a = 1,618 \pm 0,000 \text{ (золотое сечение)}, b = 0,04 \pm 0,04 \rightarrow 0, r = 1,0, S_0 = 0,18 \rightarrow 0.$$

Таким образом, значения коэффициентов линейных рекуррентных уравнений (1) не зависят от начальных условий, определяющих ту или иную числовую последовательность, а определяются только правилом задания общего члена ряда. Этот вывод может быть подтвержден в результате сравнения еще двух менее известных числовых последовательностей:

числа Падована ([http://en.wikipedia.org/wiki/Padovan\\_sequence](http://en.wikipedia.org/wiki/Padovan_sequence)):

$P(0) = P(1) = P(2) = 1, P(n) = P(n-2) + P(n-3)$ , т.е. 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 16, 21, 28, 37, 49, 65, 86, 114, 151, 200, ..., что соответствует линейной рекуррентной зависимости  $P(n+1) = a P(n) + b$  со следующими параметрами (20 пар точек):

$$a = 1,325 \pm 0,002, b = -0,02 \pm 0,08 \rightarrow 0, r = 0,99999, S_0 = 0,30 \rightarrow 0.$$

Другой ряд с таким же правилом формирования последовательности, но с другими начальными условиями образуют числа Перрина: ([http://en.wikipedia.org/wiki/Perrin\\_number](http://en.wikipedia.org/wiki/Perrin_number)):

$$P(0) = 3, P(1) = 0, P(2) = 2, P(n) = P(n-2) + P(n-3),$$

т.е. 3, 0, 2, 3, 2, 5, 5, 7, 10, 12, 17, 22, 29, 39, 51, 68, 90, 119, 158, 209, 277, ...

что соответствует таким же, как и в предыдущем случае (20 пар точек), коэффициентам рекуррентного уравнения (1):

$$a = 1,324 \pm 0,004, b = 0,1 \pm 0,3 \rightarrow 0, r = 0,99994, S_0 = 0,96.$$

Следовательно, суть рассматриваемой аналогии сводится к следующему. Если одни и те же свойства гомологов разных классов органических соединений считать эквивалентными различным начальным условиям задания числовых последовательностей, а их однотипные вариации при последовательном увеличении молекул на постоянную гомологическую разность — общему правилу формирования таких числовых последовательностей, то сравнение подобных посылок и объясняет совпадение коэффициентов линейных рекуррентных соотношений вида (1) как для числовых рядов, так и для совокупностей физико-химических констант гомологов.

Таким образом, возможность применения единых рекуррентных соотношений первого порядка для аппроксимации различных свойств гомологов не только отдельных рядов, но и соединений любой химической природы, ранее установленная для нормальной температуры кипения, распространена на диэлектрическую проницаемость. Подобный уровень обобщения за-

кономерностей вариаций физико-химических констант достигнут впервые. В качестве обоснования столь универсального характера рекуррентных соотношений рассмотрена аналогия между аппроксимацией различных констант гомологов и рекурсивных числовых последовательностей (ряды Фибоначчи и их аналоги).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция) / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1971.
2. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. – Л.: Химия, 1976.
3. Zenkevich I.G. // Lect. Ser. Comput. Comput. Sci. – 2005. – **4В**. – P. 1574 – 1577.
4. Zenkevich I.G. // Журн. орган. химии. – 2006. – **42**, вып. 6. – С. 9 – 20.
5. Zenkevich I.G. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 10. – С. 1841 – 1848.
6. Zenkevich I.G. // Lect. Ser. Comput. Comput. Sci. – 2006. – **7В**. – P. 1382 – 1385.
7. Zenkevich I.G. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 11. – С. 1816 – 1820.
8. Zenkevich I.G. // Там же. – С. 1821 – 1833.
9. Cormen T.H., Leiserson C.E., Rivest R.L., Stein C. Introduction to Algorithms. 2nd Edn., Ch. 4. – N. Y.: MIT Press & McGraw-Hill, 1990. – P. 62.
10. Романко В.К. Разностные уравнения. – М.: Бинوم, 2006.
11. Олейник В.Л. // Соросовский образов. журн. – 2001. – **7**, № 3. – С. 114 – 120.
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/Recurrent>
13. Bourke P. Autoregression Analysis. <http://astronomy.swin.edu.au/~pbourke/other/ar/>
14. Wiener H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – **69**. – P. 17 – 20, 2636 – 2638.
15. Wiener H. // J. Phys. Chem. – 1948. – **52**. – P. 425 – 430, 1082 – 1089.
16. Hosoya H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – **44**, N 9. – P. 2332 – 2339.
17. Hosoya H., Kawasaki K., Mizutani K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1972. – **45**, N 11. – P. 3415 – 3421.
18. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. 3-е изд. Т. 1. – Л.: Химия, 1971.
19. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Version 2006 / Ed. D.R. Lide. – L., 2006 (CD-ROM).
20. Filho O.C., Rasmussen P. // Braz. J. Chem. Eng. – 2000. – **17**, N 2. – P. 117 – 131.
21. Lenkins S., Hodgetts T.E., Clarke R.N., Preece A.W. // Meas. Sci. Technol. – 1990. – **1**. – P. 691 – 702.
22. Гуршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1961.
23. Methods of Artist Property Estimation. List of References Sorted by Properties. DDBST Software & Separation Technology GmbH (<http://www.ddbst.de>).