

ПРОГНОЗНАЯ ФУНКЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Э.К. Спирин, А.Г. Мальчик

Ранее было показано, что полиномиальная модель зависимости $f(x) - \varphi(P)$, где первый член представляет собой некоторую функцию атомного номера, номера периода, диады и т.п., а отвечающая ему ордината $\varphi(P)$ - произвольно взятое свойство в выбранной последовательности атомов, дает надежные значения при прогнозной оценке свойств также и сложных или новых веществ, подтверждая, таким образом, как классическую, так и современную формулировки Периодического закона Д.И. Менделеева [1]. Ниже рассмотрено, как эта закономерность проявляется в гомологических рядах органических веществ.

Ключевые слова: Периодический закон, прогноз, органические гомологи, полиномиальный подход.

Периодический закон Д. И. Менделеева относится не только к простым веществам, но и их соединениям. Поэтому без рассмотрения возможностей прогноза свойств этих последних торжество великого канона будет неполным. Правда, трудностей, ожидающих нас на этом пути, несопоставимо больше, чем при изучении составляющих периодической системы. Во-первых, многообразие уже известных химических соединений на несколько порядков превосходит численность открытых или полученных искусственным путем членов натурального ряда элементов. Во-вторых, и это самое главное, степень изученности их свойств сильно отстает от таковой для простых веществ. В-третьих, данные различных источников, даже тех, которые принято считать фундаментальными справочными изданиями, нередко настолько расходятся между собой, что это может поставить в тупик при выборе даже согласованных между собой показателей.

Исследования проводились с использованием данных по свойствам органических соединений, для которых гомологические ряды с известными значениями показателей насчитывают десятки членов, например, C_nH_{2n+2} (табл.1). Для элиминирования явления альтернации, свойственного таким последовательностям, общий ряд разбит на нечетное (блок а) и четное (блок б) подмножества, которые в согласии с разработанными ранее способом [1, с.22-45; 2, с.37-50, 59-105] выразим в виде полиномов третьего порядка для какого-либо свойства. В качестве такового выбраны энтальпии испарения $\Delta H_{исп}$. Справочные значения свойств приняты по [3], значения переменных следующие: ΣZ -

сумма атомных номеров входящих в формулу соединения элементов, ΣA - сумма их атомных масс с учетом стехиометрии.

Таблица 1

Вещество	$\Delta H_{исп}$ (табл.)	ΣA	ΣZ	$\Delta H_{исп}$	$\Delta H_{исп}$	
1	2	3	4	5	6	7
CH_4	8,4	16	10	8,4	8,4	а
C_3H_8	18,9	44	26	18,9	18,9	
C_5H_{12}	25,9	72	42	25,8	25,8	
C_7H_{16}	31,8	100	58	31,7	31,7	
C_9H_{20}	36,8	128	74	37,0	37,0	
$C_{11}H_{24}$	41,4	156	90	41,6	41,6	
$C_{13}H_{28}$	45,7	184	106	45,8	45,8	
$C_{15}H_{32}$	49,3	212	122	49,5	49,5	
$C_{17}H_{36}$	53,1	240	138	52,9	52,9	
$C_{19}H_{40}$	56,4	268	154	56,0	56,0	
$C_{21}H_{44}$	58,9	296	170	58,7	58,8	
$C_{23}H_{48}$	61,4	324	186	61,3	61,3	
$C_{25}H_{52}$	63,5	352	202	63,6	63,7	
C_2H_6	14,7	30	18	14,7	14,7	б
C_4H_{10}	22,2	58	34	22,2	22,2	
C_6H_{14}	28,8	86	50	28,6	28,7	
C_8H_{18}	34,3	114	66	34,3	34,3	
$C_{10}H_{22}$	39,3	142	82	39,3	39,3	
$C_{12}H_{26}$	43,5	170	98	43,9	43,8	
$C_{14}H_{30}$	47,7	198	114	48,0	47,8	
$C_{16}H_{34}$	51,4	226	130	51,8	51,3	
$C_{18}H_{38}$	54,8	254	146	54,6	54,3	
$C_{20}H_{42}$	57,7	282	162	57,5	57,5	
$C_{22}H_{46}$	60,2	310	178	60,2	60,2	
$C_{24}H_{50}$	62,7	338	194	62,7	62,7	

Выбранное свойство, а также прочие характеристики представленной последовательности и других регулярных гомологических рядов, очень хорошо описываются кубическими полиномами как в вариантах Д.И.

Менделеева ($\Sigma A - \Delta H_A$), так Ван ден Брука ($\Sigma Z - \Delta H_Z$), для выбранного примера это столбцы 3-5 и 4-6 соответственно. Максимальное отклонение по обоим вариантам не превышало 0,4 единицы измеряемой величины. Это дает основание в табличных иллюстрациях приводить результаты только по одной из использованных систем.

Для блока a таблицы значения коэффициентов кубического полинома:

(по ΣZ): $\alpha_0=0,008302516$; $\alpha_1=1,56127897$;

$\alpha_2= -14,17375306$; $\alpha_3=96,35561358$

(по ΣA): $\alpha_0=0,008409352$; $\alpha_1=2,68685399$;

$\alpha_2= -42,16697043$; $\alpha_3=440,01480662$

для блока b

(по ΣZ): $\alpha_0=0,00835336$; $\alpha_1=1,5293957$;

$\alpha_2= -11,2858962$; $\alpha_3=55,6563446$

(по ΣA): $\alpha_0=0,008379058$; $\alpha_1=2,664453$;

$\alpha_2= -38,88612793$; $\alpha_3=319,1482381$

Заслуживает внимание и табл.2 для температур плавления представителей того же гомологического ряда. Максимальное расхождение табличных данных с расчетом не превышает 1,7 К для интервала $C_nH_{2n} \div C_{40}H_{82}$. Заметим, что данные по температурам одни из самых переменных в разных источниках. Поэтому такой разброс табличных и расчетных значений на достаточно протяженном интервале не кажется чрезмерным.

Таблица 2

Число атомов С	ΣZ	$T_{пл.}$		Блок
		Табл.	Расч.	
1	2	3	4	5
1	10	90,7	90,7	a
3	26	83,5	83,5	
5	42	143,5	143,5	
7	58	182,6	183,0	
9	74	219,7	218,9	
11	90	247,6	247,0	
13	106	267,8	267,9	
15	122	283,1	283,7	
17	138	295,2	295,8	
19	154	305,0	305,6	
21	170	313,4	313,6	
23	186	320,7	320,4	
25	202	326,7	326,3	
27	218	332,1	331,5	
29	234	336,6	336,2	
31	250	340,5	340,5	
33	266	344,3	344,3	
35	282	347,7	347,9	
37	298	350,9	351,3	
39	314	353,5	354,3	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
2	18	90,4	90,4	b
4	34	134,9	134,6	
6	50	179,9	179,6	
8	66	216,4	214,9	
10	82	243,5	241,8	
12	98	263,6	262,5	
14	114	278,7	278,8	
16	130	291,4	291,8	
18	146	301,4	302,4	
20	162	309,6	311,2	
22	178	317,2	318,5	
24	194	323,8	324,8	
26	210	329,5	330,1	
28	226	334,5	334,8	
30	242	339,2	338,8	
32	258	342,4	342,4	
34	274	345,9	345,6	
36	290	349,1	348,4	
38	306	352,2	350,9	
40	322	354,7	353,2	

Для блока a: $\alpha_0=0,002668$; $\alpha_1=0,039402$;

$\alpha_2= 8,204825$; $\alpha_3= -77,629670$

Для блока b: $\alpha_0=0,002526$; $\alpha_1=0,085959$; $\alpha_2= 4,412745$;

$\alpha_3= -57,495845$;

в обоих случаях $f(x) = 1/Z$; $\varphi(y) = 1/T_{пл.}$ [1, стр.51].

Табл.3 интересна тем, что она демонстрирует влияние структуры входящих в состав гомологического ряда объектов на правомочность их включения в этот ряд. В столбце 3 приведены значения температур плавления ($T_{пл.}$) монокарбоновых кислот (справочные) с нечетным числом атомов С в брутто-формуле $C_nH_{2n}O_2$ (блок a). Расхождение справочных и расчетных значений достигло ~ 14 К. Для кислот с четным С расхождение не столь велико (блок b), но все же выходит за рамки допустимого ~ 6 К. Причина становится ясной, если рассмотреть структурные формулы соединений.

Муравьиная кислота: $H - COOH$.

Уксусная кислота: $CH_3 - COOH$, т.е. в ней появляется группа CH_3 , которой в муравьиной кислоте не было, исчезает атом Н и нет группы CH_2 .

Наконец, в пропионовой и далее кислотах окончательно формируется структура карбоновых кислот: $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$, и только с этого момента расчетные и табличные значения будут адекватны. Результаты расчетов и их расхождение с табличными данными - того же порядка, что и табл.2

Таблица 3

Кислота	ΣA	T_{np}			Б л о к
		Табл.	Расч.	Расч.	
1	2	3	4	5	6
HAc	46	281,5	282,5	-	а
C ₂ H ₅ Ac	74	252,4	244,3	252,0	
C ₄ H ₉ Ac	102	238,7	252,9	241,0	
C ₆ H ₁₃ Ac	130	265,7	267,4	262,3	
C ₈ H ₁₇ Ac	158	285,5	282,2	284,0	
C ₁₀ H ₂₁ Ac	186	301,8	296	302,1	
C ₁₂ H ₂₅ Ac	214	315,0	308,7	316,3	
C ₁₄ H ₂₉ Ac	242	325,5	320,0	327,4	
C ₁₆ H ₃₃ Ac	270	334,4	330,3	336,0	
C ₁₈ H ₃₇ Ac	298	341,4	339,6	342,8	
C ₂₀ H ₄₁ Ac	326	348,4	348,0	348,0	
C ₂₂ H ₄₅ Ac	354	351,9	355,6	352,2	
C ₂₄ H ₄₉ Ac	382	356,4	362,6	355,5	
C ₂₆ H ₅₃ Ac	410	360,7	369,0	358,1	
CH ₃ Ac	60	290,0	290,5	-	б
C ₃ H ₇ Ac	88	267,9	264,3	267,8	
C ₅ H ₁₁ Ac	116	269,8	275,7	270,8	
C ₇ H ₁₅ Ac	144	289,5	290,2	288,0	
C ₉ H ₁₉ Ac	172	304,4	303,5	304,5	
C ₁₁ H ₂₃ Ac	200	317,1	315,2	318,1	
C ₁₃ H ₂₇ Ac	228	327,2	325,3	328,9	
C ₁₅ H ₃₁ Ac	256	336,0	334,0	337,4	
C ₁₇ H ₃₅ Ac	284	342,6	341,5	344,1	
C ₁₉ H ₃₉ Ac	312	349,4	348,1	349,3	
C ₂₁ H ₄₃ Ac	340	353,2	354,9	353,5	
C ₂₃ H ₄₇ Ac	368	357,1	359,1	356,9	
C ₂₅ H ₅₁ Ac	396	360,6	363,7	359,6	

Для блока а,
столбец 4: $\alpha_0=0,001962$; $\alpha_1=0,344724$;
 $\alpha_2=-16,001684$; $\alpha_3=160,256645$
столбец 5: $\alpha_0=0,002745$; $\alpha_1=-0,088189$;
 $\alpha_2=51,022761$; $\alpha_3=-2796,89$

Для блока б,
столбец 4: $\alpha_0=0,002282$; $\alpha_1=0,188347$;
 $\alpha_2=-0,169335$; $\alpha_3=-417,338017$
столбец 5: $\alpha_0=0,026982$; $\alpha_1=-0,656623$;
 $\alpha_2=41,796610$; $\alpha_3=-2533,156275$

Если это предположение справедливо, оно должно быть воспроизводимо и в других случаях. Рассмотрим температуры плавления дикарбоновых кислот общей формулы Ac - (CH₂)_n - Ac (табл.4). В последовательности четных n щавелевая кислота не содержит групп - CH₂-. Её формула HOOC-COOH. Значит, разброс значений при обсчете столбца 5 в табл.4 должен быть значимо выше, чем в столбце 6, что и наблюдается в действительности: в первом случае максимальное отклонение составляет более 7 К, во втором 1,6 К.

Таблица 4

n	Кислота	ΣZ	T_{np}		
			Табл.	Расч.	Расч.
1	2	3	4	5	6
0	Щавелевая	46	452,7	454,1	-
2	Янтарная	54	461,2	454,3	460,
4	Адипиновая	62	426,2	433,3	427,
6	Пробковая	70	414,2	415,7	413,
8	Себаценовая	78	407,7	404,8	406,5
10	Декандикарбоновая	86	401,2	399,5	402,5
12	Додекандикарбоновая	94	399,2	398,4	399,8
14	Тетрадекановая	102	398,2	399,2	397,

Таким образом, приведенные выше данные говорят о том, что использование полиномиальной концепции для прогноза свойств органических веществ весьма перспективно и может дать большой объем полезной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спирин Э.К., Спирин К.Э. Новые возможности Периодического закона Д.И. Менделеева: монография. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. - 162с.
2. Спирин Э.К., Спирин К.Э. Периодический закон и проблема прогноза свойств новых элементов. - Новосибирск, изд-во НИПКИПРО, 2003. - 123с.
3. <http://e-science.ru/chemistry/theory/org/1>
4. (дата обращения 07.02.2014г.)

Спирин Э. К. - д.т.н., профессор, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и физического воспитания Юргинского технологического института (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ЮТИ ТПУ), e-mail: 14eks@mail.ru, тел. 8-913-928-14-71

Мальчик А. Г. - к.т.н., доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и физического воспитания Юргинского технологического института (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ЮТИ ТПУ), e-mail: ale-malchik@yandex.ru., тел. 8-923-603-23-76.