

А. Н. ГЕТАЛО, В. А. МИКИТЕНКО, Г. М. КУЗЬМЕНКО, А. М. ХЛОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРЗАМЕЩЁННОГО ГЕПТИЛОВОГО СПИРТА

На основе экспериментальных данных о температурных зависимостях показателя преломления и плотности гептанола-1 и 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанола-1 исследовано влияние замещения атомов водорода атомами фтора в молекуле одноатомного спирта на оптические свойства и строение молекулы фторзамещенного спирта.

Фторзамещенные соединения находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, технике и продолжают внедряться в новые сферы производства. Поэтому детальное изучение физических свойств фторзамещенных веществ определяет практическую ценность и новые сферы использования данных соединений [1]. Цель настоящей работы заключается в определении влияния замещения в молекуле нормального алифатического спирта боковых атомов водорода более массивными атомами фтора на оптические свойства фторзамещенной молекулярной жидкости.

Объектами исследования являются гептанол-1 ($C_7H_{15}OH$) и его фторпроизводный аналог – 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанол-1 ($H(CF_2)_6CH_2OH$), некоторые сведения о котором можно найти в работе [2], однако физико-химические свойства данного соединения остаются малоизученными. Измерения показателя преломления и плотности жидкостей проводились в интервале температур 303–333 К. Плотность (ρ) определяли пикнометрическим методом с суммарной погрешностью 0,05 %; показатель преломления (n_D) измеряли рефрактометром ИРФ-454Б с погрешностью $2 \cdot 10^{-4}$ согласно методике, изложенной в работе [3]. Значения температурных зависимостей экспериментальных величин (ρ и n_D) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Температурные зависимости плотности и показателя преломления гептанола-1 и 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанола-1

T, К	Гептанол-1 ($C_7H_{15}OH$)		Додекафторгептанол-1 ($C_7H_3F_{12}OH$)	
	$\rho, \text{кг} / \text{м}^3$	n_D	$\rho, \text{кг} / \text{м}^3$	n_D
283	830,1	1,4263	1781,3	1,3216
293	821,9	1,4232	1761,6	1,3183
303	813,7	1,4221	1743,4	1,3150
313	805,5	1,4171	1725,2	1,3118
323	797,2	1,4132	1706,1	1,3086
333	789,0	1,4119	1687,1	1,3053

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать выводы, что с заменой двенадцати атомов водорода на атомы фтора в молекуле гептанола-1 наблюдается повышение плотности на 114,3 % и уменьшение показателя преломления на 8 %. Температурные зависимости $\rho = \rho(T)$ и $n_D = n_D(T)$ носят линейный характер и с ростом температуры монотонно убывают.

Далее для сравнения молекулярного строения гептанола-1 и его фторзамещенного аналога мы обратились к мольной рефракции. Относительно мольной рефракции можно сказать, что это величина обладает свойствами аддитивности, а потому может быть рассчитана добавлением рефракционных констант, исходя из строения молекулы. Расчет прогнозируемой аддитивной рефракции проводят по атомным рефракциям, рефракциям связей, групповым рефракциям, структурным инкрементам, используя таблицы Фогеля [3]. Мольную рефракцию рассчитывали на основе экспериментальных данных, используя формулу Лорентц-Лоренца:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (1)$$

где n – показатель преломления, M – молярная масса, ρ – плотность. Различие между значениями рассчитанной экспериментально по формуле (1) и аддитивной величинами мольной рефракции называется экзальтацией мольной рефракции. Причинами экзальтации, кроме погрешностей измерения и усредненности аддитивных констант, являются кратные связи, разветвления скелета, пространственные конформации молекул. С увеличением молекулярной массы и длины молекул вещества величина экзальтации может принимать большие значения.

Экспериментальные молярные рефракции гептанола и додекафторгептанола, рассчитанные по формуле (1), отличаются незначительно, что свидетельствует о сходстве структур этих спиртов [4]. Для гептилового спирта значение экспериментальной и расчетной молярной рефракции совпадают в пределах погрешности эксперимента, в то время как для додекафторгептанола экспериментальное значение значительно отличается от рассчитанных значений по таблицам Фогеля [3]. Это свидетельствует о наличии особенностей структуры, вызывающих экзальтацию молекулярной рефракции. Ссылаясь на исследование [1], можно предположить наличие стерического эффекта галогена-заместителя в молекуле додекафторгептанола, что вызывает отталкивание между соседними атомами фтора. Как правило, проявлением стерического эффекта является изменение длины связей и валентного угла между углеводородным скелетом и галогеном, что вызывает напряжение внутримолекулярной структуры и ее изменение. Мы считаем, что вследствие этого зигзагоподобная структура молекулы алифатического спирта изменяется в пользу спирального размещения атомов фтора в молекуле фторзамещенного спирта [5]. Подобную картину мы наблюдали для молекулы фторзамещенного пропилового спирта в работе [6] (рис. 1).

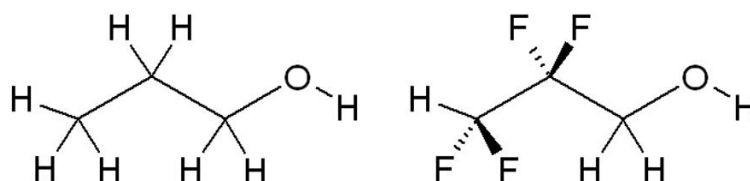


Рисунок 1 – Схематическая структура молекулы пропанола-1 (слева) и молекулы 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 (справа) [6]

Таким образом, на основе экспериментальных данных о температурных зависимостях показателя преломления и плотности гептанола-1 и 1H,1H,7H-додекафторгептанола-1 исследовано влияние замещения атомов водорода атомами фтора в молекуле одноатомного спирта на оптические свойства и строение молекулы фторзамещенного спирта. С заменой двенадцати атомов водорода на атомы фтора в молекуле гептанола-1 наблюдается повышение плотности и уменьшение показателя преломления. Высока вероятность изменения структуры молекулы 1H,1H,7H-додекафторгептанола-1 по сравнению со строением молекулы гептанола-1: зигзагоподобная структура молекулы алифатического спирта изменяется в пользу спирального размещения атомов фтора в молекуле фторзамещенного спирта.

Список литературы

1. Kirsch, P. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications* / P. Kirsch. – Germany : Wiley, 2004. – 320 p.
2. Максимов, Б. Н. *Промышленные фторорганические продукты : справочник* / Б. Н. Максимов. – Л. : Химия, 1990. – 462 с.
3. Иоффе, Б. В. *Рефрактометрические методы химии* / Б. В. Иоффе. – Л. : Химия, 1983. – 352 с.
4. Булавін, Л. А. Вплив фторування нормальних аліфатичних спиртів на їх фізичні властивості / Л. А. Булавін, А. М. Гетало, О. П. Руденко, О. В. Хорольський // *Український фізичний журнал*. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 429–433.
5. Гетало, А. Н. Реологические, оптические и диэлектрические свойства 1H,1H,7H-додекафторгептанола-1 и гептанола-1 / А. Н. Гетало, А. В. Хорольский, А. М. Займак, С. А. Стеценко // *Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне*. – 2015. – № 1 (186). – С. 89–94.
6. Руденко, О. П. Реологічні та оптичні властивості 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1 / О. П. Руденко, О. В. Хорольський, А. М. Гетало, О. В. Саєнко // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. – 2010. – № 1. – С. 223–226. – (Серія: фізико-математичні науки).

Based on experimental data about temperature dependencies of density and index of refraction of 1-heptanol and 1H,1H,7H-dodecafluoro-1-heptanol, the influence of the substitution of the hydrogen atoms by the fluorine atoms in the 1-heptanol molecule on optical properties and the structure of the fluorinated alcohol molecule was investigated.

Гетало Андрей Николаевич, аспирант Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, npnu20@gmail.com.

Микитенко Валерий Александрович, студент физико-математического факультета Полтавского национального педагогического университета имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, npnu20@gmail.com.

Кузьменко Григорий Михайлович, кандидат педагогических наук, доцент, Полтавский национальный педагогический университет имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, npnu20@gmail.com.

Научный руководитель – *Хлопов Андрей Михайлович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Полтавский национальный педагогический университет имени В. Г. Короленко, Полтава, Украина, hyperpotential@gmail.com.