


DOI 10.36074/grail-of-science.02.04.2021.068

ОЦІНКА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕННЯ ФТОРЗАМІЩЕНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Хорольський Олексій Вікторович 

канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри
загальної фізики і математики

*Полтавський національний педагогічний університет
імені В. Г. Короленка, УКРАЇНА*

Саєнко Олег Васильович 

канд. фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри
загальної фізики і математики

*Полтавський національний педагогічний університет
імені В. Г. Короленка, УКРАЇНА*

Для фізики рідин і рідинних систем значний інтерес являють фундаментальні аспекти вивчення галогензаміщених органічних сполук. Усі молекулярні рідини підпорядковуються рівнянню Ван дер Ваальса, що призводить до подібності фізичних властивостей рідин. Тобто у певних координатах спостерігається подібність поведінки фізичних властивостей рідин з відхиленнями, які не перевищують 4-5 % [1]. Тому варто очікувати, що фторзаміщення в органічній сполуці не може докорінно змінити структуру молекули і зруйнувати подібність поведінки фізичних властивостей, а тільки призведе до зміни параметрів потенціалу міжмолекулярної взаємодії. Тобто причинами подібності фізичних властивостей фторзаміщених органічних рідин із їх незаміщеними аналогами є:

– підпорядкування властивостей молекулярних рідин рівнянню Ван дер Ваальса, яке справджується для рідин з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії;

– заміна атомів Гідрогену атомами Фтору не може докорінно змінити поведінку фізичних властивостей рідини, а лише відобразиться на глибині максимумів і мінімумів потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

Метою даної роботи є окреслення методики оцінки температур плавлення фторзаміщених органічних сполук із подібності поведінки їх реологічних властивостей.

Подібність будови молекул фторзаміщених і незаміщених органічних сполук дає можливість зробити припущення про подібність їхніх фізичних властивостей. Подібність у поведінці зсувних в'язкостей низькомолекулярних рідин пов'язана з однаковою структурою їх усереднених міжчастинкових потенціалів і є наслідком оберտального руху молекул у рідинах [1]. Видається зрозумілим, що в межах груп «органічна сполука – фторзаміщена органічна

сполука – перфторзаміщена органічна сполука» залежності нормованої кінематичної в'язкості від нормованої температури мають демонструвати подібну поведінку, а відповідні криві можуть бути суміщені в межах похибки експерименту за певних умов. Для уникнення впливу початкової точки на ступінь подібності будемо розглядати не нормування на реологічну властивість при певній температурі в межах однієї речовини, а відношення реологічної властивості фторзаміщеної сполуки до реологічної властивості органічної сполуки при тій же температурі у межах груп «органічна сполука – фторзаміщена органічна сполука – перфторзаміщена органічна сполука» [2]. Умову подібності температурних залежностей кінематичних в'язкостей сформуємо у вигляді співвідношення:

$$\frac{v_F(\tilde{t})}{v_H(\tilde{t})} = \psi(\tilde{t}), \quad \tilde{t} = \frac{T}{T_m}, \quad (1)$$

де: $v_F(\tilde{t})$ – кінематична в'язкість фторзаміщеної сполуки при приведеній температурі \tilde{t} ,

$v_H(\tilde{t})$ – кінематична в'язкість органічної сполуки при цій же приведеній температурі \tilde{t} ,

T_m – температура плавлення органічної сполуки [2].

Визначення температури плавлення фторзаміщеної органічної сполуки $T_m(F_2)$ має відповідати співвідношенню:

$$T_m(F_2) = T_m(F_1) \frac{T_{\min}(F_2)}{T_{\min}(F_1)}, \quad (2)$$

де: $T_m(F_1)$ – відома температура плавлення першої фторзаміщеної сполуки,

$T_{\min}(F_1)$ – температура, при якій спостерігається мінімум температурної залежності реологічної властивості першої фторзаміщеної сполуки,

$T_{\min}(F_2)$ – температура, при якій спостерігається мінімум температурної залежності реологічної властивості другої фторзаміщеної сполуки [2].

Підкреслимо важливу обставину, що перехід від нормування на реологічну властивість при певній температурі в межах однієї речовини до відношення реологічної властивості фторзаміщеної сполуки до реологічної властивості органічної сполуки при тій же температурі призводить до переходу від монотонності спадних кривих до немонотонності залежностей.

Продемонструємо методику оцінки температур плавлення на прикладі нормальних аліфатичних спиртів пропанолу-1 (C_3H_7OH) і гептанолу-1 ($C_7H_{15}OH$) та їх фторзаміщених аналогів – 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1 ($HC_2F_2CF_2CH_2OH$), 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 ($CF_3CF_2CH_2OH$), 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанолу-1 ($H(CF_2)_6CH_2OH$) та 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1 ($CF_3(CF_2)_5CH_2OH$). Фторзаміщені спирти синтезовані відділом хімії фторорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України. Використано 1Н,1Н-пентафторпропанол-1 і 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1 виробництва TCI Chemicals, дані про температури плавлення для яких відсутні в джерелах.

Таблиця 1

Порівняння експериментально отриманих температур плавлення (T_m^{exp})
із розрахунковими результатами та оцінками пропонованої роботи

Сполука	T_m^{exp}, K	T_m^{JR}, K	T_m^{GO}, K	T_m^{LG}, K	Робота [2]
Пропанол-1	147	184,4	212,0	216,0	-
2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1	258	174,2	194,4	223,3	-
1Н,1Н-Пентафторпропанол-1	-	192,2	189,9	207,3	244,5
Гептанол-1	242	229,5	264,8	262,4	-
1Н,1Н,7Н-Додекафторгептанол-1	259	233,6	236,6	258,1	-
1Н,1Н-Тридекафторгептанол-1	-	251,7	237,6	245,2	255,0

взято з [2]

Порівняємо отримані нами оцінки температур плавлення з найпоширенішими наближеними методами розрахунку температури плавлення (табл. 1): за допомогою групових внесків у структуру молекули – метод Джобака і Рейда (T_m^{JR}), із температури кипіння – метод Лоренца і Герца (T_m^{LG}), із температури кипіння та групових внесків – метод Голда й Оглі (T_m^{GO}) [2]. Підкреслимо, що вказані методи розрахунку температур плавлення є статистичними й ґрунтуються на узагальненні експериментальних даних різних класів сполук, а середня відносна похибка розрахунків може сягати 35 %. Як засвідчують уміщені в табл. 1 дані, відхилення експериментальних температур плавлення від розрахованих за допомогою статистичних методів можуть бути пов'язані із недостатнім врахуванням ролі водневих зв'язків у спиртах.

Таким чином, запропонований метод оцінки характерних температур із реологічних даних рідин, які мають подібну структуру молекул, зокрема – органічних сполук та їх галогенпохідних, потребує подальших обґрунтувань та експериментальних перевірок для низки класів сполук.

Список використаних джерел:

- [1] Makhlaichuk, P. V., Makhlaichuk, V. N., Malomuzh, N. P. (2017) Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type. *Journal of Molecular Liquids*, (225), 577–584. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.101>
- [2] Hetalo, A. M., Khorolskyi, O. V., Stetsenko, S. A., Samoilenko, S. O., & Svechnikova, O. S. (2020) Similar Behavior of Rheological Properties and the Evaluation of the Melting Temperatures of Fluorinated Aliphatic Alcohols. *Ukrainian Journal of Physics*, (65), 419–427. <https://doi.org/10.15407/ujpe65.5.419>