

А.М. ГЕТАЛО,<sup>1</sup> О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ,<sup>1</sup> С.А. СТЕЦЕНКО,<sup>2</sup> С.О. САМОЙЛЕНКО,<sup>2</sup>  
О.С. СВЕЧНИКОВА<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка  
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36000; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)

<sup>2</sup> Вищий державний навчальний заклад України “Українська медична стоматологічна академія”  
(Вул. Шевченка, 23, Полтава 36011)

<sup>3</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

## ПОДІБНІСТЬ ПОВЕДІНКИ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ОЦІНКА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕННЯ ФТОРЗАМІЩЕНИХ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ

УДК 534.2

На основі експериментальних даних про температурні залежності в'язкості, густини і показника заломлення та спираючись на закони подібності виявлено особливості структури молекул фторзаміщених спиртів. Порівняння молекулярних рефракцій фторзаміщених та незаміщених спиртів дозволило виявити незначну зміну структури молекул фторзаміщених спиртів: ймовірна зміна розташування атомів фтору в молекулі спирту при збереженні подібності структури до будови аліфатичних спиртів. Виявлено подібність поведінки реологічних властивостей 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1 і 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 у порівнянні з пропанолом-1 та 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанолу-1 і 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1 у порівнянні з гептанолом-1. Запропоновано метод оцінки температур плавлення галогензаміщених молекулярних рідин, який ґрунтується на подібності поведінки їх реологічних властивостей. Отримано оцінки температур плавлення 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1  $T_m = (244,5 \pm 1,0)$  К та 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1  $T_m = (255,0 \pm 1,0)$  К, які відсутні у літературних джерелах.

**Ключові слова:** фторзаміщений спирт, в'язкість, густина, закон подібності, температура плавлення.

### 1. Вступ

Фторзаміщені аліфатичні спирти використовуються як проміжні продукти у фармакології та органічному синтезі; як специфічні розчинники, компоненти високотемпературних теплоносіїв, мастильних матеріалів і клеїв; при виготовленні пестицидів та електропровідних добавок для електрохімічного фторування та продовжують опанувати нові сфери використання, виступаючи мономерами для отримання полімерних матеріалів [1, 2]. Перспективним напрямком фізики рідин і рідинних систем є дослідження фізичних властивостей нормальних аліфатичних спиртів та їх водних розчинів [3–5]. Зокрема, вивченню структури

та властивостей пропанолу-1 та гептанолу-1 присвячено ряд робіт українських вчених [6–10]. У той самий час, незважаючи на широке використання фторзаміщених спиртів у різних галузях промисловості, їх фізичні властивості (навіть температури плавлення та кипіння) і досі залишаються малодослідженими.

Для фізики рідин і рідинних систем значний інтерес становлять фундаментальні аспекти вивчення галогенпохідних 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% [11]. Тому варто очікувати, що фторзаміщення в органічній рідині не може докорінно змінити структуру молекули і зруйнувати подібність по-

© А.М. ГЕТАЛО, О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ,  
С.А. СТЕЦЕНКО, С.О. САМОЙЛЕНКО,  
О.С. СВЕЧНИКОВА, 2020

ведінки фізичних властивостей, а тільки призведе до зміни параметрів потенціалу міжмолекулярної взаємодії. Інакше кажучи, причинами подібності фізичних властивостей фторзаміщених рідин із їх незаміщеними аналогами є: 1) підпорядкування властивостей молекулярних рідин рівнянню Ван дер Ваальса, яке справджується для рідин з різними потенціалами міжмолекулярної взаємодії; 2) заміна атомів гідрогену атомами фтору не може докорінно змінити поведінку фізичних властивостей рідини, а лише відобразиться на глибині максимумів і мінімумів потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

Тому метою даної роботи є: 1) визначення впливу заміщення атомів гідрогену атомами фтору в молекулах нормальних аліфатичних спиртів на структуру молекул спирту; 2) спираючись на закони подібності, отримання оцінки температур плавлення малодосліджених фторзаміщених спиртів із подібності поведінки їх реологічних властивостей.

## 2. Експериментальна частина

Об'єктами дослідження є нормальні аліфатичні спирти марки "ЧДА" пропанол-1 ( $C_3H_7OH$ , далі –  $PrOH$ ), гептанол-1 ( $C_7H_{15}OH$ ,  $HepOH$ ) та їх фторзаміщені аналоги: 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 ( $HCF_2CF_2CH_2OH$ ,  $4F-PrOH$ ), 1Н,1Н-пентафторпропанол-1 ( $CF_3CF_2CH_2OH$ ,  $5F-PrOH$ ), 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанол-1 ( $H(CF_2)_6CH_2OH$ ,  $12F-HepOH$ ) та 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1 ( $CF_3(CF_2)_5CH_2OH$ ,  $13F-HepOH$ ). Фторзаміщені спирти 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 і 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанол-1 із чистотою 99,0% синтезовані відділом хімії фторорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України. Використано 1Н,1Н-пентафторпропанол-1 (>98,0%) і 1Н,1Н-тридекафторгептанол-1 (>95,0%) виробництва TCI Chemicals.

Експериментальні вимірювання реологічних властивостей проводилися в інтервалі температур 293–363 К із використанням стандартних методик. Густина ( $\rho$ ) визначалася пікнометричним методом з похибкою 0,05%. Кінематична в'язкість ( $\nu$ ) досліджувалась методом капілярної віскозиметрії, похибка вимірювань не перевищувала 1,0%. Показник заломлення ( $n_D$ ) вимірювали в інтервалі температур 293–333 К з похибкою  $2 \cdot 10^{-4}$  згідно з методикою [12].

## 3. Оптичні властивості та структура молекул фторзаміщених спиртів

Оптичні властивості молекулярних рідин, зокрема показник заломлення середовища, є чутливими до структури молекули речовини. Тому порівняння температурних залежностей показника заломлення та молекулярної рефракції фторзаміщених спиртів із такими ж залежностями аліфатичних спиртів покликані з'ясувати особливості структури молекул фторзаміщених спиртів.

Для виявлення особливостей структури досліджуваних сполук за допомогою молекулярної рефракції необхідно мати дані про склад і молекулярну масу речовини. Ця величина прямо пропорційна поляризації молекул і має властивості адитивності, тому її можна розрахувати додаванням ряду рефракційних констант складових, що входять в молекулу (атоми та їх групи, одиничні та кратні зв'язки, кільця тощо). Розрахунок прогнозованої молекулярної рефракції проводять за атомними рефракціями, груповими рефракціями, рефракціями зв'язків і структурними інкрементами, використовуючи табличні дані [12].

Розрахунок експериментальної молекулярної рефракції проведений за формулою Лорентц–Лоренца:

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

де  $n$  – показник заломлення,  $M$  – молекулярна маса,  $\rho$  – густина рідини.

Розбіжність між експериментальною  $R_D$  і адитивною  $R_{add}$  величинами молекулярної рефракції називається екзальтацією молекулярної рефракції. Основними причинами екзальтації, окрім таких факторів, як похибки вимірювання і наближений характер адитивних констант, є кратні зв'язки, розгалуження скелету, просторові конформації молекул. Величина екзальтації швидко зростає зі збільшенням довжини молекул та молекулярної маси досліджуваної речовини. Згідно з [12] умова  $R_D \cong R_{add}$  означає високу ймовірність запропонованої брутто-формули і структури речовини, якщо ж значення  $R_D$  перевищує значення  $R_{add}$  більш ніж на  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  – це може свідчити про неправильність зроблених припущень відносно будови і складу речовини або про структурно-просторові особливості молекул.

Таблиця 1. Експериментальні та розрахункові молекулярні рефракції досліджуваних спиртів

Сполука	$M \cdot 10^3, \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$	$\rho^{20}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$n_D^{20}$	$R_D \cdot 10^6, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	$R_{\text{add}}^A \cdot 10^6, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	$R_{\text{add}}^B \cdot 10^6, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$
Пропанол-1	60,09	803,9	1,3849	17,513	17,511	17,524
2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1	132,06	1485,3	1,3214	17,708	16,643	16,580
1Н,1Н-Пентафторпропанол-1	150,05	1512,2	1,2880	17,869	16,425	16,344
Гептанол-1	116,20	821,9	1,4233	36,024	36,096	36,116
1Н,1Н,7Н-Додекафторгептанол-1	332,09	1761,6	1,3183	37,215	33,487	33,284
1Н,1Н-Тридекафторгептанол-1	350,08	1746,2	1,2850	35,757	33,269	33,048

Звернемо увагу на те, що експериментальні молекулярні рефракції аліфатичних і фторзаміщених спиртів, розраховані за формулою (1), відрізняються незначною мірою, що свідчить про схожість структур цих спиртів. Із табл. 1 видно, що, наприклад, для пропілового спирту значення експериментальної та розрахункової молекулярної рефракції збігаються у межах похибки експерименту, у той час, як для 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1 експериментальне значення значно відрізняється від розрахованих значень за таблицями Фогеля [12] методами атомної рефракції ( $R_{\text{add}}^A$ ) та рефракції зв'язків ( $R_{\text{add}}^B$ ). Це свідчить про наявність особливостей структури, які спричинюють екзальтацію молекулярної рефракції. Згідно з [2] можна припустити присутність у молекулах фторзаміщених спиртів стеричного ефекту галогеназамісника, що спричиняє відштовхування між сусідніми атомами фтору. Як правило, проявами стеричного ефекту є зміна довжини зв'язків і валентного кута між карбоновим скелетом і галогеном, що викликає напруження внутрішньомолекулярної структури та її зміну (рис. 1). Тобто зигзагоподібна структура молекули аліфатичного спирту змінюється на спіральне розташування атомів фтору в молекулі фторзаміщеного спирту [13].

Стеричні перешкоди атома-замісника можуть впливати на утворення водневих зв'язків і суттєво знижувати кислотні властивості спиртів. Причиною цього є негативний індуктивний ефект ( $-I$ -ефект), властивий сильному електронноакцепторному заміснику фтору [13].

Таким чином, у фторзаміщених спиртах спостерігається зміна розташування атомів фтору в молекулі при збереженні подібності структури до будови нормальних аліфатичних спиртів.

#### 4. Реологічні властивості та температури плавлення фторзаміщених спиртів

Як зазначено вище, із подібності будови молекул фторзаміщених і нормальних аліфатичних спиртів можна припустити подібність їх фізичних властивостей. У роботі [11] показано, що подібність у поведінці зсувних в'язкостей низькомолекулярних рідин пов'язана з однаковою структурою їх усереднених міжчастинкових потенціалів і є наслідком обертального руху молекул у рідинах. Про подібність молекулярних механізмів в'язкої течії свідчить і розрахунок термодинамічних властивостей в'язкої течії, проведений нами раніше у [14]. Побудуємо графіки температурних залежностей нормованої кінематичної в'язкості рідин згідно співвідношення:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu_i(T)}{\nu_i(T_0)}, \quad T_0 = 293 \text{ К}, \quad (2)$$

де  $i = (\text{PrOH}, 4\text{F-PrOH}, 5\text{F-PrOH}, \text{HePrOH}, 12\text{F-HePrOH}, 13\text{F-HePrOH})$ ,  $\nu_i(T)$  – кінематична в'язкість  $i$ -го спирту при температурі  $T = 293\text{--}363 \text{ К}$ ,  $\nu_i(T_0)$  – кінематична в'язкість  $i$ -го спирту при температурі  $T_0 = 293 \text{ К}$ . При строгому підході нормування мало б проводитися на кінематичну в'язкість при критичній температурі або температурі потрійної точки [15], проте через брак експериментальних даних ми спробуємо вибрати температурою нормування – кімнатну температуру.

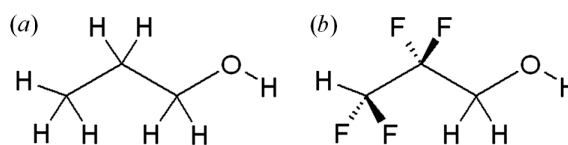
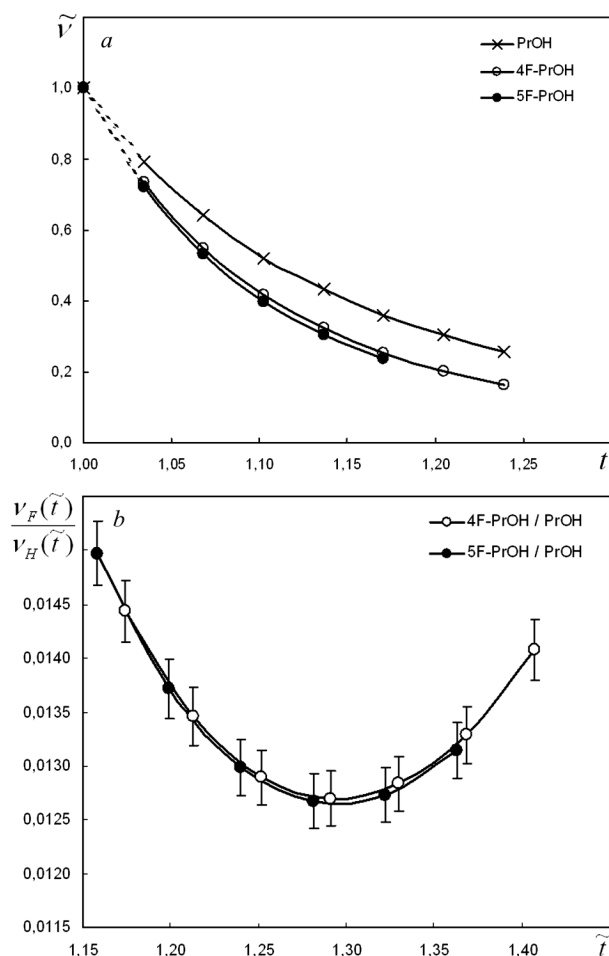


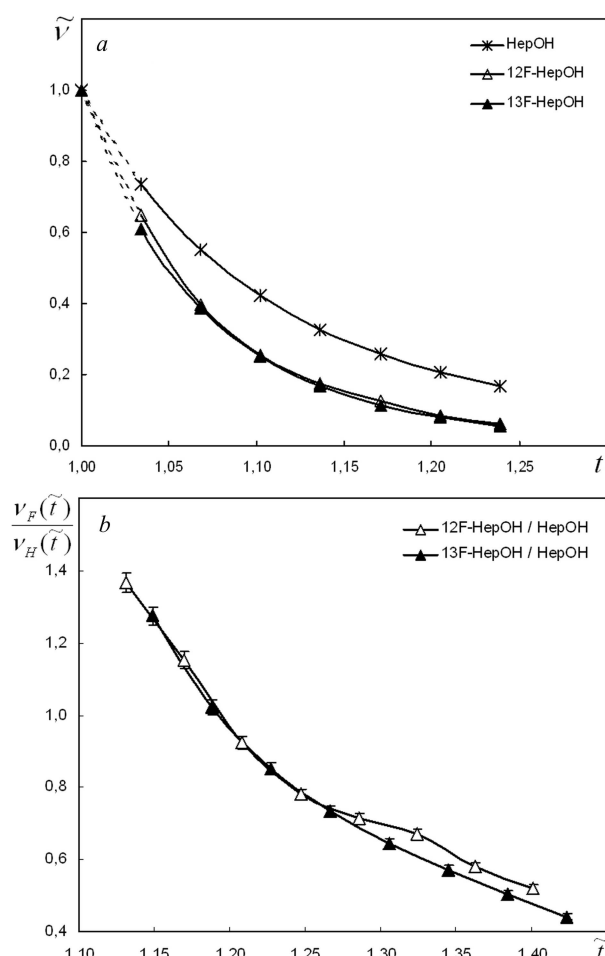
Рис. 1. Схематична структура молекули пропанолу-1 (а) і молекули 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1 (б) [13]



**Рис. 2.** Залежності (а) нормованої кінематичної в'язкості  $\tilde{\nu}$  від нормованої температури  $t$  пропілового спирту (PrOH) і його фторзаміщених аналогів (4F-PrOH і 5F-PrOH) та (б) температурні залежності відношень кінематичних в'язкостей фторзаміщених аналогів пропілового спирту до кінематичних в'язкостей пропанолу-1

Із рис. 2, а і рис. 3, а видно часткову подібність графіків нормованої кінематичної в'язкості  $\tilde{\nu}$  від нормованої температури  $t = T/T_0$  спиртів у межах груп "аліфатичний спирт – фторзаміщений спирт – перфторзаміщений спирт". На кривих на рис. 2, а і рис. 3, а у околі температур  $t = (1,00-1,05)$  подібність не є очевидною, але далі демонструє майже повну подібність (криві співпадають у межах похибки експерименту). На нашу думку, зсув кривих одна відносно одної є наслідком невдалого вибору температури нормування.

Видається зрозумілим, що у межах груп "аліфатичний спирт–фторзаміщений спирт–перфтор-



**Рис. 3.** Залежності (а) нормованої кінематичної в'язкості  $\tilde{\nu}$  від нормованої температури  $t$  гептилового спирту (HeptOH) і його фторзаміщених аналогів (12F-HeptOH і 13F-HeptOH) та (б) температурні залежності відношень кінематичних в'язкостей фторзаміщених аналогів гептилового спирту до кінематичних в'язкостей гептанолу-1

заміщений спирт" залежності нормованої кінематичної в'язкості від нормованої температури мають демонструвати подібну поведінку, а відповідні криві можуть бути суміщені у межах похибки експерименту за певних умов. Можна припустити, що такою умовою може стати нормування температури на реперну температурну точку, властиву кожній окремій молекулярній рідині – критичну температуру, температуру потрійної точки, температуру кипіння або температуру плавлення. Через значну обмеженість довідникових даних про термодинамічні властивості фторзаміщених спиртів, вибере-

мо такою реперною точкою температуру плавлення ( $T_m$ ). Температури плавлення взяті з літературних джерел: для пропанолу-1  $T_m(\text{PrOH}) = 146,95 \text{ K}$  [16], для 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1  $T_m(4\text{F-PrOH}) = 258 \text{ K}$  [17], для гептанолу-1  $T_m(\text{HepOH}) = 242 \text{ K}$  [18], для 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанолу-1  $T_m(12\text{F-HepOH}) = 242 \text{ K}$  [17]. Температури плавлення для 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 і 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1 у літературі відсутні.

До того ж, 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 фторзаміщеного спирту до реологічної властивості аліфатичного спирту при тій самій температурі у межах груп “аліфатичний спирт – фторзаміщений спирт – перфторзаміщений спирт”. Умову подібності температурних залежностей кінематичних в'язкостей аліфатичних і фторзаміщених спиртів сформуємо у вигляді співвідношення:

$$\frac{\nu_F(\tilde{t})}{\nu_H(\tilde{t})} = f(\tilde{t}), \quad \tilde{t} = \frac{T}{T_m}, \quad (3)$$

де  $\nu_F(\tilde{t})$  – кінематична в'язкість фторзаміщеного спирту (4F-PrOH, 5F-PrOH, 12F-HepOH, 13F-HepOH) при приведеній температурі  $\tilde{t}$ ,  $\nu_H(\tilde{t})$  – кінематична в'язкість нормального аліфатичного спирту (PrOH, HepOH) при цій же приведеній температурі  $\tilde{t}$ ,  $T_m$  – температура плавлення спирту. На рис. 2, *b* і рис. 3, *b* наведені температурні залежності кінематичних в'язкостей для відповідних пар “фторзаміщений спирт – аліфатичний спирт”, на всіх графіках показані відносні похибки 2%. Зауважимо, що через відсутність у літературі температур плавлення для 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 і 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1, суміщення залежностей було проведене шляхом підбору відповідних температур плавлення.

Серед усіх галогенів фтор має найменший ван дер Ваальсівський радіус атома (0,135 нм), близький до радіусу атома гідрогену (0,12 нм) [19]. Тому при заміщенні чотирьох атомів гідрогену на атоми фтору розміри молекули змінюються незначно, а маса молекули зростає більш, ніж удвічі. Значних змін зазнають характеристики міжмолекулярної взаємодії: зв'язки між молекулами типу

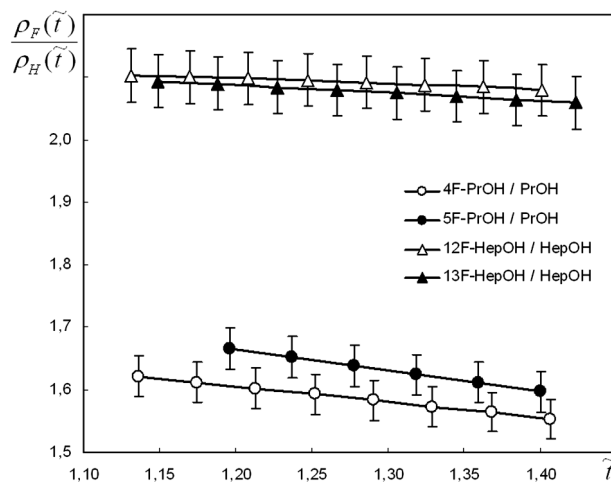


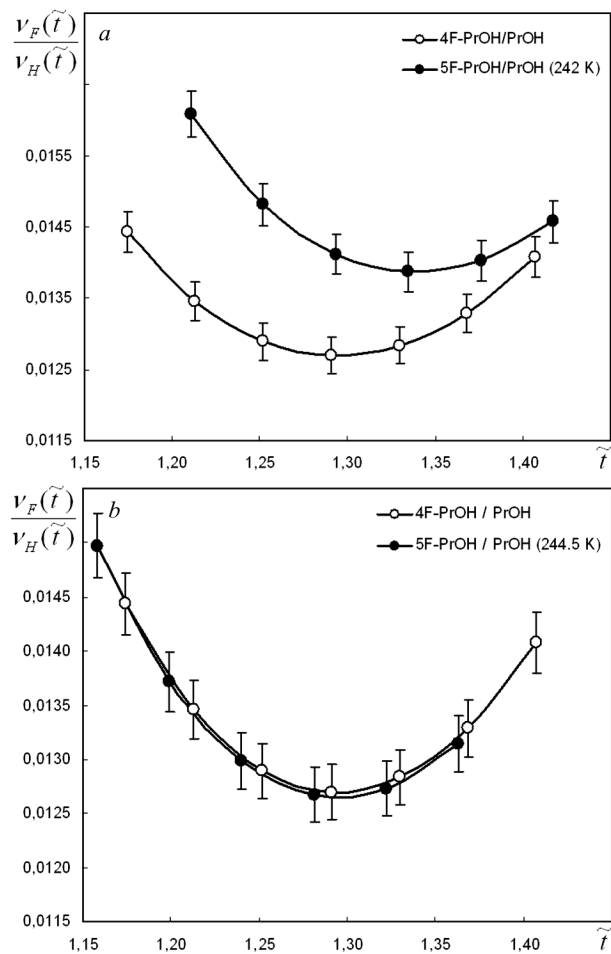
Рис. 4. Температурні залежності відношень густин для фторзаміщених аналогів пропілового спирту до кінематичних в'язкостей пропанолу-1 (нижні лінії) та фторзаміщених аналогів гептилового спирту до кінематичних в'язкостей гептанолу-1 (верхні лінії)

C–H...H у аліфатичних спиртах переходять у зв'язки типу C–F...H у фторзаміщених спиртах. Як нами показано раніше у роботі [20], процес фторзаміщення спиртів приводить до збільшення середніх значень міжмолекулярних відстаней у них. Значна зміна маси молекули та характеру міжмолекулярних зв'язків відображається у зростанні кінематичних в'язкостей та суттєвому зростанні густин фторзаміщених спиртів [14]. Тому варто очікувати як подібність температурних залежностей кінематичних в'язкостей, так і температурних залежностей густин аліфатичних і фторзаміщених спиртів, яка впливає з подібності структури молекул.

Умову подібності температурних залежностей густин аліфатичних і фторзаміщених спиртів сформуємо у вигляді співвідношення:

$$\frac{\rho_F(\tilde{t})}{\rho_H(\tilde{t})} = \psi(\tilde{t}), \quad \tilde{t} = \frac{T}{T_m}, \quad (4)$$

де  $\rho_F(\tilde{t})$  – густина фторзаміщеного спирту (4F-PrOH, 5F-PrOH, 12F-HepOH, 13F-HepOH) при приведеній температурі  $\tilde{t}$ ,  $\rho_H(\tilde{t})$  – густина нормального аліфатичного спирту (PrOH, HepOH) при цій самій приведеній температурі  $\tilde{t}$ ,  $T_m$  – температура плавлення спирту. На рис. 4 наведені температурні залежності густин для відповідних пар “фторзаміщений спирт – аліфатичний спирт”, на



**Рис. 5.** Вигляд температурних залежностей відношень кінематичних в'язкостей фторзаміщених аналогів пропілового спирту до кінематичних в'язкостей пропанолу-1 при (а) невдалому виборі температури плавлення фторзаміщеного спирту 5F-PrOH та (b) вдалому виборі температури плавлення фторзаміщеного спирту 5F-PrOH

всіх графіках показані відносні похибки 2%. Зазначимо, що відношення температурних залежностей густин фторзаміщених спиртів до густин аліфатичних спиртів демонструють подібність поведінки кривих, а відсутність їх суміщення пов'язане з невдалим вибором температури нормування. Тобто ми очікуємо повний збіг кривих при нормуванні на густину при критичній температурі або температурі потрійної точки відповідних рідин. Як і для залежностей кінематичних в'язкостей, суміщення залежностей густини для 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 і 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-

1 було проведене шляхом підбору відповідних температур плавлення.

Таким чином, із використанням співвідношень подібності (3) та (4) графічним методом отримані оцінки температур плавлення 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 рівну  $T_m(5F-PrOH) = (244,5 \pm 1,0)$  К та 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1 рівну  $T_m(13F-PrOH) = (255,0 \pm 1,0)$  К.

Докладніше обговоримо метод оцінки температур плавлення галогензаміщених молекулярних рідин, який ґрунтується на подібності поведінки їх реологічних властивостей. Перш за все, важливо правильно вибрати реперні температури для максимальної подібності реологічних кривих. Прикладами неправильного вибору температури нормування слугують рис. 2, а і рис. 3, а, про що свідчить відсутність суміщення кривих температурних залежностей нормованих кінематичних в'язкостей при збереженні певної подібності їх поведінки. По-друге, варіювання температури плавлення має призвести до очевидної подібності температурної поведінки реологічних кривих. Інакше кажучи, при наближенні температури до шуканої температури плавлення фторзаміщеного спирту температурні залежності реологічних властивостей фторзаміщеного спирту і аліфатичного спирту співпадають у межах похибки експерименту (див. рис. 5, b). Тобто відшукання температури плавлення фторзаміщеного спирту  $T_m(F_2)$  проводилось з умови того, що вона має задовольняти співвідношення:

$$T_m(F_2) = T_m(F_1) \frac{T_{\min}(F_2)}{T_{\min}(F_1)}, \quad (5)$$

де  $T_m(F_1)$  – відома температура плавлення першого фторзаміщеного спирту,  $T_{\min}(F_1)$  – температура, при якій спостерігається мінімум температурної залежності реологічної властивості першого фторзаміщеного спирту,  $T_{\min}(F_2)$  – температура, при якій спостерігається мінімум температурної залежності реологічної властивості другого фторзаміщеного спирту. Як видно з рис. 5, а, незначна зміна температури плавлення фторзаміщеного спирту призводить до відсутності подібності температурних залежностей відношень кінематичних в'язкостей. Цей факт може свідчити про потенційну точність запропонованого методу визначення температури плавлення галогензаміщених сполук.

Таблиця 2. Порівняння експериментально отриманих температур плавлення ( $T_m^{\text{exp}}$ ) із розрахунковими – методом Джобака і Рейда ( $T_m^{\text{JR}}$ ), методом Голда й Оглі ( $T_m^{\text{GO}}$ ), методом Лоренца і Герца ( $T_m^{\text{LG}}$ ), та оцінками даної роботи

Сполука	CAS по.	$T_m^{\text{exp}}$ , К	$T_m^{\text{JR}}$ , К	$T_m^{\text{GO}}$ , К	$T_m^{\text{LG}}$ , К	Дана робота
Пропанол-1	71-23-8	146,95	184,4	212,0	216,0	–
2,2,3,3-Тетрафторпропанол-1	76-37-9	258	174,2	194,4	223,3	–
1Н,1Н-Пентафторпропанол-1	422-05-9	–	192,2	189,9	207,3	244,5
Гептанол-1	111-70-6	242	229,5	264,8	262,4	–
1Н,1Н,7Н-Додекафторгептанол-1	335-99-9	259	233,6	236,6	258,1	–
1Н,1Н-Тридекафторгептанол-1	375-82-6	–	251,7	237,6	245,2	255

Підкреслимо важливу обставину, що перехід від нормування на реологічну властивість при певній температурі в межах однієї речовини до відношення реологічної властивості фторзаміщеного спирту до реологічної властивості аліфатичного спирту при тій же температурі призвів до переходу від монотонності спадних кривих до немонотонності залежностей (рис. 5, b).

Порівняємо отримані нами оцінки температур плавлення з найпоширенішими наближеними методами розрахунку температури плавлення (табл. 2): за допомогою групових внесків у структуру молекули – метод Джобака і Рейда ( $T_m^{\text{JR}}$ , [21]), із температури кипіння – метод Лоренца і Герца ( $T_m^{\text{LG}}$ , [22]), із температури кипіння та групових внесків – метод Голда й Оглі ( $T_m^{\text{GO}}$ , [23]). Підкреслимо, що вказані методи розрахунку температур плавлення є статистичними і ґрунтуються на узагальненні експериментальних даних різних класів сполук, а середня відносна похибка розрахунків може сягати 35% [22].

Як видно з табл. 2, вибрані методи тим краще корелюють із експериментальними даними, чим вища молекулярна маса досліджуваної рідини. Значні відхилення експериментальних температур плавлення від розрахованих за допомогою статистичних методів можуть бути пов'язані із неповним врахуванням ролі водневих зв'язків і фторзаміщення у досліджуваних спиртах.

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 кількох класів сполук, що буде висвітлено у подальших публікаціях.

## 5. Висновки

Із експериментальних даних показника заломлення нормальних аліфатичних спиртів і їх фторзаміщених аналогів обчислено експериментальну молекулярну рефракцію та проведено її порівняння з розрахунковою молекулярною рефракцією. Відмінності між величинами експериментальної та розрахункової молекулярної рефракції можуть свідчити про зміни в структурі молекул фторзаміщених спиртів. Зроблено висновок про незначну зміну структури молекул фторзаміщених спиртів: зигзагоподібна структура молекул аліфатичних спиртів переходить у спіральне розташування атомів фтору в молекулах фторзаміщених спиртів.

Спиртуючись на закони подібності, досліджено поведінку температурних залежностей кінематичної в'язкості та густини аліфатичних спиртів та їх фторзаміщених аналогів. Виявлено подібність поведінки реологічних властивостей 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1, 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1, 1Н,1Н,7Н-додекафторгептанолу-1 та 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1 у порівнянні з пропанолом-1 і гептанолом-1 у межах ряду фторзаміщення та похибок експериментальних вимірювань.

Запропоновано метод оцінки температур плавлення галогензаміщених молекулярних рідин, який ґрунтується на подібності поведінки їх реологічних властивостей. Із подібності температурних залежностей кінематичної в'язкості та густини отримано оцінки температур плавлення 1Н,1Н-пентафторпропанолу-1 та 1Н,1Н-тридекафторгептанолу-1, які відсутні у літературних джерелах і дорівнюють відповідно  $T_m(5\text{F-PrOH}) = (244,5 \pm 1,0)$  К і  $T_m(13\text{F-PrOH}) = (255,0 \pm 1,0)$  К.

Автори висловлюють щире подяку академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за постійну увагу та всебічну підтримку досліджень фторзаміщених молекулярних рідин. Автори глибоко вдячні професору М.П. Маломузжу за ґрунтовне обговорення отриманих результатів роботи.

1. Л.М. Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями* (Наукова думка, 1988).
2. P. Kirsch. *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications* (Wiley-VCH, 2013).
3. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278**, 121 (1997).
4. L.A. Bulavin, O.I. Belous, O.S. Svechnikova. Anomalous ultrasound attenuation near the critical point of n-pentanol–nitromethane solution stratification. *Ukr. J. Phys.* **61**, 375 (2016).
5. L.A. Bulavin, O.I. Belous, O.S. Svechnikova. Relaxation time of concentration fluctuations in a vicinity of the critical stratification point of the binary mixture n-pentanol–nitromethane. *Ukr. J. Phys.* **61**, 879 (2016). (doi: 10.15407/ujpe61.10.0879)
6. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, O. Veretenniko. The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth. *J. Mol. Struct.* **708**, 61 (2004).
7. V. Balevicius, V. Sablinskas, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Propanol clustering in argon matrix: 2D FTIR correlation spectroscopy. *Ukr. J. Phys.* **56**, 855 (2011).
8. P. Golub, V. Pogorelov, I. Doroshenko. Quantum-chemical simulation of the cluster structure of liquid n-heptanol. *Ukr. J. Phys.* **57**, 166 (2012).
9. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsulsky, N.P. Malomuzh. Surprising thermodynamic properties of alcohols and water on their coexistence curves. *J. Mol. Liq.* **272**, 590 (2018).
10. V.Ya. Gotsulsky, N.P. Malomuzh, V.Ye. Chechko. Extraordinary properties of alcohols from the homologous series of methanol. *Ukr. J. Phys.* **65**, 31 (2020).
11. P.V. Makhlaichuk, V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type. *J. Mol. Liq.* **225**, 577 (2017).
12. Б.В. Иоффе. *Рефрактометрические методы химии* (Химия, 1983).
13. О.П. Руденко, О.В. Хорольський, А.М. Гетало, О.В. Саєнко. Реологічні та оптичні властивості 2,2,3,3-тетрафторпропанолу-1. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фізико-математичні науки* **1**, 223 (2010).
14. L.A. Bulavin, A.M. Getalo, O.P. Rudenko, O.V. Khorolskyi. Influence of fluorination on the physical properties of normal aliphatic alcohols. *Ukr. J. Phys.* **60**, 428 (2015).
15. N.P. Malomuzh, V.N. Makhlaichuk. On the similarity of the self-diffusion and shear viscosity coefficients in low-molecular liquids. *J. Mol. Liq.* **295**, 111729 (2019).
16. Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Наука, 1972).
17. Б.Н. Максимов. *Промышленные фторорганические продукты: Справочник* (Химия, 1990).
18. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100th Edition*, edited by J. Rumble (Taylor and Francis, 2019).
19. *Advances in Fluorine Compound Technology*, edited by N. Ishikawa (Russian translation) (Mir, 1984).
20. A.M. Hetalo, O.P. Rudenko, O.V. Khorolskyi, S.O. Samoilenko, L.A. Bulavin. Temperature dependence of the bulk elasticity modulus of aliphatic alcohols and their fluorinated analogs. *Ukr. J. Phys.* **63**, 134 (2018).
21. K.G. Joback, R.C. Reid. Estimation of pure component properties from group contributions. *Chem. Eng. Commun.* **57**, 233 (1987).
22. Е.А. Столяров, Н.Г. Орлова. *Расчет физико-химических свойств жидкостей. Справочник* (Химия, 1976).
23. P.I. Gold, G.J. Ogle. Estimating thermophysical properties of liquids. Part 4. Boiling, freezing and triple-point temperatures. *Chem. Eng.* **76**, 119 (1969).

Одержано 17.11.19

A.M. Hetalo, O.V. Khorolskyi,  
S.A. Stetsenko, S.O. Samoilenko, O.S. Svechnikova

#### SIMILAR BEHAVIOR OF RHEOLOGICAL PROPERTIES AND THE EVALUATION OF THE MELTING TEMPERATURES OF FLUORINATED ALIPHATIC ALCOHOLS

#### S u m m a r y

On the basis of experimental data obtained for the viscosity, density, and refractive index of fluorinated alcohols and proceeding from the similarity laws, the structural features of molecules of the researched liquids are determined. A comparison of molecular refraction values determined for fluorinated and non-fluorinated alcohols made it possible to reveal a modification of the structure of fluorinated alcohol molecules. Namely, this is a probable minor change in the arrangement of fluorine atoms in the alcohol molecule, at which the structure of a molecule remains similar to the structure of molecules of aliphatic alcohols. A similarity in the behavior of the rheological properties of 2,2,3,3-tetrafluoropropan-1-ol and 1H,1H-pentafluoropropan-1-ol, on the one hand, and propan-1-ol, on the other hand, as well as 1H,1H,7H-dodecafluoroheptan-1-ol and 1H,1H-tridecafluoroheptan-1-ol, on the one hand, and heptan-1-ol, on the other hand, is found. A method for estimating the melting temperatures of halogenated molecular liquids, which is based on the similarity of the rheological properties of those liquids, is proposed. The melting temperatures for 1H,1H-pentafluoropropan-1-ol,  $T_m = (244.5 \pm 1.0)$  K, and 1H,1H-tridecafluoroheptan-1-ol,  $T_m = (255.0 \pm 1.0)$  K, which are not available in the literature, are evaluated.