

Л.А. БУЛАВІН,¹ А.М. ГЕТАЛО,² О.П. РУДЕНКО,² О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ²¹ Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка,
кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 4, Київ 03022)² Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)**ВПЛИВ ФТОРУВАННЯ
НОРМАЛЬНИХ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ
НА ЇХ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

УДК 544.3:532.13

Досліджено реологічні властивості нормальних аліфатичних спиртів та їх фторзаміщених аналогів. Показано, що температурні залежності густини та кінематичної в'язкості фторзаміщених та нормальних спиртів мають подібний характер. Встановлено зростання густини фторзаміщених спиртів. При цьому їх зсувна в'язкість зростає тим відчутніше, чим більше атомів водню замінено атомами фтору в молекулі спирту. Розраховані термодинамічні величини в'язкої течії, які вказують на те, що фторзаміщені аліфатичні спирти є більш структурованими у порівнянні з нормальними спиртами.

Ключові слова: фторзаміщені аліфатичні спирти, зсувна в'язкість, термодинамічні параметри в'язкої течії.

1. Вступ

Фторорганічні сполуки знайшли широке застосування у промисловості як теплоносії та холодильні агенти, у сільському господарстві як пестициди і барвники, у медицині як анестетики і кровозамінники та продовжують опановувати нові сфери використання, слугують проміжними продуктами в органічному синтезі та мономерами для отримання полімерних матеріалів, використовуються в реакторах четвертого покоління [1]. Тому розширення знань про властивості фторзаміщених речовин зумовлює практичну цінність досліджень їх фізичних параметрів [2, 3].

Фторзаміщені спирти на сьогодні використовуються у фармакології та під час виготовлення пестицидів, електропровідних добавок при електрохімічному фторуванні, компонентів високотемпературних теплоносіїв, мастильних матеріалів, клеїв тощо [3–7]. Разом з тим фізико-хімічні властивості цих сполук і досі вивчені недостатньо.

Значний інтерес для фізики конденсованого стану мають фундаментальні аспекти вивчення галогенпохідних сполук. Тому метою даної роботи

є визначення впливу введення до молекули нормальних аліфатичних спиртів атомів фтору на їх фізичні властивості, в першу чергу, на термодинамічні величини в'язкої течії.

2. Методи та матеріали

Об'єктами дослідження є аліфатичні нормальні спирти марки "ЧДА" та їх фторовані аналоги: пропанол-1 (C_3H_7OH) та 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1 (HC_3F_7OH , ТФП), пентанол-1 ($C_5H_{11}OH$) та 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанол-1 ($HC_5F_{13}OH$, ОФП), гептанол-1 ($C_7H_{15}OH$) та 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептанол-1 ($HC_7F_{21}OH$, ДФГ). Фторзаміщені спирти з чистотою 99,0% синтезовані відділом хімії фторорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України.

Вимірювання реологічних параметрів в'язких рідин проводилось у температурному інтервалі 293–363 К з використанням стандартних методик. Густина ρ досліджуваної рідини визначалась пікнометричним методом з похибкою 0,05%, кінематична в'язкість ν досліджувалась за допомогою капілярного віскозиметра. При цьому похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 2%.

© Л.А. БУЛАВІН, А.М. ГЕТАЛО, О.П. РУДЕНКО,
О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, 2015

3. Результати експерименту та їх модельне представлення

У результаті проведеного експерименту були отримані дані про температурні залежності густин $\rho = \rho(T)$ та температурні залежності кінематичної в'язкості $\nu = \nu(T)$ досліджуваних спиртів. Зсувну в'язкість обчислювали з експериментальних даних за відомою формулою:

$$\eta_S = \rho\nu. \quad (1)$$

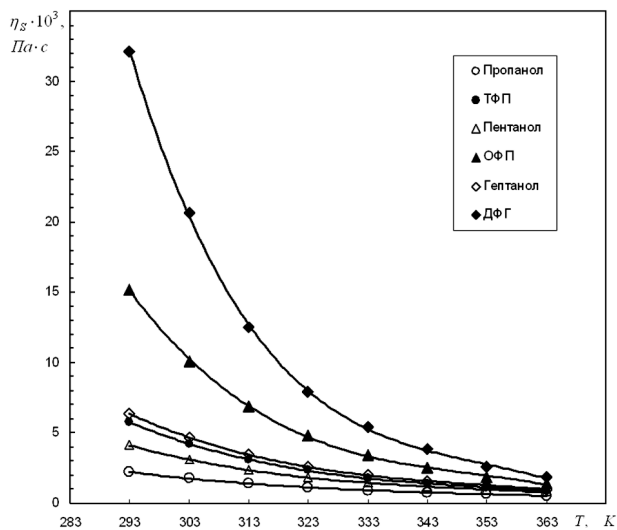


Рис. 1. Температурна залежність зсувної в'язкості досліджуваних спиртів

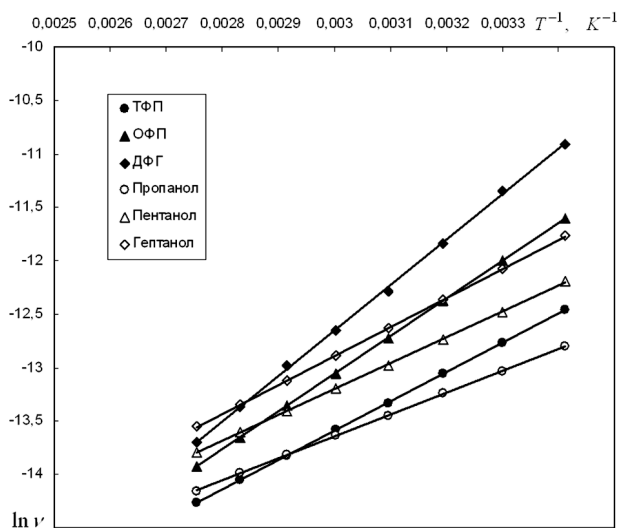


Рис. 2. Залежності логарифма кінематичної в'язкості від оберненої температури для аліфатичних спиртів і їх фторзаміщених аналогів

Для дослідження механізму в'язкої течії рідин використано модель [8], яка дає можливість оцінити зміни термодинамічних параметрів і дозволяє зробити висновки щодо структурних особливостей міжмолекулярної взаємодії у спиртах та їх фторзаміщених аналогах. Згідно з теорією абсолютних швидкостей реакцій [8], розвиненої для неідеальних систем [9], в рідинах існують активовані комплекси, які є локальним нерівноважним станом системи – флуктуацією, що переводить відповідний елемент об'єму системи в термодинамічно нестійкий стан.

Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що із заміною в молекулах спирту атомів водню на атоми фтору спостерігається зростання густини рідини майже вдвічі. При цьому в досліджуваному температурному інтервалі температурні залежності густини $\rho = \rho(T)$ мають лінійний характер. Температурна залежність знайденої за формулою (1) зсувної в'язкості досліджених фторованих та нефторованих спиртів наведено на рис. 1. Аналіз рис. 1 показує, що похідні $d\eta/dT$ для фторованих спиртів значно більші, ніж для нефторованих. Зауважимо, що при максимальному значенні температури експерименту 363 К кінематичні в'язкості усіх досліджуваних спиртів майже збігаються.

На рис. 2 отримані дані наведені в логарифмічному масштабі як функції оберненої температури. Як бачимо, залежності $\ln \nu = f(T^{-1})$ мають лінійний характер. Це дає підстави для опису температурної залежності зсувної в'язкості застосувавши теорію Ейрінга [8, 10], згідно з якою

$$\begin{aligned} \eta_S &= \frac{hN_A}{\chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G_\eta^\ddagger}{RT}\right) = \\ &= \frac{hN_A}{\chi V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H_\eta^\ddagger - T\Delta S_\eta^\ddagger}{RT}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

де N_A – число Авогадро, h – стала Планка, χ – так званий трансмісійний коефіцієнт, V_μ – мольний об'єм, R – універсальна газова стала, ΔG_η^\ddagger , ΔS_η^\ddagger , ΔH_η^\ddagger – вільна ентальпія, ентропія і ентальпія активації в'язкої течії. Наявність прямих ліній на рис. 2 показує, що у межах похибок експерименту рівняння (2) адекватно описує залежності, зображені на рис. 1.

Використавши отримані дані про температурні залежності коефіцієнтів кінематичної в'язкості ν досліджуваних об'єктів, була розрахована ентальпія активації в'язкої течії ΔH_{η}^{\neq} за допомогою співвідношення

$$\Delta H_{\eta}^{\neq} = R \frac{\partial(\ln \nu)}{\partial(T^{-1})}. \quad (3)$$

Вільну енергію Гіббса і ентропію активації можна розрахувати в межах припущення $4\pi e\chi = 1$. Такі значення згаданих термодинамічних потенціалів називають емпіричними. Емпіричну вільну енергію Гіббса отримують зі співвідношення:

$$\Delta G_{\eta e}^{\neq} = RT \ln \left(\frac{\eta V_{\mu}}{h N_A} \right). \quad (4)$$

Використавши зв'язок між термодинамічними величинами $\Delta G_{\eta}^{\neq} = \Delta H_{\eta}^{\neq} - T \Delta S_{\eta}^{\neq}$, розрахуємо емпіричне значення ентропії активації в'язкої течії:

$$\Delta S_{\eta e}^{\neq} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\neq} - \Delta G_{\eta e}^{\neq}}{T}. \quad (5)$$

Якщо між ентропією і емпіричною ентропією спостерігається лінійна залежність, то у такій рідинній системі спостерігається так званий кінетичний компенсаційний ефект [9], наявність якого вказує на однотипність молекулярних процесів, що протікають при в'язкій течії досліджуваних рідин, і який математично можна виразити як:

$$\Delta H_{\eta}^{\neq} = A + T^* \Delta S_{\eta e}^{\neq}, \quad (6)$$

де T^* – ізокінетична температура активного комплексу, при якій механізм процесу різко змінюється. Побудувавши графічно залежності $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(\Delta S_{\eta e}^{\neq})$, з перегину графіків з осями координат визначимо коефіцієнт A у рівнянні (6) та величину $R \ln(4\pi e\chi)$ [9]. Після проведеного аналізу розраховуємо в рамках використаної моделі істинні значення ΔS_{η}^{\neq} і ΔG_{η}^{\neq} за формулами [9]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\eta}^{\neq} &= \Delta S_{\eta e}^{\neq} - R \ln 4\pi e\chi, \\ \Delta G_{\eta}^{\neq} &= \Delta G_{\eta e}^{\neq} + RT \ln 4\pi e\chi, \end{aligned} \quad (7)$$

а також значення трансмісійного коефіцієнта χ як тангенс кута нахилу залежності $\Delta H_{\eta}^{\neq} = f(\Delta S_{\eta e}^{\neq})$, який визначає ймовірність переходу системи у нестійкий стан. Його пов'язують з флуктуацією колливної енергії активного комплексу ΔE^+ , яка необхідна для переходу комплексу в нестійкий стан,

внаслідок чого відбувається розрив молекулярних зв'язків:

$$\chi = \frac{1}{2} \exp \left[- \left(\frac{\Delta E^+}{RT^*} \right)^2 \right], \quad (8)$$

причому в рамках використаної моделі RT^* – стандартна флуктуація енергії активного комплексу, ізокінетична температура якого T^* . При зсувних деформаціях протікають процеси, які прийнято вважати в рамках використаної моделі мономолекулярними реакціями розриву і утворення міжмолекулярних зв'язків між асоціатами динамічної системи, якою є об'єм будь-якої рідини. Припустимо, що активні комплекси виникають у результаті нормальних реакцій, які є лінійною комбінацією множини елементарних реакцій розриву міжмолекулярних зв'язків між асоціатами та комплексами у досліджуваних рідинах [9].

Розрахунок часу релаксації зсувної в'язкості проводився за формулою:

$$\tau_{\eta} = \frac{1}{4\pi e\chi} \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\neq}}{RT} \right), \quad (9)$$

де k – стала Больцмана. Термодинамічні параметри в'язкої течії в рамках використаної моделі та часи релаксації зсувної в'язкості наведені в таблиці.

4. Обговорення результатів

Серед усіх галогенів фтор має найменший ван-дер-ваальсівський радіус атома (0,135 нм), близький до радіуса атома водню (0,12 нм) [11]. Тому при заміщенні атомів водню на атоми фтору розміри молекули спирту змінюються несуттєво. Наприклад, у роботі [12] показано, що введення у молекулу бензолу атома фтору призводить до зростання молярного об'єму рідини на 6 %, що пов'язують саме зі збільшенням ефективного об'єму молекул рідини. Разом з тим маса молекули зростає більш ніж удвічі. При цьому зазнають значних змін параметри міжмолекулярної взаємодії: зв'язки між молекулами типу C–H...H у спиртах переходять у зв'язки типу C–F...H у їх фторзаміщених аналогах [13]. Заміщення атомів водню атомом галогену призводить до збільшення адіабатичної та ізоермічної стисливості рідини, величина яких залежить від номера галогену в Періодичній таблиці

Термодинамічні величини в'язкої течії досліджених об'єктів

Речовина	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, кДж/моль	$\Delta S_{\eta e}^{\ddagger}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{\eta e}^{\ddagger}$, кДж/моль	$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, кДж/моль	$\tau_{\eta} \cdot 10^{11}$, с
Пропанол	17,2	8,5	14,4	14,1	12,8	6,8
ТФП	22,9	18,6	16,9	44,5	9,3	21,1
Пентанол	20,1	10,4	16,8	15,9	15,1	18,3
ОФП	29,3	28,9	20,0	54,8	12,4	87,0
Гептанол	22,5	12,8	18,4	18,3	16,8	28,1
ДФГ	35,3	42,1	22,3	68,1	14,7	173,8

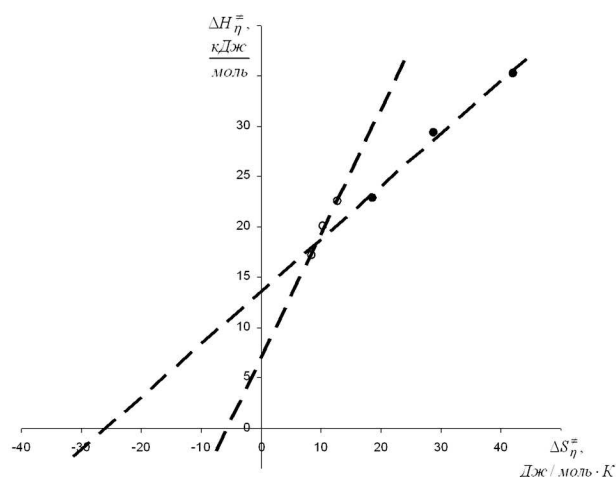


Рис. 3. Залежність ентальпії активації в'язкої течії $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ від ентропії $\Delta S_{\eta e}^{\ddagger}$ для досліджених нормальних аліфатичних спиртів (—○—) та фторзаміщених спиртів (—●—)

Менделєєва, причому характер температурних залежностей цих величин у цілому залишається незмінним [12]. Згідно з дослідженнями [14], у межах похибок експерименту значення вільної ентальпії активації в'язкої течії в одноатомних спиртах збігаються з експериментальними значеннями вільної ентальпії активації акустичної релаксації.

Із розглянутої модельної теорії Ейрінга випливає, що для груп рідин з подібною молекулярною будовою зсувна в'язкість тим більша, чим більша енергія колективної взаємодії частинок, чим більша енергія активації в'язкої течії. У цьому ж напрямку збільшується критична температура і прихована теплота випаровування рідин [15]. За допомогою формул (3)–(9) були розраховані термодинамічні параметри в'язкої течії досліджуваних рідин. Встановлено наявність кінетичного компенсаційного ефекту, що дало змогу провести аналіз термодинамічних величин в'язкої течії та отримати їх істинні значення (див. таблицю). Із рис. 3

визначили емпіричний коефіцієнт A : для аліфатичних спиртів $A_S = 6,87$ кДж/моль, а для їх фторзаміщених аналогів – $A_{FS} = 13,57$ кДж/моль. Ізокінетична температура T^* для фторованих спиртів виявилася нижчою ($T_{FS}^* = 421$ К), ніж для аліфатичних спиртів ($T_S^* = 542$ К); отримані нами значення ізокінетичних температур знаходяться у хорошій відповідності до величин, отриманих для водних розчинів електролітів (див. [16]), що свідчить про відповідність частот коливань тих зв'язків центра активованого комплексу, які розриваються у процесі в'язкої течії. Аналіз рис. 3 дозволив отримати значення трансмісійного коефіцієнта: для ряду нефторованих спиртів $\chi_S = 1,5 \cdot 10^{-2}$ і для ряду фторзаміщених аналогів $\chi_{FS} = 1,3 \cdot 10^{-3}$. У рамках вибраної моделі сказане вище вказує на те, що ймовірність виникнення в активному комплексі перехідного стану для фторзаміщених спиртів менша, ніж для нефторованих, а отже, фторзаміщені аліфатичні спирти є більш структурованими, ніж незаміщені [6].

Встановлено, що при заміні бічних атомів водню на атоми фтору відбувається зростання величини ентальпії активації в'язкої течії. Це можна пояснити, виходячи з припущення, що для підтримки енергії збудження в активному комплексі на необхідному рівні потрібно розірвати більшу кількість зв'язків: флуктуація енергії активного комплексу ΔE^+ зростає у фторзаміщених спиртах.

Зростання часу релаксації зсувної в'язкості у парах нормальний спирт–фторзаміщений аналог відбувається тим значніше, чим більше атомів водню було заміщено, що можна пов'язати зі збільшенням об'єму та особливо маси асоціатив, які беруть участь у в'язкій течії.

5. Висновки

Проведені експериментальні дослідження показали, що при заміщенні в нормальних аліфатичних

спиртах водню на фтор зсувна в'язкість і густина фторзаміщених спиртів зростає тим більше, чим більше атомів водню заміщено в молекулі спирту.

Аналіз термодинамічних параметрів в'язкої течії при заміщенні в молекулі нормального аліфатичного спирту атомів водню атомами фтору вказує на протікання однотипних молекулярних процесів як у ряді нефторованих, так і у ряді фторованих аліфатичних спиртів. У термодинамічних величинах в'язкої течії фторзаміщених спиртів ентропійний фактор відіграє більш значну роль на фоні передбачуваного зростання ентальпійного фактора.

Розраховані термодинамічні величини добре узгоджуються зі значеннями, отриманими для інших рідинних систем і вказують на те, що фторзаміщені аліфатичні спирти характеризуються більшою структурованістю у порівнянні з нормальними аліфатичними спиртами.

1. Б.Є. Патон, О.С. Бакай, В.Г. Бар'яхтар, І.М. Неклюдов, *Про стратегію розвитку ядерної енергетики в Україні* (Вид. ННЦ "Харківський фізико-технічний ін-т НАН України", Харків, 2008).
2. Л.М. Ягупольский, *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями* (Наукова думка, Київ, 1988).
3. L. Bulavin, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Omelchuk, N. Faidiuk, R. Savchuk, I. Shtablavyu, V. Vus, and A. Yakymovych, *Nucl. Eng. Design* **270**, 60 (2014).
4. L. Bulavin, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyu, N. Faidiuk, and R. Savchuk, *J. Nucl. Mater.* **433**, 329 (2013).
5. S. Bhattacharjya, J. Venkatraman, A. Kumar, and P. Valaram, *J. Peptide Res.* **54**, 100 (1999).
6. V. Abedalsayed, Y. Ibrahim, M. Rusyniak, M. Rabeony, and M.S. El-Shall, *J. Chem. Phys.* **115**, 2897 (2001).
7. P. Trillo, A. Baeza, and C. Najera, *J. Org. Chem.* **77**, 7344 (2012).
8. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакций* (ИЛ, Москва, 1948).
9. М.И. Шахпаронов, *Механизмы быстрых процессов в жидкостях* (Высшая школа, Москва, 1985).
10. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, Ленинград, 1975).
11. *Новое в технологии соединений фтора*, под редакцией Н. Исикавы (Мир, Москва, 1984).
12. А.В. Шахов, Ультразвук и термодинамические свойства вещества, **29**, 112 (2003).

13. М.И. Шахпаронов, *ЖФХ* **53**, 1098 (1979).
14. Т. Маманов, *Исследование акустической релаксации в жидких спиртах: автореф. дис ... канд. физ.-мат. наук* (Душанбе, 1971).
15. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем: Підручник* (АСМІ, Київ, 2006).
16. Л.А. Матяш, А.П. Руденко, А.В. Хорольский, С.А. Стеценко, *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 2. Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление* **136**, 92 (2012).

Одержано 11.12.14

Л.А. Булавин, А.Н. Гетало,
А.П. Руденко, А.В. Хорольский

ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НОРМАЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Резюме

Исследованы реологические свойства нормальных алифатических спиртов и их фторзамещенных аналогов. Показано, что температурные зависимости плотности и кинематической вязкости для фторзамещенных спиртов имеют такой же характер, как и для нормальных спиртов. Установлено увеличение плотности фторзамещенных спиртов. При этом сдвиговая вязкость спирта тем больше, чем больше атомов водорода замещены атомами фтора в молекуле спирта. Рассчитаны термодинамические величины вязкого течения, указывающие на то, что фторзамещенные алифатические спирты характеризуются большей структурированностью по сравнению с нормальными спиртами.

L.A. Bulavin, A.M. Getalo,
O.P. Rudenko, O.V. Khorolskyi

INFLUENCE OF FLUORINATION ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF NORMAL ALIPHATIC ALCOHOLS

Summary

Rheological properties of normal aliphatic alcohols and their fluorinated analogs have been studied. The temperature dependences of the density and the kinematic viscosity of fluorinated and normal alcohols are shown to have the same character. The density growth for fluorinated alcohols is revealed, with the shear viscosity growing more pronouncedly, if more hydrogen atoms in the alcohol molecule are substituted by fluorine ones. The calculated thermodynamic properties of a viscous flow testify that fluorinated aliphatic alcohols are more structured in comparison with normal ones.