

УДК 541.49:544.169:539.199

ОСЦИЛЯЦИЙНІСТЬ ХАРАКТЕРНИХ ТЕМПЕРАТУР N-АЛКАНІВ ВНАСЛІДОК КЛАСТЕРНОЇ БУДОВИ РЕЧОВИНИ

Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, Д.Л. Соколов, Ф.Д. Трегубова

ОСЦИЛЯЦИОННОСТЬ ХАРАКТЕРНЫХ ТЕМПЕРАТУР N-АЛКАНОВ ВСЛЕДСТВИЕ КЛАСТЕРНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно, Д.Л. Соколов, Ф.Д. Трегубова

THE OSCILLATION OF N-ALKANES CHARACTERISTIC TEMPERATURES UNDER THE ACTION THE CLUSTER STRUCTURE OF SUBSTANCE

D.G. Tregubov, O.V. Tarakhno, D.L. Sokolov, F.D. Tregubova

Розглянуто положення, які застосовують для описування надмолекулярних утворень. Обрано у якості узагальнюючого терміну для таких форм будови речовини поняття «кластер». Звернуто увагу на осциляційний характер залежності зміни властивостей речовини у гомологічних рядах органічних сполук на прикладі n-алканів. Показано, що зростання температур плавлення у ряду n-алканів має декілька рівнів періодичності значень, що, головним чином, пов'язано з «парністю-непарністю» молекул за кількістю атомів карбону. Виявлення даних відхилень проведено також за параметрами швидкості та прискорення зростання означених температур. Показано, що для температур кипіння відповідний ефект осциляційності слабший, що свідчить про різний принцип будови речовини у твердому та рідкому станах. З'ясовано лінійний характер взаємозв'язку між температурами плавлення та кипіння n-алканів, який теж характеризується осциляційністю. Встановлено низький рівень кореляції між означеними характерними температурами та температурою самоспалахування речовини. Запропоновано емпіричні залежності для характеристики зростання температур плавлення в ряду n-алканів на підставі значень кількості атомів карбону у молекулі або її молярної маси, які опосередковано враховують ефект різного кластероутворення «парних» та «непарних» молекул з коефіцієнтом кореляції 0,9997. Пояснено відмінність характерних температур n-алканів наявністю або відсутністю індукційного ефекту та різним проявом «квазімезомерного» ефекту для «парних» та «непарних» молекул. Відмічено, що для молекул n-алканів з більшою довжиною карбонового ланцюга характерно згортання у глобули зі зменшенням впливу «парності-непарності» молекул. Акцентовано увагу на необхідності пошуку більш чітких принципів для математичного врахування «парності-непарності» молекул та інших ефектів у межах характеристики температури кипіння n-алканів.

Ключові слова: кластеризація, кут взаємодії, будова речовини, характерні температури, осциляційність, алкани, електронні ефекти.

Рассмотрены основные положения, позволяющие описывать надмолекулярные структуры. Показано наличие осцилляционного характера изменения характерных температур n-алканов с несколькими уровнями зависимости. Показано линейный характер взаимосвязи температур плавления и кипения n-алканов с сохранением осцилляционности. Создано эмпирические формулы для прогноза температур плавления и кипения с коэффициентом корреляции 0,9997. Объяснены флуктуации в значениях характерных температур n-алканов разным влиянием индукционного и «квазимезомерного» эффектов.

Ключевые слова: кластеризация, угол взаимодействия, строение, характерная температура, осцилляционность, алканы, электронный эффект.

1. Вступ

Властивості речовин є визначальними для визначення будь-яких напрямків їх використання. Будова речовини, її фізичні та технологічні властивості знаходяться в прямому взаємозв'язку з організацією міжмолекулярної взаємодії (ММВ). Відомо, що основними факторами утворення такого сполучення є наявність водневого зв'язку та ван-дер-ваальсівська взаємодія [1]. Наявність та сила цих ефектів є головним фактором існування речовин у різних агрегатних станах. Фазові перетворення речовин відбуваються за певних характерних температур, що визначають перевищення рівня енергії у системі над енергією ММВ. З даним питанням пов'язані наукові розділи колоїдної хімії та такі фізико-хімічні явища, як основи утворення пін, гідрофобність або гідрофільність речовин, подвійний електричний шар, капілярні й адсорбційні явища та ін. До азеотропних розчинів довгий час було відношення, як до нових сполук, оскільки їх склад за умов перегонки не змінюється, але подальші дослідження показали, що склад змінюється за умови збільшення тиску в системі. На наш погляд, це пояснюється утворенням надмолекулярних структур кластерного типу, які руйнуються за умови підвищення тиску або температури та визначають фізико-хімічні властивості речовини й значення відповідних її параметрів (густина, температури плавлення, кипіння, розкладання, спалаху, самоспалахування та інші). Але дослідженням цих параметрів бракує систематизованого підходу до визначення властивостей речовин з урахуванням відомих типів ММВ. Так, зауважують, що фіксований статистичний підхід до визначення термодинамічних функцій реальних рідин має значні труднощі внаслідок анізотропії ММВ [2]. Таке становище ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин, що визначає необхідність розробки нового підходу до вирішення означеної проблеми.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що внаслідок наявності міжмолекулярної взаємодії відбувається групування молекул у певні структури, які традиційно в різних областях знань описують різною термінологією. Серед даної термінології поняття «кластер» задіяне найбільш широко і використовується у галузях, які не є спорідненими між собою: хімія [3, 4], економіка [5], наука та промисловість [6], освіта [7] та ін. При цьому мають на увазі певну вигідну інтеграцію частин у єдине ціле.

Термін «cluster» з англійської перекладається як «група» або «скупчення» і був запроваджений в хімії спочатку для позначення угруповань атомів металів. Але пізніше з'ясувалося, що майже кожний хімічний елемент може згруповуватись та утворювати певні «каркаси». При цьому є аналогія між стабілізацією металевого «каркасу» кластера лігандами та карбонового ланцюга гідрогеном. Відмінність кластеру та молекули пояснюється утворенням надмолекулярних структур завдяки побічним неіонним валентностям [8].

Виділяють *координаційні* сполуки – складні хімічні утворення з центральним атомом комплексоутворювачем і зв'язаними з ним молекулами або іонами (лігандами). У даній теорії кластером називають комплексні сполуки де комплексоутворювачем є зв'язані між собою атоми одного типу (частіше метали) [8].

Для характеристики ММВ використовують терміни «*комплементарність*» та «*кооперативність*». Поняття «комплементарність» описує просторову відповідність структур двох молекул, завдяки чому можливе утворення між ними водневих зв'язків з виникненням ММВ. Так, пара оцтової кислоти містить димери [9], конденсований стан н-гексанолу містить моно-, ди-, три- та тетраметри [11]. Поняття «кооперативність» теж стосується водневого зв'язку – за умови порушення певної частки таких зв'язків руйнується уся макромолекулярна «сполука». Тобто всі водневі зв'язки макромолекули знаходяться у резонансі – кооперуються: налаштовуються водночас та водночас розриваються. Кооперативність характеризується стрибкоподібним переходом стану надмолекулярної будови речовини в момент утворення або розриву кооперативної взаємодії.

Поняття «*асоціат*» або «*агрегат*» часто використовують як синонім терміну «кластер». Наприклад, говорять про асоціати молекул у складі води. Відрізняють «далеку» агрегацію, коли частинки систематично пов'язані через прошарок розчину у квазікристалічні ґрати [10]. Поверхнево-активні речовини (ПАР) утворюють агрегати, що складаються з мономерів молекул ПАР. Тобто агрегат – це полімероподібна структура, яка характеризується числом агрегації [10]. Деякі асоціати в електролітах розглядають як більш складні структури – міцели. Структуру колоїдних часток показує наступний ланцюг термінів: *агрегат – ядро – колоїдна частинка – міцела*. Міцелу також називають «*гідратованим кластером*». Поверхневі сили між міцелами можуть призводити як до їх відштовхування, так і до протягування, рівноважні умови при цьому пов'язані з поняттям «розклинювального тиску», який має електростатичну, молекулярну (ван-дер-ваальсівську), структурну (наприклад, притягнення гідрофобних часток у воді), адсорбційну (виникнення осмотичних потоків) складові.

За умови підвищення концентрації міцел вони можуть об'єднуватись у рідкокристалічні структури або золі. Іноді важко відрізнити макромолекулу від міцели. Гідратація неіоногенних ПАР здійснюється за рахунок водневих зв'язків неподілених електронних пар атомів кисню в середині ланцюга вуглеводню. Такі ПАР згортаються у клубок (глобулу) зі зв'язаною водою. *Глобула* має фіксовану упаковану будову у вигляді аперіодичного кристалу.

Глобулі також властива кооперативність, яка визначається не лише водневими зв'язками, а й особливостями геометричної упаковки [12].

Агрегування-асоціація в розчині має безперервний, але ступінчатий характер, в той час, як міцелоутворення – кооперативний, стрибкоподібний. Далека агрегація створює періодичні колоїдні структури за рахунок сил далекодії.

Якщо узагальнити наведені структури, то можна дійти висновку, що агрегація відбувається шляхом об'єднання у загальну структуру атомів або молекул одного типу з необхідністю стабілізації вільних валентностей зовнішнім лігандом або шляхом утворення за рахунок меншої частки вільних валентностей – вільних електронів. Тверду речовину у такому разі можна оцінити як суцільний агрегат. На даний час вважають, що «кластер» – це одна з форм організації речовини за рахунок наявності міжмолекулярної взаємодії [3].

Таким чином, можна ввести узагальнюючий термін для позначення процесу виникнення надмолекулярних утворень – «*кластеризація*», що супроводжується взаємною орієнтацією молекул, енергетичною вигодою та стабільністю кластера в деякому діапазоні зовнішніх впливів. Тоді термін «*кластер*» у широкому сенсі буде позначати стабільний продукт ММВ. Вибір такої узагальнюючої термінології був зроблений з урахуванням її широкого впровадження в різні наукові сфери, де його функція також полягає в «енергетичній» вигоді. Даний термін передбачає наявність комплексу сил ММВ, що призводить до утворення стабільних властивостей речовини. Кластерний принцип взаємодії у речовині починається з рівня молекулярних компонентів та може повторюватися й для надмолекулярних структур.

На даний час можна говорити про відсутність узагальненої концепції стану речовини, що обмежує подальші наукові дослідження. Зауважують, що анізотропний характер ММВ призводить до енергетично вигідної взаємної орієнтації двох або більше полярних молекул [2]. Дане твердження можна вважати вихідним пунктом щодо принципу аналізу будови речовини. Напрямом для таких досліджень є пошук особливостей фізико-хімічних властивостей речовини.

Найбільш дослідженими параметрами речовин є характерні температури, особливо для н-алканів [13]. Літературні дані свідчать про «осциляційний» характер таких залежностей в одному гомологічному ряду, тобто про відмінність властивостей для молекул з «парною» та «непарною» кількістю атомів карбону [14–17]. У ряді робіт показано також, що осциляційний характер мають й інші властивості н-алканів: густина [13], в'язкість та теплота плавлення [15], але не проведено розрахункового моделювання цих залежностей, не обґрунтовано наявність наведених відхилень від плавного характеру зміни параметру, не наведено відповідних особливостей ММВ та будови речовини. У роботі [16] досліджено вплив властивостей вуглеводнів (температура кипіння та густина для речовин від гептану до гексадекану), характеристик резервуару та наявності вітру на інтенсивність випаровування, але ефект нелінійності властивостей вуглеводнів, який в даній роботі не обговорювався. Аналіз масових швидкостей вигорання для н-спиртів також

показує осциляційність [18]. Таке становище викликає непослідовність властивостей речовини навіть в одному гомологічному ряді, що на даний час у практичних розрахунках не відстежується та робить розрахунковий прогноз різних властивостей неадекватним.

У ряді робіт досліджено властивості речовини внаслідок кластерної будови. Так, у роботі [14] констатували, що для *n*-алканів з кількістю атомів карбону до $n_c = 35$ існує суттєва розбіжність у значеннях характерних температур, тому провели апроксимацію лише сполук з $n_c > 35$. Надалі у роботі проведено прогнозування температури кипіння *n*-алканів на підставі відомих температур плавлення окремо для ряду парних та непарних молекул. Однак такий підхід має суто теоретичний інтерес, оскільки більш важливе мати залежність, що прогнозує властивості речовини на підставі її будови. При цьому природу таких залежностей у зазначеній роботі не проаналізовано і не пояснено. Дослідження кластерної будови зазвичай проводять методом спектроскопії. Наприклад, досліджено наявність мономерів, димерів та інших у складі *n*-гексанолу за різних умов [11]; процес випаровування та конденсації кластерів *n*-алканів [17]. Але прогнозування властивостей речовини на цій підставі не проведено.

Означений стан вирішення проблеми врахування кластерної будови речовини для адекватного прогнозування властивостей потребує проведення подальшого аналізу та встановлення закономірностей, що є визначальними щодо впливу на зміну параметрів речовини в гомологічних рядах.

3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є узагальнення особливостей надмолекулярної будови речовини на прикладі аналізу особливостей зміни характерних температур сполук ряду нормальних та спроба поширити кластерну теорію на надмолекулярну організацію рідин та твердих речовин, до яких така теорія системно ще не застосовувалась.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних завдань:

- встановити вплив будови сполук ряду алканів на інтенсивність міжмолекулярної взаємодії відповідно до значень характерних температур таких речовин;
- розробити аналітичну залежність для опису характерних температур *n*-алканів.

4. Матеріали та методи дослідження в області прогнозу характерних температур алканів

Для проведення аналізу приймемо, що характерні температури більшості речовин – це температури зміни стану та руйнування кластерів: температура плавлення ($t_{пл}$), сублімації, кипіння ($t_{кип}$). Речовини, що не утворюють додаткових кластерів, як правило, лише розкладаються. Тоді $t_{пл}$ – температура перетворення стійкої макромолекули кластерного типу у кластер рідини як імовірнісну структуру, яка постійно перегрупується. Відповідно, $t_{кип}$ – температура активного утворення найменших кластерів або вже окремих молекул, здатних випаровуватись, тобто енергія яких перебільшує енергію міжмолекулярної взаємодії. Утворення парогазової фази не означає остаточного зникнення

міжмолекулярної взаємодії, але у більшості випадків помітної кластерної будови цей стан не виявляє. Тим не менш, за попереднім аналізом особливостей зміни $t_{пл}$ та температур самоспалахування в певних гомологічних рядах та для сумішей рідин впливає, що можна говорити про певний миттєвий кластер й у парогазовому стані, що змінює властивості речовини, у тому числі пожежонебезпечні [19]. Відповідно в роботі передбачено встановлення залежностей характерних температур *n*-алканів від кількості карбонів у молекулі, молярної маси молекули та середньої довжини молекули або кластера.

Для встановлення наявності різних видів організації міжмолекулярної взаємодії речовини та характеру впливу на властивості речовини передбачено апроксимувати залежність зміни характерних температур алканів загальною залежністю та додатковими поправочними залежностями для врахування наявних відмінностей.

5. Результати досліджень впливу кількості каркасних атомів на характерні температури

Якщо припустити, що ММВ для даного гомологічного класу відсутня або пропорційна кількості атомів карбону, то між такими характерними температурами речовини, як температурами плавлення, кипіння, спалаху та самоспалахування повинна бути добра кореляція (лінійна) для всіх гомологічних класів. Відсутність такої кореляції в одному гомологічному ряді з урахуванням ізомерів говорить про суттєвий і навіть визначальний вплив ММВ на властивості речовини.

Прийmemo, що за рахунок міжмолекулярних зв'язків у більшості речовин утворюється надмолекулярна будова з утворенням макромолекулярних об'єктів – кластерів. Наявність надмолекулярної будови у вигляді кластеру може призвести до того, що зміниться еквівалентна довжина молекули структурного елемента даної речовини. Така постанова питання знаходить відбиття у багатьох дослідженнях, у якості елементів розрахункового методу або моделі, які дозволяють прогнозувати фізичні, хімічні, технологічні властивості речовини. Але при цьому не наголошується на універсальності такого підходу.

Якщо припустити, що властивості речовини залежать лише від молярної маси в даному гомологічному ряду, то зміна цих властивостей мала б плавний характер, пропорційний до кількості каркасних атомів n_c . Перевіримо таке припущення на підставі аналізу характерних температур речовини. Оберемо для аналізу температуру плавлення ($t_{пл}$) та температуру кипіння ($t_{кип}$) речовин ряду *n*-алканів. Як показує залежність зміни температури плавлення від кількості атомів карбону у ряді нормальних алканів до $n_c = 23$ (рис. 1) існує періодична аномалія при зміні n_c , яку можна сформулювати як чергування «парних-непарних» молекул.

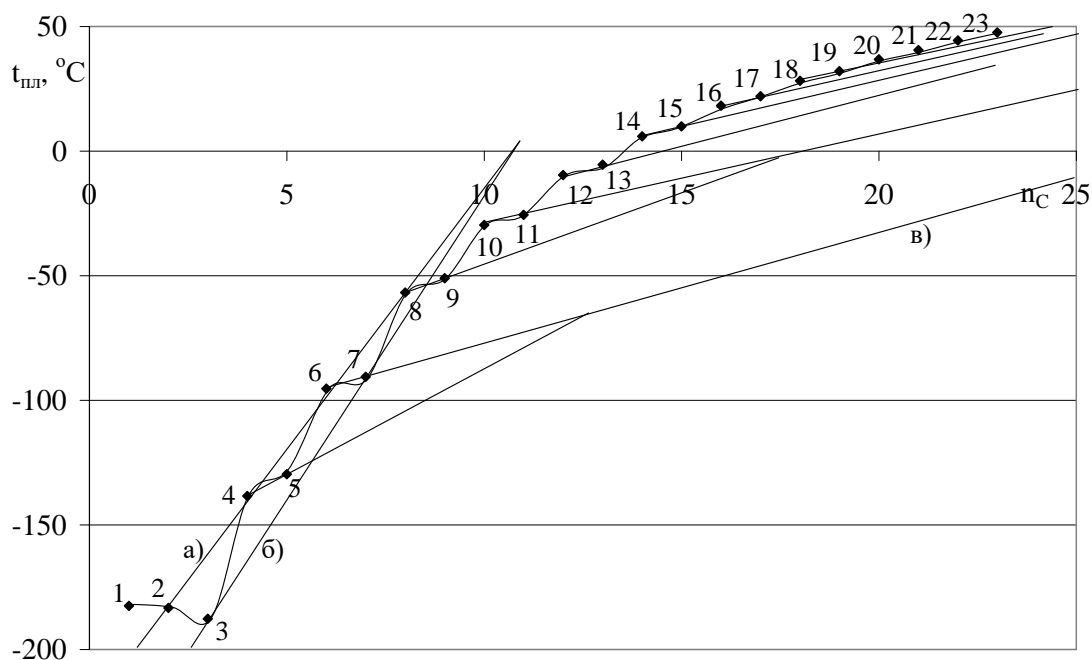


Рис. 1. Зміна температур плавлення в ряді n-алканів від «1» (метан, $n_C = 1$) до «23» (трикозан, $n_C = 23$) та тенденції зміни: а) «парні» – до $n_C = 8$; б) «непарні» – до $n_C = 7$ (без метану); в) для пар «парна-непарна» молекула

Причому, молекули n-алканів з парною кількістю карбасних атомів карбону виявляють тенденцію до збільшення очікуваного значення характерної температури (очікуване значення приймається за принципом інтерполяції – у межах трьох послідовних членів певного ряду значень залежність є близька до лінійної). Тому виникає закономірність, що $t_{пл}$ наступного алкану за «парним» є лише на 8,7–2,8 °C більшою, а для попереднього алкану – на 39,3–3,3 °C меншою (з тенденцією до зменшення Δt з ростом n_C). На графіку також відображено тенденції зміни $t_{пл}$ для «парних» молекул – до $n_C = 8$ (лінія «а»), «непарних» – до $n_C = 7$ (за виключенням метану) та для пари «парна-непарна» молекула (лінія «б»). Крім того, для алканів з $n_C = 4$ –11 для послідовних пар «сусідів» по гомологічному ряду ($n_C = 4$ –5; 6–7; 8–9; 10–11) спостерігається помітний почергово різний кут нахилу тенденції зростання $t_{пл}$ за принципом «великий-малий кут нахилу» (серія ліній «в»).

За цими даними відхилення від загальної залежності спостерігається до $n_C = 12$. Окрема аномалія спостерігається для перших двох членів цього гомологічного ряду: за логікою залежності $t_{пл}(n_C)$ етан повинен мати $t_{пл} \approx -195$ °C, а має «-183,3 °C»; метан повинен мати $t_{пл} \approx -240$ °C, а має «-182,5 °C». Більш наглядно ці аномалії проявляються на залежності, яка пов'язує $t_{пл}$ та $t_{кип}$ означених речовин (рис. 2).

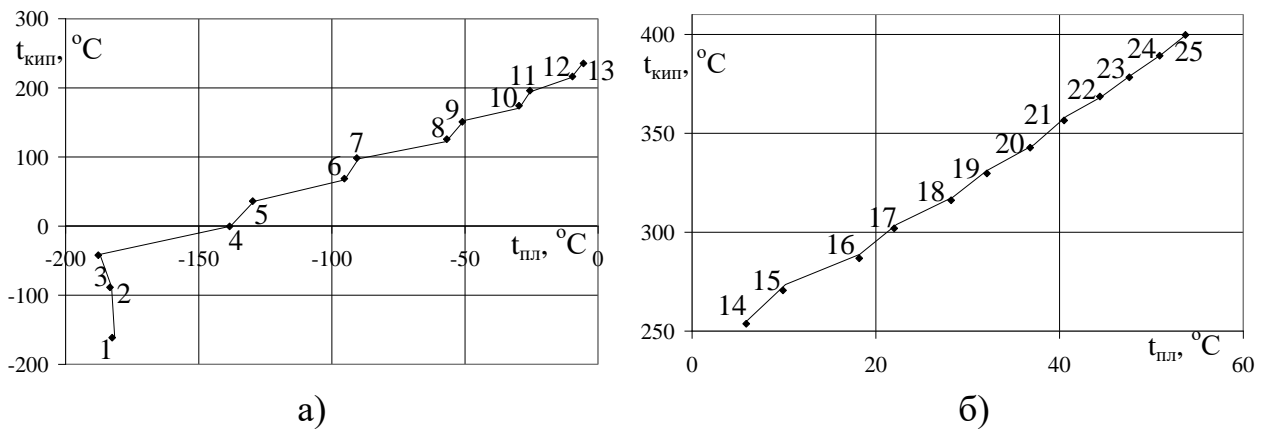


Рис. 2. Залежність між температурами плавлення та кипіння в ряді н-алканів від $n_C = 1$ (метан) до $n_C = 25$ (пентакозан) за від'ємних (а) та позитивних (б) температур плавлення

Аналіз наведених залежностей показує, що зміна властивостей внаслідок чергування «парних-непарних» молекул зберігається і після $n_C = 12$. Цю відмінність можна докладніше дослідити за допомогою наведення даної залежності у вигляді швидкості зміни $t_{\text{пл}}$ в ряді алканів (рис. 3), тобто з використанням методу графічного диференціювання – як перша похідна (наприклад, значення Δt для $n_C = 2$ показує різницю температур плавлення етану та метану). Сутність графічного диференціювання можна спрощено відобразити виразом: $f'(\xi) = \Delta f(x)/\Delta x$.

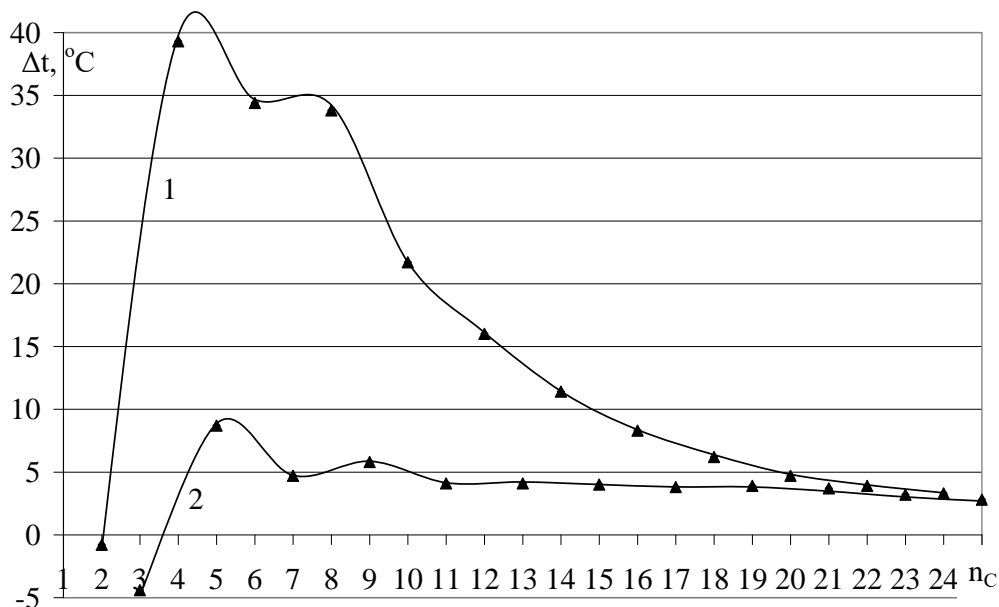


Рис. 3. Залежності швидкості зміни температури плавлення для «парних» (1) й «непарних» (2) молекул н-алканів (де n_C – кількість атомів карбону в речовині №2 в Δt)

Наведені дані показують, що «парні-непарні» молекули мають окремі залежності зростання $t_{\text{пл}}$ зі схожим характером коливальних розбіжностей у кожному з них. Тобто, існує різний ступінь відхилення від очікуваного

значення для деяких алканів у вибірках «парних» та «непарних» молекул. Така коливальна розбіжність залишається помітною до $n_C = 12$ з шагом $n_C = 4$. Відхилення від загальної залежності прийнято для «непарних» молекул, оскільки перший член багатьох гомологічних рядів (алкани, спирти, карбонові кислоти, альдегіди, етери) не має зв'язку С-С. Означені вище аномалії мають різні витoki походження з точки зору типів ММВ та конформного існування молекул. Так, метан та етан не мають перерозподілу електронної щільності у молекулі внаслідок індукційного ефекту по зв'язку С-С. Також, якщо припустити, що у карбонівому насиченому ланцюзі є миттєві флуктуації електронної щільності за його довжиною, то виникає ефект схожий на мезомерний (квазімезомерний), але для метану та етану це також неможливе. Означені відмінності визначають і відмінні властивості метану та етану за умови утворення твердого стану. Більш довгі молекули для ряду n-алканів згортаються у глобули, що зменшує вплив «парності-непарності» молекул.

Більш докладно означені відмінності у ряду n-алканів можна проаналізувати за залежністю прискорення зміни температури плавлення (рис. 4. та рис. 5) – як друга похідна за методом графічного диференціювання (наприклад, значення $\Delta\Delta t_{пл}$ для $n_C = 3$ показує різницю Δt для $n_C = 3$ та $n_C = 2$).

Такий аналіз дозволяє побачити, що існують окремі залежності для значень протиколювань «парних-непарних» молекул щодо прискорення зміни температур плавлення у ряді n-алканів. Швидкість зростання $t_{пл}$ в ряді n-алканів набуває загального характеру починаючи з $n_C = 22$, тим не менш, при цьому зберігається помітна різниця між «парними» та «непарними» молекулами. Також, якщо для порівняння характеру цих залежностей розраховані дані навести по модулю (рис. 5), то можна побачити однаковість значень протиколювань прискорень зміни температур плавлення для «сусідів» по гомологічному ряду, починаючи з пари $n_C = 8-9$, тобто – наскільки прискорюється зростання даної температури для «парної» молекули, настільки такий ефект гальмується для «непарної» молекули.

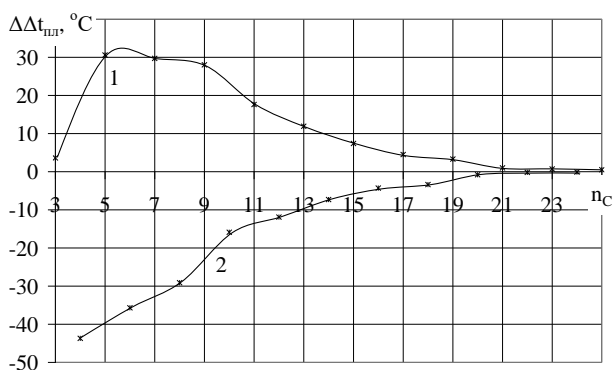


Рис. 4. Залежності прискорення зміни $t_{пл}$ для «парних» (1) та «непарних» (2) молекул n-алканів (де n_C – кількість атомів карбону у речовині «2» при розрахунку $\Delta\Delta t$)

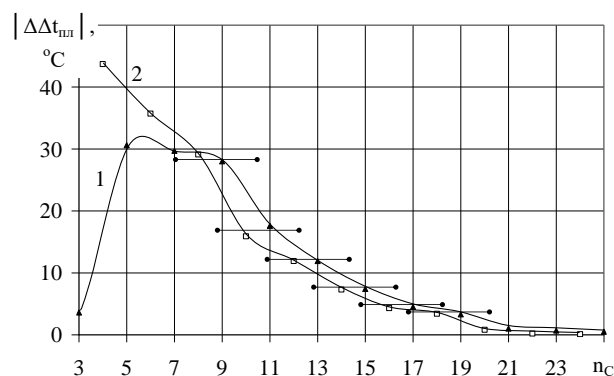


Рис. 5. Залежності прискорення зміни $t_{пл}$ для «парних» (1) та «непарних» (2) молекул n-алканів за абсолютним значенням: «●—●» – близькість значень «противоколювань»

Якщо прогнозувати наявність аналогічних ефектів ММВ, що спостерігалися за температур плавлення, то можна очікувати близькі залежності до наведених від n_C і для температури кипіння. Але така залежність $t_{\text{кип}}(n_C)$ (рис.6) не має означених вище аномалій для температури плавлення, хоча також помітні відхилення від плавного закону зміни даної властивості. Наведення значень для температур кипіння у вигляді швидкості зростання значень не дав суттєвої різниці для аналізу (рис.7).

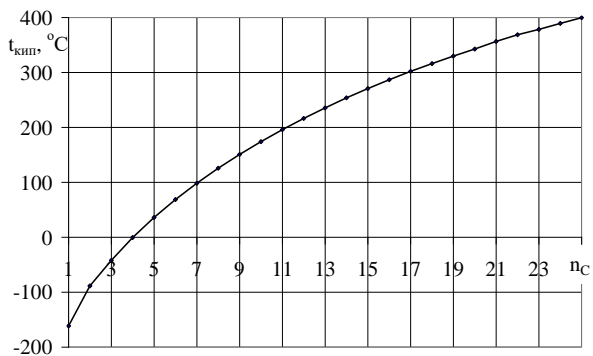


Рис. 6. Зміна температур кипіння в ряді н-алканів від «1» (метан, $n_C = 1$) до «23» (пентакозан, $n_C = 23$)

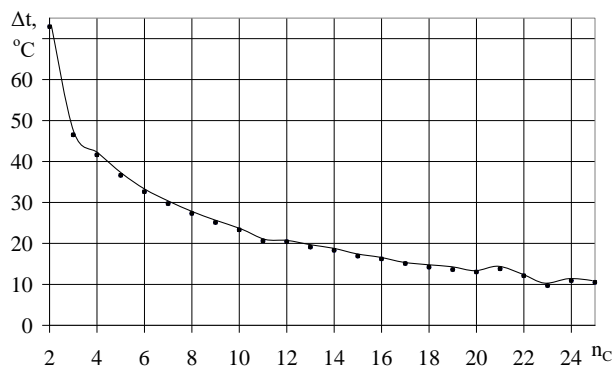


Рис. 7. Залежність Δt температур кипіння для н-алканів (n_C – кількість атомів карбону речовини №2 в Δt)

Періодичність значень даного параметру стала помітна на залежності прискорення зміни температур кипіння від n_C (рис. 8) (на графіку не показано значення $\Delta\Delta t = 26,4$ для $n_C = 3$ для більшої розподільної здатності графіку).

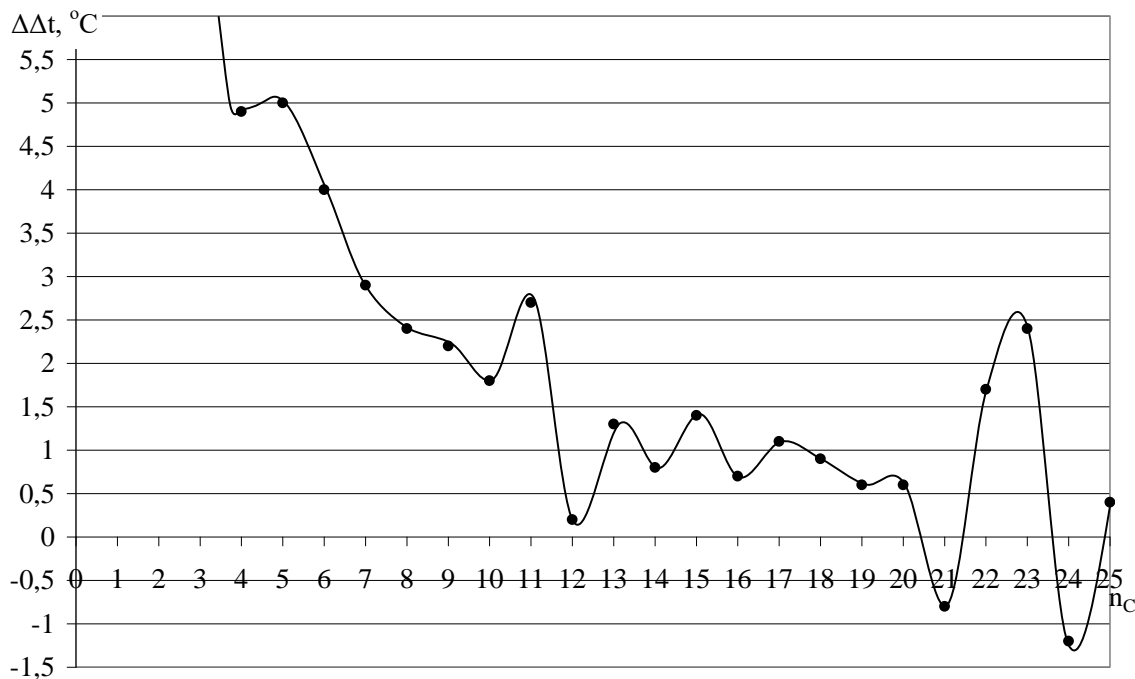


Рис. 8. Прискорення зміни температури кипіння в ряді н-алканів (де n_C – кількість атомів карбону речовини №2 в $\Delta\Delta t$)

За цими даними існує певне нестабільне чергування значень за принципом «парних-непарних» молекул, але в багатьох випадках на таку залежність накладається якийсь додатковий ефект, який робить важким адекватний розрахунковий прогноз. Крім того, рис. 8 показує, що коливальний характер даної залежності більш помітний для довгих молекул з $n_C > 8$. Після зростання n_C до «20» спостерігається зміна коливального характеру залежності.

Аналізуючи наведене графічне відображення зміни характерних температур н-алканів, прийmemo, що за рахунок міжмолекулярних зв'язків у речовинах даного гомологічного класу утворюються надмолекулярні будови різного типу з утворенням макромолекулярних об'єктів – кластерів. Таке узагальнення можна зробити виходячи з того, що: по-перше – є осциляційність зростання температур плавлення н-алканів; по-друге – швидкість та прискорення зміни температур плавлення в ряду н-алканів має чіткий розподіл на залежності для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону; по-третє – існує окрема періодичність для залежностей «парних» та «непарних» молекул, а також для прискорення зростання температур кипіння (в межах загальної залежності). При цьому можна зауважити, що «непарні» молекули поводять себе як такі, що мають меншу молярну масу (або кількість карбону у ланцюзі на не ціле значення, тобто мають більш компактні кластери). Такі особливості можна пояснити розбіжностями у механізмах утворення димерів для «парних» та «непарних» молекул.

6. Розробка аналітичної залежності для прогнозування характерних температур н-алканів

В нашому дослідженні індикатором впливу будови речовини на її властивості обрано характерні температури. Якщо прийняти, що зміна властивостей у гомологічному ряду визначається лише збільшенням молярної маси, то такі залежності мали б лінійний характер. На деяких відрізках означених залежностей (рис. 1, рис. 6, рис. 9) спостерігається близька до лінійної зміна характерної температури. Так, для н-алканів можна виділити дві ділянки з практично лінійною залежністю зростання температури плавлення, рис.1 ($n_C = 2-8$ та $n_C > 30$):

$$\text{на ділянці } n_C = 2-8 \text{ для «парних» молекул: } t_{\text{пл}} = 22 \cdot n_C - 227,3; \quad (1)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 3-7 \text{ для «непарних» молекул: } t_{\text{пл}} = 24,275 \cdot n_C - 260,53; \quad (2)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 9-29 \text{ для усіх молекул: } t_{\text{пл}} = 5,56 \cdot n_C - 85,3; \quad (3)$$

$$\text{на ділянці } n_C = 30-100 \text{ для усіх молекул: } t_{\text{пл}} = 0,7057 \cdot n_C + 44,629 \quad (4)$$

Найменш лінійним є характер зростання $t_{\text{пл}}$ за $n_C = 9-29$, але на даному етапі досліджень умовно опишемо дану ділянку означеною вище залежністю (3). Формули (1-4) апроксимують залежність зміни $t_{\text{пл}}$ н-алканів від кількості атомів карбону у молекулі з коефіцієнтом кореляції 0,98 та середнім відхиленням 7 °С.

Наявність лінійних ділянок на даній залежності свідчить про збереження принципу будови речовини в цій області значень n_C . Таким чином, у ряду н-алканів існує чотири ділянки стабільності будови речовини: до $n_C = 2$, $n_C = 2-8$ (для парних та непарних молекул суттєво різні залежності), $n_C = 8-30$ та $n_C > 30$.

Проведений аналіз показав наявність різних форм періодичності значень для температур плавлення та кипіння н-алканів. Помічений характер залежності, здебільшого, укладається у концепцію «парних-непарних» молекул за кількістю каркасних атомів карбону у вигляді певних проявів осциляційного характеру залежності. Це передбачає наявність різної сили міжмолекулярної взаємодії внаслідок різного ступеню компліментарності молекул речовини індивідуального складу. Таке явище пов'язане з наявністю кута взаємодії між атомами карбону у ланцюзі молекули алканів, і саме такого явища немає для метану та етану.

У якості індикатора збереження певних рівнів міжмолекулярної взаємодії в різних агрегатних станах н-алканів можна прийняти відповідність або відмінність між залежностями зміни характерних температур (кипіння та плавлення) з ростом n_C (рис.9, крива 1). Так, коефіцієнт кореляції між даними щодо різниці ($t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}$) н-алканів та лінійним прогнозом такої залежності за формулою $\Delta t = 10,343(n_C - 1) + 122$ (рис.9, лінія 2) становить 0,999, що свідчить про близький характер міжмолекулярної взаємодії для рідкого та твердого станів цих сполук. Крім того, для розглянутих температур існує зворотнопропорційний характер взаємозв'язку з температурою самоспалахування (t_{cc}) [20], яка теж має певну осциляційність з ростом n_C , рис.10.

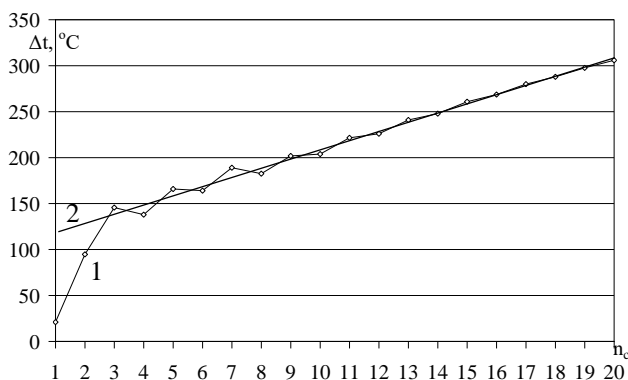


Рис. 9. Різниця між температурами плавлення та кипіння н-алканів з ростом n_C : 1 – фактична залежність; 2 – лінійна апроксимація

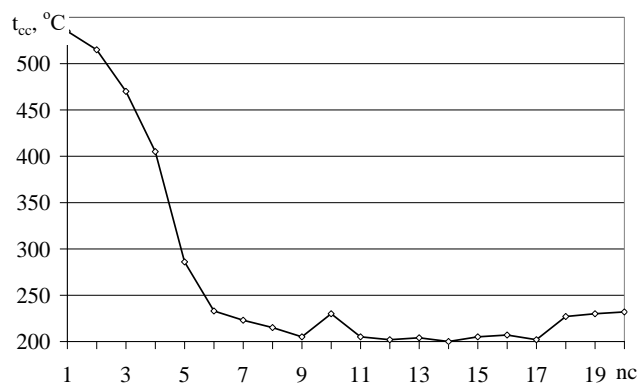


Рис. 10. Зміна температури самоспалахування н-алканів з ростом n_C

Але кореляція даної залежності з іншими характерними температурами є низькою. Значною мірою це пов'язане з виходом значень t_{cc} на «насичений» рівень, починаючи з $n_C = 9$, на відміну від залежностей для $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ (рис.1 та рис.6). Спроба «компенсувати» дану відмінність дозволила отримати коефіцієнт кореляції 0,82 для прогнозу t_{cc} на підставі $t_{\text{пл}}$ за залежністю $t_{\text{cc}} = |t_{\text{пл}} - 355 + 5n_C|$; та

0,9 на підставі $t_{\text{кип}}$ за залежністю $t_{\text{cc}} = |t_{\text{пл}} - 360 - 10n_{\text{C}}|$. Низькі коефіцієнти кореляції свідчать про істотну різницю у принципах організації міжмолекулярної взаємодії для конденсованого та газоподібного стану н-алканів. Водночас більший коефіцієнт кореляції ($R = 0,9$) свідчить про більшу відповідність t_{cc} речовин ряду н-алканів до $t_{\text{кип}}$, ніж $t_{\text{пл}}$, тобто особливості міжмолекулярної взаємодії у речовині для газоподібного стану більше відповідають рідкому стану, ніж твердому.

Для встановлення кореляційного взаємозв'язку між $t_{\text{пл}}$ та $t_{\text{кип}}$ крім залежності на рис.2, яка не дозволила зробити прямого порівняння, розглянуто різницю між цими параметрами $\Delta t = t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}$ за умови зростання n_{C} (рис. 9). Виявлено, що коливальний характер залежності навіть збільшився, але при цьому середнє збільшення різниці ($t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}$) має чіткий лінійний характер (лінія 2): $\Delta t_{\text{кип.-пл.}} = 9,8992 \cdot n_{\text{C}} + 109,89$; за виключенням метану та етану, які у цю залежність не укладаються. Це свідчить про те, що характер міжмолекулярної взаємодії для н-алканів у рідкому та твердому станах має близький характер, а осциляційність залежності визначається, у першу чергу, властивостями твердої речовини (парна-непарна молекула) та характером зміни температур плавлення в ряду н-алканів, в тому числі й у разі відхилень для метану та етану.

Для більш наглядного відображення осциляційності зміни $t_{\text{пл}}$ на рис. 11 показано залежність: $K_{\Delta t} = n_{\text{C}} \cdot \Delta t_{\text{пл}}$ (як модифікація залежності на рис. 3) з огляду на те, що зі зростанням кількості атомів карбону у молекулі зменшується інтенсивність зростання $t_{\text{пл}}$ для гомологічних «сусідів».

Передбачалось досягнення можливості стабілізації такого показника $K_{\Delta t}$. Дійсно, починаючи з $n_{\text{C}} = 20$ для парних та непарних молекул починається близький характер залежності. Якщо не враховувати перших представників гомологічного ряду н-алканів, то можна побачити, що від загального характеру (лінія «с») наведеної залежності для «непарних» молекул н-алканів відхиляються лише Δt , отримані для пентану та нонану, що помітно і на рис. 3. Але для «парних» алканів, на відміну від даних рис.3, було виявлено два протилежно направлених відрізка загальної залежності (лінії «а» та «b»).

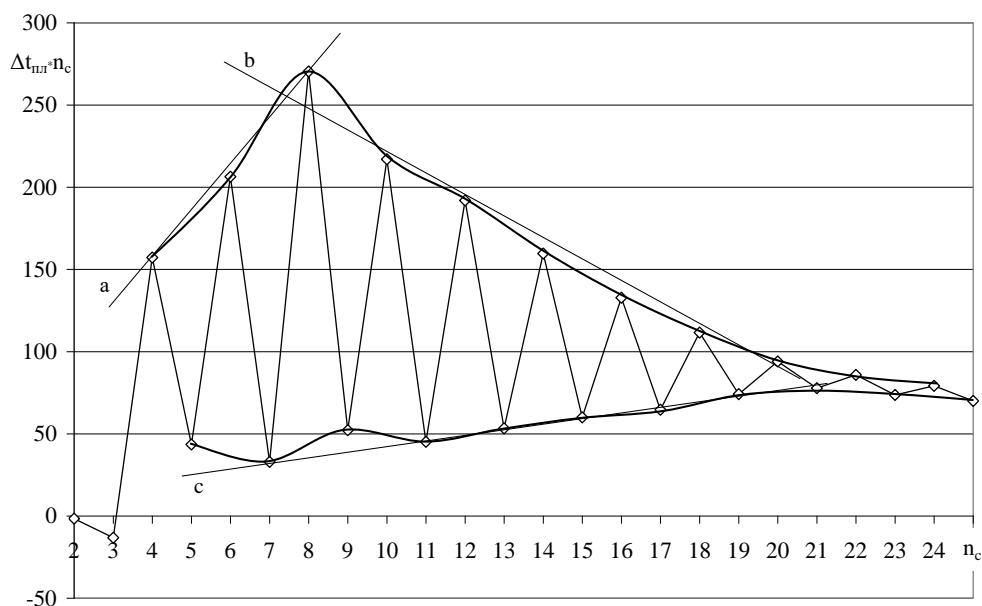


Рис. 11. Зміна добутку «градієнту» зростання температур плавлення $\Delta t_{\text{пл}}$ в ряді *n*-алканів та кількості атомів n_c у даній молекулі; лінії «а», «b», «с» – характер зміни даної залежності для «парних» та «непарних» молекул

Залежність $K_{\Delta t} = n_c \cdot \Delta t_{\text{пл}}$ можна навести у вигляді:

$$T_{\text{пл}2} = \frac{K_{\Delta t}}{n_c} + T_{\text{пл}1}, \text{ К.} \quad (5)$$

де $T_{\text{пл}1}$ та $T_{\text{пл}2}$ – температури плавлення «сусідів» за гомологічним рядом, К.

Також було розглянуто залежність зростання $t_{\text{пл}}$ на «погонну» довжину молекули. Якщо навести отриманий температурний коефіцієнт у вигляді $K_t = t_{\text{пл}}/n_c^{0,36}$, то його значення виходить на стабілізований рівень 103 ± 3 , починаючи з кількості атомів карбону у молекулі $n_c = 8$, що зберігається до триаконтану ($n_c = 30$). Наявність такої стабілізації дозволила нам використати даний принцип у якості основи прогнозування температури плавлення:

$$T_{\text{пл}} = K_t n_c^{0,36}, \text{ К.} \quad (6)$$

На підставі обробки залежностей (5) та (6) отримано формулу для прогнозу температур плавлення *n*-алканів:

$$T_{\text{пл}} = 130 \cdot n_c^{0,36} - n_c^{1,2} - \frac{250}{n_c} - 10, \text{ К.} \quad (7)$$

Дана формула дозволяє прогнозувати температуру плавлення *n*-алканів в діапазоні $n_c = 4-100$ з коефіцієнтом кореляції 0,998 та середнім відхиленням 3,3 К. Відсутність охоплення даною формулою перших гомологів ряду алканів викликало необхідність пошуку інших шляхів виразу залежності, що досліджується. Тому було проведено спробу апроксимувати зростання

температури плавлення n-алканів на підставі експоненційної залежності з використанням молярних мас (μ) представників ряду алканів:

$$t_{\text{пл}} = 195 \cdot e^{-(\mu^{-0,7})} - \frac{2000}{\mu^{0,45}} + \frac{40000}{\mu^{1,9}}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (8)$$

Отримано коефіцієнт кореляції $R = 0,9886$ та середнє відхилення розрахунку від експериментальних даних $10 \text{ } ^\circ\text{C}$. Значна похибка розрахунку, особливо для низькомолекулярних алканів, пояснюється тим, що дана формула не враховує особливості надмолекулярної будови для перших представників гомологічного ряду та ефекту парності-непарності молекул. Тому було проведено апроксимаційне врахування даних відхилень від фактичної залежності:

$$t_{\text{пл}} = 190 \cdot e^{-(\mu^{-0,7})} - \frac{2310}{\mu^{0,45}} + \frac{36000}{\mu^{2,2}} + \frac{500}{\mu} (-1)^{\frac{(\mu-2)}{14}} + 16 \cdot \mu^{\frac{16}{\mu}} - \frac{(\mu-120)}{\mu} + \frac{15000}{2000 + (300 - \mu)^2}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (9)$$

Отримано коефіцієнт кореляції $R = 0,9976$ та середнє відхилення $6,3 \text{ } ^\circ\text{C}$. Такий результат свідчить про можливість врахування означених особливостей надмолекулярної будови у гомологічному ряду алканів. У той же час, наявність суттєвої похибки робить неефективним використання складної формули (9).

Наявність ділянок на залежності $t_{\text{пл}}(n_C)$ з характером близьким до лінійного дозволяє перенести такий висновок на залежність від молярної маси $t_{\text{пл}}(\mu)$. Якщо повернутись до залежностей (1) та (4) (для високомолекулярних та низькомолекулярних алканів до октану) та врахувати молярну масу (μ), то можна отримати наступні залежності:

$$t_{\text{пл}} = 1,5714 \cdot \mu - 230,44, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (10)$$

$$\text{та } t_{\text{пл}} = 0,0504 \cdot \mu + 44,528, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (11)$$

Формула (10) прогнозує $t_{\text{пл}}$ парних алканів від етану до октану з коефіцієнтом кореляції $R = 0,999$ та середнім відхиленням $1,4 \text{ } ^\circ\text{C}$. Але, якщо поширити цю залежність на всі алкани від метану до октану, то отримаємо $R = 0,96$ з середнім відхиленням $10,7 \text{ } ^\circ\text{C}$, а окремо для непарних алканів – $R = 0,93$ з середнім відхиленням $19,7 \text{ } ^\circ\text{C}$. На підставі обробки залежностей (10) та (11) отримано узагальнюючу формулу:

$$t_{\text{пл}} = \frac{30000}{(\mu^{0,91} + 41)} + \frac{3900}{(\mu^{1,05} - 0,4)^2} - \frac{\mu}{150} + 162, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (12)$$

В результаті для n-алканів в діапазоні $n_C = 1 \div 100$ отримано добру кореляцією з довідковими даними $R = 0,9997$ та середньою похибкою $8,9 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Таким чином, у формулі (12) опосередковано враховано особливості будови «парних» та «непарних» n-алканів, що дозволяє прогнозувати температуру

плавлення. Ці дані також дозволяють прогнозувати температуру кипіння для $n_c = 3\div 20$ з коефіцієнтом кореляції 0,9997 та середньою похибкою 3 °С за залежністю:

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{пл}} + 10,343(n_c - 1) + 122, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (13)$$

Проведений аналіз дозволив на підставі виявлення ділянок близьких до лінійних для $t_{\text{пл}}$ в гомологічному ряду n -алканів, з'ясування залежності зміни $t_{\text{пл}}$ між гомологічними сусідами та з врахуванням тенденції зростання $t_{\text{пл}}$ встановити залежності для температур плавлення та кипіння (7 та 13) від кількості атомів карбону у молекулі. Але найбільшу кореляцію ($R = 0,9997$) дала формула (12), що базується на значеннях молярних мас n -алканів.

7. Обговорення результатів дослідження в області прогнозування характерних температур

Проведено більш докладний аналіз залежності зростання температур плавлення та кипіння в гомологічному ряду n -алканів з довжиною карбонового ланцюга в межах 1–100. Виявлено наявність затухаючої осциляційності за принципом «парних-непарних» молекул зі зростанням кількості атомів карбону у молекулі для $t_{\text{пл}}$ та відсутність такої залежності для $t_{\text{кип}}$, рис.1 та рис.6. Крім того, графік зростання $t_{\text{пл}}$ дозволяє побачити різну тенденцію такого процесу як для гомологічних «сусідів», так і для різних частин загальної залежності. Встановлено ділянки, які можна апроксимувати у першому наближенні лінійними залежностями: $n_c = 2\text{--}8$ для «парних» молекул; $n_c = 3\text{--}7$ для «непарних» молекул; $n_c = 9\text{--}29$ та $n_c = 30\text{--}100$ для усіх молекул.

В багатьох випадках на таку залежність накладаються додаткові ефекти, що ускладнює розрахунковий прогноз. Наприклад, $t_{\text{пл}}$ метану та етану є меншими, ніж для пропану, що говорить про утворення кластерів з більшим координаційним числом. Також встановлено періодичність у властивостях n -алканів з кратністю в 4 атоми карбону (рис. 3 та 11). Це можна пояснити необхідністю різної взаємної орієнтації «парних» та «непарних» молекул внаслідок наявності куту взаємодії у молекулі, а також конформізацією та глобалізацією більш довгих молекул. При цьому можна зауважити, що «непарні» молекули мають $t_{\text{пл}}$, яку можна було б охарактеризувати меншою молярною масою. Тобто, дана ознака характеризує молекулу як таку, що має більш компактні кластери (димери).

Таким чином, встановлено, що існує зв'язок $t_{\text{пл}}$ з кількістю атомів карбону та молярною масою n -алканів, а також $t_{\text{пл}}$ з $t_{\text{кип}}$. Це дозволило нам запропонувати відповідні апроксимаційні формули з опосередкованим врахуванням осциляційності. Так, група формул (1–4) дає коефіцієнт кореляції 0,98 та середнє відхилення 7 °С, формула (7) – 0,998 та 3,3 °С, формула (12) – 0,9997 та 8,9 °С. На даний момент продовжується пошук простого принципу, який може дозволити з малою похибкою прогнозувати осциляційність значень $t_{\text{пл}}$ в ряду n -алканів.

8. Висновки

1. Виявлено осциляційний характер зростання температур плавлення у гомологічному ряду *n*-алканів. Зроблено припущення, що це виникає внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків з виникненням надмолекулярних структур кластерного типу з різною будовою. Встановлено, що характер зміни швидкості та інтенсивності зростання температур плавлення в ряду *n*-алканів має окремі залежності для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону. Показано, що «непарні» молекули поводять себе як такі, що мають меншу молярну масу або скорочений карбоновий ланцюг на не ціле значення, тобто мають більш компактні кластери. Додаткова відмінність у значеннях характерних температур наявна для метану та етану, у яких відсутній індукційний та «квазімезомерний» ефекти, існує також періодичність у властивостях *n*-алканів, яка кратна 4 атомам карбону.

2. Встановлено наявність кореляції близької до лінійної між температурами плавлення та кипіння *n*-алканів зі збереженням осциляційного характеру відмінності. Показано наявність незначної кореляції ($R = 0,8-0,9$) температур плавлення та кипіння з температурою самоспалахування повітряних сумішей. Встановлено зв'язок $t_{пл}$ з кількістю атомів карбону та молярною масою *n*-алканів. Доведено можливість апроксимації залежності зростання температур плавлення та кипіння в ряду *n*-алканів лише на підставі кількості атомів карбону у будові молекули речовин ряду *n*-алканів або на підставі значень їх молярних мас. Запропоновано апроксимаційні формули з опосередкованим описом осциляційності: група формул (1–4) надає прогноз температур плавлення з коефіцієнтом кореляції 0,98 та середнім відхиленням 7 °С, формула (7) – 0,998 та 3,3 °С. Апроксимаційну формула (12) забезпечує опосередковане врахування ефекту різного кластероутворення «парних» та «непарних» *n*-алканів для прогнозу значень температур плавлення з коефіцієнтом кореляції 0,9997 та середнім відхиленням 8,9 °С.

Література

1. Shapovalov S.A. The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Self-association. Kharkiv: NTU, 2012. 218 p.
2. Litinskii G.B. Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the model of hindered rotation of molecules // Journal of Physical Chemistry. 2008, V.82, № 9, P. 1475–1479.
3. Alonso J.A. Structure and Properties of Atomic Nanoclusters. Imperial College Press, 2011. 492 p.
4. Yin S., Bernstein E.R. (2012). Gas phase chemistry of neutral metal clusters: distribution, reactivity and catalysis. Int. J. Mass Spectrom. V.49. 321-322. 272 p.
5. Gálvez-Nogales E. Agro-based clusters in developing countries: staying competitive in a globalized economy. Rome, FAO UN, 2010. 60 p.
6. Saublens C. Regional research intensive clusters and science parks. Belgium: EC. 2010. 102 p.
7. Batagan L., Voja C., Cristian I. Intelligent educational systems, support for an education cluster // Proceedings of the 5th european computing conference (Paris, France, april 28-30, 2011). WSEAS, 2011. P. 468–473.

8. Saito T. Inorganic Chemistry. CSIPP, 2014. 194 p.
9. Toikka A.M., Toikka M.A., Pisarenko Y.A., Serafimov L.A. Vapor-liquid equilibria in systems with esterification reaction // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 43. №2. P. 129–142.
10. Piana M., Stecher K., Ogrodnik A. and Kämmerer P. Laboratory course in physical chemistry for fundamental studies. Munchen: Technische Universität, 2016. 500 p.
11. Doroshenko I.Yu. Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix // Low Temperature Physics. 2017. V. 43. № 6. P. 919–926.
12. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Wiley-VCH, 2011. 711 p.
13. Schmidt R., Griesbaum K. Hydrocarbons. Wiley-VCH, 2014. 64 p.
14. Shykov A.A., Garkushin I.K., Boeva M.K., Agafonov I.A. Analytical and graphic interrelation of n-alkanes melting and boiling temperatures // BChJ. 2010. V, 17. № 2. P. 50–53.
15. Hao P., Dong Z., Xiang L., Yulong D. n-Alkanes phase change materials and their microencapsulation for thermal energy storage: a critical review // Energy Fuels. 2018. 32. P. 7262–7293.
16. Fingas M. Studies on the evaporation regulation mechanisms of crude oil and petroleum products // Advances in Chemical Engineering and Science. V.2. №2. 2012. P. 246–255.
17. Gun'ko V.M., Nasiri R., Sazhin S.S. A study of the evaporation and condensation of n-alkane clusters and nanodroplets using quantum chemical methods // Scientific Reports. Fluid Phase Equilibria. 2014. № 366. P. 99–107.
18. Киреев А.А., Трегубов Д. Г., Лецева В.А. Исследование тушения спиртов сухим и смоченным гранулированным пеностеклом // Проблемы ПБ. №47. 2020. С. 35–44. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/10942>.
19. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Киреев О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур // Проблеми надзвичайних ситуацій. №28. 2018. С. 99–110.
20. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння: практикум, ч.1. Харків: Міська друкарня, 2010. 309 с.

References

1. Shapovalov, S. A. (2012). The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Self-association. Kharkiv: NTU. 218.
2. Litinskii, G. B. (2008). Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the model of hindered rotation of molecules. Journal of Physical Chemistry, 82, 9, 1475–1479.
3. Alonso, J. A. (2011). Structure and Properties of Atomic Nanoclusters. Imperial College Press. 492.
4. Bernstein, E. R. (1996). Chemical Reactions in Clusters. New York: Oxford University, 272.
5. Gálvez-Nogales, E. (2010). Agro-based clusters in developing countries: staying competitive in a globalized economy. Rome, FAO UN. 60.
6. Saublens, C. (2010). Regional research intensive clusters and science parks.

Belgium: EC. 102.

7. Batagan, L., Boja, C. & Cristian, I. (2011). Intelligent educational systems, support for an education cluster. Proceedings of the 5th european computing conference (Paris, France, april 28-30, 2011). WSEAS, 468–473.

8. Saito, T. (2014). Inorganic Chemistry. CSIPP, 2014. 194.

9. Toikka, A. M., Toikka, M. A., Pisarenko, Y. A. & Serafimov, L. A. (2009). Vapor-liquid equilibria in systems with esterification reaction. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 43, 2, 129–142.

10. Piana, M., Stecher, K., Ogrodnik, A. & Kämmerer, P. (2016). Laboratory course in physical chemistry for fundamental studies. Munchen: Technische Universität. 500.

11. Doroshenko, I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. Low Temperature Physics. V. 43. № 6. P. 919–926.

12. Reichardt, C. & Welton, T. (2011). Solvents and solvent effects in organic chemistry. Wiley-VCH, 711.

13. Schmidt, R. & Griesbaum, K. (2014). Hydrocarbons. Wiley-VCH. 64.

14. Shykov, A. A., Garkushin, I. K., Boeva, M. K. & Agafonov, I. A. (2010). Analytical and graphic interrelation of n-alkanes melting and boiling temperatures. BChJ, 17, 2, 50–53.

15. Hao P., Dong Z., Xiang L. & Yulong D. (2018). n-Alkanes phase change materials and their microencapsulation for thermal energy storage: a critical review. Energy Fuels, 32, 7262–7293.

16. Fingas, M. (2012). Studies on the evaporation regulation mechanisms of crude oil and petroleum products. Advances in Chemical Engineering and Science. V.2. №2. P. 246–255.

17. Gun'ko V.M., Nasiri R., Sazhin S.S. (2014). A study of the evaporation and condensation of n-alkane clusters and nanodroplets using quantum chemical methods // Scientific Reports. Fluid Phase Equilibria, 366, 99–107.

18. Kireyev, A. A., Tregubov, D. G. & Leshcheva, V. A. (2020). Issledovaniye tusheniya spirtov sukhim i smochennym granulirovannym penosteklom. Problemy PB, 47, 35–44. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/10942>.

19. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V. & Kyreev, O. O. (2018). Vplyv klasternoyi budovy tekhnichnykh sumishey ridyn na znachennya kharakternykh temperatur. Problemy nadzvychaynykh sytuatsiy, 28, 99–110.

20. Tarakhno, O. V., Tregubov, D. G. & Zhernokl'ov, K. V. (2010). Teoriya rozvitku ta pripinennya gorinnya. Praktikum, ch.I. Kharkiv, Mís'ka drukarnya, 309.

The term "cluster" was chosen to denote supramolecular formations. Attention is paid to the oscillatory nature of the dependence of the change in the substance properties in homologous series of organic compounds on the example of n-alkanes. It is shown that the increase in melting temperatures in the homologous series of n-alkanes has several levels of values periodicity, which are related to the «even-odd» of the molecules by the number of carbon atoms. The search for such deviations for the parameters "speed" and "acceleration" of temperature rise was also carried out. It is shown that there are no corresponding oscillation effects for boiling temperatures, which indicates a different principle of the structure of matter in the liquid states. The linear nature of the relation-

ship between the melting and boiling points of n-alkanes, which also has oscillations, has been elucidated. A low level of correlation between these temperatures and the auto-ignition temperature of the substance was established. Empirical formulas have been developed to characterize the increase in the melting temperatures of n-alkanes with increasing molar mass or the number of carbon atoms in the molecule. These take into account the effect of the formation of different clusters for "even" and "odd" molecules with a correlation coefficient of 0.9997. The difference in the characteristic temperatures of n-alkanes is explained by the presence or absence of an induction effect and different manifestations of the «quasi-mesomeric» effect for «even» and «odd» molecules. It is noted that for molecules of n-alkanes with a longer carbon chain length is characterized by coagulation into globules, which is accompanied by a decrease in the effect of «even-odd» of molecules. Emphasis is placed on the need to find clearer principles of mathematical consideration of "even-odd" molecules to predict the boiling point of n-alkanes.

Key words: clustering, interaction angle, matter structure, characteristic temperatures, oscillation, alkanes, electronic effects.

Трегубов Дмитро Георгійович
Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Національний університет цивільного захисту України
Вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023
E-mail: 1970tregubov@gmail.com
Контактний тел.: +38-067-70-43-403
Кількість статей у загальнодержавних базах даних – 56
Кількість статей в міжнародних базах даних – 6
Номер ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1821-822X>

Тарахно Олена Віталіївна
Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Національний університет цивільного захисту України
Вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023
E-mail: tarahno@nuczu.edu.ua
Контактний тел.: +38-050-68-84-858
Кількість статей у загальнодержавних базах даних – 75
Кількість статей в міжнародних базах даних – 9
Номер ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9385-9874>

Соколов Дмитро Львович
Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра організації та технічного забезпечення аварійно-рятувальних робіт
Національний університет цивільного захисту України
Вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023
E-mail: sokolov@nuczu.edu.ua
Контактний тел.: +38-068-81-58-397

Кількість статей у загальнодержавних базах даних – 50
Кількість статей в міжнародних базах даних – 6
Номер ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7772-6577>

Трегубова Флора Дмитрівна
Студент
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Національний університет цивільного захисту України
Вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023
E-mail: flora2003tregubova@gmail.com
Контактний тел.: +38-096-536-46-89
Кількість статей у загальнодержавних базах даних – -
Кількість статей в міжнародних базах даних – -
Номер ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2497-7396>

Трегубов Дмитрий Георгиевич
Кандидат технических наук, доцент
Кафедра специальной химии и химической технологии
Национальный университет гражданской защиты Украины
Ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023
E-mail: 1970tregubov@gmail.com
Контактный тел.: +38-067-70-43-403
Количество статей в общегосударственных базах данных – 56
Количество статей в международных базах данных – 6
Номер ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1821-822X>

Тарахно Елена Витальевна
Кандидат технических наук, доцент
Кафедра специальной химии и химической технологии
Национальный университет гражданской защиты Украины
Ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023
E-mail: tarahno@nuczu.edu.ua
Контактный тел.: +38-050-68-84-858
Количество статей в общегосударственных базах данных – 75
Количество статей в международных базах данных – 9
Номер ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9385-9874>

Соколов Дмитрий Львович
Кандидат технических наук, доцент
Кафедра организации и технического обеспечения аварийно-спасательных работ
Национальный университет гражданской защиты Украины
Ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023
E-mail: sokolov@nuczu.edu.ua
Контактный тел.: +38-068-81-58-397

Кількість статей у загальнодержавних базах даних – 50
Кількість статей в міжнародних базах даних – 6
Номер ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7772-6577>

Трегубова Флора Дмитриевна
Студент
Кафедра специальной химии и химической технологии
Национальный университет гражданской защиты Украины
Ул. Чернышевская, 94, г. Харьков, Украина, 61023
E-mail: flora2003tregubova@gmail.com
Контактный тел.: +38-096-536-46-89
Количество статей в общегосударственных базах данных – -
Количество статей в международных базах данных – -
Номер ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2497-7396>

Tregubov Dmitry Georgiyovych
Ph.D, assistant professor
Department of Special Chemistry and Chemical Technology
National University of Civil Defence of Ukraine
St. Chernyshevskaya, 94, Kharkov, Ukraine, 61023
E-mail: 1970tregubov@gmail.com
Contact phone: +38-067-70-43-403
Number of articles in national databases – 56
Number of articles in international databases – 6
ORCID number: <http://orcid.org/0000-0003-1821-822X>

Tarahno Elena Vitalyevna
Ph.D, assistant professor
Department of Special Chemistry and Chemical Technology
National University of Civil Defence of Ukraine
St. Chernyshevskaya, 94, Kharkov, Ukraine, 61023
E-mail: tarahno@nuczu.edu.ua
Contact phone: +38-050-68-84-858
Number of articles in national databases – 75
Number of articles in international databases – 9
ORCID number: <http://orcid.org/0000-0001-9385-9874>

Sokolov Dmitry
Ph.D, assistant professor
Department of logistics and technical support of rescue operations
National University of Civil Defence of Ukraine
E-mail: sokolov@nuczu.edu.ua
Contact phone.: +38-068-81-58-397
Number of articles in national databases – 50
Number of articles in international databases – 6

ORCID number: <https://orcid.org/0000-0002-7772-6577>

Tregubova Flora Dmitrievna

Student

Department of Special Chemistry and Chemical Technology

National University of Civil Defence of Ukraine

St. Chernyshevskaya, 94, Kharkov, Ukraine, 61023

E-mail: flora2003tregubova@gmail.com

Contact phone: +38-096-38-35-579

Number of articles in national databases – -

Number of articles in international databases – -

ORCID number: <https://orcid.org/0000-0003-2497-7396>