

УДК 541.49:544.169:539.199

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КЛАСТЕРНОЇ БУДОВИ ВУГЛЕВОДНІВ ЗА ТЕМПЕРАТУРАМИ ПЛАВЛЕННЯ

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

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КЛАСТЕРНОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ТЕМПЕРАТУРАМ ПЛАВЛЕНИЯ

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

THE IDENTIFICATION OF HYDROCARBONS CLUSTER STRUCTURE BY MELTING POINT

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

Проаналізовано наявність коливальних змін властивостей речовини у гомологічних рядах вуглеводнів, зокрема для температури плавлення. Наведено методику прогнозування масової швидкості вигорання спиртів та алканів нормальної будови на підставі значень температур плавлення для врахування осциляційності. Доведено, що тенденція до зростання температур плавлення в залежності від кількості атомів карбону у молекулі для обраних гомологічних рядів вуглеводнів (алкани, алкени, алкіни, циклоалкани нормальної будови) має певну осциляційність за принципом «парних-непарних» молекул або ступінчастість з різним відхиленням від лінійності. Показано, що подібність вказаної залежності між гомологічними рядами виникає, якщо алкени та алкіни розглядати, як більш короткі молекули, ніж відповідні алкани, а циклоалкани – як більш довгі. Прийнято у якості робочої гіпотези, що це пояснюється наявністю найменшої структурної одиниці речовини у вигляді кластерів з певним координативним числом. Осциляційність властивостей речовини пояснено тим, що кластеризація може відбуватись як по місцю кінцевого карбону у молекулі, так і за іншими карбонами у ланцюзі молекули, причому цей факт залежить від «парності-непарності». На підставі відомих значень температур плавлення у гомологічних рядах запропоновано можливу будову кластерів. Показано, що отримані значення еквівалентних довжин для означених кластерів корелюють з відповідними температурами плавлення. Вказану кореляцію описано поліномом третього ступеня, що дає коефіцієнт апроксимації 0,995 та середнє відхилення 7,1 К. Розроблено апроксимаційну формулу для розрахунку температури плавлення вказаних класів вуглеводнів на підставі значень еквівалентної молекулярної маси та довжини кластеру. Даний розрахунок характеризується коефіцієнтом апроксимації 0,997 та середнім відхиленням 4,2 К. Акцентовано увагу на можливості покращення збіжності розрахунку з властивостями речовини за умови уточнення будови кластерів.

Ключові слова: кластер, будова речовини, температура плавлення, масова швидкість вигорання, осциляційність, вуглеводні, розрахунок.

Проанализировано наличие колебательных изменений свойств вещества в гомологических рядах углеводородов, в частности для температуры плавления. Приведена методика прогнозирования массовой скорости выгорания спиртов и алканов нормального строения на основании значений температур плавления для учета осцилляционности. Доказано, что тенденция роста температур плавления в зависимости от количества атомов углерода в молекуле для выбранных гомологических рядов углеводородов (алканы, алкены, алкины, циклоалканы нормального строения) имеет определенную осцилляционность по принципу «четных-нечетных» молекул или ступенчатость с различным отклонением от линейности. Показано, что сходство указанной зависимости между гомологическими рядами возникает, если алкены и алкины рассматривать как более короткие молекулы, чем соответствующие алканы, а циклоалканы – как более длинные. Принято в качестве рабочей гипотезы, что это объясняется наличием наименьшей структурной единицы вещества в виде кластера с определенным координационным числом. Осцилляционность свойств вещества объяснена тем, что кластеризация может происходить как по месту концевых углеродов в молекуле, так и по другим углеродам в цепи молекулы, причем этот факт зависит от «четности-нечетности». На основании известных значений температур плавления в гомологических рядах предложено возможное строение кластеров. Показано, что полученные значения эквивалентных длин для указанных кластеров коррелируют с соответствующими температурами плавления. Указанная корреляция описана полиномом третьей степени, дающим коэффициент аппроксимации 0,995 и среднее отклонение 7,1 К. Разработана аппроксимационная формула для расчета температуры плавления указанных классов углеводородов на основании значений эквивалентной молекулярной массы и длины кластера. Данный расчет характеризуется коэффициентом аппроксимации 0,997 и средним отклонением 4,2 К. Акцентируется внимание на возможности улучшения сходимости расчета со свойствами вещества при уточнении строения кластеров.

Ключевые слова: кластер, строение вещества, температура плавления, массовая скорость выгорания, осцилляционность, углеводороды, расчет.

1. Вступ

Напряжки та умови використання речовин визначаються їх властивостями, які пов'язані з особливостями організації міжмолекулярної взаємодії. Так, фазові перетворення відбуваються за певних характерних температур, за яких енергія у системі перевищує рівень енергії міжмолекулярної взаємодії. Наприклад, азеотропні розчини раніше вважали новими сполуками, оскільки їх склад у процесі перегонки не змінюється, але потім виявили, що результат перегонки можна змінити у разі збільшення тиску в системі. На нашу думку, це пояснюється тим, що основою таких розчинів є надмолекулярні структури кластерного типу, які за стандартних умов переходять з розчину у пару незмінним кластером. Однак за підвищення тиску така надмолекулярна будова руйнується. Тобто, температура деструкції кластерів для азеотропних розчинів є більшою за температуру кипіння цих розчинів.

Труднощі у дослідженнях термодинамічних функцій реальних рідин пов'язані з неповнотою опису фіксованим статистичним підходом анізотропії міжмолекулярної взаємодії. Це ускладнює адекватне прогнозування властивостей речовин. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є пошук взаємозв'язку між кластерною будовою та властивостями речовини. Найпростіше у якості критеріального параметру обрати характерні температури фазових переходів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Термін «cluster» був запроваджений у хімії спочатку для позначення угруповань атомів металів. Пізніше встановили, що інші хімічні елементи також можуть згруповуватись. Крім того, є аналогія між стабілізацією металевого ланцюга «каркасу» кластера за допомогою лігандів зі стабілізацією карбонового ланцюга гідрогеном. Кластери металів досліджують методом миттєвого заморожування розплавів [1].

Для характеристики міжмолекулярної взаємодії використовують терміни «комплементарність» як відповідність структур двох молекул, та «кооперативність» як можливість одночасного утворення або руйнування надмолекулярної структури у всьому об'ємі речовини за певних умов. Дослідження кластерної будови зазвичай проводять методом спектрометрії. Наприклад, досліджено процес випаровування та конденсації кластерів *n*-алканів [2], зафіксовано димери у парі оцтової кислоти [3], а для рідкого стану *n*-гексанолу – ди-, три- та тетрамери [4]. Відомо, що утворення асоціатів у розчині має безперервний, але ступінчастий та стадійний характер; а міцелоутворення – стрибкоподібний, тобто кооперативний. Далека агрегація може створювати у розчині періодичні колоїдні структури за рахунок сил далекодії.

Якщо узагальнити, 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 наступна форма організації речовини (після «молекули») за рахунок наявності міжмолекулярної взаємодії [5].

У даній роботі для позначення процесу виникнення надмолекулярних утворень вводимо термін «кластеризація». Процесу кластеризації властива взаємна орієнтація молекул, енергетична вигода та стабільність утвореного кластера за даних умов. Відповідно, терміном «кластер» будемо позначати стабільний продукт міжмолекулярної взаємодії. Виникнення кластерної будови приводить до формування макровластивостей речовини для даних умов.

Стосовно механізмів утворення кластерів зауважують, що анізотропний характер міжмолекулярної взаємодії приводить до енергетично вигідної взаємної орієнтації двох або більше полярних молекул [6]. Дане твердження можна вважати вихідним пунктом щодо принципу аналізу будови речовини. Напрямом для таких досліджень є пошук особливостей фізико-хімічних властивостей речовини.

Літературні дані демонструють «коливальний» характер температур плавлення ($t_{пл}$) в одному гомологічному ряду органічних речовин. Коливальність

проявляється в тому, що молекули з «парною» та «непарною» кількістю атомів карбону мають різні залежності зростання $t_{пл}$, а також масових швидкостей вигорання. З цього виходе, що будова кластерів повинна відрізнятися для «парних» та «непарних» молекул, маркером чого є різниця в «еквівалентній довжині» кластеру. Так, спостерігається відмінність $t_{пл}$ для молекул з «парною» та «непарною» кількістю атомів карбону [2, 7–10]. Аналіз процесу випаровування вуглеводнів за наявності вітру та без наведено у роботі [9], але при цьому не досліджено кластерну будову речовини та її вплив на досліджені властивості. Процес взаємодії кластерів та окремих молекул вуглеводнів у газовій та рідкій фазі виявлено у роботі [2], але зв'язок кластерної будови з властивостями речовини не встановлено. Розроблено апроксимаційні формули для прогнозування температур кипіння та плавлення на основі кількості атомів карбону у н-алканах [7], але при цьому не враховано надмолекулярну будову речовини, тому прогноз здійснено лише для $n_C > 36$, коли різниця у властивостях менш помітна. Означений коливальний характер мають також густина [11], в'язкість, теплота плавлення [8], масова швидкість вигорання вуглеводнів [10], але у цих роботах не передбачено кластерної будови та відповідного аналітичного врахування у розрахунку. В роботі [12] показано, що існує коливальне відхилення щодо лінійної залежності різниці між температурами кипіння та плавлення, але варіантів відповідних особливостей будови речовини не запропоновано.

Вказані особливості коливальної зміни властивостей речовини спостерігаються не лише для характерних температур, а й, наприклад, для масових швидкостей вигорання (V_m) [10], рис. 1.

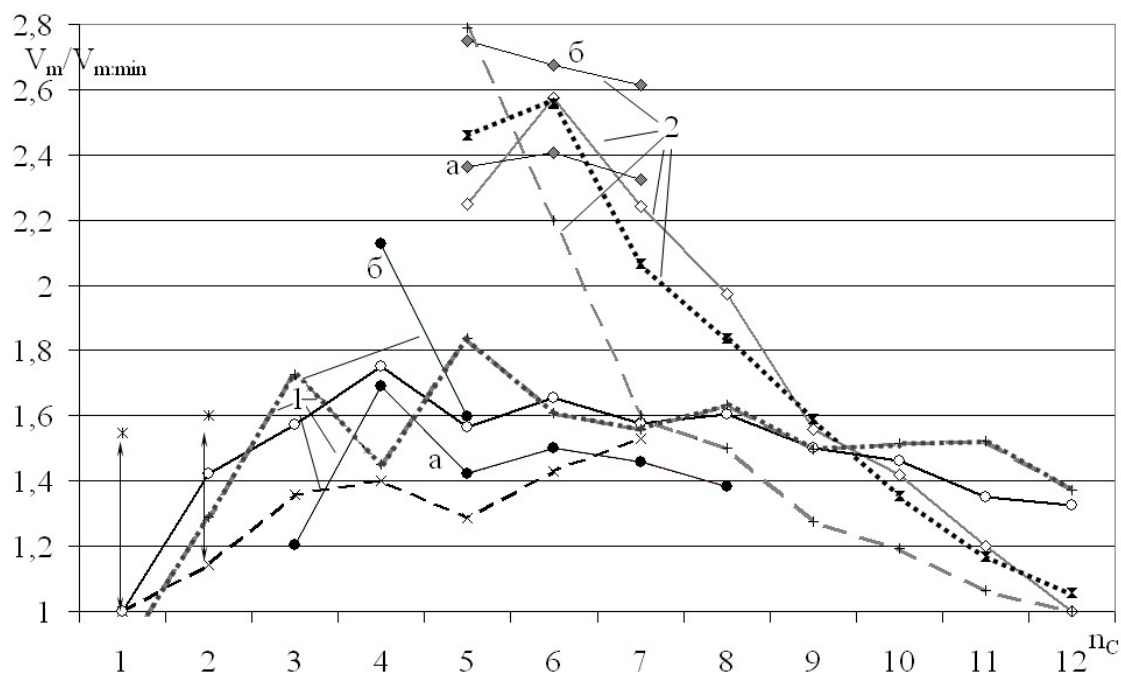


Рис. 1. Довідкові дані (суцільні лінії) та дослідні (пунктирні) щодо відносних швидкостей вигорання ($V_m/V_{m:min}$): 1 – н-спирти; 2 – н-алкани; о, д – сполуки нормальної будови; ●, ◆ – сполуки ізомерної будови; ж – спирти з вмістом води; «.....» – розрахунок за формулами (1) та (2)

На графіку наведено довідкові та дослідні дані, а також апроксимацію значень V_m для алканів ($V_m = 10^{15}/(M^{1,9}(810-T_{пл})^{1,5}T_{св}^3)$, кг/(м²с)) та спиртів ($V_m = 0,042 \cdot 10^{15}/(M^{0,2}(T_{пл})^{1,5}T_{св}^3)$, кг/(м²с)) нормальної будови з кількістю атомів карбону до 12 на підставі значень температур плавлення й самоспалахування (в К), а також молярної маси. Але за даною методикою прогноз V_m для спиртів виявився не повною мірою адекватним, оскільки найменшу $t_{пл}$ має не метанол, а пропанол – третій представник гомологічного ряду. До того ж дана апроксимація спиралася на особливості будови речовини лише опосередковано через значення температур плавлення й самоспалахування.

Слід зауважити, що в означених роботах не проведено врахування ефекту періодичності даних параметрів у методиках розрахунку та не пояснено вплив міжмолекулярної взаємодії та надмолекулярної будови речовини на такий ефект; також – не наведено порівняльного аналізу означеного ефекту для різних гомологічних класів вуглеводнів. Без врахування коливальних відхилень від загальної залежності важко прогнозувати властивості речовини.

Проведений аналіз показав, що існує непослідовність властивостей речовини навіть в одному гомологічному ряду, яку на даний час не враховують у практичних розрахунках. Існуючі методики прогнозування властивостей вуглеводнів не враховують можливість утворення кластерів для конденсованого стану речовини та будову цих кластерів. Для адекватного аналітичного опису властивостей речовини необхідно також визначити відмінність у кластерній будові «парних» та «непарних» молекул.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є моделювання найменшої надмолекулярної будови вуглеводнів на підставі аналізу зміни температур плавлення у гомологічних рядах.

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних завдань:

- встановити взаємозв'язок між нелінійністю зміни температур плавлення у рядах алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів з будовою найменших можливих кластерів;

- на підставі отриманих відомостей щодо надмолекулярної будови вуглеводнів розробити аналітичну залежність для опису їх характерних температур.

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

Вихідним положенням для проведення дослідження є те, що характерні температури для речовини відзначаються зміною агрегатного стану та відповідними спрощеннями у кластерній будові. Серед них основні – це температури плавлення ($t_{пл}$), кипіння ($t_{кип}$), сублімації. Тверді речовини, основою яких є високомолекулярні сполуки, як правило, розкладаються. Відповідно, розглядаємо $t_{пл}$ як критичну, за якої відбувається перехід стаціонарної макромолекули кластерного типу у кластер рідини імовірнісної будови, який постійно перегрупується. Тоді $t_{кип}$ характеризується руйнуванням надмолекулярної будови до найменших кластерів та окремих молекул, здатних випаровуватись, коли енергія міжмолекуляр-

ної взаємодії стає меншою за кінетичну енергію руху окремих молекул. У паровій фазі залишається певний вплив міжмолекулярної взаємодії на її властивості та іноді у паровому середовищі спостерігаються найменші кластери. За аналізом особливостей зміни температур плавлення та самоспалахування (t_{cc}) для технічних сумішей рідин передбачено наявність миттєвого кластеру у парогазовому стані, що змінює його властивості [13]. Тому в роботі передбачено встановлення взаємозв'язку характерних температур n-алкенів з кількістю атомів карбону молекулі, молярною масою та середньою довжиною молекули або кластера.

Для тестування наявності кластерної будови у речовині прийнято наступне припущення: за відсутності міжмолекулярної взаємодії або пропорційності її впливу до кількості атомів карбону у молекулі для певного гомологічного класу органічної речовини між характерними температурами речовини ($t_{пл}$, $t_{кип}$, t_{cc}) повинна бути кореляція близька до лінійної. Якщо така кореляція відсутня, то можна говорити про визначальний вплив міжмолекулярної взаємодії на властивості речовини в певному агрегатному стані.

Приймаємо у якості гіпотези, що найменшою структурною одиницею речовини можуть бути димери, тримери або інші схожі макромолекули. Наявність надмолекулярної кластерної будови речовини змінює еквівалентну довжину структурного елемента даної речовини. Визначення еквівалентної довжини молекул, як параметр, який корелює з властивостями речовини, використовується у багатьох розрахункових моделях [14]. Раніше такий підхід використовували для вузько спеціалізованих методик розрахунку певних параметрів.

5. Встановлення типової будови найменших кластерів вуглеводнів за аналізом температур плавлення

Розглянемо залежність зростання температур плавлення вуглеводнів нормальної будови (алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів) від молярної маси та кількості атомів карбону (n_C). Для даного типу залежностей зауважимо, що, оскільки відносна молекулярна маса наступного представника збільшується на 14, то формально очікуємо лінійну залежність, яка буде пропорційною до кількості атомів карбону у молекулі (n_C). Передбачаємо, що вуглеводні різних гомологічних класів нормальної будови з однаковою кількістю атомів карбону будуть мати близькі значення характерних температур, оскільки молекулярна маса відповідних молекул буде незначно меншою відносно аналогічного представника ряду алканів: для алкенів на 2, для алкінів на 4. Циклоалкани мають значну особливість будови молекули (циклічність), тому очікуємо певну різницю.

Дані, наведені на рис.2, певною мірою підтвердили сформульовані очікування. Так, циклоалкани мають найбільші $t_{пл}$ (плавляться найважче), на деяких відрізках температури плавлення алканів та алкінів майже збігаються. Тим не менш існують й суттєві відхилення від очікуваних залежностей: в одному гомологічному ряду немає лінійності (найближчими до лінійності виявилися алкени), а є суттєва осциляційність; між алканами та алкінами спостерігається протифазність періодичності значень $t_{пл}$; алкени плавляться найлегше з розглянутих вуглеводнів, хоча мають не найменшу молекулярну масу.

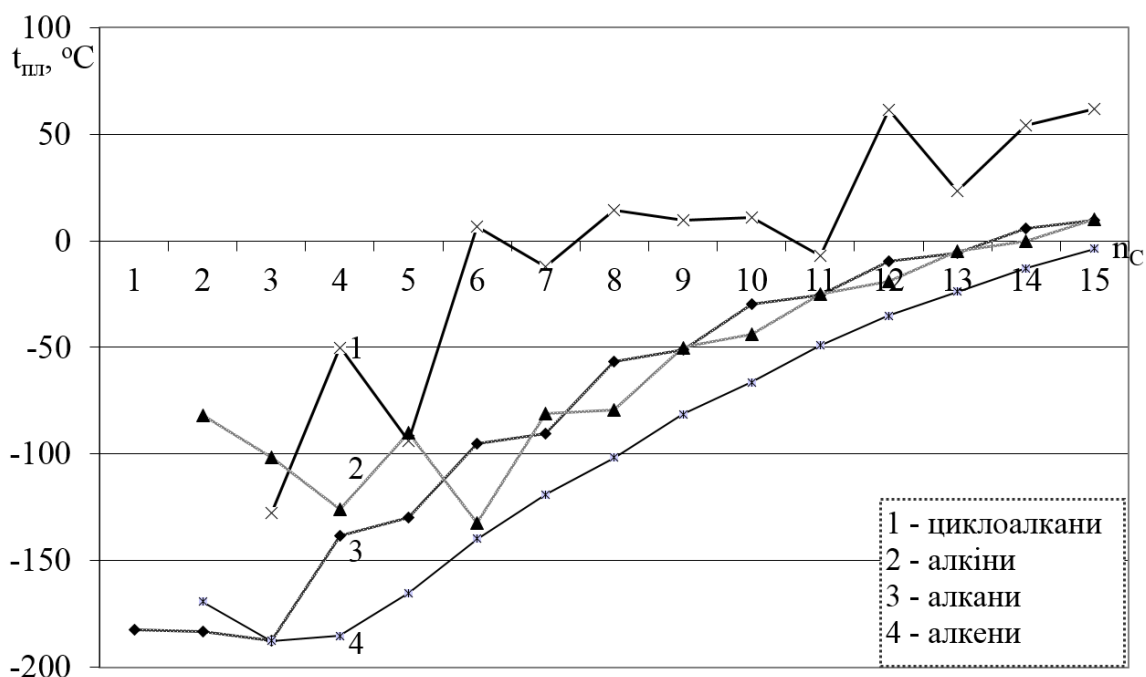


Рис. 2. Зміна температур плавлення у гомологічних рядах вуглеводнів

Наведена на рис.2 залежність зміни $t_{пл}$ вуглеводнів нормальної будови до $n_C = 15$ показує наявність періодичної аномалії, яку можна сформулювати як чергування «парних-непарних» молекул. Причому, за порядком зростання продемонстрованого ефекту обрані класи вуглеводнів можна розташувати наступним чином: алкени, алкани, алкіни, циклоалкани. Так, у «сусідів» по ряду циклоалканів різниця в $t_{пл}$ між циклопентаном та циклогексаном становить більше 100 К, а циклопентан плавиться важче за циклобутан. Це можна пояснити утворенням надмолекулярних структур кластерного типу (димерів), відмінностями у просторовій будові та ін.

Також помітно, що починаючи з $n_C = 7$ залежності для алканів та алкінів збігаються, але існує протифазна закономірність щодо коливання значень $t_{пл}$ «парних» та «непарних» молекул. Майже відсутня така коливальність для алкенів. Найбільша амплітуда коливання значень $t_{пл}$ спостерігається для алкінів та циклоалканів. Також для циклоалканів помітна зміна порядку періодичності значень $t_{пл}$ після $n_C = 9$, що можна пояснити просторовими перебудовами молекул. Крім того, перші члени гомологічних рядів вуглеводнів лінійної будови мають збільшену $t_{пл}$, що може свідчити про утворення більших кластерів, ніж димерів, наприклад тримерів або тетрамерів. Відповідно, перші члени гомологічних рядів (метан та етан для алканів, етен та пропен для алкенів, етін та пропін для алкінів) випадають зі своїх гомологічних рядів і не можуть бути розглянуті у межах загальної залежності без спеціальних зауважень.

З загальної точки зору – чим більша молярна маса молекули, тим більша $t_{пл}$ речовини. На це накладається наявність міжмолекулярних зв'язків – чим вони сильніші, тим більша $t_{пл}$ речовини. Таким чином, аналізуючи дані рис.2 можна зробити декілька припущень: 1) в циклоалканів міжмолекулярні зв'язки з вказаних класів сполук – найсильніші або кластери найдовші, а в алкенів – найслабші або кластери найкоротші; 2) циклоалкани з даною кількістю атомів кар-

бону утворюють найбільш масивні кластери, алкени мають відмінну будову кластерів; 3) найбільша очікувана еквівалентна довжина кластеру за однакової n_C – в циклоалканів, найменша – в алкенів; 4) наявність окремих залежностей для «парних» та «непарних» молекул можна пояснити утворенням димерів різної будови внаслідок наявності кута взаємодії в ланцюзі атомів карбону.

Залежність для n-алканів, рис.2, показує, що для молекул з «парною» кількістю атомів карбону спостерігається завищена $t_{пл}$ від очікуваної. Відповідно, $t_{пл}$ наступного алкану за «парним» є більшою на 3–9 °С, а наступного за «непарним» – на 3,5–39 °С, рис 3. При цьому спостерігається тенденція до зменшення Δt для n-алканів (та інших вуглеводнів) з більшою кількістю атомів карбону.

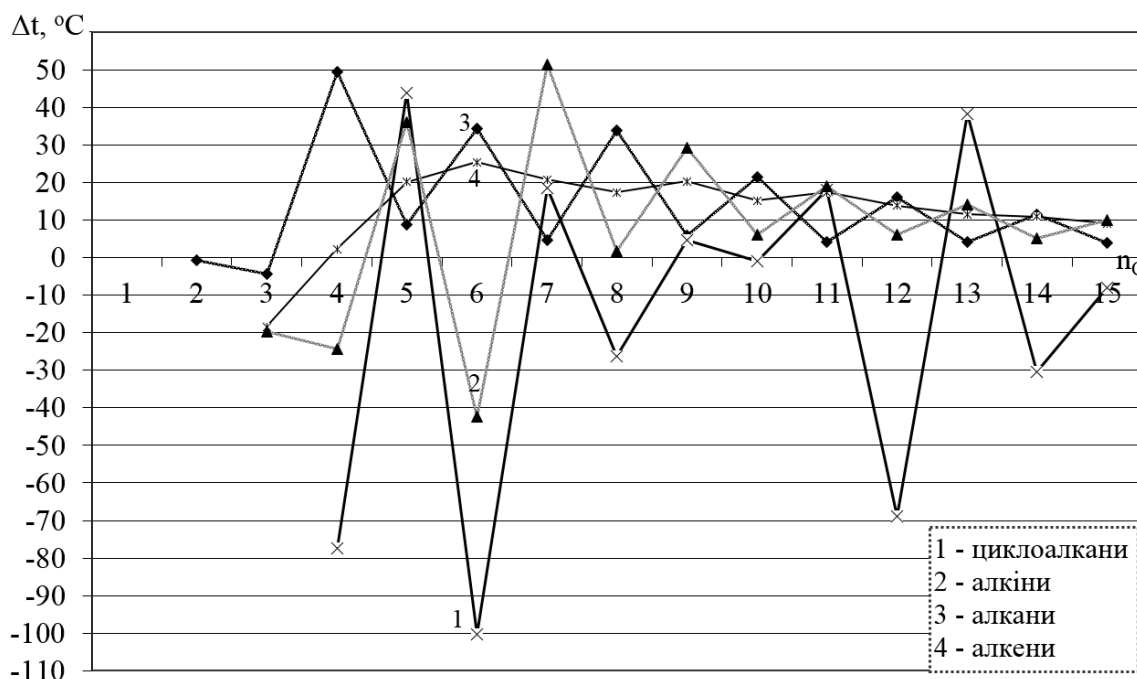


Рис. 3. Швидкість зміни температур плавлення в рядах вуглеводнів

Для подальшого аналізу залежності, наведеної на рис.2, розглянемо її як швидкість зміни та прискорення зміни $t_{пл}$ в рядах вуглеводнів, див. рис.3 та рис.4, тобто з використанням графічного диференціювання, де перша похідна показує різницю значень Δt між «наступним» та «попереднім» представником гомологічного ряду. Сутність графічного диференціювання можна спрощено відобразити виразом: $f'(\xi) = \Delta f(x)/\Delta x$. Аналогічно за даними, отриманими для швидкості зміни обраного параметру, визначають його прискорення.

Дані, наведені на рис.3 та рис.4, підтверджують раніше зроблені висновки. Для алкенів можна побачити зміну періодичності значень $t_{пл}$ після $n_C = 7$. Для циклоалканів характер коливальності $\Delta \Delta t_{пл}$ збігається з аналогічним параметром для алканів в інтервалі $n_C = 8-11$ та алкінів з $n_C = 5-11$, рис. 4. Усі розглянуті вуглеводні лінійної будови мають спільний усереднений характер швидкості зміни $t_{пл}$, рис.3, що відповідає поліноміальному рівнянню апроксимації для алкенів $\Delta t_{пл} = -0,0235n_C^4 + 0,9866n_C^3 - 15,017n_C^2 + 96,354n_C - 197,46$ з $R^2 = 0,96$.

Також, дані рис.2 показують, що залежності для розглянутих класів вуглеводнів були б більш подібні до властивостей алканів, якщо розглянути алкени

за n_C – на «2» більш короткими та алкіни – на «1», а циклоалкани більш довгими – на «2» ніж за кількістю атомів карбону у молекулі. Такі спостереження підтверджується даними рис.5, а.

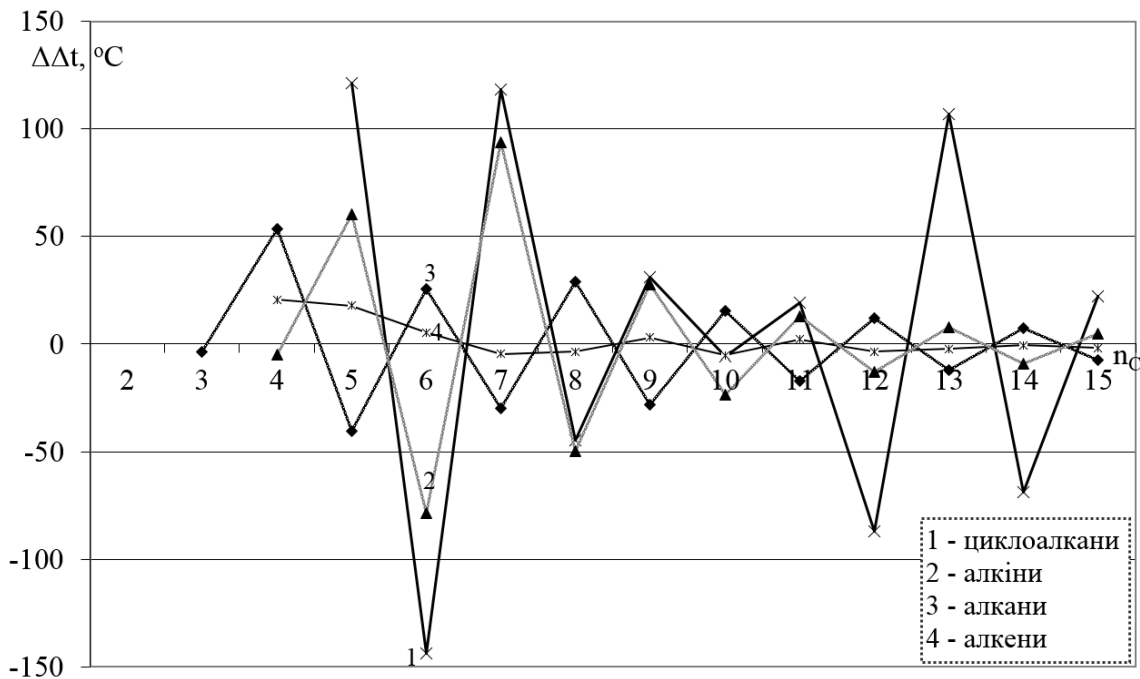
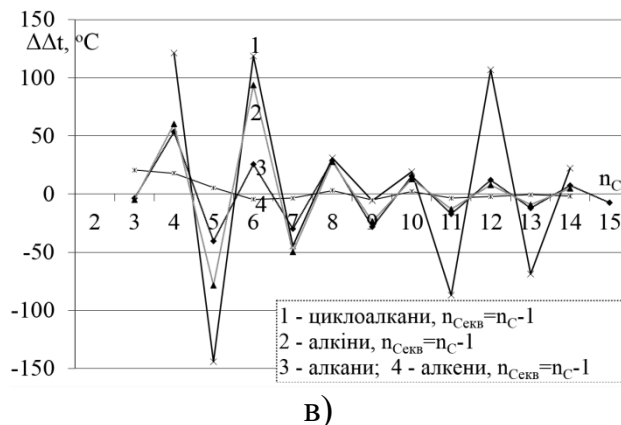
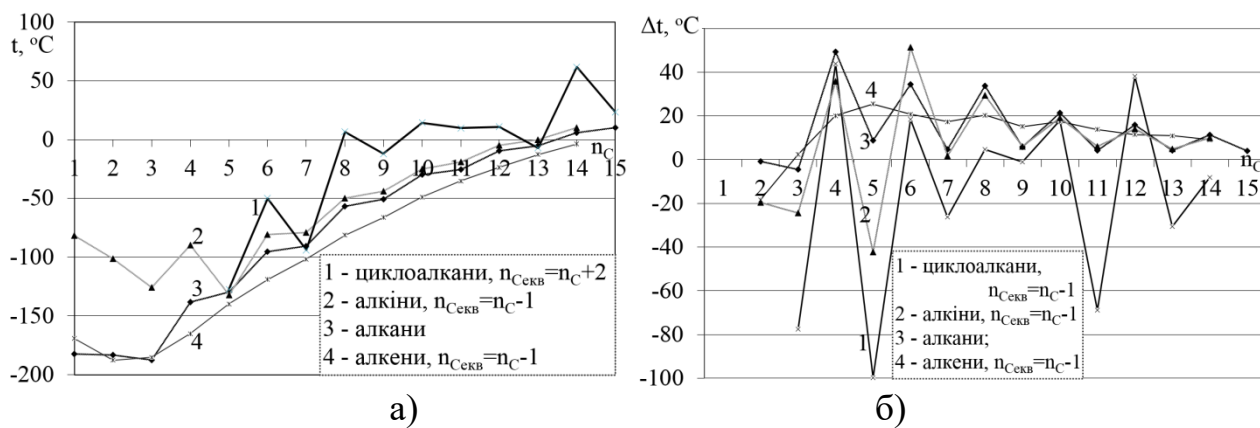


Рис. 4. Прискорення зміни температур плавлення в рядах вуглеводнів



в)

Рис. 5. Подібність залежностей для температур плавлення (а), швидкості (б) та прискорення (в) їх зміни між рядами вуглеводнів за розрахунку еквівалентної кількості атомів карбону у молекулі $n_{C_{екв}}$

Наведені дані на рис.5а у разі аналізу $t_{пл}$ вуглеводнів показують, що наявність ненасиченого зв'язку в алкених та алкінів зменшує еквівалентну довжину молекули. У циклоалканів наявний додатковий зв'язок «-C-C-», що збільшує еквівалентну довжину молекули. Такі спостереження виявилися протилежними відносно відомих для впливу будови речовини на температуру самоспалахування, за якої спостерігається різке збільшення екзотермічної реакції окиснення [14].

Для швидкості та прискорення зміни $t_{пл}$ зі збільшенням кількості атомів карбону у молекулі такі аномалії виявилися однаковими: періодичність зміни $t_{пл}$ та розподіл на парні-непарні молекули більше корелює з залежністю для алканів, якщо алкени, алкіни та циклоалкани розглядати на «1» коротшими за кількістю атомів карбону. У такому разі залежності для алканів та алкінів майже збігаються після $n_C = 7$.

Для можливості узагальненого прогнозу $t_{пл}$ вуглеводнів припустимо, що за $t_{пл}$ руйнується надкластерна будова (тоді за температури кипіння кластер руйнується на молекули або найменші кластери), а також близькі $t_{пл}$ передбачають близьку еквівалентну довжину кластеру. При цьому можна оперувати параметром «еквівалентна молекулярна маса кластеру».

Відомо, що циклобутан може утворюватись шляхом димерізації етилену, вінілацетилен – шляхом димерізації етіну, бензол – шляхом тримерізації етіну, триметилбензол – шляхом тримерізації пропіну (тобто у рідинах відповідні димери або тримери існують, а за температурного впливу та наявності каталізаторів реакція завершується), циклогексан має найменшу напруженість у молекулі [15]. Це свідчить про очікуваний механізм кластеризації вуглеводнів у вигляді димерів, тримерів або більших кластерів. Також звертаємо увагу на те, що кластеризація в агрегат створює «квантування» властивостей твердої речовини пропорційно координаційному числу. Це зауваження стосується й значень $t_{пл}$ внаслідок скачкоподібного збільшення молекулярної маси та довжини при нарощуванні кластеру на один ланцюг. Прийнято, що молекули у кластрі, як і глобули, здебільшого агрегуються лінійно (з певними зауваженнями). Циклічна будова кластерів дозволяє пояснити аномалії $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів, а також пояснює стабільність кластеру. З іншого боку, приклади утворення нормальних алканів та гелів свідчать про утворення макромолекул лінійної будови.

З огляду на викладене вище, в даній роботі прийнято провести пошук можливих кластерних надмолекулярних утворень для вуглеводнів, що могли б дозволити отримати кореляцію з відповідними $t_{пл}$, яка виступає індикатором кластеризації. Розглядалися варіанти лінійної та циклічної будови, а також додатковий вплив різної молекулярної маси на зменшення $t_{пл}$ за однакової довжини прогнозованого кластеру. Еквівалентна довжина кластеру визначалась за найдовшим карбоновим ланцюгом у його будові. Результати такого моделювання наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики обраних вуглеводнів за температурами плавлення, еквівалентною довжиною та видом кластера

n _c	алкани		алкени		алкіни		циклоалкани	
	t _{пл} , °C [16]	n _{Секв} , кластер	t _{пл} , °C [16]	n _{Секв} , кластер	t _{пл} , °C [16]	n _{Секв} , кластер	t _{пл} , °C [16]	n _{Секв} , кластер
1	-182,5	6, гекса- ¹	-	-	-	-	-	-
2	-183,3	6, три-	-169,2	8-2 ⁸ , тетра-	-81,8	14, гепта-	-	-
3	-187,7	6, ди-	-187,6	6, ди-	-101,5	12, тетра-	-127,5	3-3 ⁶ , три-
4	-138,4	8, ди-	-185,3	2+2·2 ³ , ди-	-125,9	12 – 2·1 ⁴ , три-	-50,0	3·5+1 ⁷ , пента-
5	-129,7	10 – 1 ² , ди-	-165,2	3+2·2, ди-	-90,0	15 – 2·1, три-	-93,9	4·3+1, три-
6	-95,3	12, ди-	-139,8	4+2·2, ди-	-132,4	12 – 3 ⁵ , ди-	6,5	4·6+2, гекса -
7	-90,6	14 – 1, ди-	-119,0	4+2·3, ди-	-81,0	14 – 1, ди-	-12,0	5·4+2, тетра-
8	-56,8	16, ди-	-101,7	5+2·3, ди-	-79,3	16 – 3, ди-	14,3	5·5+3, пента-
9	-51,0	18 – 1, ди-	-81,4	5+2·4, ди-	-50,0	18 – 1, ди-	9,7	6·4+3, тетра-
10	-29,7	20, ди-	-66,3	5+2·5, ди-	-44,0	20 – 2, ди-	10,8	6·4+4, тетра-
11	-25,6	22 – 1, ди-	-49,0	5+2·6, ди-	-25,0	22 – 1, ди-	-7,2	7·3+4, три-
12	-9,6	24, ди-	-35,2	5+2·7, ди-	-19,0	24 – 2, ди-	61,6	7·5+5, пента-
13	-5,5	26 – 1, ди-	-23,7	6+2·7, ди-	-5,0	26 – 1, ди-	23,5	8·3+5, три-
14	5,9	28, ди-	-12,8	6+2·8, ди-	0,0	28 – 2, ди-	54,0	8·4+6, тетра-
15	9,9	30 – 1, ди-	-3,7	7+2·8, ди-	10,0	30 – 1, ди-	62,1	9·4+6, тетра-

¹ – «гепта-» – гептамер, «гекса-» – гексамер, «пента-» – пентамер, «тетра-» – тетрамер, «три-» – тример, «ди-» – димер;

² – «-1» для «непарних» молекул алканів димеризація через положення «2»;

³ – для алкенів прийнято, що на частині кластеру молекули перетинаються, а по боках залишається 2 вільні залишки молекул, які визначають кінцеві групи;

⁴ – загальний кластер має 2 «бокових» ланки з одним карбоном;

⁵ – «-3» димеризація алкіну через положення «4»;

⁶ – для циклоалканів довжина кластера визначається за найбільш довгим ланцюгом атомів карбону за лінійного шинкування циклів у кластері;

⁷ – з круговим розрахунком довжини однієї кінцевої молекули у кластрі циклоалкану;

⁸ – частково паралельний димер двох послідовних димерів.

Проведене моделювання виявило наявність кластерів з різним координаційним числом від 1 до 7 (від димерів до гексамерів). Розрахунок еквівалентної довжини кластеру наведено у табл.1. Для нормальних алканів прийнято, що перші два гомолога мають більш складну будову кластеру ніж димер, а кластеризація відбувається лінійно. Для «непарних» алканів, крім метану та пропану, прийнято кластеризацію через положення «2» в карбоновому ланцюзі, що зменшує довжину кластеру на «1» та відповідно – t_{пл}.

Стабілізація коливань t_{пл} алкенів визначається принципово однаковою будовою кластерів (крім етену та пропену): паралельним «накладанням» частини довжини молекул одна на одну, що значно зменшує її еквівалентну довжину та t_{пл}. Деяка коливальність (ступінчастість) виникає внаслідок різної міри «накладання» різних молекул – чим довші, тим більше «накладання».

Для більшості алкінів прийнято, що кластеризація відбувається по місцю «2», «3», або «4» в карбоновому ланцюзі в залежності від довжини кластеру. Обрана

схема моделювання привела до того що кластери «непарних» алкінів мають однакову довжину з відповідними алканами, а парні виявляються коротшими.

Циклоалкани, за обраною схемою розрахунку, мають лінійну кластеризацію від три- до гексамерів. При цьому довжина кластеру обирається від одного геометрично кінцевого карбону до іншого за більш довгим боком циклу відносно місць кластеризації з додаванням залишкових карбонів одного з кінцевих циклів (тобто кластеризація відбувається не за геометрично боковими карбонами циклу).

На рис. 6 відображено подібність залежності для очікуваних довжин кластерів до довідкових значень $t_{пл}$.

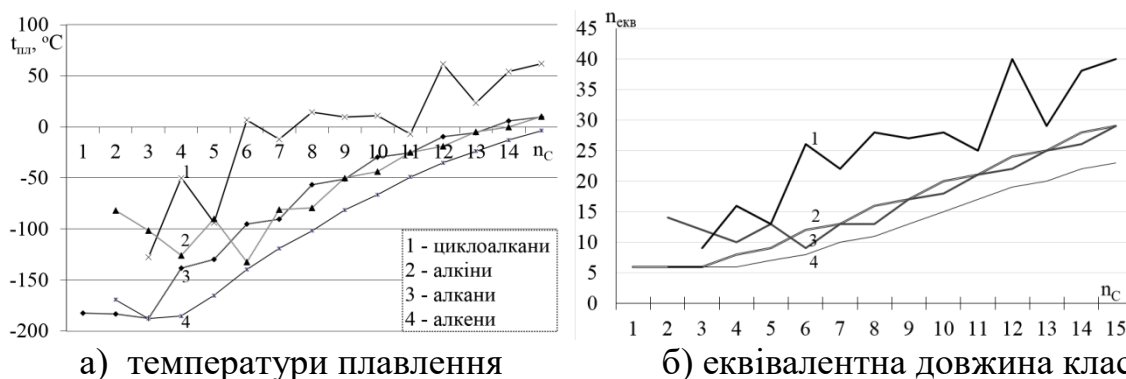


Рис. 6. Подібність довідкових значень температур плавлення вуглеводнів до розрахованих еквівалентних довжин очікуваних кластерів

Наведені на рис. 6 дані демонструють можливість використання розробленої моделі у подальшому для прогнозування $t_{пл}$ вуглеводнів.

6. Розробка аналітичної залежності для прогнозування температури плавлення вуглеводнів нормальної будови

Якщо розташувати за еквівалентною довжиною очікуваних кластерів обрану добірку з 56 вуглеводнів, то можна отримати наступну апроксимаційну поліноміальну залежність:

$$t_{пл} = 0,00009(10n_{с\ экв})^3 - 0,0073(10n_{с\ экв})^2 + 24n_{с\ экв} - 296,72, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

де $n_{с\ экв}$ – еквівалентна довжина кластеру, розрахована за описаною методикою. Дана залежність описує весь масив з 56 вуглеводнів з коефіцієнтом апроксимації $R = 0,995$ та середнім відхиленням $7,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

У попередній роботі [12] нами була створена спроба апроксимувати ряд значень температур плавлення н-алканів для $n_c = 4-100$ наступною формулою:

$$T_{пл} = 130 \cdot n_c^{0,36} - n_c^{1,2} - 250/n_c - 10, \text{ K} \quad (2)$$

де n_c – кількість атомів карбону у молекулі н-алкану.

Із використанням залежності (2), яка була отримана без врахування кластерної будови речовини, еквівалентних довжини та молекулярної маси кластеру, нами проведено спробу застосувати з використанням нових отриманих даних. Враховуючи, що більшість кластерів у обраній добірці вуглеводнів прийня-

ято як димери, для означеної формули розраховану у табл.1 довжину брали, як половинну. Також у формулі, що розробляється на підставі формули (2), додатково враховано вплив еквівалентної молекулярної маси кластеру. Якщо вона більша для речовин з однаковою еквівалентною довжиною то й $t_{пл}$ буде більшою. Еквівалентну молекулярну масу визначали арифметичною сумою молекулярних мас складових кластеру. На підставі врахування означених принципів формула (2) набула наступного вигляду:

$$T_{пл}=110(0,5n_{с\ экв})^{0,35}-(0,5n_{с\ экв})^{1,2}-360/n_{с\ экв}+60M^{0,2}-158, K. (3)$$

де M – еквівалентна молекулярна маса кластеру.

Дана залежність описує розглянутий масив вуглеводнів різних гомологічних класів з коефіцієнтом апроксимації $R = 0,997$ та середнім відхиленням $4,2 K$.

7. Обговорення результатів дослідження в області прогнозування температур плавлення вуглеводнів

Моделювання найменшої надмолекулярної будови вуглеводнів у вигляді кластерів з певним координаційним числом здійснено опосередкованим шляхом через аналіз зміни температур плавлення у гомологічних рядах. Аналіз показав, що існує коливальність у цій залежності та суттєві відхилення від лінійності. Помічено індивідуальні закономірності зростання $t_{пл}$ для «парних» та «непарних» молекул за кількістю атомів карбону. Крім того, $t_{пл}$ перших членів гомологічних рядів виявляється аномально збільшеною. Ці аномалії виглядають нелогічними, оскільки з точки зору існування окремої молекули повинна $t_{пл}$ бути пропорційною молекулярній масі. Наявність відхилень можна пояснити лише формуванням надмолекулярних утворень за різними принципами для молекул з різною кількістю атомів карбону та внутрішньою будовою. Відповідно у роботі вирішене завдання з визначення такої молекулярної маси кластеру та відповідної кількості атомів карбону, яка надає кореляцію до $t_{пл}$.

Таким чином, у роботі проведено комплексний аналіз залежності зростання $t_{пл}$ у гомологічних рядах вуглеводнів нормальної будови, що мають довжину карбонового ланцюга до 15: для алканів, алкенів, алкінів, циклоалканів, див. рис. 1–3. Довідкові значення $t_{пл}$ було використано у якості індикатора утворення кластерної надмолекулярної будови речовини. Встановлено, що значення даної характерної температури корелює з довжиною молекули та її молекулярною масою. Хоча ці два показники пов'язані між собою, але є різниця між гомологічними рядами вуглеводнів. Відмічено, що подібність побудованих залежностей між різними класами вуглеводнів виникає якщо розглянути алкени за n_C – на «2» більш короткими та алкіни – на «1», а циклоалкани більш довгими на «2» ніж за кількістю атомів карбону у молекулі, див. рис.5. Це пов'язано як з різною кількістю ступенів свободи молекул різної будови, так і може свідчити про різні механізми агрегування молекул у кластери.

Послідовний добір молекул до кластеру формує «квантований» ряд значень еквівалентних молекулярних мас (M) та довжин надмолекулярних утворень (за найдовшим карбоновим ланцюгом), тому зі значенням певної $t_{пл}$ буде корелювати кластер з чітко визначеним координаційним числом. Виявлено, що кореляція $t_{пл}$ з

будовою молекули виникає, якщо розглядати найменшу структурну одиницю твердої речовини гомологічних рядів вуглеводнів у вигляді лінійного кластеру від димеру до гексамеру, які формуються за рахунок міжмолекулярних зв'язків. Причому, більш складні кластери утворюються частіше для перших членів гомологічних рядів. Винятком стали циклоалкани, для яких моделювання дало для циклопропану меншу еквівалентну довжину кластеру ніж для циклобутану та циклогексану. Крім того, для цього класу сполук помічено чергування більш коротких та довгих кластерів для молекул з «непарною» та «парною» кількістю атомів карбону.

Моделювання виявило, що більшість представників гомологічних рядів алканів, алкенів та алкінів у твердому стані існують у вигляді димерів. Для парних алканів прийнято лінійне послідовне сполучення молекул у димері. Для непарних алканів, алкенів та алкінів – сполучення відбувається не на кінцевому карбоні (з різним місцем утворення міжмолекулярного зв'язку, див. табл.1), що зменшує їх $t_{пл}$. Для алкенів встановлено практично повну відсутність періодичності «парна-непарна» молекула, а для більш довгих молекул місце сполучення у кластер ступінчасто віддаляється від кінця молекули.

Наявність ступінчастості у зміні будови кластерів викликає явище «квантування» послідовності значень $t_{пл}$ у гомологічному ряді. Також встановлено, що кластери з однаковими еквівалентними довжинами та молекулярними масами будуть мати близькі значення $t_{пл}$.

Прогнозування властивостей речовини на підставі моделювання кластерної будови дозволило вирішити проблему завищеної $t_{пл}$ перших членів гомологічних рядів n-алканів лінійної будови. Так, для метану передбачено будову у вигляді гексамеру, для етану – тримеру, для пропану, пропену та бутену – димеру, для етену – тетрамер з накладанням, що для всіх означених сполук сформувало еквівалентну довжину кластеру «б», що вплило у близькі значення $t_{пл}$, див. табл. 1. Деякі відмінності у цих значеннях виникли внаслідок того, що найменша M серед названих речовин виявилася у пропану та пропену, а найбільша в етену, відповідно, найменша – $t_{пл}$ в пропану та пропену, найбільша – в етену. Тобто для речовин з однаковою еквівалентною довжиною кластеру менша $t_{пл}$ буде у речовин з меншою еквівалентною молекулярною масою.

Встановлення означених закономірностей дозволило розробити апроксимаційні формули (1) та (3) для розрахунку $t_{пл}$ на підставі значень розрахованих еквівалентних довжин та молекулярних мас розглянутого масиву вуглеводнів з 56 сполук. Але формула (1) не враховує M, тому має менший коефіцієнт апроксимації $R = 0,995$ та більше середнє відхилення 7,1 K. З врахуванням M, формула (3) дозволила досягти $R = 0,997$ і середнє відхилення 4,2 K у діапазоні $n_c = 1-15$.

Аналітичну залежність (3) розроблено на підставі попереднього аналізу [12]. У цій роботі введено два коефіцієнти щодо зростання та швидкості зростання $t_{пл}$ у гомологічному ряду n-алканів: $K_t = T_{пл}/n_c^{0,36}$ та $K_{\Delta t} = n_c \cdot \Delta t_{пл}$. Звідки: $T_{пл} = K_t n_c^{0,36}$ та $T_{пл2} = \frac{K_{\Delta t}}{n_c} + T_{пл1}$, K; з наступним поєднанням цих виразів у загальний та оптимізацією коефіцієнтів. Це дозволило розробити залежність у вигляді (2), але дана формула не враховувала кластерної будови речовини (спиралася на кількість атомів у молекулі, а не на еквівалентну довжину кластеру) та

не враховувала еквівалентну молекулярну масу кластеру (що відповідає за різницю $t_{пл}$ для кластерів з однаковою довжиною). Тому формула (2) працює для $n_c = 4-100$ та не відбиває коливальність зростання $t_{пл}$ для *n*-алканів.

Таким чином, у роботі не ставилася задача обґрунтувати можливість утворення кластерів певної будови, а лише – обрати підхід до можливості прогнозування властивостей речовини виходячи хімічної формули відповідної сполуки та орієнтуючись на відомі $t_{пл}$. Не зважаючи на те, що у межах даної роботи не застосовувалися методи фізико-хімічного аналізу для виявлення у будові речовини надмолекулярних утворень, обраний підхід дозволив обґрунтовано та достатньо точно прогнозувати $t_{пл}$ для представників чотирьох гомологічних рядів вуглеводнів нормальної будови за загальною формулою (3) виходячи з запропонованої системи формування найменших кластерів. Наявність відхилень розрахованих $t_{пл}$ від довідкових значень визначається двома факторами: для деяких речовин у різних джерелах наведено різні дані; для деяких речовин при моделюванні їх кластерної будови можливо було допущено помилки. Більш високі показники кореляції та відхилення можна отримати при уточненні кластерної будови та дослідних значень $t_{пл}$ для деяких сполук.

8. Висновки

1. Виявлено осциляційний характер зростання температур плавлення у гомологічних рядах вуглеводнів нормальної будови: алканів, алкінів та циклоалканів (для алкенів – ступінчастий). Пояснено такі залежності утворенням надмолекулярних структур – кластерів. Проведено моделювання будови таких структур та визначено їх еквівалентну довжину та координаційне число (від 2 до 7 – від димеру до гексамеру). Еквівалентну довжину кластеру обирали за найдовшим карбоновим ланцюгом з врахуванням місця кластеризації, що може скоротити цей ланцюг. Більше координаційне число мають перші представники гомологічних рядів (крім циклоалканів), що аномально збільшує їх $t_{пл}$. Осциляційність та ступінчастість зміни $t_{пл}$ у розглянутих гомологічних рядах вуглеводнів реалізується внаслідок різного координаційного числа кластерів та сполучення молекул у кластері за рахунок міжмолекулярних зв'язків по місцю різних атомів карбону у ланцюзі вуглеводню. Осциляційність властивостей вуглеводнів пов'язана з ефектом «парності-непарності» молекул, що впливає на будову кластеру. Алкени не мають осциляційності зміни $t_{пл}$ внаслідок того, що відсутній ефект «парності-непарності», але є ступінчасте укорочення будови кластеру для більш довгих молекул. Отримано графіки зміни еквівалентних довжин молекул у розглянутих гомологічних рядах, які корелюють зі відповідними залежностями для $t_{пл}$.

2. Для діапазону $n_c = 1-15$ апроксимовано загальний ряд $t_{пл}$ поліномом третього ступеню (1) для масиву з 56 вуглеводнів нормальної будови за розрахованими для чотирьох гомологічних рядів еквівалентними довжинами кластерів з коефіцієнтом апроксимації $R = 0,995$ та середнім відхиленням 7,1 К відносно довідкових значень. Дана формула не враховувала еквівалентну молекулярну масу кластеру. У разі зростання цього показника зростає й $t_{пл}$. Тому на підставі аналізу залежності, отриманої раніше для $t_{пл}$ *n*-алканів [10], було розроблено її модифікацію у вигляді (3) для розрахунку $t_{пл}$ усього розглянутого масиву вуг-

леводнів. В отриманій формулі крім еквівалентних довжин додатково враховано еквівалентну молекулярну масу очікуваних кластерів. Це дозволило покращити збіжність розрахунку з довідковими даними – досягнуто коефіцієнт апроксимації $R = 0,997$ та середнє відхилення $4,2$ К. Дана похибка може визначатися як помилками у проведеному моделюванні кластерної будови окремих речовин, так й похибкою дослідних значень $t_{пл}$, наведених у довідковій літературі. Методику розрахунку $t_{пл}$ з використанням формули (3), розрахованих еквівалентних довжин та молекулярних мас очікуваних кластерів перевірено для діапазону $n_c = 1-15$: вона працює для прогнозування n_c усіх сполук з врахуванням усіх «аномалій», коливальних та ступінчатих відхилень від усередненої залежності.

Література

1. Boronski J.T., Seed, J.A. et al. A crystalline tri-thorium cluster with σ -aromatic metal–metal bonding // *Nature*. 2021. V.598. P. 72–75. doi:10.1038/s41586-021-03888-3.
2. 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. doi:10.1016/j.fluid.2014.01.010.
3. 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. doi:10.1134/S004057950902002X.
4. Doroshenko I. Yu. Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix // *LTPH*. 2017. V.3. №6. P. 919–926. doi:10.1063/1.4985983.
5. Alonso J.A. Structure and Properties of Atomic Nanoclusters. ICP, 2011. 492 p. doi:10.1142/p383.
6. Litinskii G.B. Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the model of hindered rotation of molecules // *JPhCh*. 2008. V.82. № 9. P. 1475–1479. doi:10.1134/S0036024408090124.
7. Shykov A.A., Garkushin I.K. et al. Analytical and graphic interrelation of n-alkanes melting and boiling temperatures // *BChJ*. 2010. V.17, № 2. P. 50–53. URL: <https://af.booksc.org/book/36331769/056265> (дата звернення: 20.08.2021).
8. Hao P., Dong Z. et al. n-Alkanes phase change materials and their micro-encapsulation for thermal energy storage // *Energy Fuels*. 2018. №32. P. 7262–7293. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01347.
9. Fingas M. Studies on the evaporation regulation mechanisms of crude oil and petroleum products // *AChES*. V.2. №2. 2012. P. 246–255. doi:10.4236/aces.2012.22029.
10. Tregubov D.G., Tarakhno O.V., Trehubova F.D. Nonlinearity of mass velocities of burning for hydrocarbons from different homological series // *Emergency protection. Svetlaya Roshcha: IRUQ*. 2021. P. 155–159. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/13565> (дата звернення: 20.08.2021).
11. Piana M., Stecher K., Ogrodnik A. and Kämmerer P. Laboratory course in physical chemistry for fundamental studies. Munchen: Technische Universität. 2016. 500 p. URL: https://www.department.ch.tum.de/fileadmin/w00bzu/tec/Teaching/PC-I_LabCourseScript_SS2020_2.8_B_W.pdf (дата звернення: 20.08.2021).
12. Tregubov D., Tarakhno O., Sokolov D., Trehubova F. The oscillation of n-alkanes characteristic temperatures under the action the cluster structure of substance //

Problems of Emergency Situations. 2020. № 32. С. 14–30. doi:10.5281/zenodo.4400131.

13. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Киреев О.О. Вплив кластерної будови технічних сумішей рідин на значення характерних температур // Проблеми надзвичайних ситуацій. 2018. №28. С. 99–110. doi:10.5281/zenodo.2598054.

14. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Х.: НУЦЗУ, 2010. 309 с. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3233> (дата звернення: 20.08.2021).

15. Laszlo P. Logique de la synthese organique, T.1, 1993. 208 p. URL: <https://sites.google.com/site/kingtencithejohhtur/telecharger-logique-de-la-synthese-organique-pdf> (дата звернення: 20.08.2021).

16. Hydrocarbons – Physical Data. Engineering ToolBox. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/hydrocarbon-boiling-melting-flash-autoignition-point-density-gravity-molweight-d_1966.html (дата звернення: 20.08.2021).

References

1. Boronski, J., Seed, J. et al. (2021). A crystalline tri-thorium cluster with σ -aromatic metal–metal bonding. *Nature*, 598, 72–75. doi:10.1038/s41586-021-03888-3.

2. Gun'ko V., Nasiri R. & Sazhin 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. doi:10.1016/j.fluid.2014.01.010.

3. 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. doi:10.1134/S004057950902002X.

4. Doroshenko I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *LTPh*, 43, 6, 919–926. doi:10.1063/1.4985983.

5. Alonso, J. A. (2011). *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Press. 492. doi:10.1142/p383.

6. Litinskii, G. B. (2008). Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the model of hindered rotation of molecules. *JPhCh*, 82, 9, 1475–1479. doi:10.1134/S0036024408090124.

7. Shykov, A. A., Garkushin, I. K. et al. (2010). Analytical and graphic interrelation of n-alkanes melting and boiling temperatures. *BChJ*, 17, 2, 50–53. Retrieved from: <https://af.booksc.org/book/36331769/056265>.

8. Hao P., Dong Z. et al. (2018). n-Alkanes phase change materials and their microencapsulation for thermal energy storage. *Energy Fuels*, 32, 7262–7293. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b01347.

9. Fingas, M. (2012). Studies on the evaporation regulation mechanisms of crude oil and petroleum products. *AChES*. 2, 2, 246–255. doi:10.4236/aces.2012.22029.

10. Tregubov D. G., Tarakhno O. V. & Trehubova F. D. (2021). Nonlinearity of mass velocities of burning for hydrocarbons from different homological series. *Emergency protection. Svetlaya Roshcha: IRUQ*, 2021, 155–159. Retrieved from: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/13565>.

11. Piana, M., Stecher, K. et al. (2016). *Laboratory course in physical chemistry for fundamental studies*. Munchen: Technische Universität, 500. Retrieved from: <https://www.department.ch.tum.de/fileadmin/w00bzu/tec/Teaching/PC->

I_LabCourseScript_SS2020_2.8_B_W.pdf.

12. Tregubov D., Tarakhno O., Sokolov D., Trehubova F. (2020). The oscillation of n-alkanes characteristic temperatures under the action the cluster structure of substance. Problems of Emergency Situations, 32, 14–30. doi:10.5281/zenodo.4400131.

13. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V. & Kyreev, O. O. (2018). Vplyv klasternoyi budovy tekhnichnykh sumishey ridyn na zachennya kharakternykh temperatur. Problemy nadzvychaynykh sytuatsiy, 28, 99–110. doi: 10.5281/zenodo.2598054.

14. Tarakhno, O. V., Tregubov, D. G. & Zhernokl'ov, K. V. (2010). Teoriya rozvitku ta pripinennya gorinnya. ch.I. Kharkiv, Mís'ka drukarnya, 309. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3233>.

15. Laszlo P. (1993). Logique de la synthese organique, 1, 208. Retrieved from: <https://sites.google.com/site/kingtencithejohhtur/telecharger-logique-de-la-synthese-organique-pdf> (дата звернення: 20.08.2021).

16. Hydrocarbons – Physical Data. (2021, 20.08). Engineering ToolBox. Retrieved from: https://www.engineeringtoolbox.com/hydrocarbon-boiling-melting-flash-autoignition-point-density-gravity-molweight-d_1966.html.

The presence of oscillatory changes in the substance properties in homologous series of hydrocarbons, in particular for the melting point, is analyzed. A method for predicting the mass burnout rate of normal structure alcohols and alkanes on the basis of melting point values to account for oscillations is presented. It is proved that the tendency to increase melting temperatures depending on the number of carbon atoms in the molecule for selected homologous series of hydrocarbons (alkanes, alkenes, alkynes, cycloalkanes of normal structure) has a certain oscillation by the principle of "even-odd" molecules or gradation deviation from linearity. It is shown that the similarity of this dependence between homologous series arises if alkenes and alkynes are considered as shorter molecules than the corresponding alkanes, and cycloalkanes – as longer. It is accepted as a working hypothesis that this is due to the presence of the smallest structural unit of matter in the clusters form with a certain coordination number. The oscillation properties of the substance are explained by the fact that clustering can occur both at the final carbon site in the molecule and at other carbons in the chain of the molecule, and this fact depends on the "parity-oddness". Based on the known values of melting temperatures in homologous series, the possible structure of clusters is proposed. It is shown that the obtained values of equivalent lengths for these clusters correlate with the corresponding melting temperatures. This correlation is described by the third degree polynomial, which gives an approximation coefficient of 0.995 and a mean deviation of 7.1 K. An approximation formula for calculating these classes melting point of hydrocarbons based on the values of equivalent molecular weight and cluster length has been developed. This calculation is characterized by an approximation factor of 0.997 and a mean deviation of 4.2 K. Emphasis is placed on the possibility of improving the calculation convergence with the substance properties, provided that the structure of the clusters is clarified.

Key words: cluster, structure of matter, melting point, mass burnout rate, oscillation, hydrocarbons, calculation.

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 – 58
Кількість статей в міжнародних базах даних – 8
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 – 77
Кількість статей в міжнародних базах даних – 11
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 – 52
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 – 1
Кількість статей в міжнародних базах даних – -
Номер ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2497-7396>

Трегубов Дмитрій 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 – 58
Количество статей в международных базах данных – 8
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 – 77
Количество статей в международных базах данных – 11
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 – 52
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 – 1
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 – 58
Number of articles in international databases – 8
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 – 77
Number of articles in international databases – 11
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 – 52
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 – 1
Number of articles in international databases – -
ORCID number: <https://orcid.org/0000-0003-2497-7396>