

УДК 541.49:544.169:539.199

Д. Г. Трегубов, к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0003-1821-822X)
А. Я. Шаршанов, д.т.н., доцент, ст. викл. каф. (ORCID 0000-0002-9115-3453)
Д. Л. Соколов, к.т.н., доцент, викл. каф. (ORCID 0000-0002-7772-6577)
Ф. Д. Трегубова, студентка (ORCID 0000-0003-2497-7396)
 Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

ПРОГНОЗУВАННЯ НАЙМЕНШИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР АЛКАНІВ НОРМАЛЬНОЇ ТА ІЗОМЕРНОЇ БУДОВИ

Розглянуто задачу адекватного прогнозування температур плавлення t_{mp} вуглеводнів, як базової температури для багатьох практичних розрахунків, на основі моделювання їх надмолекулярної будови. Проаналізовано коливальність залежності $t_{mp}(n_C)$ у гомологічних рядах алканів нормальної та ізомерної будови. Проведено огляд методик врахування у розрахунку параметрів властивостей речовини «парності-непарності» молекул за кількістю атомів карбону для алканів. Прийнято до розгляду найменшу структурну одиницю речовини у вигляді кластеру з певним координаційним числом. Використано для розрахунку t_{mp} алканів ізомерної будови методику розрахунку їх середньої довжини $l_{сер}$, розроблену для прогнозування температури самоспалахування. Показано, що залежності t_{mp} від молекулярної маси кластеру для вуглеводнів та металів суттєво відрізняються. Зроблено висновок про визначальний вплив будови кластеру на t_{mp} (лінійна будова для вуглеводнів та у вигляді кристалічної ґратки для металів). Розглянуто 3 методики розрахунку довжини кластеру на підставі значень $l_{сер}$ молекули та координаційного числа. Встановлено, що розрахунки на підставі параметрів однієї молекули дають недостатню кореляцію для t_{mp} алканів – 0,92, після адаптації методики для визначення довжини кластеру досягнуто $R^2=0,984$, врахування еквівалентної довжини кластеру підвищує R^2 до 0,993. Показано, що розрахунок t_{mp} повинен враховувати еквівалентну довжину $n_{Секв}$ та молекулярну масу M кластеру. Розроблено комплексний параметр «легкість плавлення» як $n_{Секв}M^{0.2}$ та відповідну аналітичну залежність для t_{mp} з $R^2=0,99$ для 90 сполук рядів алканів нормальної та ізомерної будови, н-алкенів, н-алкінів та н-циклоалканів. Доведено опосередкованим шляхом наявність та визначальний вплив надмолекулярної кластерної будови речовини. Досягнуто можливість прогнозування t_{mp} вуглеводнів з адекватним відбиванням коливальності залежності $t_{mp}(n_C)$.

Ключові слова: кластер, температура плавлення, «парність-непарність» молекул, алкани, нормальна та ізомерна будова

1. Вступ

Усі напрямки використання речовин спираються на певні параметри їх фізико-хімічних властивостей. Але багато з цих параметрів мають періодичний характер зростання у гомологічних рядах вуглеводнів. Такі особливості, частіше як чергування властивостей «парних-непарних» молекул, спостерігаються для температур плавлення t_{mp} , кипіння t_{bp} , масових швидкостей вигорання тощо [1]. Причому більшу нелінійність має ряд значень t_{mp} , ніж t_{bp} . Для твердого стану речовини найпростішим важливим параметром речовини є t_{mp} . Попередні дослідження показали, що для вуглеводнів нормальної будови прогнозування цього параметру з врахуванням осциляційності залежності (зі зростанням кількості атомів карбону у молекулі n_C) можливе лише якщо передбачити для більшості молекул димерну будову з чергуванням місця кластеризації на першому чи іншому карбоні у ланцюзі молекули. Вважають, що причиною цього є наявність валентного кута у карбоновому ланцюзі, і, як наслідок, різний оптимальний механізм міжмолекулярної взаємодії. Параметр t_{mp} добре показав себе як індикатор особливостей будови найменшого кластеру [1]. Це пов'язано з тим, що можливість утворення кластерів з певним координаційним числом надає ряд послідовних значень t_{mp} відповідно до ряду їх молекулярних мас (M). Для молекул ізомерної будови виникає більше варіантів конс-

труювання найменшого кластеру у структурі речовини. Зауважимо також, що ізомерні сполуки є більш поширеними у використанні, ніж сполуки нормальної будови (внаслідок широкої номенклатури відповідних хімічних з'єднань), що викликає необхідність розробки методики прогнозування такої базової властивості як t_{mp} для сполук складної будови. Питання адекватності прогнозування t_{mp} пов'язано з рішенням питання щодо встановлення найменшої надмолекулярної структурної одиниці речовини, що потребує розробки відповідних методик. На даний час засобами фізико-хімічного аналізу для рідин, металів та інших речовин дослідним шляхом встановлено наявність надмолекулярних структур у вигляді кластерів [2]. Тому, важливою проблемою, яка зараз лежить у сфері активного наукового пошуку, є встановлення взаємозв'язку між будовою кластерів та властивостями речовини, зокрема з t_{mp} .

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Валентні кути вуглеводнів становлять 60° – 180° , що пов'язано з різними типами гібридизації (sp^3 – орбіталі спрямовані під кутом $109^\circ 28'$ з тетраедричною будовою молекули; sp^2 – під кутом 120° з трикутною будовою молекули; sp – під кутом 180° з лінійною будовою молекули, 60° – властиво циклопропану, який утворює правильний трикутник з найбільшою напруженістю зв'язку). Наявність кута взаємодії означає, що парні та непарні молекули будуть мати різну компліментарність одна до одної та схильність до кластеризації у просторі. Так, рентгенівський аналіз виявив для непарних n-алканів менш щільну упаковку молекул у вигляді більших міжмолекулярних відстаней [2].

Відомо також, що циклобутан може утворюватись шляхом димеризації етилену, вінілацетилен – шляхом димеризації етіну, бензол – шляхом тримеризації етіну, триметилбензол – шляхом тримеризації пропіну (тобто у рідинах такі димери або тримери існують, а за температурного впливу та наявності каталізаторів реакція завершується), циклододекан отримують гідруванням продуктів циклотримеризації бутадієну у присутності каталізаторів, циклогексан має найменшу напруженість у молекулі. Тому можна очікувати, що миттєві кластерні структури існують у рідині, а стабільні – у твердому стані речовини. З'ясування наявності та особливостей кластерної будови речовини допоможе прогнозувати її властивості.

Використовують розрахунки через «серії Атуме» та молекулярну масу (M), які прогнозують t_{mp} з середнім відхиленням 4°C на підставі обробки масиву даних лише з 10 сполук [3]. Іноді пропонують розраховувати властивості вуглеводнів з парною та непарною кількістю атомів карбону за окремими залежностями. Типовим розрахунком є врахування внеску окремих функціональних груп (у тому числі й ізомерних) у формування властивостей речовини, що використовують й для прогнозування t_{mp} [4], за допомогою дескрипторів структури та індексу Граоваца-Пісанського [5], але дані методики розрахунку не враховують парність-непарність молекул. Для етану, пропану, n-бутану у твердому стані виявлено шарові структури, з молекулярною геометрією у вигляді прямокутника, п'ятикутника, шестикутника [6], що дозволяє пропану бути упакованим більш щільно, а тому мати найменшу t_{mp} , але в даній роботі методики прогнозування t_{mp} не розроблювались. Одним з пояснень розбіжності у властивостях сусідніх гомологів може бути кластерна будова речовини та її відмінності для «парних» та «непарних» молекул [1]. Наприклад, для рідкого стану n-гексанолу дослідним шляхом встановлено наявність ди-, три- та тетрамерів [7], у n-алканів досліджено випаровування та конденсацію кластерів [8], але вплив наявності таких надмолекулярних конфігурацій на властивості рідини не проводився. Ефект

«парності-непарності» молекул та відповідні властивості зберігаються й для вуглеводнів у рідкому стані, що підтверджено шляхом вимірювання квазіпружного розсіювання нейтронів поблизу точок плавлення *n*-алканів [9], але розрахункової залежності для даного взаємозв'язку не встановлено.

Найбільш докладно вплив ізомерної будови на властивості речовини досліджено у методиках розрахунку температури самоспалахування t_{ai} [10]. За принципами комбінаторики для пар кінцевих груп молекули насиченого алкану ізомерної будови розраховують можливу кількість ланцюгів та їх середню довжину (наприклад, *n*-пентан C_5H_{12} має $l_{сер}=5$, а його ізомер – диметилпропан, теж C_5H_{12} , характеризується $l_{сер}=3$, що визначає їх t_{ai} як 286 °C та 450 °C відповідно). Наявність інших структур та функціональних груп враховується різними перерахунками. Можна очікувати необхідність використання такої методики й для прогнозування t_{mp} ізомерних сполук з врахуванням кластерної будови. Але безпосередньо спроби адаптувати цю методику до розрахунку t_{mp} не проводилися.

Проведений аналіз наукових робіт, присвячених прогнозуванню властивостей речовини, зокрема t_{mp} , показав, що у них здебільшого не враховується ефект періодичності даних параметрів у методиках розрахунку або не передбачено врахування ізомерності будови молекул. Також у цих роботах не пояснено вплив міжмолекулярної взаємодії та надмолекулярної будови речовини на такий ефект або не запропоновано розрахункової методики його врахування. Але без розробки методики, яка пояснює та враховує коливальність відхилень від загальної залежності, не досягається адекватність розрахункового прогнозу. Тобто, проблема адекватності прогнозування t_{mp} не вирішена у першу чергу внаслідок того, що не встановлено найменшу надмолекулярну структурну одиницю речовини як системний базовий параметр для відповідних розрахунків, що потребує розробки нових методик та розрахункових залежностей.

3. Мета та завдання дослідження

Метою даної роботи є моделювання найменших кластерних структур алканів нормальної та ізомерної будови на підставі значень температур плавлення t_{mp} .

Для досягнення поставленої мети передбачено вирішення наступних завдань:

- встановити взаємозв'язок між коливанням t_{mp} у рядах алканів нормальної та ізомерної будови з прогнозованою структурою найменших можливих кластерів;
- на підставі встановленої надмолекулярної будови вуглеводнів розробити узагальнену аналітичну залежність для опису t_{mp} .

4. Встановлення будови кластерів алканів за температурами плавлення

В даній роботі як найменша структурна одиниця речовини розглядається «кластер», тоді виникнення надмолекулярних утворень позначається терміном «кластеризація». Наявність «кластеру» як фундаментальної найменшої структурної одиниці речовини вимагає взаємної орієнтації молекул, енергетичної вигоди та стабільності в часі (або існування стабільно періодичних структур). Відзначають, що анізотропний характер міжмолекулярної взаємодії сприяє енергетичній вигоді у взаємній орієнтації сусідніх молекул [11]. Така фундаментальна одиниця будови речовини формує її макроставовості. Таким чином, дана робота ґрунтується на пошуку шляхів для прогнозування будови відповідних кластерів.

Індикатором зміни надмолекулярної будови речовини вважаємо процеси фазових переходів. Перший з таких переходів це плавлення. Розглядаємо температуру плавлення t_{mp} як таку, за якої незмінний кластер речовини у твердому стані перехо-

дять у кластер як стабільно періодичну структуру, яка постійно перегрупується, але має статистично однорідний характер. Схожу ситуацію приймаємо й для температури кипіння $t_{\text{кр}}$. У паровій фазі можуть залишатися кластери у вигляді димерів або більших структур періодичного існування, які, тим не менш, визначають температуру самоспалахування речовини $t_{\text{аі}}$, що досліджено для технічних сумішей рідин [12].

У роботі передбачено встановлення взаємозв'язку $t_{\text{кр}}$ алканів з можливою кількістю атомів карбону у кластері, очікуваною еквівалентною довжиною кластеру $n_{\text{Секв}}$ та його M . У якості методики індикації координаційного числа кластеру прийнято проводити аналіз ряду $t_{\text{кр}}$, яким повинні відповідати кластери різного розміру для даної молекули у відповідності до їх M . При цьому припускаємо, що усі найменші структурні надмолекулярні одиниці різних вуглеводнів, що мають однакову M , повинні мати однакову $t_{\text{кр}}$. Приймаємо, що найменшою структурною одиницею речовини можуть бути димери або більш важкі кластери. Такі структури будуть характеризуватися параметрами $n_{\text{Секв}}$ та M . Дані параметри повинні мати певну кореляцію з $t_{\text{кр}}$ речовини.

Нами проаналізовано $t_{\text{кр}}$ вуглеводнів та металів, як речовин в основі яких лежить кластерна надмолекулярна будова. Стосовно властивостей кластерів металів відомо, що $t_{\text{кр}}$ димерів становить 20–30 К та зростає зі зростанням базових кластерів речовини. Кластер отримує властивості цільного металу, якщо кількість атомів у кластері досягає певного числа, наприклад – 1000 для золота [13], але це виконується не завжди. Ймовірно існують окремі залежності для різних макромолекул, які характеризуються різними типами організації надмолекулярної будови. Якщо передбачити зв'язок M кластеру з $t_{\text{кр}}$ речовини, то можна отримати відповідні залежності у першому наближенні (спираючись для металів на $t_{\text{кр}}$ кластерів $\text{Au}_4\text{–Au}_{1000}$ та Ag_{1000} , для вуглеводнів – на $t_{\text{кр}}$ ряду алканів та деяких полімерів). Рис. 1 показує, що залежності зростання $t_{\text{кр}}$ металів та вуглеводнів різні, що свідчить про різну будову кластерів. Для вуглеводнів це, як правило, лінійні структури за принципом димерів [1], для металів – об'ємні структури (за принципом кристалічних ґраток або мікрокристалів). Отримане зростання $t_{\text{кр}}$ можна описати залежностями, К: для металів – $T_{\text{кр}}=147,62\ln(M)+267,78$, для вуглеводнів – $T_{\text{кр}}=54,356\ln(M)+166,28$.

Таким чином, наявність суттєвої різниці між $t_{\text{кр}}$ металів та вуглеводнів за однакової M кластерів, свідчить про те, що саме будова кластерів у першу чергу визначає різницю у властивостях речовини.

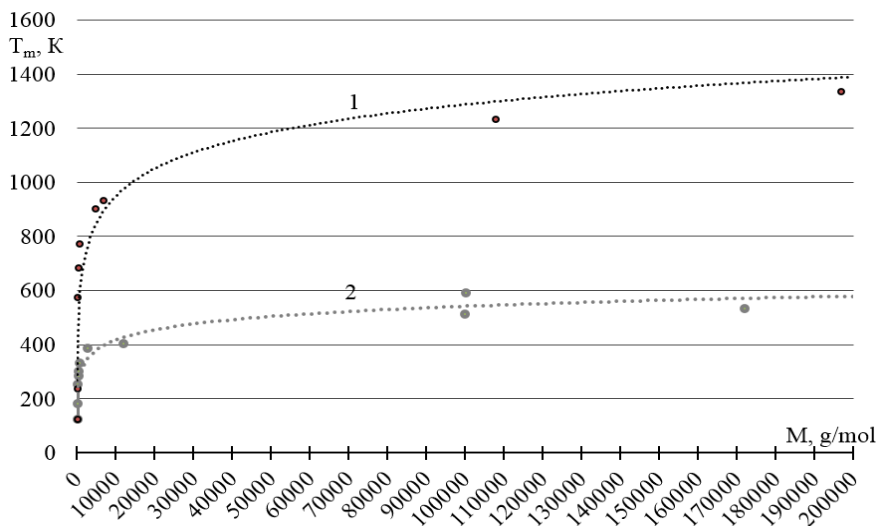


Рис. 1. Зміна $t_{\text{кр}}$ металів (1) та вуглеводнів (2) від M кластеру

Очікуємо, що за відсутності різниці у надмолекулярній будові в межах одного гомологічного ряду вуглеводнів, залежність зростання t_{mp} від n_C або M буде плавна, можливо навіть лінійна, оскільки кожний наступний представник гомологічного ряду відрізняється від попереднього на стандартну молекулярну ланку ланцюга. Однак, аналіз залежностей багатьох гомологічних рядів показує, що ця логіка для них не працює. На рис.2 наведено залежності зростання t_{mp} для алканів нормальної та ізомерної будови в залежності від n_C у молекулі. Графік демонструє, що розгляд параметрів речовини за кількістю атомів карбону у молекулі не відображає її властивостей. Тому задачею даного дослідження є пошук способу звільнитися від осциляційності наведених залежностей в гомологічних рядах алканів нормальної та ізомерної будови.

Розгляд залежності для співвідношення M кластеру до t_{mp} (К) (наприклад, для гексамеру метану – 96/90,5) від довжини кластеру не дав кореляції. Тобто, без врахування кластерної надмолекулярної будови речовини наведені коливальні залежності пояснити неможливо. Найменшим кластером є димер. Можна передбачити лінійну димеризацію. Але виявилось, що якщо користуватись параметром «довжина кластеру», то виникає необхідність враховувати зміну будови парних та непарних алканів в умовах димеризації за положенням карбону «1» або «2». Тобто, головною проблемою за такої постановки питання виявляється передбачення надмолекулярної будови вуглеводнів у гомологічному ряду. Встановлено, що у разі використання t_{mp} , як маркеру кластерної будови, то виявляється що вона корелює з довжиною кластеру, якщо метан вважати гексамером, етан – тримером, інші алкани – димерами [1].

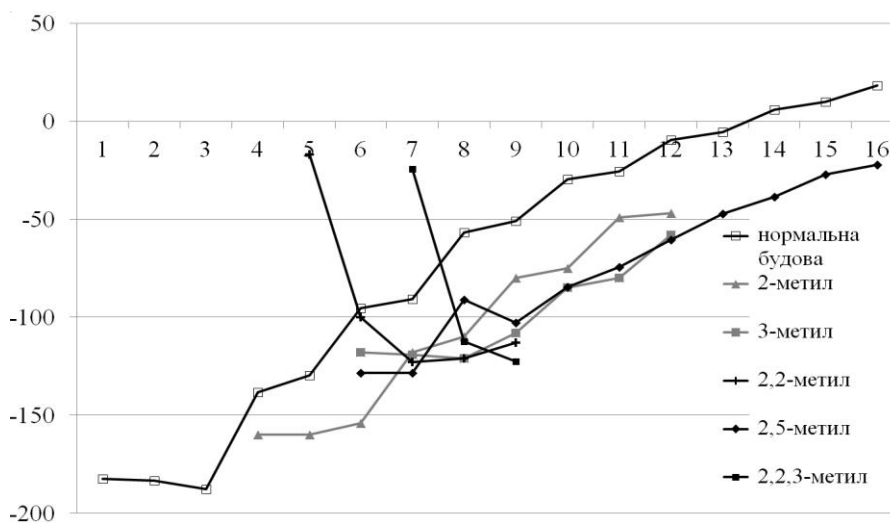


Рис. 2. t_{mp} алканів нормальної та ізомерної будови за гомологічними рядами (у ряд 2,5-метил – додано дані для 2,3-метилалканів)

Для метилалканів (рис. 2) також помітна коливальність t_{mp} у гомологічних рядах. Пропонуємо для моделювання зміни t_{mp} у гомологічних рядах метилалканів розглянути три методики: 1) за середньою довжиною молекули карбонового каркасу однієї молекули (як для розрахунку t_{ai} [10]); 2) за середнім значенням між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом однієї молекули [14]; (за методиками 1 та 2, щоб узгодити принцип розрахунку з методикою 3, середні довжини молекул прийняті у 2 рази більше, ніж виходить за будовою молекули); 3) з врахуванням довжини передбачених кластерів як середнє значення між найбільшим та найменшим міжкластерними ланцюгами. Кластеризацію ізоалканів передбачаємо за принципом димерів (крім 2-метилпропану, який дав кореляцію за структури chemical technology and engineering. DOI: 10.52363/2524-0226-2022-35-5

клічного тримеру), оскільки вони не мають у своїй будові ланок коротших за 3 атоми карбони. А як раніше визначено, для алканів нормальної будови з такої довжини ланцюга пропонується димерна будова.

Наприклад, за підходом «1» середня довжина 2-метилбутану буде $(3+4+4)/3=3,67$ або у подвійному значенні – 7,34. За підходом «2» середня довжина між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом молекули буде $(3+4)/2=3,5$ або у подвійному значенні – 7. Недоліком підходу «2» є більша дискретність значень $n_{\text{Секв}}$, що призводить до виникнення додаткових похибок.

За підходом «3» прийнято визначати середню довжину між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом кластеру (які починаються у першому кластері, а закінчуються – у другому) з опором розрахунку на метильну групу. При цьому вважаємо, що непарні 2-метилалкани кластеризуються по положенню карбону «2» з утворенням надмолекулярних структур «2-кластер-2-метилалкан» шляхом приєднання більш довгого боку другої молекули. Наприклад, 2-метилдекан формує 2-кластер-2-метилдекан, середня довжина якого буде $n_{\text{Секв}}=(12+19)/2=15,5$. Парні 2-метилалкани кластеризуються по центральному положенню карбону до $n_{\text{C}}=7$, а далі по положенню карбону «4» «першим» карбоном другої молекули з утворенням надмолекулярних структур у гомологічному ряду: 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,6-, 2,8- тощо. Наприклад, для 2-метилнонану утвориться 6-кластер-2-метилнонан, середня довжина якого буде $n_{\text{Секв}}=(9+15)/2=12$.

Для перших двох гомологів ряду 3-метилалканів не сталося перерозподілу індукційного ефекту (який створюють дві метильні групи з одного боку молекули у 2-метилалканів). Тому для 3-метилпентану запропоновано лінійну кластеризацію кінцевими карбонами; для 3-метилгексану – схему «2-кластер-3-метилгексан» з приєднанням більш коротким боком другої молекули: $n_{\text{Секв}}=(7+11)/2=9$; 3-метилгептан розраховано аналогічно, але як «3-кластер-3-метилгептан»: $n_{\text{Секв}}=(6+12)/2=9$; 3-метилнонан – як «6-кластер-3-метилнонан»: $n_{\text{Секв}}=(9+15)/2=12$; 3-метилдекан – як «7-кластер-3-метилдекан»: $n_{\text{Секв}}=(10+18)/2=14$.

Отримані значення довжин використано у формулі отриманій раніше [1]: для алканів, алкенів, алкінів та циклоалканів нормальної будови розроблено апроксимаційну формулу взаємозв'язку $n_{\text{Секв}}$ з $t_{\text{мп}}$, що враховує й M кластеру:

$$t_{\text{мп}} = 110(0,5n_{\text{Секв}})^{0,35} - (0,5n_{\text{Секв}})^{1,2} - 360/n_{\text{Секв}} + 60M^{0,2} - 158, \text{ К.} \quad (1)$$

Для обраного масиву з 16 монометилалканів підхід «1» дав коефіцієнт кореляції 0,92, підхід «2» – 0,93, підхід «3» – 0,992. Тобто, врахування кластерної будови відображає властивості речовини. Отримання низького коефіцієнту кореляції для методик 1 та 2, які враховували не кластеризацію, а лише подвійність молекули, викликало необхідність впровадити до цих методик принципи кластеризації. Тоді, за методикою «1 модифікованою» вдалося підвищити коефіцієнт апроксимації з 0,93 до 0,98. Це досягнуто, якщо за даними (табл.1) для 3-метилпентану, 2-метилдекану та більш довгих непарних 2-метилалканів застосувати лінійну димеризацію, для 2-метилбутану, 2-метилгексану, 2-метилоктану та більш довгих парних 2-метилалканів прийняти димеризацію за положенням карбону «2», для 2-метилпентану, 2-метилгептану, 2-метилнонану та усіх інших 3-метилалканів прийняти димеризацію за положенням карбону «2». Для методики «2 модифікованої» схожий підхід на основі даних таблиці 1 також дозволив підвищити коефіцієнт апроксимації з 0,92 до 0,98. Це свідчить про необхідність врахування зміни кластерної будови у гомологічних рядах вуглеводнів при прогнозуванні їх властивостей.

Табл. 1. Порівняння розрахункових $n_{\text{Секв}}$ та $t_{\text{мп}}$ за різними методиками*

$n_{\text{С}}$	Методика 1**		Методика 2		Методика 3		Довідкові дані [15]
	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{мп}}$	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{мп}}$	$n_{\text{Секв}}$	$t_{\text{мп}}$	$t_{\text{мп}}$
4	6	-177,9	6	-177,9	6	-164,8	-159,6
5	7,3	-148,5	7	-154,27	6,5	-162,2	-159,9
6	8,6	-127,4	8 (9)	-134,6(-122,9)	7 (9)	-148,4(-122,9)	-153,7 (-118,0)
7	10	-107,6	9 (10)	-117,7(-107,6)	9,5 (9)	-112,5 (-117,7)	-118,3 (-119,0)
8	11,4	-90,6	10 (11)	-103,0 (-94,0)	9 (9)	-113,1 (-113,1)	-109,0 (-120,5)
9	12,6	-77,3	11 (12)	-89,91 (-81,8)	12,5 (10)	-78,0 (-98,8)	-80,0 (-107,6)
10	14	-63	12 (13)	-77,94 (-70,7)	12 (11)	-77,9 (-86,0)	-75,0 (-85,0)
11	15,4	-52	13 (14)	-67,12 (-60,5)	15,5 (12)	-51,4 (-74,4)	-48,0 (-80,0)
12	16,6	-42,1	14 (15)	-57,18 (-51)	15 (14)	-51,0 (-57,2)	-47,0 (-58,0)

* – у дужках дані для 3-метилалканів

** – за методикою 1 результати розрахунку для 2-метил та 3-метилалканів однакові

Тому, нами розвинуто методику 3 та розраховано середню довжину кластерів за методикою для t_{ai} [10]. Для 2- та 3-метилалканів передбачено лінійну будову димерів, але з комбінуванням розташування молекул за взаємною орієнтацією метильних груп у димері. Так, для 2-метилундекану розрахунок розташування «на зустріч» дав $n_{\text{Секв}}=(11+14+22+6+14+11)/6=13$; «протилежно» – $n_{\text{Секв}}=(3+22+22+22+22+3)/6=15,7$; «синфазно» – $n_{\text{Секв}}=(3+22+14+22+14+11)/6=14,33$ («13» та «14,33» дають завищені значення $t_{\text{мп}}$ за формулою (1), а «15,7» – точне: $-47,25$ °C за розрахунком та -47 °C да довідником [15]). Причому 2-метилалкани дали кореляцію за переважного використання орієнтації молекул «проти», а 3-метилалкани – «на зустріч». Для перших гомологів цих ізоалканів задіяно структуру «тример». Розрахунок довжини деяких ізоалканів проводився для кластеризації не за кінцевим карбоном. Так, 3-метилгептан розраховано як 3-кластер-3-метилгептан з нехтуванням бокової групи від місця кластеризації довжиною у 2 карбони: $n_{\text{Секв}}=(6+(11-2)+(14-2)+(8-2)+6+(11-2))/6=8$. Досягнуто коефіцієнт достовірності апроксимації 0,993. Більш важкою проблемою для розв'язання є прогнозування будови вуглеводнів складної будови, наприклад, ди- та триметилалканів. Методика 3 з визначенням найдовшого та найкоротшого міжкластерних ланцюгів виявилася такою, яку складно застосувати та дала $R=0,97$. Натомість, методика «1 модифікована» для 15 сполук ди- та триметилалканів надала $R=0,995$, що підвищило R для всього масиву метилалканів з 31 сполуки до 0,985.

При цьому перші два гомологи 2,2-метилалканів виявилися гептамером та тримером, відповідно (лінійної будови), а інші – димерами з кластеризацією за положенням карбону у ланцюзі «1» або «2» зі зворотного боку молекули. Розрахунок спочатку проводився середньої довжини молекули, ці результати помножували на координаційне число та за необхідності зменшували на кількість карбонів, які опинились збоку від місця кластеризації.

Таким чином, розглянуто 6 методик, які різними способами враховують геометрію макромолекул за умови використання формули (1). Найкращими виявилися методика «3», яка спиралася на «габарити» кластеру, з коефіцієнтом апроксимації довідкових даних щодо $t_{\text{мп}}$ для монOMETИЛалканів – 0,992 та 0,993, а також методика «1 модифікована», яка спиралася на «габарити» молекули та краще проявила себе при прогнозуванні $t_{\text{мп}}$ ди- та триметилалканів. Проведений добір надмолекулярних структурних

особливостей алканів нормальної та ізомерної будови можна вважати умовним, але він допомагає адекватно прогнозувати таку властивість речовини як t_{mp} , а тому є прийнятним для подальшої роботи.

5. Розробка аналітичної залежності для розрахунку температури плавлення алканів

З врахуванням факту, що t_{mp} алканів нормальної та ізомерної будови залежить як від $n_{секв}$ кластеру, так й від його M (що враховано формулою (1)), створено комплексний параметр «легкості плавлення»: $n_M = n_{секв} M^{0.2}$.

На підставі розрахованих $n_{секв}$ та M кластерів певної будови для 90 сполук гомологічних рядів алканів нормальної та ізомерної будови, алкенів, алкінів та циклоалканів з кількістю атомів карбону до 15 (що запропоновано у даній та попередній роботі [1]) побудовано залежність між даним параметром та довідковими значеннями t_{mp} (рис. 3).

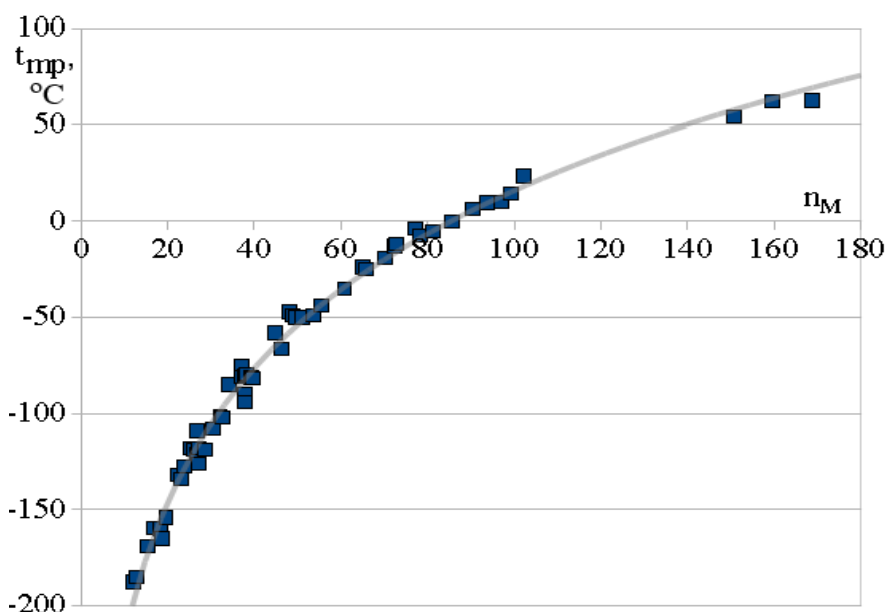


Рис. 3. Узагальнена залежність t_{mp} від параметра «легкість плавлення» n_M

Наведені на рис.3 дані щодо зміни t_{mp} від параметра «легкість плавлення» апроксимовано логарифмічною залежністю:

$$t_{mp} = 101,85 \ln(n_M) - 452,37, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (2)$$

Дана залежність описує довідкові значення t_{mp} (рис.3), з достовірністю апроксимації $R^2=0,99$. Лінія цієї логарифмічної залежності дозволяє зробити висновки стосовно помилки закладеної у розрахунок моделі: відхилення довідкових даних від лінії для t_{mp} свідчить про наявність або помилки встановлення будови кластеру, або ймовірної помилки у довідковій базі даних щодо значення t_{mp} . Таким чином, відхилення t_{mp} від лінії даної залежності можна аналізувати на предмет коректування запропонованої будови кластеру та відповідних розрахованих $n_{секв}$ та M . Крім того, і параметр «легкість плавлення» потребує вдосконалення. Тим не менш, він дозволяє спростити прогнозування t_{mp} відносно формули (1). Так, для 1-кластер-2-ундекану з орієнтацією молекул у кластері «проти-лежно», формула (2) дає $-53,4$ °C проти -47 °C за довідником [15].

6. Обговорення результатів прогнозування температур плавлення алканів різної будови

Прогнозування t_{mp} алканів нормальної та ізомерної будови за загальною методикою з врахуванням коливальності залежності $t_{\text{mp}}(n_C)$ стало можливим лише за умови врахування їх надмолекулярної кластерної будови. У роботі на підставі довідкових значень t_{mp} спрогнозовано будову найменшої структурної одиниці речовини (кластеру) для алканів нормальної та ізомерної будови декількох гомологічних рядів. За умови добору до кластеру молекул від двох – виникає дискретний ряд значень молекулярних мас кластеру, пропорційний координаційному числу, а також виникає можливість обрати таку надмолекулярну будову кластеру, що дозволяє говорити про його еквівалентну довжину, яка корелює з t_{mp} .

Наявність валентних кутів у карбоновому ланцюзі молекули формує зигзагоподібну форму молекули та різні варіанти оптимальної компліментарності молекул у кластері [16]. Варіанти кластеризації по місцю різних карбонів у ланцюзі першої молекули кластеру формують різні варіанти довжини кластеру, що дозволяє пояснити коливальність значень t_{mp} у гомологічному ряду для парних та непарних молекул. Така задача виглядає достатньо простою для молекул вуглеводнів лінійної будови. Але для молекул ізомерної будови кількість можливих варіантів кластеризації збільшується, що ускладнює моделювання. Відповідно, у роботі вирішене завдання з добору методики розрахунку довжини кластеру та відповідної молекулярної маси, які надають кореляцію до t_{mp} за умови користування формулою (1) [1]. Водночас, у роботі вирішене питання розробки спрощеної формули для прогнозування t_{mp} . Широко відомі методики прогнозування властивостей ізомерних молекул у разі розрахунку умов самоспалахування стехіометричної горючої суміші та відповідної температури (t_{ai}), за якої різко прискорюється реакція окиснення з виникненням горіння.

Використовують розрахунки середньої довжини молекули [10] та середнього значення між найдовшим та найкоротшим карбоновим ланцюгом [14] (методики 1 та 2). Але для прогнозування t_{mp} такі методики не використовувались. Тому у роботі проведено спробу застосувати означені принципи для прогнозування t_{mp} . Методика 3 спиралась на попередню розробку для визначення t_{mp} вуглеводнів нормальної будови [1]. Методики 1 та 2 дали певну кореляцію, але недостатню – 0,93 та 0,92. Тому, відповідні результати розрахунку довжин молекул було перераховано на, переважно, димерні структури з кластеризацією за місцем карбону в умовному ланцюзі молекули 1, 2 або 3, що скорочувало димер на 0, 1 або 2.

Такий підхід дозволив за цими методиками досягти достовірності апроксимації довідкових даних щодо t_{mp} до 0,98. Причому, методика 1 у модифікованому вигляді дала найвищу кореляцію для прогнозування t_{mp} ди- та триметилалканів – 0,995: для 2-метилпропану та 2,2-метилбутану застосували схему кластеру «тример», для 2,2-метилпропану – «гептамер», для 2,2,3-пентану – «пентамер», для інших метилалканів – «димер» з різним місцем кластеризації. Для усього масиву метилалканів найкращою виявилася методика 3, за якою еквівалентна довжина кластеру визначалась як середнє значення між найдовшим та найкоротшим міжкластерним ланцюгом. При цьому відбувався пошук оптимального місця кластеризації. Наприклад, «3-кластер-3-метилгептан» має $n_{\text{Секв}}=(6+12)/2=9$. Недоліком такого підходу є дискретність визначених довжин, що не повною мірою відбиває властивості речовини. Тому було використано методику розрахунку середньої довжини молекули [10] для розрахунку $n_{\text{Секв}}$ кластеру (має меншу дискретність отриманих дов-

жин), що незначно підвищило коефіцієнт кореляції для t_{mp} до 0,993. При цьому здебільшого передбачалась лінійна кластеризація.

Враховуючи залежність t_{mp} від $n_{\text{Секв}}$ та M , які за формулою (1) необхідно застосовувати окремо, розроблено комплексний показник «легкість плавлення» $n_M = n_{\text{Секв}} M^{0.2}$. Встановлено залежність від цього показника t_{mp} . Дану залежність апроксимовано логарифмічним рівнянням (2), яке описує масив довідкових даних щодо t_{mp} для 90 сполук вуглеводнів (алкани нормальної та ізомерної будови, алкени, алкіни, циклоалкани з кількістю атомів карбону до 15) з $R^2=0,99$.

Прогнозування кластерної будови вуглеводнів дозволило вирішити проблему завищеної t_{mp} перших членів гомологічних рядів алканів нормальної та ізомерної будови за рахунок застосування більшого координаційного числа. Розроблений підхід дозволяє на підставі відомої t_{mp} та хімічної формули молекули вуглеводню орієнтовно спрогнозувати надмолекулярну будову речовини, що визначає усі її властивості. Ізомерна форма молекули зменшує її ефективну довжину, що збільшує відповідну t_{mp} .

Дані дослідження були проведені на підставі аналізу гомологічних рядів вуглеводнів з n_C до 15 та показником «легкість плавлення» до 180, тому, розрахунки за означеними методиками для речовин, основою яких є молекули з більшою кількістю атомів карбону є екстраполяцією. При цьому, логарифмічна залежність (2) починає давати завищені значення t_{mp} (але до $n_C=100$ працює формула (1)). Похибки у даному дослідженні можуть визначатися не точно встановленими структурами кластерів, дискретністю методик розрахунку еквівалентної довжини молекули, іноді різні довідкові дані мають розбіжність у значеннях опорних t_{mp} речовини. Враховуючи перспективність показника «легкість плавлення» необхідно вдосконалити формулу (2) за рахунок включення в процес аналізу більш важких вуглеводнів. Також, шляхами покращення прогнозування за розробленою методикою є уточнення структури кластерів, пошуки у напрямку зменшення дискретності розрахункової середньої довжини кластеру та уточнення внеску молекулярної маси у формування t_{mp} .

7. Висновки

1. Виявлено залежність температур плавлення t_{mp} речовин від молярної маси, причому кластери металів та вуглеводнів мають різні залежності. Це свідчить про визначальну роль будови кластерів на властивості речовини (кластери вуглеводнів побудовано за лінійним принципом, а металів – на основі кристалічних ґраток). На підставі моделювання t_{mp} як важливої властивості речовини встановлено, що цей параметр дає недостатню кореляцію із середньою довжиною молекул ізомерної будови, але високу із різними способами прогнозування та розрахунку довжини кластеру, що підтверджує наявність кластерної будови речовини. Найкращою виявилася методика з розрахунком еквівалентної довжини кластеру за аналогією з розрахунком середньої довжини ізомерної молекули як при розрахунку температури самоспалахування: 2-метилундекан розраховано як 1-кластер-2-метилундекан з розташуванням метилових груп «протилежно» – $n_{\text{Секв}}=(3+22+22+22+22+3)/6=15,7$, що дало за формулою (1), яка крім еквівалентної довжини кластеру враховує його молярну масу, $t_{\text{mp}}=-47,25$ °C проти -47 °C за довідником. Розташування метилових груп «протилежно», «на зустріч», «синфазно» та врахування місця кластеризації дозволяє враховувати ефект «парності-непарності» молекул. Але для більш складних ізоалканів, які мають декілька метилових груп, краще себе проявила методика з по-

переднім розрахунком середньої довжини молекули з наступним умовним врахуванням її кластеризації за положенням карбону 1, 2 або 3, що зменшує довжину кластеру на 0, 1 або 2, відповідно.

2. Вплив еквівалентної довжини кластеру на t_{mp} доповнюється значенням його молекулярної маси (яка за однакової довжини зменшує t_{mp}), тому на підставі аналізу формули (1) впроваджено показник «легкість плавлення» як $n_{\text{Секв}}M^{0.2}$. Побудовано залежність довідкових значень t_{mp} від даного показника та апроксимовано її логарифмічним рівнянням (2). Дана формула прогнозує t_{mp} добірки вуглеводнів з 90 сполук (алкани нормальної та ізомерної будови, н-алкени, н-алкіни та н-циклоалкани для діапазону $n_{\text{C}}=1-15$) з коефіцієнтом кореляції $R^2=0,99$: 2-метилундекан за формулою (2) отримав $t_{\text{mp}}=-53,4$ °C проти -47 °C за довідником. Для підвищення збіжності розрахунку передбачається провести оптимізацію запропонованих методик прогнозування еквівалентної довжини кластеру, t_{mp} та показника «легкість плавлення».

Література

1. Трегубов Д. Г., Тарахно О. В., Соколов Д. Л., Трегубова Ф. Д. Ідентифікація кластерної будови вуглеводнів за температурами плавлення. Проблеми надзвичайних ситуацій. 2021. № 34. С. 94–109. doi:10.52363/2524-0226-2021-34-7
2. Boese R., Weiss H.-Ch, Bläser D. The Melting Point Alternation in the Short-Chain n-Alkanes: Single-Crystal X-Ray Analyses of Propane at 30 K and of n-Butane to n-Nonane at 90 K. *Angewandte chemie*. 1999. № 38(7). P. 988–992. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<988::AID-ANIE988>3.0.CO;2-0
3. Atume E. T. Absolute Prediction of the Melting and Freezing Points of Saturated Hydrocarbons Using Their Molar Masses and Atume's Series. *Advanced Journal of Chemistry*. 2020. 3(2). P. 122–130. doi:10.33945/SAMI/AJCA.2020.2.2
4. Li H., Higashi H., Tamura K. Estimation of boiling and melting points of light, heavy and complex hydrocarbons by means of a modified group vector space method. *Fluid Phase Equilibria*. 2006. № 239(2). P. 213–222. doi:10.1016/j.fluid.2005.11.004
5. Črepnjak M., Tratnik N., Pleteršek P. Predicting melting points of hydrocarbons by the Graovac-Pisanski index. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2018. № 26 (5). P. 239–245. doi:10.1080/1536383X.2017.1386657
6. Thalladi V. R. and Boese R. Why is the melting point of propane the lowest among n-alkanes? *New J. Chem.* 2000. № 24. P. 579–581. doi:10.1039/B004283H
7. Doroshenko I. Yu. Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*. 2017. № 3(6). P. 919–926. doi:10.1063/1.4985983
8. 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
9. Yang K., Cai Zh., Jaiswal A., Tyagi M., Moore J.S., Zhang Y. Dynamic Odd–Even Effect in Liquid n-Alkanes near Their Melting Points. *Angewandte Chemie*. 2016. № 55(45). P. 14090–14095. doi:10.1002/anie.201607316
10. Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння. Харків: НУЦЗУ, 2020. 408 с. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>
11. Litinskii G. B. Statistical thermodynamics of mixtures of polar liquids in the

model of hindered rotation of molecules. J.Ph.Ch. 2008. № 82(9). P. 1475–1479. doi:10.1134/S0036024408090124

12. 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

13. Laguna A. Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. Weinheim: WileyVCH. 2008. 505 p. doi:10.1002/9783527623778

14. Трегубов Д., Гонар С. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування спиртів. Науковий вісник будівництва. 2015. №80. С. 278–281. URL: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3229>

15. Hydrocarbons – Physical Data. Engineering ToolBox. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/hydrocarbon-boiling-melting-flash-autoignition-point-density-gravity-molweight-d_1966.html

16. Новіков О. І., Петрухін С. Ю. Органічна хімія. Харків: ФВП НТУ ХПІ, 2017. 320 с. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/196573292.pdf>

D. Tregubov, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

A. Sharshanov, PhD, Associate Professor, Senior Lecturer of the Department

D. Sokolov, PhD, Associate Professor, Lecturer of the Department

F. Tregubova, Student

National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

FORECASTING THE SMALLEST SUPER MOLECULAR FORMATIONS FOR ALKANES OF NORMAL AND ISOMERIC STRUCTURE

The problem of melting points adequate prediction (t_{mp}) hydrocarbons as a base temperature for many practical calculations, based on modeling their supramolecular structure, is considered. Oscillatory dependences of $t_{mp}(n_C)$ in homologous series of normal and isomeric structure alkanes are analyzed. A review of methods for taking into account in the parameters calculation of substance properties of the "evenness-oddness" effect of molecules by carbon atoms number for alkanes is performed. The substance smallest structural unit in the form of a cluster with a certain coordination number is considered. It is shown that dependences of t_{mp} on the molecular weight of the cluster for hydrocarbons and metals differ significantly. A conclusion is made about the determining influence of the cluster structure on t_{mp} (linear structure for hydrocarbons and in the form of a crystal lattice for metals). 3 calculation methods of the cluster length on the values basis of the molecule l_{av} and coordination number are considered. It is found that calculations based on one molecule parameters give insufficient correlation for t_{mp} alkanes – 0,92, after adapting the method to determine the cluster length reached $R^2=0,984$, the calculation of the equivalent cluster length increases R^2 to 0,993. It is shown that calculation of t_{mp} should take into account the equivalent length $n_{C_{eq}}$ and the molecular weight M of the cluster. The complex parameter "melting ease" as $n_{C_{eq}}M^{0,2}$ and the corresponding analytical dependence for t_{mp} with $R^2=0,99$ for 90 compounds of series of hydrocarbons with the normal and isomeric structure were developed. The presence and determining influence of the substance cluster structure on t_{mp} is proved indirectly. The predicting possibility for $t_{mp}(n_C)$ of hydrocarbons with the oscillation adequate reflection for the $t_{mp}(n_C)$ dependence is achieved.

Keywords: cluster, substance, melting point, "even-odd" molecules, alkanes, normal and isomeric structure, calculation

References

1. Tregubov, D., Tarakhno, O., Sokolov, D., Tregubova, F. (2021). The identification of hydrocarbons cluster structure by melting point. Problems of Emergency Situations, 34, 94–109. doi:10.52363/2524-0226-2021-34-7

2. Boese, R., Weiss, H.-Ch, Bläser, D. (1999). The Melting Point Alternation in the Short-Chain n-Alkanes: Single-Crystal X-Ray Analyses of Propane at 30 K and of

n-Butane to n-Nonane at 90 K. *Angewandte chemie*, 38(7), 988–992. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<988::AID-ANIE988>3.0.CO;2-0

3. Atume, E. T. (2020). Absolute Prediction of the Melting and Freezing Points of Saturated Hydrocarbons Using Their Molar Masses and Atume's Series. *Advanced Journal of Chemistry*, 3(2), 122–130. doi:10.33945/SAMI/AJCA.2020.2.2

4. Li, H., Higashi, H., Tamura, K. (2006). Estimation of boiling and melting points of light, heavy and complex hydrocarbons by means of a modified group vector space method. *Fluid Phase Equilibria*, 239(2), 213–222. doi:10.1016/j.fluid.2005.11.004

5. Črepnjak, M., Tratnik, N., Pleteršek, P. (2018). Predicting melting points of hydrocarbons by the Graovac-Pisanski index. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26 (5), 239–245. doi:10.1080/1536383X.2017.1386657

6. Thalladi, V. and Boese, R. (2000). Why is the melting point of propane the lowest among n-alkanes? *New J. Chem.*, 24, 579–581. doi:10.1039/B004283H

7. Doroshenko, I. Yu. (2017). Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix. *Low Temperature Physics*, 3(6), 919–926. doi:10.1063/1.4985983

8. 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

9. Yang, K., Cai, Zh., Jaiswal, A., Tyagi, M., Moore, J.S., Zhang, Y. (2016). Dynamic Odd–Even Effect in Liquid n-Alkanes near Their Melting Points. *Angewandte Chemie*, 55(45), 14090–14095. doi:10.1002/anie.201607316

10. Tarakhno, O. V., Tregubov, D. G. et al. (2020). Osnovni polozhennya protsesu horinnya. *Vynyknennya protsesu horinnya. Kharkiv, NUTSZU*, 408. Retrieved from: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/11382>

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

12. Tregubov, D. G., Tarakhno, O. V., Kyreev, O. O. (2018). Influence of cluster structure of liquids technical mixtures on the value of characteristic temperatures. *Problems of Emergency Situations*, 28, 99–110. doi:10.5281/zenodo.2598054

13. Laguna, A. (2008). *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold Metal Interactions and Applications*. Weinheim, WileyVCH, 505. doi:10.1002/9783527623778

14. Tregubov, D., Gonar, S. (2015). Sproshchennya ta pidvyshchennya tochnosti rozrakhunku temperatury samospalakhuvannya spyrtyv. *Naukovyy visnyk budivnytstva*, 80, 278–281. Retrieved from: <http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3229>

15. *Hydrocarbons – Physical Data. Engineering ToolBox*. (2022, 24.04). Retrieved from: https://www.engineeringtoolbox.com/hydrocarbon-boiling-melting-flash-autoignition-point-density-gravity-molweight-d_1966.html

16. Novikov, O. I., Petrukhin, S. Yu. (2017). *Orhanichna khimiya. Kharkiv, FVP NTU KhPI*, 320. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/196573292.pdf>

Надійшла до редколегії: 18.04.2022

Прийнята до друку: 13.06.2022