

УДК 548.3:539.194:547.21

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ПАРАФИНОВ C₂₆H₅₄ И C₂₈H₅₈ КАК ТИПИЧНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОТАЦИОННЫХ ВЕЩЕСТВ© 2007 И.И. Гнатюк¹, Н.В. Платонова^{2*}, Г.А. Пучковская¹, Е.Н. Котельникова², С.К. Филатов², Я. Баран³, М. Дрозд³¹Институт физики НАН Украины, Киев²Санкт-Петербургский государственный университет³Институт низких температур и исследований структуры ПАН, Вроцлав, Польша

Статья поступила 6 марта 2006 г.

С доработки — 8 февраля 2007 г.

Изучены термические деформации и полиморфные превращения двух четных длинноцепочечных нормальных парафинов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ с использованием методов терморентгенографии (шаг по температуре — десятые доли градуса), инфракрасной спектроскопии (шаг по температуре 1—5°) и дифференциальной сканирующей калориметрии (шаг по температуре 2°) в режиме нагревания образца и охлаждения его расплава. Образцы характеризуются высокой степенью гомологической чистоты (99,0 %) и относятся к так называемым "пограничным" *n*-парафинам. Исходному образцу *n*-парафина C₂₆H₅₄ при комнатной температуре присуща триклинная кристаллическая модификация Tc_{cryst} . В случае быстрого охлаждения расплава он кристаллизуется в триклинной Tc_{cryst} и однослойной моноклинной $1M_{\text{cryst}}$ модификациях (двухфазная смесь $Tc_{\text{cryst}} + 1M_{\text{cryst}}$). Исходному образцу *n*-парафина C₂₈H₅₈ при комнатной температуре присуща двухслойная моноклинная модификация $2M_{\text{cryst}}$. В случае кристаллизации из гексана или медленного охлаждения расплава он кристаллизуется в однослойной моноклинной модификации $1M_{\text{cryst}}$. Термические деформации и температурные пределы существования кристаллических (Tc_{cryst} , $1M_{\text{cryst}}$ и $2M_{\text{cryst}}$), низкотемпературной ротационно-кристаллической ромбической ($Or_{\text{rot.1}}$) и высокотемпературной ротационно-кристаллической гексагональной ($H_{\text{rot.2}}$) фаз этих *n*-парафинов оценивали по характеру изменения их дифракционных картин и параметрам элементарной ячейки. Молекулярную структуру и конформационный состав этих *n*-парафинов в различных фазовых состояниях определяли по их ИК спектрам. Для определения температуры фазовых переходов применяли также дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Данные всех трех методов — терморентгенографии, ИК спектроскопии и ДСК — находятся в хорошем согласии друг с другом.

Ключевые слова: нормальные четные длинноцепочечные *n*-парафины, фазовые превращения, кристаллическое и ротационно-кристаллические состояния, терморентгенография, ИК спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1—3], что нормальные (*n*) парафины C_{*n*}H_{2*n*+2} или CH₃(CH₂)_{*n*}CH₃ кристаллизуются в различных низкотемпературных кристаллических полиморфных модификациях — триклинной, моноклинной и ромбической — в зависимости от длины молекулярной углеродной цепи (число *n*) и симметрии молекулы (четность числа *n*). Все нечетные *n*-парафины кристаллизуются в ромбической модификации Or_{cryst} . Четные *n*-парафины по мере удлинения молекулярной цепочки кристаллизуются в триклинной Tc_{cryst} ($n \leq 26$), моноклинной M_{cryst} ($n = 28—36$)

* E-mail: platonova@crystal.pu.ru

и предположительно в ромбической Or_{cryst} ($n > 36$) модификациях. Разнообразие модификаций определяется, с одной стороны, симметрией четных и нечетных цепочечных молекул и, соответственно, упаковкой их концевых (метильных) групп в структуре n -парафина [4], с другой стороны — соотношением между силами межмолекулярного взаимодействия метиленовых цепочек (CH_2) в слое и силами взаимодействия метильных групп (CH_3) в межслоевом пространстве; в случае сравнительно длинноцепочечных гомологов ($n > 24$) превалирует первое слагаемое [5]. Подробно этот вопрос рассматривается в [3].

Нагревание n -парафинов сопровождается фазовыми переходами из кристаллического состояния (cryst) в различные ротационно-кристаллические состояния, которые различаются формой теплового движения парафиновых молекул вокруг своих длинных осей: от заторможенного вращения молекул (хаотически-крутильные колебания) в низкотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии (rot.1) до свободного вращения молекул в высокотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии (rot.2) [3]. Первые фундаментальные работы по полиморфным превращениям n -парафинов связаны с именем А. Мюллера [5]. Изучая при разных температурах дебаеграммы многих n -парафинов, он обнаружил у некоторых из них высокотемпературную гексагональную модификацию. Здесь же следует отметить основополагающие работы А.И. Китайгородского [2] и Ю.В. Мнюха [1] по кристаллохимии n -парафинов, работы А. Шерера и соавторов [6] по масс-спектрометрии, Дж. Дукета и соавторов [7 и др.] по терморентгенографии, Е.Б. Сироты и соавторов [8 и др.] по дифференциальной сканирующей калориметрии, а также значительное количество исследований, выполненных с использованием инфракрасной спектроскопии, рамановской спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и других спектроскопических методов [9—16].

Ранее нами также исследовались термические деформации, конформации и полиморфные превращения n -парафинов и их разнообразных бинарных и тройных композиций (твердые растворы и смеси) в ряду значений $n = 17—24$ взаимно дополняющими методами терморентгенографии (результаты подытожены в монографии [3]) и инфракрасной спектроскопии [17—20]. В настоящее время нами предпринято аналогичное исследование длинноцепочечных n -парафинов с $n = 25—36$, которые относятся к числу наименее изученных. Особый интерес представляют *четные* длинноцепочечные n -парафины, поскольку они, в отличие от короткоцепочечных и нечетных n -парафинов, обнаруживают разнообразие кристаллических (стабильных, метастабильных и стабилизированных) фаз в зависимости от способа их получения, предварительной термической обработки и гомологической чистоты образца [21—23].

В данной работе представлены результаты изучения четных длинноцепочечных n -парафинов $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, которые являются "пограничными" в том смысле, что находятся в гомологическом ряду n -парафинов на границе между триклинными и моноклинными фазами. Этим объясняется неоднозначность и противоречивость полученных ранее [5, 24—29 и др.] кристаллохимических характеристик этих n -парафинов. Анализ температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки длинноцепочечных n -парафинов с $n = 26$ и 28 показал, что им, так же как и короткоцепочечным n -парафинам ($n = 17—24$), присущи ротационные ("rotator") фазы, температурный интервал существования которых уменьшается с увеличением числа n . Исследования температурной зависимости параметров ИК полос показали, что вплоть до температуры плавления молекулы этих парафинов находятся в полностью вытянутой *транс*-конфигурации. Величина давидовского расщепления ИК полос деформационных колебаний метиленовой цепи, являющаяся характеристикой межмолекулярных резонансных взаимодействий в моноклинных и ромбических парафинах ($Z = 2$), при нагревании резко уменьшается в интервале температур существования n -парафина в низкотемпературной ромбической ротационной фазе ($Or_{\text{rot.1}}$) и становится равной нулю при переходе в высокотемпературную гексагональную ротационную фазу ($H_{\text{rot.2}}$). Наблюдаемые эффекты адекватно описываются с помощью статической и динамической моделей [18, 20] и согласуются с результатами компьютерных вычислений [30]. Предварительные результаты исследования ИК спектров n -парафинов $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ и $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ представлены в [31].

Длинноцепочечные *n*-парафины, в том числе четные *n*-парафины C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈, входят в состав большинства природных парафиновых композиций; они являются важнейшими компонентами нефти, озокеритов, растительных и пчелиных восков, содержатся в различных отделах головного мозга млекопитающих [32—36]. Ротационные фазы *n*-парафинов характеризуются специфическими физическими свойствами, например, ярко выраженной пластичностью — важнейшим эксплуатационным свойством *n*-парафинов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы четных длинноцепочечных *n*-парафинов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ характеризуются высокой степенью гомологической чистоты (99,0 %); они приобретены в фирме Aldrich. Термические фазовые превращения *n*-парафинов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ исследованы методами терморентгенографии, инфракрасной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии в режиме нагревания образца от комнатной температуры до плавления вещества и последующего медленного охлаждения расплава до комнатной температуры.

Терморентгенография. Эксперименты проводились на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение CuK_α, графитовый монохроматор), оснащенный высокотемпературной приставкой КРВ-1100, в атмосфере воздуха с шагом по температуре в десятые доли градуса. Образец, помещенный в камеру, нагревали в электрической керамической печи. Температуру измеряли ртутным термометром (шкала от –6 до 50 °С, цена деления 0,01 °С), подведенным к образцу через верхнее отверстие камеры. Образец готовили стандартным способом из спиртовой суспензии по методике, описанной в [37]. Для введения поправок в значения углов скольжения 2θ использовали эталонные рентгенограммы *n*-парафинов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈, полученные в результате предварительных исследований в комнатных условиях с внутренним эталоном (германием). Расчет параметров элементарной ячейки проводили при всех температурах исследования методом наименьших квадратов с использованием программы UnitCell.

Инфракрасная спектроскопия. ИК спектры парафинов измерены с помощью FT-IR спектрометра, модель IFS-88 (Bruker, Германия), в спектральной области 4000—400 см⁻¹, спектральная ширина щели 2 см⁻¹, число сканов 32. Исследуемый образец предварительно расплавили между двумя пластинками КВг и затем медленно в течение часа охлаждали до комнатной температуры, после чего устанавливали в специальную кювету для температурных исследований. Специальная кювета фирмы Bruker снабжена системой термостатирования, точность поддержания температуры ±1 °С. Толщина образцов составляла 10—15 мкм. Цикл измерений ИК спектров проводили от комнатной температуры до 70 °С. Измерения ИК спектров в области фазовых переходов проводили через каждый градус, а вдали от фазовых переходов — через каждые 5°. После установления каждого последующего значения температуры кювету с образцом выдерживали в течение 10—15 мин, после чего проводили измерение ИК спектра. После охлаждения образца до комнатной температуры его ИК спектр полностью восстанавливался. Для разделения перекрывающихся полос в области деформационных колебаний метиленовой цепи использовали стандартную программу ORIGIN.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC7 со скоростью нагревания и охлаждения образца 2 град/мин в интервале от комнатной температуры до 70 °С. Порошок исходного образца запрессовывали в алюминиевый тигелек при комнатной температуре.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим этапы термических деформаций и полиморфных превращений длинноцепочечных четных *n*-парафинов отдельно для гомолога C₂₆H₅₄ и гомолога C₂₈H₅₈.

***n*-Парафин C₂₆H₅₄.** Исходный образец этого *n*-парафина характеризуется триклинной кристаллической полиморфной модификацией $T_{c_{\text{cryst}}}$. В случае медленного охлаждения расплава (в течение 2 ч) образец *n*-парафина C₂₆H₅₄ также кристаллизуется в триклинной модификации.

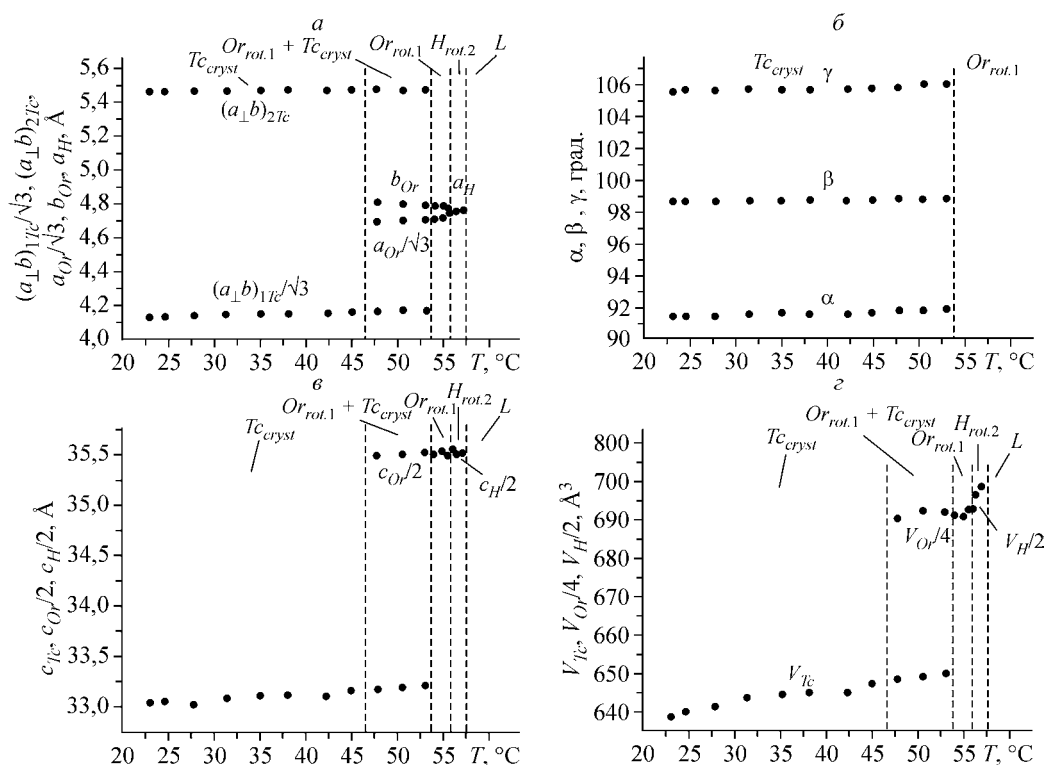


Рис. 1. Зависимость от температуры параметров a и b (а), c (б), α , β и γ (в) и объема V (г) триклинной, ромбической и гексагональной ячеек n -парафина $C_{26}H_{54}$

В случае охлаждения расплава образца на воздухе или в морозильной камере одна часть вещества кристаллизуется в триклинной модификации Tc_{cryst} , а другая — в однослойной моноклинной модификации $1M_{cryst}$, в результате чего образуется двухфазная смесь $Tc_{cryst} + 1M_{cryst}$. Методами терморентгенографии и ДСК исследовали триклинную модификацию этого n -парафина. Методом ИК спектроскопии изучали двухфазную смесь, в которой содержание триклинной фазы значительно превышало содержание моноклинной ($Tc_{cryst} > 1M_{cryst}$). Двухфазность образца обусловлена способом его приготовления для ИК исследований.

Терморентгенография. На рис. 1 показана температурная зависимость параметров a и b (а), c (б), α , β и γ (в) и объема V (г) триклинной, ромбической и гексагональной ячеек n -парафина $C_{26}H_{54}$. Ориентационные отношения между триклинной и ромбической ячейками удобно выразить следующими уравнениями [3, 23]:

$$(a_{\perp}b)_{1Tc} = (a_{\perp Tc}^2 + b_{Tc}^2 - 2a_{\perp Tc}b_{Tc}\cos\gamma)^{1/2} \rightarrow a_{Or}/\sqrt{3} = a_H,$$

$$(a_{\perp}b)_{2Tc} = (a_{\perp Tc}^2 + b_{Tc}^2 + 2a_{\perp Tc}b_{Tc}\cos\gamma)^{1/2} \rightarrow b_{Or},$$

где $a_{\perp Tc} = a_{Tc}\cos(\beta - 90^\circ)$.

В свою очередь, параметр a_{Or} ромбической ячейки представлен в форме $a_{Or}/\sqrt{3}$, в которой он будет равен параметру a_H гексагональной ячейки в случае ромбическо-гексагонального полиморфного превращения. Соответственно, на рис. 1, а параметр a_{Tc} триклинной ячейки представлен в виде $(a_{\perp}b)_{1Tc}/\sqrt{3}$, а параметр b_{Tc} — в виде $(a_{\perp}b)_{2Tc}$. Параметр c ромбической и гексагональной ячеек соответствует удвоенному значению параметра c триклинной ячейки: $2c_{Tc} = c_{Or} = c_H$, так как ромбическая и гексагональная модификации двухслойные. На рис. 1, б параметры c ячеек этих фаз представлены в виде c_{Tc} , $c_{Or}/2$ и $c_H/2$ соответственно. Объем ромбической ячейки равен двум объемам гексагональной ячейки и четырем объемам триклинной ячейки: $4V_{Tc} = V_{Or} = 2V_H$. На рис. 1, г объемы ячеек этих фаз представлены в виде V_{Tc} , $V_{Or}/4$ и $V_H/2$ соответственно.

Самый протяженный по температуре этап нагревания (22,5—46,5 °С) сопровождается лишь тепловым расширением структуры *n*-парафина C₂₆H₅₄, о чем свидетельствует незначительное и монотонное увеличение всех параметров его триклинной ячейки. При этом объем увеличивается на 1,0—1,5 %. При дальнейшем нагревании на дифрактограмме при температуре 46,5 °С появляется дополнительная серия рефлексов типа 00 l , а также рефлексы 110 и 200, характерные для *низкотемпературной ромбической ротационно-кристаллической* модификации $Or_{rot.1}$. В достаточно широком температурном интервале (около 7 °С) обе фазы — триклинная кристаллическая Tc_{cryst} и ромбическая ротационно-кристаллическая $Or_{rot.1}$ — существуют совместно. Триклинно-ромбическое полиморфное превращение полностью осуществляется при температуре 54,0 °С. Оно сопровождается резким скачком объема (на 6,5 %) и других параметров элементарной ячейки, что позволяет его отнести к фазовым переходам I рода.

Последующее нагревание ромбической ротационно-кристаллической фазы $Or_{rot.1}$ приводит к интенсивному сближению параметров $a_{Or} / \sqrt{3}$ и b_{Or} в узком температурном интервале (около 2 °С), что соответствует термическим деформациям структуры этого *n*-парафина в направлении ромбическо-гексагонального полиморфного превращения. Переход в *высокотемпературную гексагональную ротационно-кристаллическую* фазу $H_{rot.2}$ происходит при температуре 55,8 °С; он осуществляется плавно без скачка объема и других параметров ячейки и может быть отнесен к фазовым переходам II рода. Переход в фазу $H_{rot.2}$ фиксируется по "образованию" пика 100 гексагональной фазы в момент слияния пиков 110 и 200 ромбической фазы. Фаза $H_{rot.2}$ также существует в очень узком интервале температур (около 1,5 °С). При 57,5 °С вещество плавится.

Триклинно-ромбическо-гексагональное превращение *обратно* по температуре, однако при обратном ходе процесса (охлаждении расплава) не удалось наблюдать область совместного существования триклинной кристаллической и ромбической ротационно-кристаллической фаз: $Tc_{cryst} \rightarrow Tc_{cryst} + Or_{rot.1} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow H_{rot.2} \rightarrow L \rightarrow H_{rot.2} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow Tc_{cryst}$. В случае фазового перехода I рода проявляется гистерезис (около 2 °С); как и следовало ожидать, температура прямого перехода $Tc_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1}$ выше температуры обратного перехода $Or_{rot.1} \rightarrow Tc_{cryst}$. Особо следует подчеркнуть, что в случае *n*-парафинов полиморфный переход из триклинной фазы в ромбическую является одновременно переходом из кристаллического состояния вещества $cryst$ в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние $rot.1$.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 2 приведены ИК спектры *n*-парафина C₂₆H₅₄, измеренные в интервале температур 22—70 °С в области маятниковых 680—760 см⁻¹ (а), веерных и ножничных колебаний 1275—1400 см⁻¹ (б) метиленовых групп CH₂, а также ИК спектры симметричных зонтичных колебаний групп CH₃ в области 1365—1380 см⁻¹ (в). В первой области (см. рис. 2, а) наблюдаются две интенсивные полосы при 717 и 729 см⁻¹. Известно, что моноклинные *n*-парафины характеризуются *ромбической подъячейкой* ($Z = 2$) [1—3]. Известно также [17—20, 30], что для *n*-парафинов с ромбической подъячейкой характерны две интенсивные полосы 719,5 и 730 см⁻¹ примерно равной интенсивности, соответствующие маятниковым колебаниям (в фазе) соседних, трансляционно неэквивалентных метиленовых цепочек. Для парафинов с *триклинной подъячейкой* ($Z = 1$) характерна одна интенсивная полоса с частотой 717 см⁻¹. В случае *n*-парафина C₂₆H₅₄ интенсивность одной из полос (729,6 см⁻¹) гораздо меньше интенсивности другой полосы (717 см⁻¹). Путем графического разделения, с учетом равенства интенсивности двух полос в случае ромбической подъячейки, выделены полосы, соответствующие двум модификациям *n*-парафина C₂₆H₅₄ — триклинной и моноклинной (см. рис. 2, в). Из соотношения интегральных интенсивностей можно оценить относительное содержание этих модификаций. В нашем случае при комнатной температуре содержание фазы Tc_{cryst} примерно в 3 раза превосходит содержание фазы $1M_{cryst}$.

При повышении температуры до 35 °С в спектре (область маятниковых колебаний) не выявлено каких-либо существенных изменений (см. рис. 2, а, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры в протяженном интервале 36—59 °С наблюдается уменьшение частоты второй компоненты до 728 см⁻¹ (кривые 2 и 3). При температуре 60 °С наблюдается уже только одна широкая интенсивная полоса с частотой 721 см⁻¹ (кривая 4). Это свидетельствует о том,

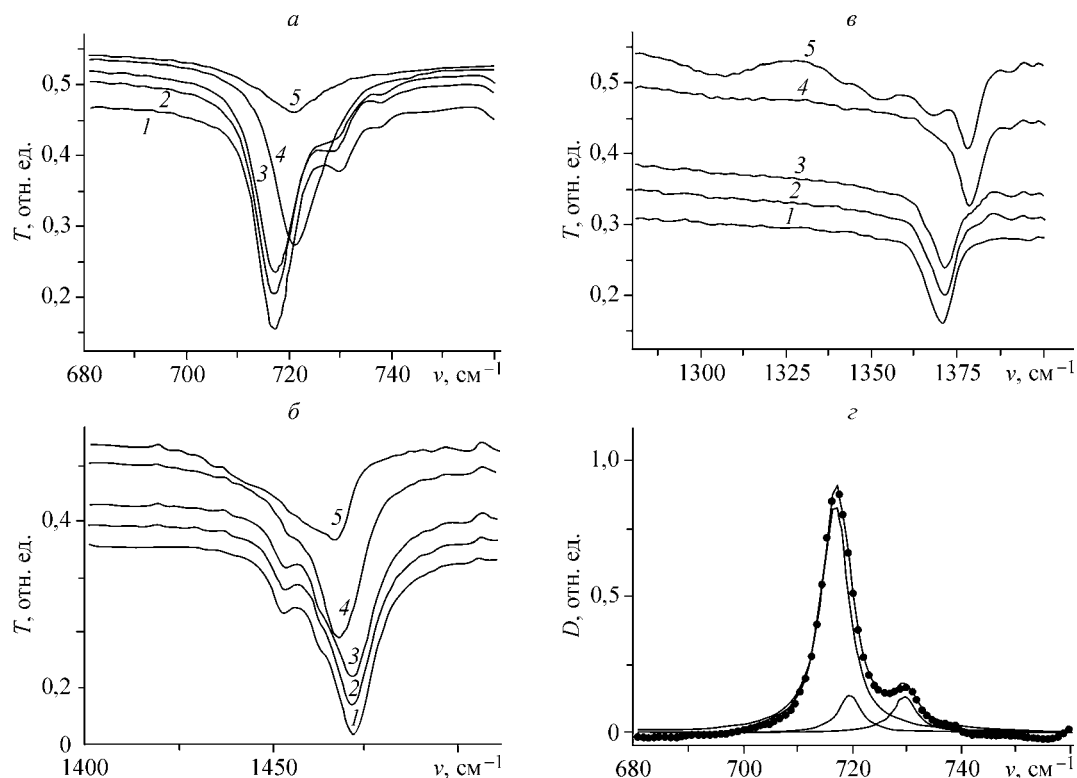


Рис. 2. Зависимость от температуры ИК спектров пропускания *n*-парафина $C_{26}H_{54}$ в области маятниковых (*a*), веерных и ножничных (*б*) колебаний групп CH_2 и зонтичных (*в*) колебаний групп CH_3 ; кривые 1, 2, 3, 4, 5 измерены при температуре 22, 55, 59, 60 и 64 °С соответственно; отдельно показано графическое разделение оптической плотности D полос в области маятниковых колебаний (22 °С) (*з*)

что в интервале 59—60 °С произошел полиморфный переход из кристаллического состояния *cryst* (*тепловые* колебания молекул относительно эквивалентных фиксированных положений равновесия) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* (*хаотически-крутильные* колебания молекул относительно изменяющихся во времени положений равновесия). Переход в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (*свободное вращение* молекул вокруг своих осей), по-видимому, осуществляется в интервале температур 60—64 °С, так как при 64 °С вещество плавится. При этом в спектре наблюдается широкая полоса с частотой 720 cm^{-1} , однако ее интенсивность уменьшается примерно в 4 раза (кривая 5), что характерно для расплавов *n*-парафинов.

Аналогичные выводы об особенностях фазовых переходов *n*-парафина $C_{26}H_{54}$ можно сделать при рассмотрении полос в области 1460—1480 cm^{-1} (см. рис. 2, *б*). Однако в этой области, кроме ножничных колебаний групп CH_2 , наблюдаются антисимметричные колебания групп CH_3 (примерно 1460 cm^{-1}), что осложняет разделение полос и проведение количественных вычислений. Кроме того, при температуре 64 °С (начало плавления) наблюдается появление нескольких новых полос (1368, 1352, 1340 и широкая 1303 cm^{-1}), соответствующих деформационным колебаниям различных фрагментов изогнутых метиленовых цепочек (см. рис. 2, *в*). Эти полосы, согласно литературным данным [15, 16], могут быть отнесены к колебаниям следующих фрагментов изогнутых метиленовых цепей:

1306 и 1367 cm^{-1} — плоские и неплоские веерные колебания групп CH_2 во фрагментах G, TG и GTG';

1342 cm^{-1} — веерное колебание группы CH_2 в конформациях TG, около группы CH_3 ;

1359 cm^{-1} — веерное колебание группы CH_2 , изолированной между двумя структурами G;

1472 и 1463 cm^{-1} — ножничные колебания группы CH_2 в случае ромбической подъячейки;

1471 cm^{-1} — ножничное колебание группы CH_2 в случае триклинной подъячейки.

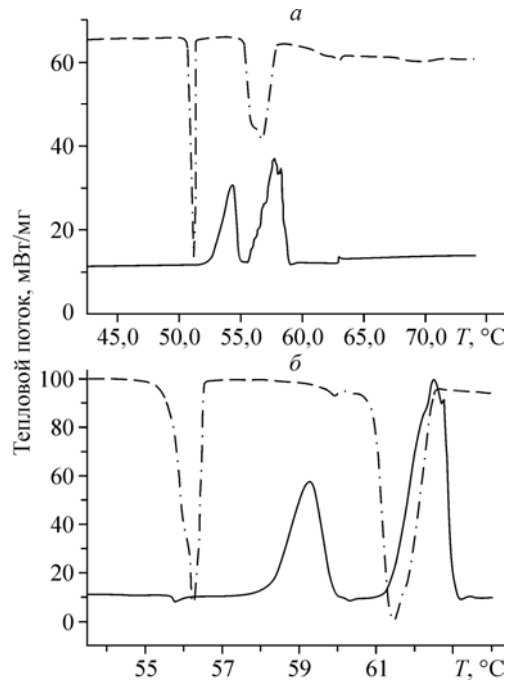
Рис. 3. Термограммы *n*-парафинов C₂₆H₅₄ (а) и C₂₈H₅₈ (б), полученные при нагревании образца (сплошная кривая) и охлаждении его расплава (штриховая)

Зонтичные колебания групп CH₃ (см. рис. 2, в) чувствительны к изменению окружения и межслоевым взаимодействиям. Для кристаллической фазы положение максимума полосы 1371 см⁻¹ сохраняется вплоть до 59 °С (кривая 3). Переход в ротационно-кристаллическую фазу ($T \approx 60$ °С) сопровождается сдвигом этой полосы в сторону бóльших частот (1378 см⁻¹, кривая 4), что свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния. Однако при этом полосы, соответствующие изогнутым конформерам, еще не проявляются (кривая 4), т.е. метиленовые цепочки *n*-парафина C₂₆H₅₄ полностью вытянуты — находятся в *транс*-конфигурации. Дальнейшее повышение температуры вплоть до температуры плавления не приводит к изменению положения полосы 1378 см⁻¹ (кривая 5).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. На рис. 3, а приведены термограммы *n*-парафина C₂₆H₅₄, полученные методом ДСК в режимах нагревания (сплошная кривая) и охлаждения (штриховая). Согласно этим данным, обратимый фазовый переход I рода из кристаллического состояния в ротационно-кристаллическое (cryst ↔ rot.1) осуществляется при температуре 54,3 (нагревание) и 51,0 °С (охлаждение); энтальпия перехода составляет 91,7 Дж/г. Обратимый переход II рода из низкотемпературного ротационно-кристаллического состояния в высокотемпературное ротационно-кристаллическое (rot.1 ↔ rot.2) происходит примерно при температуре 56,5 (нагревание) и 56,0 °С (охлаждение). Обратимое превращение твердой фазы в жидкую (rot.2 ↔ L) происходит при температуре 57,7 (нагревание) и 56,5 °С (охлаждение); энтальпия этого перехода составляет 166,7 Дж/г. Данные ДСК весьма удовлетворительно согласуются с соответствующими данными терморентгенографии (табл. 1). Небольшие расхождения данных терморентгенографии и ДСК с данными ИК спектроскопии обусловлены, на наш взгляд, разным фазовым состоянием исходных образцов *n*-парафина C₂₆H₅₄.

***n*-Парафин C₂₈H₅₈.** Исходный образец этого *n*-парафина характеризуется двухслойной моноклинной кристаллической полиморфной модификацией 2*M*_{cryst}. При охлаждении расплава образец этого *n*-парафина кристаллизуется в однослойной моноклинной модификации 1*M*_{cryst}. Методом терморентгенографии изучена модификация 2*M*_{cryst}, методом ИК спектроскопии — модификация 1*M*_{cryst} (это обусловлено способом приготовления образца), а методом ДСК — обе названные модификации.

Терморентгенография. На рис. 4 показана температурная зависимость параметров *a* и *b*



Т а б л и ц а 1

Температура фазовых переходов *n*-парафина C₂₆H₅₄, установленная разными методами в режиме нагревания образца

Метод	Исходная фаза	Температура, °С		
		Переход cryst → rot.1	Переход rot.1 → rot.2	Плавление rot.2 → L
Терморентгенография	<i>T_c</i>	54,0	55,8	57,5
ИК спектроскопия	<i>T_c</i> + 1 <i>M</i>	59,5	Не определена	64,0
ДСК	<i>T_c</i>	54,3	56,5	57,7

(а), *c* (б), β (в) и объема *V* (г) двухслойной моноклинной и ромбической ячеек этого *n*-парафина. Для удобства параметры моноклинной и ромбической ячеек представлены в виде [3, 23]: $a_{Or} = a_M \sin \beta$, $b_{Or} = b_M / \sqrt{3}$ и $c_{Or} = c_M \sin \beta$.

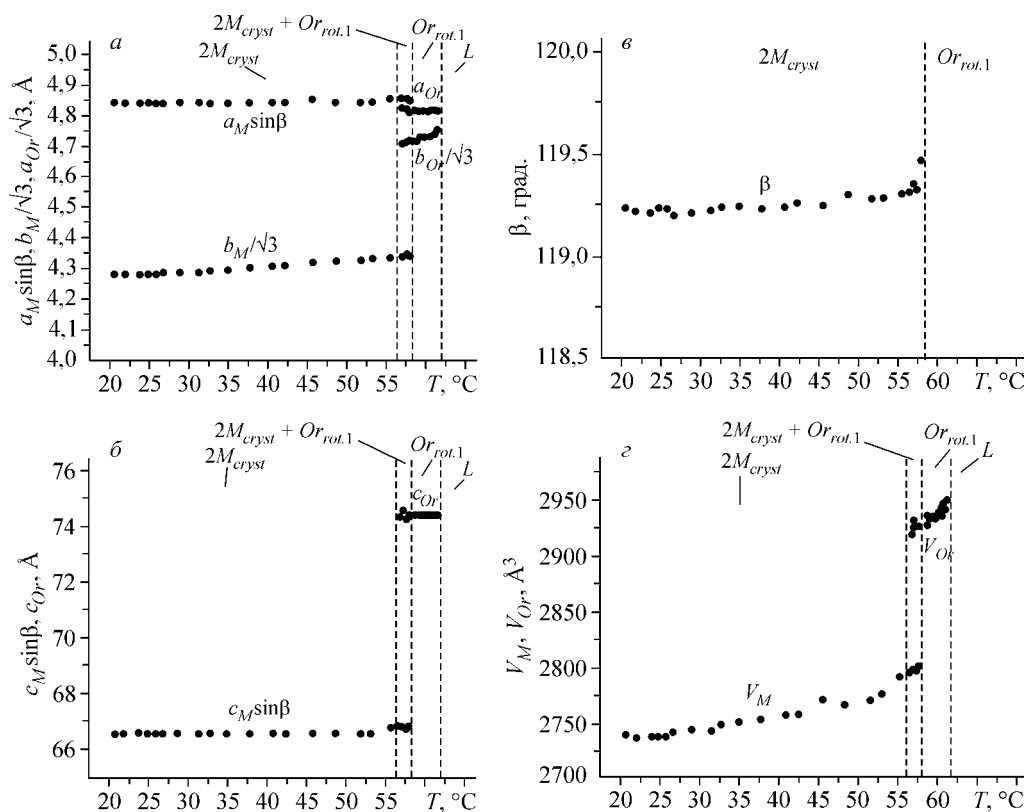


Рис. 4. Зависимость от температуры параметров a и b (а), c (б), β (в) и объема V (г) моноклинной и ромбической ячеек n -парафина $C_{28}H_{58}$

Очень протяженный по температуре этап нагревания (20,5—55,8 °С) сопровождается лишь тепловым расширением структуры n -парафина, о чем свидетельствует незначительное и монотонное увеличение параметров и объема V (на 1,5—2,0 %) его моноклинной ячейки. При дальнейшем нагревании на дифрактограмме при температуре 55,9 °С появляются дополнительные рефлексы типа $00l$, а также рефлексы 110 и 020 , характерные для *низкотемпературной ромбической ротационно-кристаллической* фазы $Or_{rot.1}$. В узком интервале температур (около 2 °С) обе фазы — моноклинная кристаллическая $2M_{cryst}$ и ромбическая ротационно-кристаллическая $Or_{rot.1}$ — существуют совместно. Моноклинно-ромбическое превращение полностью осуществляется при 57,6 °С и сопровождается резким скачком объема V (на 4,5 %) и других параметров элементарной ячейки, что позволяет его относить к фазовым переходам I рода. В следующем температурном интервале 57,6—61,5 °С параметры a_{Or} и $b_{Or}/\sqrt{3}$ ромбической ячейки фазы $Or_{rot.1}$ интенсивно сближаются, что соответствует термическим деформациям структуры этого n -парафина в направлении ромбическо-гексагонального полиморфного перехода. Однако переход в высокотемпературную гексагональную ротационно-кристаллическую фазу $H_{rot.2}$ не успевает осуществиться — при 61,5 °С вещество плавится.

Моноклинно-ромбическое превращение *необратимо* по температуре: при обратном ходе процесса (охлаждении расплава) низкотемпературная ромбическая ротационно-кристаллическая фаза $Or_{rot.1}$ переходит не в исходную двухслойную моноклинную фазу $2M_{cryst}$, а в *однослойную* моноклинную фазу $1M_{cryst}$ ($2M_{cryst} \rightarrow 2M_{cryst} + Or_{rot.1} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow L \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow 1M_{cryst}$). И снова подчеркнем, теперь уже на примере *моноклинного* n -парафина $C_{28}H_{58}$, что полиморфный переход из моноклинной фазы в ромбическую является одновременно переходом из кристаллического состояния вещества в низкотемпературное ротационно-кристаллическое (гистерезис ~1—2 °С).

Инфракрасная спектроскопия. Фрагменты ИК спектров n -парафина $C_{28}H_{58}$ показаны на рис. 5. Они представлены в тех же спектральных областях, как и спектры n -парафина $C_{26}H_{54}$

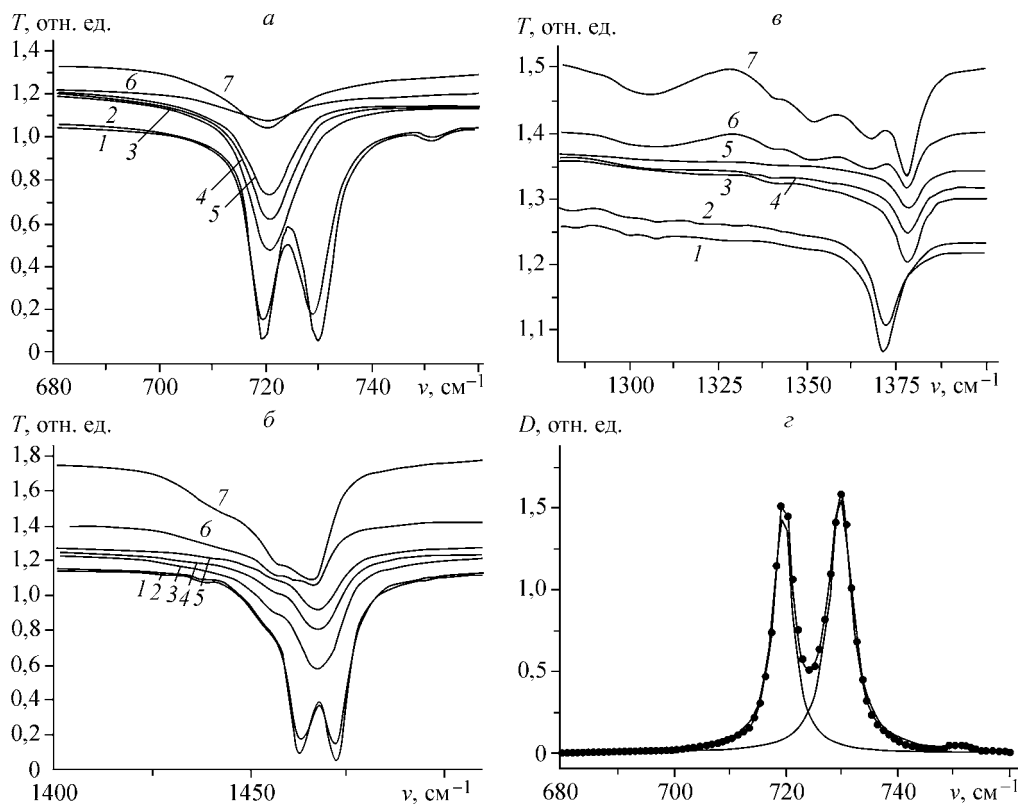


Рис. 5. Зависимость от температуры ИК спектров пропускания *n*-парафина C₂₈H₅₈ в области маятниковых (*a*), всерных и ножничных (*б*) колебаний групп CH₂ и зонтичных (*в*) колебаний групп CH₃; кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 измерены при температуре 28, 60, 61, 62, 63, 65 и 70 °С соответственно; отдельно показано графическое разделение оптической плотности *D* полос в области маятниковых колебаний (*T* = 28 °С) (*з*)

(см. рис. 2). В области маятниковых колебаний при 28 °С наблюдается четкий дублет интенсивных полос с частотами 720 и 730 см⁻¹ (см. рис. 5, *a*, кривая 1), характерный для кристаллической модификации *n*-парафинов с ромбической подъячейкой. Результат графического разделения этих полос показан на рис. 5, *з*. При нагревании образца до 61 °С никаких заметных изменений в ИК спектре не наблюдается за исключением незначительного уширения полос и уменьшения их пиковой интенсивности (см. рис. 5, *a*, кривая 2). Об этом же свидетельствуют и представленные на рис. 6 кривые температурной зависимости параметров ИК полос поглощения 720 (I) и 730 (II) см⁻¹ — компонентов давидовского расщепления $\Delta\nu_{I,II}$ маятниковых колебаний метиленовых цепей соседних трансляционно неэквивалентных молекул в ромбической подъячейке ($Z = 2$). Известно, что величина давидовского расщепления $\Delta\nu_{I,II} = \nu_{II} - \nu_I$ — величина расщепления дублета полос 720 (I) и 730 (II) см⁻¹ — является характеристикой резонансного взаимодействия между метиленовыми цепочками в слое [18, 19]. В интервале температур 28,0—61,0 °С, т.е. в температурной области существования моноклинной фазы $1M_{\text{cryst}}$, все параметры давидовского дублета изменяются незначительно (см. рис. 6): монотонно уменьшается величина давидовского расщепления $\Delta\nu_{I,II}$ (*a*), увеличивается полуширина полос $\Delta\nu_{1/2}$ (*б*), что характеризует усиление теплового движения молекул вокруг их длинных осей, и изменяется положение их максимумов ν_{max} (*в*). При 61 °С наблюдается резкое изменение параметров ИК полос маятниковых колебаний: величина давидовского расщепления становится практически равной нулю (*a*), вместо двух полос ν_I и ν_{II} наблюдается одна полоса с частотой 721 см⁻¹ (*б*) и полушириной 8 см⁻¹ (*в*), характерная для ромбической ротационно-кристаллической фазы $Or_{\text{rot.1}}$ [30]. Появление одной широкой полосы (см. рис. 5, *a*, кривая 3) связано с изменением формы теплового движения молекул — с переходом *n*-парафина в низкотемпературное рота-

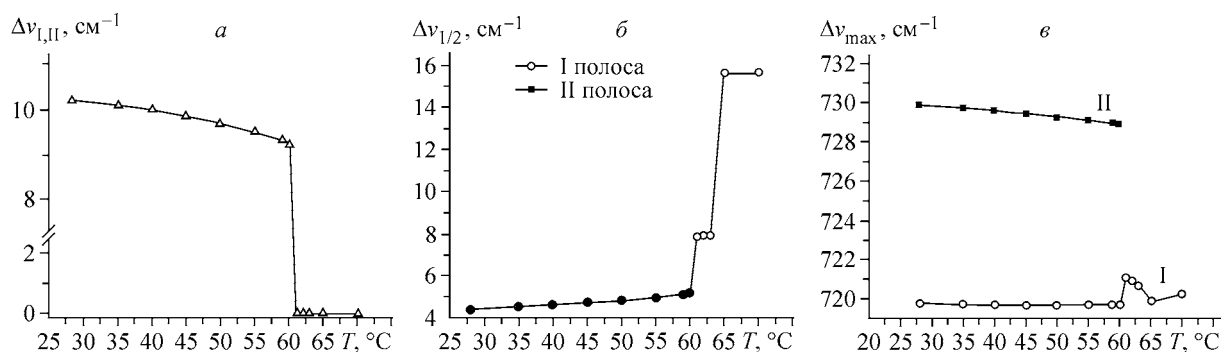


Рис. 6. Температурная зависимость величины давидовского расщепления $\Delta\nu_{I,II}$ (а), полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ (б) и положения максимумов полос ν_{\max} (в) в области маятниковых колебаний групп CH_2 *n*-парафина $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$

онно-кристаллическое состояние. Напомним, что это состояние характеризуется хаотическими крутильными колебаниями молекул вокруг своих длинных осей. Такое тепловое движение молекул, так называемое "заторможенное вращение", приводит к нарушению их ориентационного порядка в структуре и, соответственно, к эквивалентности молекулярных позиций в ромбической ячейке ротационной фазы $Or_{\text{rot.1}}$. В свою очередь, нарушение ориентационного порядка приводит к скачкообразному уменьшению до нуля величины давидовского расщепления $\Delta\nu_{I,II}$ (см. рис. 6, а). Кроме того, при фазовом переходе скачком увеличивается частота деформационных (зонтичных) колебаний метильных групп (см. рис. 5, в) от 1371 см^{-1} (28°C) до 1378 см^{-1} (61°C) (кривые 1 и 3 соответственно), и это свидетельствует об ослаблении взаимодействия между слоями полностью вытянутых парафиновых молекул.

При 65°C резко уменьшается интенсивность полосы с частотой 721 см^{-1} , что отвечает переходу этого *n*-парафина в жидкую фазу. При этом величина $\Delta\nu_{I,II}$ становится равной нулю (см. рис. 6, а), а полуширина полосы увеличивается до 16 см^{-1} (б). При этой температуре вместо полностью вытянутых метиленовых цепей (*транс*-изомеры) наблюдается набор поворотных изомеров (*гош*-изомеры), что подтверждается появлением новых полос в области $1250\text{—}1370 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5, в, кривые 6 и 7), аналогично тому, что имело место в случае *n*-парафина $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ (см. рис. 2, в, кривая 5). Таким образом, появление новых полос, характеризующих различные изогнутые конформации молекул, наблюдается только при температуре плавления, т.е. и в случае этого *n*-парафина форма полностью вытянутых *транс*-изомеров сохраняется вплоть до плавления вещества.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. На рис. 3, б приведены термограммы *n*-парафина $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, полученные методом ДСК в режимах нагревания (сплошная кривая) и охлаждения (штриховая) образца. Согласно этим данным, фазовый переход I рода из кристаллического состояния в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние осуществляется при температуре $59,2$ (нагревание) и $56,2^\circ\text{C}$ (охлаждение). Превращение твердой фазы

Т а б л и ц а 2

Температура фазовых переходов *n*-парафина $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, установленная разными методами в режиме нагревания образца

Метод	Исходная фаза	Температура, $^\circ\text{C}$	
		Переход $\text{cryst} \rightarrow \text{rot.1}$	Плавление $\text{rot.1} \rightarrow L$
Терморентгенография	2М	57,6	61,5
ИК спектроскопия	1М	60,5	64,0
ДСК (первый нагрев)	2М	59,2	62,5
ДСК (второй нагрев)	1М	59,5	63,0

в жидкую происходит при температуре $62,5$ (нагревание) и $61,4^\circ\text{C}$ (охлаждение).

Данные всех трех методов исследования (терморентгенография, ИК спектроскопия и ДСК) *n*-парафина $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ достаточно удовлетворительно согласуются между собой (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Здесь обсудим один из важных, на наш взгляд, итогов исследований четных длинноцепочечных *n*-парафи-

нов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈, выполненных с использованием методов терморентгенографии, ИК спектроскопии и ДСК в широком температурном диапазоне — от комнатной температуры до плавления вещества.

Экспериментально установлено, что в нормальном гомологическом ряду *четных* парафинов *n*-C₂₆H₅₄ является третьим (и "последним") парафином, испытывающим полную цепочку твердофазовых превращений: кристаллическое состояние *cryst* → низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* → высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.2*. Ранее [3] нами были выявлены подобные твердофазовые превращения при изучении еще двух четных *n*-парафинов C₂₂H₄₆ и C₂₄H₅₀. Более короткоцепочечные четные *n*-парафины C₁₈H₃₈ и C₂₀H₄₂ не успевают перейти в гексагональную высокотемпературную ротационно-кристаллическую фазу *H_{rot.2}* — вещество плавится раньше. Заметим, что все три *n*-парафина (C₂₂H₄₆, C₂₄H₅₀ и C₂₆H₅₄), испытывающие полную цепочку превращений, кристаллизуются при комнатной температуре в *триклинной* сингонии. Начиная с *n*-парафина C₂₈H₅₈, четные *n*-парафины кристаллизуются при комнатной температуре в *моноклинной* сингонии (однослойная *1M* и двухслойная *2M* модификации) и, начиная с этого же номера, четные *n*-парафины перестают испытывать твердофазовые превращения в полном объеме — для них установлен только переход из кристаллического состояния *cryst* в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1*. Основанием для этого утверждения служат результаты экспериментального изучения моноклинных *n*-парафинов, представленные как в данной работе (*n* = 28), так и в других наших публикациях (*n* = 30, 32, 34 и 36) [23, 31, 38—40]. Таким образом, в гомологическом ряду *четных моноклинных n*-парафинов ни для одного из его представителей не установлена полная цепочка твердофазовых превращений. Из этого следует, что *n*-парафины C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ являются "пограничными" четными гомологами не только в отношении присущего им разнообразия кристаллических полиморфных модификаций, но и в отношении поведения при нагревании — полноты испытываемых ими твердофазовых превращений. Причины разнообразия кристаллических полиморфных модификаций обсуждаются в [17, 18].

Ранее [3, 41] в гомологическом ряду *нечетных ромбических n*-парафинов нами также была выявлена высокотемпературная гексагональная ротационно-кристаллическая фаза *H_{rot.2}* у гомологов со "средними" номерами *n*: C₂₃H₄₈ и C₂₅H₅₂. Более короткоцепочечные, "более легкие" *n*-парафины C₁₇H₃₆, C₁₉H₄₀, C₂₁H₄₄ и более длинноцепочечный, "более тяжелый" *n*-парафин C₂₇H₅₆ не испытывают переход в гексагональную фазу *H_{rot.2}*. Таким образом, в гомологическом ряду *n*-парафинов (*n* = 17—36) только пять его представителей (нечетные ромбические *n*-парафины C₂₃H₄₈ и C₂₅H₅₂ и четные триклинные *n*-парафины C₂₂H₄₆, C₂₄H₅₀ и C₂₆H₅₄) могут находиться в высокотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии *rot.2*. Сказанное справедливо лишь для *n*-парафинов высокой степени гомологической чистоты. Уже незначительная добавка примеси даже соседнего гомолога может сильно сказаться на термическом поведении таких "загрязненных" *n*-парафинов — по существу, уже твердых растворов. Например, добавка ~2 мол.% к *n*-парафину C₂₁H₄₄ более длинноцепочечного соседнего примесного гомолога C₂₃H₄₈ и примерно такая же добавка к *n*-парафину C₂₇H₅₆ более короткоцепочечного примесного гомолога C₂₅H₅₂ оказывается достаточной для того, чтобы осуществилась полная цепочка твердофазовых превращений. Более того, в случае твердых растворов имеет место еще одно фазовое превращение — переход из низкотемпературного ротационно-кристаллического состояния *rot.1* в промежуточное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1 + 2* [3, 42]. По форме теплового движения молекул и температурной области проявления это ротационно-кристаллическое состояние является промежуточным между низкотемпературным и высокотемпературным типами ротационно-кристаллических состояний.

Авторы благодарят Т.В. Безродную и Т.А. Гаврилко за помощь в проведении температурных измерений ИК спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-64733).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мнюх Ю.В. // Журн. структур. химии. – 1960. – **1**, № 3. – С. 370 – 388.
2. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
3. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. – СПб.: Нева, 2002.
4. Broadhurst M.G. // J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A. – 1966. – **12**, N 3. – P. 241 – 249.
5. Muller A. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. – 1932. – **138**. – P. 14 – 530.
6. Schaerer A.A., Bayle G.G., Mazee W.H. // Rec. Trav. Chim. – 1956. – **75**, N 5. – P. 513 – 528.
7. Doucet J., Denicolo I., Craevich A.F., Germain C. // J. Chem. Phys. – 1984. – **80**, N 4. – P. 1647 – 1651.
8. Sirota E.B., Singer D.M. // Ibid. – 1994. – **101**, N 15. – P. 1873 – 1882.
9. Martin J.M.Jr., Johnson R.W.B., O'Neal M.J. // Spectrochim. Acta. – 1958. – **12**, N 1. – P. 12 – 16.
10. Nielsen J.R., Hathaway C.E. // J. Mol. Spectroscop. – 1963. – **10**, N 5. – P. 366 – 377.
11. Barnes J.D., Fanconi B.M. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 10. – P. 5190 – 5192.
12. Zerbi G., Mugni R., Gussoni M. et al. // Ibid. – 1981. – **75**. – P. 3175 – 3194.
13. Snyder R.G., Maroncelli M., Qi S.P., Strauss H.L. // Science. – 1981. – **214**, N 4517. – P. 188 – 190.
14. Taylor M.G., Kelusky E.C., Smith I.C.P. et al. // J. Chem. Phys. – 1983. – **78**, N 8. – P. 5108 – 5112.
15. Maroncelli M., Qi S.P., Strauss H.L., Snyder R.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1982. – **104**. – P. 6237 – 6247.
16. Maroncelli M., Strauss H.L., Snyder R.G. // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 6. – P. 2811 – 2824.
17. Danchuk V.D., Kravchuk A.P., Makarenko S.P. et al. // Proc. Intern. Soc. Optical Engineering. – 2002. – **4938**. – P. 185 – 189.
18. Puchkovska G.A., Makarenko S.P., Danchuk V.D. et al. // J. Mol. Struct. – 2002. – **614**, N 1–3. – P. 159 – 166.
19. Makarenko S.P., Puchkovska G.A., Kotelnikova E.N., Filatov S.K. // Ibid. – 2004. – **704**. – P. 25 – 30.
20. Puchkovska G.A., Danchuk V.D., Makarenko S.P. et al. // Ibid. – 2004. – **708**. – P. 39 – 45.
21. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Матер. X Съезда Росс. минералог. о-ва РАН "Минералогия во всем пространстве сего слова". – СПб., 2004. – С. 103 – 104.
22. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Чаженгина С.Ю., Филатов С.К. // Матер. II Росс. совещ. по органич. минералогии. – Петрозаводск, 2005. – С. 26 – 28.
23. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Записки РМО. – 2006. – № 3. – С. 101 – 122.
24. Schaerer A.A., Busso C.J., Smith A.E., Skinner L.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – **77**. – P. 2017 – 2019.
25. Ohlberg S.M. // J. Phys. Chem. – 1959. – **63**, N 2. – P. 248 – 250.
26. Smith A.E. // Bull. Amer. Phys. Soc. – 1961. – **6**, N 2. – P. 171.
27. Boistelle R., Simon B., Pepe G. // Acta Crystallogr. – 1976. – **B32**. – P. 1240 – 1243.
28. Denicolo I., Doucet J., Craevich A.F. // J. Chem. Phys. – 1983. – **78**, N 3. – P. 1465 – 1469.
29. Gerson A.R., Roberts K.J., Sherwood J.N. // Acta Crystallogr. – 1992. – **B48**. – P. 746 – 747.
30. Puchkovska G.A., Danchuk V.D., Kravchuk A.R., Kukelski J.I. // J. Mol. Struct. – 2004. – **704**. – P. 119 – 123.
31. Гнатюк И., Пучковская Г., Котельникова Е. и др. // Матер. II Росс. совещ. по органич. минералогии. – Петрозаводск, 2005. – С. 13 – 14.
32. Котельникова Е.Н., Осадчая Л.М., Романова В.В. и др. // Вестник СПбГУ. – 1997. – Сер. 3, вып. 3. (№ 17). – С. 73 – 80.
33. Котельникова Е.Н., Осадчая Л.М., Туманова С.Ю. и др. Успехи функциональной нейрохимии. – СПб.: СПбГУ, 2003. – С. 207 – 213.
34. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Чуканов Н.В. // Записки ВМО. – 2004. – № 3. – С. 80 – 92.
35. Чаженгина С.Ю., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Там же. – № 5. – С. 26 – 49.
36. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Матер. II Росс. совещ. по органич. минералогии. – Петрозаводск, 2005. – С. 24 – 26.
37. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975.
38. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Пучковская Г.А. // Матер. XV Росс. совещ. по эксперим. минералогии. – Сыктывкар, 2005. – С. 296 – 298.
39. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Пучковская Г.А., Филатов С.К. // Матер. Межд. конф. "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов". – Казань, 2005. – С. 198 – 200.
40. Puchkovska G.A., Danchuk V.D., Kotelnikova E.N. et al. // Book of Abstr. XX Congress Intern. Union of Crystallography. – Florence, 2005. – P. 318 – 319.
41. Каретников И.А. // Вестник СПбГУ. – 2005. – Сер. 7, Вып. 2. – С. 103 – 104.
42. Chazhengina S.Yu., Kotelnikova E.N., Filippova I.V., Filatov S.K. // J. Mol. Struct. – 2003. – **647**. – P. 243 – 257.