

УДК 548.3:539.194

**МОРФОТРОПИЯ, ПОЛИМОРФИЗМ И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ  
НЕЧЕТНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  $C_nH_{2n}O_2$   
В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ  $n = 11—21$** **Ю.М. Трушкина, Е.Н. Котельникова**

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: elena@ek7740.spb.edu

Статья поступила 30 января 2014 г.

Получены рентгенографические характеристики нечетных одноосновных карбоновых кислот (или жирных кислот)  $C_nH_{2n}O_2$  с  $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ . Установлено, что все исходные образцы (реактивы) этих кислот являются двухфазными. У кислоты с  $n = 11$  выявлены триклинная  $Tc$  (пр. гр.  $P-1$ ) и моноклинная  $M_3$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ) модификации, у кислоты с  $n = 13$  — триклинная  $Tc$  (пр. гр.  $P-1$ ) и двухслойная моноклинная  $2M$  (пр. гр.  $A2/a$ ) модификации, а у кислот с  $n = 15, 17, 19$  и  $21$  — две моноклинные  $M_1$  (пр. гр.  $P2_1/a$ ) и  $M_3$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ) модификации. Показано, что в гомологическом ряду и в индивидуальных гомологах жирных кислот нашли отражение такие важнейшие кристаллохимические явления, как морфотропия и полиморфизм соответственно. Изучены термические фазовые превращения нечетных жирных кислот на примере пентадекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$ . Установлено, что вблизи температуры плавления вещества ( $52\text{ }^\circ\text{C}$ ) в интервале температур  $45—50\text{ }^\circ\text{C}$  моноклинная фаза  $M_1$  этой кислоты испытывает полиморфное превращение в высокотемпературную двухслойную моноклинную фазу  $2M$ . Выполнен сравнительный анализ полученных результатов с данными, известными в литературе. Разработана экспрессная безэталоновая методика диагностики гомологов (число  $n$ ) и полиморфных модификаций одноосновных карбоновых кислот.

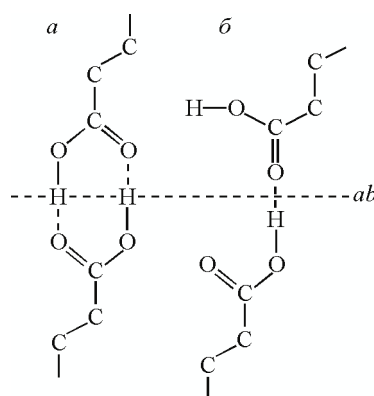
**Ключевые слова:** одноосновные карбоновые кислоты, нечетные жирные кислоты, полиморфизм, морфотропия, термические фазовые превращения, экспрессная методика диагностики, порошковая рентгенография, терморентгенография.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одноосновные карбоновые кислоты с общей формулой  $C_nH_{2n}O_2$  (или  $C_nH_{2n-1}COOH$ ) образуют гомологический ряд, относятся к классу нормальных алифатических соединений, т.е. к соединениям с открытой неразветвленной цепью атомов углерода. Твердые гомологи ( $n \geq 10$ ) называют также жирными кислотами, так как в виде сложных эфиров они входят в состав природных жиров и масел. Четные гомологи (четное число  $n$ ) чаще обнаруживаются у высших растений и животных, а нечетные (нечетное число  $n$ ) — у низших растений и животных, а также у бактерий [ 1 ]. Жирные кислоты используются для производства резины, пластмассы, моющих средств, косметики, лекарств и др.

Молекула одноосновной карбоновой кислоты представляет собой зигзагообразную углеводородную цепочку из метиленовых групп  $-CH_2-$ ; к каждому атому углерода присоединяются два других углеродных атома и два атома водорода. Один торец цепочки завершает метильная группа  $CH_3$ , а другой — карбоксильная группа  $COOH$ , которая, в свою очередь, состоит из двух групп: карбонильной  $C=O$  и гидроксильной  $O-H$ . Молекулы этих кислот объединяются в centrosymmetric димеры с помощью водородных связей, образующихся между карбоксиль-

Рис. 1. Различие в угле наклона карбоксильных групп димерных молекул к плоскости  $ab$  у четных ( $a$ ) и нечетных ( $b$ ) одноосновных карбоновых кислот



ными группами  $\text{COOH}$  соседних молекул [2]. Способ образования димерной молекулы может быть разным у гомологов разной четности. Это различие определяется различиями в угле наклона карбоксильных групп относительно оси цепочки четных и нечетных молекул к плоскости  $ab$  (рис. 1). В свою очередь, от величины угла наклона зависит расстояние между соседними карбоксильными группами [3].

Полностью вытянутые димерные молекулы располагаются слоями, в которых длинные оси выстраиваются параллельно друг другу. Взаимодействие между слоями определяется метильными группами  $\text{CH}_3$ , которыми завершаются торцы димерных молекул. Упаковка димерных молекул жирных кислот напоминает упаковку молекул в других органических веществах, таких как  $n$ -парафины, алифатические спирты, кетоны [4, 5 и др.].

Одноосновные карбоновые кислоты обнаруживают разнообразие полиморфных модификаций [3, 6—11]. В этих кислотах нашли отражение такие важнейшие кристаллохимические явления, как 1) морфотропия — разнообразие полиморфных модификаций в зависимости от длины и симметрии молекулы и 2) полиморфизм — разнообразие полиморфных модификаций в зависимости от способа получения кислоты, способа ее химической и термической обработки и температуры [10—12].

Судя по литературе, нечетные жирные кислоты изучены значительно хуже, чем четные. В банке порошковых дифракционных данных ICDD [13] содержатся сведения о многих четных кислотах, в том числе о кислотах в интервале значений  $n = 12—24$ . Однако, по мнению авторов [3], рентгенографические характеристики большинства из них или нуждаются в уточнении ( $n = 12$  и  $14$ ), или неполные ( $n = 20, 22$  и  $24$ ). Соответствующие данные для нечетных кислот в этом банке отсутствуют вовсе. В Кембриджской базе структурных данных CSD [14] представлены сведения о некоторых четных и нечетных жирных кислотах, основанные на результатах структурных исследований, выполненных в разные годы с разной степенью детальности и качества. Ранее, А.В. Ли и Е.Н. Котельникова [3] получили и уточнили кристаллохимические характеристики четных кислот ( $n = 12, 14, 16, 18, 20, 22$  и  $24$ ), а также изучили их разнообразные смеси в двух бинарных и одной тройной системах.

В этой статье представлены: 1) результаты кристаллохимического изучения шести нечетных жирных кислот с  $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ ; 2) экспрессная методика диагностики разных модификаций четных и нечетных жирных кислот в ряду значений  $n = 11—24$ ; 3) интерпретация термических фазовых превращений нечетных жирных кислот на примере пентадекановой кислоты  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** Изучены образцы реактивов шести нечетных одноосновных карбоновых кислот — ундекановой  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , тридекановой  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , пентадекановой  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , гептадекановой  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , нонадекановой  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$  и хенэйкозановой  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$ . Гомологическая чистота реактивов 97—99 %, фирма-изготовитель Sigma-Aldrich. Исследования низшего члена ряда — кислоты  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  — проводили при температуре  $-20^\circ\text{C}$  из-за того, что эта кислота при комнатной температуре находится в полужидком состоянии. Образец кислоты  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$  исследовали в исходном состоянии и после его обработки этанолом в течение 1,5 ч в емкости объемом 200 мл.

**Методы исследования.** *Рентгенография.* Плоский порошковый препарат насыпали на сухую или смоченную этанолом стеклянную подложку. Исследования проводили на автоматических дифрактометрах Rigaku MiniFlex II (анод Cu) и Phaser D2 Bruker (анод Cu). В качестве

внутреннего стандарта использовали германий или кремний. Величина стандартного отклонения  $\Delta 2\theta$  не выходила за пределы 0,02 Å, в отдельных случаях она составляла 0,025—0,035 Å.

**Терморентгенография.** Плоский порошковый препарат насыпали на платиновую подложку и прикрепляли к ней с помощью этанола. Исследование кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$  осуществляли на дифрактометре Rigaku Ultima IV (анод Cu) от комнатной температуры до плавления вещества с шагом по температуре 5 °С.

**Обработка экспериментальных данных** включала индентирование рентгенограмм, определение сингонии, полиморфной модификации, пространственной группы, расчет параметров элементарной ячейки и др. с помощью программ PDWin, PdXL, UnitCell и Index.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Морфотропия и полиморфизм нечетных одноосновных карбоновых кислот

Получены кристаллографические характеристики (сингония, модификация, пространственная группа, индексы  $hkl$ , параметры элементарной ячейки, число формульных единиц  $Z$  и др.) шести нечетных жирных кислот с  $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ . Установлено, что исходный образец (реактив) каждой из перечисленных кислот представляет собой смесь двух модификаций. Для обозначения разных однослойных моноклинных ( $M$ ) модификаций нечетных и четных жирных кислот предлагается использовать символы с нечетными  $M_1$  и  $M_3$  и четными  $M_2$  и  $M_4^*$  подстрочными цифрами соответственно. Двухслойная моноклинная и триклинная модификации обозначены как  $2M$  и  $Tc$  соответственно.

У кислоты с  $n = 11$  выявлены триклинная  $Tc$  ( $P-1$ )\*\* и моноклинная  $M_3$  ( $P2_1/c$ ) модификации, у кислоты с  $n = 13$  — триклинная  $Tc$  ( $P-1$ ) и двухслойная моноклинная  $2M$  ( $A2/a$ ) модификации, у кислот с  $n = 15, 17, 19$  и  $21$  — две разные однослойные моноклинные  $M_1$  ( $P2_1/a$ ) и  $M_3$  ( $P2_1/c$ ) модификации. Во всех случаях основной (превалирующей) моноклинной фазой является фаза  $M_1$ , а дополнительной (примесной) — моноклинная  $M_3$ . В табл. 1 представлены параметры

Т а б л и ц а 1

Параметры и приведенный объем  $V/Z$  триклинной  $Tc$ , однослойных моноклинных  $M_1$  и  $M_3$  и двухслойной моноклинной  $2M$  ячеек нечетных жирных кислот ( $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ )

$n$	Модификация	Пр. гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$ , град.	$\beta$ , град.	$\gamma$ , град.	$V/Z$ , Å <sup>3</sup>
11	$Tc$	$P-1$	4,300(4)	4,957(4)	32,45(3)	90,1(1)	109,88(6)	112,2(1)	298
	$M_3$	$P2_1/c$	25,97(7)	4,890(1)	10,02(3)	90	98,0(2)	90	315
13	$Tc$	$P-1$	4,256(4)	4,933(3)	37,81(2)	90,6(1)	109,92(6)	111,9(1)	342
	$2M$	$A2/a$	9,842(4)	4,943(2)	73,59(4)	90	125,89(4)	90	363
15	$M_1$	$P2_1/a$	5,671(2)	7,453(2)	40,44(2)	90	117,47(3)	90	379
	$M_3$	$P2_1/c$	29,51(3)	4,900(4)	9,978(8)	90	97,67(8)	90	358
17	$M_1$	$P2_1/a$	5,602(3)	7,443(4)	45,07(2)	90	117,31(4)	90	417
	$M_3$	$P2_1/c$	33,09(2)	4,893(4)	10,017(8)	90	98,16(6)	90	402
19	$M_1$	$P2_1/a$	5,560(5)	7,430(8)	50,15(4)	90	117,50(7)	90	460
	$M_3$	$P2_1/c$	36,89(3)	4,886(3)	10,041(4)	90	98,16(7)	90	448
21	$M_1$	$P2_1/a$	5,585(4)	7,401(5)	54,96(3)	90	117,41(4)	90	504
	$M_3$	$P2_1/c$	40,58(2)	4,870(3)	10,027(4)	90	98,66(6)	90	490

В графе Модификация символы основных и примесных фаз обозначены полужирным и обычным начертанием соответственно.

\* Модификация  $M_4$  была выявлена нами у стеариновой кислоты  $C_{18}H_{36}O_2$  [ 11 ].

\*\* Здесь и далее в скобках указаны пространственные группы.

Т а б л и ц а 2

Параметры и приведенный объем  $V/Z$  триклинной и однослойных моноклинных ячеек нечетных жирных кислот ( $n = 11$  и  $21$ ) по нашим и литературным [14] данным

$n$	Модификация	Пр. гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$ , град.	$\beta$ , град.	$\gamma$ , град.	$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	Литература
11	$M_3$	$P2_1/c$	25,839(3)	4,9123(4)	10,028(1)	90	99,010(3)	90	315	Bond, 2004 [14]
	$Tc$	$P-1$	4,300(4)	4,957(4)	32,45(3)	90,1(1)	109,88(6)	112,2(1)	298	Наши данные
	$M_3$	$P2_1/c$	25,97(7)	4,89(1)	10,02(3)	90	98,0(2)	90	315	Gbabode et al., 2007 [14]
	$M_2^*$	$P2_1/a$	9,53	4,96	60,18	90	128,10	90	559	
21	$M_1$	$P2_1/a$	5,585(4)	7,401(5)	54,96(3)	90	117,41(4)	90	504	Наши данные
	$M_3$	$P2_1/c$	40,58(2)	4,870(3)	10,027(4)	90	98,66(6)	90	490	

\* Для этой нечетной кислоты авторы выбрали такую же моноклинную ячейку, как и у четных кислот моноклинной модификации  $M_2$ .

Т а б л и ц а 3

Параметры и приведенный объем  $V/Z$  триклинной  $Tc$  и однослойной моноклинной  $M_1$  ячеек нечетных жирных кислот ( $n = 13, 15, 17$  и  $19$ ) по нашим и литературным [14] данным

$n$	Модификация	Пр. гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$ , град.	$\beta$ , град.	$\gamma$ , град.	$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	Литература
13	$Tc$	$P-1$	4,272(1)	4,972(1)	37,686(8)	90,36(2)	109,44(2)	112,43(2)	345	Goto, Asada, 1980 [14]
	$Tc$	$P-1$	4,256(4)	4,933(3)	37,81(2)	90,6(1)	109,92(6)	111,9(1)	342	Наши данные
15	$Tc$	$P-1$	5,01	39,45	4,25	90,40	112,17	91,87	389	Sydow, 1954 [14]
	$M_1$	$P2_1/a$	5,671(2)	7,453(2)	40,44(2)	90	117,47(3)	90	379	Наши данные
17	$Tc$	$P-1$	5,561(1)	8,018(1)	47,90(1)	114,18(1)	114,96(1)	80,22(1)	442	Goto, Asada, 1984 [14]
	$M_1$	$P2_1/a$	5,602(3)	7,443(4)	45,07(2)	90	117,31(4)	90	417	Наши данные
19	$Tc$	$P-1$	5,553(2)	7,987(3)	44,612(5)	92,10(2)	93,05(2)	99,64(3)	487	Gbabode et al., 2006 [14]
	$M_1$	$P2_1/a$	5,560(5)	7,430(8)	50,15(4)	90	117,50(7)	90	460	Наши данные

элементарных ячеек всех изученных нами нечетных жирных кислот, а также их объемы  $V$ , приведенные к одной формульной единице  $V/Z$ . Далее приводится сравнительный анализ наших и литературных данных. Во всех случаях используются наши обозначения модификаций.

Согласно сведениям, содержащимся в структурной базе CSD [14], кислота с  $n = 11$  характеризуется моноклинной модификацией  $M_3$  [7], а кислота с  $n = 21$  — моноклинной модификацией  $M_2$  [8], такой же, как и у четных кислот [3]. Согласно нашим данным, помимо названных модификаций, у этих кислот выявлены также триклинная  $Tc$  ( $n = 11$ ) и две моноклинные  $M_1$  и  $M_3$  ( $n = 21$ ) модификации (табл. 2). Для кислот с  $n = 13, 15, 17$  и  $19$  в базе CSD [14] приводятся данные только для их триклинных модификаций (табл. 3). Формально теоретические рентгенограммы, рассчитанные нами из структурных данных [14], совпадают с нашими эксперимен-

тальными порошковыми рентгенограммами, полученными для основных фаз этих кислот. Однако принадлежность к триклинной  $Tc$  модификации была однозначно установлена только для кислоты с  $n = 13$ . Рентгенограммы основных фаз кислот с  $n = 15, 17$  и  $19$  нам удалось рассчитать как в триклинной  $Tc$ , так и в моноклинной  $M_1$  ячейках. При сравнении данных, приведенных в табл. 3, можно видеть, что во всех случаях приведенные объемы  $V/Z$  моноклинной ячейки ( $Z = 4$ ) существенно меньше приведенных объемов триклинной ячейки ( $Z = 2$ ). Выигрыш в объемах  $V/Z$  составляет приблизительно 3, 5 и 5 % для кислот с  $n = 15, 17$  и  $19$  соответственно. Таким образом, результаты сравнения приведенных объемов  $V/Z$  позволяют сделать выбор в пользу моноклинной ячейки, тем более что ее симметрия выше симметрии триклинной ячейки.

При использовании этанола для приготовления препарата фазовый состав изменился только у кислоты с  $n = 13$ : к двум фазам, установленным у исходного образца ( $Tc$  и  $2M$ ), добавилась третья фаза  $M_3$ . У кислот с  $n = 15, 17, 19$  и  $21$  фазовый состав остался таким же, как и у исходных образцов ( $M_1$  и  $M_3$ ). Однако, если к образцам этих кислот применить сравнительно длительную обработку этанолом, то в принципе их двухфазность может быть ликвидирована. В результате обработки этанолом в течение 1,5 ч образца кислоты с  $n = 15$  на его рентгенограмме присутствуют пики только основной фазы  $M_1$ .

Различия в объемах жирных кислот определяются, прежде всего, величиной параметра, соответствующего направлению удлинения цепочки — параметру  $c$  ( $Tc, M_1$  и  $2M$ ) или параметру  $a$  ( $M_3$ ) (см. табл. 1). Вариации двух других линейных параметров, соответствующих сечению молекулы в плоскости, перпендикулярной оси цепочки, — в плоскости  $ab$  ( $Tc, M_1$  и  $2M$ ) или в плоскости  $bc$  ( $M_3$ ), оказываются не существенными у всех представителей жирных кислот [11],  $n$ -парафинов [4, 15] и других алифатических соединений. Вариации параметров  $a$  и  $b$  обусловлены в основном угловыми параметрами  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  (триклинная модификация) и параметром  $\beta$  (моноклинная модификация).

В заключение этого раздела напомним, что нами впервые предложена и описана моноклинная модификация  $M_1$  (кислоты с  $n = 15, 17$  и  $19$ ) и впервые обнаружены триклинная  $Tc$  модификация у кислоты с  $n = 11$ , двухслойная моноклинная  $2M$  модификация у кислоты с  $n = 13$  и однослойная моноклинная  $M_3$  модификация у кислот с  $n = 15, 17, 19$  и  $21$ .

Все полиморфное разнообразие нечетных жирных кислот, включающее их основные и примесные фазы, демонстрируется на рис. 2. На нем показана зависимость приведенного объема  $V/Z$  триклинной  $Tc$  ( $P-1, Z = 2$ ) и моноклинных  $M_1$  ( $P2_1/a, Z = 4$ ),  $M_3$  ( $P2_1/a, Z = 4$ ) и  $2M$  ( $A2/a, Z = 8$ ) ячеек нечетных жирных кислот от длины молекулы. Из рассмотрения этой зависимости следует, что нечетные гомологи представляют собой морфотропный ряд, что каждый из гомологов характеризуется, как минимум, двумя разными полиморфными модификациями и что можно провести "модификационные границы" между кислотами с  $n = 11$  (фазы  $Tc$  и  $M_3$ ) и  $n = 13$  (фазы  $Tc$  и  $2M$ ) и между кислотами с  $n = 13$  (фазы  $Tc$  и  $2M$ ) и  $n = 15$  (фазы  $M_1$  и  $M_3$ ).

### Экспрессная методика диагностики одноосновных карбоновых кислот

Разработана экспрессная безэталонная методика идентификации гомологов разных полиморфных модификаций в морфотропном ряду жирных кислот. Подобная методика была разработана и успешно использована для идентификации состава и строения  $n$ -парафинов [4]. Дело в том, что из-за большой (десятки ангстрем) величины параметра, соответствующего удлинению цепочки, пики типа  $00l$  располагаются на рентгенограммах  $n$ -парафинов и жирных кислот в области очень малых углов отражения  $2\theta$ . Отсюда — большая ошибка в определении соответствующих межплоскостных расстояний и, соответственно, параметров элементарной ячейки. Для устранения экспериментальных ошибок обычно используется внутренний эталон (германий, кремний и др.), однако к области очень малых углов отражения  $2\theta$  подобрать эталон практически невозможно. Основу предложенной методики диагностики составляет представление о том, что величина  $\Delta 2\theta$  между пиками типа  $00l$  является персональной характеристикой (константой) каждой полиморфной модификации каждого гомолога (для конкретного излучения). Эта величина легко и быстро вычисляется и для ее определения не требуется использование эталона [3, 4, 11].

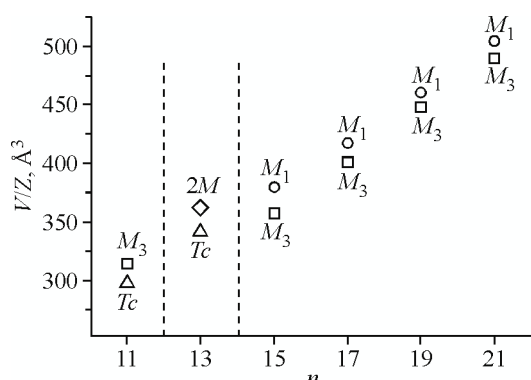


Рис. 2. Зависимость от длины молекулы (число  $n$ ) приведенного объема  $V/Z$  триклинной  $Tc$ , моноклинных однослойных  $M_1$  и  $M_3$  и двухслойной моноклинной  $2M$  ячеек модификаций нечетных жирных кислот. Штриховыми линиями показаны модификационные границы, остальные пояснения в тексте

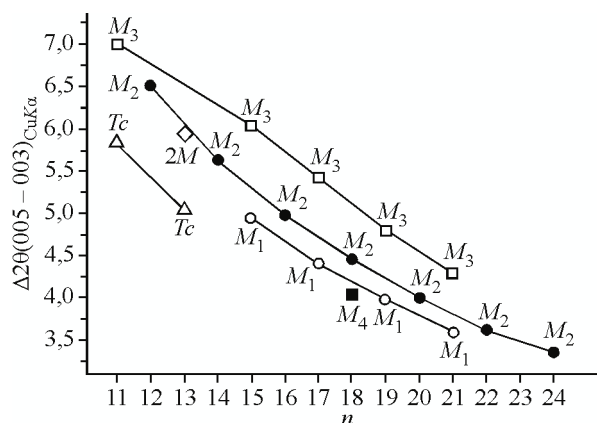


Рис. 3. Зависимость величины  $\Delta 2\theta(005—003)_{CuK\alpha}$  от длины молекулы (число  $n$ ) четных и нечетных жирных кислот. Обозначения модификаций приведены на рисунке, остальные пояснения в тексте

В случае жирных кислот в качестве такой характеристики удобно использовать величину  $\Delta 2\theta$  между пиками 003 и 005. На рис. 3 приведены зависимости величины  $\Delta 2\theta(005—003)_{CuK\alpha}$  от длины и четности молекулы жирных кислот разных модификаций. При построении зависимостей для всех нечетных и четных гомологов с  $n = 16$  и  $18$  использованы наши данные, а для четных гомологов с  $n = 12, 14, 20, 22$  и  $24$  — данные А.В. Ли и Е.Н. Котельниковой [3]. Можно видеть (см. рис. 3), что в отличие от нечетных кислот, четным кислотам не свойственно полиморфное разнообразие (исключение стеариновая кислота  $C_{18}H_{36}O_2$  [11]).

### Термические фазовые превращения пентадекановой кислоты

Изучено поведение при нагревании и охлаждении типичной нечетной одноосновной карбоновой кислоты — пентадекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$  моноклинной модификации  $M_1$ . Результаты исследования этой кислоты частично опубликованы в [12]. Для высокотемпературного эксперимента образец предварительно был обработан этанолом для того, чтобы избавиться от примесной моноклинной фазы  $M_3$ . При нагревании образца вплоть до  $45^\circ C$  пентадекановая кислота испытывает только термические деформации (рис. 4, а). При дальнейшем нагревании в интервале  $45—50^\circ C$  однослойная моноклинная фаза  $M_1$  испытывает полиморфный переход в высокотемпературную двухслойную моноклинную фазу  $2M$ . Температурный интервал существования фазы  $2M$  очень узкий, поскольку при  $52^\circ C$  вещество плавится. Охлаждение расплава до комнатной температуры осуществлялось в течение примерно 3 ч. Закристаллизованный расплав представляет собой сплавленную смесь двух моноклинных фаз  $M_1$  и  $2M$  (рис. 4, б).

В работе [8] также описывается твердофазовый полиморфный переход пентадекановой кислоты в высокотемпературную моноклинную фазу  $2M$  с той разницей, что исходная (низкотемпературная) фаза этой кислоты обозначается в этой работе как триклинная  $Tc$ . А.В. Ли и Е.Н. Котельникова [3] изучили термические фазовые превращения еще одной нечетной кислоты — нонадекановой  $C_{19}H_{38}O_2$ . В интервале  $59—61^\circ C$  они также наблюдали полиморфное превращение из низкотемпературной однослойной моноклинной фазы в высокотемпературную двухслойную моноклинную фазу ( $M_1 \rightarrow 2M$ ). Таким образом, результаты терморентгенографических исследований нечетных кислот с  $n = 15$  [8, 12] и  $19$  [3] позволяют предположить, что переход в высокотемпературную моноклинную фазу  $2M$  возможен и в случае других гомологов нечетных жирных кислот с  $n > 15$ .

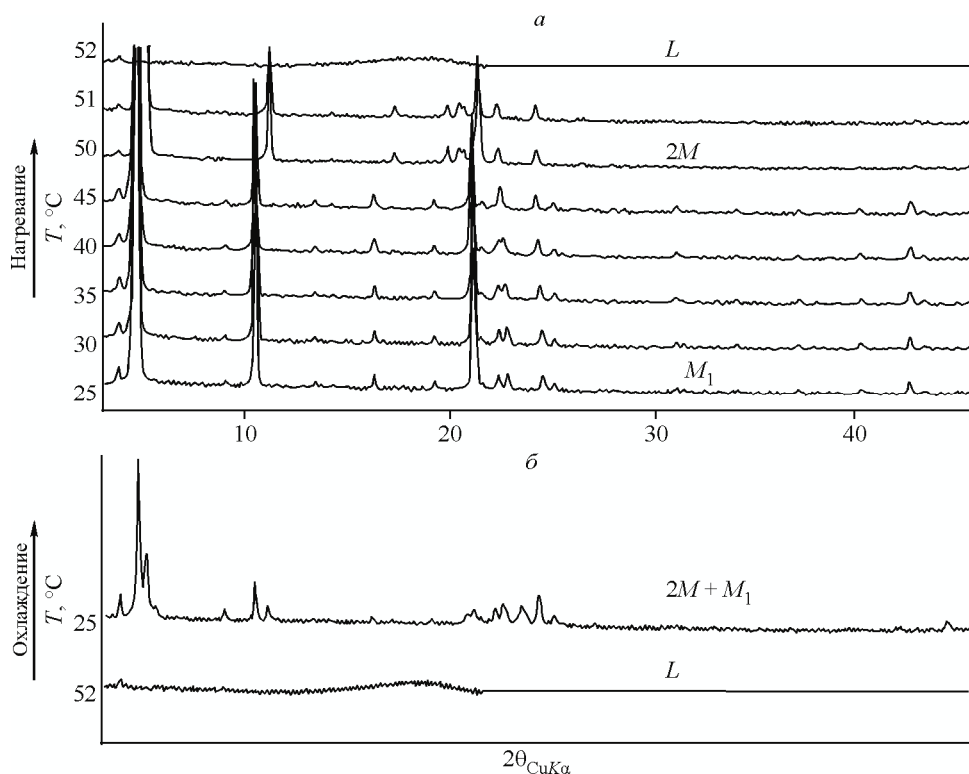


Рис. 4. Диффрактограммы пентадекановой кислоты  $C_{15}H_{30}O_2$ , полученные при разных температурах в режиме нагревания (а) и охлаждения (б) образца.

$L$  — жидкая фаза,  $M_1$  — моноклинная однослойная фаза и  $2M$  — моноклинная двухслойная фаза

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим наиболее значимые результаты, полученные при кристаллохимическом изучении синтетических аналогов природных жирных кислот.

1. Установлены рентгенографические характеристики (сингония, модификация, пространственная группа, индексы  $hkl$ , параметры элементарной ячейки, число формульных единиц  $Z$  и др.) у шести нечетных жирных кислот  $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ , что позволяет восполнить пробел в сведениях об этих кислотах в банке порошковых данных ICDD [13], а также уточнить имеющиеся о них данные в работах [6—9].

2. Выявлено разнообразие полиморфных модификаций нечетных жирных кислот в зависимости от длины молекулы (морфотропия): обнаружены три моноклинные  $M_1$ ,  $M_3$  и  $2M$  и одна триклинная  $Tc$  модификации в интервале значений  $n = 11—21$ . В случае кислот с  $n = 15, 17$  и  $19$  предложена моноклинная ячейка (модификация  $M_1$ ) взамен триклинной ячейки (модификация  $Tc$ ), известной в литературе [14]. В изученном морфотропном ряду нечетных кислот можно провести две модификационные границы — между кислотами с  $n = 11$  и  $13$  и с  $n = 13$  и  $15$ .

3. Выявлено разнообразие полиморфных модификаций в пределах каждого нечетного гомолога ( $n = 11, 13, 15, 17, 19$  и  $21$ ) в зависимости от способа его получения и химической обработки (полиморфизм). Установлено, что все исходные образцы (реактивы) представляют собой смеси кислот двух модификаций. Фазовый состав смесей оказывается разным у гомологов разной длины. На примере кислоты с  $n = 15$  показано, что двухфазность может быть ликвидирована после предварительной обработки образца этанолом:  $(M_1 + M_3) \rightarrow M_1$ .

4. Предложена экспрессная безэталонная методика диагностики гомологов и полиморфных модификаций четных и нечетных жирных кислот в гомологическом ряду  $n = 11—24$ . Для диагностики используется величина  $\Delta 2\theta_{CuK\alpha}$  между пиками типа 003 и 005 — персональная характеристика каждой полиморфной модификации каждого гомолога. С использованием этой вели-

чины выполнен сравнительный анализ всех изученных к настоящему времени кислот в зависимости от длины молекулы (число  $n$ ) и ее симметрии (четность числа  $n$ ).

5. Установлено, что при нагревании кислота  $C_{15}H_{30}O_2$  однослойной моноклинной модификации  $M_1$  испытывает полиморфный переход в двухслойную моноклинную модификацию  $2M$ . Эти, а также известные в литературе результаты аналогичного изучения кислот с  $n = 15$  [ 8 ] и  $n = 19$  [ 3 ] позволяют предположить возможность подобного перехода и у других нечетных жирных кислот.

Выполненные исследования позволяют напомнить о том, что в кристаллохимии органических веществ нормальных алифатических рядов особое значение приобретает четность молекулы. Обращает на себя внимание тот факт, что в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот морфотропию и полиморфизм проявляют нечетные гомологи (данная работа), а в ряду нормальных парафинов, напротив, четные гомологи [ 4, 15 ]. Соответственно четным гомологам кислот [ 3 ] и нечетным гомологам парафинов [ 4, 15 ] явления морфотропии и полиморфизма, как правило, не присущи. Есть основания полагать, что различия в проявлении этих явлений у молекул разной четности обусловлены разной геометрией контактов концевых групп у димерных молекул одноосновных карбоновых кислот (карбоксильные группы) и у молекул нормальных парафинов (метильные группы). Обоснование справедливости такого заключения планируется опубликовать в другой статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 12-05-00876 и с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Геомодель".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rezanka T., Sigler K.* // Progress in Lipid Research. – 1989. – **28**, № 3. – P. 147 – 187.
2. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1955.
3. *Ли А.В., Котельникова Е.Н.* // Записи РМО. – 2008. – № 5. – С. 48 – 61.
4. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. – СПб.: Нева, 2002.
5. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
6. *Morishita H., Ishioka T., Kobayashi M. et al.* // J. Chem. Soc. – 1987. – N 91. – P. 2273 – 2278.
7. *Bond A.* // New J. Chem. – 2004. – N 28. – P. 104 – 114.
8. *Gbabode G., Negrier P., Mondieig D. et al.* // Chem. Eur. J. – 2007. – N 13. – P. 3150 – 3159.
9. *Moreno E., Cordobilla R., Calvet T. et al.* // New J. Chem. – 2007. – N 31. – P. 947 – 957.
10. *Kotelnikova E.N., Trushkina J.M.* // BIWIC 18: Industrial Crystallisation. – Delft, 2011. – N 18. – P. 254 – 259.
11. *Trushkina J.M., Kotelnikova E.N.* // BIWIC 20: Industrial Crystallisation. – Odence, 2013. – N 20. – P. 297 – 303.
12. *Трушкина Ю.М., Котельникова Е.Н.* // Матер. IV Рос. сов. по органической минералогии. – Черноголовка, 2013. – С. 156 – 159.
13. *The International Centre for Diffraction Data.* Version PDF-4. USA.
14. *Cambridge Structural Database.* Version 5.26. University of Cambridge, UK (*Bond, 2004; Goto, Asada, 1980; Sydow, 1954; Goto, Asada, 1984; Gbabode et al., 2006; Gbabode et al., 2007*).
15. *Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. и др.* // Журн. структур. химии – 2012. – **53**, № 5. – С. 991 – 1005.