

ОБЗОРЫ

УДК 548.3:539.194:547.21

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ
МОНОКЛИННЫХ *n*-ПАРАФИНОВ C₃₀H₆₂ И C₃₂H₆₆Н.В. Платонова¹, Е.Н. Котельникова¹, С.К. Филатов¹, **Г.А. Пучковская**², И.И. Гнатюк²,
Я. Баран³, М. Дрозд³¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, e-mail: platonova@crystal.pu.ru²Институт физики НАН Украины, Киев, Украина³Институт низких температур и исследований структуры ПАН, Вроцлав, Польша

Статья поступила 12 июля 2011 г.

С доработки — 20 марта 2012 г.

Изучены термические деформации и полиморфные превращения четных длинноцепочечных моноклинных нормальных парафинов C₃₀H₆₂ и C₃₂H₆₆ (гомологическая чистота 97—99 %). Термические деформации и температурные пределы существования кристаллических (1*M*_{cryst} и 2*M*_{cryst}), низкотемпературных ротационно-кристаллических триклинной (*Tc*_{rot.1}), моноклинной (*M*_{rot.1}) и ромбической (*Or*_{rot.1}) и высокотемпературной ротационно-кристаллической гексагональной (*H*_{rot.2}) фаз этих *n*-парафинов оценивали по характеру изменения их дифракционных картин и параметрам элементарной ячейки (терморентгенография). Определяли молекулярную структуру и конформационный состав этих *n*-парафинов в различных фазовых состояниях (ИК спектроскопия). Для определения температуры фазовых переходов применяли также дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Данные всех трех методов находятся в хорошем согласии друг с другом. Исходному образцу *n*-парафина C₃₀H₆₂ при комнатной температуре присуща двухслойная моноклинная 2*M* кристаллическая модификация. В случае резкого охлаждения расплава он кристаллизуется в однослойной моноклинной 1*M* и ромбической *Or* модификациях (двухфазная смесь 1*M*+*Or*). Исходному образцу *n*-парафина C₃₂H₆₆ при комнатной температуре присуща однослойная моноклинная модификация 1*M*. При резком охлаждении расплава так же, как и *n*-парафин C₃₀H₆₂, он кристаллизуется в однослойной моноклинной 1*M* и ромбической *Or* модификациях (двухфазная смесь 1*M*+*Or*). Установлено, что оба *n*-парафина испытывают необратимые полиморфные превращения из кристаллического состояния *cryst* в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1*; в случае *n*-парафина C₃₀H₆₂ переход осуществляется по схеме 2*M*_{cryst} → *M*_{rot.1} → *Or*_{rot.1}, а для *n*-парафина C₃₂H₆₆ — по схеме 1*M*_{cryst} → *Tc*_{rot.1}. Оба парафина не испытывают переход в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.2* (гексагональная фаза *H*_{rot.2}) так же, как и изученный ранее моноклинный *n*-парафин C₂₈H₅₈. Эти и полученные ранее данные позволяют считать, что по мере увеличения длины молекулярной цепочки различия в полиморфной модификации исходных кристаллических фаз перестают быть значимыми, и последовательность полиморфных превращений определяется преимущественно длиной молекулы.

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

ВВЕДЕНИЕ

Данная статья является продолжением цикла работ, посвященных изучению термических деформаций и полиморфных превращений парафинов нормального гомологического ряда C_nH_{2n+2} . К настоящему времени изучено термическое поведение n -парафинов в ряду значений $n = 17—31$, в их числе сравнительно короткоцепочечные четные (триклинные, $n = 18, 20, 22$ и 24) и нечетные (ромбические, $n = 17, 19, 21$ и 23) гомологи [1—10 и др.] и сравнительно длинноцепочечные четные (триклинный $n = 26$ и моноклинный $n = 28$) и нечетные (ромбические, $n = 25$ и 27) гомологи [11—16 и др.].

Интерес к изучению n -парафинов обусловлен их ротационной природой. Известно, что нагревание n -парафинов сопровождается их 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*) [1, 17, 18].

В соответствии с этим для сравнительно короткоцепочечных n -парафинов выделяют кристаллические ромбическую Or_{cryst} и триклинную Tc_{cryst} фазы, низкотемпературную ротационно-кристаллическую ромбическую фазу $Or_{rot.1}$ и высокотемпературную ротационно-кристаллическую гексагональную фазу $H_{rot.2}$. В случае длинноцепочечных n -парафинов, помимо указанных фаз, были выделены кристаллические моноклинные фазы — однослойная $1M_{cryst}$ и двухслойная $2M_{cryst}$ и низкотемпературная ротационно-кристаллическая моноклинная фаза $M_{rot.1}$ [13, 15].

Таким образом, оказалось, что полиморфное разнообразие кристаллических и ротационно-кристаллических фаз n -парафинов обусловлено не только четностью числа углеродных атомов в молекуле (четность числа n), но и длиной молекулы (число n).

В данной работе представлены результаты комплексного исследования дифракционными (рентгенография и терморентгенография), спектроскопическими (инфракрасная спектроскопия) и термическими (дифференциальная сканирующая калориметрия) методами еще двух четных длинноцепочечных n -парафинов $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$. В термических деформациях и полиморфных превращениях этих моноклинных n -парафинов (наиболее длинноцепочечных в изученном четном ряду) были выявлены новые особенности, не наблюдавшиеся ранее у более короткоцепочечных n -парафинов, в том числе и у моноклинного n -парафина $C_{28}H_{58}$ [14—16].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы четных длинноцепочечных n -парафинов $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$ (фирмы-изготовители Aldrich и Fluka) характеризуются высокой степенью гомологической чистоты (99 и 97 % соответственно). Термические фазовые превращения n -парафинов $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$ 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. Подробно методика эксперимента описана в [16].

Терморентгенография. Эксперименты проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение CuK_{α} , графитовый монохроматор), оснащенном высокотемпературной приставкой КРВ-1100, в атмосфере воздуха с шагом по температуре — десятые доли градуса. Образец нагревали в электрической керамической печи.

Инфракрасная спектроскопия. ИК спектры парафинов измерены с помощью ФТ спектрометра, модель IFS-88 (Bruker), в спектральной области $4000—400\text{ см}^{-1}$. Спектральная ширина щели 1 см^{-1} , число сканов 64. Образцы расплавляли между двумя пластинками КВг и медленно охлаждали до комнатной температуры. Для температурных измерений использовали специальную кювету, снабженную системой термостатирования, точность поддержания температуры $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения ИК спектров проводили в режиме нагревания через каждые пять градусов, а в области фазовых переходов — через каждый градус.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC7 со скоростью нагрева и охлаждения 2 град./мин в температурном интервале 0—80 °С.

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ:
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

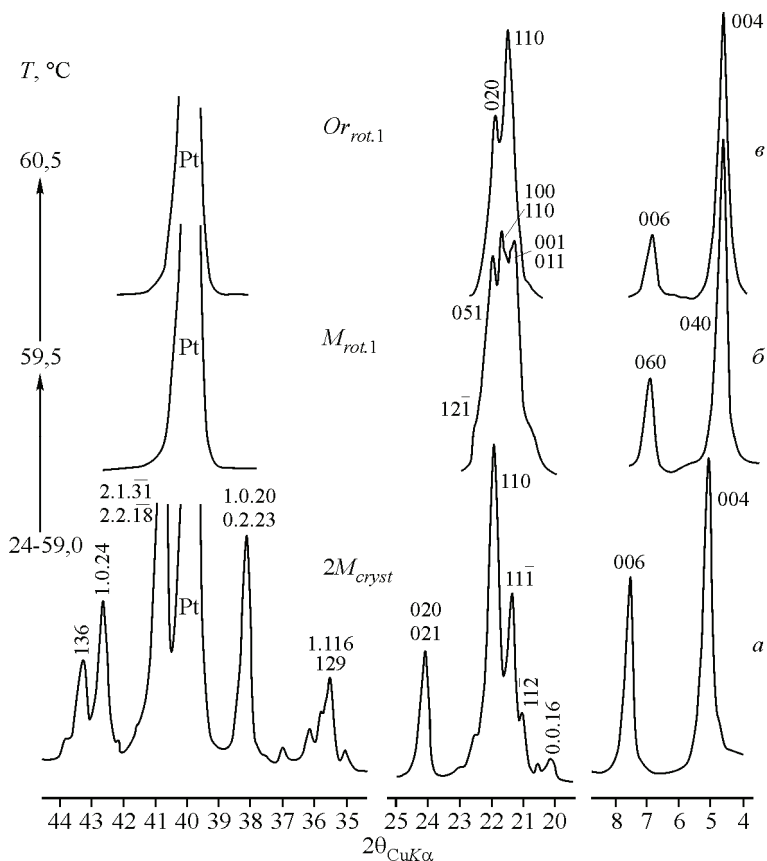
Рассмотрим этапы термических деформаций и полиморфных превращений длинноцепочечных четных моноклинных *n*-парафинов отдельно для гомолога C₃₀H₆₂ и гомолога C₃₂H₆₆.

***n*-Парафин C₃₀H₆₂.** Исходный образец этого парафина характеризуется при комнатной температуре двухслойной моноклинной кристаллической полиморфной модификацией 2*M*_{cryst}. При охлаждении расплава он кристаллизуется в однослойной моноклинной модификации 1*M*_{cryst}, при этом незначительная часть вещества кристаллизуется в ромбической Or_{cryst} модификации. Методом терморентгенографии изучена модификация 2*M*_{cryst} (исходная), а методами ИК спектроскопии и ДСК — смесь модификаций 1*M*_{cryst} и Or_{cryst} (после охлаждения расплава), что обусловлено способом приготовления образца для ИК спектроскопии.

Терморентгенография. На рис. 1 показаны фрагменты дифрактограмм твердых фаз *n*-парафина C₃₀H₆₂ при трех выборочных температурах (°С): 24,0 (*a*), 59,5 (*б*) и 60,5 (*в*), а на рис. 2 показана температурная зависимость параметров *a* и *b* (*a*), *c* (*б*), β (*в*) и объема *V* (*г*) моноклинной и ромбической ячеек этого *n*-парафина. Для удобства параметры моноклинной и ромбической ячеек *n*-парафина C₃₀H₆₂ представлены в виде: $a_{Or} = a_M \sin \beta$, $b_{Or} = b_M / \sqrt{3}$, $c_{Or} = c_M \sin \beta$ [15].

В целом, последовательность термических фазовых превращений *n*-парафина C₃₀H₆₂ такая же, как и у *n*-парафина C₂₈H₅₈ [16]. Термические деформации структуры двухслойной моноклинной кристаллической модификации 2*M*_{cryst} протекают в весьма протяженном температурном интервале (24,0—60,0 °С) и сопровождаются незначительным увеличением объема элементарной ячейки (Δ*V* = 1,4 %). При температуре 60,0 °С происходит моноклинно-ромбическое

Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм твердых фаз *n*-парафина C₃₀H₆₂, полученные при нагревании. *a* — исходная моноклинная (двухслойная) кристаллическая фаза 2*M*_{cryst}; *б* — промежуточная моноклинная низкотемпературная ротационно-кристаллическая фаза *M*_{rot.1}; *в* — конечная ромбическая низкотемпературная ротационно-кристаллическая фаза Or_{rot.1}



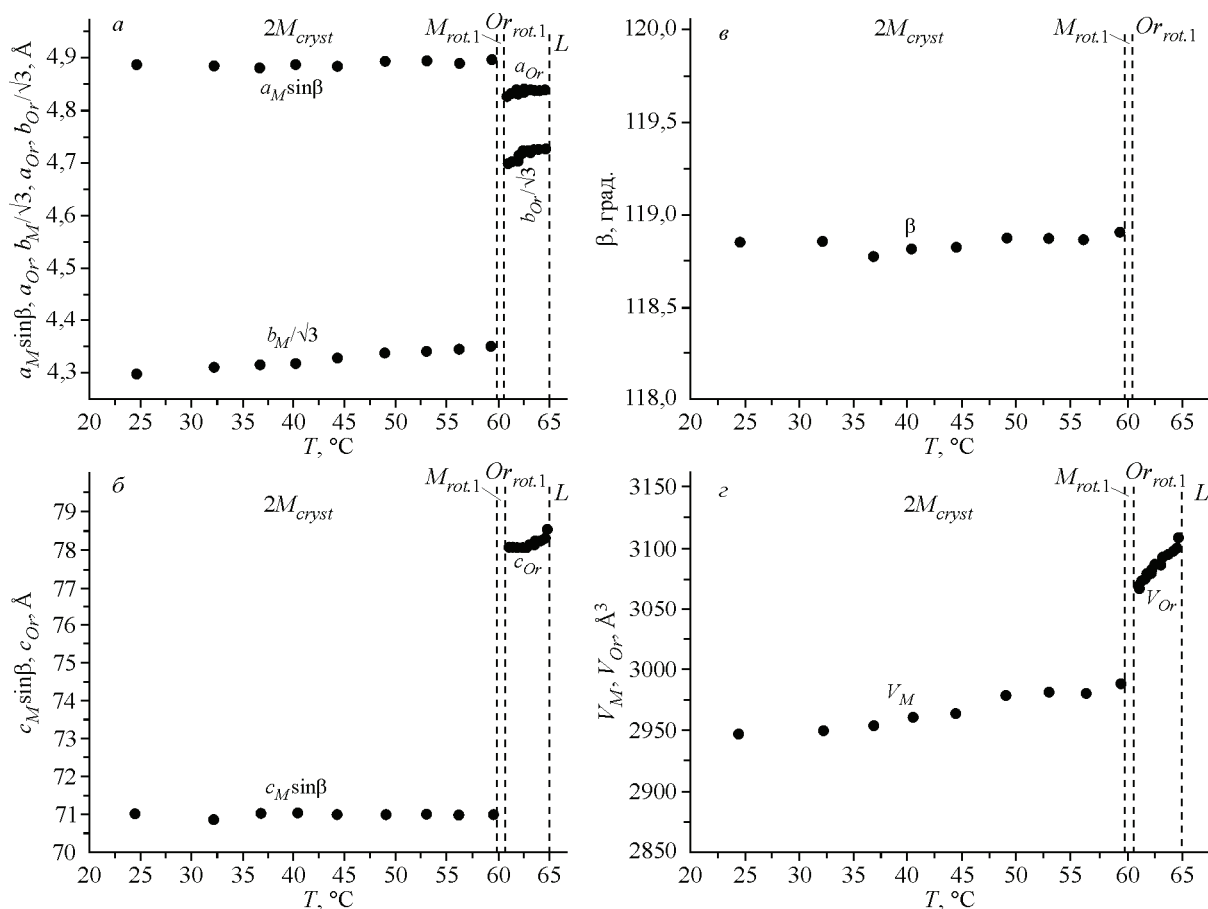


Рис. 2. Зависимость от температуры параметров a и b (а), c (б), β (в) и объема V (г) моноклинной и ромбической ячеек n -парафина $C_{30}H_{62}$.
Соотношения между параметрами фаз и обозначения фаз даны в тексте

полиморфное превращение (переход I рода), сопровождаемое скачком объема ($\Delta V = 2,6\%$) и других параметров элементарной ячейки (см. рис. 2). На дифрактограмме этот переход фиксируется в области малых углов отражения 2θ по изменению положения серии кратных рефлексов типа $00l$ (002 , 004 , 006 и др.), соответствующих ромбической низкотемпературной ротационно-кристаллической полиморфной модификации $Or_{rot.1}$ (см. рис. 1, в).

Однако перед самым завершением полиморфного перехода из кристаллического состояния (см. рис. 1, а) в ромбическое ротационно-кристаллическое (см. рис. 1, в) был обнаружен необычный (новый) дифракционный эффект. В частности, на дифрактограмме в области углов $2\theta = 20\text{--}25^\circ$ вместо пиков 110 и 020 (дуплет) с характерным для них соотношением интенсивностей $I_{110} > I_{020}$ присутствуют три пика (триплет) сопоставимой интенсивности (см. рис. 1, б). Из них два пика по положению углов 2θ близки пикам 110 и 020 ромбической фазы, а третий пик располагается между ними. Триплет удалось зафиксировать в очень узком температурном интервале ($\Delta T \approx 0,7^\circ\text{C}$) при четырех температурах исследования: $51,3$, $51,8$, $51,9$ и $52,0^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что пики $00l$ формально соответствуют ромбической ячейке (см. рис. 1, в), наличие такого триплета не позволяет проиндексировать рентгенограммы этой новой (промежуточной) фазы в какой бы то ни было ромбической ячейке, в том числе в ячейке, характерной для низкотемпературной ротационно-кристаллической фазы $Or_{rot.1}$.

Рентгенограммы удалось проиндексировать в моноклинной ячейке. Однако такая моноклинная ячейка принципиально отличается от исходной ячейки, присущей кристаллическим моноклинным фазам длинноцепочечных n -парафинов. Параметр c , определяемый длиной моле-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки моноклинной кристаллической $2M_{cryst}$ (исходной), низкотемпературной моноклинной ротационно-кристаллической $M_{rot.1}$ (промежуточной) и низкотемпературной ромбической ротационно-кристаллической $Or_{rot.1}$ (конечной) фаз *n*-парафина $C_{30}H_{62}$

Фаза	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град.	<i>V</i> , Å ³
$2M_{cryst}$	5,581(4)	7,442(4)	80,97(7)	118,85(7)	2948,4(2)
$M_{rot.1}$	4,692(4)	79,6(8)	4,789(4)	117,93(7)	1580,3(2)
$Or_{rot.1}$	4,830(6)	8,154(6)	78,0(8)	90	3071,9(3)

кулы (в случае исходной моноклинной ячейки), становится параметром *b* (в случае новой моноклинной ячейки). Соответственно, угол моноклинности β новой ячейки лежит в плоскости слоя, т.е. в плоскости *ab*, а не в плоскости *ac*, как это должно было бы быть в случае кристаллической моноклинной модификации $2M_{cryst}$. Иначе говоря, косой угол (угол моноклинности β) появляется не за счет смещения молекул вдоль своих осей или их наклона, а за счет переупаковки молекул в слое, перпендикулярном оси молекулы.

Итак, для описания новой фазы потребовались представления о принципиально иной моноклинной ячейке, которая, с одной стороны, близка ромбической ячейке (вертикальная упаковка молекулярных цепочек), а с другой стороны, близка триклинной ячейке (наличие косого угла в плоскости, перпендикулярной осям цепочек).

Это, а также тот факт, что на дифрактограмме новой моноклинной фазы отсутствуют пики типа *hkl* (см. область углов $2\theta = 35\text{—}44^\circ$ на рис. 1, б) и резко уменьшается количество и интенсивность пиков типа $00l$, свидетельствуют о том, что выявленная новая фаза является низкотемпературной моноклинной ротационно-кристаллической фазой $M_{rot.1}$ *n*-парафина $C_{30}H_{62}$.

В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки всех трех выявленных твердых фаз *n*-парафина $C_{30}H_{62}$ ($2M_{cryst}$, $M_{rot.1}$ и $Or_{rot.1}$); параметры приведены для фазы $2M_{cryst}$ при температуре 24,5 °С, для фазы $M_{rot.1}$ — при 51,8 °С и для фазы $Or_{rot.1}$ — при 62,5 °С.

Линейные параметры низкотемпературных ротационно-кристаллических фаз $M_{rot.1}$ и $Or_{rot.1}$ близки друг другу по величине (см. табл. 1): параметр $a_{M_{rot.1}} = 4,692 \text{ \AA}$ близок параметру $b_{Or_{rot.1}} = 4,708 \text{ \AA}$, параметр $b_{M_{rot.1}} = 79,6 \text{ \AA}$ — параметру $c_{Or_{rot.1}} = 78,0 \text{ \AA}$, параметр $c_{M_{rot.1}} = 4,789 \text{ \AA}$ — параметру $a_{Or_{rot.1}} = 4,830 \text{ \AA}$. Близость линейных параметров явилась еще одним основанием для того, чтобы рассматривать моноклинную ротационно-кристаллическую фазу $M_{rot.1}$ как промежуточную между моноклинной кристаллической фазой $2M_{cryst}$ и ромбической ротационно-кристаллической фазой $Or_{rot.1}$. Переход в ромбическую фазу осуществляется при температуре 60,6 °С. Таким образом, фазовый переход I рода (гистерезис составляет 1—2°) происходит еще на этапе превращения моноклинной кристаллической фазы в моноклинную ротационно-кристаллическую фазу $2M_{cryst} \rightarrow M_{rot.1}$.

Последующее нагревание образца приводит к сближению параметров a_{Or} и $b_{Or}/\sqrt{3}$ низкотемпературной ромбической ротационно-кристаллической фазы $Or_{rot.1}$ (см. рис. 2, а) и интенсивному увеличению объема ячейки (см. рис. 2, з) в сравнительно узком интервале температур ($\Delta T \approx 4,0 \text{ }^\circ\text{C}$). Это свидетельствует о структурных деформациях *n*-парафина $C_{30}H_{62}$ в направлении ромбическо-гексагонального полиморфного превращения, однако этот переход не успевает осуществиться — при температуре 65,0 °С наступает плавление вещества.

Особо следует подчеркнуть, что в случае этого парафина (в отличие от более короткоцепочечных $n \leq 27$ и $n = 29$ и 31) моноклинно-ромбическое превращение *необратимо* по температуре. При обратном ходе процесса низкотемпературная ромбическая ротационно-кристаллическая фаза $Or_{rot.1}$ переходит не в исходную двухслойную моноклинную фазу $2M_{cryst}$, а в *однослойную* моноклинную кристаллическую фазу $1M_{cryst}$. Таким образом, последовательность полиморфных переходов *n*-парафина $C_{30}H_{62}$ выглядит следующим образом: $2M_{cryst} \rightarrow M_{rot.1} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow L \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow 1M_{cryst}$.

После того как образец был охлажден до комнатной температуры, осуществлен повторный терморентгеновский эксперимент, где в качестве исходной фазы выступала уже однослойная моноклинная модификация $1M_{cryst}$ *n*-парафина $C_{30}H_{62}$. На этот раз превращения оказались *обратимыми* по температуре: $1M_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow L \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow 1M_{cryst}$. Этап существования низкотемпературной ротационно-кристаллической фазы $M_{rot.1}$ не был обнаружен при повторном нагревании, что, возможно, связано со сравнительно большим температурным шагом исследования (2—3°). Этот эксперимент позволил доказать, что стабильной фазой этого парафина является однослойная моноклинная модификация $1M_{cryst}$; соответственно, метастабильной фазой является двухслойная моноклинная модификация $2M_{cryst}$.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 3 представлены фрагменты ИК спектров *n*-парафина $C_{30}H_{58}$, измеренные в интервале температур 24—80 °С в области маятниковых колебаний метиленовых групп CH_2 695—760 cm^{-1} (а), веерных колебаний групп CH_2 и симметричных зонтичных колебаний метильных групп CH_3 1275—1400 cm^{-1} (б), а также ножничных колебаний групп CH_2 в области 1400—1500 cm^{-1} (в). В области маятниковых колебаний при 24 °С наблюдается две интенсивные полосы примерно равной интенсивности с положениями максимумов 720 и 730 cm^{-1} (см. рис. 3, а, кривая 1) — компоненты давидовского расщепления маятникового колебания. Наличие дублета в этой области характерно для кристаллической модификации парафинов с ромбической подъячейкой ($Z = 2$) [12, 19, 20]. На рис. 3, г показан результат графического разделения этих полос.

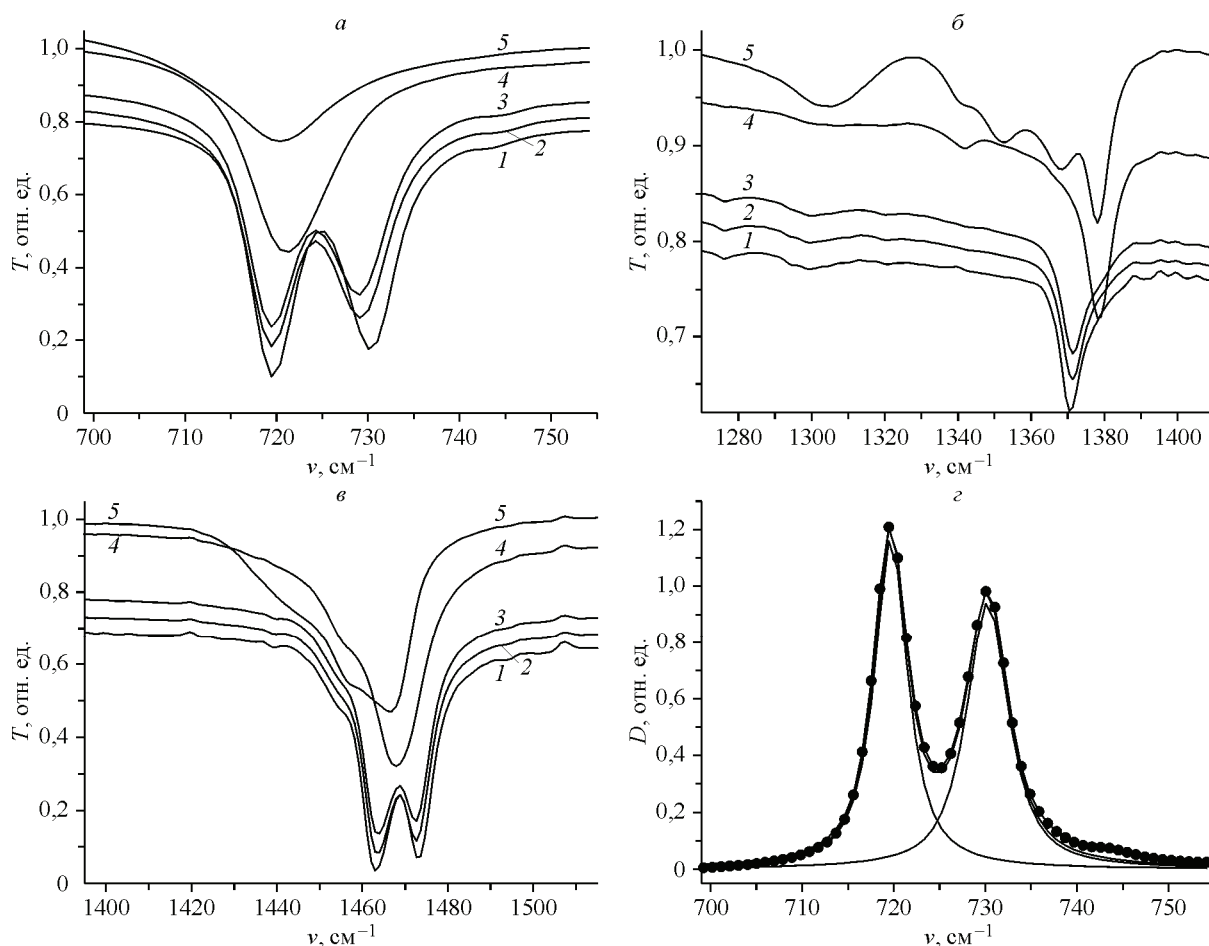


Рис. 3. Фрагменты ИК спектров пропускания *n*-парафина $C_{30}H_{62}$ в области маятниковых (а), ножничных колебаний групп CH_2 (в), веерных колебаний групп CH_2 и симметричных зонтичных колебаний групп CH_3 (б) измерены при температуре 24, 60, 65, 66, 69 °С — соответственно кривые 1, 2, 3, 4, 5; графическое разделение оптической плотности D полос в области маятниковых колебаний при $T = 24$ °С (г)

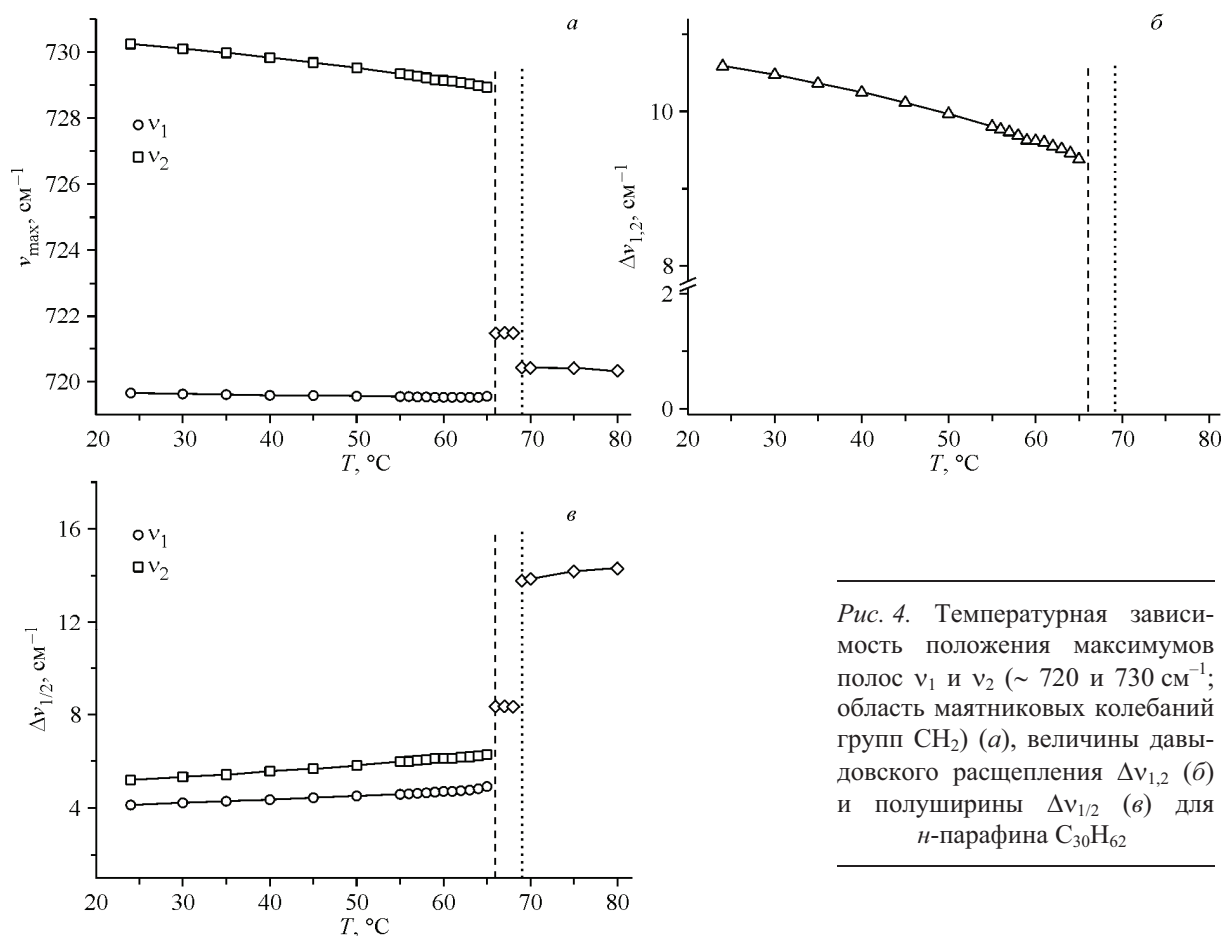


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимумов полос ν_1 и ν_2 (~ 720 и 730 см^{-1} ; область маятниковых колебаний групп CH_2) (а), величины давидовского расщепления $\Delta\nu_{1,2}$ (б) и полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ (в) для *n*-парафина $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

При нагревании образца до $65 \text{ }^\circ\text{C}$ никаких существенных изменений в этой области спектра не наблюдается за исключением незначительного изменения параметров полос: положения, полуширины и интенсивности (см. рис. 3, а, кривые 1—3). На это же указывают и представленные на рис. 4 кривые температурной зависимости параметров ИК полос поглощения компонентов давидовского расщепления 720 (ν_1) и 730 см^{-1} (ν_2). Известно, что величина давидовского расщепления $\Delta\nu_{1,2} = \nu_2 - \nu_1$ является характеристикой резонансного взаимодействия между метиленовыми цепочками в слое [12, 19]. На рис. 4, а показана температурная зависимость положения максимумов полос ν_1 и ν_2 в области маятниковых колебаний групп CH_2 . Незначительное монотонное уменьшение величины давидовского расщепления $\Delta\nu_{1,2}$ (б) и увеличение полуширины полос $\Delta\nu_{1/2}$ (в) свидетельствуют об усилении теплового движения молекул в кристалле вокруг их длинных осей. При достижении $66 \text{ }^\circ\text{C}$ величина давидовского расщепления $\Delta\nu_{1,2}$ становится практически равной нулю (см. рис. 4, б), вместо двух полос ν_1 и ν_2 появляется одна полоса с частотой 721 см^{-1} (см. рис. 3, а, кривая 4 и рис. 4, а) и полушириной 8 см^{-1} (см. рис. 4, в). Эти изменения свидетельствуют о том, что при $66 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит нарушение ориентационного порядка молекул в ромбической структуре вследствие изменения формы теплового движения вокруг осей их цепочек. В кристаллическом состоянии молекулы колеблются относительно фиксированных эквивалентных положений равновесия, а в низкотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии осуществляются хаотически-крутильные колебания молекул относительно изменяющихся во времени положений равновесия.

Таким образом, можно сделать вывод, что при $66 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит полиморфный переход из кристаллического состояния $1M_{\text{cryst}}$ в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние $Or_{\text{rot.1}}$. Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении изменения параметров полос поглощения ножничных колебаний CH_2 в спектральной области $1460\text{—}1480 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, в).

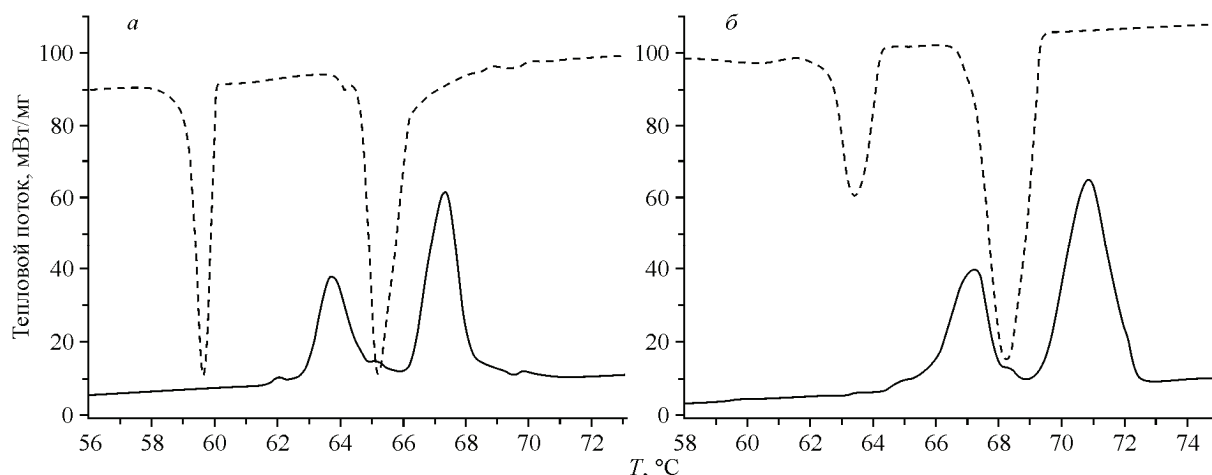


Рис. 5. Термограммы *n*-парафинов $C_{30}H_{62}$ (а) и $C_{32}H_{66}$ (б), полученные методом ДСК в режимах нагревания образца (сплошная линия) и охлаждения его расплава (штриховая линия)

В этих спектрах поглощения вплоть до $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются две компоненты давидовского расщепления с частотами 1463 и 1473 см^{-1} (кристаллическое состояние). При $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ вместо двух полос появляется одна полоса с частотой 1468 см^{-1} и полушириной 10 см^{-1} (низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние).

Также при температуре $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается скачкообразное увеличение частоты деформационных (зонтичных) колебаний групп CH_3 (см. рис. 3, б) с частоты 1371 см^{-1} до частоты 1378 см^{-1} . Известно, что эти колебания чувствительны к изменению окружения групп CH_3 и к межслоевым взаимодействиям. Увеличение частоты колебаний свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния и, соответственно, об ослаблении взаимодействия между молекулами в смежных слоях.

При $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ интенсивность полосы с частотой 721 см^{-1} резко уменьшается (см. рис. 3, а, кривая 5), а ее полуширина увеличивается до 14 см^{-1} (см. рис. 4, б), что отвечает переходу этого *n*-парафина в жидкую фазу. При этой же температуре наблюдается появление новых полос в области $1275\text{—}1380\text{ см}^{-1}$, которые относятся к деформационным колебаниям различных фрагментов изогнутых метиленовых цепочек (см. рис. 3, б). Таким образом, вплоть до температуры плавления вещества сохраняется форма молекул с полностью вытянутой углеродной цепочкой (*транс*-изомеры). Плавление приводит к появлению изогнутых конформаций молекул (*гош*-изомеры).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. На рис. 5, а приведены термограммы *n*-парафина $C_{30}H_{62}$, полученные в режимах нагревания образца (сплошная кривая) и охлаждения его расплава (штриховая кривая). Согласно этим данным, фазовый переход I рода из кристаллического состояния в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние осуществ-

Т а б л и ц а 2

Температуры фазовых переходов *n*-парафина $C_{30}H_{62}$, установленные разными методами в режиме нагревания образца

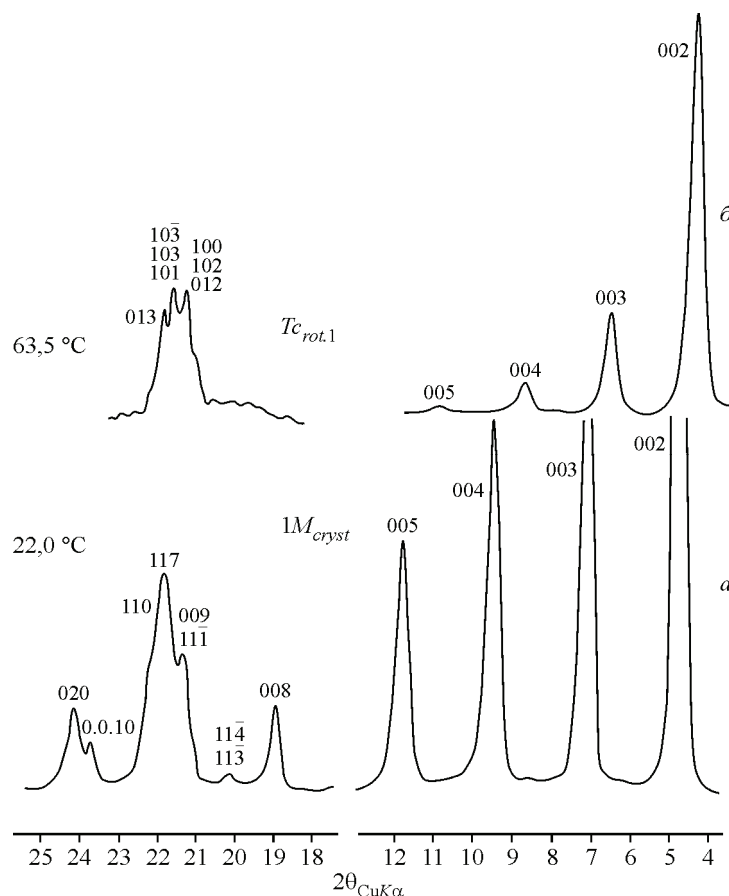
Метод	Температура фазовых переходов, $^{\circ}\text{C}$	
	<i>cryst</i> \rightarrow <i>rot. I</i>	<i>rot. I</i> \rightarrow <i>L</i>
Терморентгенография	60,5	65,0
ДСК	63,7	67,3
ИК спектроскопия	66,0	69,0

ляется при температуре $63,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (нагревание) и $59,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (охлаждение); энтальпия перехода составляет 82 Дж/г . Плавление наступает при температуре $67,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (нагревание), а кристаллизация — при $65,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (охлаждение); энтальпия перехода составляет 150 Дж/г .

Можно видеть (табл. 2), что данные всех трех методов исследования (терморентгенография, ИК спектроскопия и ДСК) о температурах фазовых переходов достаточно удовлетворительно согласуются между собой. Однако значения температур фазовых переходов по данным

Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм твердых фаз *n*-парафина $C_{32}H_{66}$, полученные при нагревании.

a — исходная моноклинная (однослойная) кристаллическая фаза $1M_{cryst}$, *b* — конечная триклинная низкотемпературная ротационно-кристаллическая фаза $T_{crot.1}$



ИКС и ДСК несколько завышены в сравнении с данными терморентгенографии. На наш взгляд, это может быть связано со сравнительно большим температурным шагом исследования и большой скоростью нагревания образца в случае изучения методами ИКС и ДСК.

***n*-Парафин $C_{32}H_{66}$.** Исходный образец этого *n*-парафина, в отличие от *n*-парафина $C_{30}H_{62}$, характеризуется при комнатной температуре однослойной моноклинной кристаллической полиморфной модификацией $1M_{cryst}$ (рис. 6, *a*). Охлаждение расплава этого парафина в морозильной камере приводит к кристаллизации части вещества в ромбической фазе Or_{cryst} , а части вещества — в моноклинной фазе $1M_{cryst}$. Методом терморентгенографии изучена фаза $1M_{cryst}$, а методом ИК спектроскопии — смесь ромбической Or_{cryst} и моноклинной $1M_{cryst}$ фаз. Как уже говорилось, это обусловлено способом приготовления образца.

Терморентгенография. Термические деформации моноклинной структуры этого *n*-парафина протекают в весьма протяженном температурном интервале (21,0—63,3 °C) и сопровождаются незначительным увеличением объема элементарной ячейки ($\Delta V = 1,4\%$). Параметр *b* моноклинной ячейки заметно увеличивается, а параметры *a*, *c* и угол β практически не меняются (рис. 7).

При температуре 63,5 °C дифракционная картина резко меняется (см. рис. 6, *b*). Исчезают все пики *hkl* в дальней области углов 2θ , что свидетельствует о переходе *n*-парафина $C_{32}H_{66}$ из кристаллического *cryst* в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1*. В области малых углов 2θ вместо серии пиков $00l$, соответствующих исходной моноклинной фазе, появляется новая серия кратных рефлексов типа $00l$. Положение этих рефлексов не соответствует ни одной из описанных выше ротационно-кристаллических фаз ($Or_{rot.1}$ и $M_{rot.1}$), характерных для *n*-парафина $C_{30}H_{62}$. Кроме того, в узкой области углов $2\theta = 19\text{--}25^\circ$ появляются три новых интенсивных пика — триплет (см. рис. 6, *b*). Соотношения интенсивностей этих пиков по мере увеличения температуры постоянно меняются. Триплет существует вплоть до температуры плавления вещества (до 68 °C).

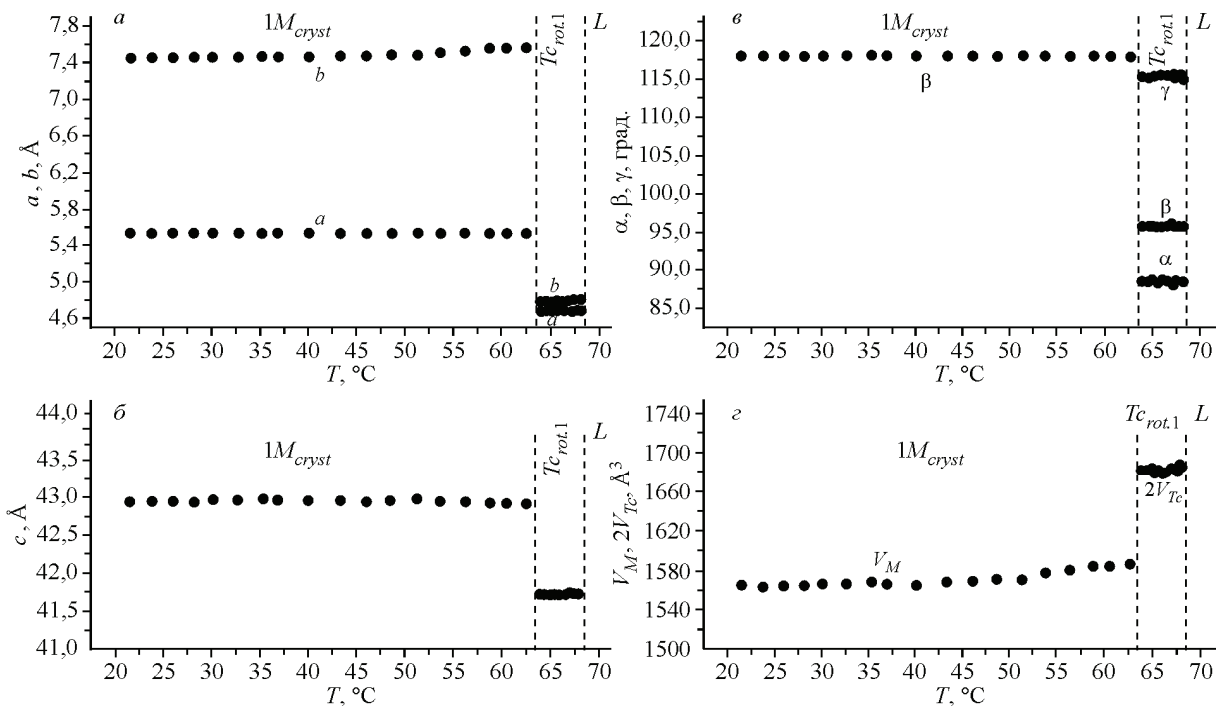


Рис. 7. Зависимость от температуры параметров a и b (а), c (б), β (в) и объема V (г) моноклинной и триклинной ячеек n -парафина $C_{32}H_{64}$. Обозначения фаз даны в тексте

Все это позволяет считать, что в данном случае реализуется еще одна (новая) ротационно-кристаллическая модификация n -парафинов. Рентгенограмму удалось проиндексировать только в триклинной ячейке. Параметры моноклинной ячейки исходной кристаллической модификации $1M_{cryst}$ и триклинной ячейки новой ротационно-кристаллической модификации $Tc_{rot.1}$ приведены в табл. 3 для температур 25 и 65 °С соответственно. Видно, что линейные параметры a и b фазы $Tc_{rot.1}$ близки друг другу, угловые параметры α и β несущественно отличаются от 90° (особенно параметр α), а параметр γ близок 120°. Все это сближает еще одну новую ротационно-кристаллическую фазу — триклинную фазу $Tc_{rot.1}$ — с описанной выше (n -парафин $C_{30}H_{62}$) моноклинной ротационно-кристаллической фазой $M_{rot.1}$, также новой и также характеризующейся косоугольной ячейкой.

Переход n -парафина $C_{32}H_{66}$ из кристаллического состояния (однослойная моноклинная фаза $1M_{cryst}$) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (триклинная фаза $Tc_{rot.1}$) происходит резко со скачком параметров и объема ($\Delta V \cong 7\%$) (см. рис. 7), что позволяет отнести его к фазовым переходам I рода.

В последовательности полиморфных превращений n -парафина $C_{32}H_{66}$ можно выделить три примечательных, на наш взгляд, факта.

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки моноклинной кристаллической $1M_{cryst}$ (исходной) и низкотемпературной триклинной ротационно-кристаллической $Tc_{rot.1}$ (конечной) фаз n -парафина $C_{32}H_{66}$

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	$V/Z, \text{Å}^3$	$T, \text{°C}$
$1M_{cryst}$	5,541(2)	7,447(3)	42,94(1)	90	118,02(2)	90	782(1)	25
$Tc_{rot.1}$	4,688(2)	4,784(2)	41,72(12)	88,71(9)	95,83(12)	115,21(4)	842(1)	65

1. При нагревании этого парафина полиморфное превращение из кристаллического состояния *cryst* в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* осуществляется с *понижением симметрии* преобразующейся фазы — от моноклинной к триклинной ($1M_{cryst} \rightarrow Tc_{rot.1}$). Ранее [1 и др.] на примере *n*-парафинов неоднократно демонстрировалась первостепенность выполнения принципа плотнейшей упаковки — важнейшего принципа органической кристаллохимии [18, 21].

2. В последовательности полиморфных превращений четного *n*-парафина $C_{32}H_{66}$ *не был выявлен* этап его перехода в низкотемпературную ромбическую ротационно-кристаллическую фазу *Or_{rot.1}*. У всех изученных более короткоцепочечных *четных n*-парафинов ($n \leq 30$) этот этап однозначно выявляется [1, 14, 15].

3. Полиморфный переход оказался необратимым и у этого моноклинного *n*-парафина. После охлаждения расплава образуется не исходная однослойная моноклинная модификация $1M_{cryst}$, а двухслойная ромбическая модификация *Or_{cryst}*, т.е. последовательность полиморфных превращений этого *n*-парафина выглядит следующим образом: $1M_{cryst} \rightarrow Tc_{rot.1} \rightarrow L \rightarrow \dots \rightarrow Or_{cryst}$. Своеобразие данного необратимого перехода заключается в том, что конечной фазой обратного процесса (в случае *n*-парафина $C_{32}H_{66}$) является ромбическая фаза, а не моноклинная, как это имело место в случае двух других моноклинных *n*-парафинов ($C_{28}H_{58}$ и $C_{30}H_{62}$). При обратном ходе процесса (понижение температуры) изучали только фазу, образовавшуюся после охлаждения расплава до комнатной температуры, поэтому вопрос о существовании промежуточных фаз (...) остается открытым.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 8 представлены фрагменты ИК спектров *n*-парафина $C_{32}H_{66}$, измеренные при нагревании образца в интервале температур 27—80 °С. Они приведены в тех же спектральных областях, что и спектры *n*-парафина $C_{30}H_{62}$. При 27 °С в области маятниковых колебаний групп CH_2 (как и в случае *n*-парафина $C_{30}H_{62}$) наблюдается четкий дублет интенсивных полос с положениями максимумов 720 и 730 cm^{-1} (см. рис. 8, а, кривая 1). Результат графического разделения этих полос показан на рис. 8, з. Видно, что дублет состоит из двух полос примерно равной интенсивности и полуширины; разница в положении максимумов $\Delta\nu_{1,2}$ составляет 10,5 cm^{-1} (рис. 9, б), что свидетельствует о кристаллическом состоянии парафина с ромбической подъячейкой ($Z = 2$).

При нагревании образца до 68 °С (см. рис. 8, а, кривые 1 и 2) каких-либо существенных изменений в данной области ИК спектра не выявлено. Наблюдается лишь незначительное уширение полос и смещение на 1 cm^{-1} одной из компонент (730 cm^{-1}) давидовского дублета (ν_2). Такие изменения свидетельствуют об усилении интенсивности тепловых колебаний молекул вокруг их длинных осей. При температуре 69 °С картина резко меняется. Интенсивность второй компоненты ν_2 уменьшается примерно в 4 раза (см. рис. 8, а, кривая 3), а ее полуширина увеличивается в 2 раза (см. рис. 9, в); величина давидовского расщепления скачком уменьшается (см. рис. 9, а, б). При температуре 70 °С наблюдается уже только одна широкая интенсивная полоса с частотой 721 cm^{-1} (см. рис. 8, а, кривая 4), что свидетельствует об изменении формы теплового движения молекул — о переходе к хаотически-крутильным колебаниям молекул относительно эквивалентных, меняющихся во времени положений равновесия. Таким образом, осуществляется переход *n*-парафина из кристаллического состояния *cryst* в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* (в нашем случае в новую триклинную ротационно-кристаллическую модификацию $Tc_{rot.1}$).

При достижении 73 °С интенсивность полосы с частотой 721 cm^{-1} уменьшается примерно в 4 раза (см. рис. 8, а, кривая 5), а ее полуширина увеличивается почти в 2 раза до 14 cm^{-1} (см. рис. 9, в), что отвечает переходу этого *n*-парафина в жидкую фазу. Появление ряда новых полос в области 1275—1380 cm^{-1} (см. рис. 8, б) при 73 °С, свидетельствует об образовании изогнутых конформаций молекул (*гош*-изомеры).

В области ножничных колебаний групп CH_2 (1460—1480 cm^{-1}) (см. рис. 8, в) наблюдается аналогичная ситуация, что и в области их маятниковых колебаний, однако здесь картина изме-

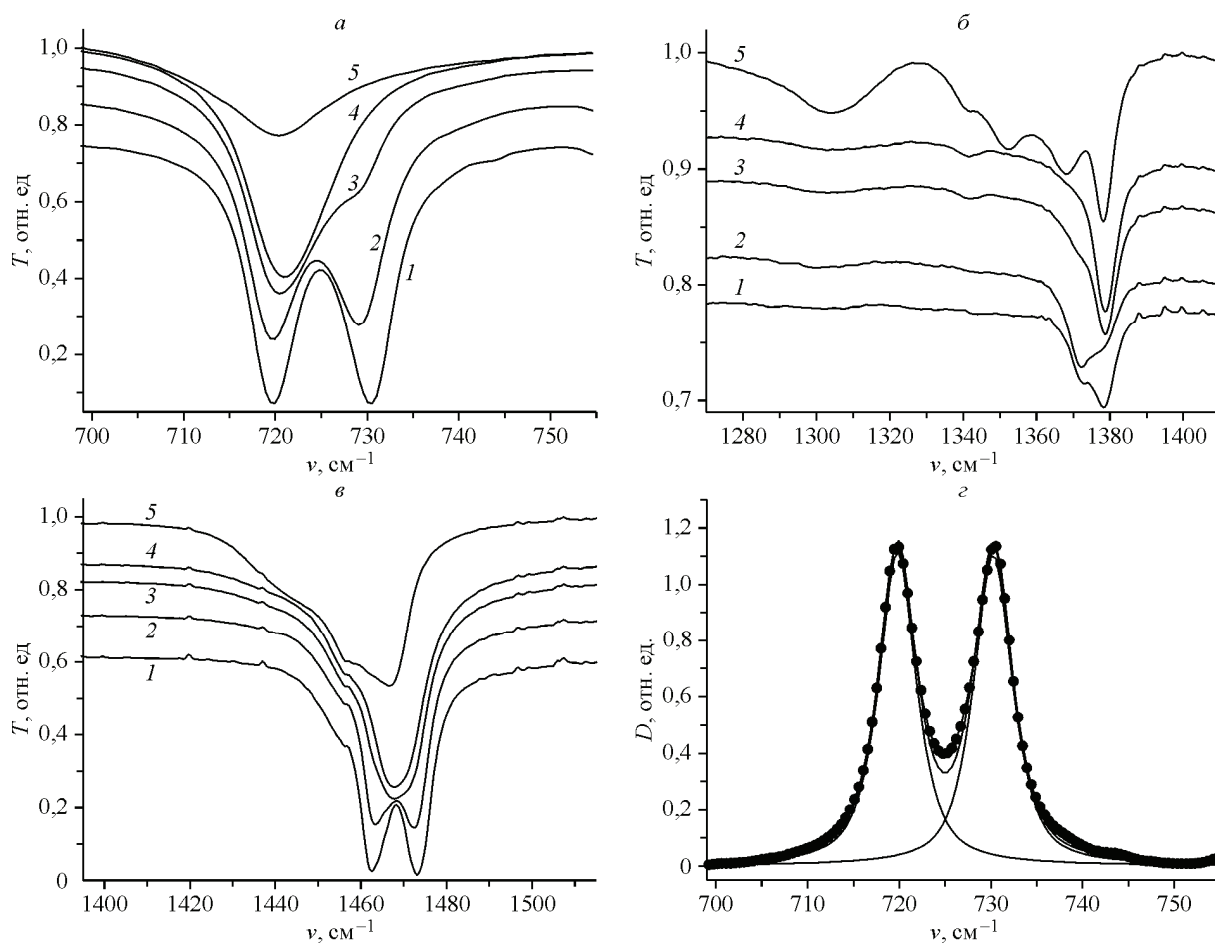


Рис. 8. Фрагменты ИК спектров пропускания *n*-парафина C₃₂H₆₆ в области маятниковых (а), ножничных колебаний групп CH₂ (б), веерных колебаний групп CH₂ и симметричных зонтичных колебаний групп CH₃ (в) измерены при температуре 27, 68, 69, 70, 73 °С — соответственно кривые 1, 2, 3, 4, 5; графическое разделение оптической плотности D полос в области маятниковых колебаний при $T = 27$ °С (г)

нений спектральных параметров менее выражена из-за наличия в этой области перекрывающихся полос антисимметричных колебаний групп CH₃. В интервале температур 27—68 °С наблюдается дублет с максимумами 1462 и 1473 см⁻¹, а при температуре 69 °С регистрируется только одна широкая и интенсивная полоса с максимумом 1468 см⁻¹.

В случае *n*-парафина C₃₂H₆₆ нами впервые зарегистрированы некоторые особенности поведения полосы деформационных (зонтичных) колебаний групп CH₃ (см. рис. 8, б). Для всех исследованных нами *n*-парафинов (C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ [16], а также C₃₀H₆₂) поведение данной полосы поглощения было одинаковым. Кристаллическому состоянию соответствовал максимум 1371 см⁻¹; после перехода в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* частота максимума повышалась до 1378 см⁻¹. В спектре ИК поглощения *n*-парафина C₃₂H₆₆ при температуре 27 °С полоса этого колебания состоит из двух компонент с максимумами $\nu_1 = 1372$ см⁻¹ и $\nu_2 = 1378$ см⁻¹, интенсивности которых соотносятся как 1:3. При нагревании образца до 68 °С наблюдается плавное перераспределение интенсивностей этих полос; при 68 °С соотношение интенсивностей меняется на противоположное (примерно 3:1). При температуре 69 °С (отвечающей переходу *cryst* → *rot.1*) наблюдается уже только одна полоса с максимумом 1378 см⁻¹, которая сохраняется и при переходе *n*-парафина в жидкое состояние. Такую особенность температурной зависимости спектра ИК поглощения *n*-парафина C₃₂H₆₆ можно объяснить тем, что в исходном состоянии образец состоял из смеси ромбической и моноклинной фаз

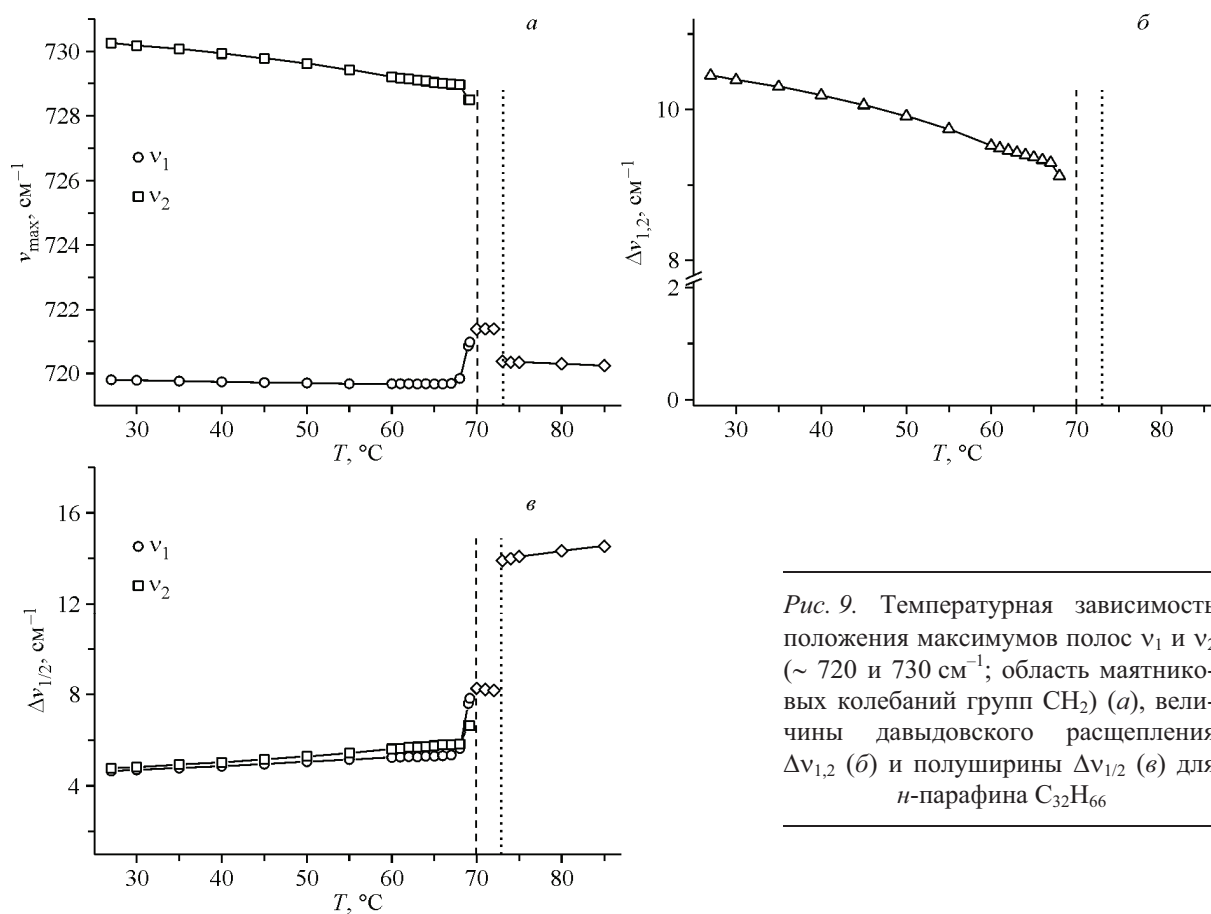


Рис. 9. Температурная зависимость положения максимумов полос ν_1 и ν_2 (~ 720 и 730 см^{-1} ; область маятниковых колебаний групп CH_2) (а), величины давидовского расщепления $\Delta\nu_{1,2}$ (б) и полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ (в) для *n*-парафина $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$

($Or_{cryst} + 1M_{cryst}$). Для моноклинных фаз парафинов $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ и $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ частота зонтичного колебания группы CH_3 составляет 1371 см^{-1} . На основании этого можно предположить, что в спектре *n*-парафина $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ компонента ν_1 с частотой 1372 см^{-1} соответствует однослойной моноклинной модификации; тогда компонента ν_2 будет соответствовать ромбической модификации.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. На рис. 5, б приведены термограммы *n*-парафина $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, полученные в режимах нагревания образца (сплошная кривая) и охлаждения его расплава (штриховая кривая). Согласно этим данным, фазовый переход I рода из кристаллического состояния в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние осуществляется при температуре $67,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (нагревание) и $63,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (охлаждение); энтальпия перехода составляет 60 Дж/г . Превращение из твердой фазы в жидкую происходит при температуре $70,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (нагревание) и $68,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (охлаждение); энтальпия перехода составляет 165 Дж/г .

Причины расхождения данных о температурах фазовых переходов, полученных разными методами (табл. 4), уже обсуждались в связи с соответствующими данными, полученными для *n*-парафина $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$.

Т а б л и ц а 4

Температуры фазовых переходов *n*-парафина $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, установленные разными методами

Метод	Температура фазовых переходов, $^\circ\text{C}$		Метод	Температура фазовых переходов, $^\circ\text{C}$	
	<i>cryst</i> \rightarrow <i>rot.1</i>	<i>rot.1</i> \rightarrow <i>L</i>		<i>cryst</i> \rightarrow <i>rot.1</i>	<i>rot.1</i> \rightarrow <i>L</i>
Терморентгенография	60,5	65,0	ДСК	67,1	70,8
			ИК спектроскопия	69,0	73,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что температура перехода *n*-парафина в ротационно-кристаллические состояния зависит от длины его молекулярной цепочки. Чем длиннее молекулярная цепочка, тем она тяжелее и тем сильнее межмолекулярные связи (боковые связи в молекулярном слое) и, соответственно, выше температура, при которой достигается расширение кристаллической структуры, достаточное для того, чтобы могло осуществиться полиморфное превращение *n*-парафина. Отсюда следует, что сравнительно более длинной (более тяжелой) молекуле "труднее" перейти из режима "обычных" тепловых колебаний относительно фиксированных положений равновесия (кристаллическое состояние *cryst*) в режим хаотически-крутильных колебаний относительно определенных, меняющихся во времени положений равновесия (низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1*), и тем более трудно перейти в режим вращения вокруг своей оси (высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.2*).

Этим, вероятно, следует объяснить тот факт, что ни один из изученных длинноцепочечных четных моноклинных *n*-парафинов $C_{28}H_{58}$ [16], $C_{30}H_{62}$ и $C_{32}H_{66}$ не испытывает переход в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.2*, т. е. в высокотемпературную гексагональную ротационно-кристаллическую фазу $H_{rot.2}$. Этим же можно объяснить и затрудненность перехода длинноцепочечных *n*-парафинов в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1*. У разных длинноцепочечных *n*-парафинов затрудненность проявляется по-разному — она нарастает по мере удлинения молекулярной цепочки.

n-Парафин $C_{28}H_{58}$ — самый короткоцепочечный представитель *моноклинного* (четного) ряда *n*-парафинов — является единственным моноклинным *n*-парафином, испытывающим переход из кристаллической фазы *непосредственно* в *ромбическую ротационно-кристаллическую* фазу: $2M_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1}$ [16]. Что касается четных сравнительно короткоцепочечных *n*-парафинов — представителей *триклинного* ряда, — то все они, за исключением *n*- $C_{18}H_{38}$, испытывают переход в ромбическую ротационно-кристаллическую фазу [1], в том числе и самый длинноцепочечный из них — *n*-парафин $C_{26}H_{54}$ [16].

Более длинноцепочечный *n*-парафин — моноклинный парафин $C_{30}H_{62}$ — также испытывает переход в ромбическую низкотемпературную ротационно-кристаллическую фазу $Or_{rot.1}$, но уже более затрудненно: в его полиморфных превращениях отчетливо выявляется этап существования в *моноклинной ротационно-кристаллической фазе* $M_{rot.1}$ — в фазе, промежуточной между моноклинной кристаллической фазой $2M_{cryst}$ и ромбической низкотемпературной ротационно-кристаллической фазой $Or_{rot.1}$.

Отсюда следует, что динамическое разупорядочение структуры, обусловленное хаотически-крутильными колебаниями молекул, может осуществляться и в структурах с ячейкой, косоугольной в плоскости слоя. Угол моноклинности такой ячейки обусловлен не смещением молекул вдоль оси молекулярной цепочки, а упаковкой молекул в слое (разворот и смещение в плоскости слоя). Такая моноклинная ячейка, по существу, является "псевдоромбической", что и следует из сравнения параметров моноклинной и ромбической ячеек низкотемпературных ротационно-кристаллических фаз $M_{rot.1}$ и $Or_{rot.1}$ (см. табл. 1).

Еще более затрудненный переход в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние обнаружен у моноклинного *n*-парафина $C_{32}H_{66}$. Здесь можно выделить две особенности. Во-первых, этот *n*-парафин переходит из кристаллической моноклинной фазы в *триклинную низкотемпературную ротационно-кристаллическую* фазу $Tc_{rot.1}$ (а не в $Or_{rot.1}$ или в $M_{rot.1}$), а во-вторых, в термических фазовых превращениях этого парафина вообще отсутствует этап его преобразования в ромбическую низкотемпературную ротационно-кристаллическую фазу $Or_{rot.1}$.

Обнаружение триклинной низкотемпературной ротационно-кристаллической фазы $Tc_{rot.1}$ свидетельствует о том, что в случае этого парафина хаотически-крутильные колебания молекул вокруг своих осей могут осуществляться и в триклинной структуре, т.е. в структуре, характеризующейся косоугольной ячейкой, возникающей как за счет разворота и смещения молекул в слое, так и за счет смещения молекул вдоль оси молекулярной цепочки.

Обобщая наблюдения за последовательностью твердофазовых переходов изученных моноклинных n -парафинов, можно видеть как возрастает затрудненность этих переходов по мере увеличения длины молекулярной:

n	Твердофазовые переходы		
28	$2M_{cryst}$	—————→	$Or_{rot.1}$
30	$2M_{cryst}$	—————→ $M_{rot.1}$ ———→	$Or_{rot.1}$
32	$1M_{cryst}$	—————→ $Tc_{rot.1}$	

В настоящее время выполнены аналогичные исследования еще более длинноцепочечных четных моноклинных ($n = 34$ и 36) и нечетных ромбических ($n = 29, 31, 33$ и 35) n -парафинов. В термическом поведении этих парафинов выявляются черты, позволяющие выделить области их существования в триклинной кристаллической Tc_{cryst} и в триклинной низкотемпературной ротационно-кристаллической $Tc_{rot.1}$ фазах. Неожиданным оказался и тот факт, что переход в фазы с косоугольной ячейкой испытали не только моноклинные ($n = 34$ и 36), но и ромбические ($n = 29, 31, 33$ и 35) n -парафины. Из этого следует, что по мере увеличения длины молекулярной цепочки различия в полиморфной модификации исходных кристаллических фаз перестают быть значимыми, и последовательность полиморфных превращений определяется преимущественно длиной молекулы. В следующей статье будут представлены результаты экспериментального изучения этих парафинов и будет предложена интерпретация структурных деформаций, приводящих к понижению симметрии структуры n -парафинов в процессе нагревания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00891).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. – СПб.: Нева, 2002.
2. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Записки ВМО. – 1999. – № 1. – С. 102 – 117.
3. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Александрова Э.А., Каулина Т.В. Сравнительная кристаллохимия (учебное пособие). – М.: МГУ, 1987. – С. 39 – 48.
4. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Филиппова И.В. // Записки ВМО. – 1997. – № 4. – С. 7 – 29.
5. Котельникова Е.Н., Филиппова И.В., Филатов С.К. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**, № 5. – С. 790 – 798.
6. Филатов С.К., Котельникова Е.Н. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 4. – С. 117 – 127.
7. Филатов С.К., Котельникова Е.Н., Филиппова И.В. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 4. – С. 665 – 669.
8. Филатов С.К., Котельникова Е.Н., Чаженгина С.Ю. // Докл. РАН. – 1993. – **330**, № 5. – С. 605 – 608.
9. Чаженгина С.Ю., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 5. – С. 930 – 938.
10. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Rastorgueva I.E. // Z. Kristallogr. – 1991. – **194**. – S. 253 – 260.
11. Chzhengina S.Yu., Kotelnikova E.N., Filippova I.V., Filatov S.K. // J. Mol. Struct. – 2003. – **647**. – P. 243 – 257.
12. Makarenko S.P., Puchkovska G.A., Kotelnikova E.N., Filatov S.K. // J. Mol. Struct. – 2004. – **704**. – P. 25 – 30.
13. Каретников И.А. // Вестник СПбГУ. – 2005. – Сер. 7, вып. 2. – С. 103 – 104.
14. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Записки РМО. – 2006. – № 3. – С. 101 – 122.
15. Платонова Н.В. Полиморфизм и твердые растворы длинноцепочечных нормальных парафинов. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – СПб.: СПбГУ, 2006.
16. Гнатюк И.И., Платонова Н.В., Пучковская Г.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 705 – 716.
17. Мнюх Ю.В. // Журн. структур. химии. – 1960. – **1**, № 3. – С. 370 – 388.
18. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
19. Puchkovska G.A., Makarenko S.P., Danchuk V.D. et al. // J. Mol. Struct. – 2002. – **614**, N 1-3. – P. 159 – 166.
20. Puchkovska G.A., Danchuk V.D., Makarenko S.P. et al. // J. Mol. Struct. – 2004. – **708**. – P. 39 – 45.
21. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – М.: АН СССР, 1955.