

07,11,12,13

Влияние нарушения конформационного порядка на развитие твердофазных переходов в тетракозанае

© С.А. Гурьева¹, В.А. Марихин¹, Е.Н. Власова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 28 июня 2024 г.

В окончательной редакции 7 июля 2024 г.

Принята к публикации 8 июля 2024 г.

Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии исследованы полиморфные превращения тетракозана $C_{24}H_{50}$ при нагревании. Выявлено нарушение регулярности цепей в сердцевинах ламелей на основании температурных изменений прогрессий маятниковых колебаний CH_2 -групп и валентных (скелетных) колебаний $C-C$ -связей. Обнаружено возникновение концевых гош-дефектов, число которых возрастает на каждом переходе между промежуточными ротационными фазами (R_I , R_{II} , R_V). Предложен механизм структурных перестроений в тетракозанае.

Ключевые слова: *n*-алканы, ламели, фазовые переходы, ротационно-кристаллические фазы, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58782.172

1. Введение

Наиболее простыми по химическому строению длинноцепочечными молекулярными кристаллами (ДМК) являются монодисперсные (с точностью до одной $C-C$ связи в скелете цепи) нормальные алканы (*n*-алканы) C_nH_{2n+2} , промышленно производимые с различными длинами цепей ($16 \leq n \leq 60$) и чистотой $\geq 95\%$. Такие соединения являются уникальными модельными объектами для решения на количественном уровне многих дискуссионных вопросов, касающихся особенностей структурообразования в процессах кристаллизации из расплавов и растворов, установления взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами возникающих надмолекулярных образований, установления механизма структурных превращений при изменении фазового состояния кристалла и т. д.

Характерной особенностью ДМК *n*-алканов является формирование при кристаллизации из расплавов или растворов многоуровневой надмолекулярной организации, состоящей из разориентированных протяженных стопок, образованных из наслоенных друг на друга специфических пластинчатых (ламеллярных) нанокристаллов типа КВЦ (кристаллы из выпрямленных цепей). Толщины наноламелей сопоставимы с длиной молекулы (единицы nm) рассматриваемого гомолога, поперечные размеры ламелей (и, соответственно, стопок) варьируют в зависимости от условий кристаллизации и могут составлять от единиц–десятков μm , вплоть до единиц mm .

В зависимости от четного/нечетного значения числа атомов углерода в цепи (т.н. „эффект четности“) изме-

няется симметрия индивидуальных молекул *n*-алканов (транс- или цис-форма), и, как следствие, меняется характер расположения регулярных транс-зигзагов в кристаллических сердечниках наноламелей относительно базовых плоскостей из концевых метильных CH_3 -групп — вертикальное расположение для нечетных гомологов и наклонное для четных [1].

Для подобных модельных соединений в последние годы рядом исследователей, в том числе и нами, были получены более корректные количественные данные о структуре и свойствах *n*-алканов при использовании комплекса современных физических методов, усовершенствованных методических разработок и новых теоретических подходов. В частности, в образцах закристаллизованного из расплава *n*-тетракозана $C_{24}H_{50}$ методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской дифракции [2] получены корректные данные о параметрах триклинных кристаллографических субъячеек, характеризующих взаимную укладку транс-молекул в кристаллографических сердечниках наноламелей (в соответствии с международной базой рентгенодифракционных данных ICDD), с высокой точностью (до $0.01 nm$) определены толщины наноламелей („большие периоды“), подтверждающие наклонное расположение молекул относительно базовых плоскостей из метильных групп. При этом малая радиальная полуширина малоугловых рефлексов всех порядков (около 0.2°) свидетельствует об образовании протяженных стопок (большом количестве наноламелей в стопках), высокой однородности наноламелей по толщине и о регулярном расположении наноламелей друг относительно друга в них, чего и сле-

довало ожидать для монодисперсного образца $C_{24}H_{50}$. Именно на такой высокоорганизованной и совершенной структуре тетракозана нами начаты исследования природы и кинетики изменений фазового состояния кристалла под воздействием температуры.

Методом ДСК установлено [3,4], что в тетракозанае в циклах нагревание–охлаждение переход из твердого состояния в жидкое и обратно осуществляется в два этапа. Впервые показано, что при устранении методических погрешностей метода ДСК возможно установить истинные термодинамические параметры фазовых переходов, в частности, наличие истинного температурного гистерезиса. На основании наличия/отсутствия истинного гистерезиса и анализа формы пиков теплоемкости выявлено, что низкотемпературный твердофазный переход ФП-1 является фазовым переходом I рода, обусловленным изменением типа симметрии упаковки молекул в кристаллических сердечниках наноламелей, а высокотемпературный фазовый переход ФП-2 соответствует переходу I рода типа порядок–беспорядок (плавление/кристаллизация n-алкана). При этом оказалось, что ФП-1 в ДМК, в отличие от низкомолекулярных соединений, при нагревании развивается в достаточно широком температурном интервале $\Delta T = 1\text{--}3^\circ\text{C}$, что позволило отнести такие переходы к размытым Λ -образным переходам I рода [5–7]. Развитая теория подобных переходов [4,7] рассматривает гетерогенный механизм флуктуационного возникновения устойчивых нанозародышей (иной симметрии относительно исходной) в объеме кристалла и последующее распространение возникшей межфазной границы за счет добавления новых зародышей.

Предложенная модель развития ФП-1 получила экспериментальное подтверждение при исследовании *in situ* кинетики развития фазового перехода в тетракозанае методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской дифракции [2]. Анализ полученного *in situ* массива данных позволил заключить, что в исходных наноламелях с наклонным расположением транс-молекул $C_{24}H_{50}$ относительно базовых плоскостей из концевых CH_3 -групп (триклинная симметрия) возникают зародыши с вертикальным расположением транс-зигзагов (гексагональная упаковка молекул с повышенным значением „большого периода“). Таким образом, в процессе развития ФП-1 в интервале $\Delta T \approx 1^\circ\text{C}$ происходит постепенное исчезновение исходных наноламелей за счет их перехода в новые ламели с увеличенной толщиной.

Изменение симметрии упаковки молекул n-алканов в кристаллических сердечниках наноламелей в области твердофазного ФП-1 было подтверждено нами также методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии [8–10], поскольку частоты ряда фундаментальных колебательных мод от протяженных метиленовых последовательностей зависят от типа симметрии субъчеек (энергии межмолекулярного взаимодействия). Показано, что изменение энергии межмолекулярного взаимодействия приводит к заметному сдвигу полос маятниковых

и ножничных колебаний CH_2 -групп: частоты колебаний $\nu_{rock} = 717.1\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{sciss} = 1471\text{ cm}^{-1}$, характерные для субъчеек триклинной симметрии в кристаллических сердечниках наноламелей, в узком температурном интервале $\Delta T < 3^\circ\text{C}$ постепенно трансформируются в значения $\nu_{rock} = 721\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{sciss} = 1468\text{ cm}^{-1}$, характерные уже для субъчеек гексагональной симметрии. Отметим, что современные ИК-Фурье-спектрометры позволяют регистрировать изменения энергии межмолекулярного взаимодействия по смещениям частот колебаний с точностью $< 1\text{ cm}^{-1}$, что позволяет исследовать тонкие эффекты при фазовых переходах.

Необходимо подчеркнуть, что помимо основных фазовых переходов (ФП-1 и ФП-2), n-алканы претерпевают серию подготовительных низкоэнергетических твердофазных переходов в процессе нагревания. При повышении температуры для всех n-алканов характерны полиморфные превращения структуры; в частности, за несколько градусов до температуры плавления возникают промежуточные состояния между кристаллом и изотропной жидкостью, связанные с появлением вращения молекул вокруг их главной оси во всем объеме кристалла. Такие фазы получили название ротационных (rotator phases, R) [11–14]. Нужно отметить, что вращение отдельных молекул может возникать локально из-за образования дефектов при любых температурах.

R-фазы отличаются типами кристаллографических основных и субъчеек, вертикальным или наклонным расположением молекул относительно базовых плоскостей из концевых групп, а также характером взаимной укладки наноламелей в стопках. Появление возможных ротационно-кристаллических фаз подробно рассматривалось нами в предыдущей статье [10], где для тетракозана мы выявили возникновение трех ротационных фаз в процессе нагревания: R_V , R_I и R_{II} , которые сопровождают переход исходных субъчеек в гексагональные. Фазы R_V и R_I имеют орторомбические субъчейки, но отличные по параметрам от истинных орторомбических субъчеек нечетных n-алканов [15]. При этом в фазе R_I молекулы вертикальны, и поэтому основные ячейки (main cell) считаются гранцентрированными орторомбическими, тогда как в фазе R_V молекулы располагаются под некоторым углом, образуя моноклинные основные ячейки. Для обеих фаз характерна двухслойная последовательность укладки ламелей типа АВВВ. Высокотемпературная фаза R_{II} характеризуется вертикально расположенными молекулами в ламелях с гексагональными (ромбоэдрическими) основными и субъчейками, при этом ламеллярная укладка становится трехслойной АВС с уменьшенным относительным смещением молекул друг относительно друга в соседних слоях.

Нужно отметить, что в ротационно-кристаллических R-фазах вращение молекул заторможено и ограничено дискретными поворотами вокруг оси цепи, поэтому дополнительным отличием R-фаз друг от друга является последовательно растущее число возможных равновероятных ориентаций молекул в субъчейках.

Для R-фаз характерно, что в кристаллических сердечниках наноламелей сохраняется дальний порядок в расположении центров макромолекул друг относительно друга (дистанционное упорядочение), но при этом нарушается строгое расположение плоскостей протяженных метиленовых транс-последовательностей (ориентационное упорядочение) вследствие вращения молекул, что и определяет тип симметрии субъядер R-фаз. В гексагональной фазе (R_{II}) возникает полный ориентационный беспорядок, обусловленный не только вращением молекул, но и значительным ослаблением межмолекулярного взаимодействия при тепловом расширении кристалла. В результате в гексагональных субъядерках становятся равновероятными любые ориентации плоскостей транс-зигзагов друг относительно друга.

Таким образом, рассматривается сложный механизм полиморфных превращений в n-алканах путем многоступенчатого перестроения исходных кристаллографических структур в гексагональную упаковку при последовательном возникновении различных типов ротационных фаз с растущей энергией их образования.

Настоящая статья является продолжением ранее начатой работы [10] по выяснению механизма структурных превращений в n-алканах и кинетики их развития с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

Природа ротационных фаз и механизмы переходов между ними до сих пор остаются неясными. Очевидно, что более высокотемпературные фазы характеризуются возрастающей степенью позиционного и ориентационного беспорядка, если под этим понимать любые отклонения от регулярного кристаллографического расположения транс-цепей, характерного для низкотемпературного кристаллического состояния. В настоящей статье мы рассматриваем главным образом один из процессов разупорядочения, происходящих в длинноцепочечных веществах: появление конформационных изменений в структуре. Мы показываем, что ИК-Фурье-спектроскопия чувствительна к наличию даже небольшого количества неплоских конформеров, которые могут возникать в длинных регулярных последовательностях, вызывая вышеуказанный „беспорядок“ в твердых фазах n-алканов.

Важной задачей является выявление закономерностей поведения всей выпрямленной транс-цепочки n-алкана в сердечниках наноламелей в процессе нагревания, и в особенности в области твердофазных переходов, а не только отдельных коротких транс-последовательностей, что уже было выполнено в предыдущих наших работах [8–10]. Кроме того, необходимо выяснить роль неизбежно возникающих при нагревании простейших конформационных дефектов типа кинков и концевых гош-дефектов, для установления взаимосвязи структурных трансформаций с соответствующими полиморфными превращениями n-алканов.

Следует подчеркнуть, что в литературе в модели ротационных фаз обычно не принимают во внимание появление конформационных дефектов на основании их

незначительных концентраций. На наш взгляд, эти две модели должны быть объединены, поскольку, как будет показано ниже, именно конформационный беспорядок играет ключевую роль в процессах перестроения R-фаз.

Проведенные исследования позволяют предложить обобщенную модель протекания твердофазных переходов не только в n-алканах, но и во всех представителях ДМК.

2. Модель связанных осцилляторов

При обсуждении спектров n-алканов важно классифицировать колебания на два типа [16]. Первый тип — это нелокализованные колебания, которые охватывают большое число атомов в молекуле или даже всю цепь. Эти нелокализованные моды приводят к появлению специфического набора взаимосвязанных полос, к так называемым последовательностям (прогрессиям) полос. Из-за нелокализованного характера колебаний число, частоты и интенсивности полос в прогрессии зависят как от длины цепи, так и от ее конформации. Такие колебания оказываются чрезвычайно чувствительны к структурным изменениям в строении регулярных транс-последовательностей. Ко второму типу колебаний относятся движения, локализованные в определенных частях цепи и охватывающие небольшое количество химических связей. Маятниковые колебания метильной группы на частоте вблизи 890 см^{-1} являются примером локализованной моды. Частоты этих колебаний зависят только от локальной конформации и, в отличие от нелокализованных мод, не зависят как от длины цепи, так и от конформации остальной части молекулы.

Один из наиболее простых методов расчета нелокализованных колебаний длинноцепочечных молекул основан на модели линейной цепи связанных осцилляторов, где каждый осциллятор представляет собой электрический диполь [17,18]. Модель связанных осцилляторов не позволяет получать частоты поглощения с высокой точностью, в противоположность расчетам, базирующимся на геометрических моделях и силовых постоянных валентных и деформационных колебаний. Тем не менее, модель осцилляторов может быть применена ко многим цепным молекулам и широко используется для определения структуры цепи, в частности, длинноцепочечных n-алканов.

Если бы связь между осцилляторами отсутствовала, в ИК-спектре наблюдалась бы только одна полоса поглощения вблизи частоты свободного несвязанного осциллятора ω_0 . Однако взаимодействие колебаний приводит к возникновению системы связанных осцилляторов с N степенями свободы, где N — число мономерных единиц в цепи или число связанных диполей. Подобная система имеет N нормальных колебаний, поэтому можно было бы ожидать расщепления полосы поглощения на N компонент при условии, что все эти компоненты активны в ИК-спектре. В действительности же в случае

бесконечной цепи активно только одно нормальное колебание, тогда как для цепей конечной длины многие из полос серии могут быть активны [17].

При математическом анализе колебаний конечной цепи связанных осцилляторов применяют модели параллельных или антипараллельных диполей в зависимости от типа изучаемых колебаний. Например, при веерных и маятниковых колебаниях CH_2 -групп в нормальных углеводородах изменения всех дипольных моментов параллельны, тогда как при ножничных и симметричных валентных колебаниях CH_2 -групп смежные осцилляторы колеблются в противоположных направлениях. Кроме того, для конечных цепей не применимы граничные условия Борна–Кармана, и рассматриваются случаи со свободными и фиксированными концами. Однако при рассмотрении нормальных углеводородов более реалистичной оказывается модель с фиксированными концами.

Простая модель связанных осцилляторов для цепи параллельных/антипараллельных диполей с фиксированными концами позволяет найти N возможных дискретных частот колебаний [17]:

$$\omega_i^2 = \omega_0^2 + 2\omega^{*2} \left(1 \pm \cos \frac{i\pi}{N+1} \right), \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где ω_0 — частота невозмущенного осциллятора, ω^* — параметр взаимодействия, имеющий размерность частоты, ω_i — частота i -го осциллятора. Набор частот со знаком „+“ соответствует колебаниям цепи параллельных диполей, со знаком „–“ — цепи антипараллельных диполей. Для цепи параллельных диполей получаем, что при $i = N + 1$ колебание происходит на частоте ω_0 , а при $i = 0$ — на частоте, равной $\sqrt{\omega_0^2 + 4\omega^{*2}}$. Таким образом, все величины ω_i^2 (при $i = 1, \dots, N$) лежат в интервале шириной $4\omega^{*2}$ (аналогично и для колебаний антипараллельных диполей). Таким образом, самая низкочастотная полоса серии сдвинута в сторону частоты ω_0 и приближается к ней асимптотически при возрастании длины цепи до бесконечности.

Необходимо вновь отметить, что не все колебания взаимодействующих осцилляторов могут быть активны в ИК-спектре. Например, для системы из двух взаимодействующих параллельных диполей, имеющей два нормальных колебания (в фазе и в противофазе), в ИК-спектре оказывается активным только колебание диполей в фазе, так как в этом случае меняется общий дипольный момент системы. При колебании диполей в противофазе изменения дипольных моментов осцилляторов гасят друг друга, поэтому колебание неактивно в ИК-спектре. Аналогично можно рассматривать колебания цепочки диполей. Таким образом, число ИК-активных колебаний или наблюдаемых полос в прогрессиях определяется как $N/2$ или $(N + 1)/2$ в зависимости от четности величины N .

Кроме того, подчеркнем, что в обоих случаях (параллельных и антипараллельных диполей) самая низкочастотная

полоса в спектре значительно интенсивнее других полос серии, поскольку интенсивность полос очень быстро падает при приближении к высокочастотной границе ветви [17].

Можно заключить, что появление в спектрах прогрессий полос поглощения является уникальным свойством относительно коротких транс-последовательностей CH_2 -групп. При этом возникновение прогрессий обусловлено различием величины фазового сдвига колебаний соседних осцилляторов. В связи с этим частоты полос в прогрессиях укладываются на фонные дисперсионные кривые, рассчитанные для полиметиленовых цепей в транс-конформации [18–20].

Таким образом, изучение температурных трансформаций прогрессий полос при нагревании n -алканов позволит проследить за постепенным изменением структуры транс-участка молекул при различных фазовых переходах.

3. Экспериментальная часть

В работе исследуются особенности кинетики полиморфного превращения кристаллографических фаз четного n -алкана тетракозана $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ (транс-симметрия), монодисперсные образцы (с чистотой 99%) которого произведены фирмой Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Образцы микрометровой толщины готовились путем нанесения хлопьев n -алкана на полированные пластины NaCl. Затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение для получения равновесной кристаллической структуры.

Запись спектров поглощения проводилась в области $\nu = 400\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением 2 cm^{-1} . При записи число сканов составляло 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO_2 с помощью встроенного ПО фирмы Bruker.

Запись спектров поглощения проводилась в интервале от T_{room} до температуры плавления образца ($T_m = 50.7^\circ\text{C}$) при ступенчатом повышении на $\Delta T = 2\text{--}3^\circ\text{C}$, за исключением области температур твердофазных переходов, измерения в которых проводились более детально, с шагом $\Delta T = 0.1\text{--}0.3^\circ\text{C}$, для выявления кинетики полиморфных превращений. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определенной температуре в течение 10 min для достижения равновесного состояния. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$ с помощью специально изготовленной дифференциальной термопары хромель–копель (при использовании проводов диаметром 0.1 mm), один конец которой помещался в непосредственной близости от образца, а другой — в жидкий азот с целью стабилизации разницы температур и повышения чувствительности термопары.

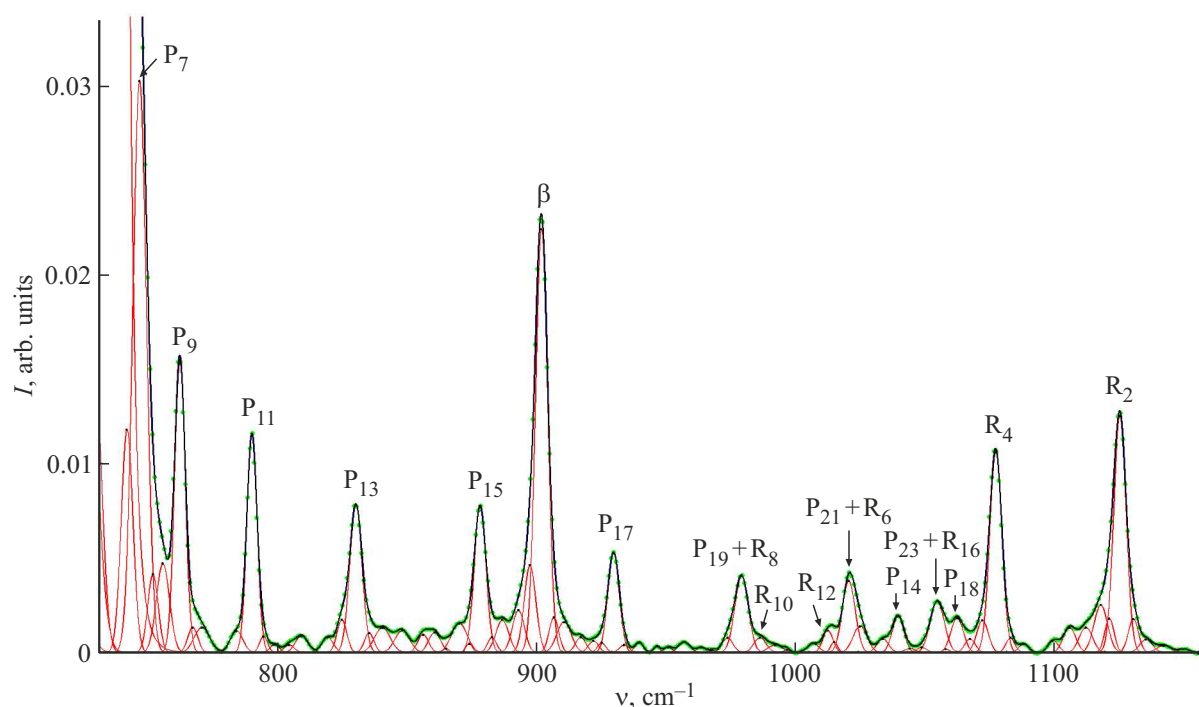


Рис. 1. ИК-спектр тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$. Отмечены полосы поглощения, отнесенные к прогрессиям маятниковых колебаний CH_2 -групп (P_k) и валентных колебаний $C-C$ -связей (R_k), а также выделено характеристическое маятниковое колебание (β) метильной CH_3 -группы. Зелеными точками обозначены экспериментальные данные. Красными кривыми представлено разложение, проведенное с помощью программы Fityk 1.3.1 при использовании функции Pearson VII. Полное совпадение экспериментальных данных и разложения демонстрирует суммарная кривая синего цвета.

Разделение налагающихся полос поглощения в экспериментально полученных ИК-спектрах на индивидуальные компоненты и последующий их анализ проводился с помощью программы Fityk 1.3.1 [21] при использовании функции Pearson VII. Для сопоставления интегральных интенсивностей полос в прогрессиях и корректности учета фоновых вкладов при изменении спектров базовая линия вычиталась единообразно во всем спектральном диапазоне $\nu = 670-1200 \text{ cm}^{-1}$ каждого спектра при нагревании. Проведенная работа по одновременному анализу ~ 70 полос каждого спектра позволяет нам с большой достоверностью сопоставлять полосы прогрессий как друг с другом при одной температуре, так и их трансформации на каждом температурном шаге.

4. ИК-спектр тетракозана $C_{24}H_{50}$ при комнатной температуре

Наиболее сильная прогрессия полос в ИК-спектре n -алканов проявляется в области $\nu = 700-1100 \text{ cm}^{-1}$, связанная с маятниковыми колебаниями CH_2 -групп (обозначение по номенклатуре Снайдера [22]: P_k). В данном случае все CH_2 -группы колеблются одновременно в одном направлении, т.е. представляют собой набор параллельных диполей. Высокочастотный край этой области осложнен наложением второй прогрессии коле-

баний, обусловленной валентными (скелетными) колебаниями $C-C$ -связей (R_k) и занимающей частотный диапазон $\nu = 950-1150 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, сильное влияние на обе прогрессии оказывает полоса β (или P_{CH_3}) вблизи 890 cm^{-1} , принадлежащая локализованному маятниковому колебанию in-plane концевой метильной CH_3 -группы.

Спектр тетракозана $C_{24}H_{50}$ представлен на рис. 1, отнесение полос проводилось в соответствии с работами [22,23]. Экспериментальные значения частот представлены в таблице.

Нужно отметить, что члены прогрессии маятниковых колебаний CH_2 -групп (P_k) при $k = 3$ и 5 оказываются скрыты сильной предельной полосой P_1 ($k = 1$). Мы выделяем полосу P_7 как плечо при P_1 , поскольку она явно выражена, и аналогично наблюдается в спектрах в работе [23], кроме того, частота идеально укладывается на дисперсионную зависимость (см. ниже).

Следует подчеркнуть, что модель связанных осцилляторов лучше всего описывает те моды колебаний, которые слабо взаимодействуют (смешиваются) с колебаниями концевых метильных групп. В тех же случаях, когда имеет место действительно сильное взаимодействие, появляется дополнительная мода $k = 0$ или $k = N + 1$ [22], которая связана с out-of-plane маятниковым колебанием CH_3 -группы. Таким образом, появление в нашем спектре полосы P_{23} при $k = N + 1$ неудивительно для тетракоза-

Значения частот в прогрессиях полос маятниковых (P_k) и скелетных (R_k) колебаний тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$

Обозначение (согласно [22])	Наблюдаемая частота, cm^{-1}
P_1	717.1
P_7	728.6
P_9	744.9
P_{11}	774.1
P_{13}	816.2
P_{15}	866.6
$\beta (P_{CH3})$	891.5
P_{17}	920.7
$P_{19} + R_8$	972.6
R_{10}	980.0
R_{12}	1007.6
$P_{21} + R_6$	1016.0
R_{14}	1036.0
$P_{23} + R_{16}$	1051.9
R_{18}	1060.0
R_4	1075.6
R_2	1125.9

на, в данном случае число мономерных единиц в цепи, т.е. CH_2 -групп, равно $N = 22$. В этой связи правила отбора для ИК-активных полос наиболее корректно должны быть записаны следующим образом: $N/2 + 1$ или $(N + 1)/2$ для четных и нечетных N соответственно.

На рис. 2 частоты наблюдаемых нами полос прогрессии маятниковых колебаний CH_2 -групп (P_k) представлены в виде зависимости от φ/π , где сдвиг фазы между двумя соседними осцилляторами $\varphi = \frac{k\pi}{N+1}$, $k = 1, \dots, N + 1$ ($k = N - i + 1$, k — целое и нечетное) для цепей с фиксированными концами. Найденная экспериментально частотно-фазовая зависимость свидетельствует о справедливости проведенного нами приписывания полос прогрессии [18,19,22–24].

Для дальнейших оценок можно принять, что самая низкочастотная полоса ($717.1 cm^{-1}$) в области маятниковых колебаний $C_{24}H_{50}$ является ω_0 , а самая высокочастотная ($1051.9 cm^{-1}$) соответствует величине $(\omega_0^2 + 4\omega^{*2})^{1/2}$. Тогда можно оценить среднюю величину параметра взаимодействия осцилляторов $\omega^* = 384.8 cm^{-1}$. Полученное значение хорошо согласуется с аналогичным в [17].

Как следует из выражения (1), в соответствии с моделью связанных осцилляторов частота полос поглощения в прогрессии является простой функцией числа осцилляторов N и параметра i , поэтому квадрат частот маятниковых колебаний CH_2 -групп должен линейно зависеть от параметра $(1 + \cos \frac{i\pi}{N+1})$. Соответствующий теоретический расчет со значениями ω_0 и ω^* , приведенными выше, представлен в виде красной прямой на рис. 3. Однако квадраты экспериментальных значений частот маятниковых колебаний (P_k) укладываются на плавную кривую (рис. 3), не соответствующую простой теории взаимодействующих осцилляторов. Главной причиной отклонения экспериментальной кривой от прямой линии

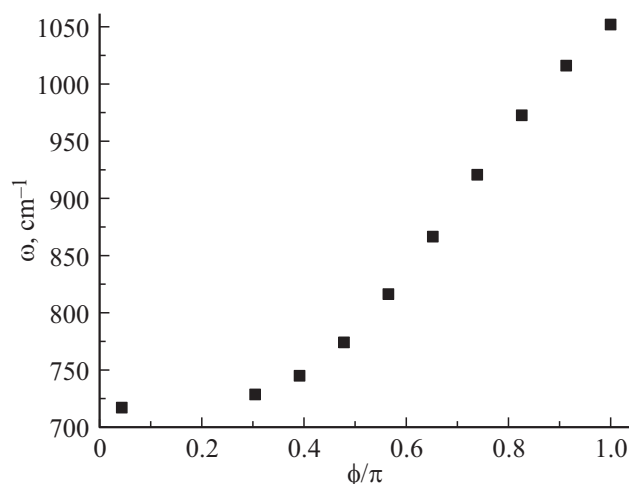


Рис. 2. Экспериментальная частотно-фазовая зависимость для маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$.

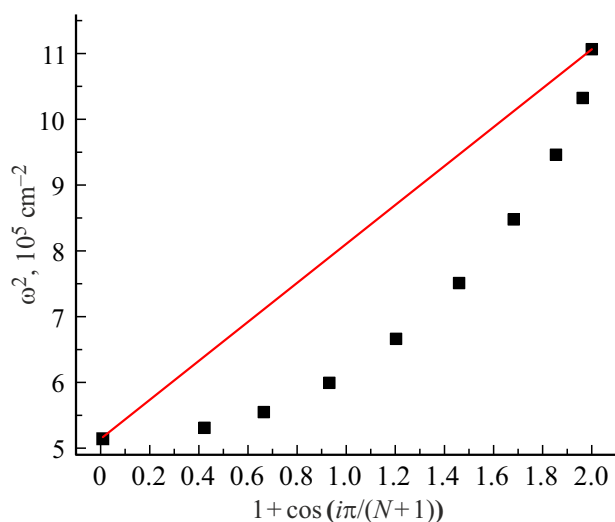


Рис. 3. Зависимость квадратов экспериментальных значений частот маятниковых колебаний (P_k) метиленовых групп тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$ от параметра $(1 + \cos \frac{i\pi}{N+1})$. Теоретически ожидаемая линейная зависимость представлена красным цветом.

является упрощение теории, для более точного анализа необходимо учитывать взаимодействие не только ближайших соседей, но и следующих за ними осцилляторов [17]. Вероятно, наибольшее отклонение частот колебаний от простой теории происходит из-за влияния на середину цепи взаимодействий со многими дальними осцилляторами.

Помимо прогрессии маятниковых колебаний аналогичным образом была исследована прогрессия валентных (скелетных) колебаний $C-C$ связей в транс-зигзаге цепи (R_k). На рис. 4 представлена экспериментально полученная дисперсионная кривая скелетных колебаний

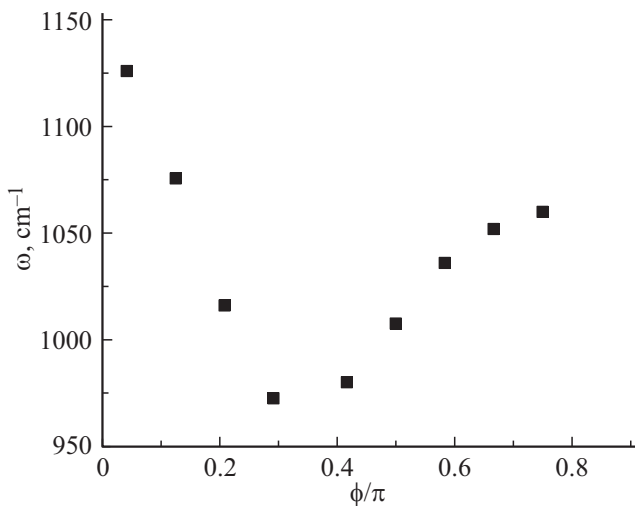


Рис. 4. Экспериментальная частотно-фазовая зависимость для скелетных колебаний (R_k) тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$.

тетракозана $C_{24}H_{50}$, подтверждающая правильное приписывание полос прогрессии [18,19,22–24]. В данном случае число мономерных единиц в цепи, т.е. С–С-связей, $N = 23$ для тетракозана. При этом для n -алканов с четным числом атомов углерода в цепи наблюдаются только четные члены прогрессии R_k [22] вплоть до R_{18} для тетракозана.

Особенностью частотно-фазовой зависимости скелетных колебаний (R_k) является наличие минимума (рис. 4). Согласно [22], взаимодействие между скелетными колебаниями и маятниковыми колебаниями β концевой метильной группы приводит к необходимости использовать значения φ_{k-1} при построении дисперсионной кривой в области малых фазовых сдвигов до достижения минимума.

Как обсуждалось выше, квадрат частот скелетных колебаний (R_k) должен линейно зависеть от параметра $(1 \pm \cos \frac{i\pi}{N+1})$. Наличие же минимума на дисперсионной зависимости может означать переход от режима антипараллельных диполей к режиму параллельных диполей при $\varphi/\pi = 0.3-0.4$, поэтому эти области необходимо рассматривать по отдельности. Поскольку найти точные граничные значения частот двух областей оказывается затруднительно, предположим, что крайние точки в обеих областях, обнаруженные экспериментально, принадлежат теоретической кривой. Тогда оказывается возможным оценить значения параметров в области антипараллельных диполей: $|\omega'_0| = 635.0$ и $\omega^{*'} = 647.5 \text{ cm}^{-1}$, и в области параллельных диполей: $\omega''_0 = 914.0$ и $\omega^{*''} = 290.5 \text{ cm}^{-1}$. При этом ω'_0 для антипараллельных диполей оказывается чисто мнимой величиной, что приводит к резкому уменьшению частот в этой области и обращению их в ноль при значении параметра $(1 - \cos \frac{i\pi}{N+1}) \approx 0.48$. Однако этого не происходит: колебания не прекращаются, а переходят на

режим параллельных диполей при значении параметра $(1 + \cos \frac{i\pi}{N+1}) \approx 0.44$.

Проведенный нами теоретический расчет зависимости квадратов частот скелетных колебаний (R_k) может быть представлен на рис. 5 в виде синей прямой для режима антипараллельных диполей и красной прямой для режима параллельных диполей (в обоих случаях зависимости сведены к параметру $(1 + \cos \frac{i\pi}{N+1})$). Следует подчеркнуть, что аналогично результатам для маятниковых колебаний квадраты экспериментальных значений частот R_k ложатся на некоторую кривую (рис. 5), также не соответствующую простой теории взаимодействующих осцилляторов.

Важно отметить, что параметр взаимодействия антипараллельных диполей R_k с малыми фазовыми сдвигами ($\omega^{*'}$) оказывается значительно больше, чем для параллельных диполей скелетных $R_k(\omega^{*''})$ и маятниковых $R_k(\omega^*)$ колебаний. Мы полагаем, что это сильное взаимодействие вызывает уменьшение частот колебаний при увеличении сдвига фаз осцилляторов, что и приводит в некоторый момент к переходу на режим колебаний параллельных диполей R_k .

Помимо параметров взаимодействия осцилляторов, о силе их связи также свидетельствуют коэффициенты наклона расчетных прямых для квадратов частот колебаний в прогрессиях, представленных на рис. 3 и 5. Так, для квадратов частот маятниковых колебаний (P_k) коэффициент наклона прямой κ_1 составляет $3.0 \cdot 10^5$, тогда как для скелетных колебаний (R_k) в случае антипараллельных диполей $\kappa_2 = -8.4 \cdot 10^5$ и в случае параллельных диполей $\kappa_3 = 1.7 \cdot 10^5$. Таким образом, скелетные колебания с малыми фазовыми сдвигами (ан-

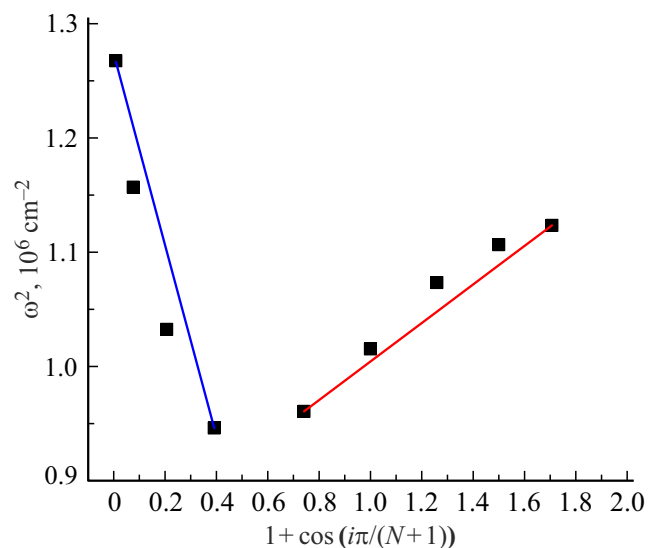


Рис. 5. Зависимость квадратов экспериментальных значений частот валентных колебаний С–С-связей (R_k) тетракозана $C_{24}H_{50}$ при $T = 19^\circ C$ от параметра $(1 + \cos \frac{i\pi}{N+1})$. Теоретически ожидаемые линейные зависимости представлены красным и синим цветами.

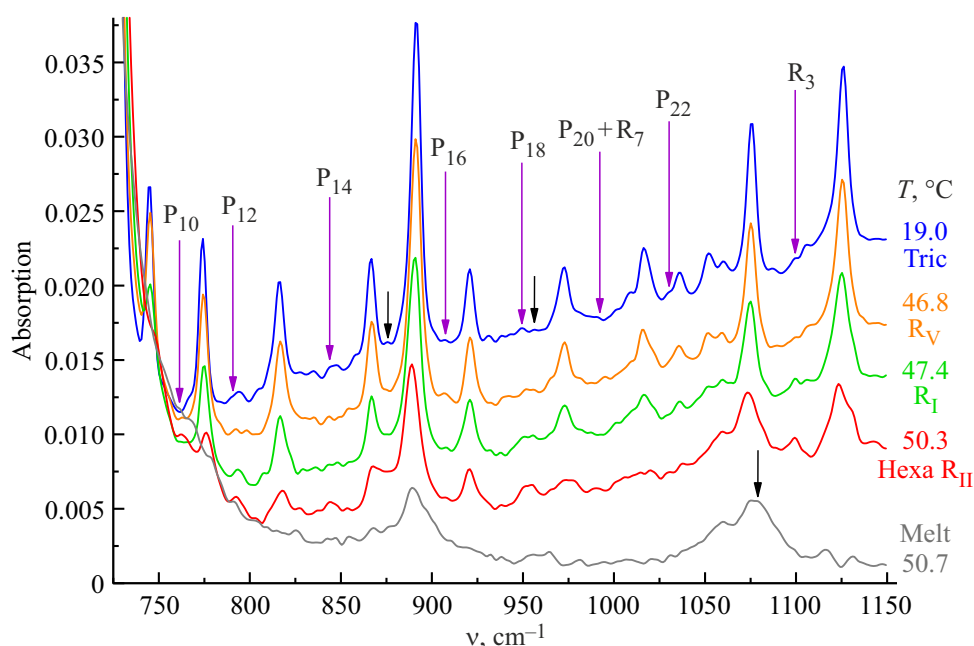


Рис. 6. ИК-спектры различных фазовых состояний тетракозана $C_{24}H_{50}$ при нагревании от 19.0 до 50.7°C. Черные стрелки указывают на появление полос постоянной частоты, которые связаны с локализованными модами колебаний. Фиолетовые стрелки указывают на появление полос P_{even} и R_{odd} .

типараллельные диполи) взаимодействуют друг с другом в несколько раз сильнее, чем те же с большими фазовыми сдвигами (параллельные диполи) или маятниковые колебания.

5. Температурные изменения ИК-спектра тетракозана $C_{24}H_{50}$

Наблюдаемые нами прогрессии ИК-полос поглощения маятниковых (P_k) и скелетных (R_k) колебаний (рис. 1) характерны для молекул, находящихся в полностью транс-конформации без каких-либо конформационных дефектов в исходной триклинной структуре тетракозана. Однако значительный интерес представляют возможные конформационные изменения *n*-алканов, вызванные различными полиморфными превращениями, происходящими при нагревании вплоть до температур их плавления T_m . Такие превращения мы наблюдали в [10].

На рис. 6 представлены спектры тетракозана в области 725–1150 cm^{-1} при температурах, соответствующих различным фазам, выделенным нами в предыдущей работе [10]. Можно видеть, что прогрессии полос P_k и R_k остаются четко выраженными в исходной триклинной фазе (вплоть до $T < 46.0^\circ C$), а также в ротационных фазах R_V ($\Delta T = 46.0$ – $47.1^\circ C$) и R_I ($\Delta T = 47.1$ – $47.5^\circ C$), но с уже уменьшенными интенсивностями. В высокотемпературной гексагональной R_{II} -фазе ($\Delta T = 47.5$ – $50.3^\circ C$) интенсивность всех полос в прогрессиях значительно падает; при этом, однако, все полосы все еще оказываются различимыми, т.е.

большинство молекул сохраняют регулярную транс-конформацию. В спектре расплава (при $T = 50.7^\circ C$) число полос в прогрессиях существенно сокращается, и вместо них остается несколько широких максимумов, обусловленных суперпозицией полос большого числа различных конформеров, локализованных в определенных частях цепей. Отметим, что полоса локализованной моды β (вблизи 890 cm^{-1}) по-прежнему хорошо различима.

На рис. 7 представлен полный массив изменений ИК-спектров тетракозана в области 725–1150 cm^{-1} при нагревании. На основании этих данных можно отметить появление очень слабых полос между членами прогрессии маятниковых колебаний. Подчеркнем, что в областях между полосами при нагревании происходят существенные изменения, а именно: одни полосы появляются, другие пропадают без видимой зависимости от температуры. Сопоставление с литературными данными [25] позволяет полагать, что частоты некоторых новых полос идентичны частотам полос в спектре жидкости, характерных для локализованных мод колебаний.

На рис. 6 черные стрелки указывают на вышеупомянутые полосы постоянной частоты, связанные с локализованными модами колебаний. Близость указанных частот к полосам, соответствующим прогрессиям от молекулы, находящейся в полностью транс-конформации, позволяет предполагать незначительное отклонение конформации от плоской цепи. В таком случае обозначенные полосы должны быть связаны с конформерами, локализованными на концах цепей [16]. в этой конформации предпоследняя связь цепи находится в положении гош

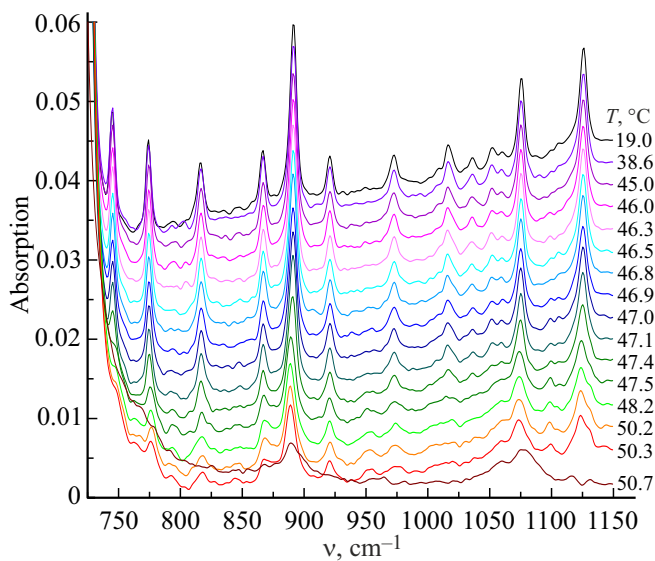


Рис. 7. Массив ИК-спектров тетракозана $C_{24}H_{50}$ при нагревании от 19.0 до 50.7°C.

(g или g^*), тогда как остальные связи — в положении транс (t). Этот конформер можно обозначить как gt_{n-4} , где n относится к общему числу атомов углерода C в цепи. Нужно отметить, что в действительности локализованные моды различаются по „степени локализации“. Мету локализации принято обозначать целым числом m [16]. Тогда конформацию концевой гош-дефекта следует обозначать как gt_m , где под m подразумевается число соседних транс-связей. Для концевой гош-дефекта m варьируется от 1 до 8 в зависимости от колебания, т.е. при $m = 8$ колебание сильно локализовано вследствие наличия протяженного участка из 8 транс-связей. Таким образом, в наших спектрах тетракозана обнаружено несколько типов концевых гош-дефектов gt_m на частотах $\nu = 875.4 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 5$), $\nu = 956.1 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 8$) и $\nu = 1079.0 \text{ cm}^{-1}$ ($m > 1$), что полностью согласуется с литературными данными [16,26].

Помимо полос, связанных с конформерами, также возникают новые слабые полосы, расположенные примерно посередине между k -нечетными полосами маятниковой моды (P_k) и даже между k -четными полосами скелетной моды (R_k); они отмечены фиолетовыми стрелками на рис. 6. Можно предполагать, что эти полосы связаны с нелокализованными модами колебаний и соответствуют k -четным маятниковым (P_{even}) и k -нечетным скелетным (R_{odd}) модам. Поскольку эти моды в соответствии с правилами отбора должны быть ИК-неактивны для полностью транс-цепи, то их появление может свидетельствовать о возникновении неплоских конформаций. Однако одновременное сосуществование четных и нечетных членов прогрессии указывает на незначительное отклонение структуры цепей от полностью транс-конформации, поэтому можно предположить, что многие из концевых дефектов возникают в остальном

в плоских цепях (< 1 дефекта на молекулу). К аналогичным выводам пришли и авторы работ [16,20,26–28] при исследовании других гомологов n -алканов. Более того, полосы P_{even} и R_{odd} имеют измеримую интенсивность и в исходной триклинной структуре, т.е. небольшая часть молекул оказывается неплоской даже в самой низкотемпературной твердой фазе при комнатной температуре.

Как уже отмечалось ранее, при переходе от исходной триклинной фазы к высокотемпературной гексагональной R_{II} происходит уменьшение интенсивности полос P_{odd} , которые характерны для полностью транс-цепи (рис. 8). Можно утверждать, что полностью транс-молекулы по-прежнему являются основными и в фазе R_{II} , хотя явно присутствуют и неплоские молекулы. Однако уменьшенная интенсивность полос P_{odd} не может служить достоверным показателем доли молекул, которые остаются плоскими в высокотемпературной фазе. Можно предполагать, что наблюдаемой потере интенсивности этих полос при переходе в R_{II} -фазу способствуют и другие факторы, помимо изменения концентрации конформеров.

На рис. 8, *a* и *c* представлены температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии P_1, P_7, P_9, P_{11} . Оказалось, что в интервале $\Delta T = 47.1\text{--}47.4^\circ\text{C}$ (фаза R_I) происходит резкое изменение частот этих полос на $\Delta\nu = 1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$, однако для самых сильных полос поглощения (P_1 и P_7) происходит уменьшение частот (рис. 8, *a*), тогда как частоты последующих членов прогрессии (P_9, P_{11} и др.) возрастают (рис. 8, *c*). Смещения частот колебаний связаны с небольшими изменениями межмолекулярных взаимодействий при трансформации параметров кристаллографических ячеек.

На рис. 8, *b* и *d* представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех наблюдаемых полос прогрессии (P_{odd}). Необходимо отметить, что при нагревании полоса P_1 ($\nu = 717.1 \text{ cm}^{-1}$), соответствующая исходной триклинной субъячейке, перетекает в полосу P'_1 ($\nu = 720.9 \text{ cm}^{-1}$), соответствующую уже ромбоэдрической субъячейке (фаза R_{II}), (рис. 8, *b*). Полоса P'_1 постепенно увеличивается по интенсивности при нагревании и становится заметным плечом в интервале $\Delta T = 46.0\text{--}47.4^\circ\text{C}$ (фазы R_V и R_I). Сосуществование этих двух полос мы связываем с наличием специфического дублета („Давыдовского расщепления“) от несколько искаженных орторомбических субъячеек в фазах R_V и R_I [10]. По-видимому, увеличение интенсивности P'_1 вызывает и некоторый рост соседней полосы P_7 при $T = 47.4\text{--}47.5^\circ\text{C}$ (фаза R_I).

С другой стороны, рис. 8, *d* демонстрирует снижение интегральных интенсивностей полос прогрессии P_{odd} от P_9 до P_{23} при нагревании. При этом наиболее резкое уменьшение интенсивностей происходит в очень узком температурном интервале $\Delta T = 47.4\text{--}47.5^\circ\text{C}$, вблизи перехода $R_I \rightarrow R_{II}$. Более того, можно считать, что при

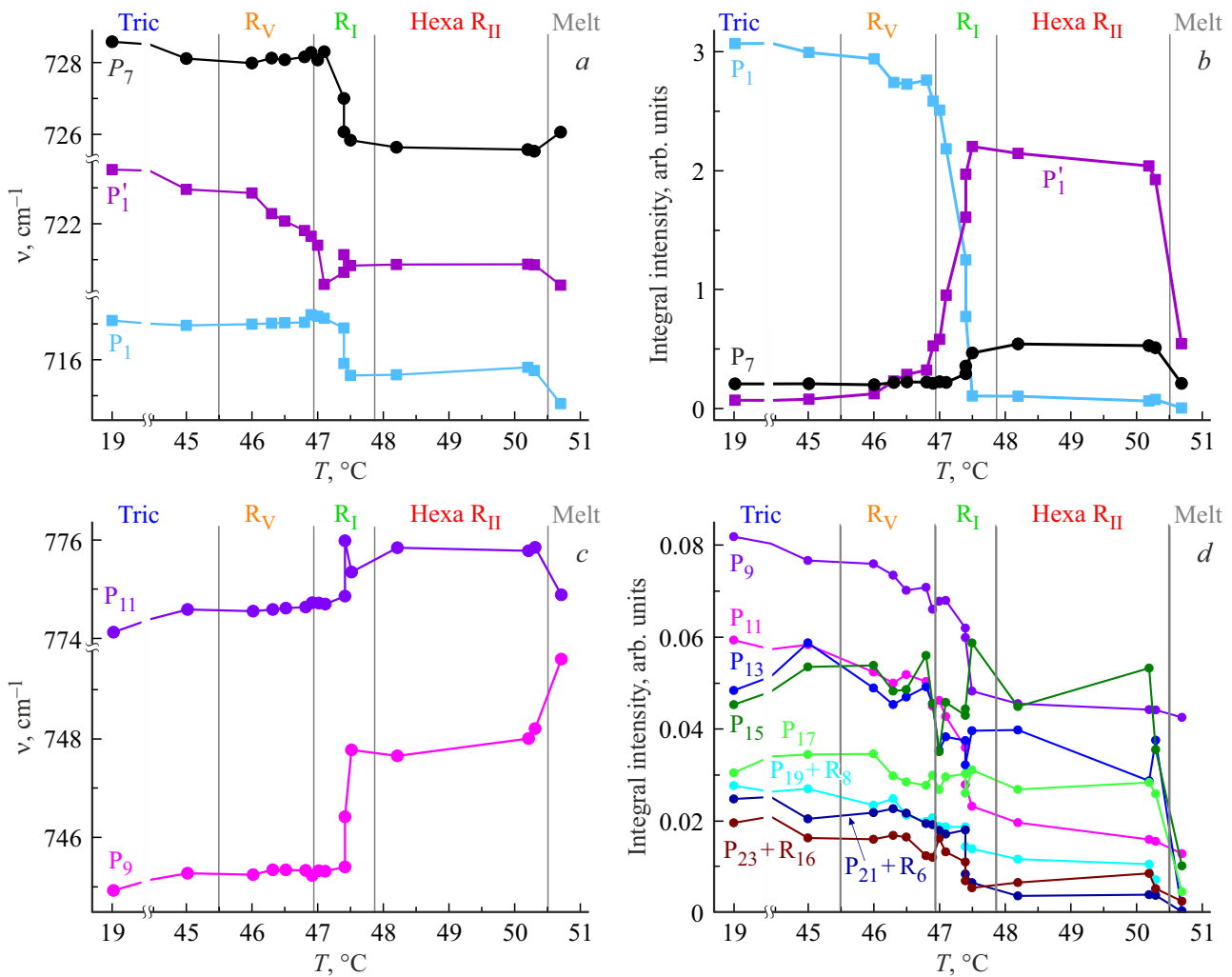


Рис. 8. Температурные изменения ИК-спектров тетракозана $C_{24}H_{50}$ в области прогрессии маятниковых колебаний (P_k): температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии (a, c), температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии (b, d). Температурные интервалы указанных фазовых состояний взяты в соответствии с [10] (аналогичные обозначения используются и на последующих рисунках).

$T = 47.5^\circ C$ члены прогрессии P_{21} и P_{23} и вовсе исчезают, что свидетельствует об уменьшении длин транс-последовательностей и, соответственно, об увеличении числа концевых дефектов. Следует подчеркнуть, что сильное влияние маятниковых колебаний β концевой метильной группы вызывает сложный характер изменений соседних полос P_{15} и P_{17} и незначительное в среднем уменьшение интенсивности этих полос с ростом температуры. Необходимо отметить, что связь интенсивностей полос P_{15} и P_{17} с колебаниями метильной группы обусловлена тем, что полосы в центре серии (прогрессии) соответствуют модам с большими изменениями дипольных моментов именно на концах цепей [17], следовательно, именно эти моды в наибольшей степени подвержены влиянию CH_3 -группы. Тем не менее, в расплаве вследствие нарушения регулярности транс-зигзагов интенсивность всех членов прогрессии значительно падает, оставляя лишь едва различимые полосы

на фоне, обусловленном суперпозицией большого числа различных конформеров.

Аналогичный анализ температурных изменений в области прогрессии скелетных колебаний (R_k) представлен на рис. 9. На рис. 9, a представлены температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии R_2 и R_4 , которые также демонстрируют резкое изменение частот колебаний в сторону их уменьшения на $\Delta\nu \approx 2\text{ cm}^{-1}$ вновь при температуре $T = 47.4\text{--}47.5^\circ C$. На рис. 9, b представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех наблюдаемых полос прогрессии (R_{even}). Как видно, интенсивность полосы R_2 существенно уменьшается на всем протяжении фазы R_I ; в расплаве эта полоса вовсе пропадает. Интенсивность полосы R_4 меняется менее однозначно при переходах между ротационными фазами, что мы связываем с возникновением концевых гош-дефекта при $\nu = 1079.0\text{ cm}^{-1}$ (см. ниже), вследствие

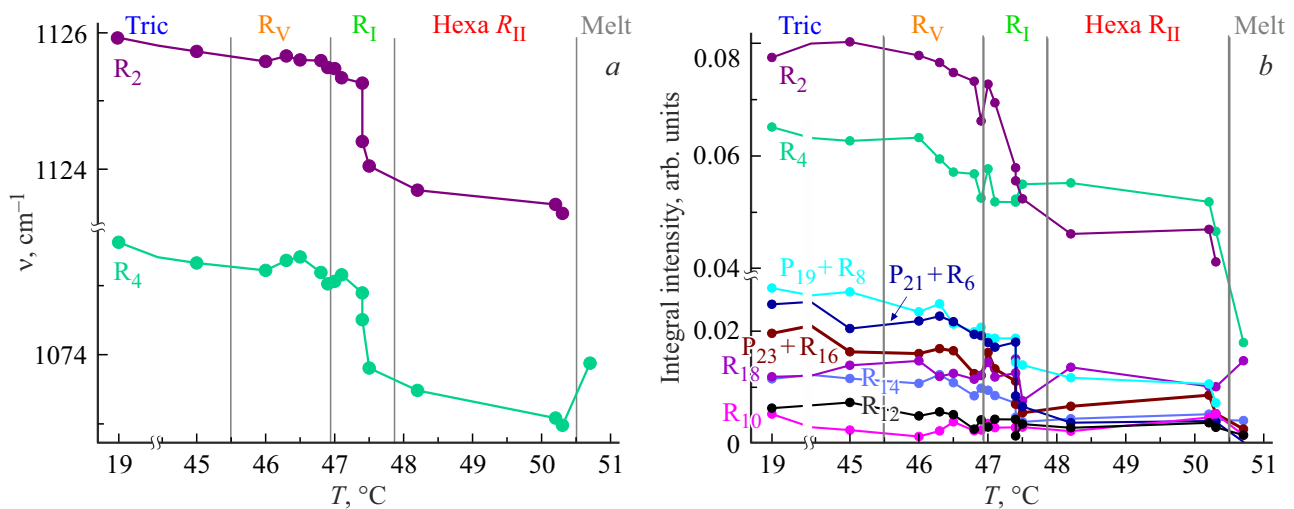


Рис. 9. Температурные изменения ИК-спектров тетракозана $C_{24}H_{50}$ в области прогрессии скелетных колебаний (R_k): *a* — температурные зависимости положения максимумов наиболее сильных полос прогрессии, *b* — температурные зависимости интегральных интенсивностей для всех полос прогрессии.

чего полоса остается различимой и в спектре расплава. Остальные полосы прогрессии R_{even} (от R_6 до R_{18}) также уменьшаются по интенсивности в очень узком интервале $\Delta T = 47.4\text{--}47.5^\circ\text{C}$, и в спектре фазы R_{II} остаются слабыми, но различимыми только полосы R_8 (точнее, $P_{19} + R_8$) и R_{18} . Полоса R_{18} выделяется и в расплаве.

Таким образом, уменьшение интенсивности полос P_{odd} и R_{even} наблюдается при каждом изменении фазового состояния *n*-алкана, в том числе и при промежуточных переходах, тогда как интенсивность полос, отнесенных к модам P_{even} и R_{odd} неплоских молекул, увеличивается, особенно при переходе в фазу R_{II} . С ростом температуры в ИК-спектрах наблюдаются прерывистые изменения, соответствующие резким скачкам концентрации неплоских конформеров при переходах $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$. Однако нельзя считать концентрацию неплоских конформеров постоянной в определенной фазе: она постепенно увеличивается с повышением температуры.

Одними из наиболее простых и низкоэнергетических нерегулярных конформеров являются концевые гош-дефекты. На рис. 10 представлены изменения интегральных интенсивностей полос (концентрации) обнаруженных в исследуемой области спектра концевых гош-дефектов gt_m при нагревании тетракозана. Как уже упоминалось ранее, даже в исходной триклинной фазе присутствует небольшое число молекул с концевыми дефектами. В частности, имеются незначительные концентрации низкоэнергетических gt_m -дефектов на частотах $\nu = 875.4\text{ cm}^{-1}$ ($m > 5$) и 956.1 cm^{-1} ($m > 8$); тем не менее, первых дефектов на порядок больше, по данным об интегральных интенсивностях соответствующих полос поглощения. При переходе в фазу R_V количество концевых гош-дефектов с $\nu = 875.4\text{ cm}^{-1}$ возрастает в 1.7 раза, а с $\nu = 956.1\text{ cm}^{-1}$ — практически не меняется. Затем, при переходе в фазу R_I ,

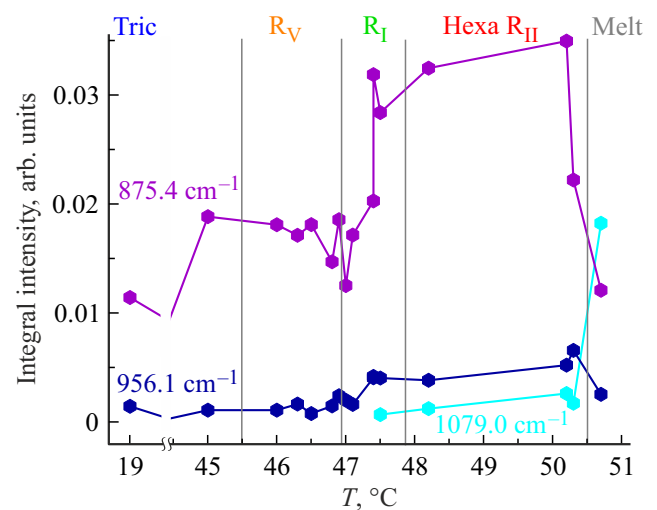


Рис. 10. Температурные зависимости интегральных интенсивностей ИК-полос тетракозана $C_{24}H_{50}$, связанных с концевыми гош-дефектами gt_m , обнаруженными в области прогрессии маятниковых колебаний CH_2 -групп (P_k) и валентных колебаний $C\text{--}C$ -связей (R_k).

происходят некоторые скачки концентрации дефектов обоих типов, после чего при $T = 47.4^\circ\text{C}$ концентрации дефектов увеличиваются соответственно в 2.8 и 2.9 раза по сравнению с исходными величинами. При 47.5°C возникает новая полоса $\nu = 1079.0\text{ cm}^{-1}$ ($m > 1$), также связанная с наличием концевых гош-дефектов gt_m , но, по-видимому, более высокоэнергетических. На протяжении фазы R_{II} концентрации всех обнаруженных дефектов постепенно растут. Однако в спектре расплава концентрации первых двух возвращаются к исходным значениям, тогда как число дефектов с $\nu = 1079.0\text{ cm}^{-1}$ вырастает в 10.7 раз по сравнению со своим значением

в фазе R_{II} . Таким образом, в расплаве остается большое число дефектов с малой степенью локализации, тогда как в исходной триклинной и R_V -фазах присутствуют только сильно локализованные дефекты, расположенные в приповерхностных слоях ламелей. Можно сделать вывод, что в фазе R_{II} появляются молекулы с более чем одним дефектом на цепь (вероятно, появляются и кинки в сердцевинах ламелей), и их число значительно возрастает в расплаве.

Как упоминалось ранее, в спектрах n -алканов отчетливо выражены достаточно интенсивные полосы поглощения, отнесенные к маятниковым колебаниям концевых метильных CH_3 -групп. Полоса почти постоянной частоты вблизи 890 cm^{-1} (β) принадлежит смешанным скелетным колебаниям и маятниковым колебаниям *in-plane* метильной группы, и эти колебания локализованы на концах молекулы [22,29]. Для достаточно длинных молекул мода с колебаниями обоих концов в фазе практически вырождается в моду с концами в противофазе, поскольку метильные группы одной молекулы расположены слишком далеко и не связаны друг с другом напрямую. В случае коротких n -алканов (до $C_{10}H_{22}$) два конца молекулы, естественно, заметно взаимодействуют, что и приводит к расщеплению полосы 890 cm^{-1} на два симметричных компонента, оба из которых активны для молекул с нечетными номерами. По этой причине становится понятным существование двух полос в рассматриваемой области спектра для тетракозана. Важно отметить, что более слабая из них и низкочастотная должна быть отнесена к колебанию β двух концевых метильных групп в фазе (*in-phase*), а более сильная и высокочастотная — к β в противофазе (*out-of-phase*).

Таким образом, в спектре тетракозана при $T = 19^\circ\text{C}$ можно выделить сильную полосу поглощения маятникового колебания *in-plane* CH_3 -групп в противофазе (β^-) на частоте $\nu = 891.5\text{ cm}^{-1}$, а также ее слабое низкочастотное плечо, связанное с колебаниями CH_3 -групп в фазе (β^+), на частоте $\nu = 886.8\text{ cm}^{-1}$ (рис. 11). Согласно [20], колебания β являются удивительно конформационно-зависимыми, что позволяет исследовать структуру головы (или хвоста) углеводородной цепи. В этой связи был проведен анализ температурных изменений в области 890 cm^{-1} для тетракозана при нагревании (рис. 11 и 12). Оказалось, что частоты этих локализованных мод вовсе не остаются постоянными в исследуемом температурном диапазоне, а также испытывают частотные сдвиги при температурах, соответствующих переходам между ротационными фазами.

На рис. 12, *a* представлены температурные зависимости частот полос β^+ и β^- при нагревании тетракозана. Видно, что наиболее сильная из полос, β^- , не испытывает частотных сдвигов при переходе из исходной триклинной фазы в R_V , а затем и в R_I . Однако более слабая полоса β^+ демонстрирует своеобразные скачки частоты при переходе $R_V \rightarrow R_I$. Характерно, что в очень узком температурном интервале $\Delta T = 47.4\text{--}47.5^\circ\text{C}$ частоты колебаний обеих по-

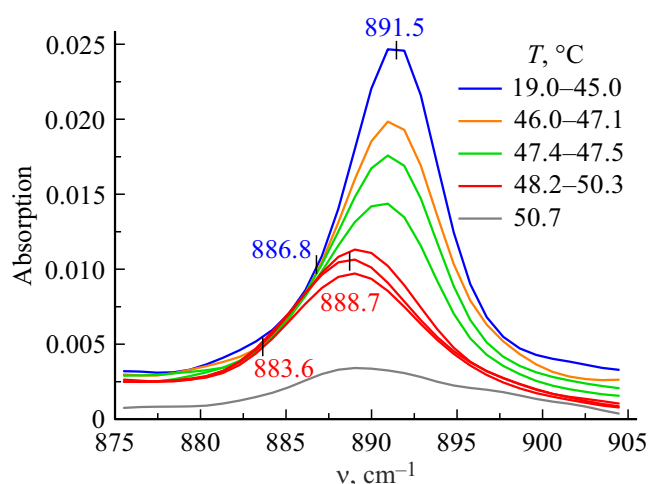


Рис. 11. Температурные изменения в области 890 cm^{-1} , соответствующей маятниковым колебаниям *in-plane* метильных CH_3 -групп тетракозана $C_{24}H_{50}$.

лос резко смещаются на $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, до значений, которые сохраняются в фазе R_{II} , $\nu(\beta^-) = 888.7\text{ cm}^{-1}$ и $\nu(\beta^+) = 883.6\text{ cm}^{-1}$. Сдвиг частоты β при твердофазном переходе наблюдался также в [20], однако объяснение вызвавших его причин не было предложено. Можно предполагать, что эта полоса для всех n -алканов смещается в сторону более низких частот в результате увеличения конформационного беспорядка.

На рис. 12, *b* представлены температурные зависимости интегральных интенсивностей исследуемых полос при нагревании тетракозана. Оказалось, что доля колебаний CH_3 -групп в фазе (β^+) растет при переходе $R_V \rightarrow R_I$ и достигает максимального значения при $T = 47.4^\circ\text{C}$, доля колебаний в противофазе (β^-) соответственно падает. Таким образом, происходит некоторый переход части колебаний в противофазе в колебания в фазе. При $T = 47.5^\circ\text{C}$ наблюдается резкий обратный переход режимов колебаний.

На основании работ Снайдера [22,23,30] по приписыванию полос поглощения гомологической серии n -алканов можно предполагать, что частоты маятниковых колебаний β метильной группы несколько отличаются для n -алканов в зависимости от типа симметрии их кристаллической решетки: в триклинной структуре наблюдается одиночная полоса вблизи 893 cm^{-1} , тогда как для моноклинной и орторомбической структур характерны дублеты $888/893$ и $891/894\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Вероятно, эти полосы могут быть полезны при идентификации кристаллических структур n -алканов, однако стоит учитывать, что частоты β зависят именно от определенного типа взаимодействия концевых метильных групп в соседних ламелях. Следовательно, эти частоты определяются структурой поверхности ламелей, а не строением их сердцевины [27].

Можно утверждать, что существенные трансформации частот и интенсивностей β -колебаний связаны именно

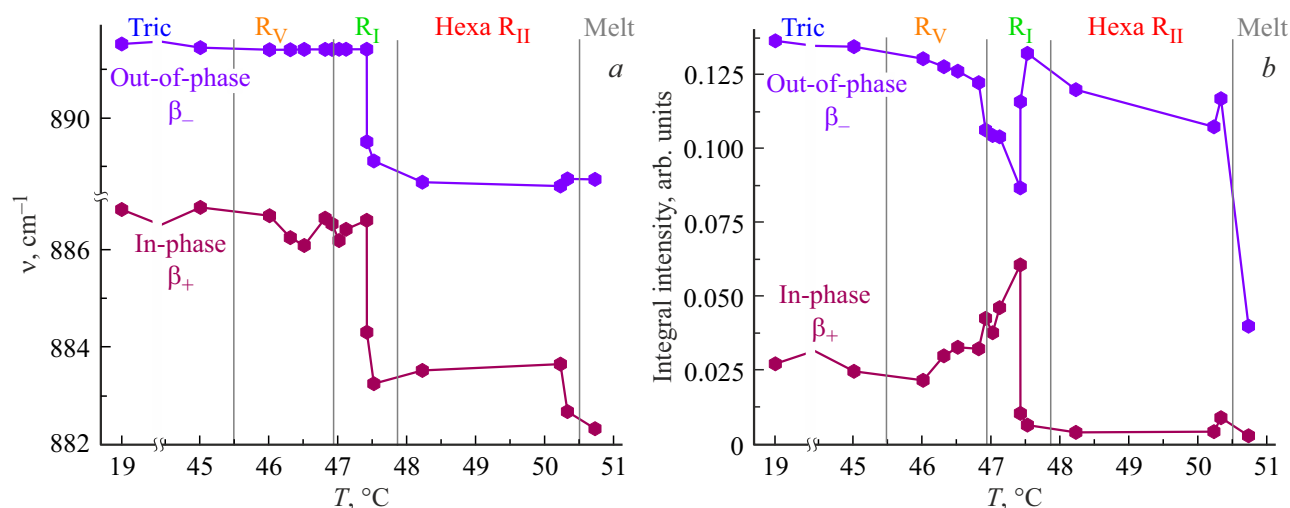


Рис. 12. Температурные изменения ИК-спектров тетракозана $C_{24}H_{50}$ в области 890 cm^{-1} , соответствующей маятниковым колебаниям in-plane метильных CH_3 -групп: *a* — температурные зависимости положения максимумов полос поглощения колебаний концевых групп в фазе (β^+) и в противофазе (β^-), *b* — температурные зависимости интегральных интенсивностей для соответствующих полос.

с увеличением межламеллярного пространства при переходе в высокотемпературную фазу R_{II} , что приводит к ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей ($CH_3 \cdots CH_3$) и к возможности некоего поворота концевых CH_3 -групп относительно остальной цепи. Таким образом, концевым группам необходимо определенным образом изменить свое пространственное расположение в более свободном межламеллярном пространстве, что соответствует переходу двухслойной последовательности укладки ламелей (АВАВ) в фазах R_V и R_I к трехслойной (АВС) в фазе R_{II} .

Кроме того, обращаем внимание на уменьшение интенсивности полос поглощения при переходе из твердой фазы в жидкую. Наблюдаемый эффект объясняется изменением электрооптических межмолекулярных взаимодействий при переходе от упорядоченного состояния к „случайному“ [20].

6. Заключение

Проведен детальный анализ конформационных изменений, возникающих при полиморфных превращениях тетракозана $C_{24}H_{50}$ при нагревании, на основании наблюдаемых температурных изменений ИК-Фурье-спектров в области $\nu = 700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, содержащей прогрессии маятниковых колебаний CH_2 -групп (P_k) и валентных (скелетных) колебаний C—C-связей (R_k), а также маятниковое колебание in-plane CH_3 -групп (β).

Анализ прогрессий полос (P_k и R_k) проводился на основе модели одномерной линейной цепи связанных осцилляторов. Благодаря этому удалось установить, что взаимодействие диполей скелетных R_k колебаний с малыми фазовыми сдвигами в цепи оказывается значитель-

но сильнее, чем аналогичных с большими фазовыми сдвигами или же диполей маятниковых P_k -колебаний между собой. По-видимому, подобные сильные взаимодействия вызывают уменьшение частот колебаний при увеличении сдвига фаз осцилляторов, что приводит в некоторый момент к переходу от режима колебаний антипараллельных диполей R_k к режиму параллельных диполей R_k . Однако простая модель связанных осцилляторов не позволяет установить строгие закономерности во взаимосвязи колебаний, поскольку для более точного анализа необходимо учитывать взаимодействие не только ближайших соседей, но и следующих за ними осцилляторов.

Следует подчеркнуть, что полосы поглощения переменной частоты, т.е. зависящие, например, от длины цепи, связаны с молекулами, имеющими высокую степень конформационного порядка. Именно к таким относятся прогрессии полос. Они характеризуют регулярные транс-последовательности в сердцевинах ламелей *n*-алканов, и, следовательно, должны быть чувствительными к структурным перестроениям. Полосы же постоянной частоты связаны с определенными локальными конформационными структурами, и их появление в спектре позволяет обнаружить даже небольшие отклонения в регулярности цепей (от полностью транс-конформации).

Нужно отметить, что в ИК-спектре *n*-алкана в полностью регулярной транс-конформации активны только *k*-нечетные члены маятниковой моды (P_k) и *k*-четные члены скелетной моды (R_k). Однако установлено, что правила отбора нарушаются, и в прогрессиях появляются полосы, соответствующие *k*-четным маятниковым (P_{even}) и *k*-нечетным скелетным (R_{odd}) модам. Такие полосы могут быть активны, только если це-

пи *n*-алканов содержат по крайней мере один гош-конформер. Более того, одновременное сосуществование четных и нечетных членов прогрессии указывает на незначительное отклонение структуры цепей от полностью транс-конформации, что может быть связано только с наличием конформеров, локализованных на концах цепей. Как оказалось, даже в исходной триклинной структуре небольшая часть молекул является неплоской (< 1 дефекта на молекулу). Таким образом, возникшие концевые гош-дефекты gt_m не нарушают остальную часть плоских вытянутых цепей и, соответственно, не деформируют заметным образом кристаллическую структуру в сердцевинах ламелей, о чем свидетельствует сохранение прогрессий полос.

Наибольший интерес представляет возрастание степени конформационного беспорядка в процессе нагревания *n*-алкана. Установлено, что происходит уменьшение интенсивности полос P_{odd} и R_{even} при каждом переходе между ротационно-кристаллическими фазами ($R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$), тогда как интенсивность полос, отнесенных к модам P_{even} и R_{odd} неплоских молекул, увеличивается, особенно при переходе в фазу R_{II} . Нужно подчеркнуть, что концентрация концевых гош-конформеров не является постоянной в определенной фазе: она постепенно увеличивается с повышением температуры, испытывая резкие скачки при переходах между ротационными фазами $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$. Более того, сокращение числа членов прогрессий от регулярных цепей происходит только при переходе в фазу R_{II} , что свидетельствует об уменьшении длин транс-последовательностей в сердцевинах ламелей (на одну-две С–С-связи) и, соответственно, о существенном увеличении числа концевых дефектов.

Установлено, что возникающие при полиморфных превращениях тетракозана концевые дефекты различаются по степени их локализации в цепи. Так, в исходной триклинной и R_V -фазах присутствуют только сильно локализованные дефекты, расположенные в приповерхностных слоях ламелей, что согласуется с предположением о том, что в цепи не может быть более одного дефекта в этих фазах. При переходе $R_I \rightarrow R_{II}$ возникают дефекты с малой степенью локализации, которые допускают появление и других дефектов в цепи. Таким образом, в фазе R_{II} не исключено появление дефектов как на обоих концах цепей, так и, например, кинк-дефектов в сердцевинах ламелей в дополнение к концевому gt_m . В спектрах расплава, естественно, преобладают концевые дефекты с малой степенью локализации.

Можно утверждать, что локальную конформацию концевого гош-дефекта чувствует также маятниковое колебание *in-plane* CH_3 -групп (β), частота которого смещается в сторону более низких частот при увеличении конформационного беспорядка. Установлено, что наиболее сильные изменения β -колебания характерны для перехода $R_I \rightarrow R_{II}$. Данный факт легко понять, поскольку при этом двухслойная последовательность укладки ламелей (АВАВ) трансформируется в трехслойную (АВС), т.е.

контакт концевых метильных групп $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3$ в соседних ламелях меняется в значительной степени. Таким образом, вследствие теплового расширения кристалла межламеллярное пространство увеличивается при переходе в фазу R_{II} , что приводит к ослаблению вандер-ваальсова взаимодействия между ламелями и к возможности некоторого поворота концевых CH_3 -групп относительно остальной цепи.

Можно заключить, что преобладающими даже в высокотемпературной R_{II} -фазе являются плоские регулярные молекулы в транс-конформации, содержащие концевые гош-дефекты и, вероятно, кинки. Соответственно, при наличии этих двух дефектов в плоской цепи общая форма полностью транс-молекулы имеет тенденцию сохраняться. Это подчеркивает отличие конформационного беспорядка, присутствующего в ротационных фазах, от того же в жидкости [16]. Оказывается, что подобное нарушение регулярности совместимо с новой высокотемпературной кристаллической структурой, в которой сохраняется параллельное расположение цепей, но присутствует заторможенное вращение молекул вокруг своих осей, ограниченное дискретными поворотами на определенные углы, что приводит к взаимному разупорядочению молекул по азимутальной ориентации в ламелях. Очевидно, что концевые дефекты изменяют контакт между ламелями, а кинк-дефекты нарушают латеральную упаковку цепей по сравнению с высокоупорядоченной исходной (триклинной) фазой, только если кинки не располагаются также вблизи поверхностей ламелей.

Можно предполагать следующий механизм полиморфных перестроений тетракозана при нагревании. При повышении температуры в связи с тепловым расширением кристалла (первоначально в сердцевинах ламелей, что продемонстрировано в нашей работе [9]) в определенный момент либрационная энергия молекулы вокруг ее главной оси станет достаточной, чтобы допустить скачки между несколькими положениями (ориентациями) транс-зигзага молекул относительно их главных осей. Более того, нельзя исключать возможные рототрансляционные (винтовые) движения молекул, когда молекулы выходят из сердцевины ламелей на одну С–С-связь и при этом поворачиваются на угол 180° [31]. Вероятно, именно благодаря такому механизму в исходной триклинной структуре появляются домены с укладкой молекул типа „елочка“, что соответствует появлению субъячеек орторомбической симметрии. Винтовые движения молекул могут способствовать образованию небольшого количества концевых гош-дефектов и переходу исходной триклинной структуры в моноклинную R_V . При этом наличие специфического слабого дублета маятниковых колебаний (P_1/P'_1) также подтверждает образование несколько искаженных орторомбических субъячеек фазы R_V [10]. Наиболее вероятно, что дефекты концентрируются именно на границах доменов новой фазы, поэтому их общая концентрация оказывается не столь

велика. При дальнейшем повышении температуры величина расщепления дублета (Давыдовского расщепления) маятниковых полос уменьшается при переходе в фазу R_I , поскольку увеличивается степень свободы вращения молекул вокруг их главной оси: вместо двух равновероятных ориентаций молекул в R_V -фазе их становится четыре в R_I . Последующее увеличение свободы вращения молекул в фазе R_{II} приводит к полному ориентационному беспорядку, соответствующему гексагональной упаковке цилиндров. При этом тепловое расширение как межламеллярного пространства, так и межмолекулярного расстояния в сердцевинах ламелей при переходе в фазу R_{II} вновь способствует образованию различных гош-дефектов. На наш взгляд, именно конформационный беспорядок играет ключевую роль в процессах перестроения ротационно-кристаллических R-фаз.

Представленные в данной работе результаты создают основу для использования ИК-Фурье-спектроскопии для исследования конформационного беспорядка, упаковки концов цепей, а также идентификации кристаллических структур при фазовых переходах различной природы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [2] В.А. Марихин, П.В. Дороватовский, Я.В. Зубавичус, М.В. Байдакова, Е.М. Иванькова, Л.П. Мясникова. ФТТ **61**, 6, 1190 (2019). [V.A. Marikhin, P.V. Dorovatovskii, Ya.V. Zubavichus, M.V. Baidakova, E.M. Ivan'kova, L.P. Myasnikova. Phys. Solid State **61**, 6, 1128 (2019)].
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. ФТТ **59**, 10, 2044 (2017). [V.M. Egorov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, P.N. Yakushev. Phys. Solid State ФТТ **59**, 10, 2070 (2017)].
- [4] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. ФТТ **66**, 5, 752 (2024).
- [5] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с. [M.E. Fisher. The Nature of Critical Points. University of Colorado Press (1965)].
- [6] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 320 с.
- [7] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001). [G.A. Malygin. Phys. — Uspekhi **144**, 2, 173 (2001)].
- [8] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Л.П. Мясникова, Б.З. Волчек, Д.А. Медведева. ФТТ **61**, 10, 1831 (2019). [V.A. Marikhin, S.A. Gur'eva, L.P. Myasnikova, B.Z. Volchek, D.A. Medvedeva. Phys. Solid State **61**, 10, 1785 (2019)].
- [9] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Е.Н. Власова. ФТТ **64**, 12, 2040 (2022). [V.A. Marikhin, S.A. Gur'eva, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **64**, 12, 2005 (2022)].
- [10] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ **65**, 12, 2286 (2023). [S.A. Gur'eva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State **65**, 12, 2008 (2023)].
- [11] A. Müller. Proc. Royal Soc. A **138**, 836, 514 (1932).
- [12] G. Ungar. J. Phys. Chem. **87**, 4, 689 (1983).
- [13] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, 7, 5809 (1993).
- [14] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. Polymers **12**, 6, 1341 (2020).
- [15] S. Nene, E. Karhu, R.L. Flemming, J.L. Hutter. J. Cryst. Growth **311**, 23–24, 4770 (2009).
- [16] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Am. Chem. Soc. **104**, 23, 6237 (1982).
- [17] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. Мир, М. (1966). 355 с. [R. Zbinden. Infrared Spectroscopy of High Polymers. Academic Press, New York–London (1964)].
- [18] П. Пейнтер, М. Коулмен, Дж. Кёниг. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам / Под ред. Н.С. Ениколопова, Э.Ф. Олейника. Мир, М. (1986). 580 с. [P. Painter, M. Coleman, J. Koenig. The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials. Wiley-Interscience, New York (1982)].
- [19] M. Tasumi, S. Krimm. J. Chem. Phys. **46**, 2, 755 (1967).
- [20] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys. **75**, 7, 3175 (1981).
- [21] M. Wojdyr. J. Appl. Crystallogr. **43**, 5, 1126 (2010).
- [22] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectrochimica Acta **19**, 1, 85 (1963).
- [23] R.G. Snyder. J. Mol. Spectr. **4**, 1–6, 411 (1960).
- [24] J. Barnes, B. Fanconi. J. Phys. Chem. Ref. Data **7**, 4, 1309 (1978).
- [25] R.G. Snyder. J. Chem. Phys. **47**, 4, 1316 (1967).
- [26] R.G. Snyder, M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss. Sci. **214**, 4517, 188 (1981).
- [27] J.-P. Gorce, S.J. Spells, X.-B. Zeng, G. Ungar. J. Phys. Chem. B **108**, 10, 3130 (2004).
- [28] P.A.S.R. Wickramarachchi, S.J. Spells, D.S.M. de Silva. J. Phys. Chem. B **111**, 7, 1604 (2007).
- [29] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder. Spectrochimica Acta **19**, 117 (1963).
- [30] R.G. Snyder. J. Mol. Spectr. **7**, 1–6, 116 (1961).
- [31] B. Ewen, D. Richter. J. Chem. Phys. **69**, 7, 2954 (1978).

Редактор Е.В. Толстякова