

07,11,12,13

Анализ перестроений межламеллярного пространства длинноцепочечных n -алканов при полиморфных превращениях на основе данных ИК-Фурье-спектроскопии

© С.А. Гурьева, В.А. Марихин, А.К. Борисов

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

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 июня 2026 г.

В окончательной редакции 21 июля 2026 г.

Принята к публикации 18 августа 2026 г.

Проведен анализ температурных изменений инфракрасных полос поглощения валентных колебаний $C-H$ связей и колебаний концевых метильных групп CH_3 при полиморфных превращениях в монодисперсных n -алканах разной четности: $n-C_{23}H_{48}$ и $n-C_{24}H_{50}$. Впервые обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений в зависимости от четности n -алканов: в сердцевинах ламелей или в межламеллярном пространстве. Проанализирована специфика изменения межламеллярного пространства при полиморфных превращениях в n -алканах разной четности.

Ключевые слова: n -алканы, ламели, ИК-спектроскопия, ротационные фазы, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63914.10069

1. Введение

Длинноцепочечные n -алканы C_nH_{2n+2} относятся к классу длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК), образованных из выпрямленных цепей (КВЦ). Элементарным надмолекулярным образованием в ДМК являются тонкие пластинчатые образования, называемые ламелями, толщина которых сопоставима с длиной молекулы гомолога. Кристаллические сердцевинки ламелей n -алканов состоят из трехмерно упорядоченных метиленовых транс-последовательностей CH_2 , симметрия укладки которых описывается типом субъединицы. При этом ламели, наслаиваясь друг на друга, формируют следующий уровень надмолекулярной организации — протяженные стопки, хаотически разориентированные в пространстве. Контакт соседних ламелей в стопках осуществляется посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий между концевыми метильными группами CH_3 . Симметрия укладки ламелей друг относительно друга в стопках описывается с помощью основной элементарной ячейки.

Слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами n -алкана в кристалле является причиной значительного многообразия полиморфных модификаций, возникающих как в процессах кристаллизации в зависимости от длины цепи [1] и чистоты гомолога [2,3], так и в процессах перестройки исходной структуры под воздействием температуры или давления [4–7].

В зависимости от четного/нечетного значения числа атомов углерода в цепи изменяется симметрия индивидуальных молекул гомологов (транс- или цис-форма), что приводит к различному расположению концевых метильных групп CH_3 относительно оси транс-зигзага

и, соответственно, к различному контакту молекул в соседних ламелях для гомологов разной четности. Вследствие различной упаковки концевых групп для гомологов разной четности меняется и характер расположения регулярных транс-зигзагов в кристаллических сердечниках ламелей относительно базовых плоскостей из концевых групп. Вертикальное расположение цепей в ламелях характерно для нечетных гомологов, а наклонное — для четных [8]. Таким образом, транс- или цис-симметрия молекулы определяет структуру не только межламеллярного пространства, но и всей исходной упорядоченной кристаллической фазы гомолога. Вертикальное расположение цепей в ламелях нечетных гомологов характерно для орторомбической симметрии элементарной ячейки, тогда как наклонное расположение цепей четных гомологов приводит к моноклинным или триклинным ячейкам в зависимости от длин цепей гомологов. При этом укладка транс-зигзагов в сердцевинах ламелей описывается орторомбическими (как в орторомбических, так и в моноклинных структурах) или триклинными субъединицами.

Необходимо отметить, что в процессах кристаллизации из расплава и при нагревании закристаллизованного образца до расплава надмолекулярная организация n -алканов претерпевает многоступенчатые преобразования в твердом состоянии, включая изменения как кристаллического сердечника ламелей, так и межламеллярного пространства при последовательных переходах между различными кристаллическими и ротационными фазами.

Для длинноцепочечных n -алканов характерно, что наиболее полная последовательность твердых фаз, включая промежуточные ротационные фазы, обычно наблю-

дается именно в процессе их охлаждения из состояния расплава до полностью упорядоченного кристаллического состояния [9]. При этом характерных изменений в последовательностях, возникающих при охлаждении фаз в зависимости от четности *n*-алканов, замечено не было. Ввиду существенной разницы исходных структур молекулярных кристаллов гомологов *n*-алканов, отличающихся всего одной группой CH_2 в скелете цепи, можно предполагать наличие расхождений в механизмах полиморфных превращений под воздействием температуры. В этой связи представляется важным проведение прецизионных исследований полиморфных превращений для двух ближайших гомологов *n*-алканов.

При использовании комбинации методов синхротронной рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии [10] нам удалось впервые выявить кинетику развития полной последовательности фазовых переходов различной природы из твердого состояния в расплав для нечетного *n*-алкана трикозана $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ (C23), а именно, кинетику переходов между фазами: низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_i \rightarrow$ высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза $O_{\text{dci}} \rightarrow$ моноклинная ротационная фаза $R_V \rightarrow$ орторомбическая ротационная фаза $R_I \rightarrow$ ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза $R_{II} \rightarrow$ жидкость. Выявленная последовательность фаз для трикозана C23 подтверждается многочисленными литературными данными как при нагревании, так и при охлаждении [5,7,11–16]. Аналогичная последовательность фаз наблюдается при охлаждении и для четного *n*-алкана тетракозана $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ (C24) [5], отличие состоит лишь в том, что упорядоченной низкотемпературной кристаллической фазой является триклинная, переход в которую осуществляется из ротационного состояния вещества. Однако при нагревании тетракозана C24, находящегося в исходной триклинной фазе, в литературе экспериментально установлено образование только высокотемпературной гексагональной ротационной фазы R_{II} [4,7,17]. Сложность выявления полной последовательности твердых фаз, возникающей при нагревании четного *n*-алкана, обусловлена близостью к температуре плавления образца температуры твердофазного перехода из кристаллической фазы в ротационную, что существенно сужает температурный интервал развития ротационных состояний и, соответственно, затрудняет обнаружение дополнительных промежуточных фаз при нагревании. Однако наличие температурного гистерезиса твердофазного перехода в циклах нагревание–охлаждение [18] позволяет выявлять полную последовательность твердых фаз при охлаждении даже в четных *n*-алканах.

Структуры трех ротационных фаз: R_V , R_I и R_{II} , появление которых характерно при полиморфных превращениях гомологов C23 и C24, описаны в [5]. Фазы R_V и R_I характеризуются орторомбическими субъядерками, при этом в фазе R_I основные ячейки являются гранецентрированными орторомбическими, тогда как в фазе R_V —

моноклинными. Для обеих фаз характерна двухслойная последовательность укладки ламелей (АВА...). Высокотемпературная фаза R_{II} описывается ромбоэдрическими основными ячейками, гексагональными субъядерками и трехслойной ламеллярной укладкой (АВСА...).

Более детальную информацию о структурных перестроениях при полиморфных превращениях гомологов C23 и C24 на уровне молекулярных колебаний удалось получить на основе температурных исследований методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКС) [19]. На основании температурных трансформаций полос поглощения деформационных (маятниковых и ножничных) колебаний метиленовых групп CH_2 , отражающих структурные перестроения сердцевин ламелей и, соответственно, типов кристаллических субъядер, удалось впервые выявить общую последовательность полиморфных превращений в гомологах *n*-алканов C23 и C24 при нагревании. Несмотря на общую последовательность возникающих при нагревании ротационных фаз ($R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II}$), обнаружена возможность метастабильного развития одной из фаз (R_V или R_I), что вызвано строением исходной низкотемпературной модификации исследуемых гомологов (орторомбической или триклинной симметрии). При этом данные ИКС свидетельствуют о значительной устойчивости высокотемпературной твердой гексагональной фазы R_{II} вплоть до температур плавления образца.

Таким образом, данные ИКС позволили изучить структурные перестроения, происходящие под воздействием температуры внутри кристаллических ламелей *n*-алканов, т.е. трансформацию субъядер. Подчеркнем, что образцы ДМК состоят из разориентированных в пространстве протяженных стопок из наложенных друг на друга ламелей, т.е. в стопках периодически чередуются не только кристаллические сердцевинки ламелей, но и межламеллярные прослойки пониженной плотности, образованные ван-дер-ваальсовыми контактами концевых групп. Специфическое надмолекулярное строение кристаллов *n*-алканов позволяет предполагать возможность независимого анализа изменений в отдельных структурных составляющих ламеллярных стопок при полиморфных превращениях в *n*-алканах. В этой связи возникает проблема, связанная с необходимостью изучения перестроений структуры межламеллярного пространства гомологов *n*-алканов разной четности.

Для изучения структурных перестроений в *n*-алканах при нагревании на молекулярном уровне наиболее эффективной оказывается ИКС, поскольку, например, область валентных колебаний C-H связей содержит полосы поглощения, относящиеся как к метиленовым транс-последовательностям CH_2 , так и к концевым метильным группам CH_3 . Однако в литературе имеется ограниченное количество публикаций, посвященных валентным колебаниям C-H связей, и отсутствуют вовсе исследования чувствительности таких колебаний к изменению фазового состояния кристалла. Это связано с тем, что энергия возбуждения валентных колебаний значительно

выше, чем для деформационных, и, казалось бы, на них нельзя повлиять структурными перестроениями. Тем не менее, ввиду отсутствия экспериментальных данных необходимо выяснить, появляются ли изменения частот колебаний С–Н-связей как в сердцевине молекулы, так и на ее концах при полиморфных перестроениях в *n*-алканах разной четности.

В некоторой степени изменения частот валентных колебаний С–Н-связей в четном *n*-алкане С24 уже были нами обнаружены при нагревании в работе [20]. Однако не было установлено соответствие между наблюдаемыми изменениями полос поглощения и возможными твердофазными переходами, включая переходы между промежуточными ротационными состояниями. Настоящая работа направлена на установление перестроений структуры *n*-алканов, в особенности межламеллярного пространства, при полиморфных превращениях в зависимости от симметрии молекул гомологов (цис/транс) на основе изменений валентных колебаний С–Н-связей, а также колебаний концевых метильных групп CH₃.

2. Экспериментальная часть

В работе исследуются особенности полиморфных превращений *n*-алканов разной симметрии молекул (разной четности) при нагревании: трикозана *n*-C₂₃H₄₈ (С23) (цис-симметрия) и тетракозана *n*-C₂₄H₅₀ (С24) (транс-симметрия). Исследовались монодисперсные образцы С23 и С24 (чистоты 99 %) фирмы Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Для ИК-исследований образцы готовились следующим образом: полученные при синтезе хлопья монодисперсных *n*-алканов наносились на пластины NaCl, затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение для получения наиболее равновесной кристаллической структуры. Толщина итоговой пленки составляла единицы микрон. Запись спектров поглощения проводилась в области $\nu = 400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением 2 см^{-1} . Число сканов составляло 50. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO₂ с помощью встроеного ПО фирмы Bruker. Разделение налагающихся полос поглощения в ИК-спектрах на индивидуальные компоненты и их последующий анализ проводились с помощью программы Fityk 1.3.1 [21] при использовании функции Pearson VII.

Запись спектров поглощения проводилась в температурном интервале от T_{room} до T_m плавления образцов при ступенчатом повышении температуры на $\Delta T = 2\text{--}3^\circ\text{C}$. Регулировка температуры осуществлялась с помощью нагревающего термостата Huber CC-308B, обеспечивающего постоянство температуры в пределах $\pm 0.02^\circ\text{C}$. В области температур, соответствующих развитию твердофазных переходов, измерения проводились более детально с шагом $\Delta T = 0.1\text{--}0.3^\circ\text{C}$. Кроме того,

образцы на каждом этапе выдерживались при выбранной температуре в течение 10 min для достижения равновесного состояния. В случае, когда фиксировались значительные спектральные изменения, при одной температуре в течение 10 min записывалось несколько (от 3 до 10) спектров с целью изучения динамики изменений во времени. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$ с помощью дифференциальной термопары хромель–копель, один конец которой помещался в непосредственной близости от образца, а другой — в жидкий азот для стабилизации разницы температур и повышения чувствительности.

3. Анализ структурных трансформаций в межламеллярном пространстве

Полосы поглощения различных мод валентных колебаний С–Н-связей располагаются в спектральной области $\nu = 2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Для гомологов С23 и С24 проводилось разделение спектров в рассматриваемой области на отдельные составляющие согласно литературным данным [22] при помощи программы Fityk 1.3.1 во всем исследуемом температурном диапазоне. Для полос поглощения различных мод валентных колебаний приняты следующие обозначения:

d^+ , d^- — характеристические симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н-связей в CH₂ группах транс-последовательностей;

d_w^+ — симметричные валентные колебания в CH₂-группах (w -CH₂), непосредственно примыкающих к концевым метильным CH₃-группам;

r^+ — симметричные валентные колебания С–Н-связей в CH₃-группах;

r_a^- , r_b^- — асимметричные валентные колебания С–Н-связей в CH₃-группах, компоненты in-plane и out-of-plane соответственно (различие колебаний относительно плоскости углеродного скелета *n*-алкана), высокочастотная мода r_a^- поляризована параллельно плоскости скелета, тогда как низкочастотная компонента r_b^- поляризована перпендикулярно плоскости скелета;

r_{FR}^+ , d_{FR}^+ — полосы, обусловленные резонансом Ферми вследствие сильного взаимодействия близких по частоте симметричного колебания r^+ или d^+ и обертона ножничных колебаний CH₂-групп.

Следует отметить, что наличие в спектре отдельной полосы для валентных колебаний в группах w -CH₂, соседних с концевыми метильными группами, указывает на значительное влияние CH₃-группы на структуру транс-зигзага цепи, что проявляется в различии длин С–Н-связей в w -CH₂-группах и в CH₂-группах в серединах цепей (в сердцевинах ламелей). Теоретические расчеты длин связей подтверждают наличие различий [23]: длины С–Н-связей в CH₃-группах меньше, чем в CH₂-группах в серединах цепей, на $\sim 0.002\text{ \AA}$, тогда как в группах w -CH₂ длины связей отличаются от тех и других на $\sim 0.001\text{ \AA}$, занимая промежуточное значение.

Экспериментальные значения частот полос поглощения валентных колебаний С–Н-связей для гомологов С23 и С24 при T_{room}

Н-алкан	С23	С24
Мода валентного С–Н-колебания	Частота, cm^{-1}	
d^+	2849.0	2848.6
d^-	2918.4	2916.0
d_w^+	2858.0	2859.5
r^+	2870.9	2870.6
r_a^-	2960.7	2961.5
r_b^-	2954.9	2953.2
d_{FR}^+	2894.0	2893.7
r_{FR}^+	2928.6	2930.2

колебаний в процессе полиморфных превращений гомологов С23 и С24. В случае С23 при нагревании исходная орторомбическая фаза сохраняется вплоть до $T < 40.3^\circ\text{C}$, затем происходит переход в ротационные фазы: $\Delta T(R_V) = 40.3\text{--}40.6^\circ\text{C}$, $\Delta T(R_I) = 40.6\text{--}41.2^\circ\text{C}$, $\Delta T(R_{II}) = 43.7\text{--}46.6^\circ\text{C}$, и при $T = 47.2^\circ\text{C}$ осуществляется плавление образца. В случае С24 при нагревании исходная триклинная фаза наблюдается вплоть до $T < 45.0^\circ\text{C}$, ротационные фазы обнаружены в температурных интервалах $\Delta T(R_V) = 46.0\text{--}47.1^\circ\text{C}$, $\Delta T(R_I) = 47.1\text{--}47.5^\circ\text{C}$, $\Delta T(R_{II}) = 47.5\text{--}50.3^\circ\text{C}$, плавление образца зафиксировано при $T = 50.7^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, трансформации ИК-спектров в области валентных колебаний С–Н-связей существенно различаются для *n*-алканов разной четности при нагревании.

Отметим, что нам удалось обнаружить изменения частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний С–Н-связей в процессе нагревания гомологов С23 и С24, связанные не только с изменением агрегатного состояния при плавлении. Смещение частот полос валентных колебаний С–Н-связей в результате изменения агрегатного состояния вещества впервые было установлено еще в 1938 г. по уменьшению частот колебаний при переходе алканов из газообразного состояния в жидкость [26]; впоследствии были обнаружены смещения частот и при переходе из жидкого состояния в твердое и обратно [27,28].

Из рис. 2, *b* следует, что предположение о влиянии кристаллической структуры в сердцевинах ламелей на интенсивность полос валентных колебаний d^+ и d^- абсолютно справедливо, поскольку можно наблюдать усиление рассматриваемых полос при переходе из исходной триклинной фазы С24 в ротационные фазы с орторомбическими субъединицами (R_V и R_I), а также сохранение увеличенных интенсивностей полос и в гексагональной фазе R_{II} . В литературе также имеются предположения о том, что отношение интенсивностей рассматриваемых полос должно быть чувствительно к

латеральной упаковке молекул и конформационному беспорядку [29,30], т.е. наблюдаемое нами увеличение интенсивности полосы d^+ относительно d^- может свидетельствовать о некотором „разрыхлении“ кристаллической решетки.

На основании полученных разложений спектров во всем исследуемом диапазоне температур построены температурные зависимости частот исследуемых полос поглощения в области валентных колебаний С–Н-связей для *n*-алканов разной четности (рис. 3 и 4). Отметим, что выявлены смещения частот валентных колебаний как С–Н-связей, расположенных в сердцевинах ламелей, так и С–Н-связей в концевых CH_3 -группах.

Рассмотрим подробнее температурные изменения валентных колебаний С–Н-связей в С23 при нагревании (рис. 3). Установлено, что различные моды валентных колебаний С23 сдвигаются по частоте на $1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ при полиморфных превращениях аналогично тем изменениям, которые были обнаружены для полос деформационных колебаний CH_2 -групп в сердцевинах ламелей [19].

Более того, из рис. 3, *a, c* и *e* следует, что частоты полос различных мод валентных колебаний в концевых CH_3 -группах С23 начинают смещаться уже при $T = 39.5\text{--}40.0^\circ\text{C}$. Аналогичное поведение демонстрируют и колебания в $w\text{-CH}_2$ -группах, примыкающих к CH_3 -группам (рис. 3, *f*). Частоты же валентных колебаний в CH_2 -группах середины цепи (рис. 3, *b* и *d*) смещаются лишь при $T = 40.3^\circ\text{C}$, что полностью согласуется с полученными нами результатами для деформационных колебаний в сердцевинах ламелей [19]. Можно заключить, что первоначальные изменения исходной орторомбической структуры С23 при нагревании генерируются именно в межламеллярном пространстве, содержащем концевые метильные и соседние к ним метиленовые группы, и лишь при несколько более высоких температурах структурные перестроения начинают происходить в сердцевинах ламелей.

Можно отметить резкие изменения частот всех исследуемых полос поглощения С23 в интервале $\Delta T = 40.3\text{--}40.6^\circ\text{C}$ (рис. 3), что согласуется с установленным метастабильным развитием фазы R_V [19]. При этом особенно сильно структурные изменения затрагивают колебания концевых групп, в частности, колебание r_a^- , т.е. компонента in-plane — в плоскости транс-зигзага, полностью пропадает при переходе $R_V \rightarrow R_I$. Слияние полос асимметричных валентных колебаний С–Н-связей в метильных группах *n*-алканов (motional collapse) при повышении температуры было обнаружено в работах [31–33]. По мнению авторов [31,32], этот эффект обусловлен появлением некоторого ограниченного заторможенного вращения концевой группы относительно остальной цепи при повышении температуры. Сдвиги колебательных частот в данном случае вызваны изменениями силовых постоянных колебаний в зависимости от углового положения С–Н-связи. Однако в этих работах совокупный анализ структурных перестроений при фазовых переходах не проводился.

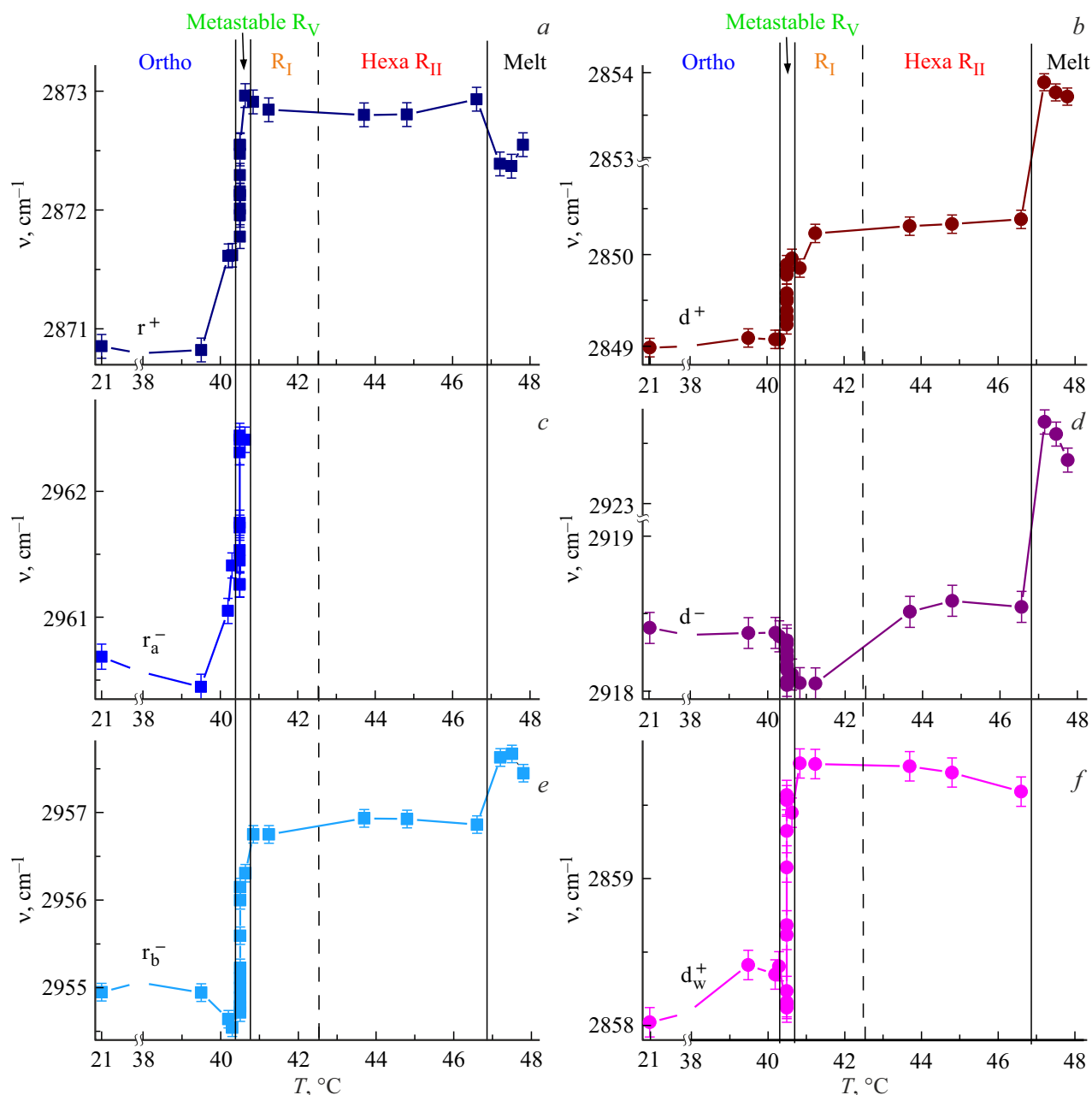


Рис. 3. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний C–H-связей в C23: а) r^+ , б) d^+ , в) r_a^- , д) d^- , е) r_b^- и ф) d_w^+ .

При дальнейшем же нагревании вплоть до плавления C23 никаких существенных изменений большинства мод валентных колебаний не наблюдается за исключением моды d^- (рис. 3, д). Мода колебаний d^- чувствительна также к переходу в гексагональную фазу R_{II} . При переходе C23 в расплав частоты всех валентных колебаний C–H-связей вновь смещаются, и более того, мода d_w^+ полностью исчезает. Исчезновение моды d_w^+ в расплаве свидетельствует о нарушении структуры транс-зигзага цепи за счет появления различных гош-конформеров.

Для выявления специфики влияния симметрии молекул n-алканов (цис/транс) на кинетику температурных

изменений валентных колебаний C–H-связей аналогичные исследования проведены и для C24 (рис. 4). Для C24 также установлено, что различные моды валентных колебаний сдвигаются по частоте на 1–2 см⁻¹ в температурной области, соответствующей полиморфным превращениям. Наблюдаемые температурные изменения согласуются с ранее установленными трансформациями полос деформационных колебаний метиленовых CH₂-групп в сердцевинах ламелей C24 [19].

Однако необходимо вновь отметить, что сравнение температурных изменений валентных колебаний C–H-связей, происходящих в группах CH₂ и CH₃, позво-

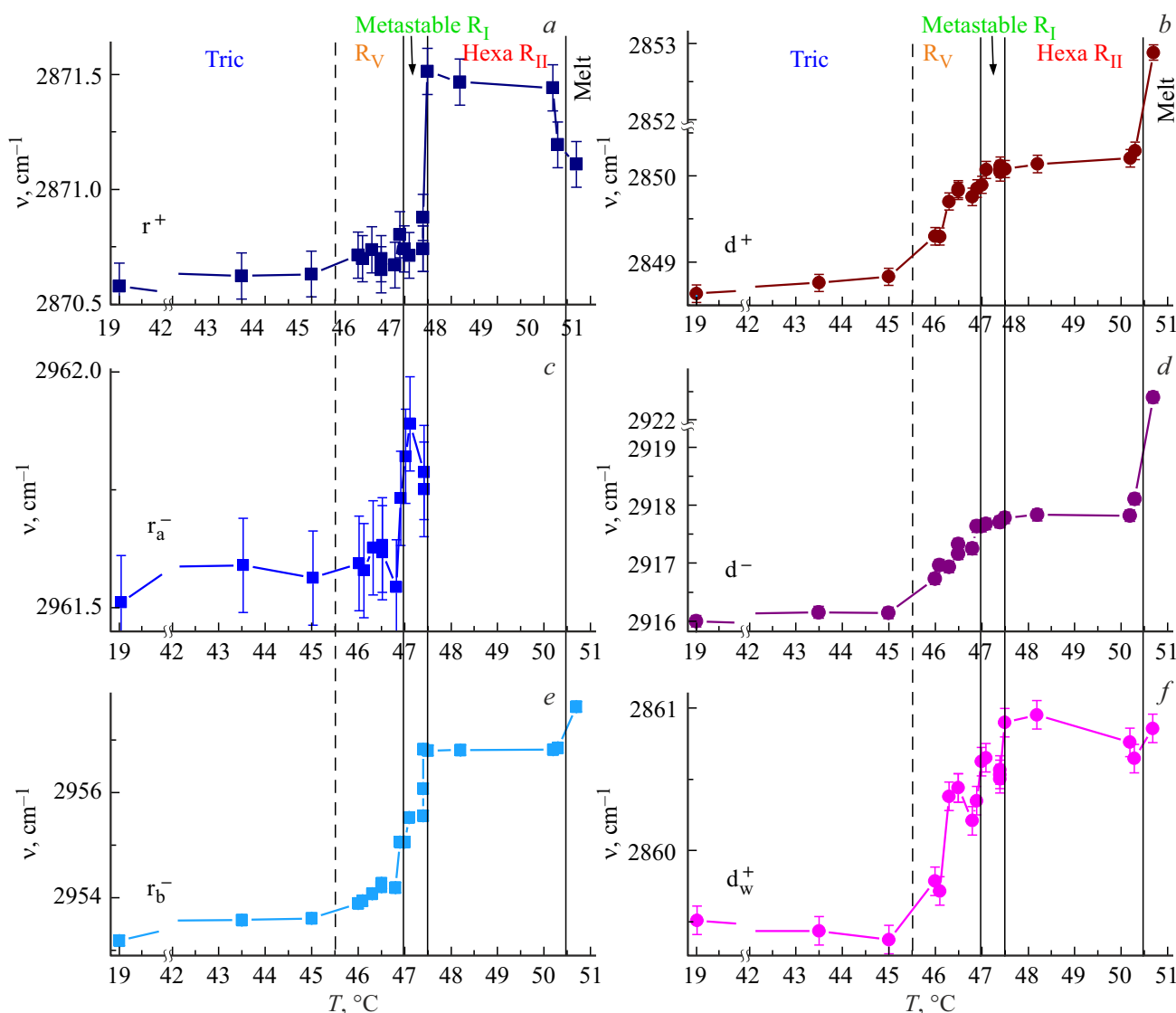


Рис. 4. Температурные зависимости частот полос поглощения валентных колебаний C–H-связей в C24: а) r^+ , б) d^+ , в) r_a^- , д) d^- , е) r_b^- и ф) d_w^+ .

ляет выявить различия этапов структурных перестроений в C24, затрагивающих сердцевину ламелей и межламеллярное пространство. Из рис. 4 следует, что частоты валентных колебаний метиленовых CH_2 -групп в середине цепи начинают значительно смещаться уже при $T = 45.0\text{--}46.0^\circ\text{C}$ (рис. 4, б и д), тогда как частоты колебаний в концевых группах остаются практически неизменными вплоть до $T = 46.2^\circ\text{C}$ (рис. 4, а, в и е). Аналогичное температурное поведение колебаний в сердцевинах ламелей было обнаружено и для ножничных колебаний CH_2 -групп [19]. Более резкий характер изменений частоты валентных колебаний в группах $w\text{-CH}_2$, соседних с концевыми CH_3 -группами, по сравнению с наблюдаемыми трансформациями частот колебаний в сердцевинах ламелей (рис. 4, ф) позволяет предполагать чувствительность этой моды колебаний к перестроениям, происходящим в приповерхностных

слоях ламелей. На основании проведенного анализа можно заключить, что перестроение структуры C24 начинается с изменений именно в сердцевинах ламелей (за счет увеличения расстояния между молекулами при тепловом расширении) и лишь затем распространяется на межламеллярное пространство.

Можно предполагать, что переход, обусловленный изменением симметрии субъядер C24 с исходной триклинной на орторомбическую, происходит при $T \approx 45.5^\circ\text{C}$, что в большей степени влияет на структуру сердцевин ламелей, чем на контакт концевых групп, поскольку при переходе в ротационную фазу R_V наклон молекул в ламелях сохраняется. Наблюдаемые скачки частот, характерные для всех полос валентных колебаний C24, в области температур $\Delta T = 46.5\text{--}47.0^\circ\text{C}$ (рис. 4) свидетельствуют о структурном переходе между ротационными фазами $R_V \rightarrow R_I$. При этом резкие

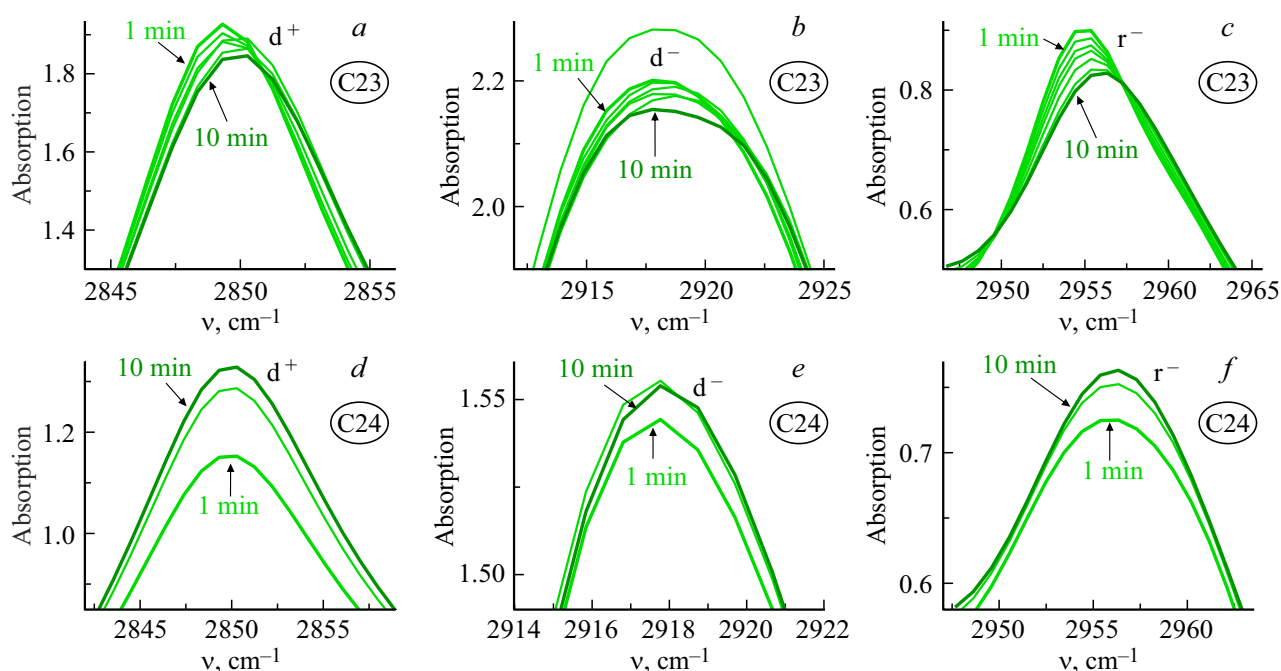


Рис. 5. Трансформации спектра трикозана C23 при постоянной температуре $T = 40.5^\circ\text{C}$ в течение 10 min в области валентных колебаний C–H-связей: а) d^+ , б) d^- , в) r^- . Трансформации спектра тетракозана C24 при постоянной температуре $T = 47.4^\circ\text{C}$ в течение 10 min в области валентных колебаний C–H-связей: д) d^+ , е) d^- , ф) r^- .

изменения частот колебаний в концевых группах C24 выявлены в интервале $\Delta T = 47.0\text{--}47.5^\circ\text{C}$, что соответствует развитию метастабильной фазы R_I и ее переходу в гексагональную фазу R_{II} . Компонента колебания r_a^- в концевых метильных группах также исчезает, что свидетельствует о некотором изменении контакта молекул в соседних ламелях. При переходе C24 в гексагональную фазу повышение температуры больше не приводит к значительным изменениям валентных колебаний вплоть до плавления образца, когда частоты колебаний вновь резко смещаются. При этом для C24 мода d_w^+ не исчезает полностью в расплаве, но существенно ослабевает.

В проведенных исследованиях удалось выявить динамику трансформаций спектров в области валентных колебаний при постоянной температуре для обоих гомологов (рис. 5), однако наблюдаемые изменения не являются существенными по сравнению с теми, которые зарегистрированы в области деформационных колебаний [19]. Можно отметить, что в C23 временная эволюция промежуточной фазы R_V при $T = 40.5^\circ\text{C}$ сопровождается уменьшением интенсивности полос d^+ и r^- , при этом поведение полосы d^- является менее однозначным (в некоторый момент происходит резкий подскок интенсивности, который не сказывается на других полосах в спектре) (рис. 5, а–с). Релаксация промежуточной фазы R_I в C24 при постоянной температуре $T = 47.4^\circ\text{C}$ в области валентных колебаний наблюдается по характерному увеличению интенсивности полос d^+ , d^- и r^- (рис. 5, д–ф).

На основании совокупности всех полученных данных установлено, что валентные колебания C–H-связей в гомологах n-алканов разной четности испытывают частотные сдвиги порядка $\Delta\nu = 1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$, которые вызваны именно полиморфными превращениями при нагревании. Таким образом, валентные колебания, как и деформационные маятниковые и ножничные колебания метиленовых CH_2 -групп, оказываются очень чувствительными к структурным перестроениям в n-алканах.

Мы предполагаем, что смещения частот валентных колебаний свидетельствуют об изменениях величины межмолекулярного взаимодействия при структурных перестроениях как между метиленовыми транспоследовательностями в сердцевинах ламелей, так и между концевыми метильными группами молекул в соседних ламелях, которые проявляются в различных температурных интервалах и в разной степени (см. ниже).

Необходимо отметить, что для обоих гомологов характерно, что смещение частот полос колебаний $r^\pm$ и d_w^+ , связанных с группами атомов, расположенных в приповерхностных слоях ламелей, составляет $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, тогда как частоты колебаний групп атомов $d^\pm$ в сердцевинах ламелей смещаются лишь на $\sim 1\text{ cm}^{-1}$. Можно предполагать, что при полиморфных превращениях в n-алканах наиболее сильные изменения колебаний C–H-связей происходят именно в приповерхностных слоях ламелей, особенно в концевых группах, что может быть связано со значительным увеличением межламеллярного пространства по сравнению с увеличением

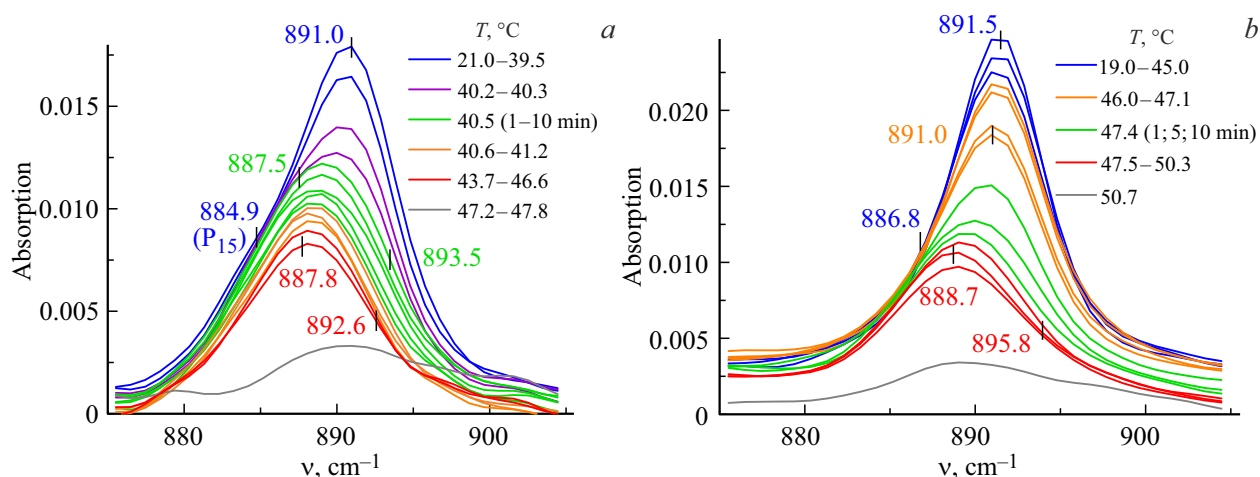


Рис. 6. Температурные изменения в области маятникового колебания метильных CH_3 групп а) трикозана C_{23} и б) тетракозана C_{24} при нагревании.

расстояния между молекулами в сердцевине одиночной ламели, что, соответственно, приводит к существенному ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми метильными группами соседних ламелей.

Подчеркнем, что частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей в различных органических веществах могут существенно варьироваться [24]. Более того, для коротких алканов установлено, что на значение частоты колебания $\text{C}-\text{H}$ связи оказывает значительное влияние также и локальная структурная конформация в окрестности связи (влияние гош-дефектов) [25]. Можно заключить, что частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей зависят и от внутримолекулярного, и от межмолекулярного окружения в различных веществах.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что наблюдаемые нами смещения частот различных мод валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей при полиморфных превращениях в *n*-алканах свидетельствуют об увеличении расстояния между молекулами в сердцевинах ламелей и, в большей степени, расстояния между соседними ламелями в стопках. При этом изменения частот вызваны как изменением межмолекулярного окружения, так и появлением конформационных дефектов.

Отметим, что в ИК-спектрах *n*-алканов присутствуют достаточно интенсивные полосы поглощения, относящиеся к маятниковым (β или P_{CH_3}) и ножничным (U_{CH_3}) колебаниям концевых метильных CH_3 -групп [34]. Можно предполагать, что колебания концевых групп также должны быть чувствительны как к изменениям конформации концов цепи (т.е. к появлению концевых гош-дефектов) [35], так и к перестроениям межламеллярного пространства.

В ИК-спектрах исследуемых нами гомологов при T_{room} сильные полосы поглощения маятникового колебания CH_3 -групп наблюдаются на частотах $\nu(\beta) = 891.0$ и 891.5 cm⁻¹ для C_{23} и C_{24} соответственно. Характерно,

что выявленные интенсивные полосы относятся к модам колебаний концов цепи в противофазе [34]. При этом полоса β в спектрах исходных фаз обоих гомологов является асимметричной (рис. 6). Это хорошо видно в случае C_{23} на рис. 6, а, поскольку вблизи β проявляется член прогрессии маятниковых колебаний P_{15} на частоте $\nu = 884.9$ cm⁻¹ [36], что существенно затрудняет анализ изменений этих налагающихся полос при нагревании. В спектре C_{24} также наблюдается слабое низкочастотное плечо полосы β на частоте $\nu = 886.8$ cm⁻¹, однако причина его появления в данном случае может быть связана с колебанием двух концевых метильных групп молекулы в фазе (вероятно, в спектре C_{23} это слабое плечо скрыто более интенсивной полосой P_{15}).

Рассмотрим подробнее температурные изменения полосы β , наблюдаемые в спектре C_{23} (рис. 6, а). Нужно отметить, что число полос в этой области при нагревании C_{23} явно увеличивается, поскольку уже при $\Delta T = 40.2-40.3$ °C у полосы β при существенном уменьшении ее интенсивности появляется дополнительное низкочастотное плечо при $\nu = 887.5$ cm⁻¹. При дальнейшем нагревании в интервале $\Delta T = 40.3-40.5$ °C при переходе в ротационную фазу R_V две рассматриваемые полосы сначала сравниваются по интенсивности, затем полоса $\nu = 887.5$ cm⁻¹ становится основной, а исходная полоса сдвигается до $\nu = 890.5$ cm⁻¹ и оказывается в роли высокочастотного плеча. Кроме того, усиление полосы $\nu = 887.5$ cm⁻¹ сопровождается появлением другого высокочастотного плеча при $\nu = 893.5$ cm⁻¹. При дальнейшем переходе в фазу R_I три анализируемые полосы сохраняют свои интенсивности, за исключением члена прогрессии P_{15} , влияние которого значительно ослабевает. При переходе в гексагональную фазу R_{II} в области колебания β остаются две полосы: $\nu = 887.8$ и 892.6 cm⁻¹.

Наблюдаемые температурные изменения ИК-спектра в области маятникового колебания метильных CH_3 -

групп вновь свидетельствуют о том, что первоначальные структурные изменения при нагревании С23 возникают именно в приповерхностных слоях ламелей, содержащих концевые метильные группы, тогда как в сердцевинах ламелей все еще сохраняется упорядоченная орторомбическая укладка молекул. Таким образом, удастся подтвердить выводы, полученные при сравнении температурных изменений различных мод валентных колебаний С–Н-связей.

Рассмотрим аналогичную область спектра С24 вблизи 890 см^{-1} (β) (рис. 6, *b*). Как уже отмечалось, в низкотемпературном состоянии в спектре наблюдаются две полосы, которые не испытывают существенных изменений при переходе в ротационное состояние, что подчеркивает сделанный вывод о том, что первоначальные перестроения структуры не затрагивают приповерхностных слоев ламелей. При повышении температуры в ротационной фазе R_V основная полоса при $\nu = 891.5\text{ см}^{-1}$ ослабевает и смещается по частоте до $\nu = 891.0\text{ см}^{-1}$. При переходе $R_V \rightarrow R_I$ рассматриваемые полосы сравниваются по интенсивности. При дальнейшем нагревании исходная полоса полностью пропадает, так что при переходе в гексагональную фазу R_{II} в области колебания β основной оказывается полоса $\nu = 888.7\text{ см}^{-1}$, у которой появляется высокочастотное плечо при $\nu = 895.8\text{ см}^{-1}$.

Подобное смещение частоты полосы β в низкочастотную область при твердофазном переходе в более коротком *n*-алкане было выявлено также в работе [35]. Можно предполагать, что эта полоса для всех *n*-алканов смещается в сторону более низких частот в результате увеличения конформационного беспорядка.

В работах Снайдера [34,37,38] были определены частоты маятниковых колебаний β метильной группы для гомологической серии *n*-алканов, на основании анализа которых было выявлено отличие частоты полосы β в зависимости от типа симметрии кристаллической решетки гомолога: для триклинной структуры характерна одиночная полоса вблизи 893 см^{-1} , тогда как для моноклинной и орторомбической структур — дублеты $888/893$ и $891/894\text{ см}^{-1}$ соответственно. Данные частоты были определены при $T = -180^\circ\text{C}$, поэтому различия с полученными нами результатами при T_{room} являются естественными. Тем не менее, выявленные нами частоты полос в фазах R_V и R_I близки с дублетами, описанными Снайдером. Поскольку частоты β зависят от определенного типа взаимодействия концевых метильных групп в соседних ламелях, т.е. именно от структуры поверхности ламелей, а не от строения их сердцевины [39], то, вероятно, наклон молекул в ламелях оказывает некоторое влияние на значение частоты β . Именно этот факт позволил выявить ряд закономерностей между частотами β и упаковкой молекул в ламелях.

Можно утверждать, что существенные трансформации частот и интенсивностей полос в области колебаний β в случае С23 с исходной орторомбической симметрией субъядер связаны именно с увеличением

межламеллярного пространства при переходе в ротационные фазы (R_V и R_I). Вышеописанные аналогичные результаты для С24 с исходными триклинными субъядерками были получены при переходе именно в высокотемпературную фазу R_{II} , что подчеркивает различия кинетики полиморфных превращений в гомологах разной четности. Увеличение межламеллярного пространства приводит к ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей ($-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3-$) и к возможности некоторого 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 в случае С23 переходу молекул из вертикального расположения молекул в исходной орторомбической фазе к наклонному в фазе R_V , тогда как в случае С24 наибольшее изменение приповерхностных слоев ламелей обусловлено переходом двухслойной последовательности укладки ламелей (АВА...) в фазах R_V и R_I к трехслойной (АВСА...) в фазе R_{II} . Важно отметить, что выявленные различия в перестроении структуры кристаллов вызваны влиянием симметрии молекул (цис/транс) *n*-алканов разной четности.

Рассмотрим аналогичным образом температурные изменения моды симметричных ножничных колебаний U_{CH_3} концевых метильных групп при $\nu \approx 1370\text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих гомологов С23 и С24 (рис. 7). Оказалось, что частоты этой локализованной моды испытывают значительный сдвиг при температурах, соответствующих переходам между ротационными фазами. Важно подчеркнуть, что на основании полученных данных колебание U_{CH_3} можно считать заметно более чувствительным к изменениям конформации концов цепи, связанным с появлением концевых дефектов, чем рассмотренные выше изменения маятникового колебания β концевой группы.

Температурные трансформации моды U_{CH_3} в спектре С23 представлены на рис. 7, *a*, а соответствующие температурные зависимости частоты и интегральной интенсивности на рис. 8, *a* и *b* соответственно. В исходной низкотемпературной орторомбической фазе С23 мода U_{CH_3} наблюдается при $\nu = 1375.0\text{ см}^{-1}$. Необходимо отметить, что уже при $\Delta T = 40.2\text{--}40.3^\circ\text{C}$ на фоне существенного уменьшения интенсивности полосы U_{CH_3} происходит также значительный сдвиг ее частоты до значения $\nu = 1377.6\text{ см}^{-1}$. При дальнейшем переходе в ротационную фазу R_V интенсивность полосы начинает существенно увеличиваться, а частота продолжает смещаться к значению $\nu = 1377.9\text{ см}^{-1}$ вплоть до перехода в фазу R_I . При последующем нагревании на протяжении всей высокотемпературной гексагональной фазы R_{II} сохраняются постоянные значения частоты $\nu = 1378.3\text{ см}^{-1}$ и интенсивности полосы U_{CH_3} . Характерно, что при переходе *n*-алкана в жидкое состояние (расплав) значение частоты практически не изменяется

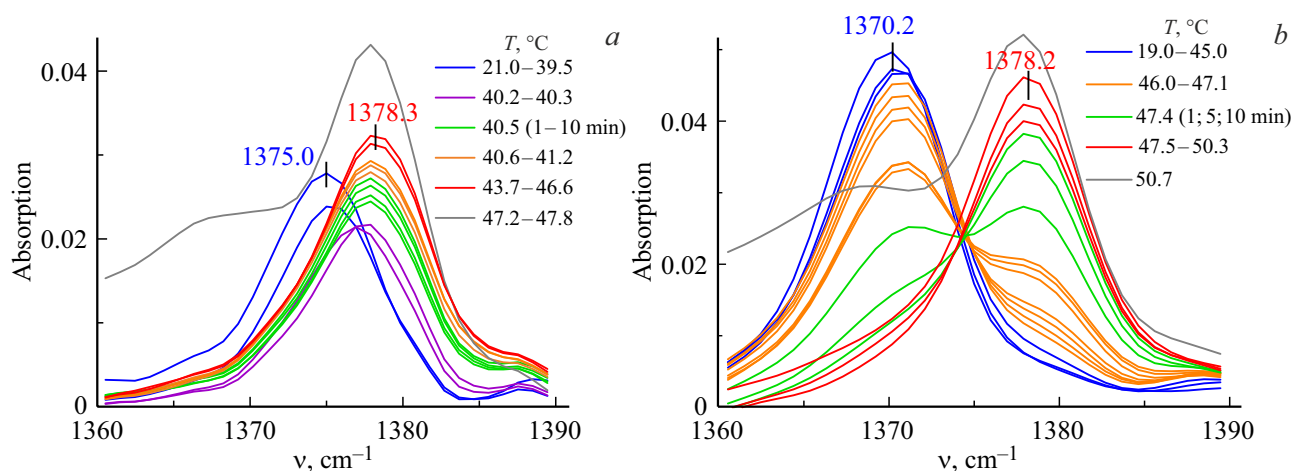


Рис. 7. Температурные изменения в области симметричного ножничного колебания метильной CH_3 группы а) трикозана C23 и б) тетракозана C24 при нагревании.

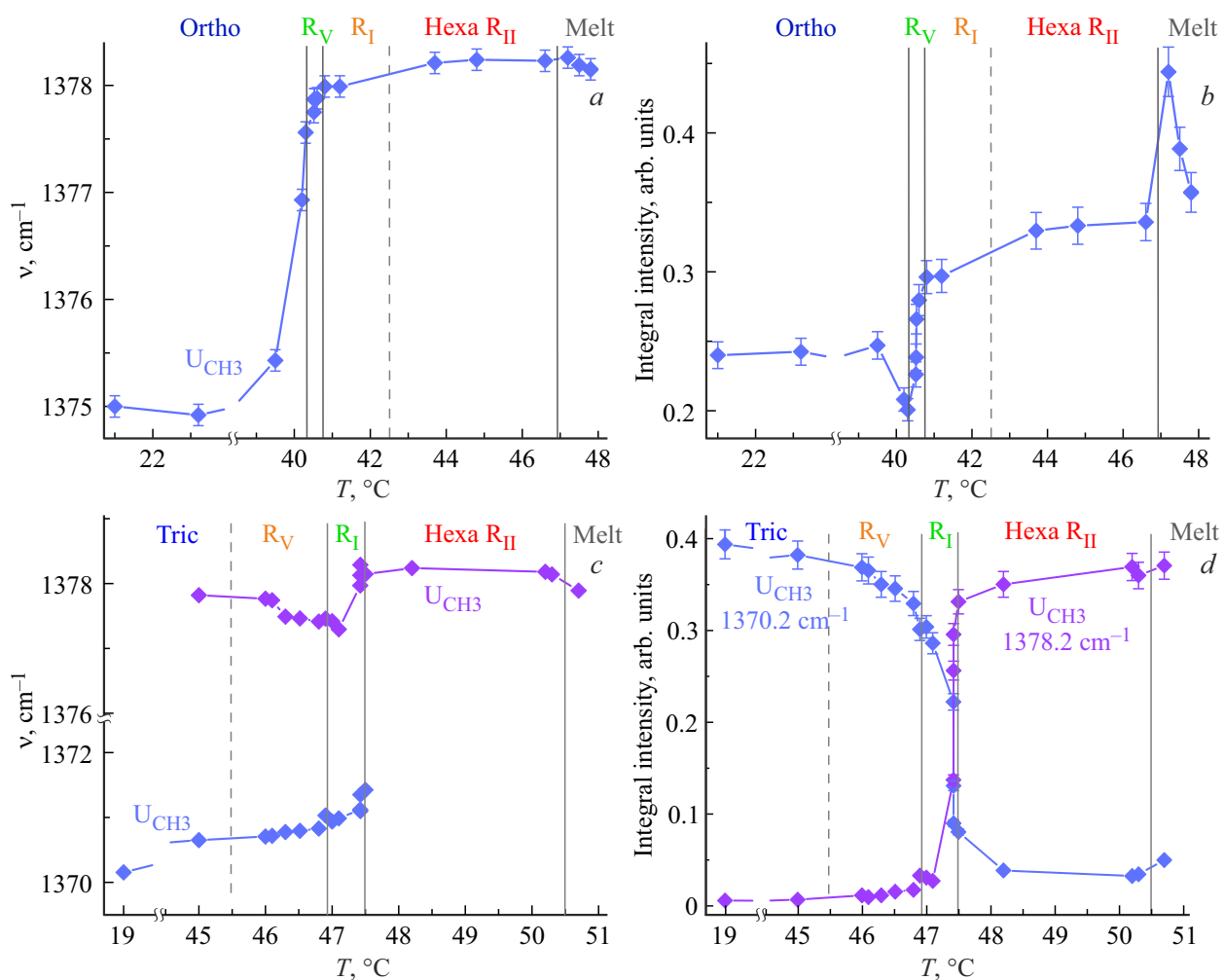


Рис. 8. Температурные зависимости а) частоты ν и б) интегральной интенсивности полосы поглощения симметричного ножничного колебания метильной группы CH_3 (U_{CH_3}) трикозана C23. Температурные зависимости в) частот и д) интегральных интенсивностей полос поглощения симметричного ножничного колебания метильной группы CH_3 (U_{CH_3}) тетракозана C24.

($\nu = 1378.2 \text{ cm}^{-1}$), а интенсивность существенно возрастает.

Полученные результаты вновь подтверждают, что структурные перестроения трикозана С23 при полиморфных превращениях зарождаются именно в межламеллярном пространстве и лишь затем распространяются на сердцевину ламелей.

Аналогичным образом рассмотрим температурные трансформации моды U_{CH_3} в спектре С24 (рис. 7, б). Температурные зависимости частоты и интегральной интенсивности полосы U_{CH_3} представлены на рис. 8, с и d соответственно. В исходной триклинной фазе С24 моде U_{CH_3} соответствует полоса поглощения при $\nu = 1370.2 \text{ cm}^{-1}$, значение частоты которой постепенно увеличивается при нагревании. Характерно, что уже при $T = 41.5^\circ\text{C}$ у полосы $\nu = 1370.6 \text{ cm}^{-1}$ появляется слабое высокочастотное плечо при $\nu = 1378.2 \text{ cm}^{-1}$. При дальнейшем переходе в ротационную фазу R_V и на всем ее протяжении основная полоса существенно ослабевает, тогда как интенсивность высокочастотного плеча начинает возрастать. При переходе в фазу R_I интенсивности полос сначала сравниваются, затем полоса при $\nu = 1378.2 \text{ cm}^{-1}$ становится основной, а исходная полоса сдвигается до $\nu = 1371.4 \text{ cm}^{-1}$ и оказывается в роли слабого низкочастотного плеча. Таким образом, в фазах R_V и R_I наблюдается явное сосуществование двух полос для моды U_{CH_3} (рис. 7, б). При последующем нагревании на протяжении всей высокотемпературной гексагональной фазы R_{II} сохраняется постоянное значение частоты $\nu = 1378.2 \text{ cm}^{-1}$ полосы U_{CH_3} , а интенсивность продолжает немного увеличиваться. В расплаве интенсивность полосы практически не изменяется, но частота смещается к значению $\nu = 1377.9 \text{ cm}^{-1}$.

Существенный сдвиг частоты моды U_{CH_3} от значения $\nu \approx 1375 \text{ cm}^{-1}$ до $\nu \approx 1378 \text{ cm}^{-1}$ был выявлен также в литературе при переходе орторомбической фазы в гексагональную при нагревании $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$ [35]. Кроме того, поскольку полоса при $\nu \approx 1378 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается в жидком состоянии для многих материалов с метильными группами [39,40], можно предполагать, что ее появление в спектрах твердых фаз характерно для сильно разупорядоченных кристаллов.

Из полученных данных следует, что значения частоты и интенсивности полосы U_{CH_3} действительно в некоторой степени отражают строение кристаллических сердцевин ламелей, поскольку в различных структурах контакты концевых групп в соседних ламелях значительно видоизменяются в зависимости от вертикального или наклонного расположения молекул в ламелях. Расположение концевых метильных групп определяется величиной ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними в межламеллярных прослойках кристаллов с различной укладкой молекул. Таким образом, колебания CH_3 -групп, в частности, ножничные, оказываются весьма чувствительны не только к появлению концевых гош-дефектов, но и к изменению укладки ламелей при полиморфных перестроениях.

Можно заключить, что впервые обнаруженные при полиморфных превращениях изменения валентных колебаний С–Н-связей позволили установить различия в структурных трансформациях, возникающих в сердцевинах ламелей и межламеллярных прослойках при нагревании n -алканов. Более того, на основании полученных результатов удалось обнаружить различия в очагах зарождения структурных перестроений в n -алканах разной четности, что полностью подтверждается температурными изменениями маятниковых и ножничных колебаний концевых метильных CH_3 -групп.

4. Заключение

Проведен детальный анализ температурных изменений ИК-спектров длинноцепочечных гомологов n -алканов С23 и С24 при нагревании в области валентных колебаний С–Н-связей $\nu = 2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, а также в двух наиболее интенсивных областях колебаний концевых метильных CH_3 -групп: маятниковых колебаний при $\nu \approx 890 \text{ cm}^{-1}$ и ножничных колебаний при $\nu \approx 1370 \text{ cm}^{-1}$.

Поскольку на частоты и интенсивности ИК-полос поглощения колебаний различных функциональных групп влияют как силы внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия, обусловленного типом кристаллической решетки, оказывается возможным следить за структурными перестроениями, происходящими под воздействием температуры, на молекулярном уровне. Это позволило в настоящей работе изучить развитие твердофазных переходов в n -алканах в двух квазинезависимых структурных составляющих — в кристаллических сердцевинах ламелей, содержащих транс-последовательности CH_2 , и в межламеллярных прослойках, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых групп молекул CH_3 в соседних ламелях.

Впервые выявлены изменения частот валентных колебаний С–Н-связей как в CH_2 -группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых CH_3 -группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям n -алканов. Сдвиги частот валентных колебаний относительно их исходных значений свидетельствуют как об изменениях межмолекулярного взаимодействия при структурных перестроениях, так и о появлении конформационных дефектов. Таким образом, на основании температурных трансформаций полос поглощения валентных колебаний С–Н-связей в транс-последовательностях CH_2 удалось подтвердить выявленную кинетику полиморфных превращений, основанную на перестроениях в сердцевинах ламелей. В то же время температурные трансформации полос поглощения валентных колебаний С–Н-связей в концевых метильных группах CH_3 и соседних с ними группах $w\text{-CH}_2$ позволили впервые выявить и изучить структурные перестроения межламеллярного пространства.

Вместе с тем, установлено, что при полиморфных превращениях в *n*-алканах более сильные изменения частот колебаний С–Н-связей происходят именно в приповерхностных слоях ламелей, особенно в концевых группах, а не в сердцевинах ламелей, что может быть связано со значительным увеличением межламеллярного пространства по сравнению с увеличением расстояния между молекулами внутри индивидуальной ламели.

Благодаря впервые выявленным трансформациям полос поглощения валентных колебаний С–Н-связей обнаружены различия в очагах генерации структурных перестроений при нагревании в *n*-алканах разной четности. Установлено, что влияние эффекта четности числа атомов углерода в молекулах *n*-алкана проявляется не только в исходной симметрии молекулярных кристаллов с наклонным (в четных *n*-алканах) или вертикальным (в нечетных *n*-алканах) расположением цепей относительно базовых плоскостей из концевых метильных групп в кристаллических сердцевинах ламелей, но и приводит к различию в локальных областях ламелей, в которых флуктуационно зарождаются структурные перестроения. Оказалось, что в нечетном *n*-алкане (трикозане С23 с цис-симметрией молекул) начальные перестроения структуры при нагревании возникают в межламеллярном пространстве, содержащем концевые группы CH_3 и ближайшие к ним группы $\omega\text{-CH}_2$, тогда как в четном *n*-алкане (тетракозане С24 с транс-симметрией молекул) твердофазный переход зарождается именно в сердцевинах ламелей. Можно сделать вывод, что этот эффект обусловлен особенностями формирования межламеллярных прослоек в кристаллах с наклонными и вертикально расположенными молекулами относительно базовых плоскостей из концевых групп в *n*-алканах разной четности. Кроме того, известно, что в четных *n*-алканах с триклинной симметрией субъчеек межламеллярная прослойка оказывается более узкой, чем в нечетных [41,42]. Этот факт также свидетельствует о том, что для размораживания подвижности сегментов молекул в межламеллярном пространстве четных гомологов требуются более высокие энергии активации по сравнению с нечетными *n*-алканами.

Кроме того, удалось изучить изменения конформации концов цепей *n*-алканов, связанные с полиморфными превращениями, также и на основании температурных трансформаций маятниковых (β) и ножничных (U_{CH_3}) колебаний концевых метильных CH_3 -групп. Выявленные смещения частот колебаний концевых групп свидетельствуют об увеличении конформационного беспорядка в приповерхностных областях ламелей, который все более возрастает при переходе из одной ротационной фазы в другую.

Более того, выявленные трансформации колебаний β и U_{CH_3} групп CH_3 полностью подтверждают полученные результаты о том, что первоначальные структурные изменения при нагревании С23 возникают в приповерхностных слоях ламелей, в то время как в сердцевинах

ламелей все еще сохраняется упорядоченная орторомбическая укладка молекул. Аналогичные температурные изменения колебаний CH_3 -групп в спектре С24 не демонстрируют подобного поведения, что подтверждает второстепенность перестройки межламеллярного пространства по отношению к изменению структуры сердцевин ламелей.

Выявлено, что частоты и интенсивности полос β и U_{CH_3} колебаний концевых групп в некоторой степени отражают строение кристаллических сердцевин ламелей, поскольку положение, занимаемое CH_3 -группой, значительно изменяется в зависимости от вертикального или наклонного расположения молекул в ламелях. Таким образом, упаковка молекул в ламелях определяет и строение их поверхностей. Кроме того, и появление конформационных дефектов на концах цепей также оказывает существенное влияние на положение CH_3 -группы.

Установлено, что в случае С23 с исходной орторомбической симметрией субъчеек наиболее существенные трансформации контакта концевых групп в соседних ламелях происходят при переходе в ротационные фазы (R_V и R_I), тогда как в случае С24 с исходными триклинными субъчейками аналогичные существенные изменения контакта концевых групп в соседних ламелях выявлены при переходе в высокотемпературную фазу R_{II} , что подчеркивает различия кинетики полиморфных превращений в гомологах разной четности.

Характерное увеличение межламеллярного пространства при переходе в ротационные фазы приводит к ослаблению ван-дер-ваальсова взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей ($-\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3-$) и к возможности некоторого поворота групп CH_3 относительно остальной цепи. Таким образом, концевые группы имеют возможность изменить свое пространственное расположение в более свободном межламеллярном пространстве. В случае С23 значительные изменения поверхностных слоев ламелей обусловлены переходом молекул из вертикального расположения в исходной фазе к наклонному в фазе R_V . Вероятно, такой переход осуществляется за счет образования концевых дефектов, число которых возрастает в связи с увеличением свободного пространства. В случае С24 наибольшее изменение взаимодействия между концевыми группами соседних ламелей происходит при смене последовательности укладки ламелей с двухслойной (АВА...) в фазах R_V и R_I на трехслойную (АВСА...) в фазе R_{II} . Выявленные различия в перестроении поверхностей ламелей также вызваны влиянием симметрии молекул (цис/транс) *n*-алканов разной четности.

Можно заключить, что ИКС является эффективным методом изучения многоступенчатых полиморфных превращений в *n*-алканах и обладает высокой чувствительностью к обнаружению малейших структурных трансформаций молекул при нагревании.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.R. Craig, G.P. Hastie, K.J. Roberts, J.N. Sherwood. *J. Mater. Chem.* **4**, 6, 977 (1994).
- [2] P.W. Teare. *Acta Crystallographica* **12**, 4, 294 (1959).
- [3] R.F. Holland, J. Rud Nielsen. *J. Mol. Spectr.* **8**, 383 (1962).
- [4] M.G. Broadhurst. *J. Res. Nat. Bureau. Stand. A* **66**, 3, 241 (1962).
- [5] E.B. Sirota, H.E. King Jr, D.M. Singer, H.H. Shao. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5809 (1993).
- [6] E.B. Sirota, D.M. Singer, H.E. King. *J. Chem. Phys.* **100**, 2, 1542 (1994).
- [7] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 2, 115 (2002).
- [8] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [9] E.B. Sirota, D.M. Singer. *J. Chem. Phys.* **101**, 12, 10873 (1994).
- [10] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин, М.В. Байдакова, Е.С. Куликова, П.В. Дороватовский. *ФТТ* **67**, 4, 711 (2025). [S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, M.V. Baidakova, E.S. Kulikova, P.V. Dorovatovskii. *Phys. Solid State* **67**, 4, 683 (2025)].
- [11] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, A. Collet. *J. Chem. Phys.* **75**, 10, 5125 (1981).
- [12] G. Ungar. *J. Phys. Chem.* **87**, 4, 689 (1983).
- [13] K. Nozaki, N. Higashitani, T. Yamamoto, T. Hara. *J. Chem. Phys.* **103**, 13, 5762 (1995).
- [14] L. Roblés, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. *J. Chimie Physique. Physico-Chimie Biologique* **95**, 92 (1998).
- [15] S. Nene, E. Karhu, R.L. Flemming, J.L. Hutter. *J. Cryst. Growth* **311**, 23–24, 4770 (2009).
- [16] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. *Polymers* **12**, 6, 1341 (2020).
- [17] I. Denicoló, J. Doucet, A.F. Craievich. *J. Chem. Phys.* **78**, 3, 1465 (1983).
- [18] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. *ФТТ* **66**, 5, 752 (2024). [A.K. Borisov, V.A. Marikhin, V.M. Egorov. *Phys. Solid State* **66**, 5, 726 (2024)].
- [19] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. *ФТТ* **65**, 12, 2286 (2023). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. *Phys. Solid State* **65**, 12, 2197 (2023)].
- [20] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Е.Н. Власова. *ФТТ* **64**, 12, 2040 (2022). [V.A. Marikhin, S.A. Gureva, E.N. Vlasova. *Phys. Solid State* **64**, 12, 2005 (2022)].
- [21] M. Wojdyr. *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 5–I, 1126 (2010).
- [22] R.A. MacPhail, H.L. Strauss, R.G. Snyder, C.A. Elliger. *J. Phys. Chem.* **88**, 3, 334 (1984).
- [23] J.N. Scarsdale, H.L. Sellers, L. Schäfer, N.L. Allinger. *J. Comp. Chem.* **3**, 2, 269 (1982).
- [24] D.C. McKean, J.E. Boggs, L. Schäfer. *J. Mol. Struct.* **116**, 3–4, 313 (1984).
- [25] R.G. Snyder, A.L. Aljibury, H.L. Strauss, H.L. Casal, K.M. Gough, W.F. Murphy. *J. Chem. Phys.* **81**, 12, 5352 (1984).
- [26] J.J. Fox, A.E. Martin. *Proc. R. Soc. Lond. A* **167**, 929, 257 (1938).
- [27] R.E. Richards, H.W. Thompson. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **195**, 1040, 1 (1948).
- [28] R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger. *J. Phys. Chem.* **86**, 26, 5145 (1982).
- [29] K. Larsson, R.P. Rand. *Biochimica. Biophysica Acta* **326**, 2, 245 (1973).
- [30] R.G. Snyder, S.L. Hsu, S. Krimm. *Spectrochimica Acta Part A* **34**, 4, 395 (1978).
- [31] R.A. MacPhail, R.G. Snyder, H.L. Strauss. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 11, 3976 (1980).
- [32] R.A. MacPhail, R.G. Snyder, H.L. Strauss. *J. Chem. Phys.* **77**, 3, 1118 (1982).
- [33] H.L. Casal, D.G. Cameron, H.H. Mantsch. *Can. J. Chem.* **61**, 8, 1736 (1983).
- [34] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. *Spectrochimica Acta* **19**, 1, 85 (1963).
- [35] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. *J. Chem. Phys.* **75**, 7, 3175 (1981).
- [36] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, А.К. Борисов, Е.Н. Власова. *ФТТ* **67**, 10, 1960 (2025). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, A.K. Borisov, E.N. Vlasova. *Phys. Solid State* **67**, 10, 1884 (2025)].
- [37] R.G. Snyder. *J. Mol. Spectr.* **4**, 1–6, 411 (1960).
- [38] R.G. Snyder. *J. Mol. Spectr.* **7**, 1–6, 116 (1961).
- [39] J.P. Gorce, S.J. Spells, X.B. Zeng, G. Ungar. *J. Phys. Chem. B* **108**, 10, 3130 (2004).
- [40] O.S. Tyagi, H.S. Bisht, A.K. Chatterjee. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9, 3010 (2004).
- [41] V. Chevallier, D. Petitjean, V. Ruffier-Meray, M. Dirand. *Polymer* **40**, 21, 5953 (1999).
- [42] С.А. Гурьева, А.К. Борисов, В.А. Марихин. *ФТТ* **65**, 12, 2092 (2023). [S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin. *Phys. Solid State* **65**, 12, 2008 (2023)].

Редактор Е.В. Толстякова