07,11,12,13

Конформационный анализ структурных перестроений н-алканов при фазовых переходах методом инфракрасной 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 9 сентября 2026 г.
В окончательной редакции 2 октября 2026 г.
Принята к публикации 4 октября 2026 г.

Проанализирована специфика термической активации конформационных дефектов: концевых гош-дефектов, двойных гош-дефектов и кинк-дефектов, при полиморфных превращениях в монодисперсных н-алканах разной четности: n-$C_{23}H_{48}$ и n-$C_{24}H_{50}$. Проведён расчёт увеличения концентрации конформеров в процессе нагревания н-алканов. Установлено, что вне зависимости от чётности н-алкана переход в ротационное состояние осуществляется за счёт образования концевых гош-дефектов, тогда как переходам между ротационными фазами способствуют именно кинк-дефекты.

Ключевые слова: парафины, конформационные дефекты, ротационные фазы, веерные колебания.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64095.10625

1. Введение

Многочисленные исследования фазового поведения длинноцепочечных н-алканов C_nH_{2n+2} под воздействием температуры [1–6] свидетельствуют о значительном многообразии их последовательно развивающихся полиморфных модификаций, включающих не только чисто кристаллические, но также и ротационно-кристаллические фазы. Характерной особенностью ротационных фаз является наличие дискретного вращения длинноцепочечных молекул вокруг своих главных осей при сохранении дальнего кристаллического порядка в расположении центров макромолекул в ламелях.

При исследовании методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии гомологов н-алканов разной чётности: трикозана n-$C_{23}H_{48}$ (C23) и тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ (C24), нам удалось установить кинетику структурных перестроений при нагревании на уровне молекулярных колебаний [7]. Оказалось, что в исследуемых н-алканах вне зависимости от исходной симметрии кристаллов (орторомбической в C23 и триклинной в C24) при нагревании проявляется общая многоступенчатая последовательность фазовых переходов от полностью упорядоченного твёрдого состояния до жидкого: кристалл → моноклинная ротационная R_V-фаза → орторомбическая ротационная R_I-фаза → ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II}-фаза → жидкость (расплав). Кроме того, выявлено метастабильное развитие одной из перечисленных ротационных фаз (R_V или R_I), что вызвано строением исходной низкотемпературной модификации кристаллов исследуемых гомологов (орторомбической или триклинной симметрии).

Однако до сих пор точный механизм температурного полиморфизма длинноцепочечных н-алканов остаётся невыясненным. Поскольку молекулы высокомолекулярных соединений способны к изменению формы и линейных размеров в результате теплового движения за счёт ограниченного вращения звеньев вокруг одиночных валентных связей, т.е. способны к образованию различных нерегулярных конформаций макромолекул, то для установления механизма структурных превращений в н-алканах необходимо выявить термическую активацию всех видов конформационных дефектов, способных встроиться в кристаллическую решётку н-алканов.

Все н-алканы в твёрдом состоянии находятся в плоской зигзагообразной транс-конформации (ttt...), соответствующей минимуму потенциальной энергии [8]. Эта конформация оказывается одной из устойчивых и для жидкого состояния н-алканов с длинами цепей до 16 атомов углерода [9]. Более длинные молекулы н-алканов в расплаве разделяются на отдельные участки, поворачивающиеся независимо друг от друга. Таким образом, молекулы н-алканов в жидком состоянии существуют в виде различных поворотных изомеров. Тем не менее, при нагревании даже в твёрдой фазе цепи н-алканов могут содержать некоторое количество дефектов в виде ступенек или изгибов, что позволяет множеству молекул оставаться в значительной мере параллельными в их выпрямленных транс-конформациях с минимальной энергией для выполнения требований плотной упаковки молекул.

Одним из наиболее низкоэнергетических конформационных дефектов в н-алканах является конформер, содержащий одну гош-связь, локализованную вблизи конца цепи, так называемый концевой гош-дефект (end-gauche defect) [10]. В этой конформации предпоследняя

связь цепи находится в положении гош (g или g^*), тогда как остальные связи — в положении транс (t). Этот конформер принято обозначать как gt_m.

При нагревании в твёрдых фазах н-алканов могут возникать также дефекты, содержащие две гош-связи, например, кинки (kinks) [10]. Эти дефекты представляют собой следующую последовательность связей: gtg или gtg^*. Однако считается, что последовательность gtg^* легче встраивается в кристаллическую структуру по сравнению с gtg.

В твёрдых фазах н-алканов также возможна термическая активация двойных гош-дефектов gg (double-gauche defects) на концах молекул [10]. Дефект gg вызывает изгиб транс-молекулы примерно на 90°, что могло бы сильно нарушить кристаллическую решётку, если бы этот дефект не был концевым.

Можно предполагать, что более дефектное кристаллическое упорядочение в ротационных фазах приводит к возможности появления конформационных гош-дефектов в линейных молекулах н-алканов (особенно на концах цепей). Дефекты, нарушая симметрию индивидуальной молекулы с исходной транс-конформацией, приводят к возникновению упорядоченных областей с иной кристаллической симметрией. Следовательно, по аналогии с различием кристаллических структур, образованных молекулами с транс- или цис-формой гомологов разной чётности, растущее при нагревании количество дефектных молекул выше некоторой предельной концентрации индуцирует возникновение иной молекулярной симметрии, что приводит к возникновению новых ротационно-кристаллических структур.

В этой связи нами было проведено детальное исследование по выявлению нарушений регулярных транспоследовательностей в молекулах н-алканов C23 и C24 на основании температурных изменений прогрессий маятниковых колебаний CH_2 групп и валентных (скелетных) колебаний C–C-связей [11,12]. Установлено, что интенсивность полос в прогрессиях уменьшается при каждом переходе между ротационными фазами, что свидетельствует об увеличении числа молекул, содержащих конформационные дефекты. Кроме того, выявлена сопутствующая всем фазовым переходам термическая активация концевых гош-дефектов gt_m.

Однако наибольшую интенсивность среди всех полос, связанных с конформационными дефектами, в спектрах жидких фаз н-алканов имеют полосы поглощения конформеров в области веерных колебаний. Этот факт позволяет использовать эти полосы для более точной оценки концентрации соответствующих дефектов в молекулах н-алканов.

Таким образом, целью настоящей работы является выявление термической активации конформационных дефектов типа gt_m, gtg^* и gg в процессе нагревания н-алканов C23 и C24, установления их роли в структурных превращениях, а также оценки концентрации возникающих дефектов в молекулах.

2. Экспериментальная часть

В работе исследуются особенности полиморфных превращений н-алканов разной симметрии молекул (разной чётности) при нагревании: трикозана n-$C_{23}H_{48}$ (C23) (цис-симметрия) и тетракозана n-$C_{24}H_{50}$ (C24) (транс-симметрия). Исследовались монодисперсные образцы C23 и C24 (с чистотой 99 %) фирмы Sigma-Aldrich в виде пластинчатых хлопьевидных продуктов синтеза.

Для спектроскопических исследований образцы готовились следующим образом: полученные при синтезе хлопья монодисперсных н-алканов наносились на пластины NaCl, затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение для получения наиболее равновесной кристаллической структуры. Толщина итоговой плёнки составляла единицы микрон. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker IFS-88 (Германия) в области $\nu = 5000-400\,\mathrm{cm}^{-1}$. Режим съёмки: светоделитель KBr, детектор DLaTGS, 50-кратное сканирование с разрешением $2\,\mathrm{cm}^{-1}$. Для устранения возможного искажения спектров проводилось вычитание спектров атмосферной влаги и CO_2 с помощью встроенного 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 [13] при использовании функции Пирсон VII.

Запись спектров поглощения проводилась в температурном интервале от комнатной температуры T_{room} до T_{m} плавления образцов при ступенчатом повышении температуры на $\Delta T = 2-3\,^{\circ}\mathrm{C}$. Регулировка температуры осуществлялась с помощью нагревающего термостата Huber CC-308B (Германия), обеспечивающего постоянство температуры в пределах $\pm 0.02\,^{\circ}\mathrm{C}$. В областях температур, соответствующих развитию твердофазных переходов, измерения проводились более детально, с шагом $\Delta T = 0.1-0.3\,^{\circ}\mathrm{C}$, для выявления кинетики полиморфных превращений. Кроме того, образцы на каждом этапе выдерживались при определённой температуре в течение 10 min для достижения равновесного состояния. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0.05\,^{\circ}\mathrm{C}$ 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 термопары.

3. Область веерных колебаний в ИК-спектрах н-алканов

Для изучения трансформации структуры транс-зигзага молекул н-алканов C23 и C24 в процессе нагревания выбрана область ИК спектра $\nu = 1400-1170\,\mathrm{cm}^{-1}$, содержащая низкоинтенсивную прогрессию веерных колебаний метиленовых CH_2 транс-последовательностей. Для этой прогрессии принято обозначение W_k [14], где

Таблица 1. Экспериментальные частоты поглощения конформационных дефектов, характерных для твёрдых фаз н-алканов [10,16-20]

Тип дефекта	Частота, cm^{-1}
Концевой гош-дефект gt_m	1345–1341 1079–1078 960–955 878–873
Кинк gtg^* или gtg	1369–1365 1313–1305
Двойной гош-дефект gg	1354–1352

k — номер колебательной моды; полное число мод определяется количеством мономеров в цепи. Обнаружение высокочастотных полос прогрессии осложнено наличием сильного поглощения симметричного ножничного колебания концевой метильной CH_3 группы (U_{CH3}) при $\nu \approx 1370\,cm^{-1}$ [15]. Характерно, что для чётных гомологов ИК-активны только k-нечётные моды веерных колебаний, тогда как для нечётных гомологов активны все моды, но при этом k-чётные моды менее интенсивны [15]. В области $\nu = 1300-1170\,cm^{-1}$ возможно также появление прогрессии крутильных колебаний групп CH_2 (T_k) [15], однако интенсивность ИК-поглощения этих колебаний слишком мала, чтобы их рассматривать.

Поскольку полосы в прогрессии веерных колебаний W_k в спектрах обоих гомологов также оказываются очень слабыми по интенсивности, не представляется возможным провести строгое соотнесение полос с их частотами. В этой связи детальный анализ температурных изменений полос в прогрессии веерных колебаний затруднён и не будет представлен.

Известно, что каждой локальной конформационной структуре соответствует определённая полоса поглощения в ИК-спектре. В таблице 1 представлены диапазоны частот полос поглощения рассмотренных во Введении конформационных дефектов, которые наблюдаются в ИК-спектрах различных гомологов н-алканов [10,16–20].

Как видно из таблицы 1, три полосы поглощения, обусловленные концевыми гош-дефектами gt_m, проявляются в области $\nu = 1100-700\,cm^{-1}$, соответствующей прогрессии маятниковых колебаний CH_2-групп. Эти полосы были проанализированы ранее для C23 и C24 в работах [11,12]. В настоящей работе проводится анализ полос, связанных с поглощением конформационных дефектов, которые проявляются в области $\nu = 1400-1170\,cm^{-1}$ прогрессии веерных колебаний CH_2 групп (W_k).

Необходимо отметить, что в литературе вызывает сомнение точное отнесение полос $\nu \approx 1368$ и $1306\,cm^{-1}$, связанных с образованием кинк-дефектов типа gtg^* или gtg. Одни авторы предполагают, что дефект gtg не может возникнуть в твёрдом теле, и его не рассматривают [10]. Другие авторы считают более вероятным, что полоса $\nu \approx 1368\,cm^{-1}$ обусловлена появлением дефекта gtg, а полоса $\nu \approx 1306\,cm^{-1}$ — появлением кинка gtg^* [16,21]. При дальнейшем анализе мы будем связывать обе полосы с кинком gtg^*, поскольку он легче встраивается в кристаллическую структуру, а следовательно, является наиболее вероятным для твёрдых фаз н-алканов. Характерно также, что к полосе $\nu \approx 1306\,cm^{-1}$ относят асимметричную область спектра примерно от 1350 до $1200\,cm^{-1}$ со значительным уширением низкочастотного края. Предполагается, что подобное уширение полосы вызвано тем, что возникающие кинк-дефекты gtg^* не локализуются в строго определённых частях молекул н-алкана, а распределяются по длинам молекул всевозможным образом [10].

ИК-спектры в области прогрессии веерных колебаний CH_2-групп (W_k) различных фазовых состояний C23 (a) и C24 (b) при нагревании представлены на рис. 1. Температурные интервалы, соответствующие различным фазовым состояниям, выделены на основании результатов, полученных в работе [7] при анализе изменений деформационных колебаний в процессе полиморфных превращений гомологов C23 и C24. В случае C23 при нагревании исходная орторомбическая фаза сохраняется вплоть до $T < 40.3\,^\circ C$, затем происходит переход в ротационные фазы: $\Delta T(R_V) = 40.3-40.6\,^\circ C$, $\Delta T(R_I) = 40.6-41.2\,^\circ C$, $\Delta T(R_{II}) = 43.7-46.6\,^\circ C$, и при $T = 47.2\,^\circ C$ осуществляется плавление образца. В случае C24 при нагревании исходная триклинная фаза наблюдается вплоть до $T < 45.0\,^\circ C$, ротационные фазы обнаружены в температурных интервалах: $\Delta T(R_V) = 46.0-47.1\,^\circ C$, $\Delta T(R_I) = 47.1-47.5\,^\circ C$, $\Delta T(R_{II}) = 47.5-50.3\,^\circ C$, плавление образца зафиксировано при $T = 50.7\,^\circ C$.

В спектрах обоих гомологов в области прогрессии W_k выделяется интенсивная полоса поглощения симметричного ножничного колебания концевой метильной CH_3 группы (U_{CH3}) при $\nu \approx 1375\,cm^{-1}$ для C23 и при $\nu \approx 1370\,cm^{-1}$ для C24 (рис. 1). Детальный анализ температурных трансформаций моды U_{CH3} в спектрах C23 и C24, свидетельствующий о перестроениях межламеллярного пространства при фазовых переходах, был представлен в работе [22].

В исследуемом спектральном диапазоне обнаружены следующие типы нерегулярных конформеров: кинки gtg^*/gtg, концевые gt_m и двойные гош-дефекты gg, частоты поглощения которых приведены в таблице 2.

Выявленные значения частот соответствуют ожидаемым значениям по литературным данным (таблица 1).

При нагревании н-алканов число различных конформеров возрастает, что приводит ко всё большему разупорядочению системы. Значительное увеличение интенсивности полос поглощения дефектов (их концентрации) наблюдается только при переходе гомологов в жидкое состояние (расплав) (рис. 1). Характерно, что именно полосы поглощения конформеров в области веерных

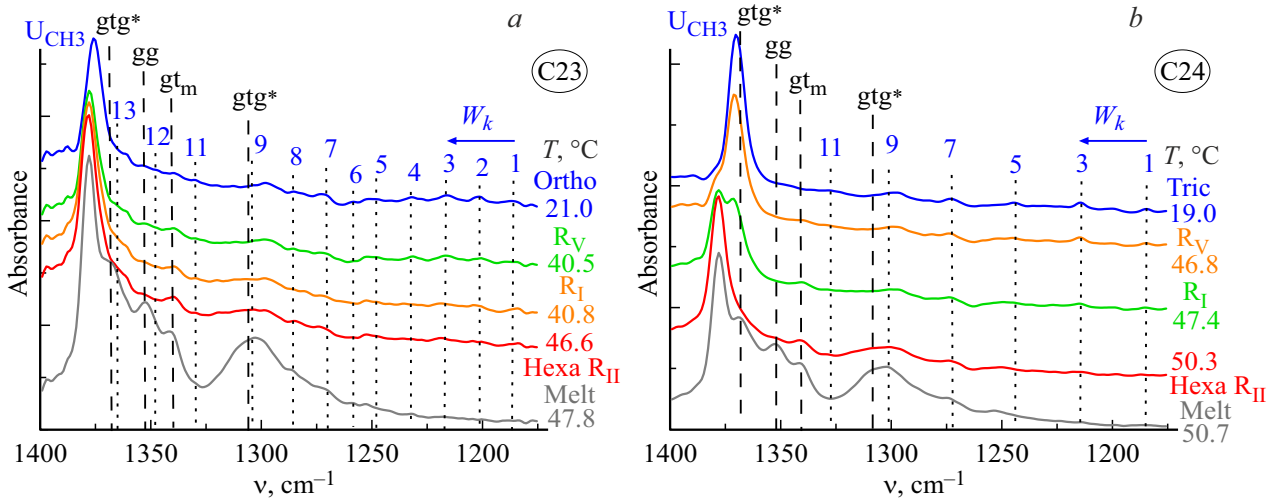


Рис. 1. ИК-спектры в области прогрессии веерных колебаний CH_2 групп (W_k) различных фазовых состояний *a*) трикозана C23 и *b*) тетракозана C24 при нагревании. Полосы в прогрессии W_k отмечены номерами k, отнесение полос проводилось в соответствии с работами [14,15]. U_{CH3} обозначает интенсивные полосы поглощения симметричного ножничного колебания метильной CH_3-группы. Также выделены полосы, обусловленные различными видами конформационных дефектов.

Таблица 2. Экспериментальные частоты поглощения конформационных дефектов, выявленных в областях $\nu = 1400-1170\,cm^{-1}$ спектров твёрдых фаз н-алканов C23 и C24

Н-алкан	C23	C24
Тип дефекта	Частота, cm^{-1}	
Концевой гош-дефект gt_m	1340.6	1340.8
Кинк gtg* или gtg	1370.6 ~ 1305	1368.1 ~ 1308
Двойной гош-дефект gg	1352.2	1352.2

колебаний имеют наибольшую интенсивность среди всех полос, связанных с конформационными дефектами, в спектрах жидких фаз н-алканов, что позволяет использовать эти полосы для более точной оценки концентрации соответствующих дефектов в молекулах. Оценить число конформационных дефектов в жидкой фазе н-алканов можно на основе поворотно-изомерного приближения [23].

4. Концентрация дефектов в поворотно-изомерном приближении

В поворотно-изомерном приближении [23] молекула рассматривается как система дискретных, энергетически стабильных конформеров (поворотных изомеров), которым соответствуют три стабильных положения связи (t, g и g*). При этом положения соседних связей коррелируют, так что последовательности гош-связей противоположных знаков могут быть запрещены (т. н. „пентановый эффект“). Вероятность того или иного положения связи определяется статистическим весом конформации (т. е. соответствующим энергетическим фактором Больцмана) и числом способов её реализации. Для удобства статистический вес транс-конформации принимается равным единице, что позволяет относительно него выразить статистический вес гош-конформации любого знака:

$$\sigma = e^{-E_g/RT},$$

где E_g — энергия гош-состояния относительно транс-состояния, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Разность энергий между транс- и гош-конформерами для н-алканов в жидком состоянии принимается равной $E_g \approx 500\,cal/mol$ [23]. Таким образом, если i-я связь находится в положении t, то статистический вес конформации соседней $(i+1)$-й связи равен единице для t- и σ для g- или g*-состояний. Если i-я связь находится в положении g или g*, то статистический вес конформации соседней $(i+1)$-й связи равен единице для t и $\sigma\psi$ для гош-состояний того же знака или $\sigma\omega$ для гош-состояний противоположного знака, где $\psi = e^{-E_{gg}/RT}$, $\omega = e^{-E_{gg^*}/RT}$. Тогда можно определить матрицу статистических весов для любой симметричной цепи следующим образом:

$$U = \begin{array}{c} \\ (t) \\ (g) \\ (g^*) \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} (t) & (g) & (g^*) \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma\psi & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma\psi \end{pmatrix} \end{array},$$

где U_{ij} задаёт статистический вес пары связей (предыдущее состояние i, следующее j). В случае н-алканов

матрица U принимает упрощённый вид, поскольку два последовательных гош-поворота одного знака не приводят к заметному взаимодействию боковых групп, а противоположные гош-повороты соседних связей запрещены, т.е. $\psi = 1$ и $\omega = 0$.

Собственные значения λ матрицы статистических весов определяются из векового уравнения: $\det(U - \lambda I) = 0$, где I — единичная матрица. При этом статистическая сумма Z всех возможных конформаций достаточно длинной молекулы пропорциональна $(\lambda_{\max})^{N-2}$, где $\lambda_{\max}$ — наибольшее собственное число, N — число связей в молекуле (т.е. связи с концевыми группами вычитаются, и рассматриваются корреляции связей между мономерами). Остальные собственные значения вносят экспоненциально малые поправки, поэтому далее под λ будет подразумеваться наибольшее собственное число. Для собственного значения λ могут быть определены левый $\mathbf{u}$ и правый $\mathbf{v}$ собственные векторы: $\mathbf{u}U = \lambda\mathbf{u}$, $U\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$. Поскольку матрица U симметрична относительно гош-положений связи g и g*, то $u_2 = u_3$ и $v_2 = v_3$. Для удобства можно выбрать нормировку $u_1 = v_1 = 1$, тогда собственные векторы $\mathbf{u}$ (строка) и $\mathbf{v}$ (столбец) примут вид

$$\mathbf{u} = \left(1, \frac{\sigma}{\lambda - \sigma}, \frac{\sigma}{\lambda - \sigma}\right),$$

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\lambda - \sigma} \\ \frac{1}{\lambda - \sigma} \end{pmatrix}.$$

Вероятность того, что данная молекула обладает определённой конформацией, равна статистическому весу, делённому на статистическую сумму весов всех возможных конформаций Z. Можно ввести обозначение скалярного произведения векторов $\mathbf{u}$ и $\mathbf{v}$: $S = \sum_i u_i v_i$. Тогда вероятность нахождения пары внутренних связей (вдали от концов) в состояниях i и j выражается следующим образом: $p_{ij} = \frac{u_i U_{ij} v_j}{\lambda S}$. Соответственно, вероятность нахождения триады связей i, j и k: $p_{ijk} = \frac{u_i U_{ij} U_{jk} v_k}{\lambda^2 S}$.

Согласно полученным выражениям в поворотно-изомерном приближении можно вычислить среднее число дефектов $\langle P \rangle_{\text{liquid}}$ определённого типа, приходящихся на одну молекулу н-алкана в жидком состоянии:

1) число концевых гош-дефектов gt_m

$$\langle P \rangle_{gt_m} = M \cdot \sum_{i \in g, g^*} \frac{a_i U_{ij} v_j}{\lambda S} = \frac{4\sigma}{\lambda^2}, \qquad (1)$$

где M — число способов расположения дефекта (в данном случае $M = 2$, на двух концах молекулы), $\mathbf{a} = (1, \sigma, \sigma)$ — начальный вектор, определяющий веса состояний первой связи (у которой нет соседа слева), в данном случае $S = (\mathbf{a}, \mathbf{v}) = \lambda$.

Таблица 3. Расчётные параметры для н-алканов C23 и C24 в жидком состоянии

Параметр	C23	C24
T, K	321	324
σ	0.457	0.460
λ	1.722	1.726

Таблица 4. Оценка числа конформационных дефектов в молекулах жидких н-алканов

Образец	C23	C24
Дефект	$\langle P \rangle_{\text{liquid}}$	
gt_m	0.616	0.618
gg	1.833	1.944
gtg/gtg*	2.017	2.140

2) число двойных гош-дефектов gg

$$\langle P \rangle_{\text{gg}} = M \cdot \sum_{ij \in \text{g,g}^*} \frac{u_i U_{ij} v_j}{\lambda S} = \frac{2\sigma^2 M}{\lambda((\lambda - \sigma)^2 + 2\sigma)}, \qquad (2)$$

где множитель M определяет допустимые положения пары дефектов: $M = N - 3$ (т.е. на единицу меньше числа C–C-связей между мономерами).

3) число кинк-дефектов gtg*

$$\langle P \rangle_{\text{gtg}^*} = M \cdot \sum_{i,k \in \text{g,g}^*} \frac{u_i U_{ij} U_{jk} v_k}{\lambda^2 S}$$

$$= \frac{4\sigma^2 M}{\lambda^2((\lambda - \sigma)^2 + 2\sigma)}, \qquad (3)$$

где множитель M определяет допустимые положения тройного дефекта: $M = N - 4$.

При использовании полученных выражений (1)–(3) и расчётных параметров из таблицы 3 определено количество конформационных дефектов gt_m, gtg* и gg, приходящихся на одну молекулу C23 и C24 в жидком состоянии.

Оценки количества дефектов приведены в таблице 4 для обоих образцов. Полученные оценки числа дефектов в молекулах жидких н-алканов хорошо согласуются с результатами, представленными для C27 в работе [10].

В работе [10] предложен метод оценки числа дефектов в твёрдых фазах н-алканов на основании экспериментально измеренных отношений интегральных интенсивностей полос поглощения конформационных дефектов в твёрдой и жидкой фазах ($r = I_{\text{solid}}/I_{\text{liquid}}$), так что $\langle P \rangle_{\text{solid}} = r \cdot \langle P \rangle_{\text{liquid}}$. Предполагается, что интенсивность полос не зависит от агрегатного состояния вещества, хотя, безусловно, это является лишь допущением.

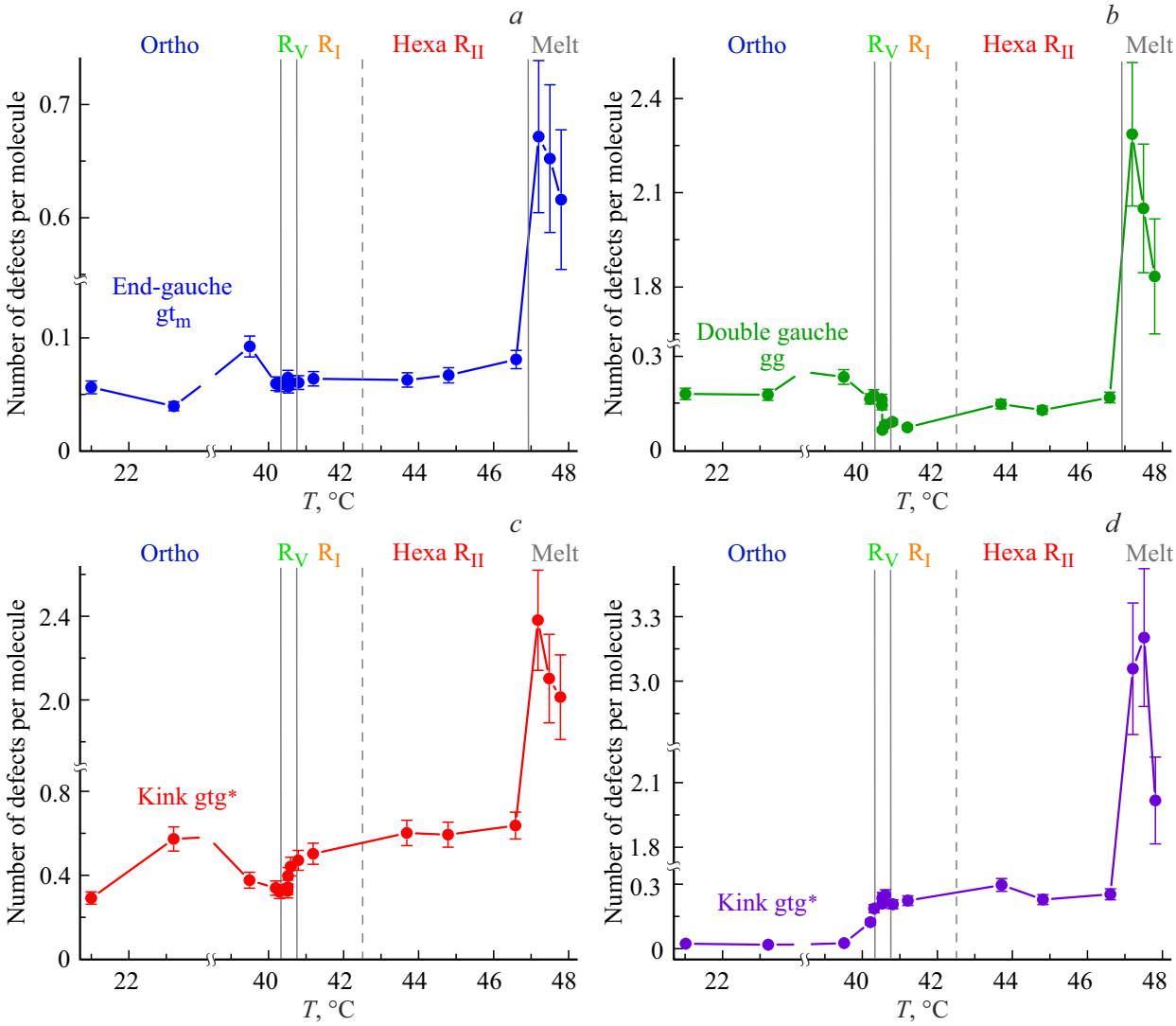


Рис. 2. Изменение числа конформеров: *a*) gt_m ($\nu \approx 1341\,cm^{-1}$), *b*) gg ($\nu \approx 1352\,cm^{-1}$), *c*) gtg* ($\nu \approx 1305\,cm^{-1}$) и *d*) gtg* ($\nu \approx 1371\,cm^{-1}$), при нагревании трикозана C23. Результаты получены после разложения экспериментальных спектров. Погрешность обусловлена определением интегральных интенсивностей полос и составляет ±10 %.

Используя предложенный метод, можно проанализировать термическую активацию выявленных в спектрах C23 и C24 конформационных дефектов gt_m, gtg* и gg при полиморфных превращениях. Температурные изменения числа нерегулярных дефектов в твёрдых фазах н-алканов при нагревании представлены на рис. 2 для C23 и на рис. 3 для C24. Для расчётов числа дефектов использованы интегральные интенсивности полос ($\nu \approx 1341$, 1352, $1369\,cm^{-1}$), полученные при декомпозиции спектров C23 и C24 на каждом температурном шаге. В случае полосы при $\nu \approx 1306\,cm^{-1}$ учитывалась интегральная интенсивность спектральной области $\nu = 1330-1260\,cm^{-1}$, за исключением полос, отнесённых к прогрессии W_k. В работах [11,12] установлено, что существенное уменьшение интенсивности полос в прогрессиях наблюдается при $T = 40.6\,^\circ C$ в спектрах C23 и при $T = 47.5\,^\circ C$ в спектрах C24, следовательно, при более высоких температурах в области $\nu = 1330-1260\,cm^{-1}$ остаётся вклад в поглощение, обусловленный только нерегулярными конформерами.

Анализ изменений количества конформеров в молекулах C23 при нагревании позволяет утверждать, что уже в исходной низкотемпературной орторомбической фазе содержится достаточно большое число дефектов: 5 % молекул имеют концевой гош-дефект gt_m, 15 % — двойной гош-дефект gg, 30 % — кинк-дефект gtg* (рис. 2). Отметим, что двойные гош-дефекты в твёрдых фазах н-алканов могут возникать только на концах цепей. Большое число кинков в исходной структуре, вероятно, обусловлено их образованием на границах кристаллитов.

Из рис. 2 следует, что при нагревании концентрации дефектов меняются скачкообразно. Наблюдается резкое увеличение числа дефектов, предшествующее переходу в моноклинную ротационную R_V-фазу, так число молекул

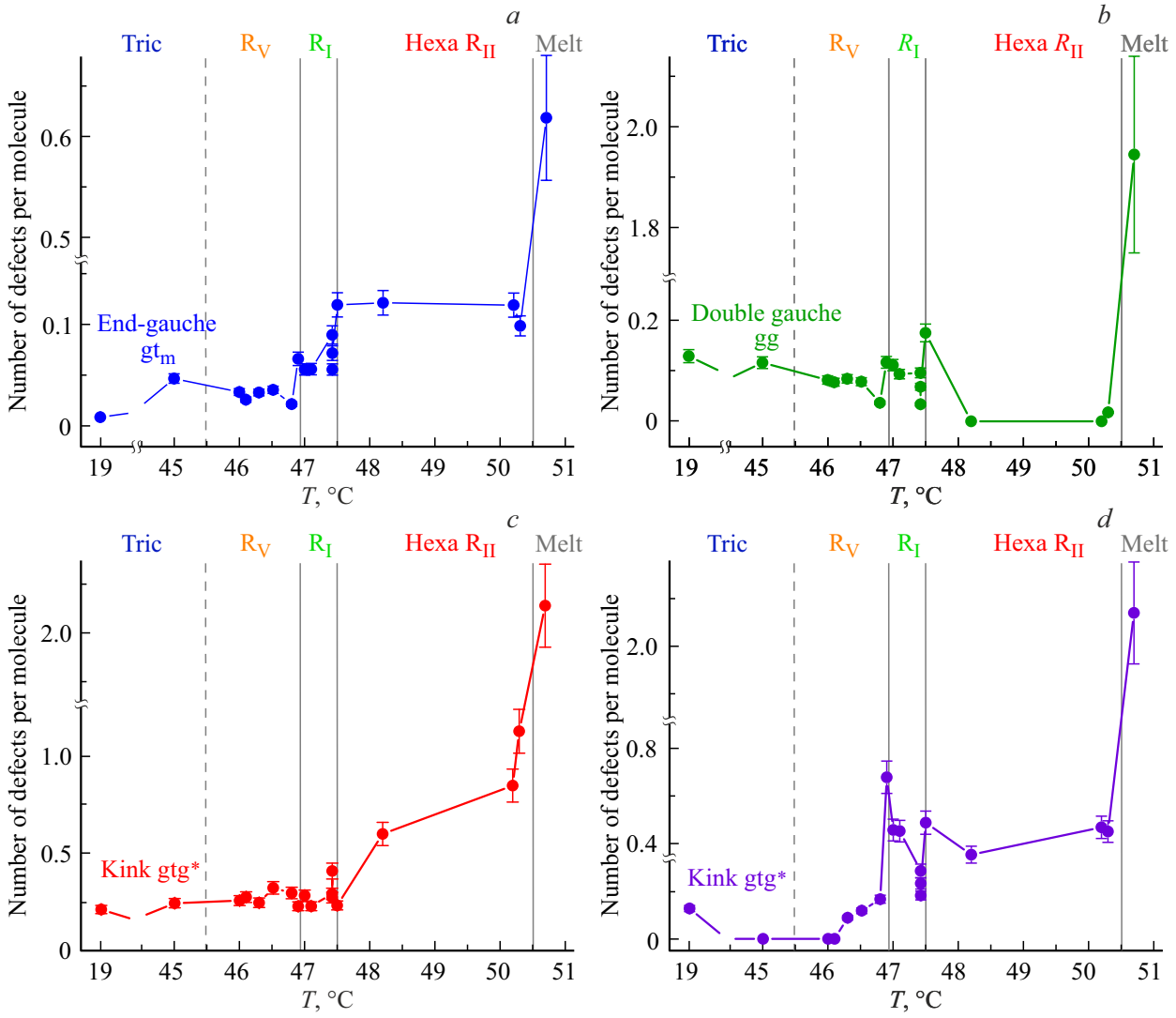


Рис. 3. Изменение числа конформеров: *a*) gt_m ($\nu \approx 1341\,cm^{-1}$), *b*) gg ($\nu \approx 1352\,cm^{-1}$), *c*) gtg* ($\nu \approx 1308\,cm^{-1}$) и *d*) gtg* ($\nu \approx 1368\,cm^{-1}$), при нагревании тетракозана C24. Результаты получены после разложения экспериментальных спектров. Погрешность обусловлена определением интегральных интенсивностей полос и составляет ±10 %.

с концевыми гош-дефектами возрастает до 10 %, с двойными гош-дефектами — до 25 %, а с кинками — до 60 %. Характерно, что при переходе в саму фазу R_V число конформационных дефектов уменьшается практически до исходных значений: например, двойные гош-дефекты gg остаются в < 10 % молекул. Кроме того, оказалось, что среди исследуемых дефектов только кинки в значительной степени активируются при твердофазном переходе $R_V \rightarrow R_I$, концентрации молекул с такими дефектами возрастают до 25–45 % около $T = 40.6\,^\circ C$, тогда как число концевых gt_m и двойных gg гош-дефектов практически не меняется. При дальнейшем нагревании количество всех выявленных дефектов немного увеличивается, в том числе и на протяжении всей гексагональной фазы R_{II}. Значительное же возрастание концентрации исследуемых конформационных дефектов происходит только при переходе вещества в расплав.

Аналогичный анализ термической активации конформационных дефектов был проведён для C24 (рис. 3). Вновь отметим, что некоторое количество неплоских конформеров наблюдается и в исходной триклинной фазе: концевые gt_m практически отсутствуют, двойной гош-дефект gg имеют около 15 % молекул, кинк-дефект gtg* — 20 %. Как и в случае C23, при нагревании происходит небольшое увеличение числа концевых гош-дефектов (до 5 %), предшествующее переходу в фазу R_V. При дальнейшем нагревании вблизи перехода $R_V \rightarrow R_I$, наблюдается некоторое возрастание числа кинков gtg*. При самом переходе $R_V \rightarrow R_I$ концентрации всех дефектов скачком возрастают, в частности, доля молекул, содержащих кинки gtg*, резко увеличивается до 70 % и затем вновь уменьшается. При переходе в гексагональную фазу R_{II} концентрации всех исследуемых конформационных дефектов вновь возрастают скачком:

доля молекул с концевыми гош-дефектами возрастает до 10%, с двойными гош-дефектами — до 20%, с кинками — до 40%. Вместе с тем при дальнейшем нагревании на протяжении всей фазы R_{II} число концевых гош-дефектов практически не меняется, двойные гош-дефекты gg почти полностью исчезают в высокотемпературой твёрдой фазе, доля молекул с кинками при нагревании постепенно увеличивается до 50–80%. Концентрации различных конформационных дефектов, как и следовало ожидать, значительно возрастают только при приближении к температуре плавления образца T_m.

Можно сделать вывод, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов разного типа создаёт достаточную „рыхлость“ кристаллической решётки, необходимую для возникновения промежуточных ротационных фаз с близкими энергиями активации. Более того, при полиморфных превращениях заметно возрастают только концентрации кинков gtg^* и концевых дефектов gt_m. Максимальные же концентрации дефектов, достигаемые в твёрдых фазах н-алканов, связаны с высокой степенью свободы молекул и их подвижностью при гексагональной упаковке.

5. Заключение

Проведён детальный анализ температурных изменений ИК-спектров длинноцепочечных гомологов н-алканов C23 и C24 при нагревании в области веерных колебаний CH_2 групп $\nu = 1400-1170\,cm^{-1}$, что позволило выявить термическую активацию конформационных дефектов типа gt_m, gtg^* и gg при полиморфных превращениях н-алканов.

Предложен метод оценки числа простейших конформационных дефектов, приходящихся на одну молекулу цепочечного строения, основанный на поворотно-изомерном приближении.

Установлено, что переход в ротационное состояние (в моноклинную фазу R_V) н-алканов разной чётности осуществляется за счёт образования именно концевых гош-дефектов gt_m, тогда как переходам $R_V \rightarrow R_I$ и $R_I \rightarrow R_{II}$ в обоих н-алканах в наибольшей степени способствуют именно кинк-дефекты gtg^*; при этом концевые гош-дефекты, вероятно, также играют важную роль, но их количество оказывается незначительным.

Можно заключить, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов различного типа способствует структурным перестроениям при полиморфных превращениях. Вероятно, именно за счёт винтовых движений молекул, когда молекулы выходят из сердцевин ламелей на одну C–C-связь и поворачиваются на угол 180° [24], возникают концевые гош-дефекты (gt_m), и исходная кристаллическая структура (орторомбическая или триклинная) обретает иной наклон молекул в ламелях, т.е. переходит в моноклинную ротационную фазу R_V [4].

Максимальные концентрации конформационных дефектов (gt_m и gtg^*) в твёрдых фазах н-алканов достигаются именно в фазе R_{II}, для которой характерна высокая свобода вращения молекул. Кроме того, при переходе в гексагональную фазу увеличивается и межламеллярное пространство [18], что, в свою очередь, способствует образованию различных концевых дефектов. На этом переходе также в значительной степени меняется контакт концевых метильных групп ($-CH_3 \cdots CH_3-$) в соседних ламелях, поскольку происходит смена взаимной укладки ламелей с двуслойной (ABA...) на трёхслойную (ABCA...). Таким образом, мы полагаем, что даже в высокотемпературной твёрдой фазе большинство конформеров образуется именно в приповерхностных областях ламелей, не нарушая регулярные транспоследовательности в сердцевинах ламелей, что было обнаружено в работах [11,12].

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand., **66A**, *3*, 241 (1962).
[2] J. Doucet, I. Denicolò, A.F. Craievich, A. Collet. J. Chem. Phys., **75**, *10*, 5125 (1981).
[3] G. Ungar. J. Phys. Chem., **87**, *4*, 689 (1983).
[4] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys., **98**, *7*, 5809 (1993).
[5] L. Roblès, D. Mondieig, Y. Haget, M.A. Cuevas-Diarte. J. Chim. Phys., **95**, *1*, 92 (1998).
[6] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. J. Chem. Eng. Data, **47**, *2*, 115 (2002).
[7] 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)].
[8] V. Daniel. Adv. Phys., **2**, *8*, 450 (1953).
[9] С. Мидзусима. Строение молекул и внутреннее вращение. Изд. Иностранной литературы, М. (1957). 263 с. [S.-I. Mizushima. Structure of Molecules and Internal Rotation. Academic Press Inc. (1954).]
[10] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Am. Chem. Soc., **104**, *23*, 6237 (1982).
[11] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, Е.Н. Власова. ФТТ, **66**, *9*, 1562 (2024). [S.A. Gureva, V.A. Marikhin, E.N. Vlasova. Phys. Solid State, **66**, *9*, 1494 (2024)].
[12] 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)].
[13] M. Wojdyr. J. Appl. Crystallogr., **43**, *5*, 1126 (2010).
[14] R.G. Snyder. J. Mol. Spectr., **4**, *1–6*, 411 (1960).
[15] R.G. Snyder, J.H. Schachtschneider. Spectrochimica Acta, **19**, *1*, 85 (1963).
[16] R.G. Snyder. J. Chem. Phys., **47**, *4*, 1316 (1967).

[17] R.G. Snyder, M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss. Sci., **214**, *4517*, 188 (1981).
[18] G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K.H. Moritz, A. Bigotto, S. Dirlikov. J. Chem. Phys., **75**, *7*, 3175 (1981).
[19] G.P. Hastie, K.J. Roberts. J. Mater. Sci., **29**, *7*, 1915 (1994).
[20] D. Clavell-Grunbaum, H.L. Strauss, R.G. Snyder. J. Phys. Chem. B, **101**, *3*, 335 (1997).
[21] D.A. Cates, H.L. Straws, R.G. Snyder. J. Phys. Chem., **98**, *16*, 4482 (1994).
[22] С.А. Гурьева, В.А. Марихин, А.К. Борисов. ФТТ, **68**, *9*, 1451 (2026).
[23] П. Флори. Статистическая механика цепных молекул. Мир, М. (1971). 440 с. [P.J. Flory. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Wiley-Interscience (1969).]
[24] B. Ewen, G.R. Strobl, D. Richter. Faraday Discuss. Chem. Soc., **69**, 19 (1980).

Редактор Е.В. Толстякова