

## Анализ молекулярной структуры и упаковки концевых групп *n*-алканов разной четности

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

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

E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 17 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Предложена схема строения области контакта концевых метильных групп молекул соседних ламелей в *n*-алканах разной четности. Произведен расчет глубины проникновения ламелей друг в друга в зависимости от орторомбической или триклинной симметрий укладки молекул в кристаллических сердечниках ламелей. Выявлена большая глубина ван-дер-ваальсова контакта концевых групп в четных *n*-алканах, чем в нечетных, что свидетельствует о более плотной упаковке молекул с триклинной симметрией по сравнению с орторомбической.

**Ключевые слова:** *n*-алканы, молекулярная структура, элементарные ячейки, ламели.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56730.5041k

Нормальные алканы  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$  являются представителями длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) с наиболее простой химической структурой. Возможность промышленного синтеза ДМК с числом метиленовых групп  $n = 10\text{--}40$ , высокой степени химической чистоты и при отсутствии структурных и конформационных дефектов позволяет рассматривать *n*-алканы в качестве моделей конечного размера для описания фазовых переходов, что представляет значительный интерес для физики полимеров.

Выявление особенностей полиморфного перестроения кристаллической структуры ДМК *n*-алканов при температурных фазовых переходах вызывает потребность в тщательных фундаментальных исследованиях. В частности, проводятся исследования кинетики развития твердофазного перехода I рода [1,2] для установления поэтапного механизма структурных превращений. Повышенное внимание уделяется сравнению протекания фазовых переходов в *n*-алканах разной четности в связи с различием симметрии укладки молекул в ламелях с вертикальным и наклонным расположением цепей [3].

Наиболее удобными объектами для исследований структурных превращений являются твердые при комнатной температуре *n*-алканы: трикозан  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$  (C23) и тетракозан  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  (C24), обладающие уникальным свойством, связанным с разделением по температуре на несколько градусов твердофазного перехода и фазового перехода типа порядок–беспорядок (плавление/кристаллизация).

Для объяснения процессов, происходящих при твердофазном переходе, а именно, различных конформационных трансформаций молекул и видоизменения симметрии их взаимной укладки, необходимо выяснить строение тонкой прослойки, образованной ван-дер-

ваальсовым контактом (ВДВК) концевых  $\text{CH}_3$  групп молекул в соседних ламелях.

В литературе были оценены величины межламеллярных прослоек как расстояния между плоскостями, образованными концевыми атомами углерода в соседних ламелях [4]. Однако, до сих пор не уделялось внимание подробному анализу строения и расположения концевых групп. Одна из актуальных проблем — изучение строения контакта концевых групп молекул в соседних ламелях *n*-алканов, что является целью настоящей работы.

Расчеты, касающиеся структуры межламеллярного пространства, зачастую базируются на длине молекулы, при вычислении которой авторы обычно не учитывают некоторые факторы, рассмотренные ниже. Пространственное строение молекулы *n*-алкана представляет собой плоскостной транс-зигзаг, основу пространственной конфигурации которого составляют  $sp^3$ -гибридные атомы углерода. Согласно [5], характерные параметры транс-зигзага молекулы *n*-алкана, а именно, длины углерод-углеродных C–C и углерод-водородных C–H связей, а также валентные углы углеродного скелета, на самом деле, несколько увеличиваются от конца молекулы в сторону ее середины (рис. 1). Это связано с влиянием концевой метильной  $\text{CH}_3$  группы на остальную цепь, возмущение от которой, однако, затухает на ближайшей соседней метиленовой группе  $\omega\text{-CH}_2$ . Таким образом, примем, что невозмущенный участок цепи характеризуется следующими параметрами: длина углерод-углеродной связи  $L(\text{C}-\text{C}) = 1.5418 \text{ \AA}$ , валентный угол углеродного скелета  $(\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 112.7^\circ$ , длина углерод-водородной связи  $L(\text{C}-\text{H}) = 1.0859 \text{ \AA}$  и угол  $(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 107.0^\circ$ . Для концевой  $\text{CH}_3$  и соседней к ней  $\omega\text{-CH}_2$  групп будем использовать особые параметры согласно рис. 1.

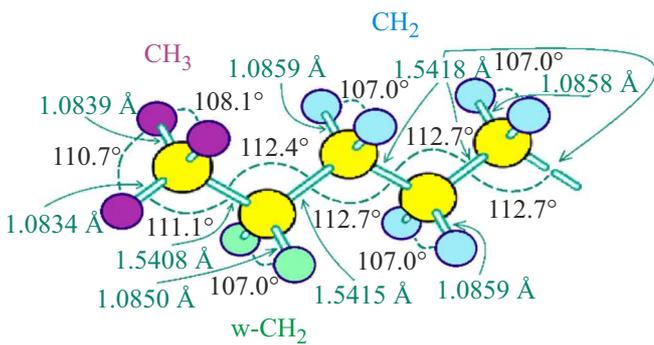


Рис. 1. Рассчитанные параметры молекулы *n*-алкана [5].

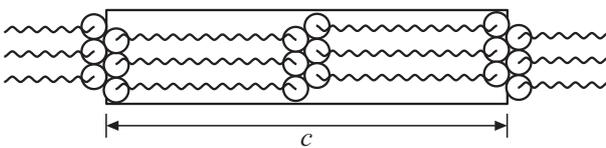


Рис. 2. Схема укладки молекул в орторомбическую ячейку.

Очевидно, что длина невозмущенного транс-участка молекулы определяется выражением:

$$L_{\text{unpert.trans}} = (n - 5) (C-C)_x,$$

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле *n*-алкана,  $(C-C)_x$  — проекция невозмущенной  $C-C$ -связи на ось молекулы. Суммарную проекцию возмущенных связей на ось молекулы можно выразить следующим образом:

$$L_{\text{pert.trans}} = 2(C-C)_x + 2(C_\omega - C_{\text{end}})_x,$$

где  $C_\omega$  и  $C_{\text{end}}$  — атомы углерода, принадлежащие  $\omega$ - $CH_2$  и  $CH_3$  группам соответственно. Тогда длина транс-зигзага молекулы определяется выражением

$$L_{\text{trans}} = L_{\text{unpert.trans}} + L_{\text{pert.trans}} \quad (L_{\text{trans}}(C23) = 28.23 \text{ \AA})$$

и

$$L_{\text{trans}}(C24) = 29.51 \text{ \AA}.$$

При расчете общей длины молекулы необходимо учесть специфику строения двух конечных метильных групп, в которых одиночные  $C-H$ -связи расположены в плоскости транс-зигзага. Соответствующий вклад в общую длину равен  $2(C-H)_x$ , где  $(C-H)_x$  — проекция концевой  $C-H$ -связи на ось молекулы. В том числе, нужно учесть и радиусы атомов водорода, в качестве которых при описании молекулярной структуры и взаимодействий принято использовать радиусы Ван-дер-Ваальса. Последние составляют для водорода  $R_0(H) = 1.16 \text{ \AA}$ , а для углерода  $R_0(C) = 1.71 \text{ \AA}$  [6]. Поскольку радиусы Ван-дер-Ваальса могут быть определены только до  $0.01 \text{ \AA}$ , в дальнейших вычислениях следует иметь в виду именно такую точность в определении длин цепей.

С учетом перечисленных выше структурных особенностей полная длина молекулы *n*-алкана определяется соотношением

$$L = L_{\text{trans}} + 2(C-H)_x + 2R_0(H),$$

что позволяет оценить длины цепей трикозана  $L(C23) = 32.34 \text{ \AA}$  и тетракозана  $L(C24) = 33.62 \text{ \AA}$ .

Общая формула длины цепи *n*-алкана в зависимости от  $n$  имеет следующий вид:

$$L = 1.2835n + 2.8165 (\text{ \AA}). \quad (1)$$

Мы считаем, что выражение (1) для расчета длины молекулы будет справедливо для всех *n*-алканов, имеющих линейное цепочечное строение, начиная с  $n = 5$ , поскольку в таком гомологическом ряду концевые группы оказывают схожее влияние на транс-зигзаг.

Выясним различия в межламеллярном пространстве большинства четных и нечетных *n*-алканов. Известно, что достаточно чистые *n*-алканы с четным  $n$  ( $6 \leq n \leq 26$ ) кристаллизуются в триклинной системе, тогда как с нечетным  $n$  ( $9 \leq n \leq 45, 61, 65, 69$ ) — в орторомбической [7,8], при этом у всех *n*-алканов около точки плавления проявляется либо истинная гексагональная фаза, либо ее искаженная модификация. „Ключевая“ структура представителя с нечетным  $n$  была определена для трикозана  $C_{23}H_{48}$  [9], а анализ четной молекулы был дан на примере октадекана  $C_{18}H_{38}$  [10]. Четно-нечетные различия связаны с типом симметрии молекул (транс или цис), что существенно проявляется в упаковке концевых групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для четных цепей.

Согласно [9], орторомбическая элементарная ячейка (main cell)  $C23$  характеризуется параметрами  $a = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.48 \text{ \AA}$ ,  $c = 62.31 \text{ \AA}$ . Как видно из рис. 2, расстояние, равное  $c$ , приходится на 2 молекулы с учетом перекрытия их концевых групп. Следовательно, используя рассчитанную по выражению (1) длину молекулы трикозана, можно оценить это перекрытие или глубину ВДВК концевых групп соседних молекул в орторомбической ячейке:

$$R_{\text{vdW}} = L - c/2 = 1.19 \text{ \AA}.$$

В свою очередь, для триклинной элементарной ячейки  $C24$  определены следующие параметры [11]:  $a = 4.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.50 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 86.43^\circ$ ,  $\beta = 68.71^\circ$ ,  $\gamma = 72.70^\circ$ , которые предсказаны на основе „ключевой“ структуры октадекана [10]. Как получено выше, длина молекулы тетракозана составляет  $L(C24) = 33.62 \text{ \AA}$ , что превышает наибольший параметр ячейки  $c$ . Таким образом, глубина ВДВК концевых групп соседних молекул в триклинной ячейке вдоль оси молекулы определяется соотношением

$$R_{\text{vdW}} = L - c = 1.12 \text{ \AA}.$$

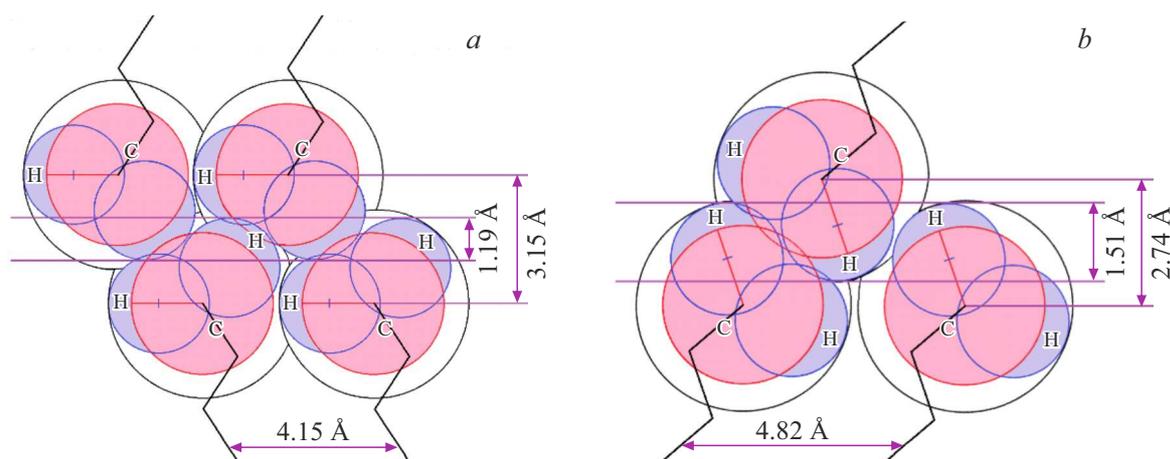


Рис. 3. Схема контакта молекул в соседних ламелях с ячейками орторомбической (а) и триклинной (b) симметрии.

Следует обратить внимание на то, что найдено перекрытие вдоль оси молекулы. Нас же интересует истинная глубина ВДВК вдоль оси ламели или перпендикулярно ее базовой плоскости, т.е. необходимо учесть наклон молекул в элементарной ячейке. На основании параметров и углов триклинной ячейки удалось рассчитать угол между осью молекулы и осью ламели  $\varphi = 21.48^\circ$ . Следовательно проекция параметра  $c$  на ось ламели составляет  $h = c \cos \varphi = 30.24 \text{ \AA}$ , что полностью совпадает с литературным расчетным значением большого периода  $d(001)$  [11] и хорошо согласуется с экспериментом  $d(001) = 30.32 \text{ \AA}$  [12]. Для нахождения проекции длины молекулы тетракозана  $L(C24)$  на ось ламели необходимо для большей точности определить угол  $\theta$ , образованный одиночной концевой С–Н связью и ламеллярной осью. Поскольку расположение в пространстве этой связи неочевидно, воспользуемся длиной связи  $L(C_\omega - C_{\text{end}}) = 1.5408 \text{ \AA}$  [5] и ее проекцией на ось ламели, которая на основании координат концевых атомов углерода [11], составляет  $L(C_\omega - C_{\text{end}})^* = 1.11 \text{ \AA}$ . Полученные значения позволяют из геометрических соображений определить угол  $\theta = 24.95^\circ$ . Таким образом, полная проекция длины молекулы  $C24$  на ламеллярную ось

$$\begin{aligned} L^* &= L_{\text{trans}} \cos \varphi + 2L(C-H)_{\text{end}} \cos \theta + 2R_0(H) \\ &= 31.75 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Можно заключить, что глубина ВДВК вдоль оси ламели в триклинной ячейке имеет величину  $R_{\text{vdW lam}} = L^* - h = 1.51 \text{ \AA}$ .

Сравнение рассчитанных значений глубин проникновения ламелей друг в друга подтверждает, что триклинная упаковка является наиболее плотной для ДМК [13], поскольку большая глубина ВДВК концевых групп свидетельствует о более узком межламеллярном пространстве. Наши расчеты согласуются с рассмотрением плотности упаковки концевых групп в наклонных и

вертикальных цепях [7], а также с оценками расстояний между плоскостями концевых метильных групп соседних ламелей: 2.74 и 3.15  $\text{\AA}$  для триклинной и орторомбической структур, соответственно [4].

На рис. 3 представлены схемы контакта концевых групп соседних ламелей  $C23$  (а) и  $C24$  (b) на основе полученных выше данных. Расстояние между молекулами внутри одной ламели для орторомбической ячейки принято в соответствии с кратчайшим контактом между цепями 4.15  $\text{\AA}$  [14], а для триклинной — как параметр  $b = 4.82 \text{ \AA}$ .

Из рис. 3 видно, что в случае триклинной симметрии (тетракозан) контакт концевых групп, действительно, более плотный (следует понимать, что в действительности пересечения атомов нет, поскольку молекулы в соседних ламелях смещены вдоль оси, перпендикулярной плоскости рисунка). Таким образом, проведенный анализ межламеллярных прослоек в  $n$ -алканах разной четности позволяет на количественном уровне рассматривать изменения структуры  $n$ -алканов на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.А. Марихин, С.А. Гурьева, Л.П. Мясникова, Б.З. Волчек, Д.А. Медведева. ФТТ **61**, 10, 1831 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48256.470
- [2] D. Cholakova, N. Denkov. Adv. Colloid Interface Sci. **269**, 7 (2019). DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.001
- [3] S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, V.M. Egorov. J. Phys.: Conf. Ser. **2086**, 012182 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012182
- [4] V. Chevallier, D. Petitjean, V. Ruffier-Meray, M. Dirand. Polymer **40**, 21, 5953 (1999). DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00045-2

- [5] J.N. Scarsdale, H.L. Sellers, L. Schäfer, N.L. Allinger. *J. Comp. Chem.* **3**, 2, 269 (1982). DOI: 10.1002/jcc.540030220
- [6] Ю.В. Зефилов, П.М. Зоркий. *Журн. структурн. химии* **15**, 1, 118 (1974). <https://jsc.niic.nsc.ru/article/37145/>
- [7] M.G. Broadhurst. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **66A**, 3, 241 (1962). DOI: 10.6028/jres.066a.024
- [8] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. *J. Chem. Eng.* **48**, 3, 497 (2003). DOI: 10.1021/jc0201368
- [9] A.E. Smith. *J. Chem. Phys.* **21**, 2229 (1953). DOI: 10.1063/1.1698826
- [10] S.C. Nyburg, H. Lüth. *Acta Cryst. B* **28**, 10, 2992 (1972). DOI: 10.1107/S0567740872007332
- [11] S.C. Nyburg, J.A. Potworowski. *Acta Cryst. B* **29**, 347 (1973). DOI: 10.1107/S0567740873002451
- [12] В.А. Марихин, П.В. Дороватовский, Я.В. Зубавичус, М.В. Байдакова, Е.М. Иванькова, Л.П. Мясникова. *ФТТ* **61**, 6, 1190 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47698.355
- [13] А.И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. Наука, М. (1971). 424 с.
- [14] P.W. Teare. *Acta Cryst.* **12**, 4, 294 (1959). DOI: 10.1107/S0365110X59000901

*Редактор К.В. Емцев*