
ФИЗИКА

УДК 538.913

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА n-АЛКАНОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

¹Гурьева С.А.*, ¹Марихин В.А., ²Власова Е.Н.

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

*swet.gurjewa@gmail.com

Методом ИК Фурье – спектроскопии исследованы различия кинетики полиморфного превращения кристаллографических фаз n-алканов разной чётности: трикозана C₂₃H₄₈ и тетракозана C₂₄H₅₀. Установлено, что структурный фазовый переход I рода происходит с изменением типа симметрии исходных орторомбических или триклинных суб-ячеек на гексагональные посредством формирования ряда промежуточных ротационных фаз (R_β, R_{II}, R_V) в зависимости от симметрии молекул (цис- или транс-).

Ключевые слова: n-алкан, ламель, фазовый переход, ротационная фаза, ИК-спектроскопия.

FEATURES OF n-ALKANE POLYMORPHISM DURING TEMPERATURE PHASE TRANSITIONS

¹Gureva S.A., ¹Marikhin V.A., ²Vlasova E.N.

¹A.F. Ioffe Physico-Technical Institute RAS

²Institute of Macromolecular Compounds

Differences in the kinetics of polymorphic transformation of crystallographic phases of different parity n-alkanes: tricosane C₂₃H₄₈ and tetracosane C₂₄H₅₀ were studied by FTIR spectroscopy. It has been established that a first-order structural phase transition occurs with a change in the symmetry type of the initial orthorhombic or triclinic sub-cells to hexagonal ones through the formation of a number of intermediate rotator phases (R_β, R_{II}, R_V) depending on the symmetry of the molecules.

Keywords: n-alkane, lamella, phase transition, rotator phase, IR-spectroscopy.

Нормальные алканы (с общей формулой CH₃(CH₂)_{n-2}CH₃) являются представителями семейства длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) с наиболее простой химической структурой. В настоящее время удаётся промышленно синтезировать n-алканы с n от 10 до 60 с необычайно высокой степенью чистоты и монодисперсностью > 97 %, что свидетельствует о сохранении в молекулах образца определённого количества атомов углерода с точностью до одной C–C связи. Кроме того, отсутствие структурных и конформационных дефектов позволяет рассматривать n-алканы в качестве удобных моделей для описания фазовых переходов (ФП) и установления закономерностей «структура-свойства» на количественном уровне.

Известно [1], что переход из твёрдого состояния в жидкое в ДМК происходит в 2 основных этапа: сначала «разрыхляется» кристаллическая решётка, т. е. увеличиваются расстояния между молекулами в одной ламели и между соседними ламелями в стопках, но сохраняется кристаллографическая упорядоченность в укладке молекул (ФП-1); затем кристаллическая решётка полностью разрушается, т. е. происходит плавление кристалла (ФП-2).

Выявление особенностей полиморфного перестроения кристаллической структуры ДМК *n*-алканов при температурных ФП вызывает потребность в тщательных фундаментальных исследованиях вследствие недостатка данных. Для установления поэтапного механизма структурных превращений проводятся исследования кинетики развития твердофазного перехода I рода (ФП-1) [2–4]. В настоящей работе повышенное внимание уделяется сравнению кинетики протекания ФП-1 в *n*-алканах разной симметрии.

Монодисперсные *n*-алканы кристаллизуются из растворов или расплавов в виде стопок наноламелей, толщина которых сопоставима с длиной молекулы. При этом цепи с чётным числом метиленовых групп $6 \leq n \leq 26$ образуют в сердцевинах ламелей триклинные суб-ячейки, а с $28 \leq n \leq 36$ – моноклинные основные ячейки с орторомбическими суб-ячейками, тогда как с нечётным $9 \leq n \leq 45, 61, 65, 69$ и чётным $n \geq 38$ – чисто орторомбические структуры [5, 6]. Чётно-нечётные различия связаны с типом симметрии молекул (транс или цис), что существенно проявляется в упаковке концевых CH_3 групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для чётных цепей. Наряду с этим у *n*-алканов около точки плавления проявляются либо истинная гексагональная фаза, что было замечено уже в ранних работах [7], либо её искажённые модификации. Важной особенностью гексагональной фазы является заторможенное вращение молекул вокруг своих осей.

Особый интерес представляет изучение природы происхождения структурного перехода I рода (ФП-1) в кристаллах *n*-алканов, обусловленного изменением типа кристаллографической симметрии решётки. Как отмечалось ранее, в большинстве случаев исходные суб-ячейки при нагревании переходят в гексагональные [2]. Важной задачей для нас является изучение зависимости развития ФП от исходной структуры кристалла.

В ранних работах [7] по структурному полиморфизму *n*-алканов было введено понятие ротационных фаз (rotator phases, *R*), т. е. промежуточных состояний между кристаллом и изотропной жидкостью, связанных с вращением молекул вокруг их главной оси. В дальнейших исследованиях [8] было установлено существование пяти возможных ротационных *R* фаз в процессе охлаждения *n*-алканов из состояния жидкости до полностью закристаллизованного состояния. Это более тонкие этапы реструктуризации *n*-алканов, возникающие при протекании ФП-1. Показано [8], что комбинация из пяти фаз должна реализовываться в следующем порядке при увеличении температуры: $R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV}$. Однако не известно ни одного *n*-алкана, в котором наблюдалась бы подобная полная последовательность фаз.

Особенности *R* фаз можно определить следующим образом. В структуре R_I молекулы вертикальны, а решётка является искажённой гексагональной (или гранецентрированной орторомбической) при двухслойной последовательности укладки ламелей АВВВ. Фаза R_{II} характеризуется также вертикально расположенными молекулами в ламелях с трёхслойной укладкой АВС и истинной гексагональной (ромбоэдрической) симметрией упаковки молекул. Фазы R_{II} и R_{IV} имеют триклинную и моноклинную структуры, соответственно, при почти гексагональной упаковке молекул в ламелях, уложенных одна на другую (ААА). Фаза R_V обладает такими же искажениями, что и R_I , но ламели располагаются, как в моноклинной структуре с укладкой АВВВ.

Общими фазами для *n*-алканов с длинами цепей $n < 27$ атомов углерода являются: кристалл $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ жидкость. В цепях с $n \geq 27$ осуществляются переходы между фазами: кристалл $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ жидкость. В алканах с $n = 23–27$ выделяют дополнительно фазу R_V , которая появляется сразу после перехода из кристаллического состояния. *n*-алканы с длиной цепи $n \geq 31$ образуют только фазу R_{II} . Возникновение той или иной ротационной *R* фазы определяется энергетической выгодой перестроения исходной кристаллографической ячейки *n*-алкана в новую, являющуюся следующим этапом на пути к расплаву.

Таким образом, при нагревании *n*-алканов должны происходить переходы между промежуточными фазами с сохранением пространственно-периодической ламеллярной структуры. Потенциальные барьеры вращения молекул в таких фазах оказываются малыми по сравнению с энергией решётки, поэтому даже при небольшом повышении температуры достигается состояние, в котором молекулы, хорошо упорядоченные в трансляционном направлении, становятся неупорядоченными по азимутальной ориентации из-за вращения. Это приводит к более дефектному упорядочению в *R* фазах и возможности появления конформационных гош-дефектов. Нужно отметить, что в *R* фазах вращение заторможено и ограничено дискретными поворотами вокруг оси цепи. Так, в фазе R_I возможны четыре ориентации молекул (точечная группа D_{2h}) [9], а в наиболее неупорядоченной фазе R_{II} – шесть (D_{3d}) [10].

Наиболее удобными объектами исследования структурных превращений являются монодисперсные *n*-алканы: трикозан $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ (С23) и тетракозан $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (С24) (Sigma-Aldrich), обладающие уникальным свойством, связанным со значительным разделением по температуре твердофазного ФП-1 и ФП-2 типа порядок-беспорядок (плавление/кристаллизация) [1], что позволяет исследовать структурные трансформации молекул в двух основных переходах независимо.

Высокой чувствительностью к малейшим структурным трансформациям при нагревании и изменению типа симметрии элементарных суб-ячеек в n-алканах обладает ИКС, поскольку частоты и интенсивности колебаний различных функциональных групп существенно зависят от окружения молекул.

Образцы микрометровой толщины готовились путём нанесения хлопьев n-алканов на пластины NaCl. Затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение до получения равновесной кристаллической структуры. 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.

Сканирование спектров поглощения проводилось в интервале от T_{room} до температуры плавления T_m образцов при ступенчатом повышении на $\Delta T = 2\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}$. В области ФП-1 измерения проводились более детально с шагом $\Delta T = 0,1\text{--}0,3\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определённой температуре в течение 10 мин для достижения равновесного состояния. Если фиксировались значительные спектральные изменения, то при одной температуре в течение 10 мин записывалось несколько (3–10) спектров с целью изучения динамики во времени. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0,05\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью дифференциальной ТХК. Разложение спектров из налагающихся полос и последующий анализ проводились в программе Fituk 1.3.1 с помощью функции Pearson VII.

Известно [11], что существует корреляция между положениями фундаментальных полос поглощения в областях маятниковых ($\nu \sim 720\text{ см}^{-1}$) и ножничных ($\nu \sim 1470\text{ см}^{-1}$) (деформационных) колебаний CH_2 групп и типом суб-ячейки, образованной из метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках ламелей. Связь обусловлена преимущественно ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием. Следовательно, любые изменения укладки молекул в сердечниках ламелей приведут к сдвигам частот полос деформационных колебаний в ИК спектрах относительно их исходных значений. Таким образом, ИК спектроскопия оказывается весьма чувствительной при изучении кинетики трансформаций молекул при ФП-1.

На рис. 1 и 2 представлены серии ИК спектров в области деформационных колебаний, позволяющие на основе существенных температурных изменений выявить кинетику полиморфных превращений в n-алканах разной чётности.

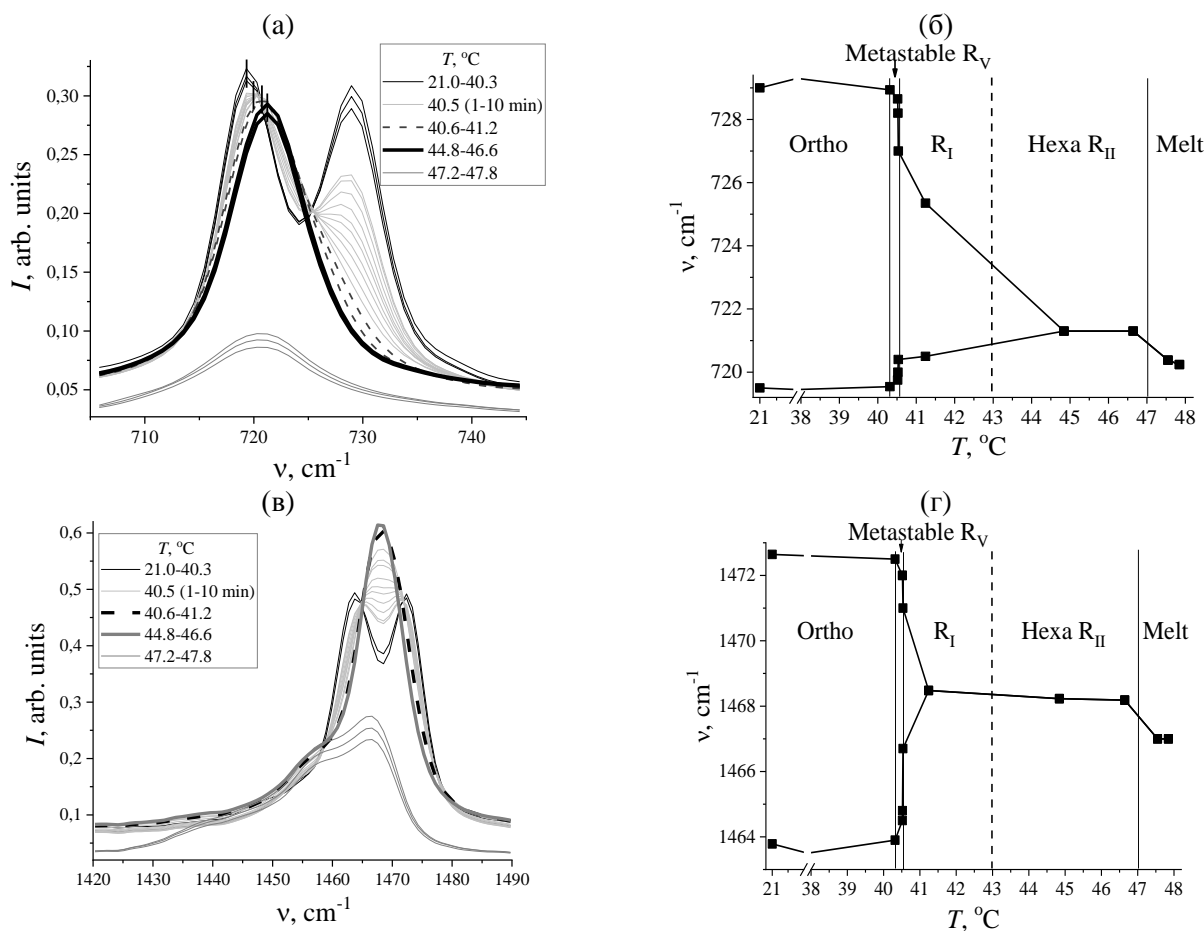


Рис. 1. Температурные изменения в области (а, б) маятниковых и (в, г) ножничных колебаний CH_2 групп трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$

При T_{room} в области деформационных колебаний ИК спектра C23 имеются интенсивные дублеты характеристических полос $\nu = 719,5/729,2$ и $1463,7/1472,6 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), что свидетельствует об образовании суб-ячеек орторомбической симметрии, состоящих из двух эффективных молекул. Аналогичные полосы поглощения C24 $\nu = 717,0$ и $1471,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) соответствуют суб-ячейкам триклинной симметрии (с одной молекулой на суб-ячейку). Появление мультиплетов в спектрах молекулярных кристаллов носит название Давыдовского расщепления [12]. Эффект связан с образованием молекулярных экситонов, если суб-ячейка содержит идентичные молекулы, ориентированные под углом $\sim 90^\circ$ друг к другу, при этом число соответствующих полос в спектре равно числу молекул в суб-ячейке.

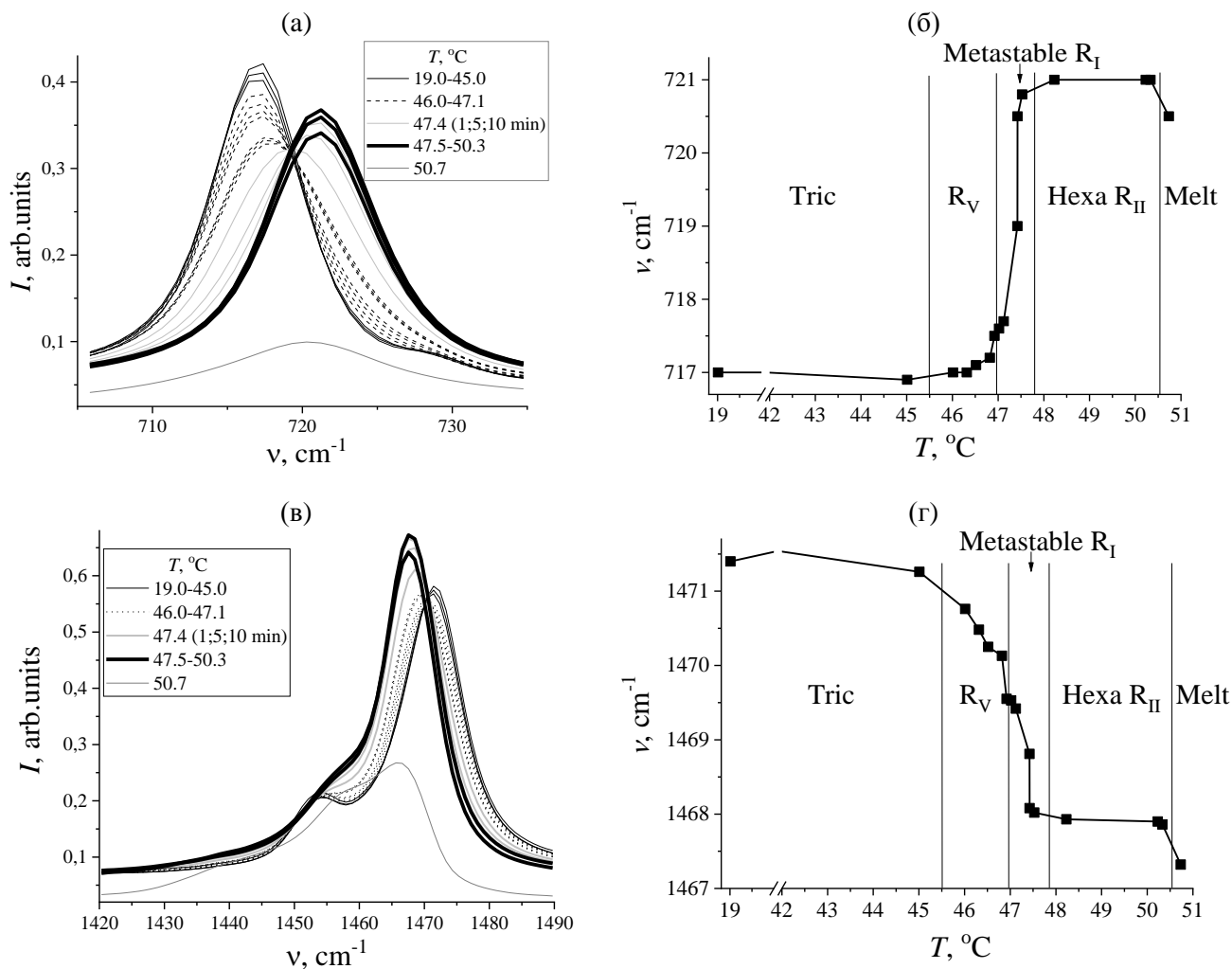


Рис. 2. Температурные изменения в области (а, б) маятниковых и (в, г) ножничных колебаний CH_2 групп тетракозана $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$

Из рис. 1 следует, что при повышении температуры в орторомбических суб-ячейках C23 в интервале $\Delta T = 21,0\text{--}40,3 \text{ }^\circ\text{C}$ дублеты полос сохраняются при некотором уменьшении интенсивности. Оказалось, что в очень узком интервале $\Delta T = 40,3\text{--}40,6 \text{ }^\circ\text{C}$ происходят радикальные изменения наблюдаемых спектров: исходные полосы в дублетах смещаются так, что возникают одиночные асимметричные полосы $\nu = 720,4$ и $1466,7 \text{ см}^{-1}$ с выраженными перегибами при $\nu = 727,0$ и $1471,0 \text{ см}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры $\Delta T = 40,6\text{--}41,2 \text{ }^\circ\text{C}$ частоты полос продолжают смещаться, и остаются едва заметные плечи. Далее, в интервале $\Delta T = 44,8\text{--}46,6 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются интенсивные симметричные полосы $\nu = 721,3$ и $1468,2 \text{ см}^{-1}$, характерные для гексагональных суб-ячеек (R_I) [13]. Наконец, в интервале $\Delta T = 47,2\text{--}47,8 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит плавление n-алкана, и полосы существенно расширяются и уменьшаются по интенсивности.

В этих исследованиях нам впервые удалось проследить за динамикой трансформаций при постоянной температуре $T = 40.5$ °С в течение 10 мин. Было получено 10 спектров с интервалом в 1 мин, показавших, что для дублетов характерно различное поведение: высокочастотная полоса в дублете маятниковых колебаний постепенно исчезает, оставляя плечо (рис. 1(а)), одновременно дублет ножничных колебаний сливается в одну асимметричную полосу (рис. 1(в)). Можно утверждать, что это проявление релаксации некоторой промежуточной фазы к более энергетически выгодной при данной T .

Для выявления специфики влияния симметрии молекул *n*-алканов (цис/транс) на кинетику температурных изменений деформационных колебаний проведены аналогичные исследования на примере С24 (рис. 2). Оказалось, что исходная триклинная суб-ячейка сохраняется при нагревании в интервале $\Delta T = 19,0\text{--}45,0$ °С. Далее, при $\Delta T = 46,0\text{--}47,1$ °С одиночные полосы начинают смещаться и уменьшаются по интенсивности, при этом появляются слабые плечи, возрастающие с температурой. Как и в случае С23, при $T = 47,4$ °С удалось выявить динамику изменения фазового состояния во времени, при котором наблюдаются большие смещения частот и постепенное уменьшение асимметрии полос с соответствующим увеличением их интенсивности. И, наконец, при $T = 47,5$ °С происходит переход к истинной гексагональной фазе R_I , сохраняющейся вплоть до $T = 50,3$ °С, с симметричными полосами $\nu = 721,0$ и $1468,0$ см⁻¹. Плавление С24 наблюдается при $T = 50,7$ °С, сопровождающееся существенным уширением полос и уменьшением их интенсивности.

При интерпретации полученных данных мы полагаем, что появление слабых плечей у полос деформационных колебаний *n*-алканов свидетельствует о возникновении специфических дублетов от орторомбических суб-ячеек в ротационных фазах R_I и R_V в температурных интервалах: R_I при $\Delta T = 40,6\text{--}41,2$ °С для С23 и R_V при $\Delta T = 46,0\text{--}47,1$ °С для С24 (рис. 1(б, г) и 2(б, г)). Результат того, что колебания расщепляются на две компоненты в R фазах, указывает на сохранение ближней корреляции во взаимных ориентациях молекул даже при отсутствии дальнего порядка. Можно утверждать, что фазы R_I и R_V состоят из локальных доменов с орторомбическими суб-ячейками. Поскольку вследствие теплового расширения кристаллов межмолекулярное взаимодействие уменьшается, а вращение цепей изменяет углы ориентации молекул в суб-ячейках, величина Давыдовского расщепления постепенно уменьшается до нуля, и все молекулы оказываются кристаллографически эквивалентными (фаза R_I). Кроме того, проведение эксперимента уникальным образом позволило впервые обнаружить возможность развития во времени метастабильных ротационных фаз: R_V при $\Delta T = 40,3\text{--}40,6$ °С для С23 и R_I при $\Delta T = 47,1\text{--}47,5$ °С для С24. Существование подобных фаз рассматривалось в [14].

Таким образом, впервые методом ИК Фурье – спектроскопии обнаружены различия кинетики полиморфного превращения исходной кристаллографической фазы в истинную гексагональную для *n*-алканов различной симметрии (эффект чётности) в узком интервале $\Delta T \leq 3$ °С.

Библиография

1. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // ФТТ. 2021. Т. 63, № 3. С. 406–412.
2. Марихин В.А., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Байдакова М.В., Иванькова Е.М., Мясникова Л.П. Исследование кинетики твердофазного перехода в тетракозане $C_{24}H_{50}$ методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской порошковой дифракции // ФТТ. 2019. Т. 61, № 6. С. 1190–1196.
3. Blázquez-Blázquez E., Barranco-García R., Cerrada M.L., Martínez J.C., Pérez E. Synchrotron and Raman study of the rotator phases and polymorphism in tricosane paraffin // Polymers. 2020. V. 12, N 6. P. 1341.
4. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 634. P. 127926.
5. Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1962. V. 66A, N 3. P. 241–249.
6. Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C_{18} to C_{38} and C_{41} , C_{44} , C_{46} , C_{50} , C_{54} , and C_{60}) // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48, N 3. P. 497–513.
7. Müller A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points // Proc. Royal Soc. A. 1932. V. 138, N 836. P. 514–530.

8. Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 7. P. 5809–5824.
9. Ungar G., Masic N. Order in the rotator phase of n-alkanes // J. Chem. Phys. 1985. V. 89, N 6. P. 1036–1042.
10. Cho Y., Kobayashi M., Tadokoro H. Raman band profiles and mobility of polymethylene chains // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 8. P. 4636–4642.
11. Snyder R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part II. Intermolecular effects // J. Mol. Spectroscopy. 1961. V. 7, N 1-6. P. 116–144.
12. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов // УФН. 1964. Т. 82. С. 393–448.
13. Casal H.L., Mantsch H.H., Cameron D.G. Interchain vibrational coupling in phase II (hexagonal) n-alkanes // J. Chem. Phys. 1982. V. 77, N 6. P. 2825–2830.
14. Sirota E.B., Herhold A.B. Transient phase-induced nucleation // Science. 1999. V. 283, N 5401. P. 529–532.