

УДК 541.64.543.542.4:547.422

ИК-СПЕКТРЫ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ α,ω -АЛКАНОДИОЛОВ: 1,22-ДОКОЗАНДИОЛ И 1,44-ТЕТРАТЕТРАКОНТАНДИОЛ¹

© 2008 г. В. А. Марихин*, Е. И. Радованова*, Е. М. Иванькова*,
Л. П. Мясникова*, Б. З. Волчек**, Д. А. Медведева**, Е. Н. Власова**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.03.2007 г.
Принята в печать 27.11.2007 г.

Проведен анализ ИК-спектров поглощения α,ω -алканодиолов с разной длиной цепи $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ и $\text{HO}(\text{CH}_2)_{44}\text{OH}$ в интервале частот 400–5000 cm^{-1} . Дано отнесение многочисленных полос поглощения к модам колебаний в коротких метиленовых последовательностях и концевых гидроксильных группах. Расщепление ИК-полос поглощения на дублеты при 720–730 cm^{-1} (маятниковые колебания групп CH_2) и 1463–1473 cm^{-1} (деформационные колебания групп CH_2) свидетельствует о том, что элементарные кристаллографические субъячейки в ламелях алканодиолов являются орторомбическими, с параметрами, типичными для нормальных углеводородов. Для валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ и деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ проанализированы особенности полос поглощения, возникающие при образовании протяженных ассоциатов из водородных связей между гидроксильными группами на поверхности элементарных ламелей. Обнаружено резкое усиление интенсивности полос поглощения в прогрессиях валентных $\text{C}-\text{C}$ и веерных колебаний CH_2 за счет ангармонического Ферми-резонанса с валентными колебаниями $\text{C}-\text{O}$ в концевых гидроксильных группах.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы различной природы (*n*-парафины, *n*-спирты, алканодиолы и т.п.) вследствие отсутствия химических дефектов и возможности получения их с очень высокой степенью очистки представляют значительный интерес для решения многих дискуссионных вопросов физики полимеров на количественном уровне, в том числе выявление особенностей упаковки молекул в кристаллических сердцевинах ламелей и специфики строения поверхностей ламелей в зависимости от типа концевой группы, структурные и конформационные превращения в кристаллах, включая фазовые переходы в циклах нагревание–охлаждение и т.д.

Известно [1, 2], что наиболее широко с использованием практически всех современных методов исследованы кристаллы *n*-углеводородов с раз-

ной длиной цепи, но даже и в этом случае остаются нерешенными многие вопросы как строения кристаллов, так и взаимосвязи их структуры с физическими свойствами. Другие типы производных алифатических соединений (длинноцепочечные спирты, алканодиолы, кислоты) изучены в существенно меньшей степени. Вместе с тем исследование их (в частности, α,ω -алканодиолов) представляет значительный научный интерес, поскольку изменение типа концевой группы позволяет выявить влияние на структуру и физические свойства кристаллов соотношения поверхностной и объемной энергий в кристаллах различной химической природы с одинаковой длиной метиленовых последовательностей. Известно [3, 4], что концевые гидроксильные и карбоксильные группы стремятся к образованию на поверхности ламелей ассоциатов различной протяженности (вплоть до полимерных), объединенных водородными связями. Это приводит к существенному повышению температуры плавления α,ω -алканодиолов по сравнению с *n*-парафинами при одинаковой длине цепи, поскольку образование

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33176).

E-mail: V. Marikhin@mail.ioffe.ru (Марихин Вячеслав Александрович).

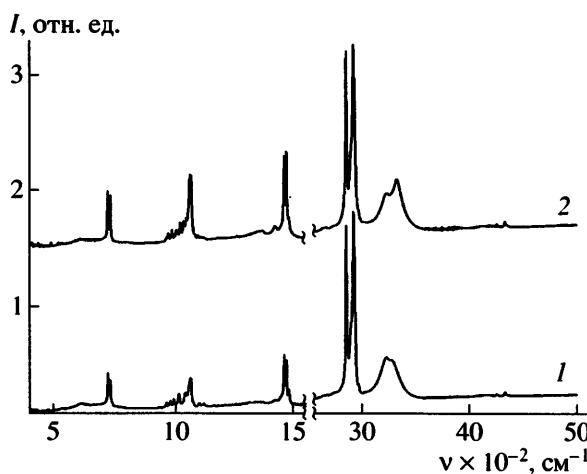


Рис. 1. ИК-Фурье спектры поглощения диолов D-22 (1) и D-44 (2) во всем исследованном диапазоне.

ассоциатов из водородных связей в значительной степени способствует стабилизации и устойчивости молекулярных кристаллов.

Одним из эффективных методов исследования особенностей строения кристаллов на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации является ИК-спектроскопия. Имеется лишь незначительное число публикаций по ИК-спектроческому исследованию длинноцепочечных α,ω -алканодиолов, выполненных к тому же в ограниченных интервалах длины волн [5]. Практически отсутствуют данные по зависимости ИК-спектров диолов от длины цепи.

Вместе с тем, чтобы составить достаточно полную картину особенностей строения кристаллов длинноцепочечных α,ω -алканодиолов, необходимо анализировать ИК-спектры поглощения в максимально возможном широком диапазоне полос поглощения.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись 1,22-докозандиол — $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ (диол D-22) и 1,44-тетратетраконтандиол — $\text{HO}(\text{CH}_2)_{44}\text{OH}$ (диол D-44), синтезированные в лаборатории проф. А. Jonas (Бельгия) из коммерческих реагентов². Диол D-22 получали по модифицированному методу [6] с последующей перекристаллизацией в метаноле. D-44 синтезировали из D-22 по той же методике.

² Авторы выражают благодарность проф. А. Jonas за любезно предоставленные образцы α,ω -алканодиолов.

В соответствии со схемой синтеза, приведенной в работе [6], наращивание цепи по реакции Вюргца происходит путем двукратной конденсации бифункциональных фрагментов, что обеспечивает получение диолов со строго определенной длиной цепи.

Продукты синтеза очищали перекристаллизацией из бензола и обесцвечивали с помощью двуокиси кремния. Определяемая методом ДСК истинная (экстраполяционная) температура плавления $T_{\text{пл}}$ составляет 380.1 и 394.5 К для D-22 и D-44 соответственно [7].

ИК-спектры поглощения записывали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Bruker IFS-88" в широкой области частот 400–5000 cm^{-1} . Поликристаллические образцы для ИК-спектроскопических исследований готовили в виде пленок различной толщины из расплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектры диолов D-22 и D-44 во всем исследованном диапазоне. Обращает на себя внимание наличие интенсивных характеристических полос поглощения в пяти частотных интервалах спектра.

В соответствии с работой [8] наличие хорошо известных дублетов маятниковых колебаний групп CH_2 при 720–730 cm^{-1} и ножничных колебаний групп CH_2 при 1463–1473 cm^{-1} , а также симметричных и асимметричных валентных колебаний связей CH при 2850 и 2917 cm^{-1} свидетельствует о том, что в диолах D-22 и D-44 метиленовые *транс*-последовательности упакованы в орторомбические элементарные субъячейки в кристаллических сердечниках ламелей.

Ранее [9] при исследовании *n*-парафинов с числом метиленовых групп n уже начиная с $n = 5$ было обнаружено, что наряду с наиболее интенсивными фундаментальными полосами поглощения от групп CH_2 наблюдается также несколько типов специфических прогрессий полос, подобных приведенным на рис. 2 для исследованных нами D-22 и D-44.

Установлено, что возникновение прогрессий в линейных цепях, содержащих ограниченное число групп CH_2 , обусловлено наличием фазового сдвига ϕ между колебаниями двух соседних осцилляторов. Число полос и их частотное положе-

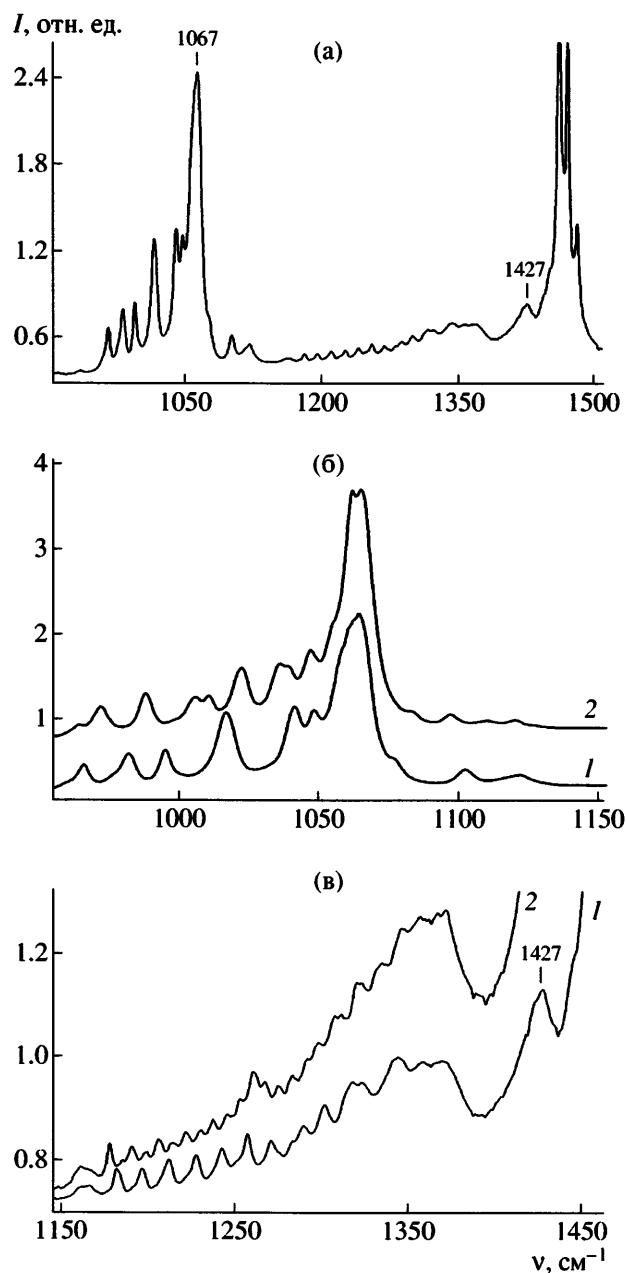


Рис. 2. Прогрессии полос в спектрах поглощения диолов D-22 (1) и D-44 (2). а – общий вид прогрессий в D-22, б – прогрессии валентных колебаний С-С, в – прогрессии веерных колебаний CH_2 .

ние в прогрессии зависят от вида дисперсионной кривой для рассматриваемого типа колебаний. Кроме того, эффект четного или нечетного числа групп CH_2 в метиленовой последовательности в соответствии с правилами отбора определяет тип симметрии активных ИК-колебаний в данной прогрессии и поляризацию этих колебаний относительно направления оси цепи и плоскости

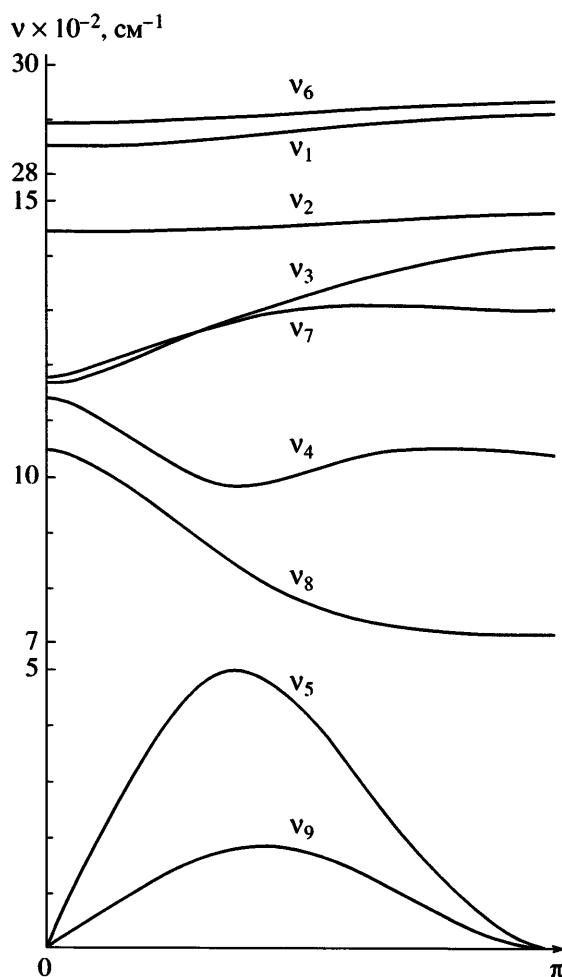


Рис. 3. Расчетные дисперсионные кривые для нормальных колебаний метиленовой цепи из работы [9]. Плоскостные колебания: v_1 – валентное симметричное CH_2 ; v_2 – ножничное CH_2 ; v_3 – веерное CH_2 ; v_4 – СС-валентно-СС-деформационное; v_5 – СС-деформационно-СС-валентное. Внеплоскостные колебания: v_6 – валентное антисимметричное CH_2 ; v_7 – маятниково-СН₂, крутильно-деформационное CH_2 ; v_8 – СН₂-крутильно-деформационно-СН₂-маятниковое; v_9 – крутильное.

транс-зигзага [9]. Как известно [10], для метиленовых последовательностей характерны девять дисперсионных кривых $v = f(\phi)$, показывающих зависимость частоты колебаний v от величины фазового сдвига ϕ (рис. 3). В принципе для всех рассматриваемых мод колебаний в коротких цепях можно ожидать возникновения прогрессий полос в девяти частотных интервалах, расположенных в интервале 0–3000 см⁻¹. Однако, как видно из рис. 3, для дисперсионных кривых v_1 (валентные симметричные колебания СН), v_2 (нож-

ничные колебания CH_2) и v_6 (валентные асимметричные колебания CH) свойственна характерна слабая зависимость $v = f(\phi)$ во всей зоне Бриллюэна, и, по-видимому, по этой причине в литературе не сообщалось о прогрессиях ИК-полос поглощения для указанных типов колебаний. Во всяком случае прогрессии для данных типов полос могли бы наблюдаваться в весьма узких частотных интервалах.

Для остальных дисперсионных кривых – v_3 (веерные колебания CH_2), v_4 (валентные колебания C–C), v_5 (деформационные колебания C–C–C), v_7 (крутильные и маятниковые колебания CH_2), v_8 (маятниковые и крутильные колебания CH_2) – характерны достаточно сложные зависимости $v = f(\phi)$ с большой вариацией частот в зоне Бриллюэна, в соответствии с которыми действительно наблюдалось несколько типов прогрессий полос для *n*-парафинов [9, 11]: 1) маятниковых колебаний групп CH_2 в области $720\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$; 2) веерных колебаний групп CH_2 в области $1175\text{--}1415\text{ cm}^{-1}$; 3) крутильных колебаний групп CH_2 в интервале $1170\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$; 4) валентных колебаний групп C–C в области $970\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$.

Как видно из приведенных выше данных, при этом возможно наложение полос поглощения от разных прогрессий, например, в области $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ от маятниковых CH_2 и валентных колебаний C–C, а в диапазоне $1170\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ – от веерных CH_2 и крутильных колебаний CH_2 . Естественно, это создает определенные трудности при отнесении полос поглощения к тому или иному типу колебаний. Для спектров *n*-парафинов показано, что наиболее интенсивными являются полосы прогрессии от маятниковых колебаний CH_2 , тогда как полосы в прогрессиях от валентных C–C и веерных колебаний CH_2 имеют существенно меньшую интенсивность [8, 9].

Для исследованных диолов, однако, оказалось, что соотношение интенсивностей для обсуждаемых типов прогрессий существенно иное, чем в *n*-парафинах, что мы связываем с влиянием концевых гидроксильных групп. Эти особенности ИК-спектров диолов будут рассмотрены ниже.

Кроме того, из работы [12] следует, что для цепей ограниченной длины возможно появление двухфононных (бинарных) комбинаций и комбинаций более высокого порядка в виде слабых и широких полос поглощения в области $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$.

5000 cm^{-1} (и выше) при различных значениях фазовых сдвигов во всей зоне Бриллюэна. В частности, две дисперсные ветви A и B могут давать частоты $v_{A+B}(\phi) = v_A(\phi) + v_B(\phi)$ и $v_{A-B}(\phi) = v_A(\phi) - v_B(\pi - \phi)$. В принципе, для девяти дисперсионных кривых можно рассмотреть 81 способ их комбинирования, однако для *n*-парафинов оказалось возможным проанализировать только три типа комбинаций различных дисперсионных кривых, для которых имеются наиболее полные и надежные данные. Этот анализ показал, что в области $1500\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ возможно возникновение до 50 полос бинарных комбинаций [12].

В наших экспериментальных спектрах диолов также имеется значительное число полос поглощения в указанном частотном диапазоне, которые будут проанализированы в следующей статье.

Поскольку на концах молекул диолов имеются гидроксильные группы, в спектрах исследованных D-22 и D-44 должны наблюдаваться полосы поглощения, соответствующие различным модам колебаний гидроксильной группы.

Известно, что для изолированной группы C–O–H характерны следующие полосы поглощения [3, 4].

1. Узкая полоса вблизи 1070 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C–O.

2. Узкая полоса при $v_s^0 \approx 3650\text{ cm}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями O–H.

3. Узкая полоса, отвечающая ножничным плоскостным деформационным колебаниям группы C–O–H. Если гидроксильная группа лежит в плоскости транс-зигзага метиленовой цепочки (атом кислорода компланарен со скелетом молекулы), то частота этих колебаний $v \approx 1427\text{ cm}^{-1}$, если же атом кислорода не лежит в плоскости молекулы (находится в *гами*-положении по отношению к транс-зигзагу), то частота колебаний соответствует $v \approx 1408\text{ cm}^{-1}$ [13].

4. Внеплоскостные деформационные колебания v , группы C–O–H.

Частота этих колебаний по разным оценкам [3] лежит в области $v \approx 200\text{ cm}^{-1}$. В экспериментальных значениях v , для изолированной гидрок-

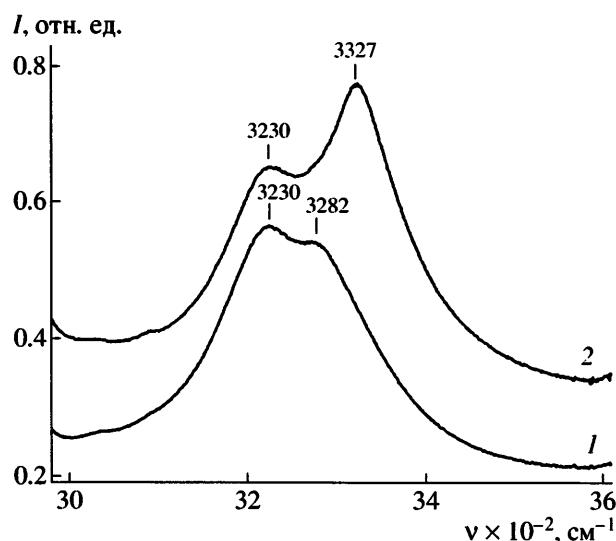


Рис. 4. Поглощение в области валентных колебаний связи О–Н: D-22 (1), D-44 (2).

сильной группы наблюдается значительный разброс.

Кроме того, известно [3, 4], что гидроксильные группы склонны к образованию различных ассоциатов (вплоть до полимерных) с помощью водородных связей, что проявляется в специфических изменениях полос поглощения гидроксильных групп.

Полосы валентного колебания О–Н смещаются в область более низких частот по сравнению с $v_s^0 = 3650 \text{ см}^{-1}$ на Δv_s , достигающие нескольких десятков и даже сотен обратных сантиметров. Смещение тем больше, чем прочнее водородная связь, т.е. меньше расстояние между атомами кислорода О–Н...О. При этом существенно увеличивается полуширина $v_{1/2}$ полосы поглощения, которая может составлять $v_{1/2} \approx \Delta v_s$. Резко возрастает интегральная интенсивность полосы поглощения. Именно такие полосы наблюдаются в спектрах диолов D-22 и D-44 (рис. 4).

Полоса внеплоскостного деформационного колебания группы С–О–Н, наоборот, смещается в сторону более высоких частот также на большие значения Δv так, что максимум этой полосы обычно находится в области $\sim 500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. Полуширина данной полосы также составляет несколько десятков и даже сотен обратных сантиметров, резко возрастает ее интегральная интенсивность. Как и для случая валентных колебаний

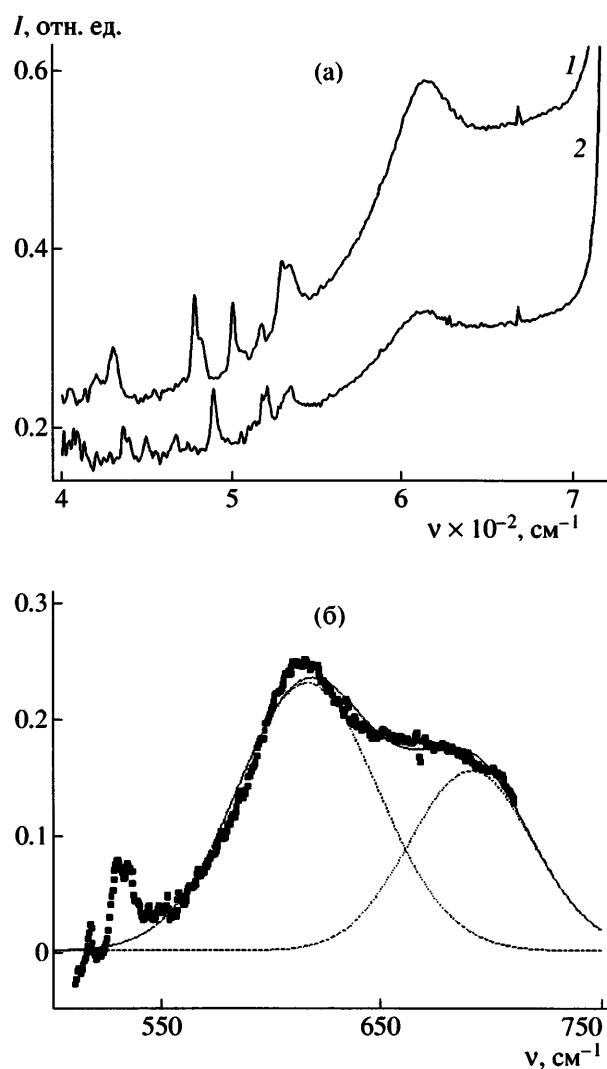


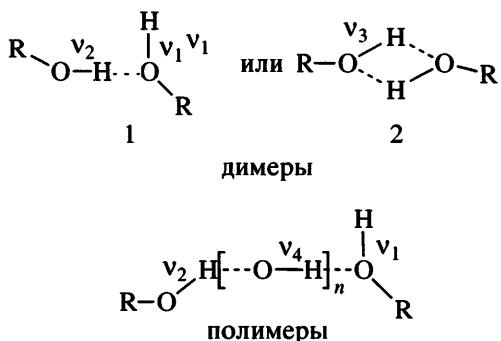
Рис. 5. Поглощение в области внеплоскостных деформационных колебаний группы С–О–Н (а) и разложение спектра на составляющие (б). а: 1 – D-22, 2 – D-44.

О–Н, указанные эффекты пропорциональны силе водородной связи. Из рис. 5а видно, что в спектрах исследуемых диолов D-22 и D-44 присутствует широкая полоса поглощения с максимумом вблизи 600 см^{-1} .

В отличие от предыдущих случаев полоса плоскостных деформационных колебаний группы С–О–Н $v = 1427$ или 1408 см^{-1} при образовании комплексов из гидроксильных групп может лишь немного смещаться в сторону более высоких частот без заметных изменений ее полуширины и коэффициентов поглощения. В спектрах образцов D-22 и D-44 наблюдается полоса при 1427 см^{-1} (рис. 2), что свидетельствует о расположении гид-

роксильной группы в этих диолах компланарно с плоскостью метиленового *транс*-зигзага.

На основании сказанного можно утверждать, что в исследованных диолах D-22 и D-44 образуются ассоциаты из водородных связей. В работе [14] рассмотрены различные типы ассоциатов, включая одномостиковые димеры и протяженные полимерные ассоциаты из водородных связей:



($v_1 = 3623$, $v_2 = 3496$, $v_3 = 3623-3378$ и $v_4 = 3378 \text{ см}^{-1}$).

При возникновении полимерных ассоциатов энергия валентной связи О–Н в гидроксильной группе уменьшается, что и приводит к смещению ИК-полосы поглощения. Величина смещения пропорциональна силе водородной связи [4, 14].

Как видно из рис. 4, в исследуемых диолах D-22 и D-44 поглощение в области валентных колебаний связи О–Н складывается из двух перекрывающихся широких полос с частотами в максимумах: $v_1 \approx 3230$, $v_2 \approx 3280 \text{ см}^{-1}$ (для D-22) и $v_3 \approx 3230$, $v_4 \approx 3330 \text{ см}^{-1}$ (для D-44). Приведенные частоты существенно отличаются от $v_s^0 = 3650 \text{ см}^{-1}$ для одиночной гидроксильной группы, что, несомненно, свидетельствует об образовании полимерных последовательностей из водородных связей на поверхности элементарных ламелей α,ω -алканодиолов. Наличие в спектрах двух максимумов позволяет предполагать возникновение двух типов цепочек из водородных связей в различных направлениях, что, в принципе, может быть выявлено при исследовании спектров поглощения монокристаллов диолов в поляризованном свете. К сожалению, в нашем распоряжении имелось очень ограниченное количество диолов D-22 и D-44, и мы не имели возможности вырастить из них крупные монокристаллы.

Однако исследования ИК-спектров в поляризованном свете были выполнены нами на монокристаллах цетилового спирта $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{OH}$, которые также показали наличие двух широких перекрывающихся полос с максимумами при $v \approx 3230$ и 3290 см^{-1} . Оказалось, что поляризация полосы 3230 см^{-1} совпадает с поляризацией характеристической полосы маятниковых колебаний 730 см^{-1} , которая, как известно, поляризована вдоль вектора “*a*” в орторомбической субъячайке, а поляризация полосы 3290 см^{-1} совпадает с поляризацией полосы 720 см^{-1} , которая поляризована вдоль направления “*b*” в орторомбической субъячайке. Из этого следует, что полосы $v \approx 3230$ и 3290 см^{-1} (в цетиловом спирте) поляризованы соответственно вдоль векторов “*a*” и “*b*” в орторомбической субъячайке.

Поскольку полоса с максимумом $v = 3230 \text{ см}^{-1}$ присутствует как в спектре цетилового спирта, так и в спектрах диолов D-22 и D-44, логично предположить, что в названных диолах она поляризована так же, как и в цетиловом спирте, т.е. вдоль вектора “*a*”, и что в трех указанных соединениях сила водородной связи в направлении “*a*” одинакова, т.е. межмолекулярные расстояния вдоль вектора “*a*” в них совпадают.

Положение второй полосы разное в указанных веществах. Иными словами, сила водородной связи в направлении “*b*” ячейки меняется от вещества к веществу: она максимальная в D-22, промежуточная в цетиловом спирте и наименьшая в D-44. Мы полагаем, что это связано с разным соотношением между поверхностной и объемной энергиями кристаллов в данных соединениях, что в свою очередь отражает различие в соотношениях между количеством гидроксильных и метиленовых групп в молекулах (соотношение равно $\frac{2}{22}, \frac{1}{16}$ и $\frac{2}{44}$ в D-22, цетиловом спирте и D-44 соответственно).

На рис. 5а видно, что спектры комплексов, образующихся за счет водородных связей, в низкочастотной области ($500-700 \text{ см}^{-1}$) для D-22 и D-44 примерно одинаковы: наблюдается очень широкая асимметричная полоса с максимумом $v \approx 615 \text{ см}^{-1}$, достаточно круто спадающая в область более низких частот и имеющая сложный профиль со стороны более высоких частот в области, примыкающей к полосе маятниковых ко-

лебаний при $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$. Как нам представляется, правая часть этой широкой полосы поглощения обусловлена сложением интенсивностей трех составляющих. Самой широкой полосы с максимумом при $\nu \approx 615 \text{ см}^{-1}$ (этот вклад в первом приближении можно определить, воспользовавшись приемом "зеркального отражения", считая полосу симметричной относительно ее максимума); вклад от "юбки" полосы $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$; вклад от дополнительной широкой полосы при $\nu \approx 680 \text{ см}^{-1}$, получающийся как результат вычитания из общей зависимости $I = f(\nu)$ двух перечисленных выше составляющих. Пример подобного разложения спектра в области 500–700 cm^{-1} для D-22 приведен на рис. 5б. Несмотря на ряд допущений, сделанных при таком подходе, нам представляется, что наличие второй широкой полосы с максимумом при $\nu \approx 680 \text{ см}^{-1}$ имеет определенное обоснование, поскольку и в низкочастотной области логично ожидать (по аналогии с областью валентных колебаний O–H) проявление двух типов деформационных колебаний гидроксильных групп от двух типов полимерных последовательностей из водородных связей разной силы. В этой связи возникает вопрос о причинах наличия этих двух полос. Исследования рентгеновского рассеяния под большими углами показали [15], что в диолах с четным числом групп CH₂ водородные связи образуются между концевыми гидроксильными группами молекул, принадлежащих к двум расположенным друг над другом соседним элементарным ламелям, т.е. формируются зигзагообразные межламелярные последовательности из водородных связей (лежащие в плоскости *транс*-зигзагов). Молекулы диолов расположены под углом 57° относительно нормали к базовым плоскостям. Каждая молекула в данной ламели образует две водородные связи типа O–H...O с двумя молекулами соседнего по вертикали слоя. Как следует из рентгеновских данных, расстояния между атомами кислорода (O–H...O) у двух связей одинаковы [15]. В данном случае в ИК-спектре мы должны были бы наблюдать одну полосу поглощения, обусловленную связанными колебаниями группы O–H. Нам представляется, что наличие двух полос связано с возможностью образования водородных связей не только между молекулами из слоев соседних двух ламелей, расположенных друг над другом строго по вертикали, но и с молекулами из соседних слоев, отстоящих друг от друга еще и по горизонтали. Полоса, более сме-

щенная относительно частоты $\nu \approx 3650 \text{ см}^{-1}$ (полосы свободных валентных колебаний группы O–H), соответствует вероятности ориентации водородных связей в плоскости, где происходит параллельная укладка *транс*-зигзагов молекул относительно друг друга, в соответствии с ориентацией оси "a" элементарной кристаллической субъячейки. Это объясняет постоянство частоты $\nu \approx 3230 \text{ см}^{-1}$ в D-22, D-44 и в цетиловом спирте. Менее смещенная полоса связана с расстоянием "b" между соседними слоями, которое оказывается более лабильным и зависящим от молекулярных характеристик.

При анализе рентгенодифракционных данных о диолах с нечетным числом групп CH₂ был сделан вывод о том [16], что молекулы расположены перпендикулярно базовым плоскостям ламелей. В таком случае возможно образование двух типов водородных связей – вдоль слоев и в перпендикулярном направлении. Возможно, что и в диолах с четным числом групп CH₂ реализуется такая возможность.

Особый интерес представляет анализ спектроскопических эффектов, связанных с валентными колебаниями связи C–O в гидроксильной группе. Этим колебаниям соответствует одиночная достаточно узкая и сильная полоса вблизи 1070 cm^{-1} , которая не подвержена каким-либо спектроскопическим эффектам при образовании ассоциатов из водородных связей.

Действительно, в спектрах диолов D-22 и D-44 (рис. 2б) присутствует данная полоса при $\nu = 1067 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем, нами были выявлены интенсивные регулярно расположенные полосы поглощения в областях 950–1100 и 1100–1400 cm^{-1} , образующие прогрессии (рис. 2). Как уже упоминалось, для регулярных коротких метиленовых последовательностей возможно возникновение нескольких типов прогрессий, в частности, в области частот 950–1050 cm^{-1} могут накладываться друг на друга полосы поглощения, соответствующие маятниковым CH₂ и валентным колебаниям C–C в метиленовых *транс*-участках. Важно отметить, что в *n*-углеводородах интенсивность полос в прогрессиях любого типа существенно ниже, чем интенсивность основной фундаментальной полосы. Показано также [9, 11], что для *n*-парафинов наиболее интенсивными являются про-

Таблица 1. Прогрессия валентных колебаний ν_4 в диолах D-22 и D-44

Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k	Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k		
Диол D-22			Диол D-44		
959 п	8	964 сл	14; 17		
966ср	7; 9	972ср	13; 18; 19		
982ср	6; 10	988 сл	12; 20; 21		
995ср	6; 11	999 п	11		
		1006ср	10; 22		
		1010ср	10; 23		
1017 сл	5; 12; 13	1022.5 сл	9; 24; 25		
1033 п	13	1036ср	8; ≥26		
1041.5 сл	4—5; 14	1039ср	8; ≥28		
1048 сл	4; 15	1047ср	8		
1058 оч. сл	4; >16	1055 п	6—7		
1065 п	4; >16	1062 оч. сл	6—7		
1077 сл	3	1066 оч. сл	6—7		
1102 сл	2	1083 сл	5		
1122 сл	1	1097 сл	4		
		1110 оч. сл	3		
		1120 оч. сл	2		
		1128 п	5		

Примечание. Здесь и в табл. 2 обозначения интенсивности полос: в – высокая, с – средняя, сл – слабая, оч. сл – очень слабая, п – перегиб.

грессии для маятниковых колебаний групп CH_2 в области частот 720–1100 см^{-1} .

Количество возможных полос поглощения N в прогрессии зависит от числа m элементарных осцилляторов в цепочке конечной длины, а также от типа симметрии метиленовой части молекулы (C_{2v} или C_{2h}), который определяется четным или нечетным значением числа m соответственно [9, 11, 17].

Кроме того, теоретические значения частот в прогрессии и их относительная интенсивность зависят от граничных условий, т.е. имеет ли рассматриваемая цепочка фиксированные или свободные концы (что эквивалентно тяжелым концевым группам или их отсутствию). Повидимому, реальные цепи занимают промежуточное положение между этими двумя крайними случаями [17]. Для коротких цепей n -парафинов с

четным числом связей С–С было показано, что в соответствии с правилами отбора количество возможных нормальных колебаний для всех дисперсионных кривых оказывается равным $N = 1/2(m - 2)$, т.е. для D-22 и D-44 количество возможных полос поглощения могло бы составлять $N_{22} = 10$ и $N_{44} = 21$. Значения частот для данных полос определяются соответствующей дисперсионной кривой в зависимости от величины фазового сдвига ϕ между двумя соседними колеблющимися осцилляторами, который можно найти из соотношения $\Phi_{k,m} = k\pi/(m + 1)$, где k – порядковый номер полосы поглощения в прогрессии, $k = 1, 2, 3\dots m$ [9, 11, 17]. Отметим, что в случае маятниковых колебаний CH_2 значения k могут принимать только нечетные значения, а в случае веерных колебаний CH_2 – только четные значения [9, 11]. При идентификации значений k в случае валентных С–С и деформационных колебаний С–С–С

возникают определенные трудности, поскольку дисперсионные кривые для данных мод колебаний (v_4 и v_5 соответственно; рис. 3) являются не монотонными зависимостями, а представляют собой кривую либо с минимумом (v_4), либо с максимумом (v_5). Это приводит к тому, что при существенно разных значениях фазового сдвига $\Phi_{k,m}$ (т.е. различных k) значения частот нормальных колебаний могут оказаться весьма близкими друг к другу. Свидетельством того, что определение значений k для всех полос прогрессий было проведено корректно, – монотонный характер зависимости $v = f(\phi/\pi)$, которая должна быть одной и той же для цепочек разной длины.

Поскольку в литературе отсутствуют данные о форме дисперсионных кривых для α,ω -алкано-диолов, мы использовали дисперсионные кривые, рассчитанные для *n*-парафинов [10].

Как уже отмечалось выше, у диолов D-22 и D-44 в двух частотных диапазонах наблюдаются прогрессии полос, интенсивность которых необычайно высока по сравнению с *n*-парафинами (рис. 2). Такой эффект обусловлен специфическими ангармоническими взаимодействиями между колебаниями разных типов для метиленовых и гидроксильных групп, т.е. относящимися к разным дисперсионным кривым. Подобные взаимодействия возможны только для колебаний одинаковой симметрии, причем эффект тем сильнее, чем ближе частоты взаимодействующих колебаний. В результате происходит перекачка энергии от более интенсивной полосы к более слабой, так что в принципе возможно даже выравнивание их интенсивностей. Этот эффект известен как Ферми-резонанс [18].

Так как в исследуемых диолах концевые гидроксильные группы лежат в плоскости метиленового *транс*-зигзага, дипольный момент колебаний связи C–O также расположен в данной плоскости. Поэтому взаимодействие колебаний C–O возможно только с валентными колебаниями C–C-скелета цепи (дисперсионная кривая v_4) и веерными колебаниями групп CH₂ (дисперсионная кривая v_3), для которых результирующий дипольный момент также лежит в плоскости *транс*-зигзага. Кроме того, усиление прогрессии веерных колебаний, простирающейся до $\sim 1415 \text{ см}^{-1}$, может происходить также за счет полосы с частотой

Таблица 2. Прогрессия веерных (v_3) колебаний в диолах D-22 и D-44

Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k	Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k
Диол D-22		Диол D-44	
1182 сл	1	1178 сп 1184 п 1190.5 сл	1 2 3
1197 сл	2	1199 оч. сл 1206 сл	4 5
1212 сл	3	1215 оч. сл 1222 сл	6 7
1228 сл	4	1230 оч. сл 1238 сл	8 9
1243 сл	5	1246 оч. сл 1253 оч. сл	10 11
1257 сп	6	1261 сп 1268 сл	12 13
1271 сл	7	1275 сл 1283 сл	14 15
1283 сл	8	1292 сл 1298 сл	16 17
1302 сл	9	1305 сл 1311 сл 1321 сл	18 19 20

1427 см^{-1} , относящейся к плоскостным деформационным колебаниям группы C–O–H.

С другой стороны, по приведенным выше соображениям можно исключить из рассмотрения прогрессии для маятниковых и крутильных колебаний групп CH₂, поскольку дипольный момент в этом случае расположен перпендикулярно плоскости *транс*-зигзага. Воспользовавшись дисперсионными кривыми v_3 и v_4 для *n*-парафинов, смогли сделать удовлетворительное отнесение частот и соответствующих им значений k для двух типов прогрессий в D-22 и D-44. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Из рис. 3 (дисперсионная кривая v_5) следует, что прогрессия, соответствующая деформационным колебаниям валентного угла C–C–C в скелете цепи должна попадать в область частот $v < 500 \text{ см}^{-1}$. Колебания также могут усиливаться за счет ангармонического взаимодействия. В исследуемых спектрах диолов действительно присутствуют уз-

кие полосы в области 400–550 cm^{-1} . К сожалению, детальное отнесение полос поглощения в этой области к конкретным модам колебаний, а также определение значений k пока затруднительно, ввиду отсутствия измерений ИК-спектра в области ниже 400 cm^{-1} (предельная частота для используемого в настоящей работе ИК-Фурье спектрометра). Дополнительная важная информация может быть в дальнейшем получена при исследовании ИК-спектров диолов в поляризованном свете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. СПб.: Нева, 2002.
3. Пиментелл Дж., Мак-Келлан О. // Водородная связь. М.: Мир, 1964.
4. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
5. Le Fevere de Ten Hove C., Jonas A. // Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. № 1. P. 158.
6. Русанова Е.Е., Себякин Е.Л., Волкова Л.В., Евстигнеева Р.П. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 2. С. 279.
7. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2191.
8. Krimm S. // Adv. Polym. Sci. 1960. V. 2. № 1. P. 51.
9. Snyder R.G., Schachtschneider I.H. // Spectrochim. Acta. 1963. V. 19. № 1. P. 85.
10. Tasumi M., Krimm S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 2. P. 755.
11. Snyder R.G. // J. Mol. Spectrosc. 1960. V. 4. № 5. P. 411.
12. Snyder R.G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 1. P. 4156.
13. Tasumi M., Shimanouchi T. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. № 4. P. 629.
14. Smith F.A., Creitz E.C. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951. V. 46. № 2. P. 145.
15. Nakamura N., Watanabe R. // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. № 1. P. 136.
16. Nakamura N., Uno K., Ogava Y. // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. № 3. P. 485.
17. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
18. Лисица М.П., Яременко А.М. Резонанс Ферми. Киев: Наука думка, 1964.

IR Spectra of Long-Chain α,ω -Alkanediols: 1,22-Docosanediol and 1,44-Tetratetracontanediol

V. A. Marikhin^a, E. I. Radovanova^a, E. M. Ivan'kova^a,
L. P. Myasnikova^a, B. Z. Volchek^b, D. A. Medvedeva^b, and E. N. Vlasova^b

^a Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg 194021, Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

Abstract—The IR absorption spectra of α,ω -alkanediols with different chain lengths, HO(CH₂)₂₂OH and HO(CH₂)₄₄OH, in the spectral range of 400–5000 cm^{-1} are analyzed. The assignment of numerous absorption bands to vibration modes in short methylene sequences and terminal hydroxyl groups is suggested. The splitting of IR absorption bands into doublets at 720–730 cm^{-1} (rocking vibrations of CH₂ groups) and 1463–1473 cm^{-1} (bending vibrations of CH₂ groups) testifies that the crystal unit subcells in the lamellae of alkanediols are orthorhombic with parameters typical for normal hydrocarbons. The specific features of absorption bands due to O–H stretching and C–O–H bending vibrations have been analyzed. These bands appear during formation of lengthy associates from hydrogen bonds formed by hydroxyl groups on the surface of elementary lamellae. A sharp increase in the intensity of the absorption bands in progressions of C–C stretching and CH₂ wagging vibrations due to the anharmonic Fermi resonance with the stretching vibrations of C–O groups in the terminal hydroxyl groups has been detected.