

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

**ПЛАТОНОВА
Наталья Владимировна**

**ПОЛИМОРФИЗМ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ
ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ**

Специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель	доктор геолого-минералогических наук Елена Николаевна Котельникова
Официальные оппоненты	доктор геолого-минералогических наук Алексей Иванович Глазов доктор геолого-минералогических наук Татьяна Константиновна Баженова
Ведущая организация	Институт геологии КомиНЦ УрО РАН

Защита диссертации состоится «21 декабря 2006 г. в 17.00» на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет, ауд. 52.
E-mail: charykova@crk.spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «16 ноября 2006 года»

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геол.-мин. наук

М.В.Чарыкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Нормальные парафины (н-парафины) C_nH_{2n+2} являются одними из самых распространенных органических минеральных образований: они входят в состав нефтей, битумов, углей, сланцев, смол, восков. Н-парафины участвуют в жизнедеятельности растений и животных – содержатся в восковых покрытиях листьев, стеблей, фруктов, орехов, злаков, в липидах высших растений, в водорослях, бактериях, в пчелином воске, в мембранах головного мозга млекопитающих. Таким образом, н-парафины являются объектами органической минералогии, кристаллохимии и биоминералогии. При этом углеводороды парафинового ряда, как и большинство природных органических веществ, изучены недостаточно, что обусловлено их сложным строением, неоднородным составом, разнообразным фазовым состоянием.

Н-парафины – классические представители ротационных кристаллов – удобные объекты для изучения особенностей проявления в природе специфического фазового состояния вещества – ротационно-кристаллического состояния. При переходе н-парафинов в это состояние резко увеличивается пластичность – их важнейшее эксплуатационное свойство. Благодаря этому свойству, а также гидрофобности, н-парафины широко используются для покрытия форм при отливке стальных изделий, для пропитки бумаги и тароупаковочных материалов, покрытия сыров, приготовления спичек, свечей, вазелина, смазочных масел, пленок для герметизации жидкостей; они нашли широкое применение в радиотехнике, электронике, медицине.

В гомологическом ряду твердых н-парафинов ($n \geq 17$), их *длинноцепочечные* представители ($n \geq 26$) являются наименее изученными, несмотря на то, что они входят в состав природных парафиновых композиций, причем, как правило, в преобладающих количествах. Диагностика состава, строения, фазового состояния углеводородов парафинового ряда в различных геологических, биологических и технологических системах становится возможной после изучения закономерностей изоморфизма, полиморфизма, фазовых равновесий индивидуальных н-парафинов и их искусственных смесей известного молекулярного состава.

Цель исследования. Получение новых сведений о кристаллохимии и минералогии углеводородов парафинового ряда на основе экспериментального изучения на единой методической основе состава, строения, фазового состояния, термических деформаций, полиморфных превращений, пределов изоморфных замещений длинноцепочечных н-парафинов ($n=26-36$), их бинарных и поликомпонентных смесей, а также ряда природных парафиновых композиций.

Основные задачи. 1. Получение эталонных кристаллохимических данных (сингония, пр. гр., индексы hkl , параметры элементарной ячейки) для ряда n -парафинов C_nH_{2n+2} с четным и нечетным количеством атомов углерода в молекуле (четность числа n). 2. Изучение кристаллических полиморфных модификаций четных длинноцепочечных n -парафинов ($n=26-36$) при комнатной температуре. 3. Установление пределов моноклинных твердых растворов n -парафинов на примере бинарной системы из длинноцепочечных компонентов. 4. Исследование термических фазовых превращений четных n -парафинов ($n=26-36$) с учетом их ротационной природы. 5. Диагностика и изучение поведения при нагревании поликомпонентных парафиновых композиций геологического и биологического происхождения. 6. Экспериментальное моделирование природных парафиновых композиций. 7. Сравнительный анализ углеводородов парафинового ряда биологического и геологического происхождения.

Объекты и методы исследования. *Объекты:* 1) индивидуальные гомологи четных ($n=22, 24, 26, 28, 30, 32, 34$ и 36) и нечетных ($n=25, 27$ и 29) n -парафинов высокой степени гомологической чистоты (97.0-99.5 %); 2) биогенные парафиновые композиции: пчелиный, яблочный и тыквенный воски; парафины, выделенные из головного мозга млекопитающего (крыса); 3) озокериты м-ний Шор-Су, Борислав и Ярега; 4) искусственные бинарные смеси n -парафинов: 15 составов в системе $C_{28}H_{58}-C_{30}H_{62}$ и по одному составу в системах $C_{30}H_{62}-C_{32}H_{66}$, $C_{27}H_{56}-C_{29}H_{60}$, $C_{20}H_{42}-C_{28}H_{58}$ и $C_{23}H_{48}-C_{31}H_{64}$; 5) три искусственные смеси с симметричным, асимметричным и бимодальным распределением гомологов по числу атомов углерода, из них две смеси из 9 компонентов ($n=19-27$) и одна из 19 компонентов ($n=18-36$). 6) четыре искусственные поликомпонентные парафиновые композиции, имитирующие состав пчелиного и яблочного восков, минерала эвенкита и озокеритов. *Методы:* рентгенография (11 парафинов, 25 искусственных (19 бинарных и 6 поликомпонентных) и 10 природных парафиновых композиций); терморентгенография с шагом по температуре десятые доли градуса (6 парафинов и 5 природных парафиновых композиций); хроматография (16 природных и искусственных парафиновых композиций); инфракрасная спектроскопия при нагревании (3 парафина); дифференциальная сканирующая калориметрия (4 парафина).

Научная новизна. 1. Выявлено разнообразие полиморфных модификаций – стабильные, метастабильные и стабилизированные фазы – у четных длинноцепочечных n -парафинов ($n=26-36$) при комнатной температуре. 2. Установлены пределы твердых растворов моноклинных n -парафинов при комнатной температуре на примере системы $C_{28}H_{58}-C_{30}H_{62}$. 3. Изучены термические фазовые превращения четных длинноцепочеч-

ных *n*-парафинов ($n=26-36$). 4. Впервые описаны новые фазы у *n*-парафинов $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$: высокотемпературная триклинная кристаллическая Tc_{crist} ($n=34$ и 36) и низкотемпературные ротационно-кристаллические – моноклинная $M_{rot.1}$ ($n=30$) и триклинная $Tc_{rot.1}$ ($n=32, 34$ и 36); установлена необратимость полиморфных превращений всех изученных моноклинных *n*-парафинов ($n=28-36$). 5. Впервые диагностированы состав, строение, поведение при нагревании *n*-парафинов яблочного и тыквенного восков, миелина и хроматина. 6. Впервые осуществлено экспериментальное моделирование состава и строения парафиновой композиции пчелиного воска – шестикомпонентного твердого раствора, характеризующегося сверхпериодической ромбической ячейкой, присущей многим природным парафиновым композициям геологического (озокериты) и биологического (пчелиный, яблочный и тыквенный) воски, парафины головного мозга) происхождения. 7. Синтезированы и изучены смеси, моделирующие состав и характер распределения гомологов (симметричный, асимметричный, бимодальный, полимодальный) природных парафиновых композиций (яблочный воск, озокериты и др.). 8. Впервые синтезирован искусственный аналог минерала эвенкита.

Практическая значимость. 1. Включены в банк порошковых данных ICPDF (International Center for Diffraction Data) результаты определения эталонных кристаллохимических характеристик (сингония, пр.гр., индексы *hkl*, параметры элементарной ячейки и пр.) *n*-парафинов $C_{22}H_{46}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$ [4-6] и $C_{27}H_{58}$ (в печати). 2. Предложены приемы идентификации триклинных и моноклинных *n*-парафинов, позволяющие усовершенствовать методику диагностики природных парафиновых композиций. 3. Выполнены модельные эксперименты по созданию композиций, имитирующих состав и строение природных углеводов парафинового ряда, что может служить основой для их диагностики в геологических, биологических и технологических системах в условиях переменной температуры, а также способствовать созданию на основе парафинов композиционных материалов с полезными физическими свойствами и оценивать качество таких материалов. 4. Обнаружение новых кристаллических и ротационно-кристаллических фаз у четных длинноцепочечных *n*-парафинов ($n=26-36$), установление пределов твердых растворов и последовательности полиморфных превращений у моноклинных *n*-парафинов расширяют наши представления о ротационно-кристаллическом состоянии вещества, что может быть использовано в лекционных курсах «Высокотемпературная кристаллохимия», «Кристаллохимия ротационных веществ» и др. 5. В целом, проведенные исследования содействуют развитию органической кристаллохимии, орга-

нической минералогии, биоминералогии и могут оказаться полезными для решения прикладных задач нефтяной геологии и нефтехимии.

Защищаемые положения.

1. Четным длинноцепочечным ($n > 24$) *n*-парафинам ($C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$), кроме кристаллических стабильных модификаций, присущи метастабильные и стабилизированные низкотемпературные полиморфные модификации, фазовое разнообразие которых обусловлено способом получения *n*-парафинов, способом температурного воздействия на них и гомологической чистотой образцов.

2. Изоморфизм в моноклинной фазе весьма ограничен. На примере системы $C_{28}H_{58}$ - $C_{30}H_{62}$ установлено, что пределы твердых растворов в моноклинной фазе более узкие ($\leq 1\%$), чем в триклинной фазе (до 8 %).

3. Полиморфные превращения моноклинных *n*-парафинов ($C_{28}H_{58}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$) характеризуются переходами в кристаллическую фазу – триклинную Tc_{cryst} ($C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$) и в низкотемпературные ротационно-кристаллические фазы – триклинную $Tc_{rot.1}$ ($C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$), моноклинную $M_{rot.1}$ ($C_{30}H_{62}$) и ромбическую $Or_{rot.1}$ ($C_{28}H_{58}$ и $C_{30}H_{62}$); ни один из перечисленных *n*-парафинов не переходит в высокотемпературную ротационно-кристаллическую гексагональную фазу $H_{rot.2}$.

4. Образование поликомпонентных твердых растворов *n*-парафинов, характеризующихся сверхпериодической ромбической ячейкой, обусловлено характером распределения гомологов в составе парафиновой композиции и температурным режимом ее образования, что подтверждено результатами экспериментального моделирования природных углеводородов парафинового ряда.

Апробация работы и публикации. Основные результаты исследований представлены на 17 научных конференциях: XIV Межд. сов. по рентгенографии минералов (СПб, 1999), III Межд. симп. «Минералогические музеи» (СПб, 2000), Межд. конф. «Кристаллогенезис и минералогия» (СПб, 2001), III Национ. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), IV Межд. симп. «Биокосные взаимодействия: жизнь и камень» (СПб, 2002), Всеросс. науч. конф. «Геология, геохимия, геофизика на рубеже XX и XXI веков (Москва, 2002), I и II Росс. сов. по органической минералогии (СПб, 2002; Петрозаводск, 2005), XV Межд. сов. по рентгенографии и кристаллохимии минералов (СПб, 2003), XIV Молодежная науч. конф., посвященная памяти К.О. Кратца (Петрозаводск, 2003), X Съезд РМО РАН (СПб, 2004), Всеросс. конф. «Механизмы синаптической передачи» (Москва, 2004), XV Росс. сов. по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005), XX Европейский кристал-

логографический конгресс (Флоренция, 2005), Межд. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (Казань, 2005), Межд. науч. конф. «Федоровская сессия 2006» (СПб, 2006), X Европейская конф. по порошковой дифракции (Женева, 2006).

По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 3 статьи и 3 публикации в Международном центре порошковых дифракционных данных ICDD. Еще две статьи находятся в печати – в Записках РМО (№1, 2007 г.) и в ЖСХ (2007 г.) и одна публикация – в Международном центре порошковых дифракционных данных ICDD (2007 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, заключения и 7 глав и содержит 137 страниц текста, 104 рисунка, 45 таблиц и список литературы, включающий 187 наименований. Во введении дается общая характеристика работы, в главе 1 – основные сведения о строении и свойствах n-парафинов по литературным данным, в главе 2 описываются объекты и методы исследования, в главах 3-5 приводятся данные экспериментального изучения полиморфных модификаций индивидуальных парафинов при комнатной температуре (глава 3), изоморфизма (глава 4) и полиморфизма (глава 5) моноклинных n-парафинов. Глава 6 посвящена диагностике природных парафиновых композиций и особенностям их поведения при нагревании. В главе 7 приведены результаты экспериментального моделирования природных парафиновых композиций. В заключении приводится тезисное изложение основных результатов работы.

Исследования выполнены в рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета. Работа поддержана грантами РФФИ (00-05-65161, 03-05-65146, 06-05-64733) и грантами Министерства образования РФ (ЕОО-9-43, 992738 и УР.09.01.034 по программе «Университеты России»).

Благодарности. Автор приносит искреннюю благодарность своему научному руководителю Е.Н. Котельниковой за помощь, терпение и поддержку на всех этапах работы. Автор признателен С.К. Филатову, в рамках научного направления (Высокотемпературная кристаллохимия) и при консультациях которого выполнена данная работа. Автор благодарен А.Э. Гликину, Э.А. Гойло, О.С. Грунскому, В.Б. Трофимову, С.Ю. Чаженгиной, В.С. Фундаменскому, Р.В. Шпанченко, Ю.О. Пунину, С.Н. Бритвину, Е.С. Сухаржевской, И.А. Каретникову – за помощь на различных этапах исследований; Л.М. Осадчей, Т.Г. Петрову, Ю.В. Плоткиной, Л.А. Пьянковой, В.В. Романовой, А.С. Резвому, О.В. Ковалевой за предоставление образцов природных парафинов. За проведение отдельных исследований благодарю Г.А. Пучковскую (ИК-спектроскопия, ДСК) и Л.К. Густалеву (хроматография). Особенно автор благодарен В.В. Смоленскому и Т.Г. Говердовской за неоценимую помощь и моральную поддержку.

Содержание работы

1. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ЧЕТНЫХ n -ПАРАФИНОВ [2, 4-6, 13-15, 17, 19]

В отличие от короткоцепочечных ($n \leq 24$) четных и нечетных и длинноцепочечных нечетных n -парафинов, *четные длинноцепочечные* парафины ($n \geq 26$) обнаруживают разнообразие полиморфных модификаций в зависимости от длины молекулярной цепочки (число n), способа получения, гомологической чистоты, способа термической обработки. Они могут кристаллизоваться при комнатной температуре в триклинной Tc , моноклинной M и ромбической Or сингониях.

n -парафин $C_{26}H_{54}$. По данным рентгенографии исходный образец этого парафина характеризуется *триклинной* ячейкой. Резкое охлаждение его расплава приводит к образованию смеси двух фаз: *триклинной* и *моноклинной*. После длительного хранения образца (в течение 11 месяцев) содержание в нем моноклинной фазы уменьшается примерно в полтора раза по сравнению с содержанием этой фазы в исходном образце. Отсюда следует, что моноклинная фаза n - $C_{26}H_{54}$ является *метастабильной*. В табл.1 представлены кристаллохимические характеристики стабильной и метастабильной фаз этого n -парафина.

n -парафин $C_{28}H_{58}$. Исходному образцу присуща *двухслойная моноклинная* модификация $2M$ (рис. 1, а). Кристаллизация этого парафина из гексана приводит к образованию не двухслойной, а *однослойной моноклинной* модификации $1M$ (рис. 1, б). При этом часть вещества кристаллизуется в *триклинной* фазе Tc . Медленное охлаждение расплава $C_{28}H_{58}$ также приводит к образованию этих фаз: $1M \gg Tc$ (рис. 1, в). Быстрое охлаждение расплава приводит к образованию модификации $1M$ и к кристаллизации части вещества не в триклинной, а в *ромбической* модификации Or (рис. 1, г). Однослойная моноклинная $1M$ фаза n - $C_{28}H_{58}$ является *стабильной*. Ее присутствие – индивидуальное или в смеси с другими модификациями – всегда выявляется после любого воздействия на исходный образец. Двухслойную моноклинную $2M$ и триклинную Tc фазы мы считаем *метастабильными*, а ромбическую Or – *стабилизированной*, так как они образуются в "особых" условиях: $2M$ модификация присуща только исходному образцу; Tc модификация образуется в виде примеси к основной модификации $1M$ как при кристаллизации из гексана, так и при медленном охлаждении расплава; Or модификация образуется при резком охлаждении расплава (табл. 1).

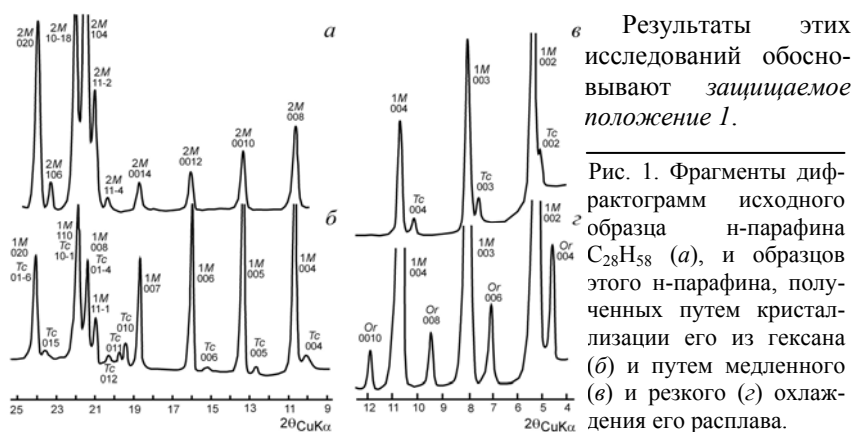
n -парафин $C_{30}H_{62}$. Исходный образец характеризуется *двухслойной моноклинной* ячейкой $2M$. Охлаждение расплава (резкое и медленное) этого образца приводит к образованию преимущественно *однослойной*

моноклинной модификации $1M$, часть вещества кристаллизуется в ромбической Or сингонии; доля фазы Or тем меньше, чем меньше скорость охлаждения расплава, что позволяет считать фазу Or стабилизированной. Фаза $2M$ является метастабильной, так как различные воздействия на исходный образец приводят к ее необратимому переходу в фазу $1M$ (табл.1).

Н-парафины $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$. Для них выделены стабильная $1M$ и стабилизированная Or модификации (табл. 1). Резкое охлаждение расплавов их исходных образцов (модификация $1M$) приводит к кристаллизации одной части вещества в фазе $1M$, а другой – в фазе Or : $1M < Or$ ($C_{32}H_{66}$ и $C_{34}H_{70}$) и $1M \approx Or$ ($C_{36}H_{74}$). Значительное количество стабилизированной фазы Or объясняется сравнительно низкой гомологической чистотой (97-98 %) исходных образцов. Кристаллизация н- $C_{36}H_{74}$ из гексана приводит к образованию стабильной модификации $1M$.

Таким образом, установлено **фазовое разнообразие** длинноцепочечных четных н-парафинов $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$ – их способность кристаллизоваться в стабильной, метастабильных и стабилизированной модификациях в зависимости от способов получения и термической обработки, и также в зависимости от гомологической чистоты образцов. Объяснение реализации в определенных условиях каждой из модификаций кроется в том, что разница в плотностях триклинной, моноклинной и ромбической упаковок не превышает 1 %.

Для диагностики четных триклинных ($n=14-28$) и моноклинных ($n=28-36$) фаз н-парафинов изучены зависимости $\Delta 2\theta_{002-001}$ от числа n ; это позволило предложить эмпирические формулы расчета параметра c_n этих парафинов: $c_n(Tc) = (n \times 1.27 \text{ \AA}) + 0.13 \text{ \AA}$ и $c_n(M) = (n \times 1.27 \text{ \AA}) + 2.33 \text{ \AA}$.



Результаты этих исследований обосновывают защищаемое положение 1.

Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного образца н-парафина $C_{28}H_{58}$ (а), и образцов этого н-парафина, полученных путем кристаллизации его из гексана (б) и путем медленного (z) и резкого (z) охлаждения его расплава.

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики стабильных, метастабильных и стабилизированных модификаций длинноцепочечных четных n-парафинов

C_nH_{2n+2}	Поли-морфная модиф. (пр. гр.)	Стабильность модификации	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Z
$C_{26}H_{54}$	$Tc (P\bar{1})$	стаб.	4.266(5)	4.774(4)	33.03(5)	91.4(1)	98.6(3)	105.4(2)	640.0(1)	1
	$M (P2_1/a)$	метастаб	5.589(3)	7.427(3)	35.37(2)		118.81(5)		1279(1)	2
$C_{28}H_{58}$	$1M (P2_1/a)$	стаб.	5.559(2)	7.424(2)	38.12(2)		119.36(3)		1371(1)	2
	$2M (P2_1/c)$	метастаб	5.547(1)	7.424(1)	76.19(1)		119.15(1)		2740(1)	4
	$Tc (P\bar{1})$	метастаб	4.259(2)	4.796(2)	35.35(2)	91.34(5)	95.93(6)	107.1(1)	686(1)	1
	$Or (Pbcm)$	стабилиз	4.991(2)	7.416(2)	74.82(3)				2769(1)	4
$C_{30}H_{62}$	$1M (P2_1/a)$	стаб.	5.578(1)	7.420(2)	40.50(1)		118.86(2)		1467(1)	2
	$2M (P2_1/c)$	метастаб	5.572(1)	7.417(1)	80.94(1)		118.92(1)		2928(1)	4
	$Or (Pbcm)$	стабилиз	4.981(2)	7.415(2)	79.67(2)				2942(1)	4
$C_{32}H_{66}$	$1M (P2_1/a)$	стаб.	5.537(3)	7.450(5)	42.95(2)		118.09(2)		1563(1)	2
	$Or (Pbcm)$	стабилиз	4.985(4)	7.416(3)	84.66(5)				3130(2)	4
$C_{34}H_{70}$	$1M (P2_1/a)$	стаб.	5.552(1)	7.418(1)	45.46(1)		118.35(1)		1648(1)	2
	$Or (Pbcm)$	стабилиз	4.969(4)	7.411(5)	89.80(4)				3307(4)	4
$C_{36}H_{74}$	$1M (P2_1/a)$	стаб.	5.532(2)	7.403(5)	47.73(2)		118.02(3)		1726(1)	2
	$Or (Pbcm)$	стабилиз	4.970(2)	7.413(3)	94.32(3)				3475(5)	4

2. ПРЕДЕЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОКЛИННЫХ Н-ПАРАФИНОВ [2, 15, 19]

Известно, что молекулы n-парафинов легко смешиваются друг с другом с образованием твердых растворов. Известно также, что изоморфизм в триклинной фазе у n-парафинов ограничен (до 8 %); большинство твердых растворов в бинарных системах из триклинных компонентов кристаллизуется в ромбической сингонии (Котельникова, Филатов, 2002).

Пределы твердых растворов в бинарных системах из моноклинных компонентов рассмотрены на примере системы $C_{28}H_{58}$ - $C_{30}H_{62}$ с минимальной разницей в длине смешиваемых молекул ($\Delta n=2$); изучено 15 составов. Как и следовало ожидать, *изоморфизм в моноклинной фазе, также как и в триклинной фазе, ограничен*. При этом установлено, что *пределы твердых растворов в моноклинной фазе еще более узкие, чем в триклинной*. Большинство составов системы C_{28} - C_{30} представлено ромбическими твердыми растворами *Or* (рис. 2). Полная изоморфная смешимость в моноклинной фазе (*M*) отсутствует даже у составов вблизи компонентов системы: $C_{28}:C_{30}=98:2$ ($Or \gg M$) и $2:98$ ($Or < M$). Отсюда следует, что *ширина однофазной моноклинной области* вряд ли выходит за пределы 1 %. Вблизи компонентов системы выявляются трехфазные области, которые прослеживаются до составов $C_{28}:C_{30}=96:4$ (слева) и $15:85$

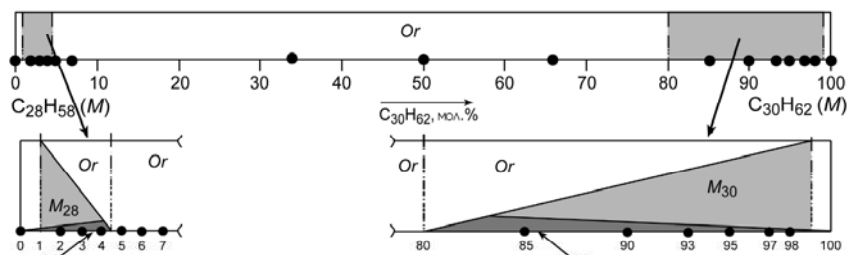


Рис. 2. Поля существования ромбических Or и моноклинных M_{28} и M_{30} твердых растворов в системе из четных моноклинных длинноцепочечных компонентов $C_{28}H_{58}$ – $C_{30}H_{62}$; изученные составы показаны точками, области несмесимости показаны на отдельных рисунках.

(справа) и которые представлены моноклинными M_{28} и M_{30} и ромбическими Or твердыми растворами.

Полнота композиционных деформаций, вызванных вхождением

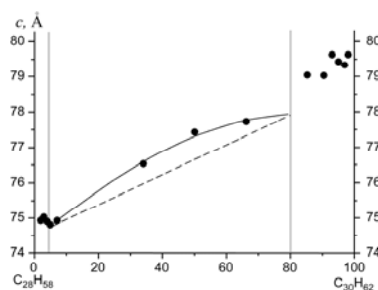


Рис. 3. Зависимость параметра c ромбической ячейки от состава твердого раствора в системе C_{28} – C_{30} .

примесных молекул в структуру твердого раствора, проявилась в разной ширине и разной количественной фазовой характеристике трехфазных областей системы (рис. 2). Она проявилась и в характере зависимости параметра c ромбической ячейки от состава твердых растворов в однофазной области Or (рис. 3): наблюдается значительное положительное отклонение (до $\approx 1 \text{ \AA}$) от аддитивной зависимости значений c в функции от состава, при этом реальная линия зависимости

асимметрична и ее максимум смещен к длинноцепочечному компоненту.

Результаты исследований отражены в *защищаемом положении 2*.

3. ТЕРМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕТНЫХ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ Н-ПАРАФИНОВ [2, 9, 11, 13, 15, 17, 21-23, 25, 27, 28]

К настоящему времени для короткоцепочечных n -парафинов ($n=17-24$) и их твердых растворов выделены четыре типа твердого фазового состояния n -парафинов: кристаллическое (ромбическая Or_{crist} и триклинная Tc_{crist} фазы), низкотемпературное ротационно-кристаллическое (ромбическая фаза $Or_{rot.1}$), промежуточное ротационно-кристаллическое (ромбическая фаза $Or_{rot.1+2}$) и высокотемпературное ротационно-кристаллическое (гексагональная фаза $H_{rot.2}$). Каждое из этих состояний характеризуется своей формой теплового колебательно-вращательного движе-

ния молекул (Котельникова, Филатов, 2002, и др.). Имеющиеся в литературе сведения о термическом поведении длинноцепочечных н-парафинов ($n \geq 25$) немногочисленны и противоречивы, особенно это относится к четным длинноцепочечным н-парафинам. Методом терморентгенографии изучены термические фазовые превращения длинноцепочечных четных н-парафинов $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$.

Триклинный н-парафин $C_{26}H_{54}$ при нагревании испытывает переход сначала из кристаллического состояния (фаза Tc_{cryst}) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (фаза $Or_{rot.1}$), а затем в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (фаза $H_{rot.2}$). Переход $Tc_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1}$ ($54^\circ C$) осуществляется со скачком объема и параметров (переход I рода), а переход $Or_{rot.1} \rightarrow H_{rot.2}$ ($55.8^\circ C$) сопровождается плавным изменением объема и параметров (переход II рода). Все фазовые превращения н- $C_{26}H_{54}$ обратимы по температуре и протекают в той же последовательности, какой характеризуются короткоцепочечные триклинные н-парафины.

Моноклинные н-парафины $C_{28}H_{58}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$. Выделены две общие черты их термического поведения: 1) отсутствие этапа полиморфного превращения в высокотемпературную фазу $H_{rot.2}$ и 2) необратимость фазовых превращений. Индивидуальные особенности термического поведения моноклинных н-парафинов, не наблюдавшиеся у более короткоцепочечных триклинных и ромбических ($n \leq 26$) парафинов, проявились в наличии температурных областей их существования в кристаллической фазе Tc_{cryst} ($C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$) и в низкотемпературных ротационно-кристаллических фазах $M_{rot.1}$ ($C_{30}H_{62}$) и $Tc_{rot.1}$ ($C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$).

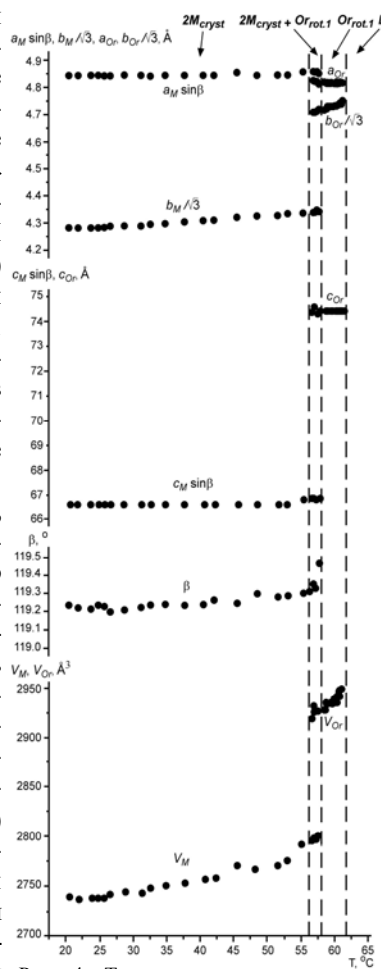


Рис. 4. Температурная зависимость параметров и объема моноклинной и ромбической ячеек н-парафина $C_{28}H_{58}$.

Полиморфные превращения н-парафина $C_{28}H_{58}$ ($2M$) происходят в той же последовательности, что и превращения триклинного н- $C_{26}H_{54}$, с той разницей, что он не успевает перейти в высокотемпературную ротационно-кристаллическую фазу $H_{rot.2}$: $2M_{cryst} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow L$ (рис. 4). В термическом поведении другого двухслойного ($2M$) н-парафина $C_{30}H_{62}$ выявилась новая черта: переход I рода из фазы $2M_{cryst}$ в фазу $Or_{rot.1}$ ($60.0^\circ C$) происходит через образование промежуточной моноклинной низкотемпературной ротационно-кристаллической фазы $M_{rot.1}$ (табл. 2), которая существует в узком интервале температур ($0.5^\circ C$): $2M_{cryst} \rightarrow M_{rot.1} \rightarrow Or_{rot.1} \rightarrow L$.

В полиморфных превращениях еще более длинноцепочечных ($1M$) н-парафинов $C_{32}H_{66}$, $C_{34}H_{70}$ и $C_{36}H_{74}$ отсутствует этап их перехода не только в высокотемпературную фазу $H_{rot.2}$, но и в низкотемпературную ромбическую ротационно-кристаллическую фазу $Or_{rot.1}$. В случае н- $C_{32}H_{66}$ выявляется еще одна низкотемпературная ротационно-кристаллическая фаза – триклинная фаза $Tc_{rot.1}$ (табл. 2): $1M_{cryst} \rightarrow Tc_{rot.1} \rightarrow L$; переход I рода в фазу $Tc_{rot.1}$ происходит при $63.5^\circ C$. В случае н- $C_{34}H_{70}$ и н- $C_{36}H_{74}$ зафиксирован переход сначала в триклинную кристаллическую фазу Tc_{cryst} и затем в низкотемпературную ротационно-кристаллическую триклинную фазу $Tc_{rot.1}$ (табл. 2): $1M_{cryst} \rightarrow Tc_{cryst} \rightarrow Tc_{rot.1} \rightarrow L$. Параметры триклинной ячейки кристаллической фазы этих парафинов (табл. 2) близки соответствующим параметрам н- $C_{26}H_{54}$ и параметрам более короткоцепочечных триклинных н-парафинов ($n \leq 24$) (Котельникова, Филатов, 2002). В качестве примера на рис. 5 показана зависимость от температуры параметров и объема V моноклинной и триклинных (Tc_{cryst} и $Tc_{rot.1}$) ячеек н- $C_{36}H_{74}$.

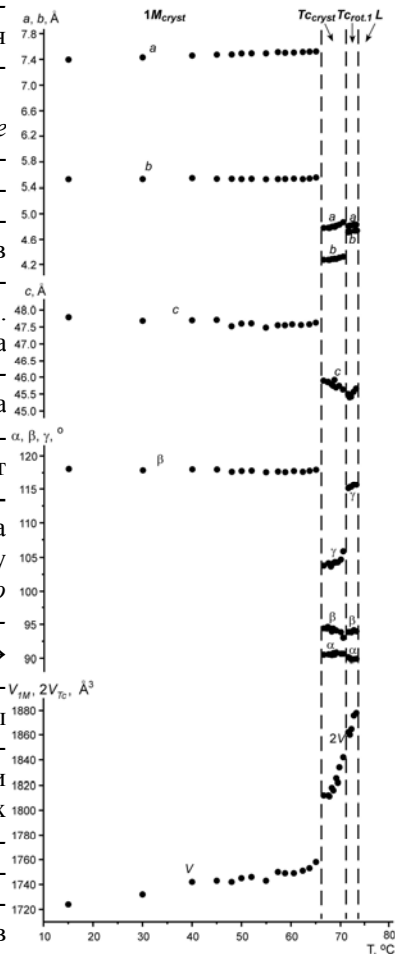


Рис. 5. Температурная зависимость параметров и объема V моноклинной и триклинных ячеек н- $C_{36}H_{74}$.

Таблица 2. Параметры и объем V триклинной кристаллической и низкотемпературных триклинной и моноклинной ротационно-кристаллических фаз n -парафинов

C_nH_{2n+2}	Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$C_{30}H_{62}$	$M_{rot.1}$	4.692(4)	79.6(2)	4.789(4)		117.93(7)		1580(1)
$C_{32}H_{66}$	T_{cryst}	4.688(2)	4.784(2)	41.7(1)	88.71(9)	95.8(1)	115.21(4)	842(1)
$C_{34}H_{70}$	T_{cryst}	4.276(1)	4.846(2)	44.20(1)	90.10(1)	95.97(1)	102.93(1)	888(1)
	$T_{rot.1}$	4.69(2)	4.82(2)	43.8(2)	89.7(1)	94.6(2)	115.09(9)	894(2)
$C_{36}H_{74}$	T_{cryst}	4.268(3)	4.777(4)	45.84(4)	90.56(7)	94.6(1)	103.64(8)	905(1)
	$T_{rot.1}$	4.722(5)	4.820(5)	45.4(1)	89.8(2)	93.8(2)	115.4(1)	931(2)

Данные терморентгенографии находятся в удовлетворительном согласии с данными ИК-спектроскопии ($n=26, 28$ и 30) и ДСК ($n=26, 28, 30$ и 34). Последовательность термических фазовых превращений изученных к настоящему времени n -парафинов представлена в табл. 3.

Результаты исследований составили содержание *защищаемого положения 3*.

Таблица 3. Последовательность полиморфных превращений изученных короткоцепочечных* (Котельникова, Филатов, 2002) и длинноцепочечных n -парафинов

C_nH_{2n+2}	Повышение температуры \rightarrow		Плавление	Понижение температуры \rightarrow	
* $C_{17}H_{36}$	Or_{cryst}	$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$	Or_{cryst}
* $C_{18}H_{38}$	T_{cryst}		L		T_{cryst}
* $C_{19}H_{40}$	Or_{cryst}	$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$	Or_{cryst}
* $C_{20}H_{42}$	T_{cryst}		L	$Or_{rot.1}$	T_{cryst}
* $C_{21}H_{44}$	Or_{cryst}	$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$	Or_{cryst}
* $C_{22}H_{46}$	T_{cryst}	$Or_{rot.1}$	$H_{rot.2}$	$H_{rot.2}$	$Or_{rot.1}$
* $C_{23}H_{48}$	Or_{cryst}	$Or_{rot.1}$	$H_{rot.2}$	$H_{rot.2}$	$Or_{rot.1}$
* $C_{24}H_{50}$	T_{cryst}	$Or_{rot.1}$	$H_{rot.2}$	$H_{rot.2}$	$Or_{rot.1}$
$C_{25}H_{52}$	Or_{cryst}	$Or_{rot.1}$	$H_{rot.2}$	$H_{rot.2}$	$Or_{rot.1}$
$C_{26}H_{54}$	T_{cryst}	$Or_{rot.1}$	$H_{rot.2}$	$H_{rot.2}$	T_{cryst}
$C_{27}H_{56}$	Or_{cryst}	$M_{rot.1}$	$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$
$C_{28}H_{58}$	$2M_{cryst}$		$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$
$C_{29}H_{60}$	Or_{cryst}	T_{cryst}		L	Or_{cryst}
$C_{30}H_{62}$	$2M_{cryst}$	$M_{rot.1}$	$Or_{rot.1}$	L	$Or_{rot.1}$
	$1M_{cryst}$		$Or_{rot.1}$	L	$1M_{cryst}$
$C_{32}H_{66}$	$1M_{cryst}$		$T_{rot.1}$	L	Or_{cryst}
$C_{34}H_{70}$	$1M_{cryst}$	T_{cryst}	$T_{rot.1}$	L	Or_{cryst}
$C_{36}H_{74}$	$1M_{cryst}$	T_{cryst}	$T_{rot.1}$	L	Or_{cryst}

4. ДИАГНОСТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ПАРАФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ [1, 3, 7, 8, 10, 12, 16, 18, 20, 24, 26]

Методами рентгенографии, хроматографии и терморентгенографии диагностированы *состав, строение, фазовое состояние и поведение при нагревании* природных углеводородов парафинового ряда C_nH_{2n+2} , представляющих собой поликомпонентные твердые растворы (эвенкит, парафины пчелиных восков, большинство парафинов головного мозга крысы) или механические смеси твердых растворов (озокериты м-ний

Шор-Су, Борислав и Ярега, парафины яблочного и тыквенного восков, некоторые парафины головного мозга) в диапазоне значений $n=16-38$. Установлено, что строение парафиновых композиций, в первую очередь, определяется характером распределения гомологов по числу атомов углерода (число n). В случае *симметричного* (одномодального) распределения гомологов (например, эвенкит) образуется твердый раствор, характеризующийся «обычной» (двухслойной) ромбической ячейкой, а в случае *асимметричного* (одномодального) распределения (например, парафины пчелиных восков и головного мозга) в большинстве случаев образуется твердый раствор, характеризующийся сверхпериодической (трехслойной, четырехслойной и др.) ромбической ячейкой. В случае *бимодального* и *полимодального* распределений гомологов (например, озокериты, яблочный и тыквенный воски) образуется механическая смесь (двух, трех и более) твердых растворов, при этом они могут характеризоваться как обычной, так и сверхпериодическими ячейками. Все это подтвердили результаты *экспериментального моделирования* четырех *природных парафиновых углеводородов* и результаты изучения пяти искусственных композиций с симметричным, асимметричным и бимодальным распределением гомологов.

Минерал эвенкит – пример *симметричного* распределения гомологов. Для его синтеза была приготовлена смесь из десяти гомологов ($n=19-28$), имитирующая состав и распределение гомологов в природном эвенките. Расплавленная смесь охлаждалась в течение 10 ч до 22 °С. Можно видеть сходство хроматограмм (рис. 6) и рентгенограмм (рис. 7) природного и искусственного эвенкитов; близкими оказались и параметры их двухслойных ромбических ячеек: природный – $a=7.474(1)$, $b=4.980(1)$, $c=65.83(2)$ Å и искусственный – $a=7.473(2)$, $b=4.982(1)$ и $c=64.5(1)$ Å.

Парафины пчелиных восков – пример *асимметричного* распределения гомологов. Парафиновая композиция пчелиного воска и искусственная смесь, имитирующая ее состав и распределение шести нечетных

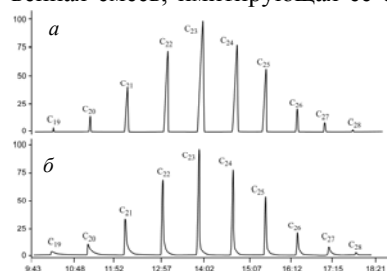


Рис. 6. Распределение гомологов по числу n в природном (а) и искусственном (б) минерале эвенките.

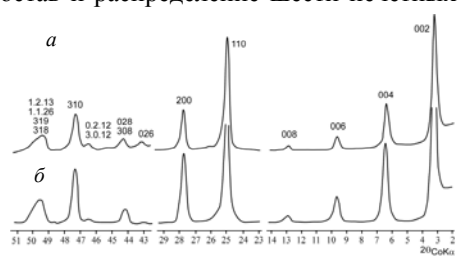


Рис. 7. Дифрактограммы природного (а) и искусственного (б) минерала эвенкита.

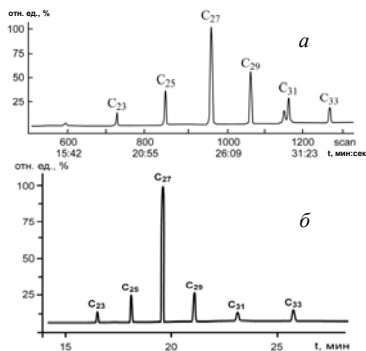


Рис. 8. Распределение гомологов по числу n в природной (а) и искусственной (б) композициях парафинов пчелиного воска.

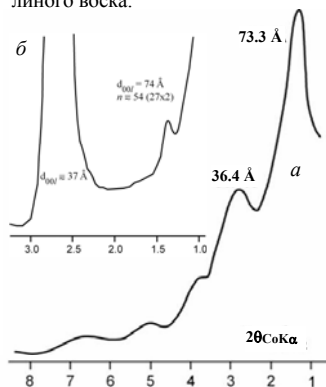


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм природной (а) и искусственной (б) композиций парафинов пчелиного воска.

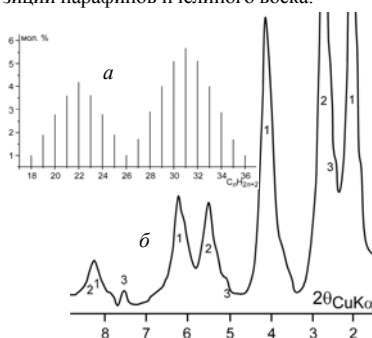


Рис. 10. Распределение гомологов по числу n (а) и фрагмент дифрактограммы (б) искусственной парафиновой композиции.

гомологов, характеризуется тем, что между количествами сравнительно коротких ($n=23, 25$), средних ($n=27$) и длинных ($n=29, 31$ и 33) молекул выполняется примерное соотношение 1:3:2 (рис. 8). В зоне строительства сот пчелы поддерживают температуру $\approx 35^\circ\text{C}$. В связи с этим сплавленная смесь охлаждалась до этой температуры и выдерживалась при ней сутки. В результате на рентгенограмме искусственной смеси выявлен дополнительный пик, положение которого соответствует удвоенному параметру c ($n \approx 54 = 27 \times 2$), то есть сверхпериодической четырехслойной ромбической ячейке (рис. 9). Такая ячейка присуща всем изученным образцам парафинов разных пчелиных восков.

Озокериты – примеры *бимодального* и *полимодального* распределения гомологов. На рентгенограмме сплавленной и охлажденной в течение 6 ч искусственной смеси с бимодальным распределением гомологов ($n=18-36$) можно видеть (рис. 10) серии пиков $00l$, отвечающие, по крайней мере, трем твердым растворам. Преимущественные гомологи двух из них (1 и 2) соответствуют максимумам распределения, а преимущественные гомологи третьего (3) – его минимуму. Итак, получено подтверждение того, что в случае *бимодального* распределения образуются *механические смеси* твердых растворов, и что их образование возможно путем «сложения» гомологов как вокруг максимума, так и вблизи минимума распределения.

Результаты исследований нашли отражение в *защищаемом положении 4*.

Заключение. В полиморфизме моноклинных *n*-парафинов ($n > 26$) выявились принципиально новые особенности строения и поведения при нагревании, отличающие их от короткоцепочечных *n*-парафинов ($n \leq 26$): им присущи стабильная (1*M*), метастабильные (2*M*, *Tc*) и стабилизированная (*Or*) низкотемпературные кристаллические фазы и новые высокотемпературная кристаллическая $T_{c_{cryst}}$ ($n=34$ и 36) и низкотемпературные ротационно-кристаллические $M_{rot.1}$ ($n=30$) и $T_{c_{rot.1}}$ ($n=32, 34$ и 36) фазы, наряду с известной ранее фазой $Or_{rot.1}$ ($n=28$ и 30). Изоморфизм *n*-парафинов в моноклинной фазе весьма ограничен (не более 1 %). Впервые осуществленное экспериментальное моделирование природных углеводородов парафинового ряда позволяет усовершенствовать методику диагностики их состава, строения, фазового состояния, поведения при нагревании. Полученные результаты расширяют наши представления о кристаллохимии ротационных веществ и содействуют развитию органической минералогии и биоминералогии.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Котельникова Е.Н., Осадчая Л.М., Туманова С.Ю., Платонова Н.В., Филатов С.К. Изучение *n*-парафинов специализированных мембран мозга / В кн.: Успехи функциональной нейрхимии. Изд-во СПбГУ. 2003. С. 207-213.
2. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Полиморфизм длинноцепочечных четных *n*-парафинов // ЗРМО. 2006. № 3. С. 110-122.
3. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н. Синтез органического минерала эвенкита // ЗРМО. 2006. № 4. С. 87-91.
4. Filatov S., Kotelnikova E., Platonova N. N-Docosane $C_{22}H_{46}$ // International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File. 2003. N 53-1533.
5. Platonova N., Filatov S. N-Triacontane $C_{30}H_{62}$ // International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File. 2003. N 53-1534.
6. Filatov S., Platonova N., Kotelnikova E. N-Dotriacontane $C_{32}H_{66}$ // International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File. 2004. N 54-1716.
7. Котельникова Е.Н., Осадчая Л.М., Платонова Н.В., Туманова С.Ю., Романова В.В. Сравнительная характеристика состава и строения биогенных парафинов / Рентгенография минералов. Матер. XIV Межд. сов. 1999. СПб. С. 75.
8. Котельникова Е.Н., Осадчая Л.М., Платонова Н.В., Туманова С.Ю., Филатов С.К. Термические фазовые превращения парафина, выделенного из головного мозга / Минералогические музеи. Матер. III Межд. симпозиума. 2000. СПб. С. 60-61.
9. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Термические фазовые превращения моноклинных нормальных парафинов / Кристаллогенезис и минералогия. Матер. Межд. конф. 2001. СПб. С. 285-286.
10. Чаженгина С.Ю., Филиппова И.В., Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Парафиновые композиции геологического и биологического происхождения: состав, строение, поведение при нагревании / Кристаллогенезис и минералогия. Матер. Межд. конф. 2001. СПб. С. 72-73.
11. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Филиппова И.В., Чаженгина С.Ю., Платонова Н.В. Возможности терморентгенографии в изучении ротационных кристаллов (на примере *n*-парафинов) / Применение рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Матер. III Национ. конф. 2001. М. С. 92.
12. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Парафины пчелиных восков как объекты биоминералогии / Биокосные взаимодействия: жизнь и камень. Матер. IV Межд. симпозиума. 2002. СПб. С. 180-185.
13. Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Чаженгина С.Ю., Платонова Н.В. Полиморфизм, изоморфизм и фазовые равновесия углеводородов парафинового ряда как объектов орга-

нической минералогии / Геология, геохимия, геофизика на рубеже XX и XXI веков. Матер. Всеросс. науч. конф. 2002. М. С. 273-275.

14. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Рентгенографическое изучение длинноцепочечных нормальных парафинов как компонентов природных парафиновых композиций / Матер. I Росс. сов. по органической минералогии. 2002. СПб. С. 111-113.

15. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Леонтьева Е.М., Пучковская Г.А. Сравнительная кристаллохимическая характеристика короткоцепочечных и длинноцепочечных n-парафинов по данным рентгенографии и терморентгенографии / Рентгенография и кристаллохимия минералов. Матер. XV Межд. сов. 2003. СПб. С. 249-252.

16. Чаженгина С.Ю., Платонова Н.В., Котельникова Е.Н. Упаковка парафиновых молекул в природных поликомпонентных смесях углеводородов / Геология и геоэкология Северо-Запада России. Матер. XIV молодежной науч. конф., посвященной памяти К.О. Кратца. 2003. Петрозаводск. С. 96-98.

17. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Стабильные, метастабильные, стабилизированные кристаллические и ротационно-кристаллические фазы длинноцепочечных четных n-парафинов. Матер. X Съезда РМО РАН. 2004. СПб. С. 103-104.

18. Котельникова Е.Н., Платонова Н.В., Осадчая Л.М., Туманова С.Ю., Филатов С.К. Терморентгенографическое изучение n-парафинов головного мозга. Матер. Всеросс. конф. «Механизмы синаптической передачи». 2004. М. С. 43.

19. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Чаженгина С.Ю., Филатов С.К. Сравнительная кристаллохимическая характеристика n-парафинов в гомологическом ряду $C_{17}H_{36}$ – $C_{36}H_{74}$ // Матер. II Росс. сов. по органической минералогии. 2005. Петрозаводск. С. 26-28.

20. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Экспериментальное и теоретическое моделирование сверхпериодической ромбической ячейки твердых растворов биогенных n-парафинов // Матер. II Росс. сов. по органической минералогии. 2005. Петрозаводск. С. 24-26.

21. Гнатюк И., Пучковская Г., Котельникова Е., Платонова Н., Филатов С., Данчук В., Кравчук А., Баран Я., Дрозд М. Фазовые переходы и динамика молекул длинноцепочечных n-парафинов. Спектроскопия и дифракция рентгеновских лучей // Матер. II Росс. сов. по органической минералогии. 2005. Петрозаводск. С. 13-14.

22. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Пучковская Г.А. Полиморфные превращения синтетических и природных длинноцепочечных нормальных парафинов // Матер. XV Росс. сов. по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. 2005. С. 296-298.

23. Puchkovska G.A., Danchuk V.D., Kotelnikova E.N., Platonova N.V., Filatov S.K. Polymorphic Transitions in Even Paraffins $n-C_{24}H_{50}$ – $n-C_{34}H_{70}$. X-ray and Spectral Studies // Book of Abstr. XX Cong. Intern. Union of Crystallography. 2005. Florence. P. 318-319.

24. Котельникова Е.Н., Платонова Н.В., Чаженгина С.Ю., Филатов С.К. Диагностика природных углеводородов парафинового ряда // Матер. межд. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». 2005. Казань. С. 116-117.

25. Платонова Н.В., Котельникова Е.Н., Пучковская Г.А., Филатов С.К. Полиморфные превращения длинноцепочечных n-парафинов по данным терморентгенографии и ИК-спектроскопии // Матер. межд. конф. «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». 2005. Казань. С. 198-200.

26. Платонова Н.В. Моделирование природных парафиновых композиций // Матер. межд. конф. «Федоровская сессия 2006». Май, 2006. СПб. С. 94-96.

27. Каретников И.А., Котельникова Е.Н., Платонова Н.В., Филатов С.К. Термические фазовые превращения длинноцепочечных нечетных n-парафинов // Матер. межд. конф. «Федоровская сессия 2006». Май, 2006. СПб. С. 78-80.

28. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Platonova N.V., Puchkovska G.A. Structural mechanism of thermal polymorphic transitions in rotator crystals (on the examples of normal paraffins // Book of Abstr. 10th European Powder Diffraction Conference. September, 2006. Geneva. P. 174.