

Г. Я. Кабо, А. А. Козыро, А. В. Блохин

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОПЕНТАНА

Молекулярные кристаллы многих органических веществ при низких температурах ($T < 100$ К) чаще всего полностью упорядочены. При переходе их в жидкое состояние даже в рядах сходных веществ энтальпии и энтропии плавления могут отличаться в 5–15 раз. Эти различия чаще всего обусловлены тем, что еще до достижения T_{fus} в некоторых веществах возможны твердофазные переходы, которые сопровождаются существенными изменениями физических и химических свойств веществ [1, 2]. Одним из самых интересных и интенсивно изучаемых в последнее время твердофазных переходов является образование состояний, названных Тиммермансом [3] пластическими кристаллами. Эти переходы сопровождаются возрастанием энтропии $\Delta_{fus} S_m^0$, которое может в 2–5 раз превосходить энтропию плавления этого же вещества, изменениями симметрии кристаллической решетки, плотности, оптических, диэлектрических, механических свойств. Существование пластических кристаллов имеет решающее значение и для объяснения возможных причин аномально высоких скоростей некоторых химических реакций в твердой фазе, исследованных впервые Лишневским [4], и, как было показано [5], часто самопроизвольно начинающихся при нагревании до температур, близких к твердофазным переходам или плавлению.

Возможность образования веществами пластических кристаллов трудно предсказуема по структурным параметрам молекул. Мы провели систематические исследования некоторых производных циклогексана и циклопентана с целью поиска феноменологических закономерностей термодинамических характеристик твердофазных переходов и обоснования физических моделей эволюции молекул в пластических кристаллах.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОПЕНТАНА

Измерения энтальпий твердофазных переходов проводились в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) [6]. Объем калориметрических ячеек составлял 0.6 и 1.0 см³. Температура измерялась железо-родиевыми термометрами сопротивления $R_{01} = 45.32 \text{ W}$ и $R_{02} = 101.83 \text{ W}$, расположенными на внутренней поверхности адиабатических экранов. Адиабатический режим поддерживался с использованием в качестве датчика разности температур экрана и калориметрической ампулы четырехспайной дифференциальной термодпары. Надежность работы калориметра подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты марки К-1 (99.995 %) и меди

Таблица 1

Термодинамические характеристики фазовых переходов некоторых производных циклогексана и циклопентана, исследованных в данной работе

| Соединение | Переход | T_{tr} К | $\frac{\Delta_{tr}H_m^0}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{tr}S_m^0}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$ |
|---------------------------|--------------|---------------|--|---|
| хлорциклогексан | крIII → крII | 120.0 | 0.051 ± 0.001 | 0.43 ± 0.01 |
| | крII → крI | 220.4 | 8.011 ± 0.003 | 36.35 ± 0.01 |
| | крI → ж | 229.34 | 2.043 ± 0.005 | 8.91 ± 0.02 |
| хлорциклопентан | крII → крI | 169.35 | 7.631 ± 0.018 | 45.06 ± 0.11 |
| | крI → ж | 180.0 | 0.637 ± 0.005 | 3.54 ± 0.03 |
| циклопентанол | крIV → крIII | 176.0 | 0.057 ± 0.005 | 0.32 ± 0.03 |
| | крIII → крII | 202.6 | 3.366 ± 0.014 | 16.61 ± 0.07 |
| | крII → крI | 234.0 | 0.055 ± 0.006 | 0.24 ± 0.03 |
| | крI → ж | 255.6 | 1.227 ± 0.005 | 4.80 ± 0.02 |
| 1-метил-1-хлорциклогексан | крII → крI | 214.37 | 9.381 ± 0.028 | 43.76 ± 0.13 |
| | крI → ж | 234.52 | 1.630 ± 0.004 | 6.95 ± 0.02 |
| 1-метил-1-хлорциклопентан | крIII → крII | 164.20 | 1.283 ± 0.014 | 7.81 ± 0.09 |
| | крII → крI | 178.82 | 5.702 ± 0.021 | 31.89 ± 0.02 |
| | крI → ж | 189.05 | 0.731 ± 0.006 | 3.87 ± 0.03 |
| 1-метилциклогексанол | кр → ж | 299.40 | 14.322 ± 0.019 | 47.84 ± 0.06 |
| 1-метилциклопентанол | крIII → крII | 281.72 | 2.608 ± 0.012 | 9.26 ± 0.04 |
| | крII → крI | 301.47 | 1.820 ± 0.004 | 6.04 ± 0.01 |
| | крI → ж | 308.53 | 8.593 ± 0.007 | 27.86 ± 0.02 |
| 1,1-дихлорциклогексан | крII → крI | 225.00 | 9.150 ± 0.018 | 40.67 ± 0.08 |
| | крI → ж | 236.59 | 1.465 ± 0.005 | 6.19 ± 0.02 |

особой чистоты ОСЧ-11-4 (99.995%). Чистота веществ, синтезированных и очищенных нами (табл. 1), контролировалась хроматографически.

Энтальпии твердофазных переходов определяли по результатам опытов, в которых в веществе осуществлялось фазовое превращение одной порцией теплоты. При вычислении значений $\Delta_{\text{trs}} H_m^{\circ}$ из общей теплоты, подведенной образцу, вычитались доли теплоты, затраченные на нагревание образца от начальной температуры опыта до T_{trs} и от T_{trs} до конечной температуры опыта. В таких опытах использовались значения теплоемкости, экстраполированные к T_{trs} . Количество измерений $\Delta_{\text{trs}} H_m^{\circ}$ для каждого образца составляло 4 - 5. Значения $\Delta_{\text{trs}} C_p$ вычислены путем экстраполяции соответствующих полиномов $C_p(T)$, где $T > T_{\text{trs}}$ или $T < T_{\text{trs}}$ к значению $T = T_{\text{trs}}$.

Результаты определений термодинамических параметров твердофазных переходов и плавления веществ приведены в табл. 1.

СПОСОБНОСТЬ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПЛАСТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОСТОЯНСТВО СУММ $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^{\circ}) + \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ}]$ В РЯДАХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОПЕНТАНА

Существенный интерес представляет сравнение термического поведения кристаллов производных циклогексана и циклопентана. В табл. 2 приведены температуры и молярные энтропии фазовых переходов в конденсированном состоянии некоторых моно- и дизамещенных производных C_5 и C_6 циклоалканов, изученных нами и опубликованных ранее [7-25]. На основании данных табл. 2 можно отметить, что:

1. Способность образовывать пластические кристаллы в рядах производных циклогексана и циклопентана нельзя прогнозировать на основе простых структурных аналогий и групповой аддитивности (рис. 1). Невозможно объяснить, например, почему монометил- и моноаминопроизводные указанных циклоалканов не образуют пластические кристаллы, а монохлор- и моногидроксизамещенные образуют их, и т. д. Однако следует отметить, что сходные по структуре производные C_5 и C_6 циклоалканов обладают одинаковой способностью образовывать пластические кристаллы. Исключением является пара циклопентанон — циклогексанон, из которой только циклогексанон образует пластические кристаллы.

Можно предположить, что наличие определенных заместителей или определенное сочетание геминальных заместителей в молекулах сходных производных циклопентана и циклогексана оказывает одно-

Таблица 2

Температуры, энтропии и скачки теплоемкости фазовых переходов некоторых производных циклогексана и циклопентана в конденсированном состоянии

($\Sigma \Delta S_m^0 = [\Sigma(\Delta_{tr,i} S_m^0) + \Delta_{tr,s} S_m^0]$ — сумма энтропий всех твердофазных переходов и плавления вещества)

| Соединение | Переход | $T_{tr},$ К | $\Delta_{tr} S_m^0$ | $\Sigma \Delta S_m^0$ | $\Delta_{tr} C_p$ | Литт. |
|------------------------------|-------------------------|----------------|--|-----------------------|-------------------|-------|
| | | | Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | | |
| циклопентан* | крIII ⁻ крII | 122.39 | 39.9 | | 26.0 | [7] |
| | крII ⁻ крI | 138.07 | 2.5 | | -5.19 | |
| | крI ⁻ ж | 179.28 | 3.4 | 45.8 | 10.0 | |
| циклогексан* | крII ⁻ крI | 186.09 | 36.2 | | 13.9 | [7] |
| | крI ⁻ ж | 279.69 | 9.6 | 45.8 | 14.3 | |
| метилциклопентан | кр ⁻ ж | 130.72 | 53.0 | 53.0 | 41.7 | [8] |
| метилциклогексан | кр ⁻ ж | 146.58 | 46.1 | 46.1 | 48.4 | [8] |
| 1,1-диметилциклопентан* | крII ⁻ крI | 146.80 | 44.2 | | 26.4 | [9] |
| | крI ⁻ ж | 203.68 | 5.3 | 49.5 | 8.4 | |
| 1,1-диметилциклогексан* | крII ⁻ крI | 153.15 | 39.1 | | 32.2 | [10] |
| | крI ⁻ ж | 239.81 | 8.4 | 47.5 | 9.8 | |
| цис-1,2-диметилциклопентан* | крII ⁻ крI | 141.50 | 47.1 | | 36.7 | [9] |
| | крI ⁻ ж | 219.45 | 7.6 | 54.7 | 11.3 | |
| цис-1,2-диметилциклогексан* | крII ⁻ крI | 172.50 | 47.9 | | 37.7 | [11] |
| | крI ⁻ ж | 223.28 | 7.4 | 55.3 | 9.8 | |
| транс-1,2-диметилциклопентан | кр ⁻ ж | 154.15 | 41.8 | 41.8 | 33.0 | [12] |
| транс-1,2-диметилциклогексан | кр ⁻ ж | 184.99 | 56.7 | 56.7 | 41.7 | [10] |
| цис-1,3-диметилциклопентан | кр ⁻ ж | 139.48 | 53.1 | 53.1 | 32.1 | [9] |
| цис-1,3-диметилциклогексан | кр ⁻ ж | 197.59 | 54.8 | 54.8 | 36.2 | [10] |
| транс-1,3-диметилциклопентан | кр ⁻ ж | 139.27 | 51.1 | 51.1 | 47.8 | [13] |
| транс-1,3-диметилциклогексан | кр ⁻ ж | 183.06 | 53.9 | 53.9 | 46.4 | [13] |
| цис-1,4-диметилциклогексан | кр ⁻ ж | 185.73 | 50.1 | 50.1 | 49.5 | [13] |
| транс-1,4-диметилциклогексан | кр ⁻ ж | 236.22 | 52.2 | 52.2 | 19.7 | [13] |
| циклопентанол* | крIV ⁻ крIII | 176.0 | 0.3 | | 0 | [14] |
| | крIII ⁻ крII | 202.6 | 16.6 | | -6.9 | |
| | крII ⁻ крI | 234.0 | 0.2 | | 0 | |
| | крI ⁻ ж | 255.6 | 4.8 | 21.9 | -0.2 | |
| циклогексанол* | крII ⁻ крI | 265.50 | 33.2 | | 22.7 | [15] |
| | крI ⁻ ж | 299.09 | 6.0 | 39.2 | 19.6 | |

Таблица 2 (продолжение)

| Соединение | Переход | $T_{\text{пр}}$ К | $\Delta_{\text{ис}} S_m^0$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | | Лит. |
|----------------------------|-------------------------|----------------------|--|-----------------------|--------------------------|------|
| | | | $\Delta_{\text{ис}} S_m^0$ | $\Sigma \Delta S_m^0$ | $\Delta_{\text{ис}} C_p$ | |
| циклопентантиол | кр [→] ж | 155.39 | 50.4 | 50.4 | 38.4 | [16] |
| циклогексантиол | кр [→] ж | 189.64 | 52.7 | 52.7 | 58.1 | [17] |
| циклогексанон* | крII [→] крI | 220.83 | 39.2 | | | [18] |
| | крI [→] ж | 245.22 | 5.4 | 44.6 | | |
| циклопентанон | кр [→] ж | 221.44 | 51.6 | 51.6 | 32.8 | [19] |
| циклопентанамин | крII [→] крI | 184.50 | 2.6 | | 12.2 | [20] |
| | крI [→] ж | 190.45 | 43.7 | 46.3 | 42.9 | |
| циклогексанамин | кр [→] ж | 255.4 | 58.4 | 58.4 | | [21] |
| хлорциклопентан* | крII [→] крI | 169.35 | 45.1 | | 29.8 | [22] |
| | крI [→] ж | 180.0 | 3.5 | 48.6 | 6.1 | |
| хлорциклогексан* | крIII [→] крII | 120.0 | 0.4 | | -6.5 | [23] |
| | крII [→] крI | 220.4 | 36.4 | | 17.6 | |
| | крI [→] ж | 229.34 | 8.9 | 45.7 | -8.6 | |
| бромциклогексан | кр [→] ж | | 49.8 | 49.8 | 41.9 | [24] |
| 1-метилциклогексанол | кр [→] ж | 299.40 | 47.8 | 47.8 | 87.6 | |
| 1-метилциклопентанол | крIII [→] крII | 281.72 | 9.3 | | 46.54 | |
| | крII [→] крI | 301.47 | 6.0 | | 0 | |
| | крI [→] ж | 308.53 | 27.9 | 43.2 | 11.3 | |
| 1-метил-1-хлорциклогексан* | крII [→] крI | 214.37 | 43.8 | | 34.7 | |
| | крI [→] ж | 234.52 | 7.0 | 50.8 | 9.6 | |
| 1-метил-1-хлорциклопентан* | крIII [→] крII | 164.20 | 7.8 | | -1.5 | |
| | крII [→] крI | 178.82 | 31.9 | | 32.6 | |
| | крI [→] ж | 189.05 | 3.9 | 43.6 | 5.9 | |
| 1,1-дихлорциклогексан | крII [→] крI | 225.0 | 40.7 | | 37.9 | |
| | крI [→] ж | 236.59 | 6.2 | 46.9 | 5.1 | |

* Вещества, образующие пластические кристаллы

типное влияние на термическое поведение этих соединений и на их способность образовывать пластические кристаллы. Так, монопроизводные C_5 и C_6 циклоалканов — вторичные спирты и хлориды — существуют в состоянии пластического кристалла, а метилциклоалканы, циклоалкантиолы и аминоциклоалканы не образуют такой фазы. Из всей совокупности диметилпроизводных цикlopентана и циклогексана только их 1,1-диметил- и цис-1,2-диметилзамещенные образуют пластические кристаллы.

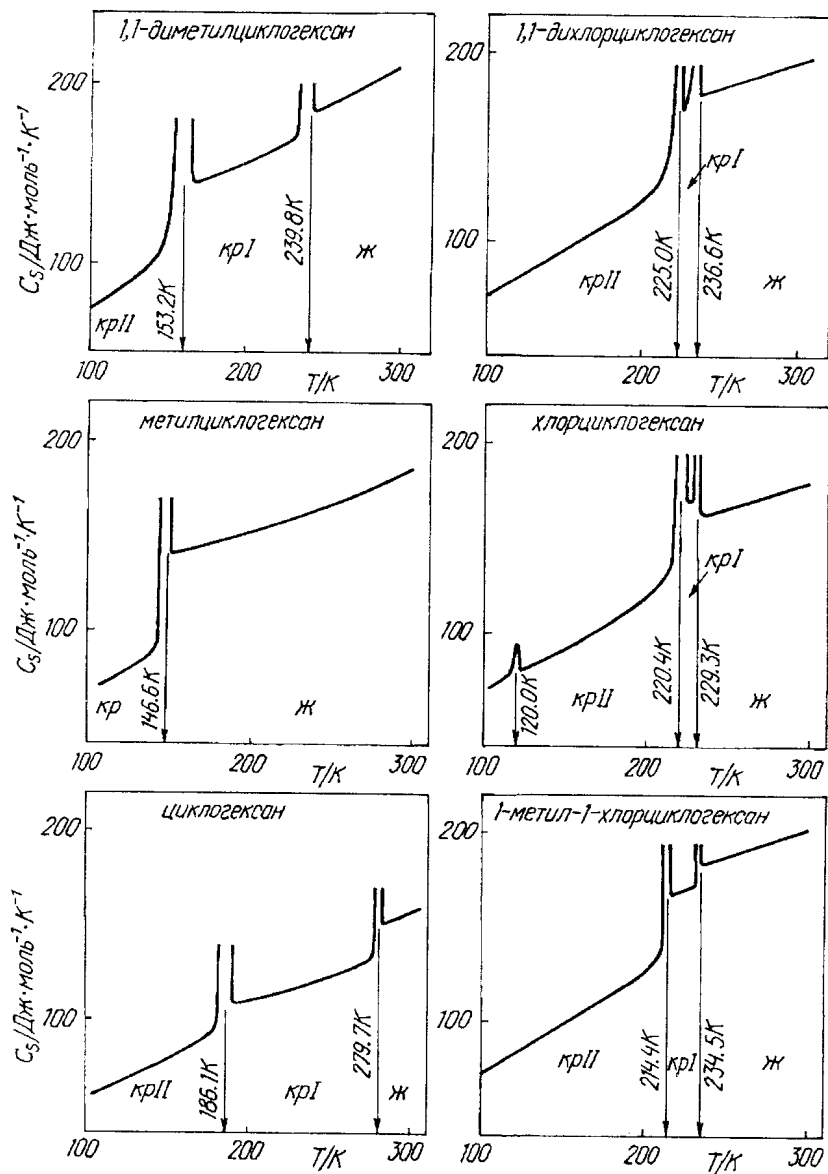


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости и фазовые переходы циклогексана и некоторых его производных в конденсированном состоянии в интервале 100–300 К (кр I — фаза пластического кристалла).

Особый интерес при таком рассмотрении представляют 1-метил-1-гидрокси- и 1-метил-1-хлорпроизводные циклопентана и циклогексана, в молекулах которых геминально сгруппированы заместители, соответствующие монозамещенные которых обладают существенно различным термическим поведением: моногидрокси- и монохлорциклоалканы существуют в состоянии пластического кристалла, а монометилциклоалканы — нет. Калориметрические исследования показали, что способность образовывать пластические кристаллы производными циклогексана и циклопентана не является аддитивным свойством. Неаддитивный характер этой способности проявляется и в том, что монометилциклоалканы не существуют в пластическом состоянии, а 1,1-диметилпроизводные уже существуют.

2. При сопоставлении пар сходных по структуре производных циклопентана и циклогексана видно, что производные циклопентана нередко обладают более сложным термическим поведением и имеют большее число твердофазных переходов (циклопентанол и циклогексанол, 1-метилциклопентанол и 1-метилциклогексанол и т. д.). Однако в парах хлорциклопентан — хлорциклогексан и циклопентанон — циклогексанон наблюдается противоположная ситуация.

3. Энтропии плавления в рядах сходных веществ могут различаться в 6–15 раз, что обусловлено, в основном, разным характером их термического поведения при $T < T_{\text{fus}}$. Более того, для веществ, образующих пластические кристаллы, отношения энтропии перехода “жесткий кристалл → пластический кристалл” к энтропии плавления и температурный интервал существования пластических кристаллов изменяются в очень широких пределах.

4. Существенно большее постоянство характерно для сумм энтропий твердофазных переходов и плавления $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^0) + \Delta_{\text{fus}} S_m^0]$ в рядах сходных веществ. Можно утверждать, что в моно- и дизамещенных производных циклогексана и циклопентана с числом волчков не более двух сумма $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^0) + \Delta_{\text{fus}} S_m^0]$ составляет в среднем около $50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Возможные отклонения от постоянства суммы в рядах структурноподобных веществ могут быть обусловлены образованием ассоциированных жидкостей при температурах, близких к T_{fus} . Это наблюдается, например, для циклогексанола [15] и особенно для циклопентанола, низкое значение суммы $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^0) + \Delta_{\text{fus}} S_m^0] = 21.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ которого обсуждалось в [14].

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ПРИ ПЕРЕХОДАХ “ЖЕСТКИЙ КРИСТАЛЛ → ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ”

Большие значения $\Delta_{\text{ис}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{ис}} C_s$ для переходов в состояние пластических кристаллов (см. табл. 2) обусловлены совокупностью нескольких причин.

Во-первых, при образовании пластического кристалла очень часто происходит изменение кристаллической структуры и плотности (мольного объема) вещества, что вносит соответствующий вклад в изменение энтропии $\Delta_{\text{пл}} S_m^0$ [26, 27, 28, 29].

Во-вторых, нами было показано [22, 23, 25], что переход в пластическое состояние сопровождается скачкообразным усложнением конформационного состава вещества. Так, в спектрах хлорпроизводных циклогексана и циклопентана и их 1-метил-

замещенных при $T < T_{\text{трс}}$ остается только одна полоса С-Сl-валентных колебаний наиболее стабильного конформера (рис. 2). Естественно предположить, что при $T > T_{\text{трс}}$ преодолевается не только барьер инверсии циклов, но и внутреннего вращения CH_3 - и других подобных волчков. Соответствующие вклады в энтропию и теплоемкость обозначим

$$\Delta_{\text{инв.}} S_m^0, \Delta_{\text{инв.}} C_s, \Delta_{\text{вл.вр.}} S_m^0, \Delta_{\text{вл.вр.}} C_s.$$

В-третьих, существуют многочисленные экспериментальные доказательства того, что в пластических кристаллах возможно общее вращение молекул или, по крайней мере, изменение их ориентаций. Соответствующие изменения термодинамических свойств обозначены $\Delta_{\text{орент.}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{орент.}} C_s$ (“ориентационные” вклады).

В каждом конкретном случае соотношения названных вкладов будут различными. Если пренебречь другими возможными изменениями при переходах “жесткий кристалл → пластический кристалл” — частот колебаний в

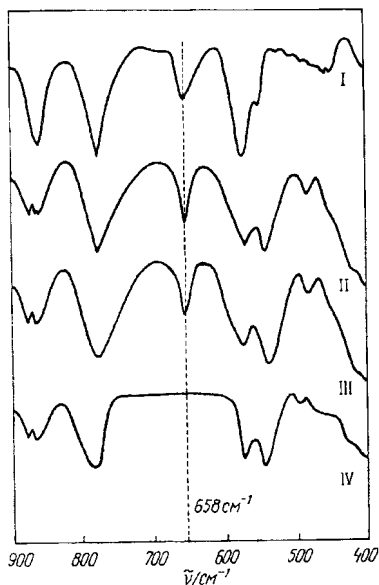


Рис. 2. ИК-спектры 1-метил-1-хлорциклогексана в различных агрегатных состояниях: I — газ при $T = 293$ К; II — жидкость при $T = 293$ К; III — пластический кристалл при $T = 223$ К; IV — жесткий кристалл при $T = 205$ К. Полоса 658 см^{-1} относится к С-Сl валентному колебанию конформера “кресло” с экваториальным расположением хлора

решетках и молекулах, концентрацией позиционных дефектов и т. п., то термодинамические величины, соответствующие этим переходам, можно представить в виде сумм:

$$\Delta_{\text{trs}} S_m^0 = \Delta_v S_m^0 + \Delta_{\text{инв.}} S_m^0 + \Delta_{\text{ин.вр.}} S_m^0 + \Delta_{\text{орienst.}} S_m^0, \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{trs}} C_s = \Delta_{\text{инв.}} C_s + \Delta_{\text{ин.вр.}} C_s + \Delta_{\text{орienst.}} C_s. \quad (2)$$

Методы расчета каждой из составляющих $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{trs}} C_s$ в соотношениях (1) и (2) изложены ниже.

ВКЛАДЫ ОБЪЕМНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

В $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$ И $\Delta_{\text{trs}} C_s$ ПРИ ПЕРЕХОДАХ

“ЖЕСТКИЙ КРИСТАЛЛ → ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ”

Согласно [26, 27], твердофазный переход вещества можно представить в виде суммы двух последовательных процессов: переход вещества из низкотемпературной в высокотемпературную фазу при постоянном объеме и температуре и изотермическое расширение высокотемпературной фазы до ее равновесного объема при данных давлении и температуре. Объемные вклады в энтропию и теплоемкость твердофазного перехода обусловлены вторым процессом.

Вклад объемных изменений в энтропию перехода “жесткий кристалл → пластический кристалл” рассчитывается по формуле

$$\Delta_v S_m^0 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \beta_v(V) dV,$$

где V_1 и V_2 — мольные объемы жесткого и пластического кристалла при температуре T_{trs} . Это выражение можно упростить [26, 27], приняв, что среднее значение коэффициента $\beta_v(V) = \left(\partial P / \partial T \right)_V$ в области от V_1 до V_2 остается постоянным при различных давлениях. Тогда

$$\Delta_v S_m^0 = \beta_v \cdot \Delta_{\text{инв}} V, \text{ где } \Delta_{\text{инв}} V = V_2 - V_1.$$

Таким образом, расчеты вкладов в энтропию твердофазного перехода объемных изменений возможны из $(p-V-T)$ -зависимостей веществ в области их фазовых переходов, исследованных для некоторых производных циклогексана Вюрфлингером [28, 29, 30]. Результаты расчетов $\Delta_v S_m^0$

представлены в таблицах 3 и 4, при этом для веществ, (p - V - T)-зависимости которых не были экспериментально изучены, принято, что $\Delta_v S_m^0 / \Delta_{tr} S_m^0 \approx 0.42$.

Вклад объемных изменений в теплоемкость твердофазного перехода можно оценить на основании соотношения:

$$\left(\frac{\partial (C_p / T)}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad [31]$$

Таблица 3

Результаты расчетов вкладов объемных изменений в энтропию переходов "жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл" некоторых производных циклогексана

| Соединение | T_{tr} , К | $\frac{10^6 \cdot \Delta_{tr} V}{M^3 \cdot \text{моль}^{-1}}$ | $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p$, МПа \cdot К $^{-1}$ | $\frac{\Delta_v S_m^0}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{tr} S_m^0}{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_v S_m^0}{\Delta_{tr} S_m^0}$ |
|-------------------|-----------------|---|---|---|--|--|
| циклогексан | 186.09 | 9.7 | 1.94 | 18.8 | 36.2 | 0.52 |
| хлорциклогексан | 220.4 | 6.53 | 1.81 | 11.8 | 36.3 | 0.32 |
| циклогексанон | 220.8 | 7.7 | 2.12 | 16.3 | 39.2 | 0.42 |
| циклогексанол | 265.50 | 7.95 | 1.76 | 14.0 | 33.2 | 0.42 |
| Среднее значение: | | | | | | 0.42 |

Таблица 4

Вклады инверсии циклов, внутреннего вращения валчков и объемных изменений кристаллов в изменения энтропии и теплоемкости перехода "жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл" некоторых производных циклогексана

| Соединение | T_{tr} , К | $\Delta_{tr} S_m^0$ | $\Delta_{int} S_m^0$ | $\Delta_{вр} S_m^0$ | $\Delta_v S_m^0$ | $S_{\text{циклвр}}$ | $\Delta_{in} C_p$ | $\Delta_{int} C_p$ | $\Delta_{вр} C_p$ |
|----------------------------|-----------------|---|----------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | | Дж \cdot моль $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$ | | | | | | | |
| циклогексан | 186.09 | 36.2 | 4.3 | — | 18.8 | 89.6 | 13.9 | 6.3 | — |
| 1,1-диметилциклогексан | 153.74 | 39.1 | 7.5 | 6.6 | <u>16.4</u> | 109.6 | 32.2 | 7.4 | 11.8 |
| цис-1,2-диметилциклогексан | 172.50 | 47.9 | 7.5 | 8.4 | <u>20.1</u> | 111.1 | 37.7 | 7.4 | 13.2 |
| циклогексанол | 265.50 | 33.2 | 12.7 | 5.8 | 14.0 | 113.2 | 22.7 | 10.5 | 7.3 |
| циклогексанон | 220.83 | 39.2 | 13.0 | — | 16.3 | 110.3 | 25.1 | 14.8 | — |
| хлорциклогексан | 220.40 | 36.3 | 13.9 | — | 11.8 | 114.5 | 17.6 | 9.1 | — |
| 1-метил-1-хлорциклогексан | 214.37 | 43.8 | 14.6 | 4.8 | <u>18.4</u> | 116.2 | 34.7 | 9.8 | 6.9 |
| 1,1-дихлорциклогексан | 225.00 | 40.7 | 7.6 | — | <u>17.1</u> | 119.4 | 37.9 | 7.5 | — |

Примечание. В столбце $\Delta_v S_m^0$ подчеркнутые значения для четырех веществ (1,1-диметилциклогексан, цис-1,2-диметилциклогексан, 1-метил-1-хлорциклогексан, 1,1-дихлорциклогексан) рассчитаны из предположения, что $\Delta_v S_m^0 / \Delta_{tr} S_m^0 \approx 0.42$ (см. табл. 3)

Поскольку (V-T)-изобары органических кристаллов обычно линейны или почти линейны в пределах погрешности экспериментальных измерений [27, 30, 31], то теплоемкости веществ при твердофазных переходах практически не зависят от давления и, следовательно, вклад объемных изменений в теплоемкость перехода "жесткий кристалл → пластический кристалл" может быть принят равным нулю.

ВКЛАДЫ ИНВЕРСИИ ЦИКЛОВ И ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ВОЛЧКОВ В $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$ И $\Delta_{\text{trs}} C_s$ ПРИ ПЕРЕХОДАХ "ЖЕСТКИЙ КРИСТАЛЛ → ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ"

Эти вклады рассчитаны нами с использованием методов, описанных в [32, 33]. Параметры потенциальных кривых инверсии циклов и потенциальные барьеры вращения волчков получены методами молекулярной механики в приближении невзаимодействующих молекул [22, 23, 25].

Из приведенных в табл. 4 значений следует, что для пластических кристаллов суммы $[\Delta_v S_m^0 + \Delta_{\text{инв.}} S_m^0 + \Delta_{\text{вн.вр.}} S_m^0]$ и $[\Delta_{\text{инв.}} C_s + \Delta_{\text{вн.вр.}} C_s]$ меньше значений $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{trs}} C_s$. Поэтому следует признать, что вклад в термодинамические свойства пластических кристаллов общего вращения или различных ориентаций молекул может быть достаточно большим.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ВКЛАДЫ В $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$ И $\Delta_{\text{trs}} C_s$ ПРИ ПЕРЕХОДАХ "ЖЕСТКИЙ КРИСТАЛЛ → ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ"

Нетрудно показать, что вращение молекул в пластических кристаллах существенно заторможено. В табл. 4 приведены значения энтропии общего вращения невзаимодействующих молекул при температурах T_{tr} , вычисленные по известному соотношению [32]:

$$S_{\text{общ.вр.}}(T) = R \left[\ln \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_A I_B I_C)^{1/2} + \frac{3}{2} \right] \quad (3)$$

Для всех веществ $S_{\text{общ.вр.}}(T_{\text{tr}})$ намного больше $\Delta_{\text{trs}} S_m^0$. Это однозначно свидетельствует о том, что общее вращение молекул в пластических кристаллах существенно заторможено. В некоторых случаях, как было показано Вюрфлингером [34] при моделировании пластического кристалла циклогексана методами молекулярной динамики, вращение возможно лишь относительно одной из осей.

Для интерпретации изменений энтропии при твердофазных переходах часто используется простая модель Гатри, МакКаллофа [35], согласно которой $\Delta_{\text{тр}} S_m^0$ определяется мольными долями n_i неэквивалентных ориентаций молекул в пластическом кристалле: $\Delta_{\text{тр}} S_m^0 \approx -R n_i \ln n_i$.

В приложениях этой модели к интерпретации $\Delta_{\text{тр}} S_m^0$ тетраэдрических молекул, бицикло(2,2,1)гептана [35] и в других случаях используется допущение, обычно недекларируемое, об энергетической эквивалентности всех различных ориентаций молекул в пластическом кристалле.

Однако эта упрощенная модель не дает возможности объяснить большое значение скачка теплоемкости $\Delta_{\text{тр}} C_s$ в 14–38 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (табл. 2) при переходах “жесткий кристалл → пластический кристалл”. Такое возрастание теплоемкости возможно, если в пластических кристаллах существуют различные ориентационные состояния с различной энергией, так как из соотношения [36]:

$$\Delta_{\text{ориент}} C_s = -\frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j>i}^n x_j (\Delta E_{ij})^2 \quad (4)$$

следует, что $\Delta_{\text{ориент}} C_s \neq 0$ только при $\Delta E_{ij} \neq 0$.

Представляется плодотворной следующая модификация модели Гатри, МакКаллофа [35] ориентационной неупорядоченности пластических кристаллов:

1. В пластических кристаллах происходит заторможенное вращение молекул от одной предпочтительной ориентации к другой с локальными минимумами энергии.

2. Различия частот решеточных колебаний — либраций центров тяжести молекул — в жестких и пластических кристаллах незначительны для изменения их вклада в термодинамические свойства. Частоты нормальных колебаний молекул также практически одинаковы в жестких и пластических кристаллах.

3. Энергетически наиболее устойчивой является основная ориентация молекул, соответствующая ориентации в жестком кристалле. Другие ориентации молекул — “пластические ориентации” энергетически менее устойчивы, чем основная. Схема энергетических уровней ориентационной неупорядоченности молекул представлена на рис. 3. В соответствии с предложенной энергетической диаграммой можно считать, что амплитуда крутильных колебаний молекул при переходе “жесткий кристалл → пластический кристалл” значительно изменяется. Вследствие этого изменения в пластическом кристалле становится возможным поворот молекул в кристаллической решетке на достаточно большой угол φ (в



Рис. 3. Модель энергетических состояний с различной ориентацией группы молекул в состоянии пластического кристалла: $\Delta_{\text{орент.}} E = E_{\text{пласт.}} - E_{\text{осн.}}$ — разность между энергией основной и средним значением энергии пластических ориентаций молекул.

пределе до 2π) с промежуточным образованием ориентационно устойчивых положений с минимумами энергии порядка $E_{\text{пласт.}}$.

Детальная информация о значениях $(E_{\text{пласт.}})_i$ и мольных долях различных ориентаций n_i , отвечающих минимумам энергии заторможенного общего вращения молекул в пластических кристаллах для производных циклогексана, отсутствует. Чтобы сделать численные оценки по предложенной модели пластического состояния (рис. 3), мы используем следующие допущения:

1. Принимается, что $(E_{\text{пласт.}})_i$ очень мало различаются между собой и энергетический уровень всех “пластических ориентаций” молекул характеризуется одним средним значением $(E_{\text{пласт.}})_{\text{среднее}}$.

2. Энтропии кристаллов всех “пластических ориентаций” одинаковы.

3. Доли (концентрации) “пластических ориентаций” в кристаллах могут быть оценены из условия:

$$K_{\text{пласт.}} = \exp(-\Delta_{\text{орент.}} G / RT),$$

$$\Delta_{\text{орент.}} G \approx \Delta_{\text{орент.}} E = E_{\text{пласт.}} - E_{\text{осн.}}$$

4. Изменения термодинамических свойств вследствие ориентационной неупорядоченности при переходе “жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл” могут быть вычислены из соотношений, аналогичных полученным для расчета вкладов конформационных превращений [36]:

$$\Delta_{\text{орент.}} S_m^0 = -R \sum_{i=1}^n n_i \ln n_i, \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{орент.}} C_s = -\frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^n n_i \sum_{j>1}^n n_j (\Delta_{\text{орент.}} E)^2, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{орент.}} H_m^0 = \sum_{i=2}^n n_i (\Delta_{\text{орент.}} E), \quad (7)$$

где n_i, n_j — доли молекул в i, j — “пластических ориентациях” (для каждого пластического кристалла в соответствии с принятыми допущениями $n_i = \text{const}$ для всех $i = (2, 3, \dots, n)$); $\Delta_{\text{ориент.}}E = E_{\text{пласт.}} - E_{\text{осн.}}$ — разница в энергиях основной и пластической ориентации; T — температура; $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}$, $\Delta_{\text{ориент.}}C_s$, $\Delta_{\text{ориент.}}H_m^{\circ}$ — изменения энтропии, теплоемкости и энтальпии вследствие изменения ориентаций молекул в пластическом кристалле.

Значения $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}C_s$ рассчитываются из экспериментальных значений $\Delta_{\text{trs}}S_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{trs}}C_s$ для производных циклогексана из соотношений (1) и (2). Так, например, для циклогексана $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}(186\text{ K}) = \Delta_{\text{trs}}S_m^{\circ} - \Delta_{\text{инт.}}S_m^{\circ} - \Delta_{\text{v}}S_m^{\circ} \cong 36.2 - 4.3 - 18.8 = 13.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta_{\text{ориент.}}C_s(186\text{ K}) = \Delta_{\text{trs}}C_s - \Delta_{\text{инт.}}C_s - \Delta_{\text{v}}C_s \cong 13.9 - 6.3 - 0 = 7.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Значения $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}C_s$ позволяют сделать оценки $\Delta_{\text{ориент.}}E$ и чисел неэквивалентных ориентаций $n_{\text{ориент.}}$. На рис. 4, 5 и 6 представлены зависимости $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}C_s$ от значений $n_{\text{ориент.}}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}E$, полученные с использованием соотношений (5) и (6). Для циклогексана при температуре его фазового перехода “жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл” $T_{\text{trs}} = 186.09\text{ K}$, проведя на этих графиках линии, соответствующие $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ} = 13.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}C_s = 7.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (табл. 5), получаем области условий $n_{\text{ориент.}}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}E$, отвечающие этим величинам. Область совместных решений, справедливых одновременно для $\Delta_{\text{ориент.}}S_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}C_s$, и обозначенная на рис. 4, 5 и 6 заштрихованными прямоугольниками, значительно уже и соответствует $\Delta_{\text{ориент.}}E \approx \approx 2.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $n_{\text{ориент.}} = 7$. Аналогичным образом были получены значения $\Delta_{\text{ориент.}}E$ и $n_{\text{ориент.}}$ для других соединений (табл. 5). По данным табл. 5 видно, что значения $\Delta_{\text{ориент.}}E$ меньше значений $\Delta_{\text{trs}}H_m^{\circ}$ фазового перехода “жесткий кристалл \rightarrow пластический кристалл”. Различия между значениями $\Delta_{\text{trs}}H_m^{\circ}$ и $\Delta_{\text{ориент.}}E$ могут быть обусловлены изменением энергетических состояний кристалла, не связанных с изменением ориентаций молекул в кристаллической решетке.

Естественно, возникает вопрос о физической интерпретации больших значений чисел неэквивалентных ориентаций в пластическом кристалле $n_{\text{ориент.}}$ (от 6 до 32, см. табл. 5), соответствующих локальным минимумам энергии. Большие значения $n_{\text{ориент.}}$, вероятно, обусловлены раз-

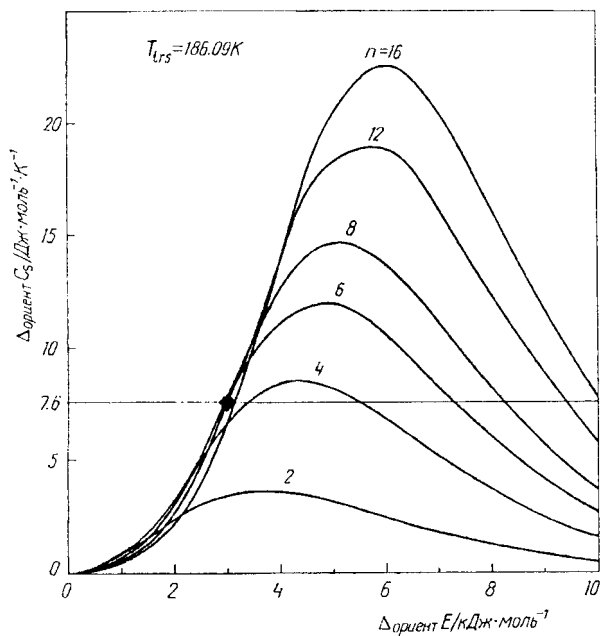


Рис. 4. Зависимость ориентационной теплоемкости от разности между энергией основной и средним значением энергии пластических ориентаций $\Delta_{\text{орент.}} E$ и числа неэквивалентных состояний $n_{\text{орент.}}$ для циклогексана при $T_{\text{trs}} = 186.09 \text{ K}$. \blacklozenge — область совместного согласования экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta_{\text{орент.}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{орент.}} C_s$.

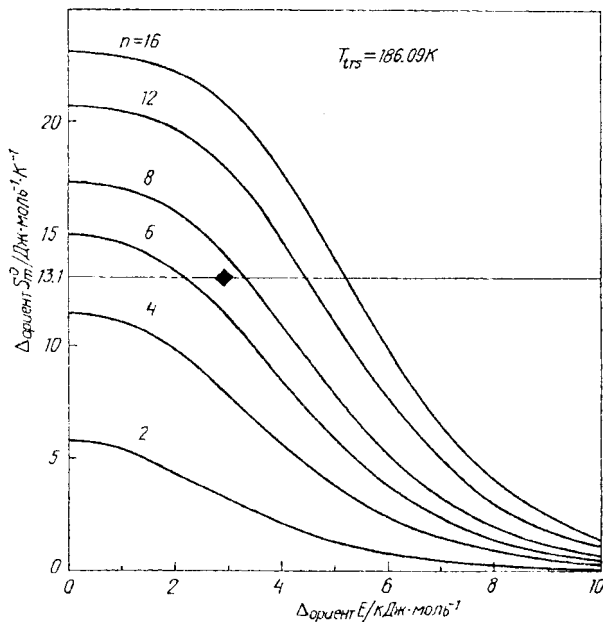


Рис. 5. Зависимость ориентационной энтропии от разности между энергией основной и средним значением энергии пластических ориентаций $\Delta_{\text{орент.}} E$ и числа неэквивалентных состояний $n_{\text{орент.}}$ для циклогексана при $T_{\text{trs}} = 186.09 \text{ K}$. \blacklozenge — область совместного согласования экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta_{\text{орент.}} S_m^0$ и $\Delta_{\text{орент.}} C_s$.

Таблица 5

“Ориентационные” вклады в энтропию и скачок теплоемкости перехода “жесткий кристалл → пластический кристалл” и параметры модели энергетических состояний молекул в пластических кристаллах некоторых производных циклогексана

| Соединение | T_{tr} К | $\Delta_{орент.} S_m^0$ | $\Delta_{орент.} C_p$ | $n_{орент.}$ | $\Delta_{орент.} E$ | $\Delta_n H_m^0$ |
|----------------------------|---------------|--|-----------------------|--------------|------------------------|------------------|
| | | Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | | кДж·моль ⁻¹ | |
| циклогексан | 186.09 | 13.1 | 7.6 | 7 | 2.9 | 6.74 |
| 1,1-диметилциклогексан | 153.74 | 8.6 | 13.0 | 7 | 3.7 | 5.99 |
| цис-1,2-диметилциклогексан | 172.50 | 11.9 | 17.1 | 12 | 4.4 | 8.26 |
| циклогексанол | 220.83 | 9.9 | 10.3 | 6 | 4.3 | 8.66 |
| хлорциклогексан | 220.40 | 10.6 | 8.5 | 6 | 3.8 | 8.01 |
| 1-метил-1-хлорциклогексан | 214.37 | 6.0 | 18.0 | 12 | 7.5 | 9.15 |
| 1,1-дихлорциклогексан | 225.00 | 16.0 | 30.4 | 32 | 7.4 | 9.38 |

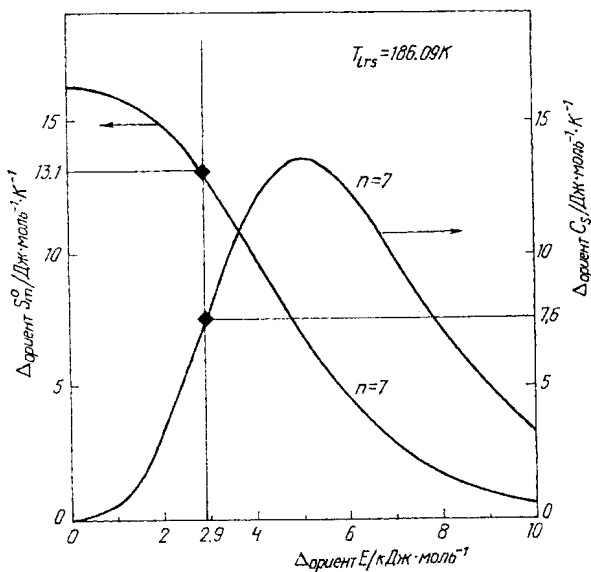


Рис. 6. Зависимость ориентационных энтропий и теплоемкости циклогексана от разности между энергией основной и средним значением энергии пластических ориентаций $\Delta_{орент.} E$ при числе неэквивалентных ориентаций $n_{орент.} = 7$ при $T_{tr} = 186.09$ К. \blacklozenge — области согласования экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta_{орент.} S_m^0$ и $\Delta_{орент.} C_p$.

личной координацией поворотов молекул в узлах кристаллической решетки. Если для каждой молекулы существует m положений, соответствующих потенциальным минимумам энергии при повороте молекулы, а k — координационное число для каждой молекулы в кристалле, то общее число различных ориентаций всего комплекса k -координирован-

ных молекул составит $n = m^{(k+1)}$. При такой интерпретации большие значения чисел $n_{\text{ориент.}}$ оправданы.

В модели пластических кристаллов Попла и Караша [37], в которой учтены две подрешетки пластического кристалла — “правильная” и “неправильная” — вводится представление, соответственно, о двух типах координационных чисел. Число возможных конфигураций молекул для их модели также может быть достаточно большим.

В ряду представленных в табл. 2 веществ циклогексанол и циклопентанол имеют аномально низкие значения $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^{\circ}) + \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ}]$ и $\Delta_{\text{us}} C_s$. Вероятно, после образования пластических кристаллов в циклопентаноле при $T > 202.6$ К и циклогексаноле при $T > 265.5$ К молекулы преимущественно ориентированы за счет образования водородных связей. При плавлении этих веществ упорядоченность отчасти сохраняется и поэтому аномально низки величины $[\Sigma(\Delta_{\text{trs},i} S_m^{\circ}) + \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ}]$ и $\Delta_{\text{us}} C_s$.

Заключение

Предложенная в настоящей работе модель энергетических состояний молекул дает возможность определять важнейшие параметры пластических кристаллов — среднюю разность в энергиях основной и “пластических” ориентаций молекул и число неэквивалентных ориентаций. Это в перспективе будет способствовать решению многих фундаментальных проблем, связанных с исследованиями пластических кристаллов:

1. Созданию методов прогнозирования возможности образования веществами пластических кристаллов и температурной области их существования.
2. Разработке методов оценки возможных различий в физических свойствах веществ при переходах “жесткий кристалл → пластический кристалл”.

Существенно важной проблемой является и поиск технических применений пластических кристаллов.

Литература

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М., 1982. Ч. 1, 2. 290 с.
2. Астон Дж. Пластические кристаллы. // Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., 1967. С. 488-532.
3. Timmermans J. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 18. P. 1.

4. Липневский В. А. и др. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. С. 767; 1967. Т. 172. С. 863.
5. Сергеев Т. Б., Батюк В. А. Криохимия. М., 1978. 295 с.
6. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Установка для измерения теплоемкости веществ в области 5–330 К. // Термодинамика орг. соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
7. TRC Thermodynamic Tables - Hydrocarbons, The Texas A&M University System, College Station, USA, 1994, m-Tables.
8. Douslin D. R., Huffman H. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. P. 173.
9. Gross M. E., Oliver G. D., Huffman H. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 2801.
10. Huffman H. M., Todd S. S., Oliver G. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 584.
11. Huffman H. M. // Personal Commun., U. S. Bur. Mines, Bartlesville, OK. 1948. Sept. 3. P. 176.
12. Huffman H. M., Parks G. S., Barmore M. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 3876.
13. Huffman, H. M. // Personal Commun., U. S. Bur. Mines, Bartlesville, OK. 1948. Jan. 10. P. 25.
14. Кабо Г. Я., Дикь В. В., Козыро А. А., Красулин А. П., Севрук В. М. // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 953.
15. Adachi K., Suga H., Seki S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41. P. 1073.
16. Berg W. T., Scott D. W., Hubbard W. N., Todd S. S., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Osborn A. G., Douslin D. R., McCullough J. P. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 1425.
17. Messerly J. F., Todd S. S., Guthrie G. B. // J. Chem. and Eng. Data. 1967. Vol. 12. P. 426.
18. Nakamura N., Suga H., Seki S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. Vol. 53. P. 2755.
19. Шваро О. В. Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1987. 204 с.
20. Finke H. L., Messerly J. F., Lee-Bechtold S. H. // J. Chem. Thermodyn. 1981. Vol. 13. P. 345.
21. Van de Vloed A. // Bull. Soc. chim. belg. 1939. Vol. 48. P. 229.
22. Дикь В. В., Кабо Г. Я., Козыро А. А., Красулин А. П., Севрук В. М. // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25. P. 1169.
23. Дикь В. В., Кабо Г. Я., Козыро А. А., Красулин А. П., Севрук В. М. // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 1001.
24. Kobashi K., Oguni M. // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 979.
25. Кабо Г. Я., Блохин А. В., Козыро А. А., Дикь В. В., Ivashkevich L. S., Krasulin A. P., Sevruk V. M., Frenkel M. // Thermochim. acta. 1998. Vol. 313. P. 111.
26. Fortune G. C., Malcolm G. N. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. P. 876.
27. Sandrock R., Schneider G. M. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1983. Bd. 87. S. 197.
28. Wisotzki K. D., Wurflinger A. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. Vol. 43. P. 13.
29. Reimbauer M., Schulte L., Wurflinger A. // Z. phys. Chem. 1990. Bd. 166. S. 53.
30. Jenau M., Wurflinger A. // Z. phys. Chem. 1997. Bd. 199. S. 255.
31. Naoki M., Nose T. // J. Polym. Sci.: B. 1975. Vol. 13. P. 1747.
32. Frenkel M. L., Кабо Г. Я., Marsh K. N., Roganov G. N., Wilhoit R. C. Thermodynamics of organic compounds in the gas state. Vol. 1, 2. USA: TRC Data Series, 1994. 803 p.
33. Кабо Г. Я., Роганов Г. Н., Френкель М. Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Мн., 1986. 224 с.
34. Wurflinger A. // Z. phys. Chem. 1994. Vol. 186. P. 183.
35. Guthrie G. B., McCullough J. P. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 18. P. 53.
36. Полещук П. А., Кабо Г. Я., Френкель М. Л. // Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1105.
37. Pople J. A., Karasz F. E. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 18. P. 28.