

А. В. БЛЮХИН, М. Б. ЧЕРЕПЕННИКОВ, Г. Я. КАВО

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ

ВВЕДЕНИЕ

Существуют кристаллические фазы веществ, в которых молекулы (или многоатомные ионы) вращаются при практически неизменном положении их центров тяжести. Такие кристаллы называют «пластическими» [1] или ориентационно-разупорядоченными, и они отличаются от обычных «жестких» кристаллов динамической ориентационной разупорядоченностью молекул, а от жидких кристаллов – существенно более высокими барьерами для перемещения центров тяжести масс [2]. Эти структурные особенности «пластических» кристаллов проявляются в термодинамических, механических, диэлектрических, спектральных свойствах, а также изменении типа кристаллической решетки по сравнению с «жесткими» кристаллами вещества. Одним из наиболее распространенных и надежных методов обнаружения пластических кристаллов является калориметрическое измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии. При этом если вещество образует «пластические» кристаллы, то для его энтропий твердофазного перехода (или одного из нескольких) и плавления обычно выполняются следующие соотношения: $\Delta_{tr}S \geq 2R$ и $\Delta_{fus}S \leq R$ соответственно [1, 3]. К настоящему времени для нескольких сотен веществ установлено существование «пластических» фаз калориметрическими методами [2, 3]. Критериями существования в состоянии «пластического» кристалла также могут быть: соотношение энтропий твердофазного перехода и плавления $\Delta_{tr}S/\Delta_{fus}S \geq 1$ [4], значительное уменьшение плотности при переходе «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл и существование «пластической» фазы в одном из подвидов кубической решетки.

Считается, что вещества с «глобульными» молекулами склонны к образованию «пластических» фаз [1]. Однако нами было показано [4], что на основе простых структурных представлений пока еще нельзя предсказать ни образование веществом «пластического» кристалла, ни температурные границы его существования. Само понятие «глобульности» молекулы является, скорее, качественным, а ее количественными критериями, вероятно, могут быть число симметрии общего вращения молекул σ и ацентрический параметр χ , рассчитываемый по формуле [5]:

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C}, \quad (1)$$

где A, B, C — вращательные постоянные молекул, равные $[h^2/(8\pi^2 I_X)]$; I_X — главные моменты инерции молекул ($X = A, B, C$). Величина χ может изменяться в пределах от -1 до $+1$. Когда три главных момента инерции молекулы одинаковы, то $\chi = 0$ и молекула обладает максимальной «глобульностью». Молекулы типа асимметричного волчка, для которых $I_A > I_B > I_C$, разделяются на «сплюснутые» ($\chi \geq 0$) и «вытянутые» ($\chi < 0$), а максимально асимметричным структурам соответствует χ , равный -1 или $+1$.

Переход кристаллов в пластическое состояние сопровождается дискретным изменением энтропии, теплоемкости, плотности вещества, структуры кристаллической решетки, снятием запретов на внутреннее вращение молекул и инверсию циклов и появлением ориентационного беспорядка молекул, обусловленного их заторможенным общим вращением в узлах кристаллической решетки. Термодинамические параметры переходов «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл могут быть определены как сумма нескольких составляющих [4]:

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} C_s = \Delta_v C_s + \Delta_{\text{вн.вращ}} C_s + \Delta_{\text{инв}} C_s + \Delta_{\text{ориент}} C_s, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S = \Delta_v S + \Delta_{\text{вн.вращ}} S + \Delta_{\text{инв}} S + \Delta_{\text{ориент}} S, \quad (3)$$

где $\Delta_v S$ — вклад, обусловленный увеличением объема (уменьшением плотности) вещества при указанном переходе, который можно рассчитать на основе p, V, T -данных следующим образом:

$$\Delta_v S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} (\beta_v(V)) dV = \overline{\beta}_v \cdot \Delta_{\text{ис}} V, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{ис}} V = V_2 - V_1$, V_2 и V_1 — молярные объемы «пластического» и «жесткого» кристаллов соответственно при температуре фазового перехода; $\overline{\beta}_v$ — средний коэффициент давления для «пластического» кристалла в интервале от V_1 и V_2 ; $\Delta_{\text{вн.вращ}} S$ и $\Delta_{\text{инв}} S$ — вклады внутреннего вращения в молекулах и инверсии циклов в энтропию «пластического» кристалла, определяемые числом волчков и циклов, для которых возможна инверсия, на основе их приведенных моментов инерции и потенциальных функций вращения $V(\varphi)$; $\Delta_{\text{ориент}} S$ — вклад в энтропию, обусловленный общим заторможенным вращением (переориентациями) молекул в «пластическом» кристалле, величина которого является функцией числа неэквивалентных ориентаций молекул $n_{\text{ориент}}$, соответствующих потенциальным минимумам энергии H_1 (в качестве примера на рис. 1 представлена диаграмма энергетических состояний молекул в «пластическом» кристалле алмадмантана).

Аналогичным образом интерпретируются вклады в изменение теплоемкости вещества при рассматриваемом переходе (уравнение (2)). Величины $\Delta_v C_s$ могут быть оценены на основе следующего соотношения:

$$\left(\frac{\partial(C_s/T)}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \quad (5)$$

и, поскольку ($V-T$)-изобары органических кристаллов почти линейны, пренебрежимо малы. Следует отметить, что ориентационные вклады $\Delta_{\text{ориент}} C_s$ отличны от

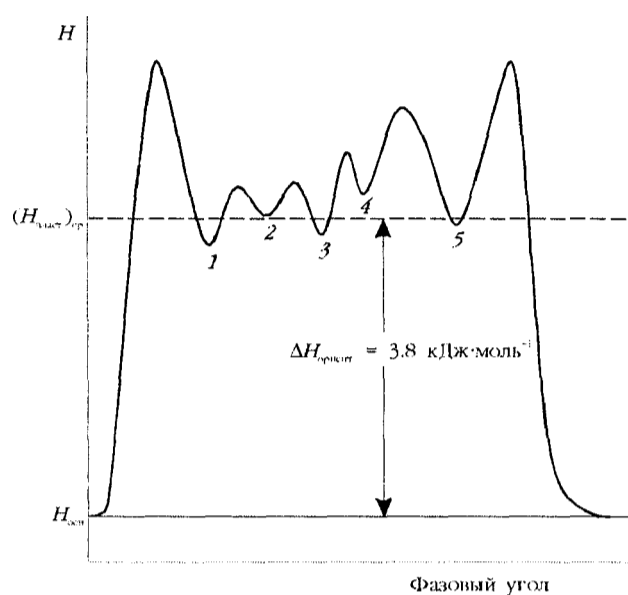


Рис. 1. Схема уровней ориентационной неупорядоченности молекул алмазана в состоянии «пластического» кристалла

нуля только в том случае, когда в «пластическом» кристалле имеются различные по энергии ориентационные состояния молекул ($\Delta_{\text{ориент}} C_s \neq 0$ только при $\Delta H_{ij} \neq 0$, где ΔH_{ij} – разность энергий между i - и j -ориентациями молекулы).

Таким образом, в общем случае изучение методами термодинамики параметров ориентационной неупорядоченности молекул в «пластических» кристаллах существенно осложняется из-за необходимости учета вкладов, обусловленных снятием запретов на внутреннее вращение и инверсию циклов в молекулах веществ.

В связи с этим нами выполнено исследование термодинамических свойств ряда клеточных углеводородов, каркасная структура молекул которых существенно ограничивает возможности инверсии циклов: пентациклоундекана, гептацикло-тетрадекана и алмазана, и обоснована методика оценки числа неэквивалентных ориентаций $n_{\text{ориент}}$ и средней разности в энергиях «основной» и «пластических» ориентаций молекул $\Delta_{\text{ориент}} H$ в их «пластических» кристаллах.

Известно также, что образование межмолекулярной водородной связи существенно усложняет термическое поведение веществ в конденсированном состоянии, что обуславливает несомненный интерес к исследованию фазовых переходов гидроксилпроизводных алмазана и влияния водородных связей на параметры ориентационной неупорядоченности молекул в их кристаллах.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых превращений клеточных углеводородов и некоторых алмазанолов в конденсированном состоянии, рассчитаны ориентационные вклады в теплоемкость и энтропию их «пластических» кристаллов, выполнен рентгеноструктурный анализ высоко- и низкотемпературных кристаллических фаз алмазанолов, определена энергия водородной связи в различных фазах алмазанолов по данным ИК-спектров. На

основе полученных данных вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул ($n_{\text{орент}}$ и $\Delta_{\text{орент}}H$) в «пластических» кристаллах изученных веществ.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы адамантана, 1-адамантанола, 2-метил-2-адамантанола, пентациклоундекана ($C_{11}H_{14}$) и гептациклотетрадекана ($C_{14}H_{16}$) были дополнительно очищены сублимацией при 333 К / 0,5 кПа, 323 К / 0,4 кПа, 308 К / 0,4 кПа, 353 К / 0,2 кПа и 353 К / 0,3 кПа соответственно. При этом адамантан и гептациклотетрадекан были предварительно очищены перекристаллизацией из ацетона и пропана соответственно. Чистота образцов (табл. 1) определена методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора, условия хроматографического анализа приведены в табл. 1.

Теплоемкости и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии в интервале 5–320 К измерены в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) и описанном ранее [6–8]. Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 К составляет $\pm 0,4\%$, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 К и становится равной $\pm 2\%$ в интервале 5–10 К.

Измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ при температурах выше 290 К выполнено на усовершенствованной и автоматизированной установке ДСК типа теплового моста, подробно описанной ранее [9, 10]. Точность определения теплоемкости веществ указанным методом оценивается примерно в $\pm 2\%$ [9]. Температуры фазовых переходов определялись как проекции на ось температур точки пересечения касательных к кривой теплоемкости низкотемпературной фазы и к восходящей ветви эффективной теплоемкости вещества в области фазового перехода. Энтальпии фазовых переходов определялись интегрированием эффективной теплоемкости вещества в области фазовых переходов за вычетом регулярных составляющих теплоемкости образца до и после превращения.

Таблица 1

Условия хроматографического анализа и чистота образцов

Вещество	Хроматограф	Неподвижная фаза	Давление азота на входе, кПа	Характеристики стальной колонки (диаметр d , длина l , температура t)	Чистота образцов, % (масс.)
Адамантан	Chrom-5	5 % ПЭГ на Инертоне AW-DMCS	76	$d = 4$ мм, $l = 3$ м, $t = 333$ К	99,98
1-адамантанол	Цвет-800	5 % DC-550 на Инертоне AW-DMCS	136	$d = 3,8$ мм, $l = 3$ м, $t = 383$ К	99,98
2-метил-2-адамантанол	Цвет-800	10 % ПФМС + 1,5 % ПЭГА на термообработанном тефлоне	136	$d = 3,8$ мм, $l = 2$ м, $t = 383$ К	99,94
Пентациклоундекан	Chrom-5	30 % ПФМС-4 на Хромасорбе W	120	$d = 7$ мм, $l = 3$ м, t от 363 К до 573 К со скоростью 0,03 К·с ⁻¹	98,90
Гептациклотетрадекан	Chrom-5	30 % ПФМС-4 на Хромасорбе W	120	$d = 3$ мм, $l = 3$ м, t от 363 К до 573 К со скоростью 0,03 К·с ⁻¹	99,80

Энтальпии сублимации определены в дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре типа Кальве МИЦ-200 в специальных калориметрических ячейках, описанных ранее [11]. Давление насыщенного пара измерено интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция установки и методика измерения подробно описаны ранее [12, 13].

Рентгеноструктурный анализ порошкообразных образцов 1-адамантола и 2-метил-2-адамантола осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием Co в качестве источника рентгеновского излучения и самописцем в качестве регистрирующего устройства, при этом точность определения угла 2θ составляла не менее $0,01^\circ$. Для получения рентгенограмм высокотемпературных кристаллических фаз спиртов использовалась высокотемпературная приставка ГПВТ-1500 с кюветами из жаропрочной стали и точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ К.

Регистрация ИК-спектров кристаллических 1-адамантола, 2-метил-2-адамантола и их растворов в CCl_4 в диапазоне $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ проводилась на IR-75 спектрометре фирмы «Karl Zeiss». При исследовании кристаллов использовались таблетки, полученные спрессовыванием кристаллического образца с KBr (массовая доля вещества в таблетке составляла около 0,5 %). ИК-спектры растворов регистрировались в тонких пленках жидкости между пластинами KBr. Спектры высокотемпературных кристаллических фаз получены с использованием термостабируемой кюветы «Karl Zeiss», температура которой определялась встроенной железо-константановой термопарой, при этом точность поддержания температуры составляла ± 2 К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ПЛАВЛЕНИЯ

Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления приведены в табл. 2, из которой видно, что области существования ($T_{\text{ис}} - T_{\text{пл}}$) рассматриваемых веществ в состоянии «пластического» кристалла (фаза крI) довольно велики и составляют от 85 К (для гептациклотетрадекана) до 330 К (для адамантана).

Температурные зависимости теплоемкости в конденсированном состоянии исследованных нами веществ представлены на рис. 3.

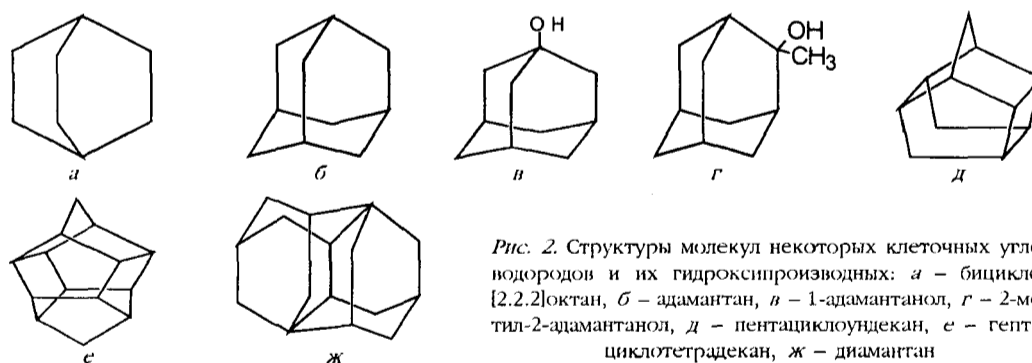


Таблица 2

Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных

Соединение	Переход	T, К	$\Delta_m H_m^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_m S_m^0$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		Литература
				$\Delta_m S_m^0$	$\Delta_m C_p$	
Бицикло[2.2.2]октан C ₈ H ₁₄	крI→крI	164,3	4,59	27,9	10,4	[14]
	крI→ж	447,5	8,35	18,7	14,9	
Адамантан C ₁₀ H ₁₆	крI→крI	208,6	3,38	16,2	8,9	[15]
	крI→ж	543,2	13,80	25,4	0	[16]
1-адамантанол C ₁₀ H ₁₆ ОН	крI→крI	357,1	11,29	31,6	80,3	эта работа
	крI→ж	552,9	12,36	22,4	10,0	
2-метил-2-адамантанол C ₁₀ H ₁₆ СН ₃ ОН	крI→крI	367,5	18,66	50,8	100,3	эта работа
	крI→ж	488,8	7,38	15,1	17,1	
Пентагидроиндидекан C ₁₁ H ₁₄	крI→крI	164,4	4,86	29,6	36,8	[17]
	крI→ж	475,8	6,38	13,5	13,7	
Гептагидротетрадекан C ₁₄ H ₁₆	крI→крI	355,0	14,67	41,4	49,1	[6]
	крI→ж	440,0	5,57	12,6	3,4	
Диамантан C ₁₄ H ₂₀	крIII→крI	407,2	4,46	10,8	2,2	[18]
	крII→крI	440,4	8,96	20,2	12,5	
	крI→ж	517,9	8,64	16,8	3,9	

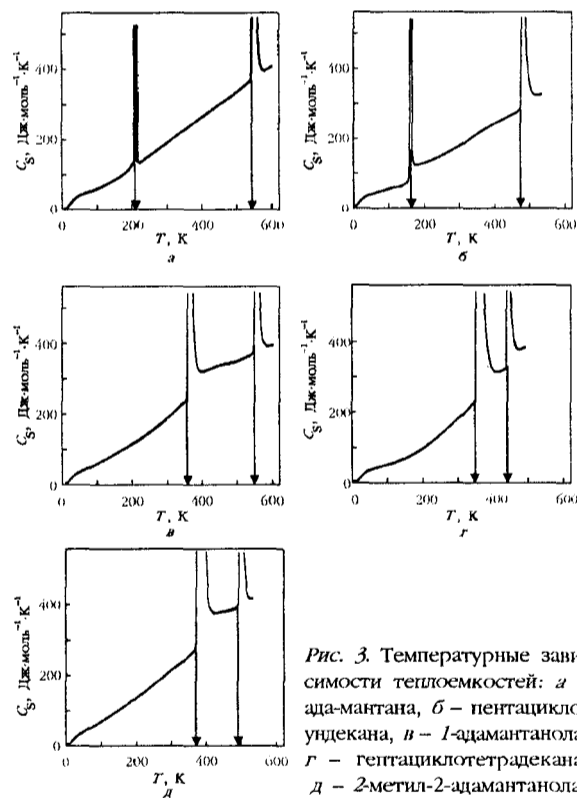


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкостей: а – адамантана, б – пентагидроиндидекана, в – 1-адамантанола, г – гептагидротетрадекана, д – 2-метил-2-адамантанола

2.2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ АДАМАНТАНА, 1-АДАМАНТАНОЛА И 2-МЕТИЛ-2-АДАМАНТАНОЛА

Структуры «жесткого» (крII) и «пластического» (крI) кристаллов адамантана изучены ранее [19–23], типы и параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 3. Результаты выполненного нами рентгеноструктурного анализа низкотемпературных и высокотемпературных (крII и крI соответственно) кристаллических фаз 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола представлены на рис. 4 и в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что переходы крII \rightarrow крI адамантана и его гидроксипроизводных сопровождаются сменой типа кристаллической решетки с тетрагональной или ромбической на кубическую гранецентрированную, а рентгеновские плотности кристаллов отличаются более чем на 10 %, что подтверждает отнесение высокотемпературных кристаллических фаз этих веществ к «пластическим» кристаллам.

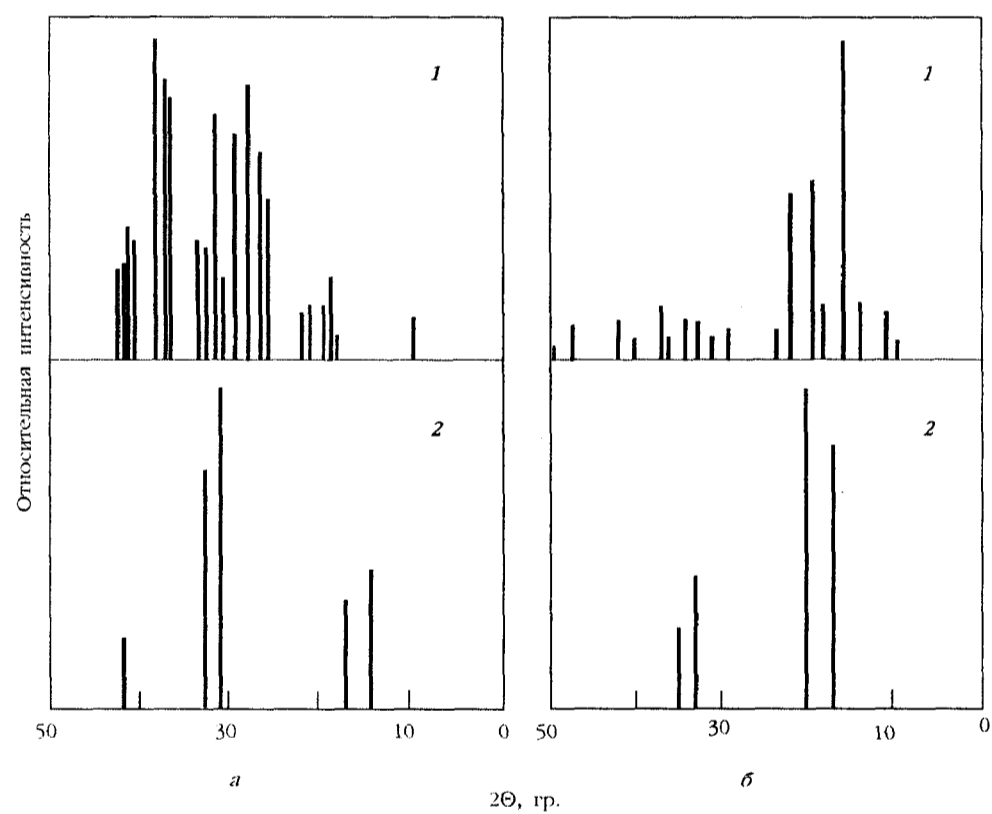


Рис. 4. Результаты рентгеноструктурного анализа низкотемпературных (1 – крII) и высокотемпературных (2 – крI) кристаллических фаз адамантанолов: а – 1-адамантанола, б – 2-метил-2-адамантанола

Таблица 3

Типы и параметры кристаллических решеток крII и крI алмазана, 1-адамантинола и 2-метил-2-адамантинола

Соединение	Фаза	T, К	Тип решетки	Параметры решетки	Плотность D_s , г·см ⁻³	Литература
Алмазан	крII	200	$R\bar{4}2_1c$	$a = 6,60 \text{ \AA}, c = 8,81 \text{ \AA}, z = 2, V_0 = 393,1 \text{ \AA}^3$	1,15	[19 – 23]
	крI	295	$Fm\bar{3}m$	$a = 9,455 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 845,2 \text{ \AA}^3$	1,07	
1-адамантинол	крII	294	$R\bar{4}2_1c$	$a = 11,25 \text{ \AA}, c = 6,90 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 873,30 \text{ \AA}^3$	1,16	эта работа
	крI	423	$F\bar{4}3c$	$a = 9,91 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 973,24 \text{ \AA}^3$	1,04	
2-метил-2-адамантинол	крII	296	$Rcc2$	$a = 9,47 \text{ \AA}, b = 10,70 \text{ \AA}, c = 9,25 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 937,29 \text{ \AA}^3$	1,18	эта работа
	крI	423	$F\bar{4}3c$	$a = 10,28 \text{ \AA}, z = 4, V_0 = 1086,37 \text{ \AA}^3$	1,02	

2.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для клеточных углеводородов, представленных в табл. 2, соблюдается примерное постоянство сумм энтропий всех твердофазных переходов и плавления: $\Sigma(\Delta_{ис}S_i) = (47 \pm 7) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, которое отмечалось нами и ранее для производных циклогексана и циклопентана [4, 24]. Однако более точно значения $\Sigma(\Delta_{ис}S_i)$ клеточных углеводородов описываются следующим корреляционным уравнением:

$$\Sigma(\Delta_{ис}S_i) = -0,153 \cdot \ln(I_{\text{АВС}}) - 0,035 \cdot \ln(\sigma), \quad (6)$$

где $I_{\text{АВС}}$ (кг³·м⁻⁶) и σ – произведения главных моментов инерции и числа симметрии общего вращения молекул. Отклонение рассчитанных значений $\Sigma(\Delta_{ис}S_i)$ от экспериментальных составляет в среднем около 10 % (табл. 4), что удовлетворительно для такого рода корреляций.

Энтропии твердофазных переходов «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл для клеточных углеводородов различаются в 1,5–2,5 раза (см. табл. 2). Более того, очень велики и различия в скачках теплоемкости при этом переходе (см. табл. 2), и установление какой-либо корреляции их со структурными параметрами молекул оказалось безуспешным. (В расчетах принято, что для алмазана «пластическим» кристаллом является крI, поэтому температура перехода «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл равна 440,4 К, а в качестве изменения энтропии и скачка теплоемкости при этом переходе использованы суммы энтропий и скачков теплоемкости при переходах крIII → крII и крII → крI (см. табл. 1).)

Для клеточных углеводородов, в молекулах которых отсутствует внутреннее вращение и инверсия циклов, уравнения (2) и (3) принимают следующий вид:

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{III.кр}} C_s = \Delta_{\text{ориент}} C_s, \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{III.кр}} S = \Delta_v S + \Delta_{\text{ориент}} S. \quad (8)$$

Ранее [4] было установлено, что для производных циклогексана отношение $(\Delta_v S / \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{III.кр}} S)$ составляет в среднем 0,4. Это значение из-за отсутствия экспери-

Таблица 4

Суммы энтропий твердофазных переходов и плавления, ориентационные вклады в энтропии «пластических» кристаллов, произведения главных моментов инерции, числа симметрии и параметры ацентричности молекул для клеточных углеводородов

Соединение	T, K	Δж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹				I _{ABC} ·10 ¹⁵⁵ , кг ³ ·м ⁶	σ	χ
		Σ(Δ _{гр} S)	Σ(Δ _{гр} S)*	Δ _{ориент} S	Δ _{ориент} S**			
C ₈ H ₁₄	164,3	46,6	46,8	16,2	19,1	43,774	6	-1,00
C ₁₀ H ₁₆	208,6	41,6	46,6	9,4	8,9	124,647	12	0,00
C ₁₁ H ₁₄	164,4	43,1	46,7	1,2	17,9	139,381	1	-0,31
C ₁₄ H ₁₆	355,0	54,0	46,5	24,0	20,0	495,864	4	-1,00
C ₁₄ H ₂₀ ³	440,4	47,8	46,4	18,0	18,9	755,594	6	-1,00

* Вычислено по уравнению (6).

** Вычислено по уравнению (9).

ментальных данных, необходимых для расчета Δ_vS по уравнению (4), и было использовано для клеточных углеводородов в дальнейших вычислениях. Тогда

$$\Delta_{\text{ориент}}S = \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}}S - \Delta_vS = \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}}S - 0,4\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}}S = 0,6\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}}S. \quad (9)$$

Значения Δ_{ориент}S для клеточных углеводородов, полученные по уравнению (9), приведены в табл. 4 и могут быть удовлетворительно описаны следующим корреляционным соотношением:

$$\Delta_{\text{ориент}}S = -6,020 \cdot 10^{-3} \cdot R \ln(I_{\text{ABC}}) + 8,325 \cdot \chi - 0,311 \cdot R \ln(\sigma). \quad (10)$$

Следует отметить, что распространение корреляционных соотношений (6) и (10) на другие классы веществ может привести к большим ошибкам.

В наших предшествующих работах [4, 24] было показано, что для интерпретации численных значений Δ_{ориент}S и Δ_{ориент}C_s при переходах в состояние «пластического» кристалла плодотворна модель, согласно которой:

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

2. Различия частот колебаний – вибраций центров тяжести молекул – в «жестких» и «пластических» кристаллах несущественны для изменения их вклада в термодинамические свойства. Частоты нормальных колебаний молекул в «жестких» и «пластических» кристаллах различаются несущественно.

3. Энергетически наиболее устойчивой является основная ориентация молекул с энергией H_{осп}, соответствующая ориентации в «жестком» кристалле. Другие ориентации молекул – «пластические» ориентации энергетически менее устойчивы, чем основная. В «пластическом» кристалле становится возможным поворот молекул в кристаллической решетке относительно одной или нескольких осей на достаточно большой угол φ (в пределе до 2π) с промежуточным образованием ориентационно устойчивых положений с минимумами энергии порядка H_{пласт}.

Из-за отсутствия сведений о числе «пластических» ориентаций и их энергий при количественных расчетах по этой модели необходимо использовать следующие допущения:

1. Энергии «пластических» ориентаций (H_{пласт})_i очень мало различаются между собой и энергетический уровень всех «пластических» ориентаций молекул характеризуется одним средним значением (H_{пласт})_{ср}.

2. Энтропии кристаллов всех «пластических» ориентаций одинаковы.
 3. Доли «пластических» ориентаций могут быть оценены из следующих условий:

$$K_{\text{пласт}} = \frac{(n_{\text{ориент}} - 1) \cdot x_{\text{пласт}}}{x_{\text{осн}}}, \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} G = -RT \ln K_{\text{пласт}} = \Delta_{\text{ориент}} H - T\Delta S = [(H_{\text{пласт}})_{\text{ср}} - H_{\text{осн}}] - RT \ln(n_{\text{ориент}} - 1), \quad (12)$$

где $x_{\text{пласт}}$ – мольная доля молекул, находящихся в одной из «пластических» ориентаций; $x_{\text{осн}}$ – мольная доля молекул, находящихся в «основной» ориентации.

4. Вклады в термодинамические свойства «пластических» кристаллов, обусловленные ориентационной неупорядоченностью молекул, могут быть вычислены из соотношений, аналогичных полученным для расчета вкладов конформационных превращений [25]:

$$\Delta_{\text{ориент}} C_s = \frac{1}{RT^2} \cdot (n_{\text{ориент}} - 1) \cdot x_{\text{осн}} \cdot x_{\text{пласт}} \cdot (\Delta_{\text{ориент}} H)^2, \quad (13)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} S = -R \cdot [x_{\text{осн}} \cdot \ln x_{\text{осн}} + (n_{\text{ориент}} - 1) \cdot x_{\text{пласт}} \cdot \ln x_{\text{пласт}}], \quad (14)$$

где $\Delta_{\text{ориент}} H = [(H_{\text{пласт}})_{\text{ср}} - H_{\text{осн}}]$ – средняя разность энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул.

Один из вариантов расчета значений $n_{\text{ориент}}$ и $\Delta_{\text{ориент}} H$ был описан в [4]. В данной работе эти параметры определены по изоэнтропийным $\Delta_{\text{ориент}} S(T_{\text{тр}})$ и изотеплоемкостным $\Delta_{\text{ориент}} C_s(T_{\text{тр}})$ кривым, построенным по соотношениям (13) и (14), в координатах $\Delta_{\text{ориент}} H - n_{\text{ориент}}$ (рис. 5). Значения $n_{\text{ориент}}$ и $\Delta_{\text{ориент}} H$, полученные таким образом для клеточных углеводородов, приведены в табл. 5, из которой видно, что величины этих параметров в ряду рассматриваемых веществ меняются нерегулярно.

Большие значения $n_{\text{ориент}}$ (например, 47 и 114 для $C_{11}H_{14}$ и $C_{14}H_{20}$ соответственно) обусловлены, вероятно, взаимной координацией поворотов (переориентаций) молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей. Так, если для каждой молекулы существует m положений, соответствующих потенциальным минимумам энергии при повороте молекулы, а

Таблица 5

Числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул в «пластических» кристаллах некоторых клеточных углеводородов

Соединение	$T_{\text{тр}}, \text{K}$	$n_{\text{ориент}}$	$\Delta_{\text{ориент}} H, \text{kJ} \cdot \text{моль}^{-1}$
Бицикло[2.2.2]октан (C_8H_{14})	164,3	12	3,1
Адамантан ($C_{10}H_{16}$)	208,6	5	3,8
Пентациклоундекан ($C_{11}H_{14}$)	164,4	47	6,0
Гептацикло-тетрадекан ($C_{14}H_{20}$)	355,0	114	14,4
Диамантан ($C_{14}H_{20}$)	440,4	16	9,1

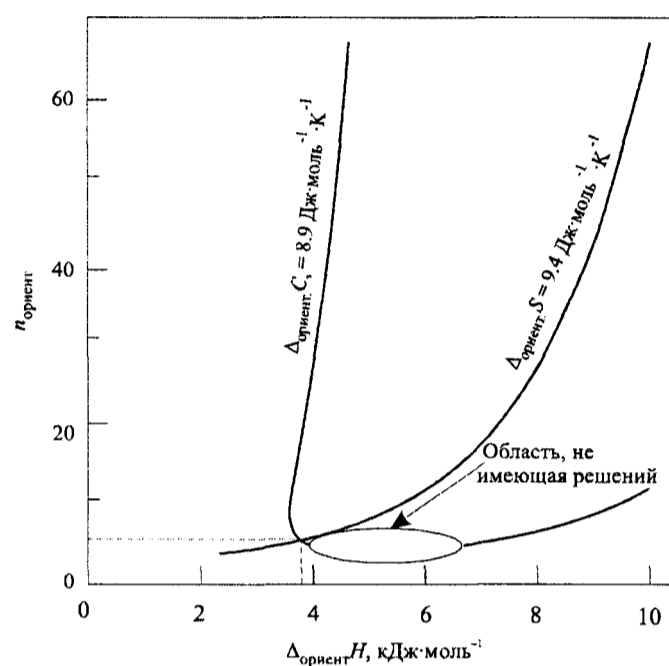


Рис. 5. Зависимость числа ориентаций адамантана $n_{\text{ориент}}$ от средней разницы в энергиях основной и «пластических» ориентаций $\Delta_{\text{ориент}} H$ для $\Delta_{\text{ориент}} S = 9,4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_{\text{ориент}} C = 8,9 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ при $T = 208,6 \text{ К}$

l – число молекул поворотного ансамбля, то общее число различных ориентаций всего ансамбля составит $n_{\text{ориент}} = l^{(l+1)}$.

2.4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В «ПЛАСТИЧЕСКИХ» КРИСТАЛЛАХ 1-АДАМАНТАНОЛА И 2-МЕТИЛ-2-АДАМАНТАНОЛА

Скачки теплоемкости при переходе «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл для 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола ($80,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $100,3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ соответственно) значительно превышают соответствующие величины для адамантана ($\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} C_s = 8,9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [16], по данным работы [15]) и других клеточных углеводородов (см. табл. 2). Частично это может быть связано с реализацией существенно большего числа неэквивалентных ориентаций молекул адамантанолов вследствие значительно более низкой симметрии общего вращения их молекул ($\sigma = 1$) по сравнению с молекулами адамантана ($\sigma = 12$). Более того, если в пластическом кристалле возможно установление равновесия между мономерами (M) и димерами (D), образованными за счет водородной связи (равновесие $D \rightleftharpoons 2M$), то это приведет к появлению дополнительного вклада в теплоемкость, обусловленного изменением равновесной доли мономерных молекул с температурой и увеличением числа различных по геометрии и энергии ориентаций, доступных димерам и мономерам.

Для выяснения наличия водородной связи в кристаллических фазах адамантанолов были исследованы ИК-спектры их «жестких» и «пластических» кристаллов, а также 0,1 М растворов веществ в CCl_4 в диапазоне $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 6). Как следует из сопоставления спектров «жестких» кристаллов и растворов адамантанолов, в крП существует только димерная форма молекул веществ. В растворе спирты частично димеризованы, что проявляется в виде двух хорошо разрешенных полос О–Н валентных колебаний: узкой – для мономера и широкой – для димера (см. рис. 6).

В «пластических» кристаллах веществ (кривые 3, рис. 6, а и б, б) отмечается следующее:

– происходит смещение полосы валентного колебания «связанной» ОН-группы в область более высоких значений волновых чисел, что позволяет сделать вывод о существенном ослаблении энергии водородной связи при переходе из «жесткого» в «пластический» кристалл;

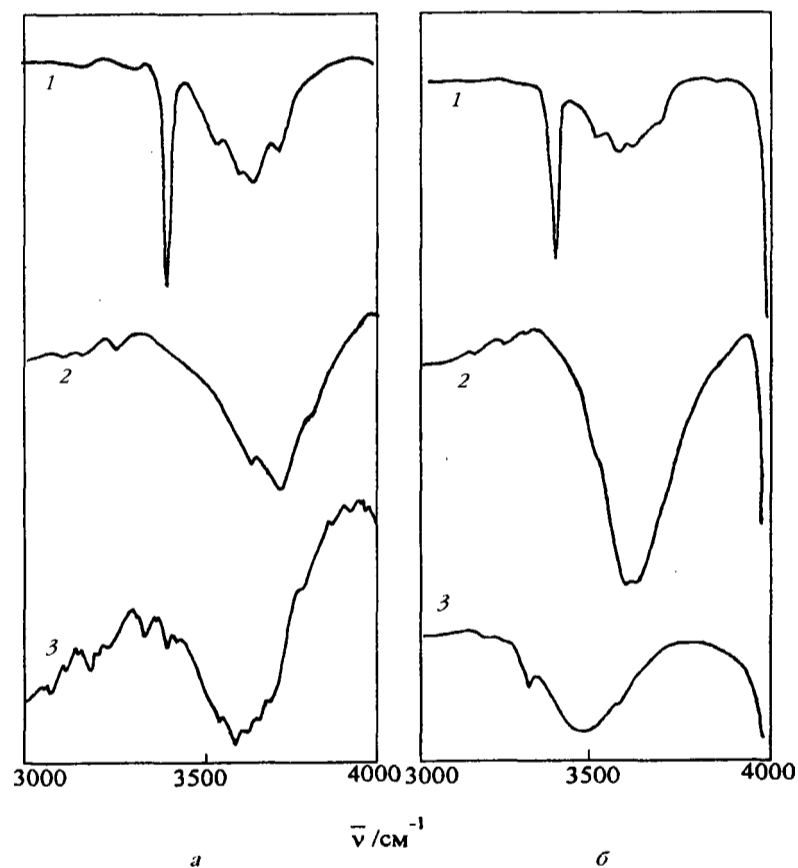


Рис. 6. ИК-спектры адамантанолов: а – 1-адамантанол (кривая 1 – 0,1 М раствор в CCl_4 при $T = 291\text{ К}$; кривая 2 – крП – «жесткий» кристалл при $T = 291\text{ К}$; кривая 3 – крП – «пластический» кристалл при $T = 373\text{ К}$); б – 2-метил-2-адамантанол (кривая 1 – 0,1 М раствор в CCl_4 при $T = 293\text{ К}$; кривая 2 – крП – «жесткий» кристалл при $T = 293\text{ К}$; кривая 3 – крП – «пластический» кристалл при $T = 423\text{ К}$)

– появляется слабый сигнал узкой полосы, соответствующий валентному колебанию «свободной» гидроксильной группы, что свидетельствует о наличии в этих кристаллических фазах мономерных молекул.

Таким образом, можно предположить, что в «пластических» кристаллах 1-адаммантола и 2-метил-2-адаммантола устанавливается динамическое равновесие между димерной и мономерной формами молекул. Следовательно, при интерпретации энергетических состояний молекул в этих кристаллах необходимо учитывать вклады в теплоемкость и энтропию ($\Delta_{\text{дисс}} C_s$ и $\Delta_{\text{дисс}} S$) за счет этого равновесия.

С учетом вышесказанного для адаммантолов параметры переходов «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл могут быть представлены в виде следующих сумм:

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} C_s = \Delta_{\text{вн.вращ}} C_s + \Delta_{\text{дисс}} C_s + \Delta_{\text{ориент}} C_s, \quad (15)$$

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S = \Delta_{\text{в}} S + \Delta_{\text{вн.вращ}} S + \Delta_{\text{дисс}} S + \Delta_{\text{ориент}} S. \quad (16)$$

Вклады объемных изменений $\Delta_v S$. Принято, как и для клеточных углеводородов, что $\Delta_v S / \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S = 0,4$.

Конформационные вклады $\Delta_{\text{вн.вращ}} C_s$ и $\Delta_{\text{вн.вращ}} S$. При расчете этих вкладов учитывались только конформеры, образующиеся при вращении гидроксильного волчка в мономерных молекулах спиртов. Вклады конформационных превращений в димерах близки к нулю и не учитывались из-за достаточно больших (согласно нашей оценке) разностей энергий между конформерами в них.

Из расчетов, выполненных методами молекулярной механики (силовое поле ММ3), следует, что разности энергий между поворотными конформерами мономерных 1-адаммантола и 2-метил-2-адаммантола близки к нулю. В этом случае вклады внутреннего вращения в теплоемкости «пластических» кристаллов веществ также равны нулю ($\Delta_{\text{вн.вращ}} C_s = 0$). Конформационные вклады в энтропии «пластических» кристаллов определены по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{вн.вращ}} S = [R \cdot \ln(3)] \cdot x_m, \quad (17)$$

где x_m – мольная доля мономера в равновесии $D \rightleftharpoons 2M$, расчет которой описан ниже.

Вклады за счет равновесия между мономерными и димерными формами молекул $\Delta_{\text{дисс}} C_s$ и $\Delta_{\text{дисс}} S$. Вклад в теплоемкость пластического кристалла за счет изменения равновесной мольной доли мономеров с ростом температуры может быть вычислен по уравнению

$$\Delta_{\text{дисс}} C_s = \frac{\Delta_r H}{2} \cdot \left(\frac{\partial x_m}{\partial T} \right), \quad (18)$$

где $\Delta_r H$ – энтальпия реакции диссоциации димера на два мономера (равная энергии водородной связи в димере).

Поскольку в равновесии $D \rightleftharpoons 2M$ на n моль образующегося мономера приходится $(0,5(1-n))$ моль димера, то равновесное значение мольной доли мономера равно

$$x_m = \frac{n}{0,5 \cdot (1+n)}. \quad (19)$$

Тогда с учетом уравнений (18) и (19) можно получить следующее выражение:

$$\Delta_{\text{дисс}} C_s = \frac{\Delta_r H}{4} \cdot \frac{\Delta_r H}{RT^2} \cdot a \frac{[4 + a]^{-1} \cdot ([4 + a]^{-1} \cdot a)}{(a[4 + a]^{-1})^{0.5}}, \quad (20)$$

где $a = \exp(-\Delta_r G/RT)$, $\Delta_r G$ – энергии Гиббса реакции диссоциации $D \rightleftharpoons 2M$.

Значения $\Delta_r H$ (кДж·моль⁻¹) для адамантанолов определены по данным ИК-спектроскопии на основании эмпирических правил Иогансена [26, 27]:

$$\Delta_r H = 4,184 \cdot (\Delta\nu/9,3)^{0.5}, \quad (21)$$

$$\Delta_r H = 4,184 \cdot 0,33 \cdot (\Delta\nu - 40)^{0.5}, \quad (22)$$

где $\Delta\nu(\text{см}^{-1})$ – разность волновых чисел «свободной» и «связанной» гидроксильных групп. Результаты расчета энтальпии водородной связи в «жестком» и «пластическом» кристаллах веществ приведены в табл. 6.

Таким образом, можно принять, что в пластических кристаллах 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола энтальпии водородной связи равны соответственно $(18,5 \pm 1,0)$ кДж·моль⁻¹ и $(13,5 \pm 1,3)$ кДж·моль⁻¹.

Вклады в энтропии «пластических» кристаллов, связанные с существованием равновесия $D \rightleftharpoons 2M$, могут быть вычислены по уравнению

$$\Delta_{\text{дисс}} S = \frac{\Delta_r S \cdot x_m}{2}, \quad (23)$$

где $\Delta_r S$ – энтропия реакции диссоциации $D \rightleftharpoons 2M$. Для оценки $\Delta_r S$ были определены энтальпии сублимации и давление насыщенного пара 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола при $T = 298,15$ К (табл. 7).

Расчеты показывают, что при 298,15 К в равновесной газовой фазе при давлении насыщенного пара доля димера ничтожно мала. Это означает, что при сублимации, кроме перехода молекул из кристаллического состояния в газовое,

Таблица 6

Энтальпии водородной связи в кристаллических фазах
1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола

Соединение	Фаза	T, К	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta_r H^*$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r H^{**}$, кДж·моль ⁻¹	$\langle \Delta_r H \rangle^{***}$, кДж·моль ⁻¹
1-адамантанол	сгII	291	325	24,7	23,3	$24,0 \pm 0,7$
	сгI	373	200	19,4	17,5	$18,5 \pm 0,9$
2-метил-2-адамантанол	сгII	293	217	20,2	18,4	$19,3 \pm 0,9$
	сгI	423	117	14,8	12,1	$13,5 \pm 1,3$

* Рассчитано по уравнению (21).

** Рассчитано по уравнению (22).

*** Среднее значение.

Таблица 7

Энтальпии сублимации и давление насыщенного пара
1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола при 298,15 К

Соединение	$\Delta_{\text{суб}}^{\circ} H$, кДж·моль ⁻¹	$P_{\text{нас}}$, Па
1-адамантанол	$86,7 \pm 0,4$	$0,256 \pm 0,013$
2-метил-2-адамантанол	$91,4 \pm 0,7$	$0,293 \pm 0,015$

Таблица 8

Стандартные молярные энтропии фазовых переходов при $T = 298,15$ К некоторых углеводородов и адамантанолов (все энтропийные величины в Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

Соединение	$\Delta_{\text{суб}} S$	$P_{\text{плс}}, \text{Па}$	$\Delta_{\text{суб}} S^{\circ}$	$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S^{\circ}$	$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S^{\circ}$	σ	$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ}$	Литература
Бенцикло[2.2.2]октан	161,0	444,9	115,9	27,9	143,8	6	158,7	[28]
Адамантан	197,1	18,9	125,7	16,2	141,9	12	162,6	[16]
Нафугалин	243,2	10,6	167,0	0	167,0	4	178,5	[29]
1-Сингапикалоупидекан	187,3	37,0	121,5	29,57	151,1	1	151,1	[17]
Гептапикалоуградскан	267,6	0,85	170,4	0	170,4	4	181,9	[6]
1-адамантанол	290,8	0,256	183,6	0	183,6	1	183,6	эта работа
2-метил-2-адамантанол	306,6	0,293	200,5	0	200,5	1	200,5	

происходит практически полная диссоциация димеров. Из данных, представленных в табл. 7, определены стандартные энтропии сублимации «жестких» кристаллов адамантанолов (табл. 8). Аналогичные величины вычислены для углеводородов, в кристаллах которых нет водородных связей и, следовательно, при их сублимации происходит только переход молекул из кристаллического состояния в газовое. При этом если соединение при 298,15 К находится в состоянии «пластического кристалла», то стандартная энтропия сублимации «жесткого» кристалла ($\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S^{\circ}$) рассчитывалась как сумма стандартных энтропии сублимации «пластического» кристалла ($\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S^{\circ}$) и энтропии перехода «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл ($\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S^{\circ}$). Результаты расчетов представлены в табл. 8, при этом эффективные стандартные энтропии сублимации с учетом чисел симметрии общего вращения молекул в газовой фазе σ были получены по формуле

$$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ} = \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S^{\circ} + R \cdot \ln(\sigma). \quad (24)$$

Из данных табл. 8 следует, что для углеводородов, в кристаллах которых нет водородных связей, величина $\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ}$ примерно постоянна и составляет в среднем $\langle \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ} \rangle = (166 \pm 16)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Разности между $\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ}$ для адамантанолов и $\langle \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{р}} S_{\text{эфф}}^{\circ} \rangle$, равные 17 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для 1-адамантанола и 34 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для 2-метил-2-адамантанола, были использованы в качестве оценочных величин $\Delta_r S$ для этих веществ.

Ориентационные вклады $\Delta_{\text{ориент}} C_s$ и $\Delta_{\text{ориент}} S$. Вклады различных составляющих в изменение энтропии и скачки теплоемкости при переходах адамантанолов «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл при соответствующих температурах фазовых переходов приведены в табл. 9. Вклады ориентационной неупорядоченности молекул в энтропии и теплоемкости «пластических» кристаллов (см. табл. 9) рассчитаны на основании соотношений (15) и (16), принимающих с учетом вышеуказанных допущений следующий вид:

$$\Delta_{\text{ориент}} C_s = \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} C_s - \Delta_{\text{шсс}} C_s \quad (25)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} S = 0,6 \Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S - R \cdot \ln(3) \cdot x_m - (\Delta_r S \cdot x_m) / 2. \quad (26)$$

Значения параметров ориентационной неупорядоченности молекул в «пластических» кристаллах адамантанолов – $n_{\text{ориент}}$ и $\Delta_{\text{ориент}} H$ (см. табл. 9) – получены как единственный результат совместного решения системы уравнений (13) и (14) для заданных величин $\Delta_{\text{ориент}} C_s$ и $\Delta_{\text{ориент}} S$ (см. табл. 9). И числа неэквивалентных ориен-

Таблица 9

Вклады различных составляющих в изменения теплоемкости и энтропии при переходах адамантанолов в состояние «пластического» кристалла и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в этих кристаллах

Параметры / Вещество	1-адамантанол	2-метил-2-адамантанол
$T_{\text{тв}}, \text{K}$	357,1	367,5
$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	80,3	100,3
$\Delta_{\text{вн.вращ}} C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0	0
$\Delta_{\text{мисс}} C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	4,9	13,4
$\Delta_{\text{орент}} C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	75,4	86,9
$\Delta_{\text{ж.кр}}^{\text{пл.кр}} S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	31,6	50,8
$\Delta_p S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	12,6	20,3
$\Delta_{\text{вн.вращ}} S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,6	3,6
$\Delta_{\text{мисс}} S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,5	6,6
$\Delta_{\text{орент}} S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	17,9	20,3
$n_{\text{орент}}$	326	505
$\Delta_{\text{орент}} H, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	20,1	21,7

таций, и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул для 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола значительно выше соответствующих величин для адамантана и других клеточных углеводородов (см. табл. 5). Вероятно, это связано с тем, что молекулы этих спиртов имеют существенно более низкую симметрию общего вращения ($\sigma = 1$) и могут образовывать в «пластическом» кристалле различные ансамбли мономерных и димерных ориентаций. Физически оправданно и то, что величины $\Delta_{\text{орент}} H$ для адамантанолов заметно превышают энтальпии водородной связи в их «пластических» кристаллах (см. табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены физические параметры ориентационной неупорядоченности молекул – числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями – в «пластических» кристаллах некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных. Показано, что величины сумм энтропий всех твердофазных переходов и плавления и ориентационные энтропии «пластических» кристаллов клеточных углеводородов удовлетворительно описываются корреляциями, учитывающими числа симметрии и параметры ацентричности их молекул. При интерпретации скачков теплоемкости и изменений энтропии при переходах «жесткий» кристалл \rightarrow «пластический» кристалл адамантанолов необходимо учитывать вклады равновесия $D \rightleftharpoons 2M$ в «пластических» кристаллах. Существенно большие величины чисел неэквивалентных ориентаций и разностей в энергиях «пластических» и «основной» ориентаций для гидроксипроизводных адамантана обусловлены, вероятно, более низкой симметрией их молекул по сравнению с клеточными углеводородами и образованием в их «пластических» кристаллах различных ансамблей мономерных и димерных ориентаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Timmerman J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Т. 18. С. 1–8.
2. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах: В 2 т. М., 1982. Т. 2.
3. *Астон Дж.* // Физика и химия твердого состояния органических соединений: Сб. М., 1967. С. 488.
4. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Frenkel M., Blokhin A. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 326. P. 333.
5. Internal rotation in molecules / Ed. by Orville-Thomas W. J. London; New York; Sydney; Toronto, 1974. С. 145.
6. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 129.
7. *Косов В. И., Мальшев В. М., Милнер Г. А. и др.* // Измерительная техника. 1985. Т. 11. С. 56.
8. *Pavese F., Malyshev V. M.* // Advances Cryog. Eng. 1994. V. 40. P. 119.
9. *Kabo A. G., Diky V. V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
10. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V., Simirsky V. V.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 371.
11. *Селрук В. М., Смирский В. В., Кабо Г. Я.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3402.
12. *Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 104.
13. *Красулин А. П., Козыро А. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1987. № 3. С. 20.
14. *Wong W. K., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1303.
15. *Chang S-S., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 94. P. 1547.
16. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Charapennikau M. B. et al.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 345. P. 125.
17. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V., et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 707.
18. *Westrum E. F., McKervey M. A., Andrews J. T. S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. P. 1023.
19. *Reynolds P. A.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1978. V. 34A. P. 242.
20. *Norman C. E., Schmitkons D. L.* // Acta Crystallogr. 1968. V. 18 P. 764.
21. *Amoureux J. P., Bee M., Damien J. C. F.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 1980. V. 36 P. 2636.
22. *Amoureux J. P., Bee M., Damien J. C.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 1980. V. 36 P. 2633.
23. *Dopohue J., Goodman S. H.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 352.
24. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A. et al.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 313. P. 111.
25. *Полещук П. А., Кабо Г. Я., Френкель М. Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1105.
26. *Йогансен А. В.* // Водородная связь: Сб. М., 1981.
27. *Йогансен А. В., Рассадин Б. В.* // Журн. прикл. спектр. 1969. Т. 11. С. 829.
28. *Boyd R. H., Sanwal S. N., Sary-Tehrany S., McNally D.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1265.
29. TRC Thermodynamic Tables, Hydrocarbons. Texas, 1994.