

УДК 544.332.2.031:544.183.26:544.183.25:547.567

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОСТОЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОСТОЯНСТВЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РЯДАХ СОЕДИНЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ ХИНОНОВ)

© 2007 А.Н. Панкратов*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**Статья поступила 15 июня 2006 г.*

Рассчитаны теплоты образования серии соединений хинонового ряда, в число которых входят как 1,2-хиноны, так и 1,4-хиноны. Установлены единые для всей изученной серии линейные соотношения, связывающие экспериментально измеренные в твердом состоянии и квантовохимически рассчитанные газофазные стандартные теплоты образования. Значения коэффициента корреляции найденных зависимостей превышают 0,98. Методом DFT на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с использованием NBO-анализа исследовано распределение электронной плотности в молекулах 1,2-бензохинона и 1,4-бензохинона. Констатированы существенные черты общности электронного распределения в названных молекулах, что служит предпосылкой постоянного вклада эффекта кристаллического поля в теплоты образования *орто*- и *пара*-хинонов. В целом на примере хинонов развита методология простой теоретической оценки твердофазных (и в конденсированном состоянии вообще) теплот образования химических соединений при условии приблизительного постоянства межмолекулярных взаимодействий в изучаемых рядах.

Ключевые слова: квантовохимическое исследование, твердофазные теплоты образования, хиноны, корреляции теория — эксперимент.

Хиноны занимают место среди органических соединений, находящих широкое и разнообразное применение [1—10]. Они составляют структурные фрагменты природных веществ (например, витаминов К₁ и К₃) [2, 4], антрахиноновых красителей, органических пигментов [1, 2, 9]. 1,4-Бензохинон — окислитель в фотографии, дубящее средство при крашении [1]. Некоторые хиноны и их производные служат катализаторами в производстве синтетического каучука и полиакрилатов, окислительного дегидрирования и окислительно-восстановительных процессов [3], красителями, полупродуктами в синтезе кислотных, дисперсных, кубовых красителей [1, 3], лаков, люминофоров, антибактериальными и противовирусными препаратами, средствами защиты растений, гербицидами, фунгицидами, инсектицидами, репеллентами, ингибиторами коррозии, антиоксидантами, мономерами, фоторезистами, аналитическими реагентами [1—3, 9]. Широко известны хиноны — антибиотики [5, 9]. Замещенные 1,4-бензохиноны участвуют в переносе электронов в процессах клеточного дыхания [1]. Хиноны и их одноэлектронные восстановленные формы играют важную роль в биохимических редокс-процессах, занимают центральное место в проблеме переноса водорода и электрона, а также конверсии энергии в биологических системах ([10—17]) и др.

* E-mail: PankratovAN@chem.sgu.ru

Теплота образования — фундаментальная физико-химическая характеристика вещества, определяющая его устойчивость, реакционную способность, биологическую активность, аналитические и другие свойства. Определение названной величины связано с экспериментальными трудностями и не всегда возможно. Важна теоретическая оценка теплот образования. Для этого целесообразно получать количественные соотношения, имеющие предсказательную силу. Многие практически важные свойства хинонов обусловлены не отдельными молекулами, а ансамблями частиц. Не случайно почти все известные экспериментальные значения теплот образования хинонов получены для твердых соединений [18].

Непосредственно оценить твердофазные теплоты образования чрезвычайно сложно. Можно попытаться сделать это с помощью корреляционных уравнений. Предсказательные количественные соотношения должны по возможности получаться просто, чтобы усилия по интерпретации результатов, затраты времени, вычислительных ресурсов, финансовых средств были оправданы. Поэтому, во-первых, для вывода таких зависимостей целесообразно применять полуэмпирические методы квантовой химии, а, во-вторых, в качестве рассчитываемого индекса использовать именно газофазную теплоту образования.

Ранее нами установлена корректность воспроизведения методами MNDO, AM1 и PM3 важнейших термодинамических и молекулярных характеристик ([19—30] и др.), электроотрицательности, индуктивных и мезомерных параметров атомных групп [27, 31, 32] в рядах неорганических и органических соединений разных классов.

Цель настоящей работы — изучение и обоснование связи между экспериментально определенными стандартными теплотами образования соединений хинонового ряда в твердом состоянии [18] и рассчитанными с помощью полуэмпирических квантовохимических методов стандартными газофазными теплотами образования.

МЕТОДИКА КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Полуэмпирические расчеты проводили методами MNDO [33], AM1 [34], PM3 [35] в формализме ограниченного метода Хартри—Фока (RHF) [36] по программе из пакета MOPAC [36, 37] с полной оптимизацией геометрии (процедура Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно [38]), применяя алгоритм быстрой минимизации по Тилу [39]. Предварительную оптимизацию осуществляли методом молекулярной механики (процедура MMX) [40] по программе комплекса PCMODEL [40]. При квантовохимических расчетах задавали условие, чтобы норма градиента не превышала 0,02 ккал/(моль·Å). В некоторых случаях достаточного уменьшения нормы градиента достигли путем отказа от быстрой минимизации по Тилу (использовали ключевое слово NOTHIEL пакета MOPAC), а также при оптимизации с помощью метода Давидона—Флетчера—Пауэлла (ключевое слово DFP) [38], выполнении расчетов с двойной точностью (ключевое слово PRECISE), и в ходе сочетания подходов, символизируемых ключевыми словами NOTHIEL, DFP и PRECISE.

Регрессионный анализ осуществляли для уровня доверительной вероятности 0,95 с учетом коэффициента Стьюдента.

Расчеты методом DFT были проведены по программам пакета Gaussian 03W [41]. В рамках SCF использован гибридный функционал B3LYP, сочетающий трехпараметровый обменный функционал Бекке [42, 43] и корреляционный функционал LYP [44]. Расчеты осуществляли с использованием критерия сходимости "tight" [45]. Взят достаточно широкий базисный набор 6-311++G(3df,3pd) [46, 47]. Для корректного учета неподеленных электронных пар включены диффузные функции. В гармоническом приближении рассчитывались частоты колебаний. Все равновесные структуры без мнимых частот отвечают точкам минимумов на поверхностях потенциальной энергии. Условие сходимости по RMS-матрице плотности составляло $1 \cdot 10^{-8}$ в течение 200 итерационных циклов, по MAX-матрице плотности — $1 \cdot 10^{-6}$, по энергии — $1 \cdot 10^{-6}$ а.е. Анализ натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) проводили по программе NBO 3.1 [48]. Начальная геометрия генерировалась по программам пакета HyperChem (HyperChem (TM), Hypercube, Inc., Gainesville, Florida 32601, USA) и оптимизировалась методом PM3 [35].

Т а б л и ц а 1

Стандартные теплоты образования (ккал/моль): экспериментально определенные для твердого состояния [18] и рассчитанные газофазные

Соединение	$\Delta H_f^{\text{эксп}}$	$\Delta H_f^{\text{теор}}$		
		MNDO	AM1	PM3
Фенилциклобутadiенхинон (3-фенил-1,2-диоксо-3,4-циклобутен)	-20,12	4,37	27,31	9,08
1,2-Нафтохинон	-38,1	-22,37	-12,98	-21,05
9,10-Фенантренхинон	-55,30	-6,78	-0,271	-10,46
1,4-Бензохинон	-44,65	-32,85	-25,08	-31,55
Метил-1,4-бензохинон	-59,5	-39,78	-32,83	-40,63
Хлор-1,4-бензохинон	-52,7	-37,54	-29,46	-36,79
2,3-Дихлор-1,4-бензохинон	-59,9	-39,71	-32,73	-41,61
2,5-Дихлор-1,4-бензохинон	-59,1	-41,76	-33,58	-41,97
2,6-Дихлор-1,4-бензохинон	-59,0	-41,56	-33,16	-41,84
2,3,5-Трихлор-1,4-бензохинон	-65,5	-43,63	-36,23	-46,65
Тетрахлор-1,4-бензохинон (<i>n</i> -хлоранил)	-70,3	-45,63	-39,56	-51,33
2,5-Дихлор-3,6-дигидрокси-1,4-бензохинон	-157,6	-135,94	-121,50	-132,57
1,4-Нафтохинон	-43,9	-22,46	-15,94	-22,83
9,10-Антрахинон	-49,72	-13,13	-6,03	-13,73
1-Гидрокси-9,10-антрахинон	-107,0	-59,39	-51,29	-61,07
1,2-Дигидрокси-9,10-антрахинон	-139,9	-106,80	-95,63	-104,74
1,2,4-Тригидрокси-9,10-антрахинон	-186,8*	-152,59	-139,91	-152,60
1,2,3,5,6,7-Гексагидрокси-9,10-антрахинон	-340,0	-295,14	-273,46	-283,95
6,11-Нафтаценхинон	-55,6	3,67	12,25	3,79
6,13-Пентаценхинон	-17,7	20,51	30,60	20,12

*Жидкое состояние.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами рассчитаны стандартные теплоты образования 20 хинонов, для которых известны данные литературы [18] по твердофазным (в одном случае — для вещества в жидком состоянии) стандартным теплотам образования (табл. 1).

Корректность результатов квантовохимических расчетов подтверждается тем, что получаются близкие к литературным [18, 49] значения стандартных газофазных теплоты образования (ΔH_f), энтропии (S), свободной энергии образования (ΔG_f) 1,4-бензохинона (табл. 2).

Взаимосвязи между экспериментально определенными теплотами образования соединений хинонового ряда в твердом состоянии [18] и рассчитанными нами газофазными теплотами образования оказались линейными с достаточно высокими значениями коэффициента корреляции (табл. 3; рис. 1).

Поскольку величины, отвечающие абсциссе и ординате, исходят из одной точки отсчета, адекватными могут оказаться модели линейной регрессии как со свободным членом, так и без него. Границы доверительных интервалов для коэффициентов регрессии допускают оба указанные типа соотношений. В соответствии с критерием дисперсии адекватности предпочтительными являются линейные зависимости общего вида, т.е. с ненулевым отрезком, отсекаемым на оси ординат (см. табл. 3). При этом наклон близок к единице.

Таким образом, эффект кристаллического поля в ряду изученных соединений вносит в величину теплоты образования практически постоянный вклад, выражаемый как масштабирующий сдвиг по оси ординат.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные [18, 49] и рассчитанные значения стандартной газофазной теплоты образования (ΔH_f), энтропии (S) и свободной энергии образования (ΔG_f) 1,4-бензохинона

Метод	ΔH_f , ккал/моль	S , кал/(моль·К)	ΔG_f , ккал/моль
Эксперимент	-28,3 [18]; -29* [49]	76,65 [18]	-15,50 [18]
MNDO	-32,85	79,55	-20,92
AM1	-25,08	78,84	-12,93
PM3	-31,55	79,26	-19,52

*Без поправок Уошбурна.

Т а б л и ц а 3

Зависимость между стандартными теплотами образования хинонов в твердом [18] и газообразном (наши расчеты) состояниях

Метод	$\Delta H_f(\text{тв.}) = a + b\Delta H_f(\text{газ})$			$\Delta H_f(\text{тв.}) = c\Delta H_f(\text{газ})$		r
	a , ккал/моль	b	S_0^2	c	S_0^2	
MNDO	$-27,23 \pm 8,14$	$1,026 \pm 0,091$	183,9	$1,217 \pm 0,134$	652,3	0,9842
AM1	$-35,90 \pm 8,26$	$1,060 \pm 0,102$	212,4	$1,308 \pm 0,194$	1133	0,9817
PM3	$-26,32 \pm 8,20$	$1,057 \pm 0,094$	184,3	$1,247 \pm 0,133$	615,6	0,9842

Пр и м е ч а н и е. S_0^2 — дисперсия адекватности, r — коэффициент корреляции.

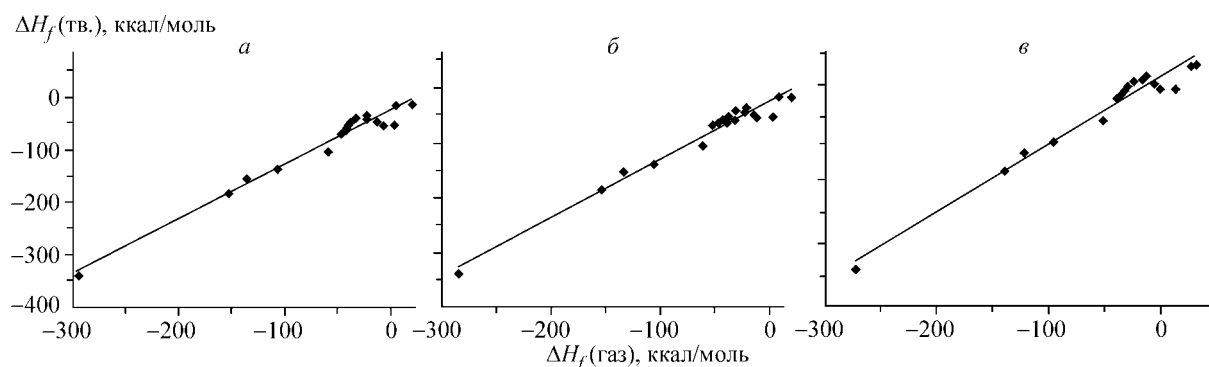


Рис. 1. Зависимость между стандартными величинами теплоты образования хинонов в твердом [18] и газообразном (MNDO — а, AM1 — б, PM3 — в) состояниях

Довольно значительное число соединений (20) в рассмотренной нами выборке позволяет предположить, что, пользуясь найденными корреляциями, можно предсказывать реальные значения теплоты образования хинонов различного строения в твердом состоянии. Такой прогноз важен для принятия решений о целесообразности синтеза, порой трудоемкого, длительного, требующего сложной аппаратуры, жестких условий, дорогих и токсичных реактивов. Подчеркнем, что выборка изученных нами соединений, для которой справедливы линейные соотношения, содержит и *орто*-, и *пара*-хиноны. Следовательно, вклад межмолекулярных взаимодействий в твердом состоянии оказался постоянным в серии веществ, включающей как 1,2-хиноны, так и 1,4-хиноны.

Молекулы хинонов содержат сильнополярные связи C=O. Поэтому определяющий вклад в межмолекулярные взаимодействия в кристаллической структуре должны вносить электростатические взаимодействия, в особенности с участием групп C=O. В пользу такого предположе-

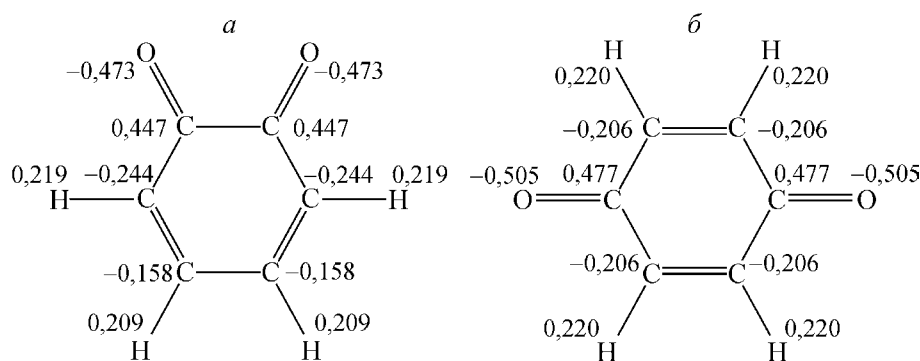


Рис. 2. Натуральные заряды на атомах в молекуле 1,2-бензохинона — а, 1,4-бензохинона — б

ния свидетельствуют рентгенографические данные [50]: атомы кислорода молекулы 1,2-бензохинона участвуют в коротких межмолекулярных контактах. Постоянство электростатического вклада может иметь место в том случае, если распределение электронной плотности в молекулах *орто*- и *пара*-хинонов (прежде всего в карбонильной группе) аналогично.

Для проверки этого предположения мы гибридным методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) теории функционала плотности (DFT) изучили электронное строение молекул 1,2-бензохинона и 1,4-бензохинона. Действительно, оказалось, что электронное распределение в полярной карбонильной группе, а также в связанной с ней группе СН для изомерных хинонов имеет сходный характер. Натуральные заряды на атомах (по данным NBO-анализа), более объективно отражающие электронное строение молекул по сравнению с малликеновскими (в большей степени соответствующие химической интуиции), приведены на рис. 2, а порядки связей по Уайбергу — в табл. 4. Кроме того, данные рентгеноструктурного анализа [50, 51] показывают, что в кристаллической структуре 1,2-бензохинона и 1,4-бензохинона содержится одинаковое число молекул в элементарной ячейке, равное двум, и оба названные соединения имеют близкие значения плотности твердого вещества [52] (табл. 5). Характер распределения электронной плотности в молекулах и сходство параметров структуры служат предпосылкой постоянного вклада эффекта кристаллического поля в теплоту образования как *орто*-, так и *пара*-хинонов.

Таким образом, находит объяснение тот факт, что единые линейные зависимости справедливы для совокупности веществ, включающей такие разнородные по строению соединения, как 1,2-хиноны и 1,4-хиноны.

Развитый на примере хинонов подход к прогнозу теплоты образования в твердой фазе (и в конденсированном состоянии вообще) может быть распространен на соединения других классов при условии приблизительного постоянства межмолекулярных взаимодействий в изучаемых рядах. Последнее будет выполняться, например, при доминирующем вкладе остова молекулы (определяющего принадлежность соединения к тому или иному классу или ряду) или отдельных атомных групп (в частности, полярных) в составе остова фрагмента в межмолекулярные взаимодействия.

Т а б л и ц а 4

Индексы некоторых связей по Уайбергу в базе натуральных атомных орбиталей

Связь	Индекс Уайберга в молекуле	
	1,2-бензохинона	1,4-бензохинона
C=O	1,800	1,741
C=C	1,771	1,821
C(O)—C(H)	1,071	1,040
C(CO)—H	0,917	0,918

Т а б л и ц а 5

Вычисленные по данным рентгеноструктурного анализа значения плотности ($\rho_{\text{выч}}$) твердого вещества

Соединение	$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	Литература
1,2-Бензохинон	1,424	[50]
1,4-Бензохинон	1,4	[51]

Хотя постоянство энергий межмолекулярных взаимодействий не носит всеобщего характера, тем не менее такое условие должно естественно выполняться для многочисленных рядов сходных по структуре соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химическая энциклопедия* / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Изд-во "Советская Энциклопедия", 1988. Т. 1.
2. *Химическая энциклопедия* / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Научное изд-во "Большая Российская Энциклопедия", 1992. – Т. 3.
3. Там же. – Т. 5.
4. *Березовский В.М.* Химия витаминов / Ред. Н.А. Преображенский. – М.: Пищепромиздат, 1959.
5. *Шемякин М.М., Хохлов А.С., Колосов М.Н. и др.* Химия антибиотиков. – М.: Изд-во АН СССР, 1961.
6. *Thomson R.H.* Naturally Occurring Quinones. – L.: Academic Press, 1971.
7. *The Chemistry of Quinoid Compounds* / Ed. S. Patai. – London: Wiley, 1974. – Parts 1, 2.
8. *Schmand H.L.K., Kratzin H., Boldt P.* // *Justus Liebig's Ann. Chem.* – 1976. – Heft 9. – S. 1560 – 1576.
9. *Горелик М.В.* Химия антрахинона и его производных. – М.: Химия, 1983.
10. *Алифанова Е.Н.* Структура, сольватация, ассоциация и реакционная способность анионных σ -аддуктов аренов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – СПб.: Российский гос. пед. ун-т, 2002.
11. *Di Bernardo S., Yano T., Yagi T.* // *Biochemistry.* – 2000. – **39**, N 31. – P. 9411 – 9418.
12. *Salmon-Chernin L., Buisine E., Yardley V. et al.* // *J. Med. Chem.* – 2001. – **44**, N 4. – P. 548 – 565.
13. *Takahashi E., Wells T.A., Wraight C.A.* // *Biochemistry.* – 2001. – **40**, N 4. – P. 1020 – 1028.
14. *Paz M.M., Das A., Palom Y. et al.* // *J. Med. Chem.* – 2001. – **44**, N 17. – P. 2834 – 2842.
15. *Bogachev A.V., Bertsova Yu.V., Barquera B., Verkhovsky M.I.* // *Biochemistry.* – 2001. – **40**, N 24. – P. 7318 – 7323.
16. *Winski Sh.L., Faig M., Bianchet M.A. et al.* // *Ibid.* – N 50. – P. 15135 – 15142.
17. *Kao Mou-Chich, Di Bernardo S., Matsuno-Yagi A., Yagi T.* // *Ibid.* – 2002. – **41**, N 13. – P. 4377 – 4384.
18. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971.
19. *Pankratov A.N.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1998. – **453**. – P. 7 – 15.
20. *Pankratov A.N., Shchavlev A.E.* // *Canad. J. Chem.* – 1999. – **77**, N 12. – P. 2053 – 2058.
21. *Pankratov A.N., Uchaeva I.M.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2000. – **498**. – P. 247 – 254.
22. *Панкратов А.Н.* // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 4. – С. 696 – 700.
23. *Панкратов А.Н., Щавлев А.Е.* // *Журн. аналит. химии.* – 2001. – **56**, № 2. – С. 143 – 150.
24. *Панкратов А.Н., Учаева И.М.* // *Журн. неорганич. химии.* – 2003. – **48**, № 1. – С. 91 – 96.
25. *Панкратов А.Н., Учаева И.М.* // Там же. – 2004. – **49**, № 9. – С. 1520 – 1525.
26. *Панкратов А.Н., Шалабай А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 5. – С. 800 – 806.
27. *Панкратов А.Н.* // *Журн. аналит. химии.* – 2005. – **60**, № 2. – С. 149 – 156.
28. *Панкратов А.Н.* // *Химия гетероцикл. соед.* – 2005. – № 3. – С. 391 – 402.
29. *Панкратов А.Н., Бородулин В.Б., Чаплыгина О.А.* // *Координац. химия.* – 2005. – **31**, № 7. – С. 523 – 529.
30. *Панкратов А.Н., Бородулин В.Б., Чаплыгина О.А.* // Там же. – № 10. – С. 696 – 702.
31. *Pankratov A.N., Shchavlev A.E.* // *Monatsh. Chem.* – 1998. – **129**, N 10. – S. 1007 – 1017.
32. *Панкратов А.Н., Щавлев А.Е.* // *Журн. структур. химии.* – 1999. – **40**, № 6. – С. 1059 – 1066.
33. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – **99**, N 15. – P. 4899 – 4907.
34. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // *Ibid.* – 1985. – **107**, N 13. – P. 3902 – 3909.
35. *Stewart J.J.P.* // *J. Comput. Chem.* – 1989. – **10**, N 2. – P. 209 – 220, 221 – 264.
36. *Кларк Т.* Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы. – М.: Мир, 1990.
37. *Stewart J.J.P.* MORAS, A Semi-Empirical Molecular Orbital Program // QCPE. 1983. Program № 455. Version 6.0 (1993).
38. *Дэннис Дж., Шнабель Р.* Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. – М.: Мир, 1988.
39. *Thiel W.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1988. – **163**. – P. 415 – 429.
40. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986.
41. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millan J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C.,*

- Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andreas J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B-03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
42. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648 – 5652.
 43. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098 – 3100.
 44. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785 – 789.
 45. *Schlegel H.B., McDouall J.J.* Computational Advances in Organic Chemistry / Ed. C. Ogretir, I.G. Csizmadia. –The Netherlands: Kluwer Academic, 1991. – P. 167 – 185.
 46. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. – 1980. – **72**, N 1. – P. 650 – 654.
 47. *McLean A.D., Chandler G.S.* // Ibid. – N 10. – P. 5639 – 5648.
 48. *Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.A.* NBO Version 3.1, 1995.
 49. *p*-Benzoquinone // National Institute of Standards and Technology USA Chemistry WebBook. Web: webbook.nist.gov/chemistry.
 50. *MacDonald A.L., Trotter J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1973. – Part 2, N 4. – P. 476 – 480.
 51. *van Bolhuis F., Kiers C.Th.* // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**, N 3. – P. 1015 – 1016.
 52. *Кутайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950.