

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-АДАМАНТАНОНА

А.Б. Базылева

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.В. Блохин  
Белорусский государственный университет.

Соединения на основе адамантана обладают широким спектром фармакологической и биологической активности (противовирусной, противопаркинсонической, иммуностропной и т.д.). Так, 2-адамантанон (I), который может быть получен с высоким выходом окислением непосредственно адамантана, используется для синтеза некоторых лекарственных препаратов (бромантан, кемантан и др.). Целью данной работы являлось систематическое исследование термодинамических свойств I в конденсированном и газообразном состояниях.

Теплоемкость I в конденсированном состоянии в интервале 5 – 320 К и энтальпия его твердофазного перехода измерены в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, теплоемкость в интервале 290 – 610 К и энтальпия плавления – в сканирующем калориметре типа теплового моста. Температурная зависимость теплоемкости I представлена на Рисунке (“o” – результаты измерения на адиабатическом калориметре, сплошные линии – данные ДСК). Погрешность измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии при  $T > 40$  К составляет 0,4 %, она постепенно увеличивается при понижении температуры, но не превышает 2 % вблизи 5 К. Точность измерения теплоемкости на установке теплового моста составляет не менее 2 % во всем рабочем диапазоне.

Термодинамические параметры твердофазного перехода  $крII \rightarrow крI$  и плавления I равны:  $T_{trs} = (216,4 \pm 0,1)$  К,  $\Delta_{trs}H^\circ = (7,627 \pm 0,014)$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{trs}S^\circ = (35,24 \pm 0,06)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> и  $T_{fus} = (557,5 \pm 0,2)$  К,  $\Delta_{fus}H^\circ = (11,77 \pm 0,24)$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{fus}S^\circ = (21,1 \pm 0,4)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Теплоемкость в область ниже 5 К экстраполировалась по функции Дебая с тремя степенями свободы со средней характеристической температурой  $\langle \Theta_D \rangle = 110,1$  К. На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров фазовых переходов рассчитаны стандартные термодинамические функции I в конденсированном состоянии (Таблица).

Таблица. Стандартные термодинамические функции 2-адамантанона в конденсированном состоянии

T, К	$(H_T - H_0),$ Дж·моль <sup>-1</sup>	$C_p$		$(S_T - S_0)$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
		Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
50	912,2	40,93		28,16
100	3596	65,70		64,40
200	12755	120,5		125,8
298,15	(36333 ± 147)	(196,6 ± 0,8)		(224,9 ± 1,0)
400	59659	260,3		291,8
600	135909	387,5		441,9

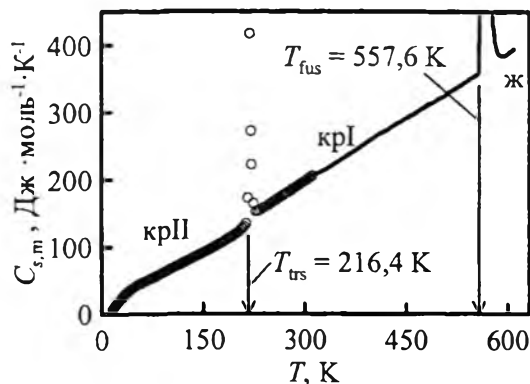


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости 2-адамантанона

Низкая энтропия плавления, соотношение  $\Delta_{trs}S / \Delta_{fus}S \approx 1,7$ , данные рентгеноструктурного анализа [1] указывают на то, что при 216,4 К имеет место переход “жесткий  $\rightarrow$  пластический кристалл”. Согласно модели энергетических состояний молекул в пластических кристаллах [2] рассчитаны число неэквивалентных ориентаций молекул ( $n_{орент} = 20$ ) и средняя разность энергий между основной и пластическими ориентациями молекул ( $\Delta_{орент}H = 4,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>).

## Литература

1. J.P. Amoureux, M. Bee // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V. 13. P. 3577-3583.
2. G.J. Kabo, A.A. Kozyro, M. Frenkel, and A.V. Blokhin // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 326. P. 333-355.