

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-(1-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНОНА

*М.П. Шиманович*

Научные руководители – д.х.н., проф. *Г.Я. Кабо*, к.х.н., доц. *А.В. Блохин*  
*Белорусский государственный университет*

2-(1-Гидроксициклогексил)циклогексанон (кетол) образуется в результате альдольной конденсации циклогексанона при промышленном получении капролактама. Наряду с другими бициклическими кетонами он используется для синтеза высокомолекулярных соединений, лекарств, при получении смазочных материалов и экстрагентов. Изучение термодинамических свойств кетола, особенно теплоемкости и давления насыщенного пара, необходимо для обоснования оптимизации технологических режимов синтеза циклогексанона и капролактама.

Теплоемкость кетола в интервале 5–315 К измерена в вакуумном адиабатическом калориметре [1], в интервале 294–370 К – в ДСК типа теплового моста [2]. Температура плавления кетола 306,75 К и мольная доля примесей в образце 0,18 % (мольн.) определены методом фракционного плавления. Значения энтальпии плавления, полученные обоими методами ( $\Delta_{\text{fus}}H = (20,812 \pm 0,024)$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{fus}}H = (20,69 \pm 0,41)$  кДж/моль соответственно), хорошо согласуются друг с другом (различие в абсолютных значениях энтальпий менее 0,6 %). Различие в значениях теплоемкости кетола вблизи 290 К, найденных в адиабатическом калориметре и ДСК, не превышает 2%. Полученная экспериментальная зависимость теплоемкости кетола от температуры представлена на Рисунке. На основании сглаженных значений теплоемкости и энтальпии плавления рассчитаны термодинамические функции кетола в кристаллическом и жидком состояниях. При  $T = 298,15$  К их значения составили  $C_p = (278,9 \pm 1,1)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $H^\circ(T) - H^\circ(0) = (41310 \pm 182)$  Дж·моль<sup>-1</sup>,  $S^\circ(T) - S^\circ(0) = (276,2 \pm 1,2)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

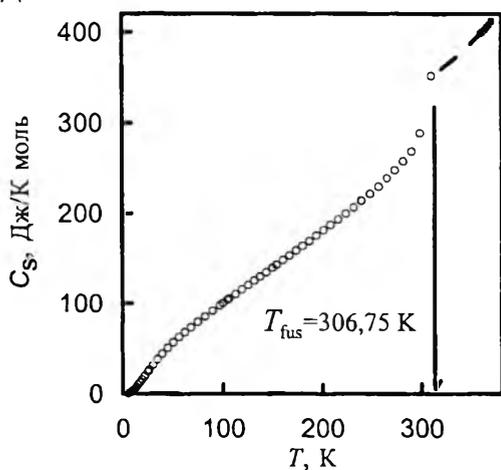


Рис. Зависимость теплоемкости  $C_s$  2-(1-гидроксициклогексил)-циклогексанона от температуры

Давление насыщенного пара  $P_{\text{sat}}$  кетола над кристаллом в интервале 290,9–299,9 К и над жидкостью в интервале 317,9–330,4 К измерено интегральным эффузионным методом Кнудсена [3]. При расчете равновесного давления насыщенного пара учитывалась зависимость коэффициента переноса вещества через эффузионное отверстие от величины давления пара. Для измерений  $P_{\text{sat}}$  над кристаллом использовалась модифицированная ячейка, позволяющая улучшить тепловой контакт вещества со стенками ячейки. Энтальпии сублимации и испарения, отнесенные к средним температурам опытов, равны:  $\Delta_{\text{sub}}H(295,60 \text{ К}) = (88,67 \pm 3,84)$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{vap}}H(322,87 \text{ К}) = (67,00 \pm 1,88)$  кДж/моль. Энтальпия плавления кетола, определенная как разность  $\Delta_{\text{fus}}H = \Delta_{\text{vap}}H - \Delta_{\text{sub}}H \approx 22 \pm 4$  кДж/моль, хорошо согласуется с результатами калориметрических измерений.

## Литература

1. G.J. Kabo, A.A. Kozyro, A.P. Marchand, etc. // J. Chem. Thermodyn. – 1994. – V. 26. P. 129-142.
2. A.G. Kabo, V.V. Diky. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79-84.
3. Dz.H. Zaitsau, S.P. Verevkin, etc. // J. Chem. Eng. Data (pub. on web 2003).