



А. В. Блохин

---

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Одной из центральных задач современной физической химии является исследование различного рода неупорядоченных систем, обусловленное разработкой на их основе новых перспективных материалов с заданными свойствами. Многие молекулярные органические вещества при кристаллизации образуют не плотноупакованные упорядоченные кристаллические структуры, а особые, ориентационно-разупорядоченные, или «пластические», кристаллы [1–6], впервые определенные как новые, однородные фазы вещества Тиммермансом [1]. Существенные отличия физико-химических свойств пластических кристаллов, обычно образуемых почти сферическими («глобульными») или «псевдосферическими» молекулами, от обычных анизотропных кристаллических модификаций («жестких» кристаллов) определяются главным образом особой формой молекулярной неупорядоченности в этих кристаллах – вращательными переориентациями молекул, закрепленных центрами тяжести масс в узлах кристаллической решетки [1–6]. Частота молекулярных переориентаций в типичных пластических фазах при температурах, близких к температурам твердофазных переходов, составляет  $10^9$ – $10^{12}$  с<sup>-1</sup> [7, 8]. Хотя переориентации молекул между неразличимыми состояниями могут происходить и в жестких кристаллах органических веществ [8], молекулы которых обладают, по крайней мере, одной осью симметрии  $C_n$  ( $n \geq 2$ ), скорость таких переориентаций при температурах вблизи точки плавления существенно меньше ( $< 10^7$  с<sup>-1</sup>) и их наличие не приводит к ориентационной неупорядоченности вещества (эти кристаллы имеют нулевую остаточную энтропию при  $T \rightarrow 0$  К). Стеклообразные кристаллы («стеклокристаллические» аморфные фазы), образующиеся при быстром переохлаждении пластических кристаллов, имеют конечную остаточную энтропию [8–10], обусловленную статистически разупорядоченными ориентациями молекул, «замораживающимися» в процессе стеклования.

Пластические кристаллы органических веществ по сравнению с жесткими кристаллами имеют низкую энтропию плавления ( $\Delta_{\text{fus}}S < 3R$ ), относительно более высокие значения температур и давлений насыщенного пара тройной точки, кубическую или, реже, гексагональную сингонию [1–6]. Энтропия фазового перехода из жесткого в пластический кристалл (или одного из нескольких твердофазных переходов) обычно более чем в 1,5 раза превышает энтропию плавления вещества. Переход в состояние пластического кристалла сопровождается изменением кристаллической структуры, плот-

ности, диэлектрических и оптических свойств, теплоемкости и конформационного состава [1–6], что определяет потенциальное применение этих фаз при разработке различных технических устройств и создании новых материалов с заданными характеристиками. Так, большие величины энтальпий переходов «жесткий → пластический кристалл», довольно узкий температурный интервал этих переходов и их обратимость позволяют использовать вещества, образующие пластические кристаллы как аккумуляторы тепловой энергии [11, 12]. К настоящему времени образование пластических кристаллов подтверждено калориметрическими методами примерно для 200 молекулярных органических веществ.

В лаборатории термодинамики органических веществ (ЛТОВ) НИИ ФХП БГУ за последние 10 лет выполнено комплексное систематическое изучение термодинамических свойств в конденсированном состоянии ряда производных циклопентана, циклогексана и адамантана [13–27] с существенно различными заместителями и сочетаниями заместителей в их молекулах с целью поиска феноменологических закономерностей термодинамики твердофазных переходов и обоснования физических моделей эволюции молекул в пластических кристаллах молекулярных органических веществ.

Доказано, что способность веществ образовывать пластические кристаллы нельзя прогнозировать на основе простых структурных аналогий и групповой аддитивности [18–20]. Установлено, что переход «пластический кристалл → жесткий кристалл» сопровождается спонтанным упрощением конформационного состава вещества, а общее вращение молекул в пластических кристаллах существенно заторможено [13, 14, 18–20]. Показано, что сумма энтропий всех твердофазных переходов и плавления в рядах подобных веществ примерно постоянна, что позволяет прогнозировать термическое поведение кристаллических веществ, изученных лишь частично [16, 19–20].

Отмечено, что переходы из жесткого в пластический кристалл сопровождаются скачкообразным изменением теплоемкости вещества, сопоставимым по величине или превышающим изменение теплоемкости при плавлении [18–21, 23]. Показано, что вклады в изменения теплоемкости при твердофазных переходах, обусловленные переориентациями молекул, существенно отличны от нуля и не могут быть интерпретированы в рамках модели Гатри – МакКаллафа [28] и ее последующих модификациях [29, 30], используемых при интерпретации результатов калориметрических измерений и исследований пластических кристаллов методами ЯМР [3, 4]. Принимаемое в этих моделях положение об энергетической эквивалентности ориентаций, доступных молекулам в пластическом кристалле, приводит к нулевым значениям ориентационных вкладов в теплоемкость пластических фаз, что противоречит опытным данным.

Предложена модель энергетических состояний молекул в пластических кристаллах органических веществ, позволяющая интерпретировать не только изменение энтропии, но и изменение теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл [18–21]. В рамках этой модели рассчитаны параметры ориентационной неупорядоченности молекул – число неэквивалентных ориентаций  $n_{\text{ориент}}$  и средняя разность в энергиях основной и пластических ориентаций молекул  $\Delta_{\text{ориент}} H$  – в пластических кристаллах ряда производных циклогексана [19, 20], некоторых клеточных углеводов [21, 23] и моногидроксизамещенных адамантана [23, 24, 27]. Для адамантанолов были учтены также

вклады в изменения энтропии и теплоемкости, обусловленные возможным установлением в пластических кристаллах этих веществ равновесия между мономерными формами молекул и их димерами, образованными за счет водородной связи [23, 24, 27].

Настоящая работа обобщает результаты указанных исследований. Систематизация современных данных по термодинамике фазовых переходов в конденсированном состоянии производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, существенно расширила круг веществ, для которых могут быть определены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в их пластических фазах (всего 25 соединений), что позволило установить ряд закономерностей в изменении значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  в рядах изученных соединений. Величины параметров ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах производных циклогексана вычислены с учетом изменившегося способа расчета вкладов конформационных превращений в энтропию ( $\Delta_{\text{конф}}S$ ) и теплоемкость ( $\Delta_{\text{конф}}C_p$ ) пластического кристалла. Ранее [19, 20] эти вклады были рассчитаны исходя из предположения, что соответствующие им вклады для жесткого кристалла близки к нулю и ими можно пренебречь. Наши более поздние исследования процессов стеклования и плавления органических веществ [22, 31–33] и изучение термодинамики твердофазных переходов моноадамантанолов [23, 24, 27] привели к выводу, что при расчетах величин  $\Delta_{\text{конф}}S$  и  $\Delta_{\text{конф}}C_p$  следует учитывать только вклады, обусловленные смешением конформеров, находящихся в равновесии, и изменением равновесного конформационного состава вещества с температурой соответственно. Значения конформационных вкладов, определенных таким образом, значительно ниже соответствующих значений, полученных в [19, 20], что приводит к существенному увеличению ориентационных вкладов в энтропию и теплоемкость пластических кристаллов и изменению величин  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  для производных циклогексана.

## 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА, ИССЛЕДОВАННЫХ В ЛТОВ

### 1.1. Подготовка образцов и методика измерений

Образцы производных циклопентана и циклогексана синтезированы по методикам, обеспечивающим высокий выход целевого продукта [13–18], и очищены фракционной перегонкой при пониженном давлении. Коммерческие образцы адамантана, 1-, 2- и 2-метил-2-адамантанолов, 1-бромадамантана и адамантанона с исходной чистотой не менее 99 % (масс.) дополнительно очищены сублимацией при пониженном давлении [21, 23–26]. Чистота образцов (табл. 1) определена методом газо-жидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора и в ряде случаев методом фракционного плавления в адиабатическом калориметре ТАУ-1.

Таблица 1

**Чистота и масса ( $m$ ) образцов, использованных при измерениях теплоемкости методом адиабатической калориметрии**

Вещество	$w^1$ , % (масс.)	$x^2$ , % (мол.)	$m$ , г
хлорциклопентан	99,9	99,92	0,58527
циклопентанол	99,8	–	0,58692
хлорциклогексан	99,92	–	0,58692
1-метил-1-хлорциклопентан	99,94	99,78	0,52757
1-метилциклопентанол	99,96	–	0,76019
1-метил-1-хлорциклогексан	99,93	99,81	0,56305
1-метилциклогексанол	99,95	99,65	0,48748
1,1-дихлорциклогексан	99,92	99,74	1,06128
адамantan	99,98	–	–
1-адамantanол	99,98	–	0,52217
2-адамantanол	99,97	–	0,80088
2-метил-2-адамantanол	99,94	–	0,85538 <sup>3</sup> ; 0,58684 <sup>4</sup>
1-бромадамantan	99,95	–	1,19223 <sup>3</sup> ; 1,14634 <sup>4</sup>
адамantanон	99,96	–	0,83578 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Массовая доля основного вещества, определенная методом газо-жидкостной хроматографии.

<sup>2</sup> Мольная доля основного вещества, определенная методом фракционного плавления.

<sup>3</sup> Масса образца, использованного при измерениях в интервале 5–110 К.

<sup>4</sup> Масса образца, использованного при измерениях в интервале 100–320 К.

Теплоемкость в интервале 5–320 К и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии определены в адиабатическом калориметре ТАУ-1 [34–36, 19, 23], изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва). Массы использованных образцов даны в табл. 1. Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 К составляет  $\pm 0,4$  %, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 К, но не превышает  $\pm 2$  % в интервале 5–10 К.

Энтальпии твердофазных переходов и плавления веществ определялись в сериях опытов (не менее четырех), в которых фазовые превращения осуществлялись в результате непрерывного ввода теплоты. Начальные и конечные температуры таких опытов соответствовали температурным областям с нормальными теплоемкостями низко- и высокотемпературных фаз. При вычислении значений  $\Delta_{\text{trs}}H$  из общей теплоты, подведенной к образцу, вычитались доли теплоты, затраченные на нагрев образца от начальной температуры до температуры перехода  $T_{\text{trs}}$  и от  $T_{\text{trs}}$  до конечной температуры опыта. Регулярные составляющие теплоемкостей фаз, описываемые линейными или квадратичными полиномами, определялись путем аппроксимации экспериментальных значений теплоемкости до и после фазового превращения. Изменения теплоемко-

сти при фазовых переходах вычислены как разности значений, полученных экстраполяцией соответствующих полиномов к температурам превращений.

За температуры твердофазных переходов принимались значения, соответствующие максимальным «эффективным» теплоемкостям веществ в области превращений. При температурах наиболее интенсивного превращения инкремент температуры в калориметрических опытах не превышал 0,05 К. Температуры плавления веществ определялись методом фракционного плавления на основе зависимости равновесной температуры от обратной доли расплава. Однако в случае хлорциклогексана и 1-метилциклопентанола такой метод оказался не применим, поскольку плавление этих веществ начинается при температурах, когда твердофазные переходы еще не завершены, что проявляется в аномально высоких значениях теплоемкости их высокотемпературных кристаллов. Температуры плавления указанных веществ определены экстраполяцией температурной зависимости эффективной теплоемкости нисходящей ветви пика плавления на кривую теплоемкости жидкости с учетом поправки на чистоту образца.

*Измерение теплоемкости в интервале 290–700 К и энтальпий фазовых переходов* для адамантана и 1-метилциклопентанола [21–23] выполнено в ДСК тройного теплового моста [35], а остальных производных адамантана (табл. 1) – на усовершенствованной и автоматизированной установке ДСК типа теплового моста [37, 23]. Точность определения теплоемкости веществ указанными методами составляет  $\pm 2\%$ . Регулярные составляющие теплоемкости веществ аппроксимировались линейными и квадратичными полиномами, при этом отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой не превышало 1%. Энтальпии переходов определены интегрированием избыточной (по отношению к регулярным составляющим фаз) теплоемкости вещества в области превращений. За температуру перехода принималось значение, соответствующее точке пересечения кривой температурной зависимости теплоемкости низкотемпературной фазы и касательной к восходящей ветви пика превращения.

## 1.2. Результаты измерений

Результаты определения термодинамических параметров твердофазных переходов и плавления исследованных веществ приведены в табл. 2. Типичные температурные зависимости теплоемкости в конденсированном состоянии для веществ, образующих пластические кристаллы, представлены на рис. 1–4.

Установлено, что все изученные хлорпроизводные циклопентана и циклогексана образуют пластические кристаллы [13–19], при этом температурные интервалы их существования в этом состоянии сравнительно малы: от 9 К для хлорциклогексана до 20 К для 1-метил-1-хлорциклогексана. Отношение энтропии перехода «жесткий  $\rightarrow$  пластический кристалл» (или суммы энтропий твердофазных переходов) к энтропии плавления этих веществ ( $\sum_{\Delta_{\text{trs}}} S / \Delta_{\text{fus}} S$ ) варьируется от  $\sim 4$  для хлорциклогексана до  $\sim 13$  для хлорциклопентана, причем значения этого отношения в среднем в 2 раза больше для производных циклопентана по сравнению с замещенными циклогексана.

Таблица 2

Термодинамические параметры фазовых переходов производных циклопентана, циклогексана и адамантана, исследованных в ЛТОВ

Вещество	Переход	$T_{trs}$ , К	$\Delta_{trs}H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{trs}S^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Лит.
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА</b>					
хлорциклопентан	крII – {крI} <sup>1</sup>	169,35	7,631 ± 0,018	45,06 ± 0,11	[13]
	{крI} – ж	180,0	0,637 ± 0,005	3,54 ± 0,03	
1-метил-1-хлорциклопентан	крIII – крII	164,2	1,283 ± 0,014	7,81 ± 0,09	[16], [17]
	крII – {крI}	178,8	5,702 ± 0,021	31,89 ± 0,02	
	{крI} – ж	189,05	0,731 ± 0,006	3,87 ± 0,03	
циклопентанол	крIV – крIII	176,0	0,057 ± 0,005	0,32 ± 0,03	[15]
	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-метилциклопентанол	крIII – крII	281,7	2,608 ± 0,012	9,26 ± 0,04	[16], [17], [18]
	крII – крI	301,5	1,820 ± 0,004	6,04 ± 0,01	
	крI – ж	308,53	8,593 ± 0,007	27,86 ± 0,02	
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА</b>					
хлорциклогексан	крIII – крII	120,0	0,051 ± 0,001	0,43 ± 0,01	[14]
	крII – {крI}	220,4	8,011 ± 0,003	36,35 ± 0,01	
	{крI} – ж	229,34	2,043 ± 0,005	8,91 ± 0,02	
1,1-дихлорциклогексан	крII – {крI}	225,0	9,150 ± 0,018	40,67 ± 0,08	[19], [20]
	{крI} – ж	236,59	1,465 ± 0,005	6,19 ± 0,02	
1-метил-1-хлорциклогексан	крII – {крI}	214,4	9,381 ± 0,028	43,76 ± 0,13	[18]
	{крI} – ж	234,52	1,630 ± 0,004	6,95 ± 0,02	
1-метилциклогексанол	кр – ж	299,40	14,322 ± 0,019	47,84 ± 0,06	[18]
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА</b>					
адамантан	{крI} – ж	543,2	13,96 ± 0,28	25,7 ± 0,5	[21]
1-адамантанол	крII – {крI}	357,1	11,29 ± 0,23	31,6 ± 0,6	[25], [26]
	{крI} – ж	552,9	12,36 ± 0,25	22,4 ± 0,5	
2-адамантанол	крIV – крIII	238,4	0,160 ± 0,003	0,67 ± 0,02	[26]
	крIII – крII	322,3	2,30 ± 0,05	7,2 ± 0,1	
	крII – {крI}	389,3	7,98 ± 0,16	20,5 ± 0,4	
	{крI} – ж	567,3	11,94 ± 0,24	21,1 ± 0,4	

Окончание табл. 2

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}, \text{K}$	$\Delta_{\text{trs}}H^{\circ},$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{trs}}S^{\circ},$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Лит.
2-метил-2-адамантанол	крII – {крI}	367,5	18,66 ± 0,37	50,8 ± 1,0	[23], [24]
	{крI} – ж	488,8	7,38 ± 0,15	15,1 ± 0,3	
1-бромадамантан	крIV – крIII	31,0	~0,0014	~0,05	[д. р.] <sup>4</sup>
	крIII – крII	282,2	1,387 ± 0,012	4,92 ± 0,05	
	крII – {крI}	309,9 <sup>2</sup>	7,416 ± 0,007 <sup>2</sup>	23,93 ± 0,02	
	крII – {крI}	309,8 <sup>3</sup>	7,51 ± 0,15 <sup>3</sup>	24,2 ± 0,5	
	{крI} – ж	391,8	3,97 ± 0,08	10,1 ± 0,2	
2-адамантанон	крII – {крI}	216,4	7,627 ± 0,014	35,24 ± 0,06	[д. р.]
	{крI} – ж	557,5	11,77 ± 0,24	21,1 ± 0,4	

<sup>1</sup> Фигурными скобками обозначены пластические кристаллы.

<sup>2</sup> По данным адиабатической калориметрии.

<sup>3</sup> По данным ДСК теплового моста.

<sup>4</sup> Д. р. – данная работа.

Минимальное значение эффективной теплоемкости хлорциклогексана в области 220–229 К значительно превышает теплоемкость жидкого хлорциклогексана при температурах, близких к точке плавления, тогда как для остальных исследованных хлорпроизводных циклоалканов отношение  $[C_p(\text{крI}) / C_p(\text{ж})]$  при температурах плавления веществ составляет в среднем 0,96. Оцененная на основе этой величины теплоемкость пластического кристалла хлорциклогексана использована в данной работе при расчете параметров его фазовых переходов.

1-метилциклопентанол, несмотря на наличие двух твердофазных переходов, не образует пластических кристаллов, так как для него  $(\sum_{\Delta_{\text{trs}}}S / \Delta_{\text{fus}}S) \approx 0,5$ , а энтропия плавления больше  $3R$ . Пары сходных по структуре производных циклопентана и циклогексана обладают одинаковой способностью образовывать пластические кристаллы: либо оба вещества образуют их, либо нет [16, 19, 20]. Это позволяет предположить, например, существование перехода «жесткий → пластический кристалл» и для 1,1-дихлорциклопентана.

Для всех исследованных производных адамантана  $(\sum_{\Delta_{\text{trs}}}S / \Delta_{\text{fus}}S) \geq 1,3$ , что в совокупности с результатами их исследования методом РСА (адамантанолы [23–27], 1-бромадамантан [38], адамантанон [39]) позволяет отнести их высокотемпературные кристаллические модификации (крI) к пластическим кристаллам. Нами было установлено [23–27], что переходы крII – крI для 1- и 2-метил-2-адамантанолов сопровождаются сменой типа кристаллической решетки с тетрагональной на кубическую гранецентрированную, при этом рентгеновские плотности пластического и жесткого кристаллов для них отличаются более чем на 10 %. Высокотемпературный кристалл 2-адамантанолола, в отличие от его низкотемпературных кристаллических фаз (крIII и крII), также обладает кубической сингонией [26, 27].

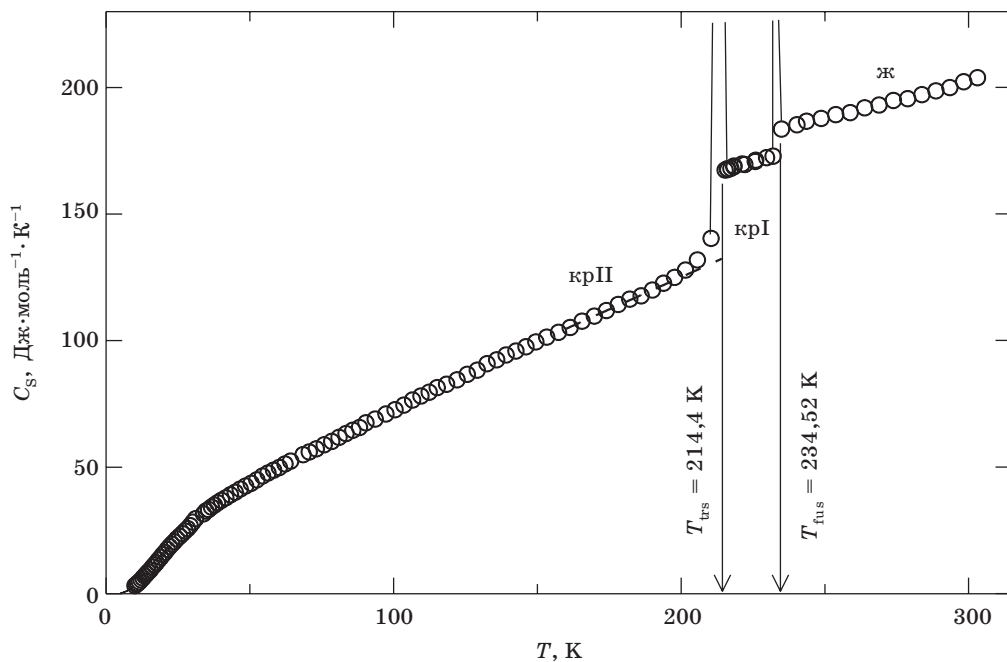


РИС. 1. Температурная зависимость теплоемкости 1-метил-1-хлорциклогексана в конденсированном состоянии

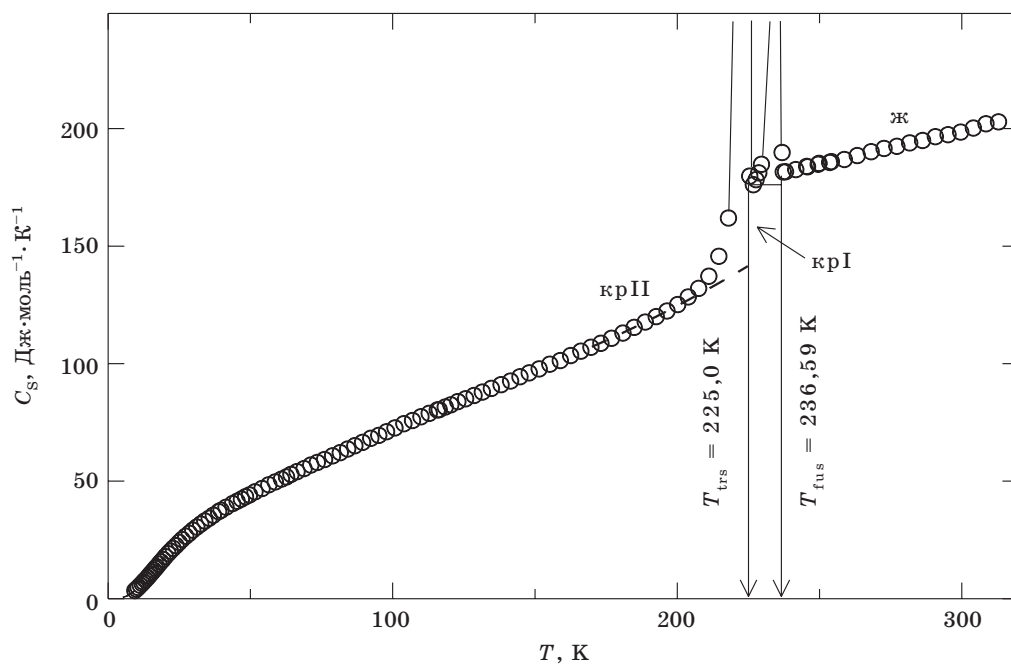


РИС. 2. Температурная зависимость теплоемкости 1,1-дихлорциклогексана в конденсированном состоянии



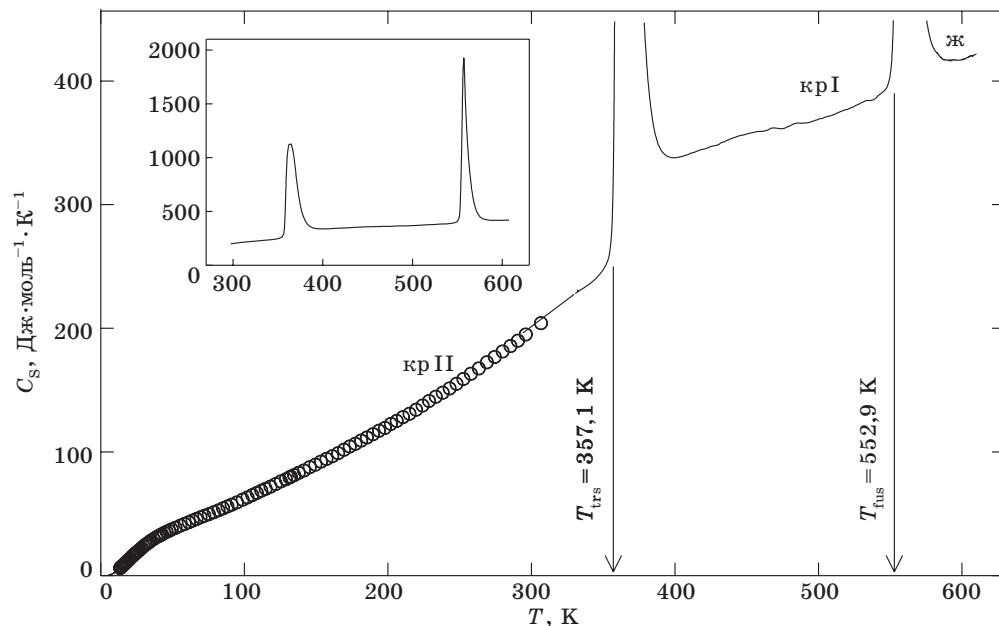


РИС. 3. Температурная зависимость теплоемкости 1-адамантола в конденсированном состоянии:

○ – результаты измерений методом адиабатической калориметрии, сплошные линии – методом ДСК

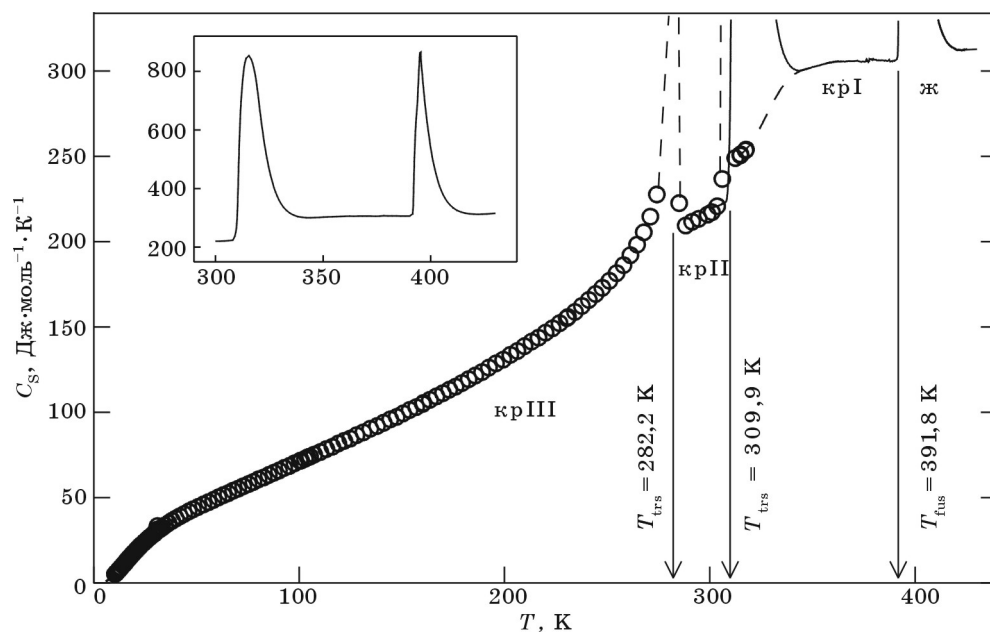


РИС. 4. Температурная зависимость теплоемкости 1-бромадамантана в конденсированном состоянии:

○ – результаты измерений методом адиабатической калориметрии, сплошные линии – методом ДСК

Надежность определения теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ на установке ДСК теплового моста [37] подтверждается тем, что различия в значениях теплоемкости изученных производных адамантана в интервале 290–310 К, полученные методами адиабатической калориметрии и ДСК, не превышают 2 % [23–27] (рис. 3, 4). Энтальпии и температуры твердофазного перехода крII–крI 1-бромадамантана (табл. 2), полученные этими методами, также хорошо согласуются друг с другом (различие в абсолютных значениях энтальпий менее 1,5 %, в значениях температур – 0,1 К).

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА, ОБРАЗУЮЩИХ ПЛАСТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Данные по термодинамическим параметрам (температуры, энтальпии, энтропии и скачки теплоемкости) фазовых переходов в конденсированном состоянии производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, представлены в табл. 3 (энтальпии  $\Delta_{\text{trs}}H^\circ$  переходов даны в кДж·моль<sup>-1</sup>, энтропии  $\Delta_{\text{trs}}S^\circ$  и скачки теплоемкости  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  – в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Квадратными скобками обозначены вещества, исследованные в ЛТОВ за последние 10 лет. Указаны методы измерения и год опубликования результатов.

Таблица 3

**Термодинамические параметры фазовых переходов  
в конденсированном состоянии производных циклопентана,  
циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы**

Брутто-формула	Вещество	Переход	<i>T</i> , К	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА</b>							
$C_5H_{10}$	циклопентан	крIII – крII	121,6	4,74	39,0	28,1	АК [40], 1934
		крII – крI	137,1	0,36	2,61	–2,9	
		крI – ж	179,0	0,60	3,38	11,4	
		крIII – крII	122,39	4,87	39,8	27,1	АК [41], 1943
		крII – крI	138,07	0,35	2,51	–4,1	
		крI – ж	179,69	0,60	3,35	11,5	
		крIII – крII	122,39	4,88	39,9	28,6	АК [42], 1946
		крII – крI	138,08	0,34	2,49	–3,4	
		крI – ж	179,71	0,61	3,39	11,2	
		крIII – крII	122,36	4,88	39,9	29,4	АК [43], 1947
		крII – крI	138,07	0,34	2,48	–3,1	
		крI – ж	179,69	0,60	3,36	10,6	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_5F_{10}$	перфторциклопентан	крIII – крII	115,5	5,0 <sup>2</sup>	42 <sup>2</sup>	–	ТА [44], 1951
		крII – крI	118,2			–	
		крI – ж	283,5	3,6	13	–	
$C_5H_9Cl$	[хлорциклопентан]	крII – крI	169,35	7,63	45,1	33,9	АК [13], 1993
		крI – ж	180,0	0,64	3,54	6,0	
$C_5H_{10}O$	[циклопентанол]	крIV – крIII	162,0	0,07	0,42	0	АК [45], 1956
		крIII – крII	202,8	3,71	18,3	2,4	
		крII – крI	237,0	0,11	0,46	7,8	
		крI – ж	257,4	1,54	5,98	2,4	
		крIV – крIII	176,0	0,06	0,32	0	АК [15], 1995
		крIII – крII	202,6	3,37	16,6	18,4	
		крII – крI	234,0	0,06	0,24	0	
		крI – ж	255,6	1,23	4,80	7,9	
		крIII – крII	201,8	2,95	14,6	–	ДСК [46], 2000
		крII – крI	235,2	0,09	0,38	–	
крI – ж	253,3	1,53	6,04	–			
$C_6H_{11}Cl$	[1-метил-1-хлорциклопентан]	крIII – крII	164,20	1,28	7,81	0	АК [16], 1996
		крII – крI	178,82	5,70	31,9	38,5	
		крI – ж	189,05	0,73	3,87	5,9	
$C_7H_{14}$	1,1-диметилциклопентан	крII – крI	146,80	6,49	44,2	26,5	АК [47], 1953
		крI – ж	203,68	1,08	5,30	9,4	
$C_7H_{14}$	цис-1,1-диметилциклопентан	крII – крI	141,50	6,67	47,1	39,2	АК [47], 1953
		крI – ж	219,45	1,66	7,55	10,8	
ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА							
$C_6H_{12}$	циклогексан	крII – крI	185,9	6,72	36,1	15,1	АК [48], 1930
		крI – ж	279,3	2,61	9,34	13,8	
		крII – крI	186,09	6,69	35,9	14,7	АК [49], 1943
		крI – ж	279,84	2,63	9,38	17,1	
$C_6H_{12}$	циклогексан	крII – крI	186,10	6,74	36,2	14,4	АК [50], 1943
		крI – ж	279,82	2,68	9,56	14,9	
$C_6D_{10}O$	циклогексанон-d <sub>10</sub>	крIII – крII	216,8	7,10	32,7	–	ДТА [51], 1997
		крII – крI	219,3	0,40	1,8	–	
		крI – ж	241,5	1,2	5,0	–	
$C_6D_{12}$	циклогексан-d <sub>12</sub>	крII – крI	186,0	6,8	36,6	13,6	ДСК [52], 1980
		крI – ж	277,2	2,6	9,5	13,5	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_6H_8O_2$	1,4-циклогександион	крIII – крII	322	6,15	19,2	–	ДСК [53], 1972
		крII – крI	339	0,96	2,9	–	
		крI – ж	348	10,04	28,9	–	
$C_6H_{10}$	циклогексен	крII – крI	138,7	4,08	29,4	22,5	АК [54], 1930
		крI – ж	169,0	3,29	19,5	8,1	
		крII – крI	138,7	4,25	30,6	22,8	АК [55], 1948
		крI – ж	169,67	3,29	19,4	7,8	
		крII – крI	138,63	4,23	30,5	22,6	АК [56], 1977
		крI – ж	169,66	3,28	19,4	7,9	
$C_6H_{10}Cl_2$	[1,1-дихлорциклогексан]	крII – крI	225,0	9,15	40,7	34,5	АК [20], 1999
		крI – ж	236,59	1,47	6,19	5,2	
$C_6H_{10}O$	циклогексанон	крIII – крII	220,3	8,1	36,8	–	ДТА [57], 1978
		крII – крI	220,3	0,6	2,7	–	
		крI – ж	242,4	1,0	4,1	–	
		крII – крI	220,83	8,66	39,2	23,8	АК [58], 1980
		крI – ж	245,21	1,33	5,41	10,6	
		крIII – крII	221,0	8,00	38,5 <sup>2</sup>	–	ДСК [59], 1998
		крII – крI	223,5	~0,5	–	–	
		крI – ж	242,6	1,25	5,2	–	ДСК [60], 2000
		крII – крI	221,0	7,85	35,5	–	
крI – ж	241,5	0,87	3,60	–			
$C_6H_{10}O$	эпоксициклогексан	крII – крI	193,10	9,54	49,4	19,5	АК [58], 1980
		крI – ж	238,14	1,06	4,47	15,9	
$C_6H_{11}Cl$	[хлорциклогексан]	крIII – крII	120,0	0,05	0,42	0	АК [14], 1994
		крII – крI	220,4	8,01	36,4	28,0	
		крI – ж	229,34	2,04	8,91	6,4	
		крIV – крIII	118,6	–	0,7	0	АК [61], 1995
		крIII – крII	148	–	0,05	0	
		крII – крI	220,24	8,11	36,8	25,8	
		крI – ж	228,01	2,02	8,86	6,3	
		крII – крI	220,6	7,93	36,0	–	ДСК [60], 2000
крI – ж	229,1	1,78	7,77	–			
$C_6H_{11}F$	фторциклогексан	крII – крI	186,7	7820	41,9	–	ДСК [62], 1986
		крI – ж	285,3	2580	9,04	–	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_6H_{12}O$	циклогексанол	крII – крI	263,5	8,20	31,1	21,5	АК [63], 1929
		крI – ж	297,0	1,70	5,73	19,7	
		крIII – крI	244,8	8,64	35,3	–	АК [64], 1968
		крII – крI	265,50	8,83	33,2	30,9	
		крI – ж	299,09	1,78	5,96	22,4	
		крIII – крI	244,50	8,62	35,3	–	АК [65], 1990
		крII – крI	264,86	8,66	32,7	–	
крI – ж	297,92	1,81	6,06	–			
$C_6H_{12}O_2$	<i>цис</i> -1,2-циклогександиол	крII – крI	360,4	19,89	55,19	–	ДСК [66], 1995
		крI – ж	371,6	3,32	8,93	–	
$C_7H_{11}N$	цианоциклогексан	крII – крI	215,0	7,43	34,5	–	АК [67], 1991
		крI – ж	285,1	3,64	12,8	–	
$C_7H_{11}N$	изоцианоциклогексан	крII – крI	192,6	6,18	32,1	–	АК [67], 1991
		крI – ж	279,6	4,23	15,1	–	
$C_7H_{13}Cl$	[1-метил-1-хлорциклогексан]	крII – крI	214,37	9,38	43,8	34,7	АК [18], 1998
		крI – ж	234,52	1,63	6,95	9,6	
$C_8H_{16}$	1,1-диметилциклогексан	крII – крI	153,15	5,98	39,1	31,8	АК [68], 1949
		крI – ж	239,81	2,02	8,43	10,8	
$C_8H_{16}$	<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан	крII – крI	172,50	8,26	47,9	38,3	АК [68], 1949
		крI – ж	223,28	1,65	7,37	10,2	
ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА							
$C_{10}H_{16}$	[адамантан]	крII – крI	208,62	3,38	16,2	8,6	АК [69], 1960
		крI – ж	543	12,80	23,6	–	ДСК [70], 1969
		крII – крI	210	2,96	14,1	–	ДСК [71], 1978
		крI – ж	552	8,03	14,5	–	
		крI – ж	543,2	13,96	25,7	0	ТТМ [21], 2000
		крI – ж	543	12,43	22,9	–	ДСК [72], 2001
$C_{10}H_{14}O$	[адамантанон]	крII – крI	216,4	7,63	35,2	11,4	АК [д. р.] <sup>4</sup> , 2002
		крI – ж	557,5	11,77	21,1	0	ТМ [д. р.], 2002
$C_{10}H_{15}Br$	[1-бромадамантан]	крIII – крII	279,0	0,88	3,16	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	310,5	6,93	22,3	–	
		крI – ж	396,5	3,83	9,74	–	
		крIII – крII	281	1,03	3,68	–	ДСК [74], 1979
		крII – крI	308	7,40	24,0	–	
		крI – ж	389	3,96	10,2	–	

Продолжение табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{trs}H^\circ$	$\Delta_{trs}S^\circ$	$\Delta_{trs}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_{10}H_{15}Br$	1-бромадамантан	крIV – крIII	31,0	1,44 <sup>3</sup>	0,046	0	АК [д. р.], 2003
		крIII – крII	282,2	1,39	4,92	0	
		крII – крI	309,9	7,42	23,9	24,5	
		крII – крI	309,8	7,51	24,2	–	ТМ [д. р.], 2003
		крI – ж	391,8	3,97	10,1	5,3	
$C_{10}H_{15}Cl$	1-хлорадамантан	крII – крI	244,2	6,01	24,6	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	442,5	4,87	11,0	–	
		крII – крI	248,65	4,30	17,3	16,5	АК [75], 1998
		крI – ж	439,67	5,53	12,6	6,7	
$C_{10}H_{15}Cl$	2-хлорадамантан	крIII – крII	227	0,47	2,1	–	ДСК [76], 1988
		крII – крI	242	8,30	35,0	–	
		крI – ж	469,2	7,03	15,0	–	Кр. [77], 1966
$C_{10}H_{15}F$	1-фторадамантан	крII – крI	221,6	1,50	6,77	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	231	1,65	6,93	–	ДСК [78], 1991
$C_{10}H_{16}O$	[1-адамантанол]	крII – крI	369,2	2,50	6,8	–	ДТА [79], 1989
		крI – ж	556,2	10,1	18,2	–	Кр. [77], 1966
		крII – крI	357,1	11,29	31,6	80,3	ТМ [25, 26], 2003
		крI – ж	552,9	12,36	22,4	10,0	
$C_{10}H_{16}O$	[2-адамантанол]	крIII – крII	325,2	0,30	0,9	–	ДТА [79], 1989
		крII – крI	392,2	3,74	9,5	–	
		крI – ж	573,4	10,7	18,6	–	Кр. [77], 1966
		крIV – крIII	238,4	0,16	0,67	0	АК [26], 2003
		крIII – крII	322,3	2,30	7,16	18,1	ТМ [25], 2003
		крII – крI	389,3	7,98	20,5	11,7	
		крI – ж	567,3	11,9	21,1	4,2	
$C_{11}H_{15}N$	1-цианоадамантан	крII – крI	280	5,50	19,6	–	ДСК [80], 1984
		крI – ж	458	15,0	32,8	–	
$C_{11}H_{18}$	1-метиладамантан	крIII – крII	169,5	1,91	11,3	–	ДСК [73], 1977
		крII – крI	211,5	1,47	6,95	–	
		крI – ж	392,0	3,71	9,46	–	
$C_{11}H_{18}$	2-метиладамантан	крII – крI	176,0	3,65	20,7	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	421,7	6,28	14,9	–	Кр. [77], 1966
$C_{11}H_{18}O$	[2-метил-2-адамантанол]	крII – крI	367,5	18,66	50,8	100,3	ТМ [24], 2001
		крI – ж	488,8	7,38	15,1	17,1	

Окончание табл. 3

Брутто-формула	Вещество	Переход	$T, K$	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}S^\circ$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Метод <sup>1</sup> , лит., год опубликования
$C_{12}H_{20}$	1,3-диметиладамантан	крII – крI	221,0	7,36	33,3	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	245,0	0,92	3,76	–	
$C_{13}H_{22}$	1,3,5-триметил-адамтан	крII – крI	228,2	6,30	27,61	–	ДСК [73], 1977
		крI – ж	253,6	1,73	6,82	–	
		крII – крI	234,4	8,19	34,9	24,6	АК [81], 2000
		крI – ж	255,61	2,06	8,06	17,9	

<sup>1</sup> Методы: АК – адиабатическая калориметрия, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ТТМ – дифференциальная сканирующая калориметрия тройного теплового моста, ТМ – дифференциальная сканирующая калориметрия теплового моста, ТА – термический анализ, ДТА – дифференциальный термический анализ, Кр. – «криоскопический» метод (энтальпия плавления рассчитывается из экспериментально найденной первой криоскопической постоянной вещества).

<sup>2</sup> Суммарное значение.

<sup>3</sup> В Дж·моль<sup>-1</sup>.

<sup>4</sup> Д. р. – Данная работа.

На основании анализа данных, приведенных в табл. 3, можно отметить:

- для большинства производных циклопентана и циклогексана отношение энтропии перехода из жесткого в пластический кристалл (или суммы энтропий твердофазных переходов) к энтропии плавления ( $\sum_{\Delta_{\text{trs}}}S / \Delta_{\text{fus}}S$ ) > 1 (максимальное значение около 12). Исключениями являются 1,4-циклогександион [53], адамантан [69–72, 21] и 1-цианоадамтан [80], энтропии плавления которых примерно в 1,5 раза больше энтропий их твердофазных переходов;

- для большинства веществ (27 из 39), существование которых в состоянии пластического кристалла подтверждено калориметрическими исследованиями, выполнены измерения теплоемкости методом адиабатической калориметрии и(или) ДСК в широком интервале температур, что позволяет рассчитать для них изменения теплоемкости при фазовых переходах  $\Delta_{\text{trs}}C_p$ . За исключением циклогексана-d<sub>12</sub> [52], а также исследованных нами адамантана, 1-, 2- и 2-метил-2-адамтанолов [21, 23–27], 1-бромадамтанана и 2-адамтанона, определение энтальпий фазовых переходов веществ методом ДСК проведено без измерения теплоемкости;

- скачки теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл (в основном от 10 до 40 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) сопоставимы с энтропиями этих переходов и либо близки к скачкам теплоемкости при плавлении, либо значительно (в 1,5–4 раза) превышают их;

- наиболее противоречивы данные, полученные для производных адамантана. До 1998 г. единственными данными по теплоемкости этой группы соединений были результаты измерений адамантана [69] в интервале 5–350 К. Величины энтальпии плавления адамантана, определенные методом ДСК [70–72, 21], отличаются более чем в 1,5 раза. При этом энтальпия его твердофазного перехода, найденная в [71], удовлетворительно согласуется со значением, определенным методом адиабатической калориметрии [69]. Величины энтропий

твердофазных переходов крII – крI 1-хлорадамантана и 1,3,5-триметиладамантана, определенные методом адиабатической калориметрии [75, 81] и ДСК [73], отличаются в 1,4 и 1,3 раза соответственно, что не позволяет отнести к надежным результаты измерений в [73]. Энтропии твердофазных переходов 1- и 2-адамантанолов, полученные методом ДТА [79], в 2–8 раз меньше величин, определенных нами методом ДСК теплового моста [23–26].

### 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНА, ЦИКЛОГЕКСАНА И АДАМАНТАНА

Изменения энтропии и теплоемкости исследуемых веществ при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» представлены в табл. 4. Энтропии переходов крII – крI были пересчитаны с учетом выбранных в данной работе регулярных составляющих фаз, приводящих к представленным в табл. 4 скачкам теплоемкости. Указанный перерасчет не был выполнен для циклопентана, циклогексана и их диметилзамещенных из-за отсутствия необходимых для этого экспериментальных данных.

Таблица 4

Изменения энтропии и скачки теплоемкости при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» некоторых производных циклопентана, циклогексана и адамантана

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}$ , К	$\Delta_{\text{trs}}S$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Лит.
			Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТАНА</b>					
циклопентан	[крIII – крI] <sup>1</sup>	138,1	45,5	20,5	[43–45]
хлорциклопентан	крII – крI	169,4	45,4	33,9	[13]
циклопентанол	[крIV – крII]	202,6	20,7	18,4	[15]
1-метил-1-хлорциклопентан	[крIII – крI]	178,8	40,1	38,5	[16]
1,1-диметилциклопентан	крII – крI	146,8	44,2	26,5	[48]
цис-1,2-диметилциклопентан	крII – крI	141,5	47,1	39,2	[48]
<b>ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОГЕКСАНА</b>					
циклогексан	крII – крI	186,1	36,1	14,7	[49–51]
циклогексан-d <sub>12</sub>	крII – крI	186,0	36,9	13,6	[53]
циклогексен	крII – крI	138,7	30,6	22,7	[56, 57]
циклогексанон	крII – крI	220,8	39,6	23,8	[59]
эпоксициклогексан	крII – крI	193,1	48,9	19,5	[59]



Окончание табл. 4

Вещество	Переход	$T_{\text{trs}}$ , К	$\Delta_{\text{trs}}S$	$\Delta_{\text{trs}}C_p$	Лит.
			Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
хлорциклогексан	[крIII – крI]	220,3	37,8	26,9	[14, 38]
циклогексанол	крII – крI	265,5	33,7	30,9	[64]
1-метил-1-хлорциклогексан	крII – крI	214,4	43,8	34,7	[18]
1,1-дихлорциклогексан	крII – крI	225,0	40,7	34,5	[20]
1,1-диметилциклогексан	крII – крI	153,2	39,1	31,8	[68]
цис-1,2-диметилциклогексан	крII – крI	172,5	47,9	38,3	[68]
ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТАНА					
адамantan	крII – крI	208,6	16,0	8,6	[69]
адамantanон	крII – крI	216,4	35,2	11,4	[д. р.] <sup>2</sup>
1-хлорадамantan	крII – крI	248,7	17,5	16,5	[75]
1-бромадамantan	[крIII – крI]	309,9	28,9	24,5	[д. р.]
1,3,5-триметиладамантан	крII – крI	234,4	35,1	24,6	[81]
1-адамantanол	крII – крI	357,1	31,6	80,3	[25, 26]
2-адамantanол	[крIV – крI]	389,3	35,5	77,5	[25]
2-метил-2-адамantanол	крII – крI	367,5	50,8	100,3	[24]

<sup>1</sup> В квадратных скобках указаны гипотетические переходы от низкотемпературной кристаллической фазы (жесткий кристалл) к высокотемпературной (пластический кристалл).

<sup>2</sup> Д. р. – данная работа.

Для соединений, имеющих более одного твердофазного перехода, рассчитаны параметры их гипотетических переходов из низкотемпературной полностью упорядоченной кристаллической модификации в высокотемпературную пластическую. Для экстраполяции теплоемкости низкотемпературной фазы на температуру гипотетического перехода использовались линейные или квадратичные полиномы. За энтропию гипотетического перехода принята сумма энтропий всех твердофазных переходов, приведенных к температуре гипотетического превращения с учетом разностей теплоемкостей соответствующих фаз. Параметры гипотетического перехода 2-адамantanола определены ранее [27] по методике, апробированной в [82]. Величины  $\Delta_{\text{trs}}S$  и  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для циклопентана, циклогексана, циклогексена и хлорциклогексана, полученные в независимых исследованиях, усреднены.

Существенные различия в физико-химических свойствах жесткого, упорядоченного, и пластического, ориентационно-разупорядоченного, кристаллов, и большие величины изменений энтропии и теплоемкости при переходе между ними обусловлены в основном тем, что:

- переход из жесткого в пластический кристалл сопровождается изменением симметрии кристаллических модификаций, при этом плотность вещества уменьшается на 5–10 % [23, 25, 83, 84]. Увеличение молярного объема при

твердофазном переходе обычно в 2–5 раз превышает изменение объема при плавлении вещества [5, 84, 85]. Низкосимметричная плотноупакованная кристаллическая решетка перестраивается в высокосимметричную, с меньшей плотностью упаковки молекул, структуру (обычно кубическую, реже гексагональную) [1–4]. Соответствующие вклады в энтропию и теплоемкость пластического кристалла обозначены  $\Delta_v S$  и  $\Delta_v C_p$ ;

- переход в пластический кристалл сопровождается скачкообразным усложнением конформационного состава вещества в результате снятия запретов на инверсию циклов и внутреннее вращение в молекулах веществ. Например, в ИК-спектрах низкотемпературных кристаллов хлорпроизводных циклогексана и циклопентана [13, 14, 18–20], циклогексанола, циклогексантиола [86] и фторциклогексана [87] остается только одна полоса C–X ( $X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{SH}, \text{F}$ ) валентных колебаний термодинамически наиболее устойчивого конформера. Вклады в энтропию и теплоемкость, обусловленные конформационными преобразованиями, обозначены  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$ ;

- в пластических кристаллах молекулы, закрепленные центрами тяжести в узлах кристаллической решетки, испытывают термически активированные вращательные переориентации [1–4]. Вклады динамического ориентационного беспорядка молекул в энтропию и теплоемкость пластического кристалла обозначены  $\Delta_{\text{ориент}} S$  и  $\Delta_{\text{ориент}} C_p$ .

Частоты нормальных колебаний молекул в жестких и пластических кристаллах, как следует из исследований ИК- и КР-спектров 1-фторадамантана [88], 2-хлорадамантана [12] и гексафторэтана [89], практически одинаковы, и изменением вкладов внутримолекулярных колебаний в энтропию и теплоемкость при рассматриваемом твердофазном переходе можно пренебречь.

Таким образом, изменения энтропии и теплоемкости веществ при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» можно представить в виде следующих сумм [18–20, 23]:

$$\Delta_{\text{trs}} S = \Delta_v S + \Delta_{\text{конф}} S + \Delta_{\text{ориент}} S, \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{trs}} C_p = \Delta_v C_p + \Delta_{\text{конф}} C_p + \Delta_{\text{ориент}} C_p. \quad (2)$$

Для расчета вкладов объемных изменений твердофазный переход может быть представлен в виде двух последовательных процессов [85, 90]: переход вещества из низкотемпературной в высокотемпературную фазу при постоянных объеме и температуре и изотермическое расширение пластического кристалла до его равновесного объема при данных давлении и температуре. Вклады  $\Delta_v S$  и  $\Delta_v C_p$  обусловлены вторым процессом. Вклад объемных изменений в энтропию пластического кристалла рассчитывается по формуле [19, 20, 85, 90]

$$\Delta_v S = \bar{\beta}_V \cdot \Delta_{\text{trs}} V, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{trs}} V$  – изменение объема при твердофазном переходе;  $\bar{\beta}_V$  – среднее значение коэффициента  $\beta_V(V) = (\partial P / \partial T)_V$  для пластического кристалла в интервале от  $V$  до  $(V - \Delta_{\text{trs}} V)$ , где  $V$  – мольный объем пластической фазы при  $T_{\text{trs}}$ .

Рассчитанные на основе  $(p-V-T)$ -данных вклады  $\Delta_v S$  для циклогексана, циклогексанона, хлорциклогексана и циклогексанола [19, 20] представлены в табл. 5. Для остальных веществ, кроме дейтероциклогексана, принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{\text{trs}} S = 0,4$ . Близкие значения температур и параметров твердофазного перехода циклогексана и дейтероциклогексана (табл. 4) позволяют предположить, что доли объемных вкладов в изменения энтропии для них одинаковы ( $\Delta_v S / \Delta_{\text{trs}} S = 0,52$ ).

Изменение изобарной теплоемкости при изотермическом расширении пластического кристалла, оцениваемое соотношением

$$\frac{\partial C_p}{\partial P} \Big|_T = T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \Big|_P, \quad (4)$$

пренебрежимо мало, поскольку  $(V-T)$ -изобары органических кристаллов линейны или почти линейны в пределах погрешности экспериментальных измерений [84, 85, 90]. Следовательно, вклады  $\Delta_v C_p$  могут быть приняты равными нулю.

Вклады объемных изменений, по-видимому, в неявном виде учитывают изменение частот решеточных колебаний при переходе от жесткого к пластическому кристаллу. Точный расчет вкладов этих колебаний в энтропию и теплоемкость пластических кристаллов невозможен, поскольку дальние ИК-спектры пластических фаз, в отличие от анизотропных жестких кристаллов, имеют вид протяженного континуума, а в низкочастотной области их КР-спектров наблюдается бесструктурное крыло рэлеевского рассеяния [7]. Вклад решеточных колебаний в теплоемкость вещества при температуре перехода, вероятно, близок к насыщению ( $\sim 6R$ ) и практически одинаков для жесткого и пластического кристаллов ( $\Delta_v C_p \sim 0$ ). Вклад этих колебаний в энтропию пластического кристалла больше соответствующего вклада для жесткого кристалла, так как увеличение объема вещества приводит к уменьшению коэффициентов квазиупругих сил и смещению колебаний в сторону низких частот. В результате значения  $\Delta_v S$  оказываются существенно отличными от нуля.

Величины  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$  (табл. 5) рассчитаны согласно [91] на основе разностей энергий конформеров, определенных методами молекулярной механики по методике [92]. Вклады в энтропию и теплоемкость вещества крутильных и торсионных колебаний в жестком кристалле и заторможенного вращения волчков и инверсии цикла, соответствующих им в пластическом кристалле, одинаковы, за исключением поправки в энтропию, обусловленной смешением конформеров, находящихся в равновесии, и поправки в теплоемкость, связанной с изменением равновесного конформационного состава вещества с температурой. При расчетах конформационных вкладов для циклогексанола, циклопентанола и адамантанолов принято, что их молекулы в пластическом кристалле ассоциированы за счет образования водородных связей, по крайней мере, до димеров. Разности энергий конформеров, образующихся при вращении гидроксильного волчка, в их димерах, по нашей оценке, довольно велики (около  $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), поэтому вклады в  $\Delta_{\text{конф}} S$  и  $\Delta_{\text{конф}} C_p$ , обусловленные этим видом молекулярного движения, приняты равными нулю.

Таблица 5

Составляющие изменений энтропии и теплоемкости при переходе «жесткий → пластический кристалл» и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах производных циклопентана, циклогексана и адамантана

Вещество	$\Delta_v S$	$\Delta_{\text{конф}} S$	$\Delta_{\text{ориент}} S$	$\Delta_{\text{конф}} C_p$	$\Delta_{\text{ориент}} C_p$	$n_{\text{ориент}}$	$\Delta_{\text{ориент}} H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
	Дж·моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>						
Циклопентан	18,2 <sup>3</sup>	5,3	22,0	0	20,5	32	3,6
хлорциклопентан	18,2 <sup>3</sup>	2,9	24,3	3,6	30,3	58	5,4
циклопентанол	8,3 <sup>3</sup>	5,8	6,6	0	18,4	12	6,9
1-метил-1-хлорциклопентан	16,0 <sup>3</sup>	0,7	23,4	2,2	36,0	68	6,2
1,1-диметилциклопентан	17,7 <sup>3</sup>	1,1	25,4	2,9	23,6	50	4,2
<i>цис</i> -1,2-диметилциклопентан	18,8 <sup>3</sup>	5,8	22,5	0	39,2	70	5,1
Циклогексан	18,8 <sup>1</sup>	0	17,3	0	14,7	16	4,1
циклогексан-d <sub>12</sub>	19,2 <sup>2</sup>	0	17,7	0	13,6	16	4,0
циклогексен	12,2 <sup>3</sup>	5,8	12,6	0	22,7	17	4,1
циклогексанон	16,3 <sup>1</sup>	0,2	23,1	1,2	22,6	39	6,1
эпоксициклогексан	19,6 <sup>3</sup>	5,8	23,5	0	19,5	36	5,0
хлорциклогексан	11,8 <sup>1</sup>	5,3	20,7	0,9	26,0	36	6,5
циклогексанол	14,0 <sup>1</sup>	3,9	15,8	2,8	28,1	28	8,4
1-метил-1-хлорциклогексан	17,5 <sup>3</sup>	1,4	24,9	3,2	31,5	65	7,0
1,1-дихлорциклогексан	16,3 <sup>3</sup>	0	24,4	0	34,5	68	7,6
1,1-диметилциклогексан	15,6 <sup>3</sup>	0	23,5	0	31,8	58	5,0
<i>цис</i> -1,2-диметилциклогексан	19,2 <sup>3</sup>	5,8	22,9	0	38,3	72	6,2
Адамантан	6,4 <sup>3</sup>	0	9,6	0	8,6	5	3,6
адамантанон	14,1 <sup>3</sup>	0	21,1	0	11,4	20	4,3
1-хлорадамантан	7,0 <sup>3</sup>	0	10,5	0	16,5	10	6,3
1-бромадамантан	11,6 <sup>3</sup>	0	17,3	0	24,5	26	9,0
1,3,5-триметиладамантан	14,0 <sup>3</sup>	0	21,1	0	24,6	35	6,7
1-адамантанол	12,6 <sup>3</sup>	0	19,0	0	80,3	390	20,5
2-адамантанол	14,2 <sup>3</sup>	0	21,3	0	77,5	327	21,0
2-метил-2-адамантанол	20,3 <sup>3</sup>	0	30,5	0	00,3	865	21,4

<sup>1</sup> Рассчитаны на основе ( $p$ - $V$ - $T$ )-данных.

<sup>2</sup> Принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{\text{трс}} S = 0,52$ , как для циклогексана.

<sup>3</sup> Принято, что  $\Delta_v S / \Delta_{\text{трс}} S = 0,4$ .

Ориентационные вклады в изменения энтропии и теплоемкости при переходе из жесткого в пластический кристалл (табл. 5) рассчитаны из соотношений (1) и (2). Значения  $\Delta_{\text{ориент}} C_p$  для всех веществ существенно отличны от ну-

ля и сопоставимы или превышают вклады  $\Delta_{\text{ориент}}S$  и могут быть рассчитаны по соотношению [91]

$$\Delta_{\text{ориент}}C_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_j \Delta H_{ij}^2, \quad (5)$$

где  $x_i$  – мольная доля молекул, находящихся в  $i$ -ориентации,  $\Delta H_{ij}$  – разность энтальпий между  $i$  и  $j$ -ориентациями молекул. Следовательно, интерпретация ориентационных вкладов в теплоемкость пластического кристалла на основе моделей [28–30] невозможна [18–20], так как если все доступные молекулам ориентации энергетически эквивалентны ( $\Delta H_{ij} = 0$ ), то и  $\Delta_{\text{ориент}}C_p = 0$ .

Для интерпретации величин  $\Delta_{\text{ориент}}S$  и  $\Delta_{\text{ориент}}C_p$  при переходах в состояние пластического кристалла плодотворна модель [19, 20, 23], согласно которой:

1) в пластических кристаллах происходит заторможенное вращение молекул от одной предпочтительной ориентации к другой с локальными минимумами энергии;

2) энергетически наиболее устойчивой (основной) является ориентация молекул с энергией  $H_{\text{осн}}$ , соответствующая, вероятно, ориентации в жестком кристалле. Другие ориентации молекул – пластические – энергетически менее устойчивы, чем основная. В пластическом кристалле становится возможным поворот молекул в кристаллической решетке относительно одной или нескольких осей на достаточно большой угол  $\varphi$  (в пределе до  $2\pi$ ) с промежуточным образованием ориентационно устойчивых положений с минимумами энергии порядка  $H_{\text{пласт}}$  (рис. 5).

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 ( $H_{\text{пласт}})_i$  очень мало различаются между собой и энергетический уровень всех пластических ориентаций молекул характеризуется одним средним значением ( $H_{\text{пласт}})_{\text{ср}}$ , (рис. 5);

2) энтропии кристаллов, в которых все молекулы имеют основную или одну из пластических ориентаций, одинаковы;

3) доли пластических ориентаций могут быть оценены из условий, что

$$K_{\text{пласт}} = \frac{(n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{пласт}}}{x_{\text{осн}}}, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{ориент}}G = RT \ln K_{\text{пласт}} = \Delta_{\text{ориент}}H - T\Delta S \\ H_{\text{пласт}}_{\text{ср}} - H_{\text{осн}} - RT \ln(n_{\text{ориент}} - 1), \quad (7)$$

где  $x_{\text{пласт}}$  – мольная доля молекул, находящихся в одной из пластических ориентаций;  $x_{\text{осн}}$  – мольная доля молекул, находящихся в основной ориентации,  $n_{\text{ориент}}$  – общее число неэквивалентных ориентаций молекул в пластическом кристалле;

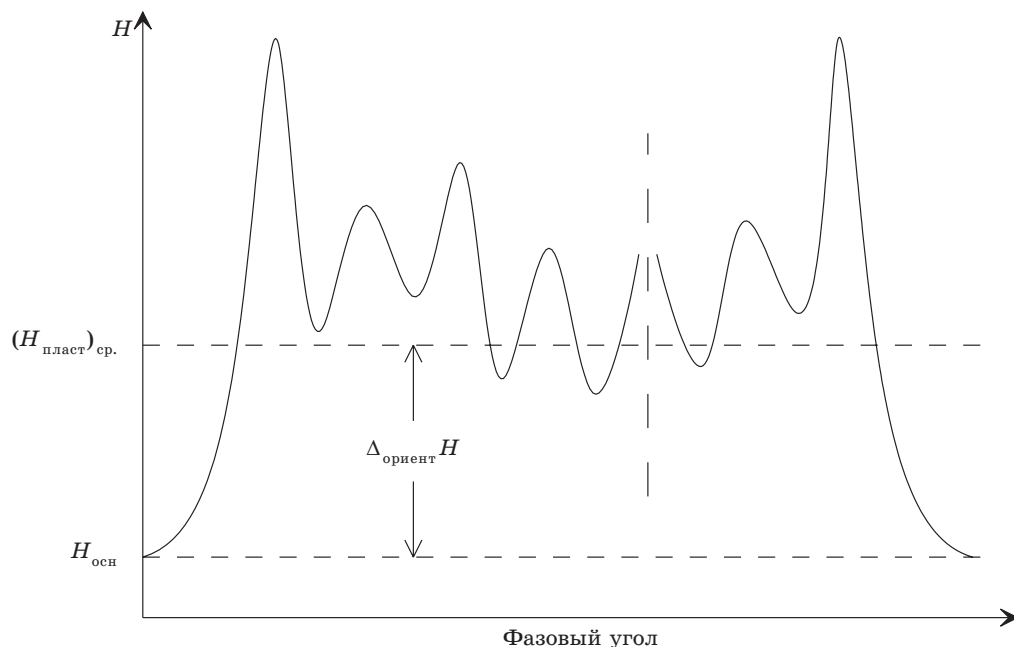


РИС. 5. Схема энергетических уровней ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах органических веществ

4) вклады в термодинамические свойства пластических кристаллов, обусловленные ориентационной неупорядоченностью молекул, могут быть вычислены из соотношений, аналогичных полученным для расчета вкладов конформационных превращений [91] и с учетом принятых допущений принимающих следующий вид:

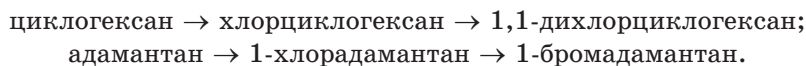
$$\Delta_{\text{ориент}} C_p = \frac{1}{RT^2} (n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{осн}} x_{\text{пласт}} (\Delta_{\text{ориент}} H)^2, \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{ориент}} S = R x_{\text{осн}} \ln x_{\text{осн}} - (n_{\text{ориент}} - 1) x_{\text{пласт}} \ln x_{\text{пласт}}, \quad (9)$$

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

Значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}} H$  (табл. 5) находят либо решением системы уравнений (8) и (9), либо по изозэнтروпийным  $\Delta_{\text{ориент}} S (T_{\text{trs}})$  и изотеплоемкостным  $\Delta_{\text{ориент}} C_p (T_{\text{trs}})$  кривым, построенным по соотношениям (8) и (9) в координатах  $\Delta_{\text{ориент}} H - n_{\text{ориент}}$  (рис. 6).

Из данных табл. 5. видно, что в целом ориентационные вклады в энтропию и теплоемкость пластического кристалла увеличиваются с ростом числа и объема заместителей в молекулах, например в рядах:



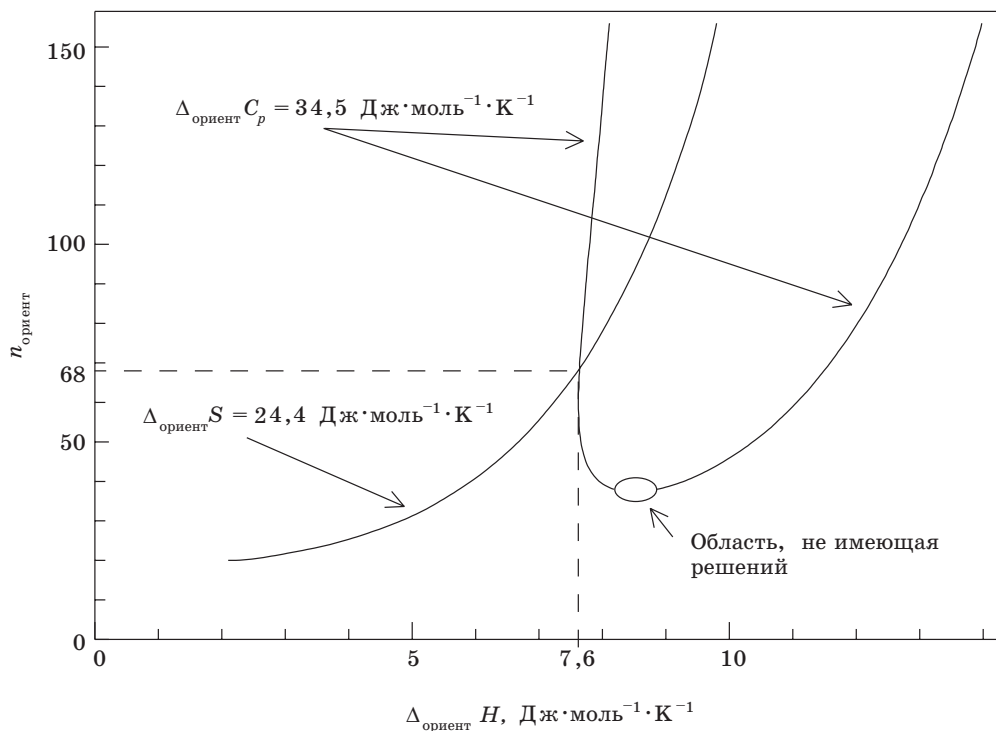


РИС. 6. Изоэнтропийная  $\Delta_{\text{ориент}} S (T_{\text{trs}})$  и изотеплоемкостная  $\Delta_{\text{ориент}} C_p (T_{\text{trs}})$  кривые в координатах  $\Delta_{\text{ориент}} H - n_{\text{ориент}}$  для 1,1-дихлорциклогексана при  $T_{\text{trs}} = 225,0 \text{ К}$

В этом же порядке увеличиваются числа неэквивалентных ориентаций и средние разности в энергиях основной и пластических ориентаций молекул. Значения  $n_{\text{ориент}}$ , полученные для 1-метил-1-хлор- (68 и 65), 1,1-диметил- (50 и 58) и *цис*-1,2-диметилпроизводных (70 и 72) циклопентана и циклогексана, очень близки и с учетом принятых допущений могут быть приняты равными. Величины  $\Delta_{\text{ориент}} H$  для аналогичных по структуре замещенных этих циклоалканов отличаются примерно на 1 кДж·моль<sup>-1</sup>, при этом для производных циклогексана они всегда больше.

Значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}} H$  гидроксипроизводных циклоалканов значительно отличаются от соответствующих величин для остальных замещенных. Числа неэквивалентных ориентаций молекул для циклопентанола и циклогексанола сравнительно малы, а средние разности в энергиях, наоборот, велики. Для адамантанолов аномально велики значения и  $n_{\text{ориент}}$ , и  $\Delta_{\text{ориент}} H$ . Причина этого, вероятно, заключается в том, что молекулы в пластических кристаллах этих веществ существенно ассоциированы за счет водородных связей. Тогда переориентации молекул должны сопровождаться разрывом водородных связей или, по крайней мере, их значительным ослаблением, что и приводит к увеличению значений  $\Delta_{\text{ориент}} H$  для рассматриваемых спиртов.

Достаточно большие значения чисел неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах производных изученных циклоалканов (от 12 до 72, за исключением адамантанолов) 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  $l$  – число молекул в поворотном ансамбле, то общее число различных ориентаций всего ансамбля  $n_{\text{ориент}} = m^{(l+1)}$ .

К необходимости учета корреляции между ориентационным движением соседних молекул приводят также, например, исследования циклогексана методом рассеяния нейтронов [93] и результаты моделирования методами молекулярной механики пластических кристаллов 1-хлорадамантана [94], 1-цианоадамантана [95] и неопентана [96]. Физически оправданным представляется и то, что средние разности в энергиях между основной и пластическими ориентациями молекул, например для производных адамантана, оказываются существенно меньше энтальпий активации переориентаций молекул  $\Delta H^\ddagger$ , определенных методом ЯМР и из измерений диэлектрической проницаемости: примерно 19 кДж·моль<sup>-1</sup> для адамантана и 25 кДж·моль<sup>-1</sup> для 1-хлор- и 1-бромадамантанов [74, 88].

Образование молекулами поворотных ансамблей, вероятно, приводит также к существованию локальных структур, симметрия и плотность упаковки которых значительно отличаются от усредненной высокосимметричной кубической или гексагональной структуры, определяемой по данным РСА [97, 98]. Можно предположить, что переориентация одной молекулы в таких ансамблях влияет на возможность переориентаций остальных молекул, увеличивая или уменьшая энергии их потенциальных минимумов. В целом, вероятно, для поворотного ансамбля существует некоторый минимальный уровень энергии (основной) с определенными ориентациями входящих в него молекул, а любое изменение этих ориентаций переводит ансамбль в один из возможных потенциальных минимумов с большей по сравнению с основным состоянием энергией (пластические ориентации).

#### 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПАРАМЕТРЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Скачки теплоемкости  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  при переходе «жесткий → пластический кристалл» для 1-, 2- и 2-метил-2-адамантанолов (80, 78 и 100 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно, табл. 4) и энтропии  $\Delta_{\text{trs}}S$  переходов (31,6, 35,5 и 50,8 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно, табл. 4) значительно превышают соответствующие величины для адамантана ( $\Delta_{\text{trs}}C_p = 8,6$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> и  $\Delta_{\text{trs}}S = 16,0$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Существенно отличны и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических кристаллах указанных веществ (табл. 5). В [23–26] указаны вероятные причины этого:



• реализация существенно большего числа неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах адамантанолов из-за значительно более низкой симметрии общего вращения их молекул (группа симметрии  $C_1$ ) по сравнению с молекулами адамантана (группа симметрии  $T_d$ );

• образование ассоциатов молекул за счет водородной связи, при этом в пластических кристаллах устанавливается равновесие между ассоциированными и мономерными формами молекул. Это приводит к дополнительному вкладу в теплоемкость, обусловленному изменением равновесной доли мономеров с температурой и увеличением числа различных по геометрии и энергии ориентаций мономеров и димеров, входящих в поворотные ансамбли.

Влияние образования ассоциатов молекул за счет водородной связи на параметры твердофазных переходов адамантанолов [23, 24, 27] было количественно оценено в предположении, что их молекулы в пластических и жестких кристаллах ассоциированы в основном только до димеров. С учетом возможного существования в пластических фазах динамического равновесия между димерными и мономерными формами молекул выражения (1) и (2) для гидроксипроизводных адамантана принимают вид

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_v S + \Delta_{\text{конф}}S + \Delta_{\text{дисс}}S + \Delta_{\text{ориент}}S, \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{trs}}C_p = \Delta_{\text{конф}}C_p + \Delta_{\text{дисс}}C_p + \Delta_{\text{ориент}}C_p, \quad (11)$$

где  $\Delta_{\text{дисс}}S$  и  $\Delta_{\text{дисс}}C_p$  – вклады, обусловленные равновесием между мономерами и димерами в пластических кристаллах адамантанолов. Величины этих вкладов (табл. 6) определены по соотношениям, описанным в [23, 24], на основе энтальпий водородной связи  $\Delta_d H$  в пластических кристаллах исследуемых веществ (табл. 6), найденных по данным ИК-спектроскопии, и энтропий реакции диссоциации  $\Delta_d S$  (табл. 6), рассчитанных как разности эффективных (с учетом числа симметрии общего вращения молекул) стандартных энтропий сублимации жестких кристаллов адамантанолов и некоторых углеводородов, в кристаллах которых отсутствуют водородные связи [23, 24]. Расчет остальных величин (табл. 6) в выражениях (10) и (11) выполнен по методикам, представленным в разд. 3. При вычислении вкладов конформационных превращений молекул в энтропии пластических кристаллов 2- и 2-метил-2-адамантанолов учитывалось только смешение конформеров, образующихся при вращении гидроксильного волчка в их мономерных. Разности энергий этих конформеров, полученных методами молекулярной механики с силовым полем ММ3, близки к нулю, поэтому для рассматриваемых веществ  $\Delta_{\text{конф}}C_p \approx 0$ .

Как видно из табл. 6, вклады  $\Delta_{\text{дисс}}S$ ,  $\Delta_{\text{дисс}}C_p$  и  $\Delta_{\text{конф}}S$ , рассчитанные с учетом ассоциации молекул только до димеров, невелики по сравнению с составляющими, обусловленными объемными изменениями при твердофазном переходе и общим заторможенным вращением (переориентациями) молекул в пластических кристаллах. Числа неэквивалентных ориентаций молекул, рассчитанные с учетом вкладов за счет диссоциации димеров, мало отличаются от значений, полученных ранее (табл. 5) в рамках более простой модели (в среднем на 20 % меньше). Средние разности в энергиях между основной и пластическими ориентациями также очень близки (табл. 5 и 6). Учитывая принятые

в расчетах допущения, разность значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$ , определенных без и с учетом вкладов диссоциации димеров, можно считать незначительной.

Аномально высокие значения  $n_{\text{ориент}}$  для гидроксипроизводных адамантана (табл. 5, 6) обусловлены, вероятнее всего, существованием значительных стерических затруднений для переориентаций молекул, ассоциированных за счет водородных связей, и, как следствие, образованием в их пластических кристаллах поворотных ансамблей с существенно большим числом молекул, чем для остальных изученных производных циклоалканов.

Таблица 6

Составляющие изменений энтропии и теплоемкости при переходе «жесткий кристалл → пластический кристалл» и параметры ориентационной неупорядоченности молекулы в пластических кристаллах адамантанолов с учетом вкладов, обусловленных существованием динамического равновесия между димерами и мономерами в пластических фазах веществ

Параметры	1-адамантанол	2-адамантанол	2-метил-2-адамантанол
$T_{\text{trs}}$ , К	357,1	389,3	367,5
$\Delta_{\text{д}}H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	18,5	20,9	13,5
$\Delta_{\text{д}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	17	15	34
$\Delta_{\text{trs}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	31,6	35,5	50,8
$\Delta_{\text{в}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	12,6	14,2	20,3
$\Delta_{\text{конф}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0	1,4	5,4
$\Delta_{\text{дисс}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0,5	0,4	6,6
$\Delta_{\text{ориент}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	18,5	19,5	18,5
$\Delta_{\text{trs}}C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	80	78	100
$\Delta_{\text{дисс}}C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	5	4	13
$\Delta_{\text{ориент}}C_p$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	75	74	87
$n_{\text{ориент}}$	312	288	560
$\Delta_{\text{ориент}}H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	19,8	21,0	22,5

Нельзя, однако, полностью исключить и возможность того, что использованные в расчетах значения  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для изученных адамантанолов могут оказаться существенно завышенными. При проведении измерений методом ДСК теплового моста значения теплоемкости высокотемпературной фазы могут быть получены только от температур, на 35–50 К превышающих температуру соответствующего фазового перехода ([23–27], рис. 3 и 4). В то же время исследование 1-бромадамантана показывают, что теплоемкость его пластического кристалла (крI) меняется с температурой крайне неравномерно (рис. 4): в сравнительно узком температурном интервале 310–345 К она

увеличивается более чем на 20 % (от 246,5 до 300,4 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), а при дальнейшем повышении температуры остается практически постоянной, достигая при 390 К значения 306,1 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Подобная аномалия в температурной зависимости теплоемкости пластического кристалла была обнаружена ранее и для 1-хлорадамантана [75]. Использование для экстраполяции значений теплоемкости пластического кристалла 1-бромадамантана только в интервале 345–390 К приводит к изменению теплоемкости при переходе крII – крI, более чем в 3 раза превышающему значение, определенное по данным адиабатической калориметрии. Наличие указанной аномалии в температурном ходе теплоемкости пластических фаз адамантанолов привело бы к значительно меньшим значениям  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для них и, соответственно, существенно уменьшило бы определяемые для этих веществ значения  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$ . Так, например, уменьшение величины  $\Delta_{\text{trs}}C_p$  для 1-адамантанолоа в 2 раза (от 80 до 40 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) привело бы с учетом вкладов, обусловленных диссоциацией димеров, к значениям  $n_{\text{ориент}} = 46$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H = 12,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>, гораздо более близким к значениям этих параметров для других веществ (табл. 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных в ЛТОВ НИИ ФХП БГУ и систематизированных данных по параметрам фазовых переходов производных циклопентана, циклогексана и адамантана, образующих пластические кристаллы, вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул в пластических фазах большой группы (25 соединений) замещенных этих циклоалканов – числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между основной и пластическими ориентациями молекул. Установлены некоторые закономерности в изменении значений  $n_{\text{ориент}}$  и  $\Delta_{\text{ориент}}H$  в рядах этих соединений. Достаточно большие значения чисел неэквивалентных ориентаций молекул в пластических кристаллах исследованных веществ обусловлены, вероятно, взаимной координацией поворотов (переориентаций) молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей.

Количественно оценено влияние образования ассоциатов молекул за счет водородной связи на параметры твердофазных переходов адамантанолов в предположении, что их молекулы в пластических и жестких кристаллах ассоциированы только до димеров. Аномально высокие значения  $n_{\text{ориент}}$  для гидроксипроизводных адамантана обусловлены, вероятнее всего, существованием значительных стерических затруднений для переориентаций молекул, ассоциированных за счет водородных связей, и, как следствие, образованием в их пластических кристаллах поворотных ансамблей с существенно большим числом молекул, чем для остальных исследованных производных циклоалканов.

Автор выражает благодарность профессору Г. Я. Кабо за постоянный, неослабевающий интерес к данному исследованию и плодотворное обсуждение результатов, представленных в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Timmermans J.* // J. Phys. Chem. Solids, 1961. Vol. 18. P. 1.
2. *Астон Дж.* Пластические кристаллы // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., 1967. С. 488.
3. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах. М., 1982. Ч. 1–2. 290 с.
4. *Meyer M., Duparc O. B.* // Adv. Solid-State Chem. 1993. Vol. 36. P. 2.
5. *Wurflinger A.* // Int. Rev. Phys. Chem. 1993. Vol. 12. P. 89.
6. *Kolesov V. P.* // Thermochim. acta. 1995. Vol. 266. P. 129.
7. *Букалов С. С., Лейтес Л. А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53, № 9. С. 1715.
8. *Brot C., Lassier-Govers B.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976. Bd. 80. S. 31.
9. *Haida O., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. Vol. 50. P. 802.
10. *Adachi K., Suga H., Seki S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41. P. 1073.
11. *Suga H.* // Thermochim. acta. 1999. Vol. 328. P. 9.
12. *Paroli M. R., Kawai N. T., Butler I. S., Gilson D. F. R.* // Can. J. Chem. 1988. Vol. 66. P. 1973.
13. *Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A. A.* et al. // J. Chem. Thermodyn. 1993. Vol. 25. P. 1169.
14. *Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A. A.* et al. // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 1001.
15. *Kabo G. J., Diky V. V., Kozyro A. A.* et al. // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 953.
16. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A., Diky V. V.* // Thermochim. acta. 1996. Vol. 290. P. 13.
17. *Blokhin A. V., Kabo G. J., Kozyro A. A.* et al. // Thermochim. acta. 1997. Vol. 292. P. 19.
18. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A.* et al. // Thermochim. acta. 1998. Vol. 313. P. 111.
19. *Кабо Г. Я., Козыро А. А., Блохин А. В.* Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 237.
20. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Frenkel M., Blokhin A. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 326. P. 333.
21. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Charapennikau M. B.* et al. // Thermochim. acta. 2000. Vol. 345. P. 125.
22. *Блохин А. В., Кабо Г. Я., Кабо А. Г.* // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74, № 6. С. 989.
23. *Блохин А. В., Черепенников М. Б., Кабо Г. Я.* Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 429.
24. *Charapennikau M. B., Blokhin A. V., Kabo G. J.* et al. // Thermochim. acta. 2002. Vol. 382. P. 109.
25. *Черепенников М. Б., Блохин А. В., Кабо А. Г., Гусаков А. Г.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 2. С. 43.
26. *Charapennikau M. B., Blokhin A. V., Kabo G. J., Kabo A. G.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. Vol. 35. P. 145.
27. *Черепенников М. Б., Кабо Г. Я., Блохин А. В., Гусаков А. Г.* // Ж. физ. химии. 2003. Т. 77, № 3. С. 428.
28. *Guthrie G. B., McCullough J. P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. Vol. 18. P. 53.
29. *Clark T., McKervey M. A., Mackle H., Rooney J. J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1974. Vol. 70. P. 1279.
30. *Amzel L. M., Becker L. N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. Vol. 30. P. 521.
31. *Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. V.* // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 33. P. 305.
32. *Павлечко Е. В., Блохин А. В., Кабо Г. Я.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 4. С. 34.
33. *Кабо Г. Я., Блохин А. В., Павлечко Е. В.* Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 382.
34. *Косов В. И., Малышев В. М., Милнер Г. А.* и др. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
35. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A.* et al. // J. Chem. Thermodyn. 1994. Vol. 26. P. 129.
36. *Pavese F., Malyshev V. M.* // Advances Cryog. Eng. 1994. Vol. 40. P. 119.

37. *Kabo A. G., Diky V. V.* // *Thermochim. acta.* 2000. Vol. 347. P. 79.
38. *Virlet J., Quiroga L., Boucher B.* // *Molec. Phys.* 1983. Vol. 48. P. 1289.
39. *Bee M., Amoureux J. P.* // *Molec. Phys.* 1982. Vol. 47. P. 533.
40. *Jacobs C. J., Parks G. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1934. Vol. 56. P. 1513.
41. *Aston J. G., Fink H. L., Schumann S. C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. P. 341.
42. *Douslin D. R., Huffman H. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1946. Vol. 68. P. 173.
43. *Szasz G. J., Morrison J. A., Pace E. L., Aston J. G.* // *J. Chem. Phys.* 1947. Vol. 15. P. 562.
44. *Burger L. L., Cady G. H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. P. 4243.
45. *Parks G. S., Kennedy W. D., Gates R. R.* et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78. P. 56.
46. *Murthy S. S. N.* // *Thermochim. acta.* 2000. Vol. 359. P. 143.
47. *Gross M. E., Oliver G. D., Huffman H. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75. P. 2801.
48. *Parks G. S., Huffman H. M., Thomas S. B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. P. 1032.
49. *Aston J. G., Szasa G. J., Finke H. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. Vol. 65. P. 1135.
50. *Ruehrwein R. A., Huffman H. M.* // *Ibid.* P. 1620.
51. *Büsing D., Hamann F., Würflinger A.* // *Thermochim. acta.* 1997. Vol. 299. P. 33.
52. *Mraw S. C., Naas-O'Rourke D. F.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1980. Vol. 12. P. 691.
53. *Alvik T., Borgen G., Dale J.* // *Acta Chem. Scand.* 1972. Vol. 26. P. 1805.
54. *Parks G. S., Huffman H. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. P. 4381.
55. *Huffman H. M., Eaton M., Oliver G. D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70. P. 2911.
56. *Haida O., Suga H., Seki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. Vol. 50. P. 802.
57. *Würflinger A., Kreutzenbeck J.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1978. Vol. 39. P. 193.
58. *Nakamura N., Suga H., Seki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980. Vol. 53. P. 2755.
59. *Gonthier-Vassal A., Szwarc H.* // *Thermochim. acta.* 1998. Vol. 320. P. 141.
60. *Murthy S. S. N.* // *Thermochim. acta.* 2000. Vol. 359. P. 143.
61. *Kobashi K., Oguni M.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. Vol. 27. P. 979.
62. *Gonthier-Vassal A., Szwarc H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1986. Vol. 129. P. 5.
63. *Kelly K. K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1929. Vol. 51. P. 1400.
64. *Adachi K., Suga H., Seki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968. Vol. 41. P. 1073.
65. *Mayer J., Rachwalska M., Sciesinska E., Sciesinski J.* // *J. Phys. (France).* 1990. Vol. 51, № 9. P. 857.
66. *Maria T. M. R., Costa F. S., Leitao M. L. P., Redinha J. S.* // *Thermochim. acta.* 1995. Vol. 269/270. P. 405.
67. *Kishimoto I., Pinvidic J. J., Matsuo T., Suga H.* // *Proc. Jap. Acad. B.* 1991. Vol. 67, № 4. P. 66.
68. *Huffman H. M., Todd S. S., Oliver G. D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. P. 584.
69. *Chang S.-S., Westrum E. F., Jr.* // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 64. P. 1547.
70. *Pistorius C.W.F.T., Resing G.C.* // *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* 1969. Vol. 5. P. 353.
71. *Andrews J. T. S., Carpenter R. E., Martinko T. M.* et al. // *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.* 1978. Vol. 41. P. 357.
72. *Espeau P., Ceolin R.* // *Thermochim. acta.* 2001. Vol. 376. P. 147.
73. *Clark T., Knox T. Mc. O., Mackle H., McKervey M. A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1.* 1977. Vol. 73. P. 1224.
74. *Klingen T. J., Sherman L. R.* // *J. Phys. Chem.* 1979. Vol. 83. P. 1876.
75. *Kobashi K., Kyomen T., Oguni M.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1998. Vol. 59. P. 667.
76. *Paroli R. M., Kawai N. T., Butler I. S., Gilson D. F. R.* // *Can. J. Chem.* 1988. Vol. 66. P. 1973.
77. *Pirsch J.* // *Monatsh. Chem.* 1966. Bd. 97. S. 260.
78. *Kawai N. T., Gilson D. F. R., Butler I. S.* // *Can. J. Chem.* 1991. Vol. 69, № 11. P. 1758.
79. *Salman S. R., Abas K. F.* // *Thermochim. acta.* 1989. Vol. 142. P. 245.
80. *Foulon M., Amoureux J. P., Sauvajol J. L.* et al. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. Vol. 17. P. 4213.
81. *Дружинина А. И., Варуценко Р. М., Саркисова В. С., Пимерзин А. А.* // *Ж. физ. химии.* 2000. Т. 74, № 3. С. 404.

82. *Krouk V. S., Kabo G. J., Blokhin A. V. et al.* // *Thermochim. acta.* 2002. Vol. 389. P. 11.
83. *Font J., Muntasell J.* // *Mat. Res. Bull.* 1995. Vol. 30. P. 839.
84. *Wisotzki K. D., Würflinger A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1982. Vol. 43. P. 13.
85. *Jenau M., Würflinger A.* // *Z. phys. Chem.* 1997. Bd. 199. S. 255.
86. *Takeoka Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 58. P. 2461.
87. *Christian S. D., Grundnes J., Klæboe P. et al.* // *Acta chem. scand.* 1980. Vol. A 34. P. 391.
88. *Kawai T. N., Gilson D. F. R., Butler I. S.* // *Can. J. Chem.* 1991. Vol. 69. P. 1758.
89. *Zeng S. X., Simmons R. O.* // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 1650.
90. *Sandrock R., Schneider G. M.* // *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.* 1983. Bd. 87. S. 197.
91. *Полещук П. А., Кабо Г. Я., Френкель М. Л.* // *Ж. физ. химии.* 1988. Т. 62. С. 1105.
92. *Блохин А. В., Павлечко Е.В., Кабо Г. Я.* // *Ж. структур. химии.* 2000. Т. 41, № 5. С. 924.
93. *Farman H., Coveney F., Dore J. C., Bellisent-Funel M. C.* // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87. P. 1217.
94. *Affouard F., Hedoux A., Guinet Y. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. 7237.
95. *Affouard F., Descamps M.* // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 9011.
96. *Depondt Ph., Breymann W.* // *Mol. Phys.* 1996. Vol. 87. P. 1015.
97. *Sirota E. B., Singer D. M., King H. E. Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100. P. 1542.
98. *Luty T., Rohleder K., Lefebvre J., Descamps M.* // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62. P. 8835.