

Таблица 2 – Рассчитанные B3LYP/6-31G(d, p) для структур IIIa, IIIb и IIIc и экспериментальные частоты валентных колебаний OH-групп.

Колебательные частоты	B3LYP/6-31G(d, p)	Эксперимент [3]
<b>IIIa</b>	$\nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$
3e-O-H---4a-OH	3626,05	3550
4a-O-H---CN	3666,65	3615
<b>IIIb</b>		
4a-O-H---3e-OH	3562,90	
3e-O-H---CN	3643,09	
<b>IIIc</b>		
4a-O-H---3e-OH	3604,67	
3e-O-H	3676,59	

Подобная ситуация, но для 4a-OH группы наблюдается в случае структуры IIIc, следовательно данные структуры не могут проявляться в ИК-спектре, а реально существующей является структура IIIb. Следует также отметить, что рассчитанное значение полной энергии структуры IIIb на 11,7 и 8,1 кДж/моль ниже, чем для структур IIIa и IIIc соответственно, что также свидетельствует о большей устойчивости структуры IIIb.

Для проведенных расчетов кроме структуры IVa (приведенной в качестве основной в [3]) были выбраны дополнительные структуры IVb, IVc (рис. 2).

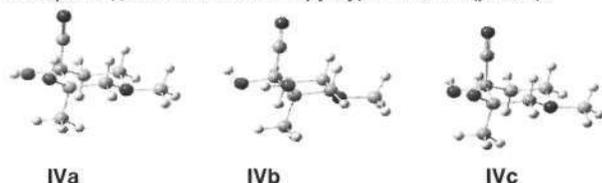


Рисунок 4 – Рассчитанные B3LYP/6-31G(d, p) наиболее вероятные конформационные состояния молекулы IV

Результаты расчетов показывают, что с экспериментальными данными согласуются только данные, полученные для структуры IVa, наиболее вероятной согласно работе [3].

Таблица 3 – Рассчитанные B3LYP/6-31G(d, p) для структур IVa, IVb и IVc и экспериментальные частоты валентных колебаний OH-групп.

Колебательные частоты	B3LYP/6-31G(d, p)	Эксперимент [3]
<b>IVa</b>	$\nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{OH}, \text{cm}^{-1}$
3e-O-H---CN	3618,77	3610
4e-O-H---3a-OH	3604,74	3580
<b>IVb</b>		
4e-O-H---CN	3658,70	
3e-O-H---4e-OH	3646,88	
<b>IVc</b>		
4e-O-H---CN	3652,21	
3e-O-H---CN	3628,65	

**Заключение.** С использованием методов теории функционала плотности были проведены расчеты геометрических характеристик и частот валентных колебаний OH-групп различных конформеров для четырех структур  $\alpha, \beta$ -дигидроксипиридинокарбонитрилов. При проведении расчетов использовался метод B3LYP/6-31G(d, p), для лучшего соответствия между расчетными и экспериментальными частотами валентных колебаний использо-

вался поправочный коэффициент 0,9614 [7]. Показано, что данный уровень теории позволяет получать результаты расчетов характеристик ИК-спектра хорошо согласующиеся с экспериментом. На основании сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными по ИК-спектроскопии установлены структуры четырех  $\alpha, \beta$ -дигидроксипиридинокарбонитрилов.

#### Литература

1. Ляхвич, Ф.Ф. Химия гетероциклических соединений. 29, 575 (1993).
2. Ляхвич, Ф.Ф. Вестник БГУ, Сер. хим., 19, (1994).
3. N.I. Garbuz, F. F. Lakhvich, L. S. Stanishevskii J. Appl. Spectr. 65, (1998).
4. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
5. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
6. R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724 (1971).
7. M.Ibrahim, E. Koglin, Acta Chim. Slov. 51, 453 (2004).

## Некоторые закономерности термического разложения кристаллогидратов под воздействием микроволнового излучения

О. В. Никитина, магистрант,  
науч. рук. – к.х.н., доцент Е.Б.Окаев

**Введение.** Микроволновое излучение (МВИ), все больше вытесняющее традиционные методы нагревания и активации химических реакций, в настоящее время широко используется как для пробоподготовки [1] и сушки образцов [2], так и в неорганическом [3] и органическом синтезе [4]. Уникальной особенностью МВИ является то, что вещество нагревается не с поверхности, как при использовании других способов, а во всем объеме. Все применяемые в химической практике источники МВИ можно разделить на мономодовые и мультимодовые [5], по количеству стоячих волн (или мод), образующихся в камере для разогрева. Обычные бытовые микроволновые печи с этой точки зрения являются мультимодовыми системами. Мономодовые источники МВИ, выпускающиеся специально для исследовательских целей, значительно более дорогостоящи и широкого распространения пока не получили, вследствие чего мультимодовые источники продолжают активно применяться на практике.

МВ-излучение может взаимодействовать с веществами, находящимися в газообразном, жидком или твердом состоянии. Для химической практики наиболее интересно взаимодействие МВ-излучения с твердыми веществами и жидкостями. Механизм нагревания при этом во многом зависит от природы образца, однако общей особенностью является то, что энергия МВИ, поглощаясь, преобразуется в энергию вращательного движения частиц. По этой причине степень поглощения МВИ веществом в значительной степени определяется тем, осуществимо ли в принципе вращательное движение для частиц вещества. Другим важнейшим фактором является полярность среды, о которой можно судить по такому параметру, как диэлектрическая проницаемость.

Одним из важнейших типов реакций, осуществление которых возможно в условиях МВ-облучения, являются реакции термического разложения. Однако использование МВИ целесообразно лишь для разложения тех классов веществ, которые способны в достаточной степени поглощать это излучение. К ним относятся кристаллогидраты неорганических солей. Их термическое разложение, в частности, позволяет получить высокоактивные реагенты и катализаторы для органического синтеза, такие, как безводные фториды, иодиды и карбоксилаты металлов. Применение МВИ для этих целей может привести к разработке менее энергоемких методов получения данных реагентов. Кроме того, направление реакции при МВ-пиролизе может отличаться от обычного вследствие качественно иного механизма разогрева образца.

В связи со всем вышесказанным, изучение реакций дегидратации кристаллогидратов под действием микроволнового излучения вызывает несомненный интерес. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

**Результаты и их обсуждение.** В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны три кристаллогидрата, содержащие изоэлектронные катионы металлов с различными зарядами: дигидрат йодида натрия (+1), гептагидрат сульфата магния (+2), гексагидрат хлорида алюминия (+3). При этом изучалась зависимость степени разложения кристаллогидратов от времени нагрева, а также проводилось сравнение с результатами, полученными при прокаливании таких же образцов обычным способом (в сушильном шкафу). Полученные результаты представлены ниже.

**Таблица 1 - Зависимость изменения массы образца NaI 2H<sub>2</sub>O от времени нагревания (P=800 Вт, m навески=1 г)**

№	Масса посуды с образцом, г.	Время нагрева, с.	Масса после нагрева, г.	Дт, г.	пН <sub>2</sub> O, моль	Н <sub>2</sub> O в %
1	13,57	20	13,57	0,00	0,0	0,0
2	12,89	40	12,84	0,05	0,002778	22,5
3	12,27	60	12,06	0,21	0,011667	94,5
4	12,87	90	12,67	0,20	0,011111	90,0
5	12,49	120	12,29	0,20	0,011111	90,0
6	13,46	240	13,26	0,20	0,011111	90,0
7	12,77	300	12,56	0,21	0,011667	94,5
8	12,19	360	11,99	0,20	0,011111	90,0
9	12,62	420	12,41	0,21	0,011667	94,5

**Таблица 2 - Зависимость изменения массы образца MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O от времени нагрева ния (P=800 Вт, m навески=1г)**

№	Масса посуды с образцом, г.	Время нагрева, с.	Масса после нагрева, г.	Дт, г.	пН <sub>2</sub> O, моль	Н <sub>2</sub> O в %
1	29,69	30	29,63	0,06	0,00330	11,7
2	31,73	90	31,35	0,38	0,02110	74,5
3	31,35	180	31,03	0,31	0,01722	60,8
4	53,31	900	53,00	0,32	0,01778	62,7

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для однозарядного катиона натрия наблюдается практически полная (в пределах экспериментальной погрешности) дегидратация как при использовании МВ-излучения, так и при нагревании обычным способом. Дегидратация сульфата магния в условиях МВ-облучения протекает не полностью, причем остаточная кристаллизационная вода не удаляется даже при продолжительном облучении, что, вероятно, указывает на дополнительную ее координацию с анионами и потерю вращательных степеней свободы, вследствие чего поглощение микроволновой энергии становится невозможным. Наиболее существенные различия между МВ-облучением и обычным способом нагревания наблюдаются в случае хлорида алюминия. Этот кристаллогидрат, как и следовало ожидать, в условиях МВ-облучения отдает воду с большим трудом, что обусловлено сильной координацией воды в кристаллической решетке. Значительная же потеря массы в условиях обычного нагрева вызвана, вероятно всего, не дегидратацией, а сублимацией самого хлорида алюминия, (которая в условиях МВ-нагрева маловероятна из-за

слабого поглощения микроволн безводным хлоридом алюминия). Проверка этого предположения требует дополнительных исследований, которые проводятся в настоящее время.

**Таблица 3 - Зависимость изменения массы образца AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O от времени нагревания (P=800 Вт, m навески=1г)**

№	Масса посуды с образцом, г.	Время нагрева, с.	Масса после нагрева, г.	Дт, г.	пН <sub>2</sub> O, моль	Н <sub>2</sub> O в %
1	9,30	20	9,29	0,01	0,000556	2,3
2	9,53	40	9,51	0,02	0,001111	4,5
3	9,45	60	9,44	0,01	0,000556	2,3
4	9,29	90	9,26	0,03	0,001667	6,8
5	9,36	120	9,34	0,02	0,001111	4,5
6	9,27	240	9,25	0,02	0,001111	4,5
7	9,60	300	9,54	0,06	0,003333	13,6
8	9,27	360	9,22	0,05	0,002778	11,4
9	9,32	420	9,23	0,09	0,005000	20,5
10	9,34	600	9,23	0,11	0,006111	25

**Таблица 4- Изменение массы кристаллогидратов при нагревании в сушильном шкафу (t=140°C, m навески=1г)**

№	кристаллогидрат	t, часов	Масса посуды с образцом, г.	Масса после нагрева, г.	Дт, г.	пН <sub>2</sub> O, моль	Н <sub>2</sub> O в %
1	NaJ2H <sub>2</sub> O	6	12,75	12,55	0,20	0,0111	90
2	MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	6	12,52	12,38	0,14	0,0077	27,5
3	AlCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O	9	13,10	12,68	0,42	0,0233	95

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что эффективность микроволновой дегидратации кристаллогидрата определяется в первом приближении зарядом катиона, а также возможностью дополнительной координации кристаллизационной воды с анионом. В случае слабой координации воды с анионом и сравнительно низкой энергии гидратации, МВ-дегидратация представляет собой значительно более удобный и экономичный способ препаративного получения безводных солей в лабораторном масштабе.

**Экспериментальная часть.** В качестве мультимодового источника МВИ использовалась микроволновая печь LG MS-2042W с вращающимся столиком, имеющая ступенчатую регулировку времени и мощности нагревания. Стандартные навески кристаллогидратов массой 1.00 г облучались в течение заданного времени, после чего охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивались вновь.

#### Литература

1. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика // Под ред. Кингстона Г.М., Джесси Л.Б. Пер. с англ. Кубраковой И.В.. М.: Мир, 334 с.(1991).
2. Кубракова, И.В.//Успехи химии, 71, 327-340(2002).
3. Бердоносов, С.С. // Соросовский образовательный журнал, 7, 32-38 (2001).
4. Карре, С.О. // Angew. Chem. Int. Ed., 43, 6250-6284 (2004).
5. Шавшукова, С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения //Дисс. на соискание уч. степени кандидата техн. наук. Уфа (2003).