

На правах рукописи



САФИУЛЛИНА ИЛЬНАРА ИСРАФИЛОВНА

**Синтез и строение комплексов на основе акрилонитрила
и его сополимеров**

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

УФА-2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: **Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович**
доктор химических наук,
профессор

Официальный оппонент: **Янборисов Валерий Марсович**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
университет экономики и сервиса»,
кафедра «Химия и химическая технология»,
заведующий кафедрой;

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич
кандидат химических наук,
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамена
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева, лаборатория «Химии нефти и
нефтехимического синтеза», научный сотрудник
отдела нефтепереработки и нефтегазохимии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «21» января 2016 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан « » 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор



Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексные соединения переходных металлов – важнейший класс органических веществ, которые находят широкое применение в аналитической химии, при синтезе различных полимерных материалов и композиций.

Особое место среди комплексных соединений занимают нитрильные комплексы. Известны комплексы с ионами переходных металлов, таких как Zn, Co, Cu, Ni и других, образующихся с участием группы $-\text{C}\equiv\text{N}$.

Важнейшим нитрилом, используемым в промышленности, является акрилонитрил. В нефтехимических и нефтедобывающих отраслях активно применяются материалы, получаемые на его основе. В первую очередь - это полиакрилонитрильные волокна, акрилонитрил – бутадиен – стирольные смолы и другие пластические материалы, обладающие такими уникальными свойствами как высокие бензо-, масло-, морозостойкость и другими. Поэтому расширение арсенала веществ и материалов на основе акрилонитрила, а также исследование их свойств, имеет как научное, так и практическое значение.

Полимеры и композиции на их основе, содержащие ионы металлов (особенно переходных), часто приобретают совершенно новые свойства, например, повышенную биологическую и каталитическую активность. Однако нужно учитывать особенности химических реакций полимерных молекул (высокая молекулярная масса, сложный механизм растворения, влияние соседних функциональных групп и их взаимодействие друг с другом и т.д.), которые существенно сказываются на протекании реакций с их участием. Поэтому важно выяснить, насколько активны нитрильные группы, входящие в состав макромолекул, в процессе комплексообразования с ионами переходных металлов и возможно ли получение металлосодержащих полимерных комплексов на основе сополимеров акрилонитрила.

В связи с этим исследование возможности получения и изучения строения металл-полимерных комплексов полиакрилонитрила и его сополимеров представляется важной и актуальной задачей.

Целью работы является разработка методов синтеза, исследование строения и некоторых свойств металл-полимерных комплексов полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с солями переходных металлов.

В рамках этих исследований были поставлены следующие задачи:

- разработка методов синтеза полимерных комплексов на основе полиакрилонитрила и сополимеров «стирол – акрилонитрил», «акрилонитрил – бутадиен – стирол» с солями переходных металлов;
- исследование структуры, состава и некоторых свойств полимерных комплексов на основе полиакрилонитрила и его сополимеров; в качестве солей переходных металлов использовали хлориды цинка, кобальта и меди, сульфаты никеля и меди.
- изучение механизма реакций получения полимерных комплексов полиакрилонитрила и его сополимеров с солями переходных металлов и определение их структурных, физических и термодинамических параметров методами квантовой химии.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые синтезированы комплексы с переходными металлами полиакрилонитрила и его сополимеров.

Впервые квантово-химическими расчетами определены структурные, физические и термодинамические характеристики полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила и их комплексов с солями переходных металлов. Сравнительное исследование параметров, полученных на основе квантово-химических расчетов, позволяет установить наиболее вероятную схему протекания полимеризации.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза новых полимерных комплексов на основе полиакрилонитрила и сополимера «стирол – акрилонитрил» с солями переходных металлов. Установлено, что комплексы полиакрилонитрила и сополимера «стирол – акрилонитрил» обладают антимикробными свойствами по отношению к патогенным грибкам и бактериям, а также могут использоваться как противозадирные присадки к моторным маслам.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и образования» (Уфа, БГУ 2013); VI Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2013); XXVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии Реактив -2014» (Уфа, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных для публикаций ВАК Минобрнауки России, 1 статья в рецензируемом зарубежном журнале, включенных в базы данных Scopus и Chemical Abstracts, и тезисы 3 докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов, приложений и списка цитированной литературы, который включает в себя ссылки на работы 24 отечественных и 81 иностранных авторов. Диссертация содержит 40 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность избранного направления исследований, выбраны конкретные его цели, а также дана предварительная общая характеристика выполненной работы.

Первая глава представляет обзор и анализ литературных данных по теме исследований. Рассматривается развитие производства нитрилов, их практическое значение. Особенное внимание уделяется методам получения нитрильных соединений, их активности в реакциях комплексообразования. Цели и постановка задач исследования логично вытекают из представленного обзора по современному состоянию исследований в данной области.

Вторая глава представляет собой описание экспериментальной части работы. В данной главе приведены характеристики исходных реагентов, оборудования, описание методик синтеза полимерных комплексов, методы характеристики синтезированных соединений, методик проведения квантово-химических расчетов.

В **третьей главе** обсуждаются результаты синтеза целевых полимерных комплексов на основе полиакрилонитрила и сополимеров «стирол – акрилонитрила», «акрилонитрил - бутadiен – стирол» с солями переходных металлов, данные квантово-химических расчетов, позволяющих оценить влияние солей металлов переменной валентности на механизмы реакций получения полимерных комплексов, их структурные, физические и термодинамические параметры. Далее представлены **выводы и литература**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтезы целевых полимерных комплексов

В составе элементарного звена ПАН имеется нитрильная группа $-\text{C}\equiv\text{N}$, отличающаяся высокой полярностью и способностью к донорно-акцепторному взаимодействию. Наиболее известными комплексными соединениями, образующимися с участием нитрильных групп, являются комплексы с ионами переходных металлов.

Синтез полимерных комплексов осуществляли на основе полиакрилонитрила (ПАН), сополимеров «стирол – акрилонитрил» (САН) и «акрилонитрил – бутадиен – стирол» (АБС); в качестве солей переходных металлов использовали хлориды цинка, кобальта и железа, сульфаты никеля и меди. Методика получения заключалась в следующем. В колбу ёмкостью 250 мл с обратным холодильником и мешалкой загружали 150 мл дистиллированной воды и 11 г (≈ 14 мл) акрилонитрила. Колбу нагревали до 50°C в термостате при перемешивании и пропускании азота. Через 10 минут прикапывали раствор персульфата калия (0,15 г в 10 мл воды). Температуру в течение 30 минут повышали до 60°C . Реакцию вели в течение 4 часов, выпавший полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуумном шкафу при 50°C до постоянной массы.

Полимеризацию в растворе хлорида цинка проводили аналогично, но вместо воды использовали 50% раствор ZnCl_2 . Процесс полимеризации продолжали 6 часов. В ходе исследования выяснилось, что получить ПАН в присутствии солей переходных металлов можно лишь в случае хлорида цинка. Соли других металлов, взаимодействуя с акрилонитрилом (АН) (о чём, например, свидетельствует изменение цвета раствора солей после добавления мономера), ингибировали процесс радикальной полимеризации, вследствие чего выделить полимерный продукт не удавалось. Поэтому для получения ПАН, содержащего ионы металлов, соли последних добавляли на заключительной стадии полимеризации.

Для получения полимерных комплексов солей меди, кобальта, никеля использовали метод насыщения полимеров, синтезированных ранее (ПАН или промышленные), ионами металлов, источником которых были 50%-ные водные растворы их солей. Поступили следующим образом. После начала полимеризации и появления осадка процесс продолжали в течение 3-х часов, а затем в систему вводили 50% раствор CuCl_2 (или CoCl_2 , NiSO_4). После этого процесс вели ещё в течение 3-х часов. Полимер выделяли, отфильтровывали и сушили до постоянной массы (как описано выше).

Гомо- и сополимеры выдерживали при перемешивании в 50% растворах солей 3 недели; о завершении процесса судили по данным фотоколориметрии.

2. Состав и спектральные характеристики синтезированных полимерных комплексов

ИК спектры полученных комплексов ПАН, суспензированных в очищенном вазелиновом масле, регистрировали на приборах “Specord M-80” и “Shimadzu” в области от 400 до 4000 см^{-1} . ИК спектры комплексов САН и АБС снимали на таблетках KBr.

Если ПАН (рисунок 1) синтезирован в присутствии хлорида цинка, то в его спектре практически полностью отсутствует полоса поглощения свободной нитрильной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ (2237 см^{-1}). Однако она появляется для САН (рисунок 2) и АБС (рисунок 3); кроме того появляются полосы с $\nu_{\text{макс}2} = 2282 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{макс}3} = 2360 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть связаны, прежде всего, с поглощением нитрильной группы, связанной в комплекс с хлоридом цинка. Появление широкого интенсивного поглощения в областях $\nu_{\text{макс}1} = 3541$ и 3499 см^{-1} , $\nu_{\text{макс}2} = 3100 - 3700 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{макс}3} = 3592$ и 3518 см^{-1} также свидетельствует об этом.

В отличие от хлорида цинка, получить ПАН в растворах солей меди, кобальта и никеля в условиях радикальной полимеризации нам не удалось. Однако введение перечисленных солей на завершающей стадии полимеризации позволяет получить металлосодержащие комплексы ПАН. А для полимерных комплексов САН и АБС такой зависимости не наблюдается.

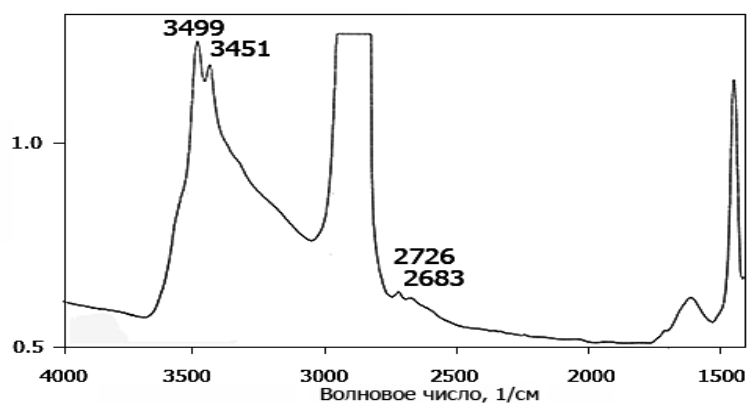


Рисунок 1 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида цинка (II) с полиакрилонитрилом

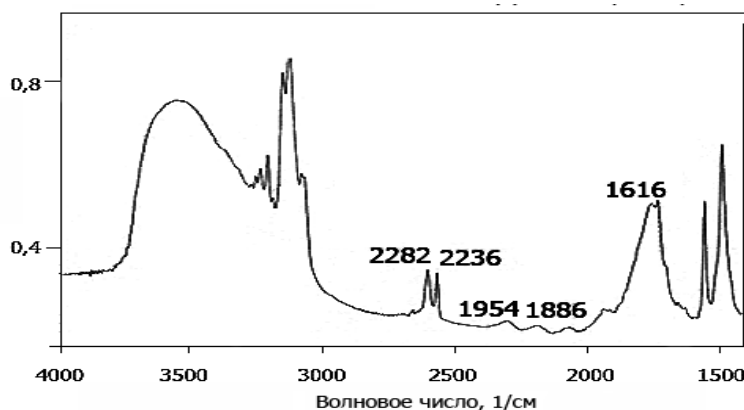


Рисунок 2 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида цинка (II) с сополимером стирол-акрилонитрил

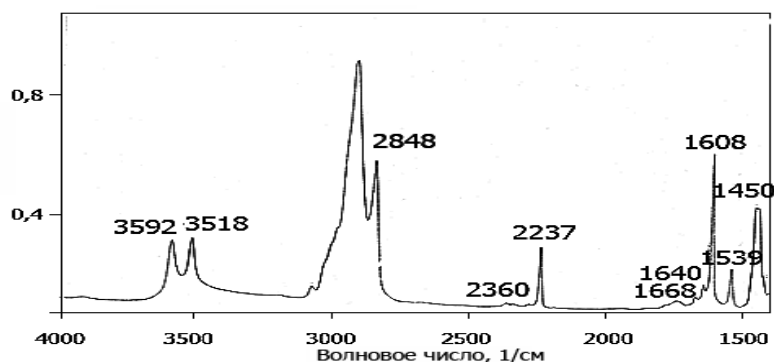


Рисунок 3 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида цинка (II) с сополимером акрилонитрил – бутадиен - стиролом

В ИК спектрах, полученных в присутствии хлорида меди (II) полимеров ПАН, САН и АБС видно (рисунки 4-6), что присутствуют полосы поглощения нитрильной группы, связей С-Н, $-\text{CH}_2-$, С-С фенильной группы, С-Н ароматического кольца и $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца, причём их положение совпадает с положением аналогичных полос в спектре исходного ПАН, САН и АБС.

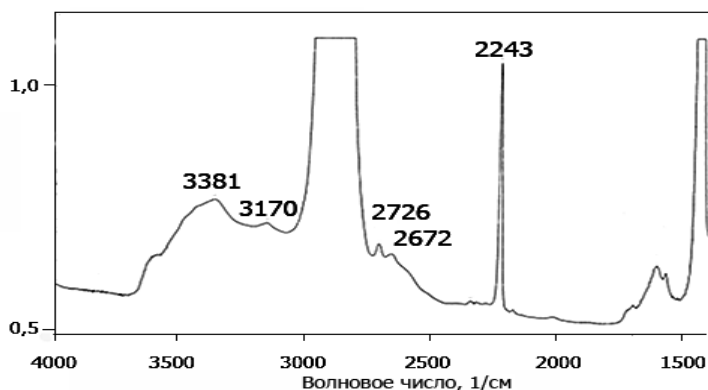


Рисунок 4 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида меди (II) с полиакрилонитрилом

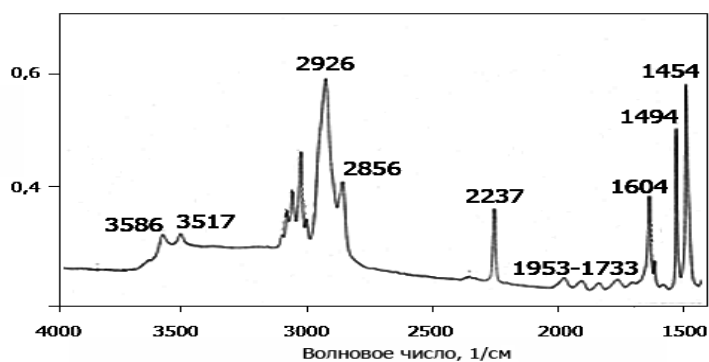


Рисунок 5 – ИК - спектр полимерного комплекса сульфата меди (II) с сополимером стирол-акрилонитрил

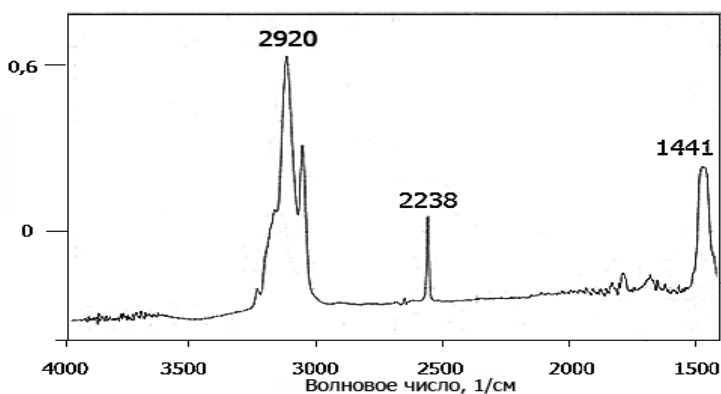


Рисунок 6 – ИК - спектр полимерного комплекса сульфата меди (II) с сополимером акрилонитрил – бутадиен - стирол

Однако появляются новые полосы поглощения с $\nu_{\text{макс1}} = 3170$ и 3381 см^{-1} , $\nu_{\text{макс2}} = 3517$ и 3586 см^{-1} , $\nu_{\text{макс3}} = 3000\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о протекании комплексообразования с солью меди.

Существенно более слабое взаимодействие между Cu^{2+} и группами $-\text{C}\equiv\text{N}$ по сравнению с Zn^{2+} соответствует известным данным об устойчивости тетрацианидных комплексов меди и цинка: константы нестойкости ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ различаются в 2×10^4 раз (таблица 1).

Таблица 1 - Значения констант нестойкости цианидных комплексов металлов

п/п	Ион металла	$K_{\text{нестойк}}[\text{Me}(\text{CN})_4]^{2-}$
1	Cu^{2+}	2×10^{-12}
2	Zn^{2+}	1×10^{-16}
3	Co^{2+}	$8 \times 10^{-20}^*$
4	Ni^{2+}	1×10^{-22}
5	Fe^{3+}	$1 \times 10^{-31}^*$

*— для ионов состава $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Интересно отметить, что наиболее значительное смещение максимума полосы поглощения нитрильной группы наблюдается в случае полимера, полученного непосредственно в растворе хлорида цинка. При этом нужно учесть, что константа нестойкости у цианидного комплекса цинка меньше, чем в случае аналогичных комплексов кобальта и никеля. Видимо, столь сильное смещение полосы поглощения нитрильных групп, которое сопровождается в данном случае практически полным исчезновением сигнала несвязанных в комплекс групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, связано с тем, что полимер был синтезирован в растворе ZnCl_2 и в полимеризации участвовал комплекс АН- ZnCl_2 .

Если ПАН (рисунок 7) синтезирован в присутствии хлорида цинка, то в его спектре есть полоса поглощения нитрильной группы $\nu_{\text{макс3}} = 2236 \text{ см}^{-1}$. А в случае САН и АБС был получен в присутствии хлорида кобальта (II), то в их ИК спектрах (рисунки 8, 9), наряду с полосой поглощения свободной нитрильной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$, появляется поглощение в области с $\nu_{\text{макс2}} = 2339$ и 2359 см^{-1} , $\nu_{\text{макс3}} = 2361 \text{ см}^{-1}$, которое может быть вызвано, прежде всего, поглощением нитрильной группы, связанной в комплекс с хлоридом кобальта.

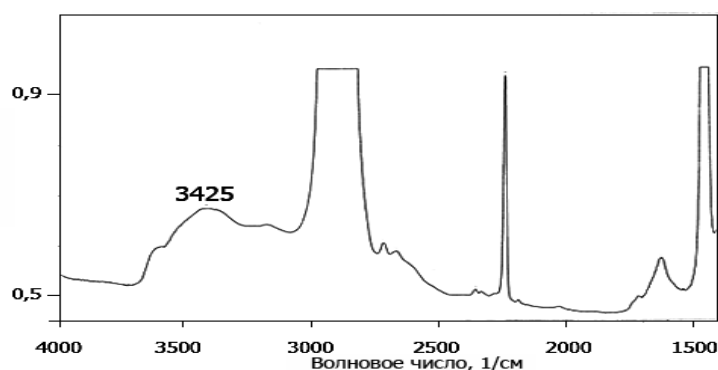


Рисунок 7 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида кобальта (II) с полиакрилонитрилом

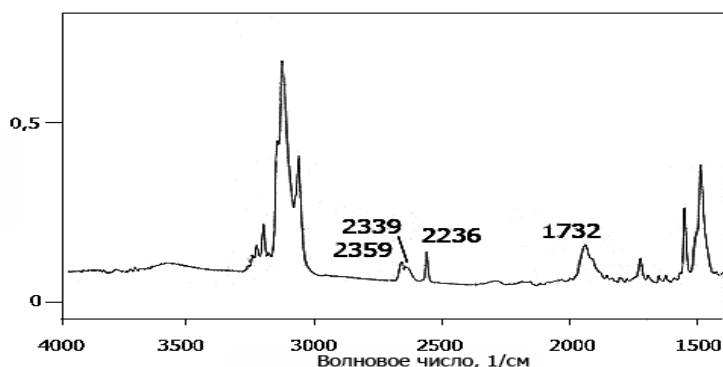


Рисунок 8 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида кобальта (II) с сополимером стирол-акрилонитрил

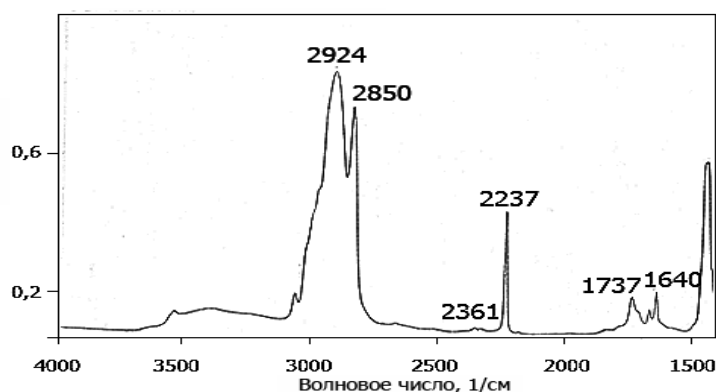


Рисунок 9 – ИК - спектр полимерного комплекса хлорида кобальта (II) с сополимером акрилонитрил – бутадиен - стирол

Также в спектрах (рисунки 7-9) присутствует широкая область поглощения $\nu_{\text{макс1}}=3425 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{макс2}}=3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{макс2}}=3100\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствующая о взаимодействии между группами $\text{--C}\equiv\text{N}$ и ионами Co^{2+} .

Наиболее интересен ИК спектр полиакрилонитрила, полученного в присутствии соли никеля. Область поглощения с $\nu_{\text{макс}} = 3353 \text{ см}^{-1}$ самая значительная по интенсивности и площади. Действительно, среди цианидных комплексов исследованных нами металлов именно тетрацианоникелат(II)-ион имеет самую высокую константу устойчивости ($1,0 \times 10^{22}$). В ИК спектрах САН (рисунок 10), обработанного раствором соли никеля, присутствуют полосы поглощения нитрильной группы $\nu_{\text{макс2}} = 2238 \text{ см}^{-1}$, связей С-Н групп $\text{--CH}_2\text{--}$ с $\nu_{\text{макс2}} = 2925$ и 2870 см^{-1} .

ИК спектр АБС (рисунок 11) содержит полосы поглощения нитрильной группы $\nu_{\text{макс3}} = 2236 \text{ см}^{-1}$, С-Н связей групп $\text{--CH}_2\text{--}$ с $\nu_{\text{макс3}} = 2922$ и 2847 см^{-1} .

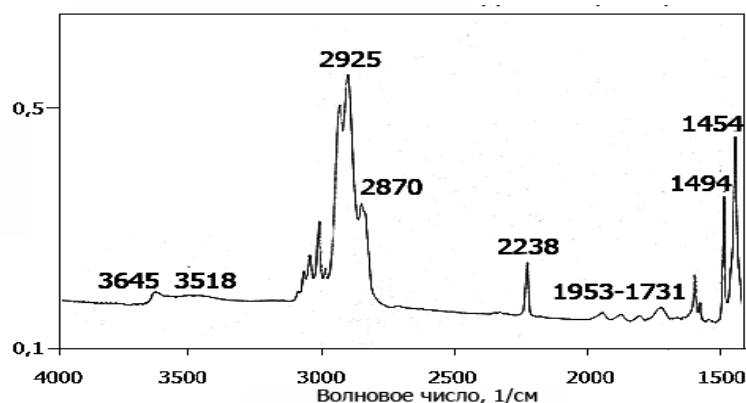


Рисунок 10 – ИК - спектр полимерного комплекса сульфата никеля (II) с сополимером стирол-акрилонитрил

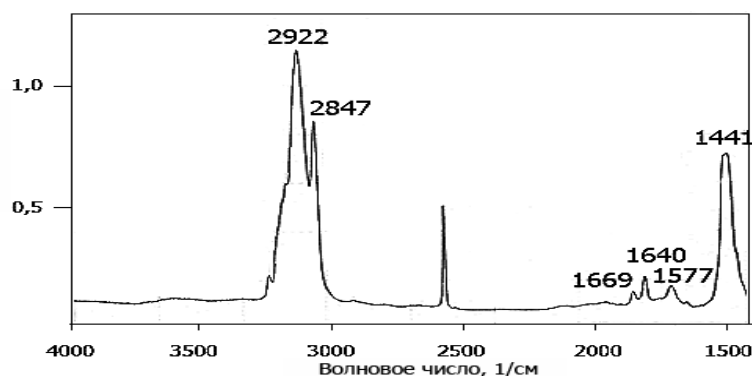


Рисунок 11 - ИК - спектр полимерного комплекса сульфата никеля (II) с сополимером акрилонитрил – бутадиен - стирол

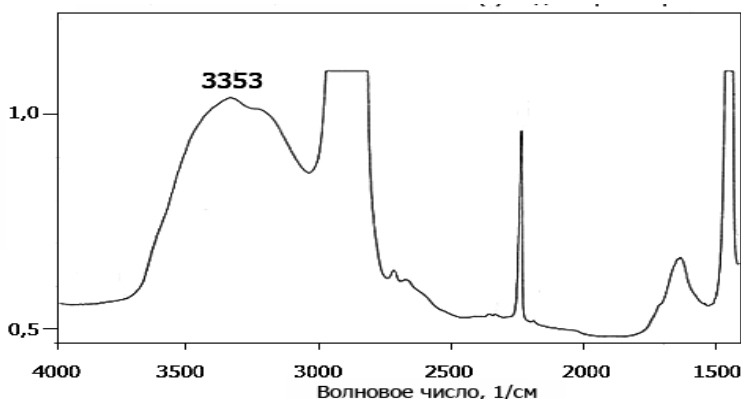


Рисунок 12 – ИК - спектр полимерного комплекса сульфата никеля (II) с полиакрилонитрилом

Из представленных спектров также видно, что для ПАН (рисунок 12) в области $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$, САН (рисунок 10) $3518 - 3645 \text{ см}^{-1}$ имеет место широкая полоса поглощения, зависящая, впрочем, от природы введённого иона. Важно отметить, что аналогичное широкое поглощение наблюдается при наличии межмолекулярных взаимодействий (например, межмолекулярная водородная связь), которые проявляются только в концентрированных или твердых образцах.

Спектры синтезированного ПАН регистрировали в твёрдом виде. Поэтому, уширение полос поглощения групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, связанных в комплекс, может быть связано с участием в комплексообразовании нитрильных групп разных макромолекул.

3. Содержание переходных металлов в полимерных комплексах

Содержание переходных металлов в полимерных комплексах оценивали по данным элементного анализа. Элементный анализ проводили на приборе спектрограф ИСП-30, генератор переменного тока ИВС-28. Полученные данные представлены в таблице 2.

Видно, что в случае комплексов на основе ПАН наибольшее содержание отмечается в случае ионов никеля (2+). Полученные данные коррелируют со значениями констант нестойкости низкомолекулярных комплексов состава $[\text{Me}(\text{CN})_4]^{2-}$, приведенных, например, в таблице 1. Ранее мы отмечали, что именно в присутствии соли никеля наблюдается наиболее значительное смещение полосы поглощения нитрильной группы полимера.

Таблица 2 - Данные по содержанию переходных металлов в полимерных комплексах

Сополимер	Содержание металла, % мольн.				
	Cu	Zn	Fe	Co	Ni
ПАН	6,0	9,0	---	6,0	13,0
САН	1,2	10,0	14,0	15,0	26,0
АБС	2,6	2,0	6,0	17,0	9,0

Комплексы на основе сополимера САН отличаются повышенным содержанием ионов исследованных переходных металлов. При этом оно хорошо коррелирует со значениями констант нестойкости циано-комплексов металлов. Однако наличие стирольных звеньев в цепи макромолекулы снижает «локальные» концентрации нитрильных групп, относящихся к одной макро-цепи. Видимо, происходит формирование межмолекулярных циано-комплексов, в образовании которых участвуют нитрильные группы разных полимерных молекул. Действительно, выше отмечено, что межмолекулярное взаимодействие проявляется в ИК спектрах полимерных комплексов всех исследованных металлов, кроме меди. Именно в случае комплекса с ионами Cu^{2+} наблюдается самое малое содержание металла в комплексе. Также было отмечено, что образование комплексов САН с ионами никеля и кобальта (в отличие от ионов цинка и железа) затрагивает и фенильные группы, что и может привести к дополнительному вовлечению металлов и к высокому их содержанию в комплексе.

В случае комплексов на основе сополимера АБС содержание ионов металлов в целом ниже, чем на основе САН. Видимо, сказывается «эффект разбавления»

нитрильных групп в тройном сополимере. Однако самое высокое содержание металлов в комплексах наблюдается, как и для комплексов на основе САН, для ионов железа, кобальта и никеля. Действительно, ранее мы отмечали, что комплексообразование АБС и солей железа (3+), кобальта (2+) протекает с участием нитрильных групп сополимера и системы сопряжённых π -электронов ароматического кольца, а также электронов двойных связей основной макроцепи. Также сильное взаимодействие наблюдается и в случае катиона никеля (2+). Повышенное содержание последнего в комплексе может быть вызвано относительным снижением «эффекта разбавления» циано-групп за счет повышенной гибкости макроцепи тройного сополимера, что облегчает формирование нитрильного комплекса, который, как уже отмечалось, обладает наибольшей устойчивостью в ряду исследованных металлов. Устойчивость таких комплексов для ионов кобальта и железа ниже, поэтому и содержание их в комплексах меньше.

4. Теоретическое исследование строения и свойств металл-полимерных комплексов ПАН, САН и АБС

Строение модельных металл-полимерных комплексов рассчитывали методами функциональной плотности с применением обменно-корреляционного функционала PBE96 с использованием базиса SVP. Все вычисления выполнены с рамках пакета программ Firefly V.7.1.G.

Оптимизированные структурные параметры комплексов ПАН, САН и АБС представлены в таблицах 3-5 соответственно, фрагменты пространственной структуры комплексов этих полимеров с хлоридом цинка представлены на рисунке 13 (а - в).

Таблица 3 - Геометрические параметры и дипольный момент (D) акрилонитрила, комплексов полиакрилонитрила солями переходных металлов*

Соединение	R(C \equiv N)	R(C-CN)	R(CN--M)	A(C \equiv N--M)	A(N \equiv C-C)	A(Cl-MCl)	D
CH ₂ CHCN	1.174	1.432	-	-	179.5	-	3.66
ПАН -ZnCl ₂	1.172	1.426	2.120	138.6	173.9	146.8	7.63
ПАН -CuCl ₂	1.171	1.425	1.903	171.2	179.9	142.4	8.66
ПАН -NiCl ₂	1.174	1.423	1.869	177.4	179.5	146.6	7.45
ПАН -CoCl ₂	1.178	1.417	1.791	179.5	179.4	128.3	7.69

* R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.

Таблица 4 - Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов САН с солями переходных металлов*

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	D
САН -ZnCl ₂	1.168	1.464	2.087	156.4	175.8	143.9	8.58
САН -CuCl ₂	1.168	1.464	1.915	165.3	175.1	139.1	8.14
САН -NiCl ₂	1.170	1.464	1.889	167.4	173.8	145.8	7.35
САН -CoCl ₂	1.172	1.463	1.736	162.7	174.2	133.9	8.13

Таблица 5 - Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов АБС солями переходных металлов*

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	R(C=C)	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	D
АБС -ZnCl ₂	1.167	1.457	2.097	1.347	155.8	176.2	145.8	10.71
АБС -CuCl ₂	1.167	1.457	1.915	1.347	164.9	175.6	140.1	9.66
АБС -NiCl ₂	1.171	1.458	1.725	1.347	174.9	174.2	158.9	8.73
АБС -CoCl ₂	1.173	1.458	1.759	1.347	174.7	174.2	157.1	8.72

В полимерных комплексах расстояния между азотом и d-элементом имеют следующие значения: 1.739-1.789 Å – CoCl₂, 1.725-1.889 Å – NiCl₂, 1.903-1.915 Å – CuCl₂, 2.087-2.120 Å – ZnCl₂. Эти расстояния в первую очередь зависят от природы переходного металла, в меньшей степени – от типа полимера.

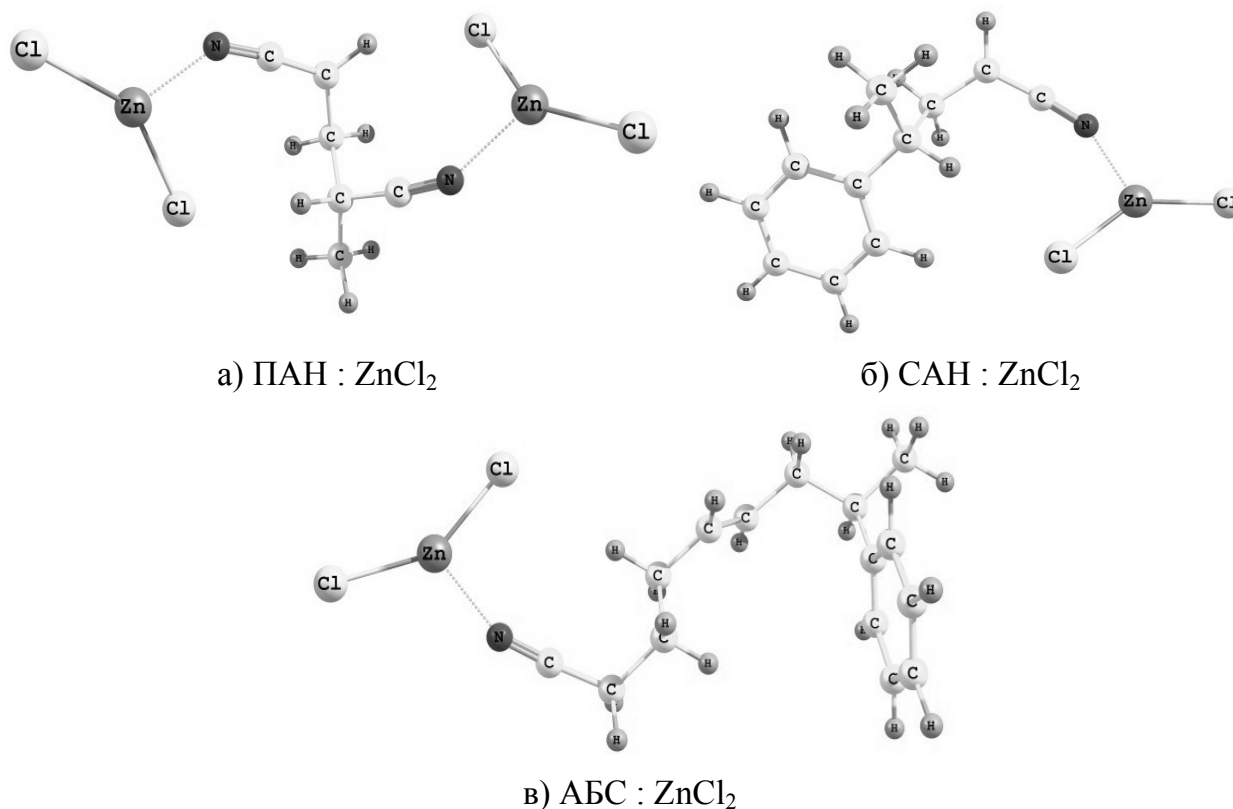


Рисунок 13 - Структура фрагментов полимерных комплексов хлорида цинка

При комплексообразовании, вследствие несимметричного расположения зарядов, возникают большие дипольные моменты. Так, в свободном акрилонитриле дипольный момента составляет 3.66 Д, в комплексах – от 7.35 до 10.71 Д; тип полимера и природа переходного металла на величину дипольного момента оказывают незначительное влияние. Полярность может влиять на такие важные свойства полимеров как растворимость и реакционную способность.

5. Механизм реакций комплексообразования

Изучение механизма образования полимерных комплексов является важным элементом исследования, позволяющим интерпретировать экспериментальные данные. Например, недостаточно исследовано, почему в случае получения комплексов полиакрилонитрила полимеризацией мономеров в растворе соли синтез успешен лишь в присутствии хлорида цинка, комплексы остальных металлов получают введением соли на заключительной стадии процесса.

Поэтому, при помощи квантово-химических методов были найдены и сравнены значения термодинамических параметров изучаемых реакций (свободных энергий Гиббса и энтальпий реакций). Также были проведены расчеты некоторых кинетических параметров реакций. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение PBE96/SVP.

5.1. Образование комплексов полиакрилонитрила

Исходя из анализа экспериментальных и литературных данных, можно предложить четыре основные реакции, протекание которых возможно в условиях радикальной полимеризации акрилонитрила в присутствии солей переходных металлов приводящих к образованию полимерных комплексов (рисунок 14).

Известно, что процесс роста цепи (1) при радикальной полимеризации протекает с небольшим активационным барьером или безбарьерно. Исследование поверхности потенциальной энергии координации соли металла с нитрильной группой полиакрилонитрила показало, что в газовой фазе, без учета сольватации солей в водном растворе, эта реакция также протекает безбарьерно. В связи с этим, возможность протекания реакций 1-4 определяется термодинамическими факторами.

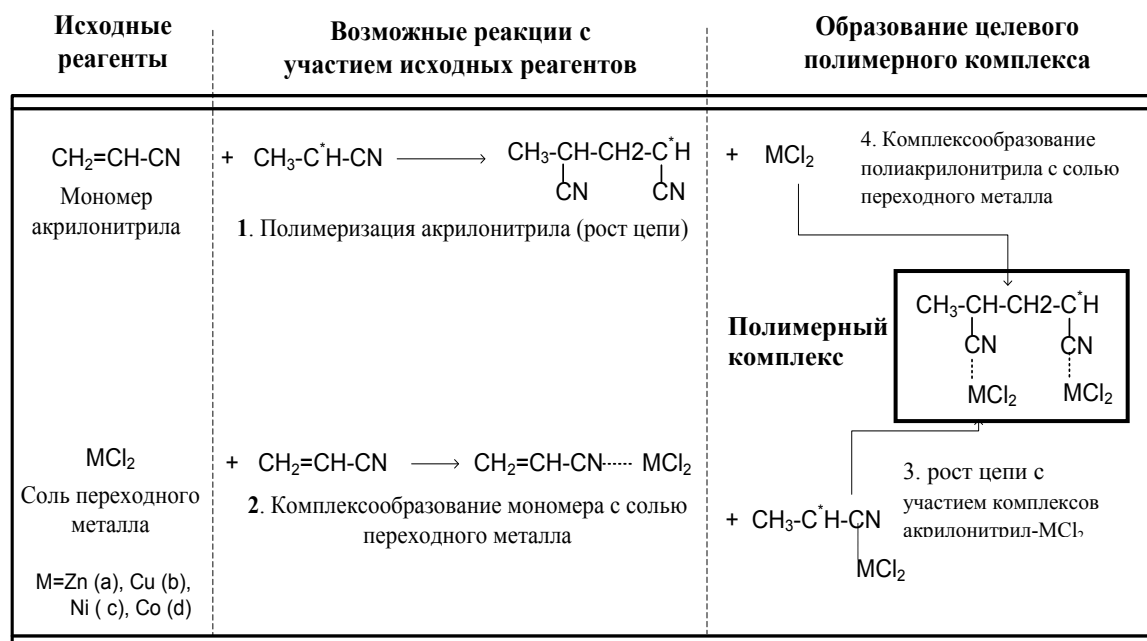
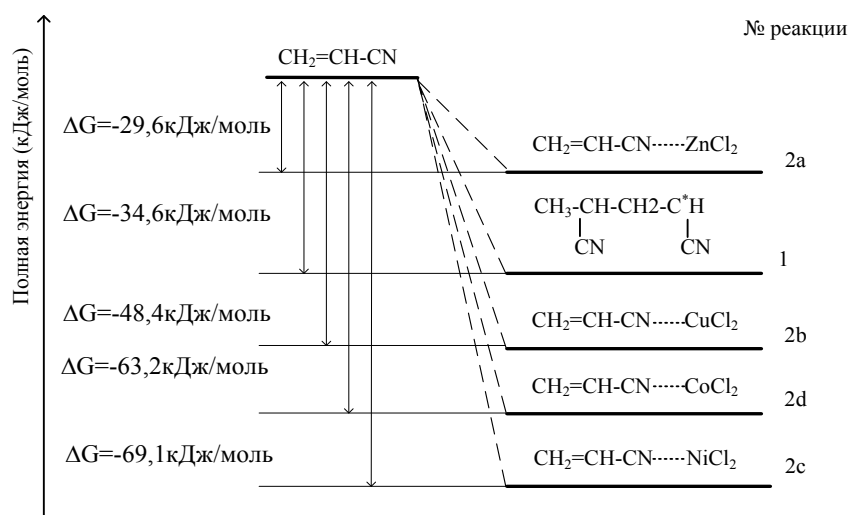


Рисунок 14 - Модельные реакции 1-4

Расчетные свободные энергии Гиббса реакций **1-4** представлены на рисунке 15. Значение изменения свободной энергии Гиббса реакции роста цепи полиакрилонитрила (**1**) равно -34,6кДж/моль.

Рисунок 15 - Профили ППЭ и значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакций с участием акрилонитрила

Все реакции комплексообразования акрилонитрила с солями переходных металлов, за исключением реакции с участием хлорида цинка (**2a**), обладают более низкими значениями изменения энергии Гиббса: $\Delta G(\mathbf{2b})=-48,4\text{кДж/моль}$, $\Delta G(\mathbf{2c})=-69,1\text{кДж/моль}$,

$\Delta G(2d) = -63,2 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, в случае присутствия в растворе солей CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , молекула акрилонитрила первоначально образует с ними комплекс, и лишь затем может вступить в реакцию полимеризации. В случае хлорида цинка (II), наблюдается обратная ситуация: с термодинамической точки зрения акрилонитрилу выгоднее первоначально полимеризоваться ($\Delta G(2a) = -29,6 \text{ кДж/моль}$).

Для изучения возможности полимеризации комплексов акрилонитрила- MCl_2 , нами рассчитаны термодинамические параметры реакций **3(a-d)** (таблица 6).

Таблица 6 – Значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие полимеризацию комплексов акрилонитрил- MCl_2

№ реакции	Комплекс, участвующий в полимеризации	ΔG , кДж/моль
3a	АН- ZnCl_2	-47,9
3b	АН- CuCl_2	-32,2
3c	АН- NiCl_2	-23,8
3d	АН- CoCl_2	-28,3

Полученные данные свидетельствует о том, что с термодинамической точки зрения наиболее выгодным является полимеризация комплексов акрилонитрил- ZnCl_2 ($\Delta G(3a) = -47,9 \text{ кДж/моль}$), наименее - комплексов акрилонитрил- NiCl_2 ($\Delta G(3c) = -23,8 \text{ кДж/моль}$) и акрилонитрил- CoCl_2 ($\Delta G(3d) = -28,3 \text{ кДж/моль}$). Учитывая, что значение изменения свободной энергии Гиббса полимеризации акрилонитрила равна -34,6 кДж/моль, реакции **3(b-d)** менее выгодны, чем полимеризация акрилонитрила.

Таким образом, комплексы акрилонитрил - MCl_2 ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) менее реакционноспособны в реакциях полимеризации, чем молекула акрилонитрила.

Согласно реакции **4**, полимерные комплексы на основе полиакрилонитрила могут образовываться при присоединении солей металла к готовому полимеру. Свободные энергии Гиббса этой реакции представлены в таблице 7.

Как видно из представленных данных, комплексообразование полимера со всеми солями переходных металлов термодинамически выгодно. Наиболее высокое изменение энергии Гиббса наблюдается при присоединении ZnCl_2 ($\Delta G(4a) = -162,8 \text{ кДж/моль}$). Реакции присоединения хлоридов никеля, кобальта и меди являются чуть более выгодными ($\Delta G(4b-d) < -186 \text{ кДж/моль}$).

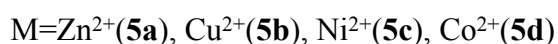
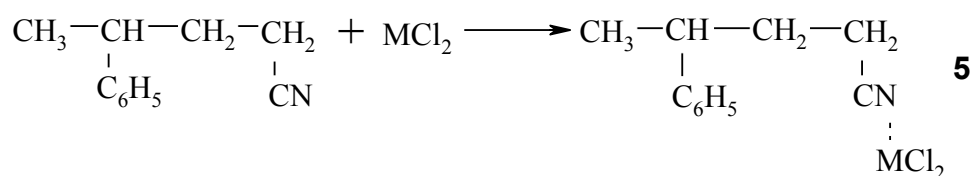
Таблица 7 – Значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование полиакрилонитрила с солями переходных металлов

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG , кДж/моль
4a	ZnCl ₂	-162,8
4b	CuCl ₂	-187,9
4c	NiCl ₂	-230,2
4d	CoCl ₂	-245,0

Таким образом, для протекания реакций **4(a-d)** нет препятствий, как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Образование полимерных комплексов переходных металлов с участием акрилонитрила в присутствии солей CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂ легче проводить в два этапа: получение полимера и последующее введение в полимер соли переходного металла.

5.2. Образование комплексов САН

Полимерные комплексы переходных металлов на основе САН синтезированы добавлением солей металлов к готовому сополимеру. Комплексообразование полимера с солями переходных металлов можно описать следующими модельными реакциями:



Значения изменения свободной энергии Гиббса реакций **5** приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование САН с солями переходных металлов

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG , кДж/моль
5a	ZnCl ₂	-44,2
5b	CuCl ₂	-66,0
5c	NiCl ₂	-58,2
5d	CoCl ₂	-72,2

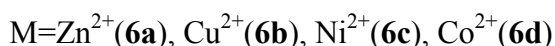
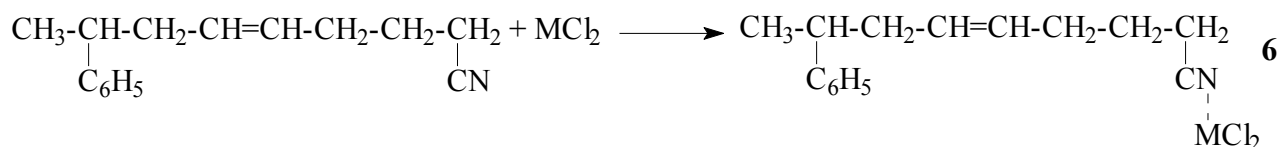
Как видно из представленных расчетных данных, комплексообразование полимера со всеми солями переходных металлов термодинамически выгодно. Наиболее

низкое значение изменения энергии Гиббса наблюдается при присоединении хлорида кобальта ($\Delta G(\mathbf{5d}) = -72,2 \text{ кДж/моль}$). Для реакции присоединения хлорида цинка характерно относительно высокое значение свободной энергии.

Для этих реакций был проведен поиск переходных состояний, в частности, была исследована поверхность потенциальной энергии процесса координации соли металла с нитрильной группой. Исследование показало, что реакции протекают безбарьерно.

5.3. Образование комплексов АБС

Полимерные комплексы переходных металлов на основе АБС синтезированы с использованием готового полимера. Соответствующая модельная реакция представлена следующим уравнением:



Значения изменения свободной энергии Гиббса реакций **6** представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Значения свободных энергий Гиббса (ΔG) реакций, характеризующие комплексообразование АБС с солями переходных металлов

№ реакции	Соль, участвующая в комплексообразовании	ΔG , кДж/моль
6a	ZnCl ₂	-42,1
6b	CuCl ₂	-52,6
6c	NiCl ₂	-60,1
6d	CoCl ₂	-96,0

Согласно представленным данным, термодинамически наиболее выгодной является реакция с участием хлорида кобальта ($\Delta G(\text{CoCl}_2) = -96,0 \text{ кДж/моль}$). Наименее охотно к полимеру присоединяется хлорид цинка.

Отрицательные значения изменения энергии Гиббса подтверждают возможность образования полимерных комплексов АБС при присоединении солей к готовому полимеру.

6. Антимикробное действие комплексов полиакрилонитрила, сополимера стирол-акрилонитрила

Для предварительной оценки эффективности действия исследуемые комплексы ПАН, САН и АБС были испытаны в качестве антимикробных присадок к синтетическому маслу – пентаэритритовому эфиру жирных кислот (ПЭЭ) и к смазочно-охлаждающей жидкости на эмульсионной основе – СОЖ Азерол-5. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам и СОЖ. В качестве контроля служило синтетическое масло – пентаэритритовый эфир (ПЭЭ) и смазочно-охлаждающая жидкость СОЖ Азерол-5.

Антимикробную эффективность исследуемых образцов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88 и ГОСТ 9.082-74 с использованием следующих микроорганизмов:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*;

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium-resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaebotium globosum*, *Trichoderma viride*;

Дрожжевые: *Candida tropicalis*.

Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – сусло-агар (СА).

Исследуемые соединения и эталон были добавлены к синтетическому маслу и СОЖ в массовых (1,0 и 0,25 %) процентах.

Испытания были проведены следующим образом: в чашки Петри помещали питательную среду в количестве 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили на поверхности питательной среды. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые добавляли 0,3-0,5 мл исследуемых образцов с указанными соединениями. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали в течение 2 суток при использовании бактерий и 3-4 суток для грибов и дрожжей при температуре $29 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие. Само масло не обладает биостойкостью.

Результаты испытаний приведены в таблице 10, где также представлены аналогичные показатели для промышленного биоцида – пентахлорфенолята натрия.

Таблица 10 - Результаты испытаний антимикробных свойств ПАН, САН, АБС и их комплексов с солями переходных металлов

№	Образцы	Концентрация	Масло (ПЭЭ)		СОЖ Азерол-5	
			бактерии	грибы	бактерии	грибы
1	2	3	4	5	6	7
1	ПАН	1	+ +	+ +	+ +	+ +
		0,5	+ +	+ +	+ +	+ +
		0,25	+ +	+ +	+ +	+ +
2	ПАН : ZnCl ₂	1	+ +	1,0 - 1,2	+ +	0,8 - 1,0
		0,5	+ +	+ +	+ +	+ +
		0,25	+ +	+ +	+ +	+ +
3	ПАН : CoCl ₂	1	0,8 - 1,0	2,5 - 2,6	1,0 - 1,2	2,0 - 2,2
		0,5	+ +	2,2 - 2,4	0,8 - 0,8	1,8 - 2,0
		0,25	+ +	1,8 - 2,0	+ +	1,6 - 1,6
4	ПАН : CuCl ₂	1	1,3 - 1,4	2,6 - 2,8	+ +	1,5 - 1,8
		0,5	1,0 - 1,2	1,4 - 1,6	+ +	1,2 - 1,2
		0,25	+ +	1,0 - 1,2	+ +	1,0 - 1,0
5	ПАН : NiSO ₄	1	1,0 - 1,2	1,8 - 1,9	+ +	1,6 - 1,7
		0,5	+ +	1,4 - 1,6	+ +	1,3 - 1,4
		0,25	+ +	0,8 - 1,0	+ +	1,0 - 1,0
6	САН	1	1,1 - 1,2	2,0 - 2,2	0,8 - 0,8	1,2 - 1,5
		0,5	0,8 - 0,8	1,6 - 1,8	+ +	1,0 - 1,2
		0,25	+ +	1,0 - 1,2	+ +	0,8 - 1,0
7	САН : ZnCl ₂	1	1,1 - 1,4	2,5 - 2,5	+ +	1,4 - 1,6
		0,5	1,0 - 1,0	2,2 - 2,4	+ +	1,2 - 1,4
		0,25	+ +	1,8 - 2,0	+ +	1,0 - 1,0
8	САН : CoCl ₂	1	1,4 - 1,6	2,8 - 2,8	1,2 - 1,5	3,2 - 4,0
		0,5	1,2 - 1,4	2,4 - 2,6	1,0 - 1,2	2,8 - 3,0
		0,25	1,0 - 1,2	1,4 - 1,6	0,8 - 1,0	2,6 - 2,6
9	САН : FeCl ₃	1	1,1 - 1,1	2,5 - 2,8	+ +	+ +
		0,5	0,8 - 0,8	2,3 - 2,5	+ +	+ +
		0,25	+ +	2,0 - 2,2	+ +	+ +
10	САН : CuSO ₄	1	1,4 - 1,5	2,5 - 2,6	+ +	1,2 - 1,4
		0,5	1,1 - 1,2	2,0 - 2,2	+ +	1,0 - 1,2
		0,25	0,8 - 1,0	1,6 - 1,8	+ +	1,0 - 1,0
11	САН : NiSO ₄	1	1,6 - 1,8	2,4 - 2,6	1,0 - 1,2	1,6 - 1,8
		0,5	1,4 - 1,5	2,0 - 2,3	+ +	1,2 - 1,2
		0,25	0,8 - 0,8	1,6 - 1,8	+ +	1,0 - 1,2
12	АБС	1	0,8 - 0,8	1,2 - 1,4	2,2 - 2,4	+ +
		0,5	+ +	1,0 - 1,0	1,2 - 1,2	+ +
		0,25	+ +	+ +	1,0 - 1,0	+ +
13	АБС : ZnCl ₂	1	1,2 - 1,2	1,6 - 1,8	2,2 - 2,2	1,6 - 1,8
		0,5	0,8 - 1,0	1,0 - 1,2	1,6 - 1,8	1,2 - 1,2
		0,25	+ +	+ +	1,0 - 1,2	1,0 - 1,0
14	АБС : CoCl ₂	1	+ +	2,0 - 2,2	0,8 - 1,0	1,2 - 1,4
		0,5	+ +	1,6 - 1,8	+ +	0,8 - 1,0
		0,25	+ +	1,0 - 1,0	+ +	+ +

1	2	3	4	5	6	7
15	АБС : FeCl ₃	1 0,5 0,25	1,2 – 1,3 + + + +	0,8 – 1,0 + + + +	2,4 – 2,6 1,4 – 1,5 0,8 – 0,8	+ + + + + +
16	АБС : NiSO ₄	1 0,5 0,25	0,8 – 1,0 + + + +	1,2 – 1,2 0,8 – 0,8 + +	1,4 – 1,6 1,0 – 1,2 + +	1,6 – 1,8 1,2 – 1,2 0,8 – 0,8
17	АБС : CuSO ₄	1,0 0,5 0,25	+ + + + + +	1,6 – 1,8 1,4 – 1,6 1,0 – 1,2	+ + + + + +	1,4 – 1,6 0,8 – 0,8 + +
18	Пентахлорофеноят натрия	1,0 0,5	1,3-1,5 1,0-0,7	1,4-1,6 0,8-1,2	—	—
19	Пентаэритритовое масло(ПЭЭ)	----	+ +	+ +		
20	СОЖ Азерол-5				+ +	+ +

+ - обильный рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри

При концентрации 1, 0 - 0,25% (масс) большая часть исследуемых соединений (кроме образцов 1; 2 и 17) подавляют рост микроорганизмов (чаще грибов), поражающих синте-тическое масло ПЭЭ и эмульсионную СОЖ.

Наличие стирольного фрагмента в соединениях (6 – 11) – сополимере стирол-акрилонитрила (САН) и металлокомплексных способствует повышению антимикробных, особенно фунгицидных свойств. При включе-нии в состав САН дополнительного бутадионового фрагмента (АБС) антимикробные свойства этих соединений (12 – 17) в составе масла (ПЭЭ) уменьшаются, однако соедине-ния 12; 13; 15 и 16 проявляют эффективные бактерицидные свойства в составе СОЖ.

Итак, соединения (3 – 11) могут быть использованы в составе синтетических масел, а соединения 12; 13 и 15 – в составе эмульсионных СОЖ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что металл - полимерные комплексы на основе полиакрилонитрила, поли(стирол-акрилонитрил)а, поли(акрилонитрил-бутадиен-стирол)а и солей цинка, меди, никеля и кобальта образуются при обработке готовых полимеров 50 % водными растворами солей.
2. Квантово-химическими методами определены структурные и физические параметры комплексов акрилонитрила и термодинамические параметры реакций образования комплексов полиакрилонитрила. Установлено, что для протекания реакций

присоединения солей переходных металлов к готовому полиакрилонитрилу нет препятствий, как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения.

3. Показано, что при проведении радикальной полимеризации акрилонитрила в присутствии солей меди, никеля и кобальта акрилонитрил легко вступает с этими солями в реакции комплексообразования; активность акрилонитрила и комплексов акрилонитрила в реакциях полимеризации образует следующий ряд (ΔG): АН-ZnCl_2 (-47,9кДж/моль) > АН (-34,6кДж/моль) > АН-CuCl_2 (-32,2кДж/моль) > АН-CoCl_2 (-28,3кДж/моль) > АН-NiCl_2 (-23,8кДж/моль). Из-за снижения активности комплексов акрилонитрила с CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 в реакциях полимеризации получение полимерных комплексов этих солей легче проводить в два этапа: синтез полимера и последующее введение в полимеризующуюся смесь соли переходного металла. В случае проведения полимеризации акрилонитрила в растворах солей цинка эта последовательность реакций реализуется *in situ*.
4. Установлено, что синтезированные (со)полимерные комплексы проявляют антимикробную стойкость к патогенным грибкам и бактериям. Их эффективность соответствует, а в некоторых случаях и выше эффективности широко используемой антимикробной присадки - пентахлорфенолята натрия.

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору Пузину Ю.И. и к.х.н. Сырлыбаевой Р.Р. за помощь в подготовке и обсуждении результатов работы, а также д.х.н., профессору Мамедовой П.Ш. за помощь проведения испытаний и обсуждения антимикробных свойств полимерных комплексов в ИХП НАН АР.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Сафиуллина И.И. Теоретическое исследование особенностей строения некоторых виниловых мономеров / И.И. Сафиуллина, Р.М. Ганиева, Н.Ч. Мовсум-заде // Башкирский химический журнал. – 2013. - Том 20. - №3. - С. 103-107
2. Мовсум-заде Н.Ч. Получение полимерных комплексов на основе сополимера акрилонитрила и стирола/ Н.Ч. Мовсум-заде, И.И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. - выпуск 1. - С. 12-17.

3. Мовсум-заде Н.Ч. Получение полимерных комплексов переходных металлов и сополимера АБС / Н.Ч. Мовсум-заде, И.И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. - выпуск 2. - С. 16-21.
4. Мовсум-заде Н.Ч. Синтез и свойства полимерных комплексов переходных металлов / Н.Ч. Мовсум-заде, И.И. Сафиуллина // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. - выпуск 4. - С. 20 - 22.
5. Сафиуллина И. И. Синтез металл-полимерных комплексов на основе полиакрилонитрила и сополимера / И.И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин, Р.Р. Сырлыбаева, Н.Ч. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно технические достижения и передовой опыт. - 2014. - № 6. – С. 34-38.
6. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymers: synthesis and theoretical study. Raulia Syrlybaeva, Nazrin Movsum-zade, Inara Safiullina, Yuri Puzin, Eldar Movsum-zade. Journal of Polymer Research May 2015, V 22. Issue 100
<http://link.springer.com/article/10.1007/s10965-015-0716-4>
7. Сафиуллина И.И. На основе полиакрилонитрила получение полимерных комплексов переходных металлов / И. И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин // Актуальные вопросы науки и образования: тезисы Всероссийской молодежной научно-практической конференции: Уфа, РИЦ БашГУ. 2013. – С. 340
8. Сафиуллина И. И. На основе сополимера акрилонитрила и стирола получение полимерных комплексов переходных металлов / И. И. Сафиуллина, Н.Ч. Мовсум-заде, Ю. И. Пузин // Актуальные проблемы науки и техники. Сборник научных трудов VI Международной научно-практической конференции молодых ученых.- Уфа, 2013. - С. 95.
9. Сафиуллина И. И. Особенности комплексов нитрил содержащих полимеров и сополимеров /И.И. Сафиуллина // Сборник материалов докладов XXVIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», «Реактив -2014». – Уфа: Изд. «Реактив», 2014. - С.60-61.