

И.И. Сафиуллина, Ю.И. Пузин, Р.Р. Сырлыбаева, Ян Кривчик,

Яна Морозова, А.Н. Хуснутдинова, Н.Ч. Мовсум-заде

Ильнара Исрафиловна Сафиуллина (✉)

Кафедра информатики и информационных технологий, Башкирский государственный аграрный университет, ул. 50 лет Октября, 34, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450001
e-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (✉)

Юрий Иванович Пузин

Кафедра общей и аналитической химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062
e-mail: ppuziny@rambler.ru

Рауля Ризвановна Сырлыбаева

Кафедра информационной безопасности, Башкирский государственный университет, ул. Коммунистическая, 19, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450076
e-mail: raulia@mail.ru

Ян Кривчик, Яна Морозова

Компания ООО «MemBrain», Под Винощи 87, 47127 Страж под Ральском, Чешская Республика

Айгуль Надировна Хуснутдинова

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450062
e-mail: aygul_khusnutdinova@bk.ru

Назрин Чингизовна Мовсум-заде

Институт кибернетики Национальной академии наук Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, Баку, Азербайджанская Республика, AZ 1141
e-mail: nazrin-zade@mail.ru

***ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С СОПОЛИМЕРОМ
СТИРОЛ-АКРИЛОНИТРИЛ***

С использованием неэмпирического квантово-химического приближения PBE96/SVP найдены термодинамические параметры реакций получения полимерных комплексов солей переходных металлов ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$). Рассмотрены процессы, протекающие как при непосредственной сополимеризации мономеров в присутствии солей переходных металлов, так и при введении солей на заключительной стадии полимеризации. Теоретически обоснована успешность реакции образования полимерных комплексов радикальной полимеризацией в растворах солей переходных металлов лишь в присутствии хлорида цинка.

Ключевые слова: комплексы, соли переходных металлов, сополимер стирол-акрилонитрил, ab initio расчеты

**I.I. Safiullina, Yu.P. Puzin, R.R. Syrlybaeva, Ya. Krivčik, Ya. Morozova,
A.N. Khusnutdinova, N.Ch. Movsum-zade**

Il'nara I. Safiullina (✉)

Department of Computer Science and Information Technology, Bashkir State Agrarian University,
50 Years of October str., 34, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450001
e-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (✉)

Yuriy I. Puzin

Department of General and Analytical Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University,
Kosmonavts str., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450062
e-mail: ppuziny@rambler.ru

Raulya R. Syrlybaeva

Department of Information Security, Bashkir State University, Communist str., 19, Ufa,
Republic of Bashkortostan, Russia, 450076
e-mail: raulia@mail.ru

Yan Krivcik, Yana Morozova

MemBrain s.r.o, Pod Vinici 87, 471 27 Straz pod Ralsken, Czech Republic

Aiygul N. Khusnutdinova

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavts str., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan,
Russia, 450062
e-mail: aygul_khusnutdinova@bk.ru

Nazrin Ch. Movsum-zade

Institute of Cybernetics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev str., 9, Baku,
Azerbaijan Republic, AZ1141
e-mail: nazrin-zade@mail.ru

THEORETICAL INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF TRANSITION METAL SALTS COMPLEXATION WITH ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER

Thermodynamic parameters of formation reactions of polymer complexes of transition metals ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$) were obtained using the PBE96/SVP computational level. Chemical processes taking place during both direct copolymerizations in the presence of transition metal salts and at introduction of transition metal salts at final step of polymerization were considered. The success of formation reaction of polymer complexes was theoretically based with the radical polymerization into solutions of transition metal salts in the presence of zinc chloride only.

Key words: complexes, transition metal salts, poly(styrene-acrylonitrile), ab initio calculations

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры акрилонитрила (АН) широко используются при производстве химических волокон, пластических масс и каучуков [1]. Известно, что введение в эти сополимеры ионов металлов, особенно переходных, может придать им совершенно новые свойства, например, антимикробные или каталитические [2]. В этой связи нами ранее были экспериментально изучены особенности получения металл-полимерных комплексов полиакрилонитрила (ПАН) и сополимеров АН: сополи(стирол-акрилонитрил)а (САН), сополи(акрилонитрил-бутадиен-стирол)а (АБС) [3-11].

В результате исследований было показано, что в случае введения солей переходных металлов в раствор с полимеризующимися мономерами, синтез полимерных комплексов успешен лишь в присутствии солей цинка. Для получения комплексов кобальта, никеля, меди и железа соли необходимо вводить на заключительной стадии сополимеризации [3]. Для выяснения причин таких результатов, необходимо более тщательное изучение процессов, которые приводят к получению целевых полимерных комплексов. Поэтому, исследование реакций получения полимерных комплексов солей переходных металлов методами квантовой химии представляется актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение реакций, протекающих при образовании полимерных комплексов переходных металлов на основе САН в присутствии хлоридов некоторых d-элементов (ZnCl₂, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂), и выявление тех процессов, которые приводят к образованию комплексов переходных металлов. Для этого квантово-химическими методами вычислено и проведено сравнение свободных энергий Гиббса соответствующих реакций. Также в работе описано геометрическое строение фрагментов полимерных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведено квантово-химическое моделирование процессов полимеризации и комплексообразования с участием молекул акрилонитрила и стирола в рамках метода PBE96/SVP [12, 13]. Применимость этого метода для корректного описания геометрических параметров металлосодержащих систем показана в работе [14]. Кроме того, проведено сравнение возможности различных DFT-методов в определении термодинамических характеристик исследуемых соединений. С этой целью проведена оптимизация структур и решение колебательной задачи с использованием B3LYP и PBE в сочетании с базисными наборами 6-31G*, cc-pVDZ, SVP для соединений следующей модельной реакции:

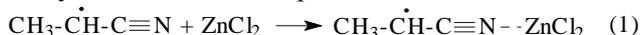


Таблица 1

Сравнение методов расчетов на примере реакции (1)
Table 1. Comparison of calculation methods using reaction (1) as an example

Метод	Базисный набор	ΔG^0_r , кДж/моль	Продолжительность расчета ¹ , мин
B3LYP	6-31G*	-93,0	26
	SVP	-60,1	12
PBE	cc-pVDZ	-58,3	650
	6-31G*	-102,3	8
	SVP	-93,6	4
CCSD(T) ²	cc-pVDZ	-60,5	25
	TZVPP	-85,0	

Примечания: ¹Время расчета равновесной геометрии и колебательного спектра комплекса CH₃-CH-C≡N · ZnCl₂;

²Энергия рассчитана для структуры молекулы, полученной методом PBE/SVP

Notes: ¹Time for the equilibrium geometry and harmonic vibrational frequencies calculations for CH₃-CH-C≡N of ZnCl₂ complex;

²Total energy was calculated for molecular structure obtained with PBE/SVP method

На основании полученных результатов были рассчитаны значения энергии Гиббса реакции ΔG^0_r . Проведено сравнение значений, полу-

ченных методом CCSD(T)/TZVPP. Показано, что метод PBE96/SVP дает хорошие результаты при расчетах геометрических и энергетических параметров изучаемых соединений, в том числе и систем с открытой оболочкой, при минимальных временных затратах.

Квантово-химические исследования проведены с использованием программного комплекса Firefly v.7.1.G [15], для расчета CCSD(T) использовался программный комплекс Orca v.3.0.3 [16]. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение. Расчеты проводились для газовой фазы.

Критерием корректности определения оптимизированной геометрии соединения служило отсутствие для соответствующей молекулярной системы «мнимых» частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Реакции с участием свободных молекул акрилонитрила и стирола

При проведении радикальной сополимеризации АН со стиролом в присутствии солей переходных металлов одновременно протекают несколько параллельных процессов. В зависимости от природы переходного металла и условий проведения реакции преобладающими становятся разные реакции.

АН и стирол участвуют в реакциях роста цепи:



Кроме того, АН может вступить в реакции комплексообразования с солями переходных металлов:



M = Zn (6a), Cu (6b), Ni (6c), Co (6d)

Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса для этих реакций представлены на рис. 1.

Согласно полученным данным, наименее термодинамически выгодными реакциями являются реакции присоединения мономеров к полимеру, в котором концевым звеном является стирол (реакции 4 и 5, $\Delta G(4) = -23,1$ кДж/моль, $\Delta G(5) = -20,7$ кДж/моль), при этом присоединение АН (реакция 4) является чуть более выгодным. Если последним мономерным звеном является АН (реакции

2, 3), значения энергий Гиббса несколько снижаются и составляют -34,6 кДж/моль и -38,0 кДж/моль, соответственно для реакций присоединения молекул АН и стирола.

Согласно полученным данным, присоединение к концевому АН стирола на 3,3 кДж/моль выгоднее, чем присоединение к нему АН; в случае реакций, где мономеры присоединяются к стирольному звену, эта разница ниже (2,4 кДж/моль). Из этого следует, что при радикальной сополимеризации стирола и АН в синтезируемом полимере должно наблюдаться несколько большее количество стирольных звеньев. Этот вывод подтверждается литературными данными, согласно которым сополимер стирола и АН, синтезированный в

присутствии перекиси бензоила, содержит 58% стирольных звеньев.

Все реакции комплексообразования АН с солями переходных металлов, за исключением реакции 6а (M=Zn), обладают более низкими значениями энергии Гиббса, чем реакции присоединения АН к растущему сополимеру ($\Delta G(2) = -34,6$ кДж/моль, $\Delta G(4) = -23,1$ Дж/моль). Таким образом, в случае присутствия в растворе солей CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , наиболее термодинамически выгодным процессом является образование комплекса АН-соль переходного металла.

В случае присутствия в растворе хлорида цинка (II), более выгодной является реакция 2 ($\Delta G(2) = -34,6$ кДж/моль), т.е. реакция роста цепи.

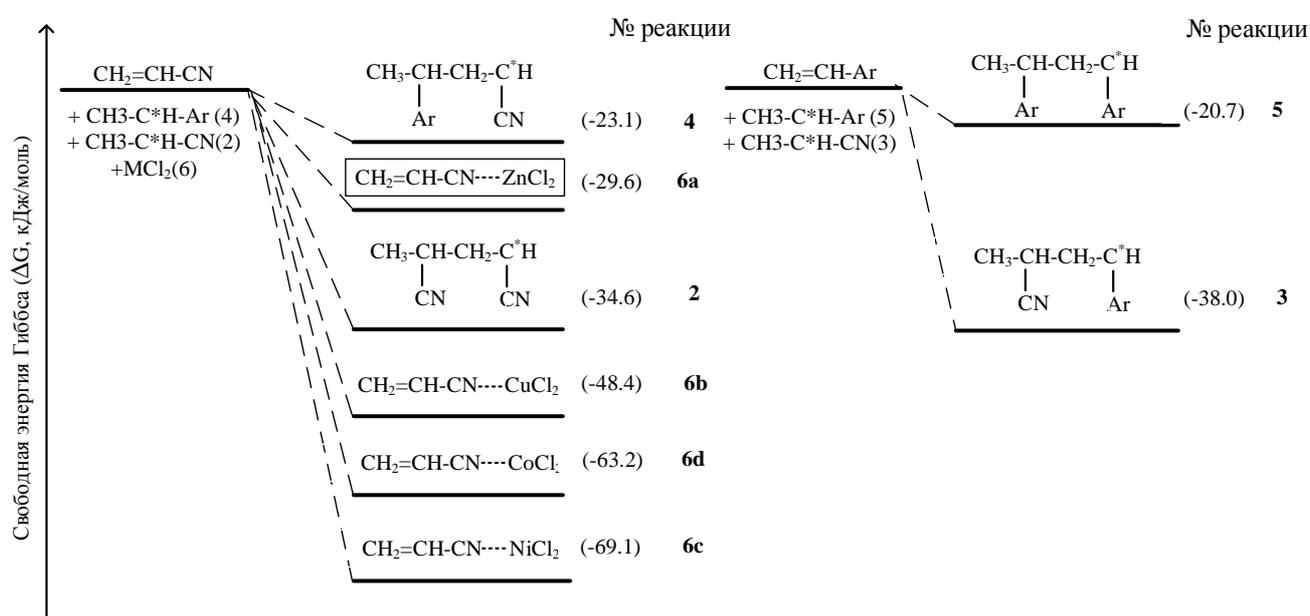


Рис. 1. Энергетические диаграммы реакций 2-6
Fig. 1. Energy surfaces of the reactions 2-6

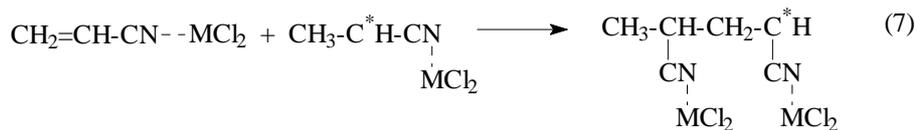
2. Сополимеризация стирола с комплексом акрилонитрил – соль переходного металла

Как показано выше, в реакцию сополимеризации стирола с АН в присутствии солей переходных металлов могут вовлекаться комплексы акрилонитрил – соль переходного металла. Особенно это актуально, когда в качестве солей используются CuCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 . Реакции с участием этих комплексов могут быть описаны схемами 7 – 9.

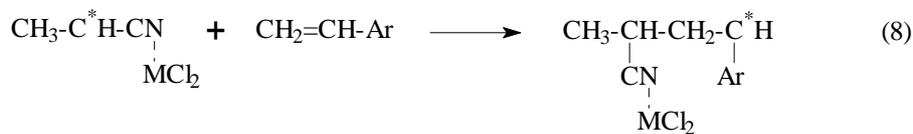
Значения свободных энергий Гиббса реакций 7 – 9 приведены в рис. 2.

Реакции 7(a-d) и 8(a-d) протекают с участием радикального комплекса $\text{A}^*\text{H}-\text{MCl}_2$; сравнение их свободных энергий показало, что во всех случаях, за исключением реакций с участием комплексов $\text{A}^*\text{H}-\text{CoCl}_2$, в реакциях с участием одина-

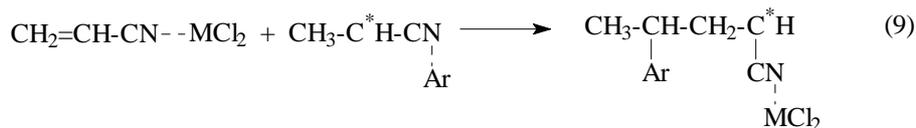
ковой соли переходного металла наблюдаются близкие значения энергии Гиббса. Так, в присутствии хлорида цинка $\Delta G(7a) = -47,9$ кДж/моль, $\Delta G(8a) = -45,8$ кДж/моль, хлорида меди $\Delta G(7b) = -32,2$ кДж/моль, $\Delta G(8b) = -32,6$ кДж/моль, хлорида никеля $\Delta G(7c) = -23,9$ кДж/моль, $\Delta G(8c) = -23,8$ кДж/моль. Следовательно, если последним мономерным звеном является комплекс АН- MCl_2 (M=Zn,Co,Cu), то с термодинамической точки зрения растущий полимер с равной вероятностью может присоединить как комплекс АН- MCl_2 , так и стирол. В случае, когда крайним мономерным звеном является комплекс АН- CoCl_2 , присоединение стирола является менее выгодным ($\Delta G(8d) = -0,3$ кДж/моль), чем присоединение комплекса АН- CoCl_2 ($\Delta G(7d) = -28,3$ кДж/моль).



M = Zn (7a), Cu (7b), Ni (7c), Co (7d)



M = Zn (8a), Cu (8b), Ni (8c), Co (8d)



M = Zn (9a), Cu (9b), Ni (9c), Co (9d)

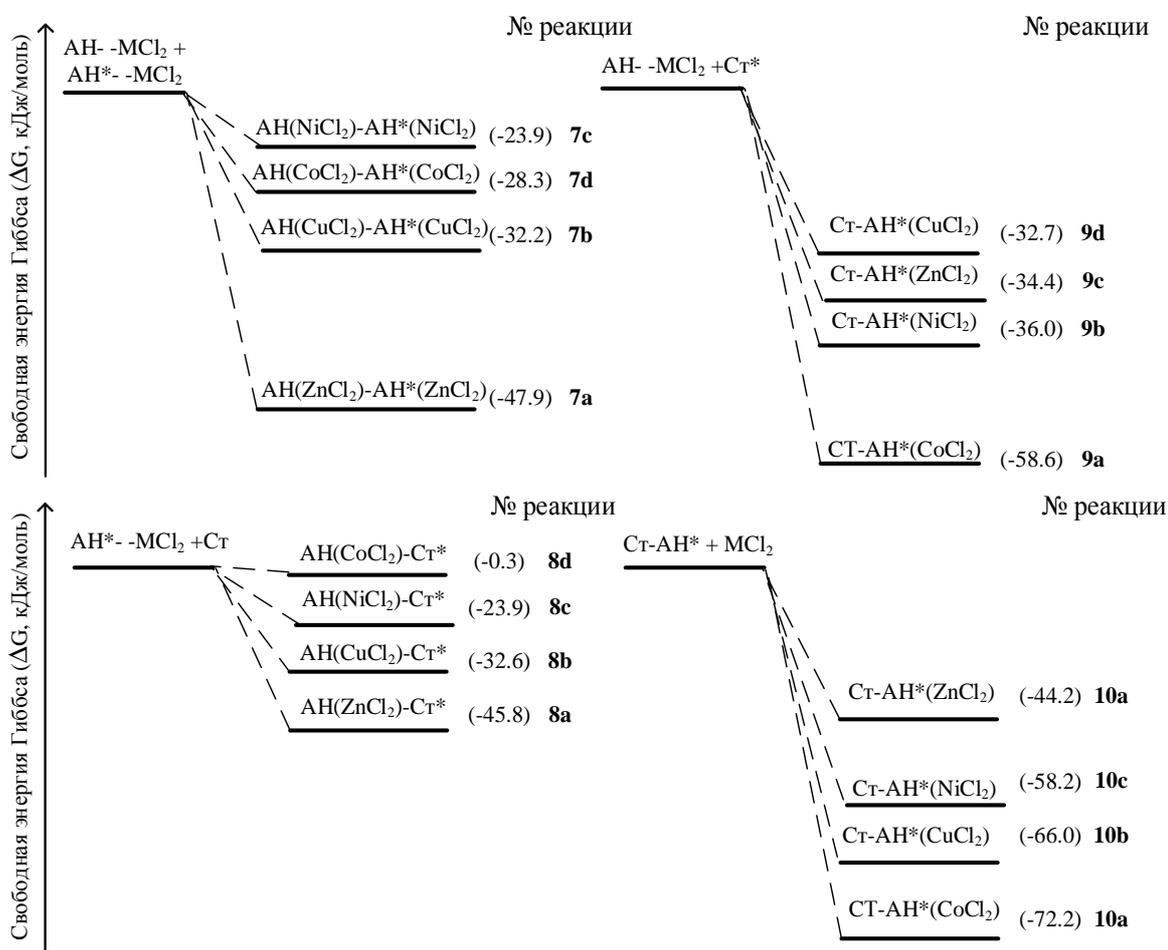


Рис. 2. Энергетические диаграммы реакций 7-10; АН - акрилонитрил; АН* - вторичный радикал этилцианида; Ст - стирол; Ст* - метилбензильный радикал

Fig. 2. Energy surfaces of the reactions 7-10; АН - acrylonitrile; АН* - secondary ethyl cyanide radical; Ст - styrene; Ст* - methylbenzyl radical

Учитывая, что свободные энергии реакций 2 и 3 (реакции роста цепи, где конечным мономером является АН, не связанный с металлом) равны -34,6 кДж/моль и -38,0 кДж/моль соответственно (рис. 1), а свободные энергии Гиббса реакций 7(b-d) и 8(b-d) (M=Ni,Co,Cu) имеют более высокие зна-

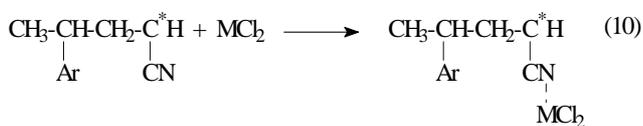
чения ($\Delta G(7, 8) > -32.6 \text{ кДж/моль}$), рост полимера по реакциям 7(b-d) и 8(b-d) менее выгоден, чем рост цепи с участием несвязанного АН. Эта реакция будет менее успешна, чем синтез целевого полимера в результате взаимодействия сополимера с солями переходных металлов на заключительной стадии.

Если последним мономерным звеном является стирол, то в растворе возможны реакции 9(a-d) и 5 ($\Delta G(4) = -20,7 \text{ кДж/моль}$). Энергии Гиббса реакций 9(a-d) значительно ниже энергии Гиббса реакции 5. Поэтому, в этих случаях, полимеру термодинамически выгоднее присоединять комплекс АН, чем стирол.

Кроме того, полученные данные свидетельствуют, что при образовании полимерного комплекса переходного металла на основе САН, в котором в качестве мономера участвуют комплексы АН-соль переходного металла, образующийся полимер будет содержать больше акрилонитрильных звеньев (если концевой мономер полимера – стирол, с термодинамической точки зрения в большинстве случаев он будет присоединять комплексы АН, если последний мономер – комплекс АН, полимер с равной вероятностью будет присоединять как стирол, так и комплекс акрилонитрила).

3. Комплексообразование сополимера акрилонитрил-стирол с солями переходных металлов

Нами установлено, что полимерные комплексы переходных металлов на основе САН можно получить при присоединении солей металла к готовому сополимеру. Как было показано выше, этот путь реакции реализуется *in situ* для реакций с участием солей цинка. Для того, чтобы реализовать эту последовательность реакций в случае $M = \text{Ni, Co, Cu}$, соли необходимо ввести в раствор на заключительной стадии. Комплексообразование полимера с солями переходных металлов можно описать следующей модельной реакцией:



$M = \text{Zn (10a), Cu (10b), Ni (10c), Co (10d)}$

Значения свободных энергий Гиббса реакций приведены в рис. 2.

Наиболее низкое значение энергии Гиббса наблюдается при присоединении хлорида кобальта ($\Delta G(10d) = -72,2 \text{ кДж/моль}$), самое высокое значение энергии Гиббса соответствует реакции присоединения хлорида цинка ($\Delta G(10a) = -44,2 \text{ кДж/моль}$). При $M = \text{Ni, Co, Cu}$, присоединение солей к готовому полимеру выгоднее, чем полимеризация комплексов АН.

Таким образом, образование полимерных комплексов переходных металлов и полимера с участием АН и стирола легче проводить в два этапа: получение сополимера и последующее введение в полимер соли переходного металла.

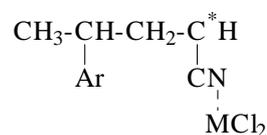
4. Структура полимерных комплексов

Для АН комплексов возможно образование как при координации через электронную пару азота, так и образование дативных связей при координации через двойную связь АН. Взаимодействие между АН и центральным атомом осуществляется за счет разрыхляющей орбитали двойной связи и d-электронов атома металла [17].

Нами было подробно рассмотрено геометрическое строение следующих комплексов, образующихся в результате изучаемых процессов :



$M = \text{Zn (I), Cu (II), Ni (III), Co (IV)}$



$M = \text{Zn (V), Cu (VI), Ni (VII), Co (VIII)}$

Равновесные структуры и значения наиболее важных расчетных параметров комплексов представлены в табл. 2 и на рис. 3.

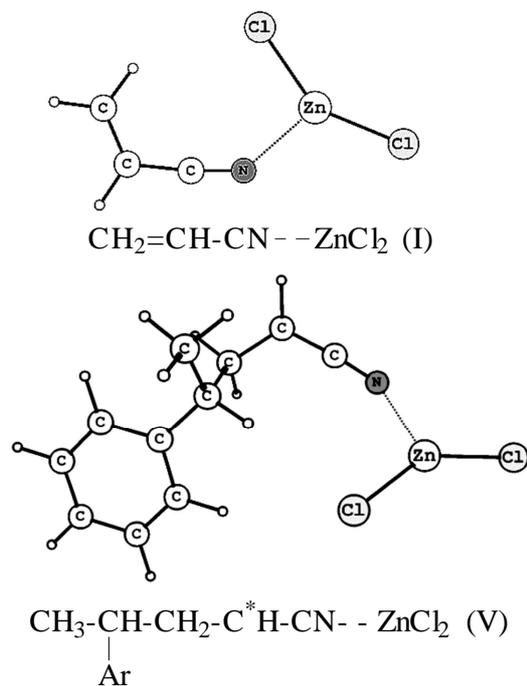


Рис. 3. Структура нитрильных комплексов хлорида цинка I и V
Fig. 3. Structures of the zinc chloride nitrile complexes I and V

Образование комплекса приводит к изменению геометрических параметров акрилонитрильного фрагмента. По сравнению со свободным АН, в комплексах I-IV слегка уменьшается длина

связи C-CN (от 1,432 Å (АН) до 1,417 Å (IV)). Длины тройной связи нитрильной группы (1,172-1,178 Å) и двойной связи (1,351-1,358 Å) при комплексообразовании практически не изменяются. Величина угла C≡N-M может дать информацию об электронном строении комплекса. Большое отклонение угла от 180° в соединении I свидетельствует о значимом вкладе пи-связи в образовании комплекса. В комплексах V-VIII наблюдаются схожие закономерности.

Природа переходного металла сильно влияет на величину дипольного момента, в соединениях I-IV она меняется от 3,66 до 8,58 D. Полярность может влиять на такие важные свойства по-

лимеров как растворимость и реакционная способность.

При рассмотрении структурных характеристик нитрильных комплексов следует отметить, что в результате процессов, протекающих в изучаемой системе, возможно образование и других типов комплексов. Например, образование комплексов состава 1:2, в которых один атом металла координирует две молекулы АН или димерных комплексов $[RCH_2CH_2CN..(MeCl)_2..NCCH_2CH_2R]$ (M=Zn, Cu, Ni, Co). Полное исследование всех возможных вариантов довольно обширно, и осталось за рамками этой работы.

Таблица 2

Геометрические параметры нитрильных комплексов с солями переходных металлов
Table 2. Geometry parameters of transition metal salts-nitrile complexes

Соединение	R(C≡N)	R(C-CN)	R(CN--M)	R(CC) ¹	A(C≡N--M)	A(N≡C-C)	A(Cl-M-Cl)	Дипольный момент, D
АН	1,174	1,432	-	1,351	-	179,5	-	3,66
I	1,172	1,426	2,120	1,354	138,6	173,9	146,8	7,63
II	1,171	1,425	1,903	1,353	171,2	179,9	142,4	8,66
III	1,174	1,423	1,869	1,354	177,4	179,5	146,6	7,45
IV	1,178	1,417	1,891	1,358	179,5	179,4	128,3	7,69
АН-Ст*	1,172	1,471	-	1,540	-	180	-	3,9
V	1,168	1,464	2,087	1,540	156,4	175,8	143,9	8,58
VI	1,168	1,464	1,915	1,540	165,3	175,1	139,1	8,14
VII	1,170	1,464	1,889	1,540	167,4	173,8	145,8	7,35
VIII	1,172	1,463	1,928	1,540	162,7	174,2	133,9	8,13

Примечания: ¹ R(C=C) для соединений АН и I-IV, R(C-CCN) для соединений АН-Ст* и V-VIII;

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

Notes: ¹ R(C=C) -for compounds АН and I-IV, R(C-CCN) -for compounds АН-Ст* and V-VIII;

* R is internuclear distance in Angstrom, A is angle in degrees

ВЫВОДЫ

Образование полимерного комплекса переходных металлов на основе сополимера стирол-акрилонитрил будет протекать наиболее успешно, если реакция будет включать первоначальное получение сополимера и последующее его взаимодействие с солями переходных металлов.

Рост цепи за счет присоединения к концевому мономеру комплексов акрилонитрил-соль переходного металла термодинамически менее выгодно, чем присоединение свободного акрилонитрила.

Если рост цепи сополимера будет осуществлен за счет присоединения к концевому мономеру комплексов акрилонитрил-соль переходного металла, синтезированный сополимер будет содержать в основном акрилонитрильные звенья.

Комплексообразование сополимера стирол-акрилонитрил с солями переходных металлов выгодно как с кинетической, так и термодинамической точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. / под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 40-50.
2. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия. 1988. 384 с.
3. Мовсум-заде Н.Ч., Сафиуллина И.И. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2012. Вып. 4. С. 20-22.
4. Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И. // Промышл. пр-во и использ. эластомеров. 2013. Вып. 1. С. 12-17.

REFERENCES

1. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed.: Kargina, V.A. M.: Soviet Encyclopedia. 1972. V. 1. P. 40-50 (in Russian).
2. Pomogaiylo A.D., Savostyanov V.S. Metal-containing Monomers and Polymers on their Basis. M.: Khimiya. 1988. 384 p. (in Russian).
3. Movsum-zade N.Ch., Safiullina I.I. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2012. V. 4. P. 20-22 (in Russian).
4. Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2013. V. 1. P. 12-17 (in Russian).

5. Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И. // Промышл. пр-во и исполъз. эластомеров. 2013. Вып. 2. С. 16-21.
6. Сафиуллина И.И., Ганиева Р.М., Мовсум-заде Н.Ч. // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. Вып.3. С. 103-107.
7. Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 6. С. 34-38.
8. Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2015. № 11. С. 39-42.
9. Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. // Промышл. пр-во и исполъз. эластомеров. 2015. № 2. С. 16-19.
10. Гусейнова С.Н., Бабаев Э.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Сырлыбаева Р.Р., Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Э.М. // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2015. Т. 3. № 3. С.66-76.
11. Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsum-zade E. // J. Polymer Research. May 2015. V 22. P. 18.
12. Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
13. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
14. Jensen K.P., Roos B.O., Ryde U. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 014103 (1-13).
15. Granovsky Alex A., <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
16. Orca 3.0.3 - <https://orcaforum.cec.mpg.de>
17. Мовсумзаде Э.М., Талипов Р.Ф., Рекута Ш.Ф., Агусейнова М.М. Органонитрильные комплексы. Уфа: Реактив. 1998. 100 с.
5. Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2013. V. 2. P. 16-21 (in Russian).
6. Safiullina I.I., Ganieva R.M., Movsum-zade N.Ch. // Bashkir Khim. Zhurn. 2013. V. 20. N 3. P. 103-107 (in Russian).
7. Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch. // Neftepererabotka I Neftekhimiya. Nauchno-tekhicheskie dostizheniya I peredovoiy opyt. 2014. N 6. P. 34-38 (in Russian).
8. Safiullina I.I., Dubinin A.E., Babaev E.R., Movsum-zade E.M. // Neftepererabotka I Neftekhimiya. Nauchno-tekhicheskie dostizheniya I peredovoiy opyt. 2015. V. 11. P. 39-42 (in Russian).
9. Safiullina I.I., Dubinin A.E., Babayev E.R., Movsumzade E.M. // Promyshl. Proizvodstvo I Ispolz. Elastomerov. 2015. V. 2. P. 16-19 (in Russian).
10. Guseynova S.N., Babaev E.R., Movsum-zade N.Ch., Syrlybaeva R.R., Safiullina I.I., Movsum-zade E.M. // Proceedings of SOCAR «Oil Gas Scientific Research Project» Institute. 2015. V. 3. N 3. P. 66-76 (in Russian).
11. Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsum-zade E. // J. Polym. Res. May 2015. V. 22. P. 18.
12. Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
13. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
14. Jensen K.P., Roos B.O., Ryde U. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 014103 (1-13).
15. Granovsky Alex A. <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
16. Orca 3.0.3 - <https://orcaforum.cec.mpg.de>
17. Movsum-zade E.M., Talipov R.F., Rekuta Sh.F., Agaguseynova M.M. Organonitrile Complexes. Ufa: Reaktiv. 1998. 100 p.

*Поступила в редакцию 20.06.2014
Принята к печати 02.03.2016*