

**Для цитирования:**

Сафиуллина И.И., Бабаев Э.Р., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч. Нитрильные комплексы как эффективные антимикробные присадки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 81-89.

**For citation:**

Safiullina I.I., Babaev E.R., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch. Nitrile complexes as effective antimicrobial additives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 81-89.

УДК 678

**И.И. Сафиуллина, Э.Р. Бабаев, Р.Р. Сырлыбаева, 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 (✉)

Эльбей Расимович Бабаев

Институт химии присадок им. ак. А.М. Кулиева НАН Азербайджанской Республики, ул. Бейюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджанская республика, AZ 1029

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Рауля Ризвановна Сырлыбаева

Кафедра информационной безопасности, Башкирский государственный университет, ул. Коммунистическая, 19, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450076

E-mail: raulia@mail.ru

Назрин Чингизовна Мовсум-заде

Институт кибернетики НАН Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, Баку, Азербайджанская Республика, AZ 1141

E-mail: nazrin-zade@mail.ru

**НИТРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ АНТИМИКРОБНЫЕ ПРИСАДКИ**

*В работе изучена антимикробная активность комплексов солей металлов с нитрилами. Представлены данные ИК спектроскопических исследований комплексов. Рассмотрены результаты изучения антимикробной активности комплексов в среде масла И-12. Предложена трактовка зависимости термодинамических параметров молекул и антимикробных свойств.*

**Ключевые слова:** комплексы металлов переменной валентности, полиакрилонитрил (ПАН), сополимер стирол-акрилонитрил (САН), сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), термодинамические параметры

**I.I. Safiullina, E.R. Babaev, R.R. Syrlybaeva, N.Ch. Movsum-zade**

Ilnara I. Safiullina I.I. (✉)

Department of Computer Science and Information Technology, Bashkir State Agrarian University, 50 October str., 34, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450001

E-mail: ilnara.safiullina@mail.ru (✉)

Elbey R. Babaev

Institute of Chemistry of Additives. ak. AM Kuliev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Beyukshorskoe highway, block 2062, Baku, Azerbaijan Republic, AZ 1029

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Rauliya R. Syrlybaeva

Department of Information Security, Bashkir State University, Communisticheskaya str., 19, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, 450076

E-mail: raulia@mail.ru

Nazrin Ch. Movsum-zade

Institute of Cybernetics of National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev str., 9, Baku, Azerbaijan Republic, AZ1141

E-mail: nazrin-zade@mail.ru

## NITRILE COMPLEXES AS EFFECTIVE ANTIMICROBIAL ADDITIVES

*Antimicrobial properties of nitrile complexes of transition metal salts were studied including the investigation of their activity in surfactants and mineral oil environments. Experiments of the polymeric complexes preparation by in-situ copolymerization of the nitrile polymers in the presence of transition metal salts and reactions of transition metal salts added to the ready polymers were performed. The dependence of the polymer complexes forming particularities on central metal atoms nature was determined.*

**Key words:** transition metal salts complexes, polyacrylonitrile, poly(styrene-acrylonitrile), poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), ab initio calculations, thermodynamic parameters

В процессе хранения/транспортировки нефти и нефтепродуктов возникает целый ряд факторов, приводящих к появлению в трубопроводах или емкостях посторонних бактерий, способных повышать кислотность среды, что, в свою очередь, вызывает коррозию металла [1]. Например, на дне емкостей с нефтью или газом может скапливаться вода, которая заражается микроорганизмами. Другая распространенная ситуация – когда биопленка появляется на внутренних поверхностях трубопроводов. Кроме того, введение в скважины ингибиторов коррозии также может способствовать появлению микроорганизмов в транспортной системе.

Антимикробные присадки служат для стабилизации бактериальной ситуации в нефте- и газотранспортных системах. Введение антимикробных присадок способствует подавлению посторонних микроорганизмов [2].

В связи с этим нами предложены методы полимеризации металл-полимеров и исследованы их антимикробные свойства. Для полимеризации комплексов нами взяты ПАН, САН, АБС и соли металлов меди, кобальта и цинка. Оказалось, что в некоторых случаях растворы изменили цвет, что не отвечает образованию растворенных металл-полимерных комплексов.

ИК спектры полученных комплексов, суспензированных в очищенном вазелиновом масле, регистрировали на приборах “Specord M-80” и “Shimadzu” в области от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . ИК

спектры комплексов САН и АБС снимали в таблетках КВг [3-7].

Появление широкой полосы интенсивного поглощения в области 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  для всех металл-полимерных комплексов, которая отсутствует в исходных полимерах, свидетельствует о протекании комплексообразования с солью. Также в их ИК спектрах, наряду с полосой поглощения свободной нитрильной группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , появляется поглощение в области с  $\nu_{\text{макс2}} = 2339 - 2361 \text{ cm}^{-1}$ , которое может быть вызвано, прежде всего, поглощением нитрильной группы, связанной в комплекс с хлоридом металла [8-17].

Нами исследованы антимикробные свойства этих комплексов в среде микроорганизмов, а также период их активности.

Для предварительной оценки эффективности антимикробного действия, исследуемые соединения были испытаны в составе смазочного масла И-12, которое биостойкостью не обладает. Для сравнения использован пентахлорфенолят натрия (эталон), применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам.

Антимикробную эффективность для ПАН определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88, ГОСТ 9.082-77 с использованием следующих микроорганизмов:

бактерии: *Mycobacterium lactiocolium*, *Pseudomonas aeruginosa*;

грибы: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cycloium*, *Paccilomyces varioti*.

В случае САН использовали следующие микроорганизмы:

*бактерии*: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*;

*грибы*: *Aspergillus niger*, *Cladosporium-resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaebomium 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 маслу И-12.

Испытания были проведены следующим образом. В чашки Петри налили питательную среду в объеме 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили поверхностно. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые добавили 0,3-0,5 мл раствора исследуемых образцов с указанными соединениями. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали при 29±2 °С в течение 2 сут. при использовании бактерий и 3-4 сут для грибов.

Эффективность антимикробного действия исследуемых соединений определяли по величине диаметра зоны лизиса (см): чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие соединения.

Из табл. 1 видно, что исследуемые соединения ПАН обладают антимикробными свойствами, их эффективность находится на уровне, а в некоторых случаях и выше эффективности широко используемой антимикробной присадки пентахлорфенолята натрия.

Из анализа табл. 2 следует, что почти все исследуемые образцы САН обладают бактерицидной и фунгицидной активностью.

При концентрации 0,5-0,25% (масс) эффективность образца 1 находится на уровне эталона. Образцы 2 и 4 по антимикробной эффективности значительно превосходят применяемый пентахлорфенолят натрия. Наличие в составе образцов переходных металлов (Cu и Ni) способствует повышению их антимикробных свойств.

Испытуемые соединения не оказывают отрицательного влияния на физико-химические свойства масла И-12 и могут быть использованы в качестве биоцидных присадок.

Ранее нами рассчитаны параметры комплексов методами квантовой химии, и полученные параметры были использованы для корреляции с антимикробными свойствами.

При помощи квантово-химических методов были определены и значения термодинамических параметров изучаемых реакций (изменение свободных энергий Гиббса и энтальпий реакций). Также были проведены расчеты некоторых кинетических параметров реакций. Исследования проводились с использованием программного пакета

для ab initio квантово-химических расчетов Firefly V.7.1.G [18]. Для всех расчетов применялось неэмпирическое приближение PBE96/SVP [19, 20].

Таблица 1

Антимикробная активность комплексов полиакрилонитрила -соль переходного металла в масле И-12

Table 1. Antimicrobial activity test results for the polyacrylonitrile-transition metal salt complexes in I-12 mineral oil

|   | Соединение                       | Концентрация, % | Зона подавления роста микроорганизмов, см |                          |
|---|----------------------------------|-----------------|---|--------------------------|
|   |                                  |                 | Смесь бактерий на среде МПА               | Смесь грибов на среде СА |
| 1 | ПАН : CoCl <sub>2</sub>          | 1               | 2,0-2,2                                   | 2,2-2,4                  |
|   |                                  | 0,5             | 1,8-1,6                                   | 1,8-2,0                  |
| 2 | ПАН : NiSO <sub>4</sub>          | 1               | 1,2-1,4                                   | 1,6-1,4                  |
|   |                                  | 0,5             | 0,8-0,6                                   | 1,2-1,0                  |
| 4 | ПАН : CuCl <sub>2</sub>          | 1               | 1,0-1,2                                   | 1,8-2,2                  |
|   |                                  | 0,5             | 0,8-0,8                                   | 1,7-1,6                  |
| 5 | ПАН : ZnCl <sub>2</sub>          | 1               | 0,8-1,0                                   | 1,8-1,6                  |
|   |                                  | 0,5             | 0,6-0,8                                   | 1,4-1,2                  |
| 6 | Пентахлорфенолят натрия (эталон) | 1               | 1,3-1,5                                   | 1,4-1,6                  |
|   |                                  | 0,5             | 0,7-1,0                                   | 0,8-1,2                  |
| 7 | Масло И-12, без биоцида          | 1               | +   | +                        |
|   |                                  | 0,5             | +   | +                        |

Таблица 2

Результаты испытаний антимикробных свойств комплексов САН с переходными металлами

Table 2. Antimicrobial activity test results for the complexes of poly(styrene-acrylonitrile) (SAN) with transition metal salts

|   | Соединение              | Концентрация, % | Зона подавления роста микроорганизмов, см |                          |  |
|---|-------------------------|-----------------|---|--------------------------|--|
|   |                         |                 | Смесь бактерий на среде МПА               | Смесь грибов на среде СА | <i>Candida tropicalis</i> (дрожжевые) СА |
| 1 | САН                     | 1               | 1,8-1,6                                   | 2,2-2,0                  | 1,7-1,6                                  |
|   |                         | 0,5             | 1,6-1,6                                   | 1,8-1,7                  | 1,4-1,2                                  |
|   |                         | 0,25            | 0,8-0,6                                   | 1,2-1,0                  | 1,0-0,8                                  |
| 2 | САН: CuSO <sub>4</sub>  | 1               | 2,6-2,4                                   | 2,8-2,6                  | 2,0-2,0                                  |
|   |                         | 0,5             | 2,4-2,2                                   | 2,6-2,4                  | 1,8-1,8                                  |
|   |                         | 0,25            | 1,6-1,7                                   | 1,8-1,6                  | 1,6-1,6                                  |
| 3 | САН:CoCl <sub>2</sub>   | 1               | 1,2-1,0                                   | 1,4-1,6                  | 0,8-0,6                                  |
|   |                         | 0,5             | 0,6-0,6                                   | 0,7 - 0,7                | 0,4 - 0,6                                |
|   |                         | 0,25            | ++  | ++                       | ++                                       |
| 4 | САН: NiSO <sub>4</sub>  | 1               | 2,2-2,0                                   | 2,4-2,2                  | 2,0-2,0                                  |
|   |                         | 0,5             | 2,0-1,9                                   | 2,2-2,0                  | 1,8-1,6                                  |
|   |                         | 0,25            | 1,2-1,0                                   | 1,6-1,6                  | 0,9-0,9                                  |
| 5 | САН:ZnCl <sub>2</sub>   | 1               | 1,6-1,6                                   | 1,8-1,9                  | 0,8-0,6                                  |
|   |                         | 0,5             | 1,4-1,2                                   | 0,8-0,7                  | 0,6-0,6                                  |
|   |                         | 0,25            | 0,8 - 0,8                                 | ++                       | ++                                       |
| 6 | Пентахлорфенолят натрия | 1               | 1,5-1,3                                   | 1,6-1,4                  | 1,4-1,4                                  |
|   |                         | 0,5             | 1,0-0,7                                   | 1,2-0,8                  | 0,7-0,9                                  |
| 7 | Масло И-12 без биоцида  |                 | ++  | ++                       | ++                                       |

Оптимизированные структурные параметры комплексов полиакрилонитрила, САН и АБС представлены в табл. 3-5 соответственно, фрагменты пространственной структуры комплексов этих полимеров с хлоридом цинка представлены на рис. 1 а, б и в.

В полимерных комплексах расстояния между азотом и d-элементом имеют следующие значения: 1,739-1,789 Å – CoCl<sub>2</sub>, 1,725-1,889 Å – NiCl<sub>2</sub>, 1,903-1,915 Å – CuCl<sub>2</sub>, 2,087-2,120 Å – ZnCl<sub>2</sub>. Эти расстояния в первую очередь зависят от природы переходного металла, в меньшей степени – от типа полимера.

Сравнение строения комплексов полиакрилонитрила с соответствующими параметрами свободного акрилонитрила показало, что комплексообразование приводит к небольшому сокращению длины связи C – CN до 1,417-1,426 Å. В комплексах САН и АБС это расстояние, напротив, увеличилось до 1,463-1,464 Å и 1,457-1,458 Å соответственно. Длина тройной связи нитрильной группы (1,167-1,178 Å) при комплексообразовании практически не меняется.

Большое отклонение угла A(C≡N--M) от 180° в соединении ПАН-ZnCl<sub>2</sub>, а также в комплексах САН свидетельствует о значимом вкладе π-связи в образование комплекса.

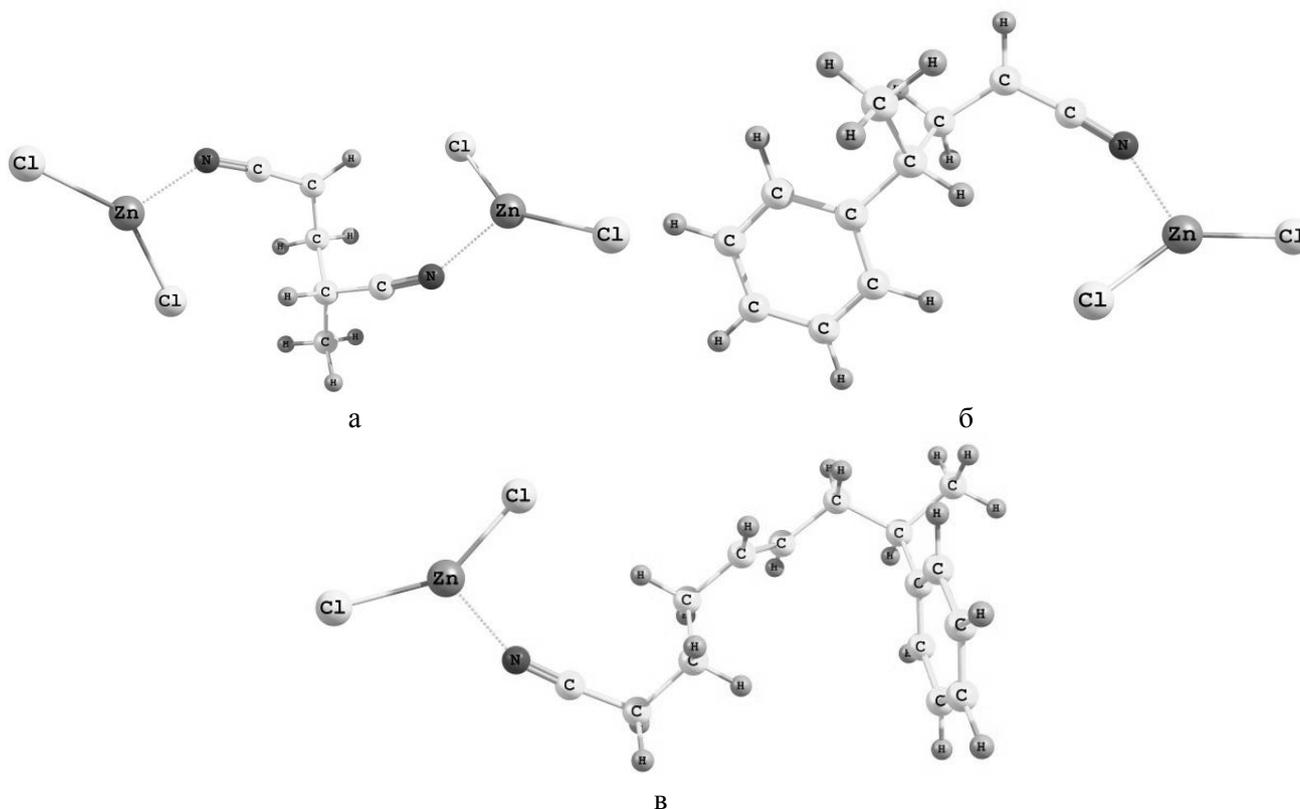


Рис. 1. Структура фрагментов полимерных комплексов хлорида цинка. а – ПАН:2 ZnCl<sub>2</sub>, б – САН:ZnCl<sub>2</sub>, в – АБС:ZnCl<sub>2</sub>  
Fig. 1. Structure of fragments of the polymeric complexes of zinc chloride. а – Polyacrylonitrile (PAN):2 ZnCl<sub>2</sub>, б – poly(styrene-acrylonitrile) (SAN):ZnCl<sub>2</sub>, в – poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS):ZnCl<sub>2</sub>

Таблица 3

Геометрические параметры и дипольный момент (D) акрилонитрила, комплексов полиакрилонитрила с солями переходных металлов

Table 3. Geometry parameters and dipole moments (D) for acrylonitrile and the complexes of polyacrylonitrile with transition metal salts

| Соединение            | R(C≡N) | R(C-CN) | R(CN--M) | A(C≡N--M) | A(N≡C-C) | A(Cl-MCl) | D    |
|-----------------------|--------|---------|----------|-----------|----------|-----------|------|
| CH <sub>2</sub> CHCN  | 1,174  | 1,432   | -        | -         | 179,5    | -         | 3,66 |
| ПАН-ZnCl <sub>2</sub> | 1,172  | 1,426   | 2,120    | 138,6     | 173,9    | 146,8     | 7,63 |
| ПАН-CuCl <sub>2</sub> | 1,171  | 1,425   | 1,903    | 171,2     | 179,9    | 142,4     | 8,66 |
| ПАН-NiCl <sub>2</sub> | 1,174  | 1,423   | 1,869    | 177,4     | 179,5    | 146,6     | 7,45 |
| ПАН-CoCl <sub>2</sub> | 1,178  | 1,417   | 1,791    | 179,5     | 179,4    | 128,3     | 7,69 |

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.  
Note: R – distance in Å. A – angle in degree

Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов САН с солями переходных металлов  
 Table 4. Geometry parameters and dipole moments (D) for the complexes of SAN with transition metal salts

| 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 <sub>2</sub> | 1,168  | 1,464   | 2,087    | 156,4     | 175,8    | 143,9      | 8,58 |
| САН-CuCl <sub>2</sub> | 1,168  | 1,464   | 1,915    | 165,3     | 175,1    | 139,1      | 8,14 |
| САН-NiCl <sub>2</sub> | 1,170  | 1,464   | 1,889    | 167,4     | 173,8    | 145,8      | 7,35 |
| САН-CoCl <sub>2</sub> | 1,172  | 1,463   | 1,736    | 162,7     | 174,2    | 133,9      | 8,13 |

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.

Note: R – distance in Å. A – angle in degree

Геометрические параметры и дипольный момент (D) комплексов АБС с солями переходных металлов  
 Table 5. Geometry parameters and dipole moments (D) for the complexes of ABS with transition metal salts

| 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 <sub>2</sub> | 1,167  | 1,457   | 2,097    | 1,347  | 155,8     | 176,2    | 145,8      | 10,71 |
| АБС-CuCl <sub>2</sub> | 1,167  | 1,457   | 1,915    | 1,347  | 164,9     | 175,6    | 140,1      | 9,66  |
| АБС-NiCl <sub>2</sub> | 1,171  | 1,458   | 1,725    | 1,347  | 174,9     | 174,2    | 158,9      | 8,73  |
| АБС-CoCl <sub>2</sub> | 1,173  | 1,458   | 1,759    | 1,347  | 174,7     | 174,2    | 157,1      | 8,72  |

Примечание: R - расстояние в ангстремах. A – величина угла в градусах.

Note: R – distance in Å. A – angle in degree

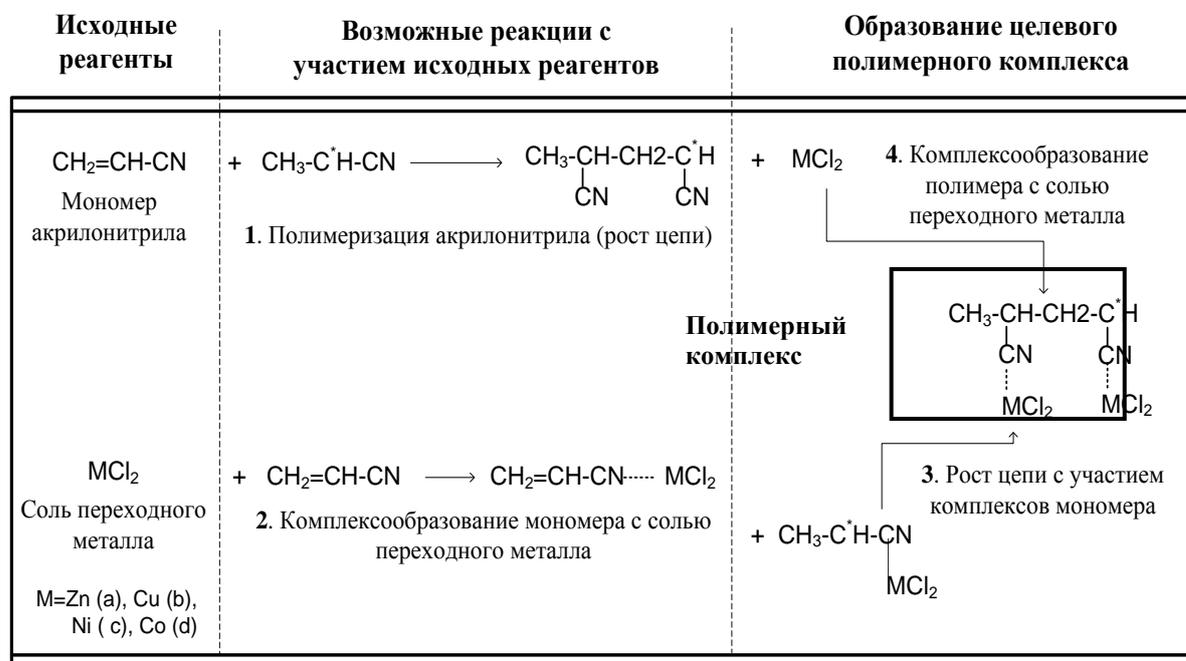


Рис. 2. Модельные реакции 1-4

Fig. 2. Model reactions 1-4

При комплексообразовании, вследствие несимметричного расположения зарядов, возникают большие дипольные моменты. Так, в свободном акрилонитриле дипольный момент равен 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 реакционная способность.

Изучение механизма образования полимерных комплексов является важным элементом исследования, позволяющим интерпретировать

экспериментальные данные. Например, не установлено, 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.

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.

лов, приводящих к образованию полимерных комплексов (рис. 2):

1. Полимеризация акрилонитрила;
2. Комплексообразование мономера с солью переходного металла;

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.

Расчетные свободные энергии Гиббса реакций 1-4 представлены на рис. 3. Свободная энергия Гиббса реакции роста цепи полиакрилонитрила (1) равна -34,6 кДж/моль. Все реакции комплексообразования акрилонитрила с солями переходных металлов, за исключением реакции с участием хлорида цинка (2а), обладают более низкими значениями энергии Гиббса:  $\Delta G(2b) = -48,4$  кДж/моль,  $\Delta G(2c) = -69,1$  кДж/моль,  $\Delta G(2d) = -63,2$  кДж/моль. Следовательно, в случае присутствия в растворе солей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ , молекула акрилонитрила первоначально образует с ними комплекс, и лишь затем может вступить в реакцию полимеризации. В случае хлорида цинка (II), наблюдается другая ситуация: с термодинамической точки зрения акрилонитрилу выгоднее первоначально полимеризоваться ( $\Delta G(2a) = -29,6$  кДж/моль).

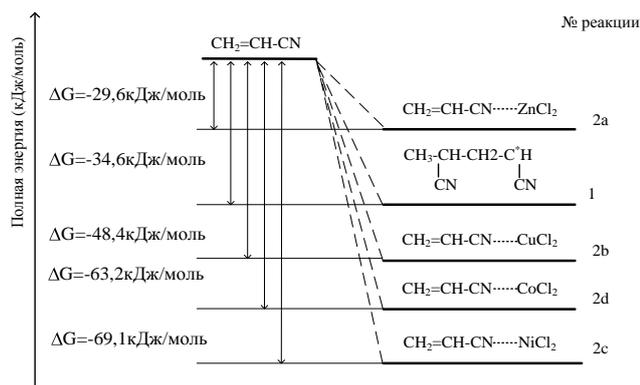


Рис. 3. Профили поверхности потенциальной энергии и значения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций с участием акрилонитрила

Fig. 3. The potential energy surfaces and values of the Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) of the studied reactions involving acrylonitrile

Для изучения возможности полимеризации комплексов акрилонитрила-  $\text{MCl}_2$  нами рассчитаны термодинамические параметры реакций

3. Рост цепи с участием комплексов акрилонитрил- $\text{MCl}_2$  (реакция возможна благодаря свободной винильной группе);

4. Комплексообразование полиакрилонитрила с солью переходного металла.

3(a-d) (табл. 6).

Таблица 6

Значения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций, характеризующие полимеризацию комплексов акрилонитрил-  $\text{MCl}_2$

Table 6. Values of the Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) of the reactions taking place during the polymerization of the acrylonitrile- $\text{MCl}_2$  complexes

| № реакции | Комплекс, участвующий в полимеризации | $\Delta G$ , кДж/моль |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------|
| 3a        | АН- $\text{ZnCl}_2$                   | -47,9                 |
| 3b        | АН- $\text{CuCl}_2$                   | -32,2                 |
| 3c        | АН- $\text{NiCl}_2$                   | -23,8                 |
| 3d        | АН- $\text{CoCl}_2$                   | -28,3                 |

Полученные данные свидетельствует о том, что с термодинамической точки зрения наиболее выгодной является полимеризация комплексов акрилонитрил –  $\text{ZnCl}_2$  ( $\Delta G(3a) = -47,9$  кДж/моль), наименее – комплексов акрилонитрил –  $\text{NiCl}_2$  ( $\Delta G(3c) = -23,8$  кДж/моль) и акрилонитрил –  $\text{CoCl}_2$  ( $\Delta G(3d) = -28,3$  кДж/моль). Учитывая, что значение свободной энергии Гиббса полимеризации акрилонитрила равна -34,6 кДж/моль, реакции 3(b-d) менее выгодны, чем полимеризация акрилонитрила.

Таким образом, комплексы акрилонитрил –  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) 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 табл. 7.

Таблица 7

Значения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций, характеризующие комплексообразование полиакрилонитрила с солями переходных металлов

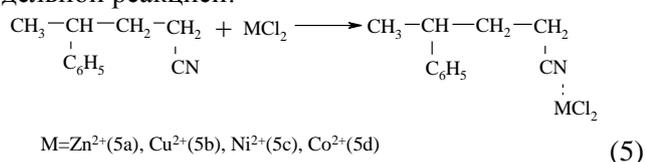
Table 7. Values of the Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) of the reactions of the complexation of polyacrylonitrile with transition metal salts

| № реакции | Соль, участвующая в комплексообразовании | $\Delta G$ , кДж/моль |
|-----------|--|-----------------------|
| 4a        | $\text{ZnCl}_2$                          | -162,8                |
| 4b        | $\text{CuCl}_2$                          | -187,9                |
| 4c        | $\text{NiCl}_2$                          | -230,2                |
| 4d        | $\text{CoCl}_2$                          | -245,0                |

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

Наименьшее изменение энергии Гиббса наблюдается при присоединении  $ZnCl_2$  ( $\Delta G(4a) = -162,8$  кДж/моль). Реакции присоединения хлоридов никеля, кобальта и меди являются чуть более выгодными ( $\Delta G(4b-d) < -186$  кДж/моль). 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  $CuCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$  легче проводить в два этапа: получение полимера и последующее введение в полимер соли переходного металла.

Полимерные комплексы переходных металлов на основе САН синтезированы добавлением солей металлов к готовому сополимеру [10]. Комплексообразование полимера с солями переходных металлов можно описать следующей модельной реакцией:



Значения свободных энергий Гиббса реакций 5 приведены в табл. 8.

**Таблица 8**  
**Значения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций, характеризующие комплексообразование САН с солями переходных металлов**  
**Table 8. Values of the Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) of the reactions of the complexation of SAN with transition metal salts**

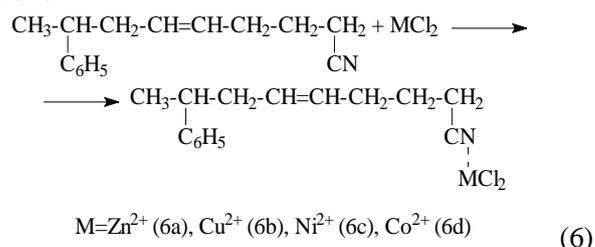
| № реакции | Соль, участвующая в комплексообразовании | $\Delta G$ , кДж/моль |
|-----------|--|-----------------------|
| 5a        | $ZnCl_2$                                 | -44,2                 |
| 5b        | $CuCl_2$                                 | -66,0                 |
| 5c        | $NiCl_2$                                 | -58,2                 |
| 5d        | $CoCl_2$                                 | -72,2                 |

Как видно из представленных расчетных данных, комплексообразование полимера со всеми солями переходных металлов термодинамически выгодно. Наибольшее изменение энергии Гиббса наблюдается при присоединении хлорида кобальта ( $\Delta G(5d) = -72,2$  кДж/моль).

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.

Полимерные комплексы переходных металлов на основе АБС синтезированы с использованием готового полимера. Соответствующая мо-

дельная реакция представлена следующим уравнением:



Значения свободных энергий Гиббса реакций 6 представлены в табл. 9.

**Таблица 9**  
**Значения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций, характеризующие комплексообразование АБС с солями переходных металлов**  
**Table 9. Values of the Gibbs free energies ( $\Delta G$ ) of the reactions of the complexation of ABS with transition metal salts**

| № реакции | Соль, участвующая в комплексообразовании | $\Delta G$ , 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 ( $\Delta G(CoCl_2) = -96,0$  кДж/моль). Наименее охотно к полимеру присоединяется хлорид цинка.

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

#### ВЫВОДЫ

Показано, что при проведении радикальной полимеризации полиакрилонитрила и его сополимеров в присутствии солей меди, никеля и кобальта акрилонитрил легко вступает с этими солями в реакции комплексообразования; активность комплексов в реакциях полимеризации образует следующий ряд значений изменения свободных энергий Гиббса ( $\Delta G$ ):  $ZnCl_2 > CuCl_2 > NiCl_2 > CoCl_2$ . 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*.

Установлено, что синтезированные (со)полимерные комплексы проявляют антимикробную

стойкость к патогенным грибам и бактериям. Их эффективность соответствует, а в некоторых случаях и выше, эффективности широко используе-

мой антимикробной присадки – пентахлорфенолята натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Габриэлянц Г.А.** Геология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра. 2003. 285 с.
2. **Сафиуллина И.И., Дубинина А.Е., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2015. № 11. С. 39-42.
3. **Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. /Под ред. проф. А. Ф. Николаева. Л.: «Химия». 1972. 416 с.
4. **Миронов В.А., Янковский С.А.** Спектроскопия в органической химии. М.: Химия. 1985. 232 с.
5. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 545 с.
6. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.
7. Энциклопедия полимеров. / Под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 40-50.
8. **Мовсум-заде Н.Ч., Сафиуллина И.И.** // Промышл. пр-во и исполыз. эластомеров. 2012. Вып. 4. С. 20-22
9. **Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И.** // Промышл. пр-во и исполыз. эластомеров. 2013. Вып. 1. С. 12-17.
10. **Сафиуллина И.И., Мовсум-заде Н.Ч., Пузин Ю.И.** // Промышл. пр-во и исполыз. эластомеров. 2013. Вып. 2. С. 16-21.
11. **Сафиуллина И.И., Ганиева Р.М., Мовсум-заде Н.Ч.** // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. Вып. 3. С. 103-107.
12. **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.
13. **Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч.** // Промышл. пр-во и исполыз. эластомеров. 2014. № 4. С. 8-13.
14. **Гусейнова С.Н., Бабаев Э.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Сырлыбаева Р.Р., Сафиуллина И.И., Мовсумзаде Э.М.** // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2015. Т. 3. № 3. С. 66-76.
15. **Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsumzade E.** // J. Polymer Research. May 2015. V. 22. P. 18.
16. **Хабидуллина Г.А., Беляева А.С., Ниязов Н.А., Мовсумзаде Э.М.** // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С.1642-1648.
17. **Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В.** // Экспозиция нефть газ. 2012. Т. 25. № 7. С. 19-21.
18. **Granovsky Alex A.,** <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
19. **Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
20. **Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.** // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2573.

#### REFERENCES

1. **Gabrielyants G.A.** Geology of the oil and gas fields. M.: Nedra. 2003. 285 p. (in Russian).
2. **Safiullina I.I., Dubinina A.E., Babaev E.R., Movsumzade E.M.** // Neftepererabotka I neftekhimiya. Scientific and technical achievements and advanced experience. 2015. V. 11. P. 39-42 (in Russian).
3. **Toroptseva A.M., Belogrodetskaya K.V., Bondarenko V. M.** Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds. SPb: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).
4. **Mironov V.A., Yankovskiy S.A.** Spectroscopy in organic chemistry. M.: Khimiya. 1985. 232 p. (in Russian).
5. **Gordon A.J., Ford R.A.** The Chemist's Companion. M.: Mir. 1976. 545 p. (in Russian).
6. **Lurie Yu.Yu.** Handbook on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1971. 456 p. (in Russian).
7. Encyclopedia of polymers / Ed. by Kargin V.A. M: Soviet encyclopedia. 1972. V. 1. P. 40-50 (in Russian).
8. **Movsum-zade N.Ch., Safiullina I.I.** // Promysh.pr-vo I ispolz. elastomerov. 2012. V. 4. P. 20-22 (in Russian).
9. **Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Y.I.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2013. V. 1. P. 12-17 (in Russian).
10. **Safiullina I.I., Movsum-zade N.Ch., Puzin Yu.I.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2013. V. 2. P 16-21 (in Russian).
11. **Safiullina I.I., Ganieva R.M., Movsum-zade N.Ch.** // Bashkir Khim. Zhurn. 2013. V. 20. N 3. P. 103-107 (in Russian).
12. **Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch.** // Neftepererabotka I neftekhimiya. Scientific and technical achievements and advanced experience. 2014. N 6. P. 34-38 (in Russian).
13. **Safiullina I.I., Puzin Yu.I., Syrlybaeva R.R., Movsumzade E.M.** // Promysh. pr-vo i ispolz. elastomerov. 2014. V. 4. P. 8-13 (in Russian).
14. **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).
15. **Syrlybaeva R., Movsum-zade N., Safiullina I., Puzin Y., Movsumzade E.** // J. Polymer Research. May 2015. V. 22. P. 18.
16. **Khabibullina G.A., Belyaeva A., Niyazov N.A., Movsumzade E.M.** // Zhurn. Prikl. Khimii 2014. V. 87. N 11. P. 1642-1648 (in Russian).
17. **Nikitina A.A., Belyaeva A.S., Kunakova R.V.** // Expozitsiya nef't gas. 2012. V. 25. N 7. P. 19-21 (in Russian).
18. **Granovsky Alex A.,** <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
19. **Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M.** // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.
20. **Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R.** // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2573.

*Поступила в редакцию 26.02.2016  
Принята к опубликованию 10.05.2016*

*Received 26.02.2016  
Accepted 10.05.2016*