

УДК 541(64+49):546.47

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С ХЛОРИДОМ ЦИНКА

© 2000 г. В. М. Янборисов*, Р. Ф. Талипов*, Э. М. Мовсумзаде**,
Н. А. Егоров**, Р. В. Кулиева**, Ш. Ф. Рекута**

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1

Поступила в редакцию 26.05.99 г.
Принята в печать 03.11.99 г.

Полуэмпирическими и неэмпирическими методами исследовано комплексообразование при полимеризации акрилонитрила в присутствии хлорида цинка. Показано, что комплексообразование исходного мономера происходит с участием одной или двух молекул акрилонитрила и одной или нескольких молекул хлорида цинка. На примере модельных молекул осуществлен конформационный анализ поликарилонитрила и полимера, полученного из комплекса акрилонитрила с хлоридом цинка. Установлено, что некоторые конформации, энергетически невыгодные в поликарилонитриле, при меж- и внутримолекулярном комплексообразовании становятся более предпочтительными.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из перспективных мономеров для полимеризации являются непредельные нитрилы и их производные [1–3]. Исследование полимеров на их основе представляет не только теоретический, но и практический интерес [4, 5]. В частности, полимеры замещенных непредельных нитрилов обладают морозо-, термо- и химстойкостью [6, 7]. В последние годы возрос интерес и к комплексам нитрилов с солями металлов переходной валентности [8]. В первую очередь это связано с их перспективностью в качестве многофункциональных металлоорганических присадок, обладающих противозадирными, антиокислительными, противоизносными, антакоррозионными и биостойкими свойствами [9–11]. В связи с этим настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию комплексообразования при полимеризации акрилонитрила в присутствии хлорида цинка.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В работе использовали пакеты квантово-химических программ AMPAC и GAMESS. Расчеты проводили как полуэмпирическими методами

AM1, MNDO и PM3, так и неэмпирическим в базисе TZV, позволяющим более полно учесть *d*-орбитали атомов Zn и Cl.

Расчет энталпии реакции комплексообразования проводили по схеме

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ [\text{комплекса}] - \Delta_f H^\circ [\text{реагентов}],$$

где $\Delta_f H^\circ$ – энталпия образования при нормальных условиях (идеальный газ, 1 атм, 298 К).

Энергию активации определяли путем поиска переходного состояния методом координаты реакции, при этом, как правило, рассматривали не образование комплекса, а обратную реакцию его разрушения. Истинность переходного состояния подтверждалась наличием единственного отрицательного значения силовой постоянной химической связи. Энергию активации рассчитывали по формуле

$$E_a = \Delta_f H^\circ [\text{переходного состояния}] - \\ - \Delta_f H^\circ [\text{реагентов}]$$

Для молекул – объектов настоящей работы все перечисленные методы дают сходные результаты по геометрическому строению и электронным характеристикам молекул и примерно оди-

Таблица 1. Энталпия комплексообразования в смеси реагентов

<i>n</i>	ΔH° (кДж/моль) для комплексов	
	I	II
1	-53	-85
2	-56	-101
3	-56	-104

наковые значения $\Delta_f H^\circ$. В связи с этим в статье за основу принят метод AM1. Что касается неэмпирических расчетов, то они были контрольными и их проводили для небольших объектов, для которых затраты машинного времени были разумными. Во всех случаях варьировали все геометрические параметры.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ

Ранее предполагали [8], что в смеси хлорида цинка с акрилонитрилом образуются комплексы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$. Действительно, энталпия образования такого комплекса из $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ и отдельной молекулы ZnCl_2 составляет 54 кДж/моль (AM1) или 88 кДж/моль (TZV). Однако в смеси реагентов возможны комплексы и другого строения. Расчетами комплексов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots(\text{ZnCl}_2)_n$ (I), где хлорид цинка присутствует в виде олигомера, показано, что они не менее выгодны (табл. 1), чем комплексы с одной молекулой хлорида цинка. Еще более выгодными являются комплексы олигомеров хлорида цинка с двумя молекулами акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots(\text{ZnCl}_2)_n\cdots\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (II).

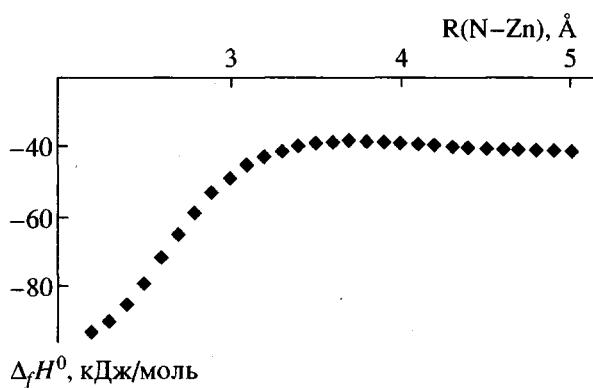
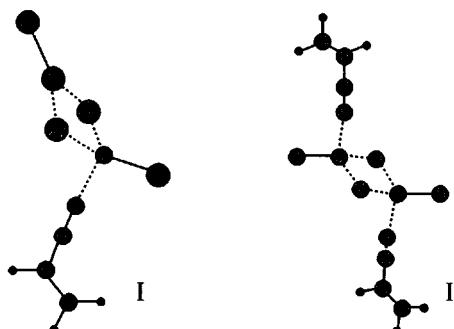


Рис. 1 Изменение энталпии при разрыве координационной связи N-Zn в комплексе $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$.

(табл. 1). Расчеты комплексов типа I и II проводили для $n = 1-3$, для больших значений n можно предположить, что энталпия комплексообразования будет такой же. Комплексы типа I и типа II для случая $n = 2$ представлены ниже.



Энергия активации образования как комплексов типа I, так и комплексов типа II очень мала – около 4–8 кДж/моль. Типичная зависимость энергии от координаты реакции изображена на рис. 1.

Таким образом, в смеси реагентов должны присутствовать комплексы типа I: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots(\text{ZnCl}_2)_n$ и комплексы типа II: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots(\text{ZnCl}_2)_n\cdots\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Координационные связи Zn-N в комплексах достаточно слабые – по результатам полуэмпирических расчетов порядок этих связей составляет ~ 0.30 , неэмпирических – 0.11, тогда как порядок обычной одинарной связи равен единице.

МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Для изучения полимерной цепи использовали молекулы-модели, представляющие собой небольшой участок цепи с подобранными концевыми группами. В качестве таких концевых групп тестировали H и CH_3 . С целью адекватности моделирования в каждом конкретном случае исследовали влияние величины модельной молекулы (длины участка цепи) на геометрические и электронные характеристики.

Строение изучаемых в настоящей работе полимеров можно представить формулой $R_1-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-R_2$, где $\text{R}^* = \text{CN}$ в случае полиакрилонитрила и $\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$ в случае полимера, получаемого при полимеризации комплексов $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$. Геометрические и зарядовые характеристики функциональной группы CHR^* в модельных молекулах $R_1-\text{CH}_2-\text{CHR}^*-R_2$ приведены в табл. 2 и не зависят от строения концевых групп R_1 и R_2 в пределах погрешности метода расчета. Можно добавить, что эти характеристики также не зависят от величины модели, т.е. от значений n , что показано на

Таблица 2. Заряды, длины и порядки связей в функциональной группе CHR^* модельных молекул $\text{R}_1\text{--CH}_2\text{--CHR}^*\text{--R}_2$ с различными концевыми группами R_1 и R_2

R^*	R_1	R_2	Заряды на атомах				Длина связи, Å			Порядок связи		
			C	N	Zn	Cl	$\text{C}\equiv\text{N}$	N-Zn	Zn-Cl	$\text{C}\equiv\text{N}$	N-Zn	Zn-Cl
CN	H	H	-0.14	-0.05	-	-	1.16	-	-	2.91	-	-
	H	CH_3	-0.14	-0.05	-	-	1.16	-	-	2.91	-	-
	CH_3	CH_3	-0.14	-0.05	-	-	1.16	-	-	2.91	-	-
CN-ZnCl_2	H	H	0.02	-0.09	0.55	-0.37	1.16	2.17	2.10	2.84	0.30	0.97
	H	CH_3	0.02	-0.09	0.55	-0.37	1.16	2.17	2.10	2.85	0.30	0.96
	CH_3	CH_3	0.02	-0.09	0.55	-0.37	1.16	2.17	2.10	2.85	0.30	0.96

Таблица 3. Заряды, длины и порядки связей в функциональной группе $\text{R}^* = \text{CN...ZnCl}_2$ модельных молекул $\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-\text{CH}_3$ при $n = 1, 2, 3$

n	Заряды на атомах				Длина связи, Å			Порядок связи		
	C	N	Zn	Cl	$\text{C}\equiv\text{N}$	N-Zn	Zn-Cl	$\text{C}\equiv\text{N}$	N-Zn	Zn-Cl
1	0.02	-0.09	0.55	-0.37	1.16	2.17	2.10	2.85	0.30	0.96
2	0	-0.07	0.55	-0.35	1.16	2.19	2.10	2.86	0.28	0.98
3*	0.02	-0.06	0.55	-0.34	1.16	2.22	2.09	2.86	0.27	0.99

* Характеристики центральной группы CHR^* .

Таблица 4. Энталпия образования $\Delta_f H^\circ$ молекул $\text{R}_1-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-\text{R}_2$ – моделей полимерной цепи

n	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль ($\text{R}^* = \text{CN}$)			$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль ($\text{R}^* = \text{CN...ZnCl}_2$)		
	$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$	$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$	$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$	$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$	$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{CH}_3$	$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$
1	54	36	9	-229	-248	-274
2	142	123	100	-410	-430	-452
3	233	214	188	-588	-608	-634
ΔH° , кДж/моль	-99 ± 12	-99 ± 11	-99 ± 6	-86 ± 14	-86 ± 16	-86 ± 13

Примечание. Энталпия полимеризации ΔH° рассчитана по формуле (2).

примере модельных молекул $\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-\text{CH}_3$, где $\text{R}^* = \text{CN...ZnCl}_2$ (табл. 3). От значений n не зависит и вычисленная энталпия полимеризации (табл. 4). Поэтому при конформационном анализе использовали наименьшую по размерам симметричную молекулу $\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_2-\text{CH}_3$, т.е. в качестве концевых групп приняты H и CH_3 . В некоторых необходимых случаях рассчитывали те же молекулы с $n = 3$, но для них полный конформационный анализ не проводили.

Энталпию полимеризации можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ[\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-\text{CH}_3] - \Delta_f H^\circ[\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_{n-1}-\text{CH}_3] - \Delta_f H^\circ[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN...ZnCl}_2], \quad (1)$$

где энталпия образования акрилонитрила, $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] = 188$ кДж/моль, т.е. $\text{R}^* = \text{CN}$ или $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] = -94$ кДж/моль в случае $\text{R}^* = \text{CN...ZnCl}_2$.

Так как энталпия образования молекул $\text{R}_1-(\text{CH}_2-\text{CHR}^*)_n-\text{R}_2$ линейно зависит от значения n (доверительная вероятность 95%, коэффициент корреляции 0.9999–1.0000) (рис. 2), то энталпия полимеризации более корректно определяется по формуле

$$\Delta H^\circ = a - \Delta_f H^\circ, \quad (2)$$

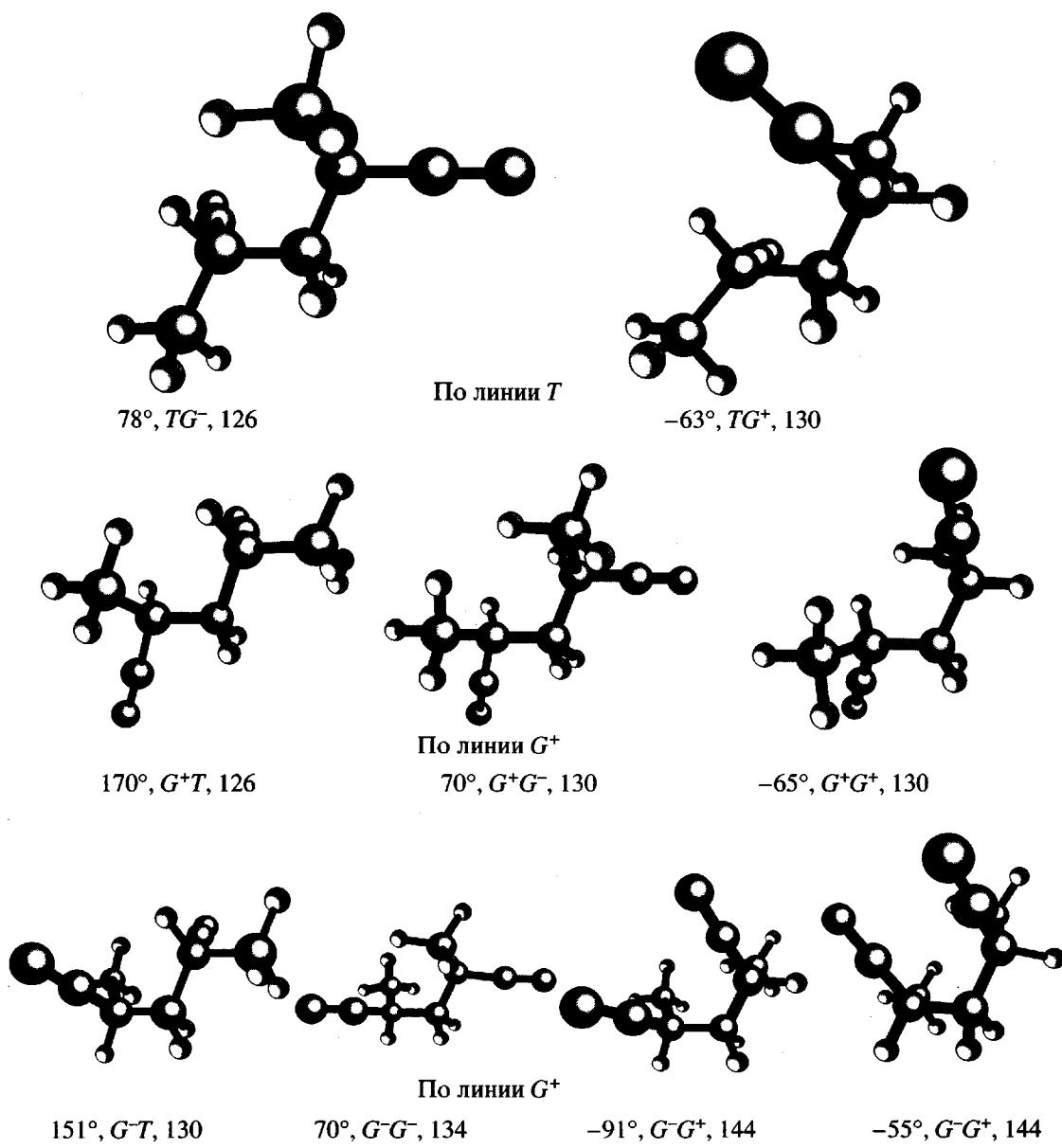
где a – тангенс наклона прямых на рис. 2, $\Delta_f H^\circ$ – энталпия образования мономера акрилонитрила (188 кДж/моль) или мономера $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN...ZnCl}_2$ (-94 кДж/моль). Погрешность ΔH° принята равной погрешности величины a .

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Для изучения комплексообразования хлорида цинка в полимере $\sim(\text{CH}_2-\text{CHCN}\cdots\text{ZnCl}_2)_n\sim$ потребовалось предварительно провести конформационный анализ полимера $\sim(\text{CH}_2-\text{CHCN})_n\sim$, получаемого при малом содержании хлорида цинка в реакционной смеси, когда ZnCl_2 выступает лишь в качестве катализатора. Наименьшей адекватной молекулой, отражающей строение цепи этого по-

лимера, оказалась молекула $\text{CH}_3-\text{CHCN}-\text{CH}_2-\text{CHCN}-\text{CH}_3$, результаты конформационного анализа которой приведены на рис. 3.

Конформационный анализ показывает, что для *син*- $\text{CH}_3-\text{CHCN}-\text{CH}_2-\text{CHCN}-\text{CH}_3$ существует восемь конформеров (здесь и в остальных случаях под каждым конформером указаны угол поворота ϕ , обозначение и энталпия образования в кДж/моль).



По линии T (рис. 3а) наблюдаются два минимума, соответствующих конформерам TG^- и TG^+ . Конформер TT (угол $\phi \approx 170^\circ$), в котором обе ци-

аногруппы находятся по одну сторону углеродного скелета макроцепи, невыгоден и безбарьерно превращается в конформер TG^- .

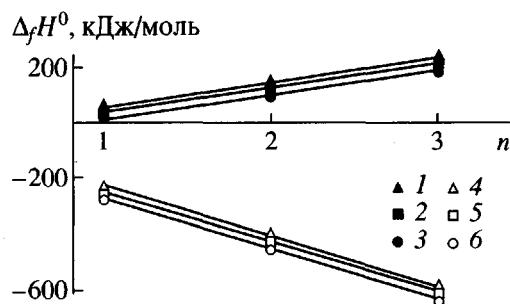


Рис. 2 Зависимость энталпии образования $R_1-(CH_2-CHR^*)_n-R_2$ от степени полимеризации n . $R^* = CN$ (1–3) и $CN\cdots ZnCl_2$ (4–6). 1, 4 – $R_1=R_2=H$; 2, 5 – $R_1=H$, $R_2=CH_3$; 3, 6 – $R_1=R_2=CH_3$.

По линии G^+ существуют три минимума, что обуславливает наличие конформеров G^+T , G^+G^- , G^+G^+ . Естественно, самым стабильным из них является конформер G^+T , в котором метильные и цианогруппы расположены наиболее далеко друг

от друга. Конформеры G^+G^- и G^+G^+ испытывают стericеские затруднения и поэтому менее выгодны, причем конформер G^+G^- , преодолевая невысокий барьер, может легко превращаться в G^+T .

По линии G^- мы видим четыре минимума. Два из них при $\phi = 150^\circ$ и 70° (рис. 3а) разделены невысоким барьером, следовательно конформер G^-G^- легко переходит в более выгодный конформер G^-T . Другие два конформера ($\phi = -91^\circ$ и -55°) имеют одинаковую энергию и практически не отличаются по строению (линия G^-), и их можно обозначить G^-G^+ . Они гораздо менее выгодны, поскольку как метильные, так и цианогруппы расположены здесь напротив друг друга. Очевидно, что при $\phi = -75^\circ$ расстояние между этими парами групп будет минимальным и такая конформация будет соответствовать пику на кривой G^- . Две же разновидности данного конформера возникают при незначительном провороте от этого положения в ту или иную сторону. Независимо от того,

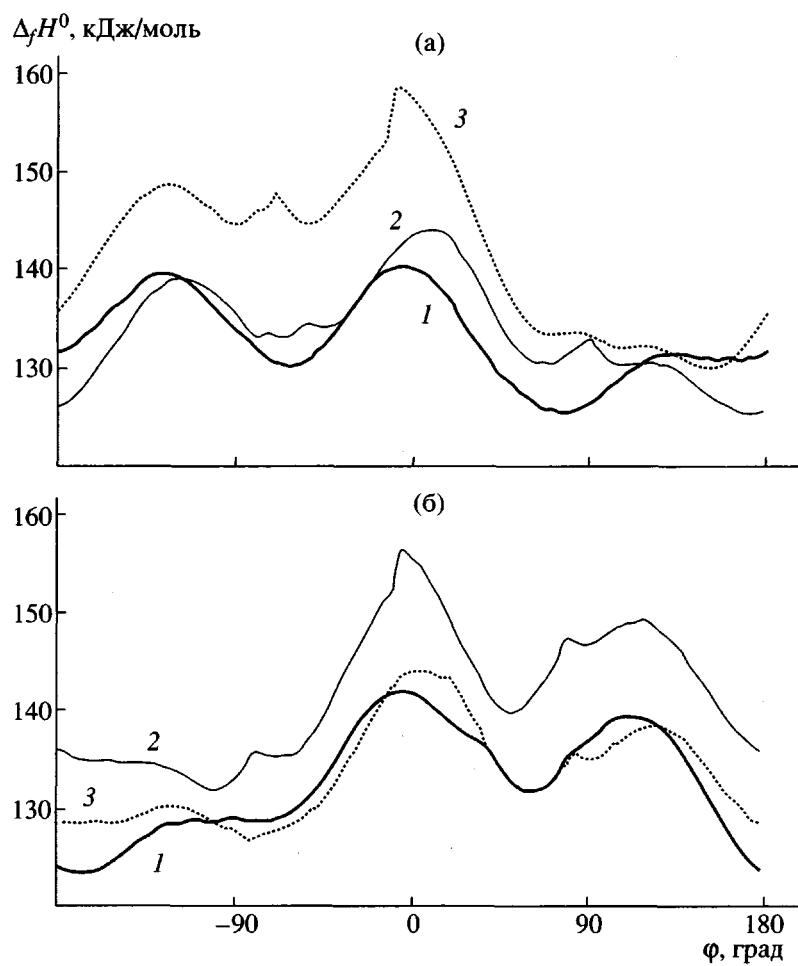


Рис. 3 Зависимость энталпии образования син- (а) и анти- $CH_3-CHCN-CH_2-CHCN-CH_3$ (б) от угла поворота $-CHCN-CH_3$. 1 – T , 2 – G^+ , 3 – G^- .

Таблица 5. Энталпия образования $\Delta_f H^\circ$ комплексов III–V в различных конформациях молекулы-модели полимерной цепи

анти-Н-(CH ₂ -CH(CN…ZnCl ₂) ₂ -CH ₃			син-Н-(CH ₂ -CH(CN…ZnCl ₂) ₂ -CH ₃		
конформер	$\Delta_f H^\circ$ [III], кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$ [IV], кДж/моль	конформер	$\Delta_f H^\circ$ [III], кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$ [IV], кДж/моль
TT	-430	-528	TT	-538*	-522
TG ⁺	-424	-521	TG ⁺	-422	-521
TG ⁻	-535*	-522	TG ⁻	-427	-525
G ⁺ G ⁺	-425	-525	G ⁺ G ⁻	-419	-522
G ⁻ G ⁻	-411	-510	G ⁻ G ⁺	-523*	-506
G ⁺ G ⁻	-416	-518	G ⁻ G ⁻	-418	-516
G ⁺ T	-424	-521	G ⁺ G ⁺	-418	-516
G ⁻ T	-535*	-522	G ⁺ T	-427	-525
G ⁻ G ⁺	-416	-518	G ⁻ T	-422	-521

* Для конформеров анти-TT, анти-G⁻T и син-TT, син-G⁻G⁺ вместо комплексов типа III образуются комплексы типа V.

является ли такой эффект артефактом метода расчета, или на самом деле эти разновидности существуют в природе, будем принимать их за один конформер.

Для анти-конфигурации CH₃-CHCN-CH₂-CHCN-CH₃ выявлено наличие семи конформеров (рис. 3б).

По линии T наблюдается два минимума, причем конформер TT ($\phi \approx 170^\circ$, $\Delta_f H^\circ = 124$ кДж/моль), в котором цианогруппы расположены по разные стороны углеродного скелета, гораздо выгоднее конформера TG⁺ ($\phi \approx 52^\circ$, $\Delta_f H^\circ = 136$ кДж/моль), где цианогруппы находятся вблизи друг от друга.

На линии G⁺ регистрируются четыре минимума. Однако минимумы при -100° и -65° разделены очень невысоким барьером и соответствуют практически одному конформеру G⁺G⁻, в котором обе метильные группы расположены наиболее близко. Ситуация с двумя другими минимумами полностью аналогична изложенной выше ситуации с конформером син-G⁻G⁺, поэтому будем считать, что здесь присутствует тоже один конформер – G⁺G⁺.

Наконец по линии G⁻ для анти-конфигурации (рис. 3б) обнаруживаются три конформера: G⁻T ($\phi = -160^\circ$), G⁻G⁻ ($\phi = -80^\circ$), и G⁻G⁺ ($\phi = 63^\circ$ и 94°). Первые два разделены невысоким барьером, а последний опять повторяет ситуацию с син-G⁻G⁺-конформером.

Итак, для син- и анти-конфигураций CH₃-CHCN-CH₂-CHCN-CH₃ выявлено 15 конформеров.

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ КОМПЛЕКСА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ХЛОРИДОМ ЦИНКА

При полимеризации комплексов акрилонитрила с хлоридом цинка возникает полимер, строение которого обычно принято записывать в виде $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN…ZnCl}_2)-)_n$. Как показано выше, для исследования строения такой полимерной цепи достаточно рассчитать модельную молекулу



которая представляет собой два звена полимера с концевыми группами H и CH₃. Учитывая, что в смеси реагентов возможны комплексы типа I и II, где хлорид цинка присутствует как отдельная молекула и как димер, при изучении комплексов данной модели были рассмотрены оба эти варианта.

Выше показано, что молекула CH₃-CHCN-CH₂-CHCN-CH₃ имеет 15 конформаций. Однако при расчетах комплексов этой молекулы с хлоридом цинка было обнаружено, что некоторые невыгодные конформации в присутствии ZnCl₂ стабилизируются, в частности син-TT-конформер образует самый выгодный комплекс типа V. Как следствие, число конформеров комплексов с хлоридом цинка равно 18 (табл. 5). Для син- и анти-кофигураций будет существовать по девять кон-

Таблица 6. Зависимость энталпии образования $\Delta_f H^\circ$ полиакрилонитрила и комплексов III–VI от величины модели $H-(CH_2-CH(CN-ZnCl_2))_n-CH_3$

<i>n</i>	Значения $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль				
	акрилонитрил	III	IV	V	VI
1	36	-248	-	-	-
2	123	-430	-522	-538	-
3	214	-608	-703*	-714**	-727
ΔH° , кДж/моль	$-99 \pm 11^{***}$	$-86 \pm 16^{***}$	-87^{****}	-81^{****}	-

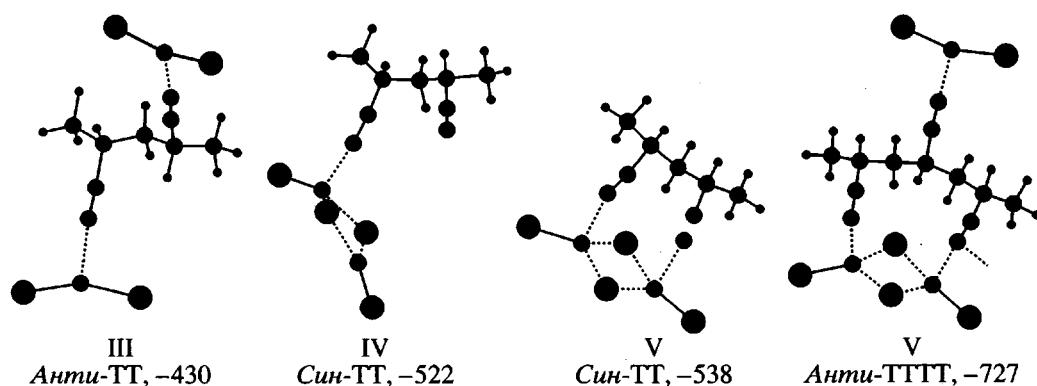
* Комплексы IV и III, ** V и III в соседних звеньях макроцепи.

*** Величина ΔH° вычислена по формулам (2) и **** (1).

формаций углеродного скелета цепи (точнее, двух ее звеньев). В каждом из 18 конформеров возможно образование либо одной, либо двух координационных связей с хлоридом цинка, который может присутствовать в комплексе как ви-

де отдельной молекулы – комплексы типа III, так и в виде димера – комплексы типа IV–VI.

Ниже представлены внутримолекулярные комплексы в моделях полимерной цепи.



Комpleксы III, возможные в 14 конформациях, являются наименее выгодными – энталпия образования составляет около -420 кДж/моль (табл. 5). Гораздо более выгодны ($\Delta_f H^\circ \approx -520$ кДж/моль) комплексы IV, в которых хлорид цинка в виде димера связан с полимерной цепью одной координационной связью $Zn-N$. Такие комплексы возможны во всех 18 конформациях. Очевидно, можно предполагать существование комплексов типа IV с хлоридом цинка не только в виде димера, но и олигомера ($n > 2$).

Еще более выгодны комплексы типа V, имеющие энталпию образования примерно -536 кДж/моль, что обусловлено существованием уже не одной, а двух координационных связей

димера хлорида цинка с полимерной цепью. Такой тип комплексов реализуется только тогда, когда обе соседние цианогруппы расположены по одну сторону полимерной цепи, что возможно только в четырех конформациях (табл. 5).

Довольно неожиданной оказалась возможность существования комплексов типа VI, в которых димер хлорида цинка связан с полимерной цепью двумя связями $Zn-N$, но уже через звено! Хотя скелет макромолекулы при этом испытывает некоторое напряжение, комплекс VI ($\Delta_f H^\circ = -727$ кДж/моль) оказывается выгоднее, чем комплексы типа III с тремя одиночными молекулами $ZnCl_2$ ($\Delta_f H^\circ =$

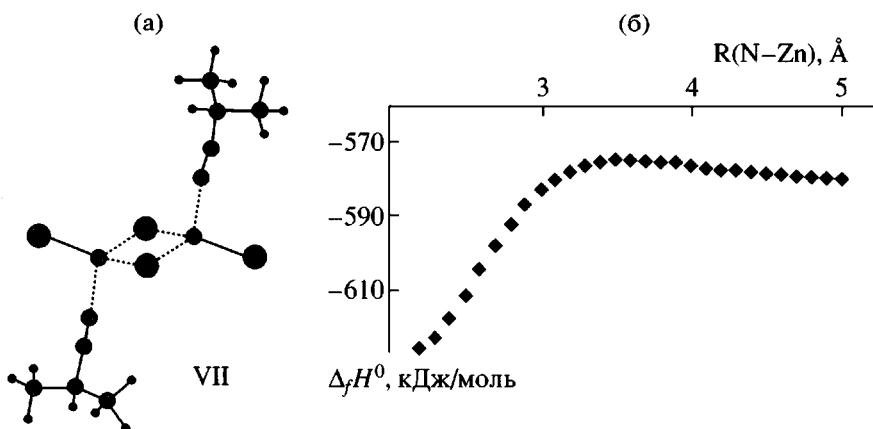


Рис. 4. Межмолекулярный комплекс при $n = 2$ (а) и изменение энталпии при разрыве связи N–Zn в этом комплексе (б).

$= -608$ кДж/моль) и выгоднее, чем комплексы III + V ($\Delta_fH^0 = -714$ кДж/моль) (табл. 6).

Помимо перечисленных внутримолекулярных комплексов III–VI возможно существование меж-

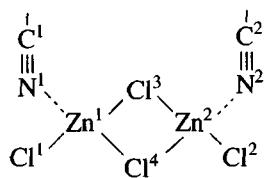
молекулярных комплексов типа VII, в которых хлорид цинка присутствует в виде $(\text{ZnCl}_2)_n$, $n = 1, 2, 3\dots$. На рис. 4 приведен такой комплекс при $n = 2$ и зависимость Δ_fH^0 этого комплекса от координаты

Таблица 7. Заряды на атомах, длины и порядки связей в комплексах III–VII

Тип комплекса	Заряды на атомах									
	C ¹	N ¹	Zn ¹	Cl ¹	Cl ³	Cl ⁴	Cl ²	Zn ²	N ²	C ²
III	0	-0.07	0.55	-0.35	-0.37	-	-	-	-	-
IV	0.03	-0.08	0.55	-0.37	-0.31	-0.30	-0.31	0.55	-	-
V	-0.02	-0.05	0.55	-0.37	-0.34	-0.34	-0.37	0.55	-0.05	-0.03
VI	-0.02	-0.05	0.55	-0.36	-0.35	-0.35	-0.36	0.55	-0.05	-0.02
VII	0.02	-0.08	0.55	-0.39	-0.35	-0.34	-0.39	0.55	-0.09	0.02
Тип комплекса	Длины связей, Å									
	C ¹ ≡N ¹	N ¹ –Zn ¹	Zn ¹ –Cl ¹	Zn ¹ –Cl ³	Zn ¹ –Cl ⁴	Zn ² –Cl ³	Zn ² –Cl ⁴	Zn ² –Cl ²	N ² –Zn ²	C ² ≡N ²
III	1.16	2.19	2.10	2.11	-	-	-	-	-	-
IV	1.16	2.16	2.11	2.35	2.35	2.28	2.29	2.08	-	-
V	1.16	2.24	2.10	2.34	2.34	2.34	2.34	2.10	2.24	1.16
VI	1.16	2.23	2.10	2.34	2.34	2.33	2.34	2.10	2.22	1.16
VII	1.16	2.16	2.12	2.33	2.33	2.33	2.33	2.12	2.16	1.16
Тип комплекса	Порядок связей									
	C ¹ ≡N ¹	N ¹ –Zn ¹	Zn ¹ –Cl ¹	Zn ¹ –Cl ³	Zn ¹ –Cl ⁴	Zn ² –Cl ³	Zn ² –Cl ⁴	Zn ² –Cl ²	N ² –Zn ²	C ² ≡N ²
III	2.86	0.28	0.99	0.96	-	-	-	-	-	-
IV	2.85	0.31	0.95	0.48	0.49	1.04	0.58	0.59	-	-
V	2.87	0.26	0.96	0.51	0.51	0.51	0.51	0.96	0.26	2.87
VI	2.87	0.26	0.97	0.51	0.51	0.51	0.50	0.97	0.26	2.87
VII	2.85	0.31	0.92	0.51	0.51	0.51	0.51	0.92	0.31	2.85

реакции. Видно, что энергия активации образования комплекса VII не превышает 8 кДж/моль. Расчеты были проведены для $n = 1-3$ с использованием наименьшей модели скелета макроцепи – $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_3$. Для более длинных последовательностей $(\text{ZnCl}_2)_n$ не предвидится никаких стерических затруднений, поэтому можно считать, что в комплексах типа VII хлорид цинка может присутствовать в виде олигомера $(\text{ZnCl}_2)_n$ с $n = 1, 2, 3\dots$ Наличие межмолекулярных комплексов типа VII, связывающих полимерные цепи, позволяет предположить, что полимер будет существовать в виде слабо сшитого геля.

Замечательно то, что многие зарядовые характеристики и длины связей во фрагменте полимерной цепи, координированном с Zn_2Cl_4 , практически не отличаются (табл. 7).



Действительно, заряды на всех приведенных атомах во всех комплексах практически идентичны; длина и порядок связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{Zn}-\text{Cl}$ также одинаковы во всех комплексах. Удлинение и ослабление координационной связи $\text{Zn}-\text{N}$ в комплексах с двумя такими связями V и VI по сравнению с комплексами III и IV с одной связью $\text{Zn}-\text{N}$ вполне логично. Закономерно и увеличение порядка связи $\text{Zn}-\text{Cl}$ с 0.5 до 1 при переходе от Cl^3 и Cl^4 к Cl^1 и Cl^2 и уменьшение при этом длины связи с 2.34 до 2.10 Å.

Энталпия полимеризации неизменна в том случае, когда при добавлении нового звена цепи не происходит образования других типов комплексов кроме типа III, и составляет примерно – 86 кДж/моль, что сравнимо с вычисленной энталпиией полимеризации чистого полиакрилонитрила – 99 кДж/моль (табл. 6). Если же в процессе роста макроцепи образуются комплексы типа IV, V или VI, то энталпия полимеризации существенно увеличивается и составляет соответственно $\Delta H^\circ[\text{IV}] = -703^* + 430 + 94 \approx -179$ кДж/моль, $\Delta H^\circ[\text{V}] = -714^{**} + 430 + 94 \approx -190$ кДж/моль и $\Delta H^\circ[\text{VI}] = -727 + 430 + 94 \approx -203$ кДж/моль.

В связи с этим сам процесс полимеризации $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$, существующего как в виде комплексов I, так и в виде комплексов II, представляется достаточно сложным. Элементарные акты присоединения нового полимерного звена к макроцепи в данном процессе, по-видимому, будут сопровождаться разрушением некоторых комплексов и образованием комплексов другого типа. При этом вполне возможно, что некоторый элементарный акт будет отличаться от предыдущего по механизму перестройки комплексов и, следовательно, по теплоте полимеризации. Картина еще более усложняется, если вспомнить, что хлорид цинка выступает также в роли катализатора. Интересная задача о механизме всех процессов, протекающих при полимеризации $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}\cdots\text{ZnCl}_2$, еще ждет своего решения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мехтиев С.Д. Нитрилы. Баку: Елм, 1968.
2. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.; Л.: Химия, 1974.
3. Мовсумзаде Э.М. // Успехи химии. 1979. Т. 1. № 3. С. 520.
4. Мовсумзаде Э.М., Шихиев И.А., Мамедов М.Г., Ибрагимова С.И., Мамедов Ф.В. А.с. 498291 СССР // БИ. 1976. № 19.
5. Мовсумзаде Э.М., Шихиев И.А., Заидов Г.Ю., Мамедов М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 12. С. 1888.
6. Мовсумзаде Э.М., Шихиев И.А., Мамедов М.Г., Мамедов Ф.В. А.с. 521284 СССР // БИ. 1976. № 26.
7. Мовсумзаде Э.М., Ибрагимова С.И., Мамедов М.Г., Мамедов Ф.В., Тагиева Ф.М. А.с. 702709 СССР, 1979.
8. Мовсумзаде Э.М., Талипов Р.Ф., Рекута Ш.Ф., Агагусейнова М.М. Органонитрильные комплексы. Уфа: Реактив, 1998.
9. Мовсумзаде Э.М., Рекута Ш.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде А.Э. // Башкирский хим. журн. 1996. Т. 3. Вып. 7. С. 36.
10. Мовсумзаде А.Э., Ларионов С.Л., Григорьев Л.И. // Нефтехимия и нефтепереработка. 1997. Вып. 8. С. 54.
11. Yakimansky A.V., Erusalimsky B.L. // Makromol. Chem.Theory and Simul. 1992. V. 1. № 4. P. 261.

Complex Formation in the Polymerization of Acrylonitrile with Zinc Chloride

V. M. Yanborisov*, R. F. Talipov*, E. M. Movsumzade**,
N. A. Egorov**, R. V. Kulieva**, and Sh. F. Rekuta**

* Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

**Ufa Oil Technical State University,
ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia

Abstract—In the polymerization of acrylonitrile carried out in the presence of zinc chloride, complexation was studied by semiempirical and nonempirical methods. It was shown that complexation with initial monomer involves one or two molecules of acrylonitrile and one or several molecules of zinc chloride. The conformational analysis of poly(acrylonitrile) and a polymer synthesized from the acrylonitrile complex with zinc chloride was performed for model molecules. It was demonstrated that some conformations that are energetically unfavorable for poly(acrylonitrile) become more favorable upon inter- and intramolecular complex formations.