

На правах рукописи



Гусейнова Саадет Назим кызы

**РАСЧЕТ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ
И ИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Специальность 02.00.03 – «Органическая химия»
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2017

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

Официальные оппоненты:

Талипов Рифгат Фаатович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» / кафедра органической и биорганической химии, заведующий кафедрой

Бермешев Максим Владимирович
доктор химических наук,
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН / лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, заведующий лабораторией

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа им.И.М.Губкина» (г. Москва)

Защита диссертации состоится «23» ноября 2017 года в 14-00 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

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

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Полетаева Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Продукты нефтехимии, такие как жирные кислоты, амины, нитрилы и многие другие гетероатомные соединения находятся в достаточно широкой и глубокой разработке исследователей. Большое значение имеет и развитие теоретических и практических возможностей элементоорганических соединений, особенный интерес привлекают их гетероатомсодержащие производные. Если обратиться к этому классу соединений, то можно выявить многие направления исследований последних, в которых огромные пробелы и упущения. К таким представителям относятся найденные нами элементоорганические и неорганические производные нитрилов, которые имеют интересные свойства и предположительно могут обладать еще рядом уникальных свойств, и которые синтезированы, но не полностью изучены как с теоретической, так и практических сторон. Поэтому изучение этого ряда соединений, именно кремнийорганических нитрилов, а это соли и комплексы, является задачей важной, интересной и, естественно, актуальной.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия: п. 4 «развитие теорий химического строения органических соединений»; п.7 «выявление закономерности типа структура – свойство»; п. 8 «моделирование структур и свойств биологически активных веществ».

Целью работы являлось с использованием методов квантовой химии систематическое исследование структурных особенностей функционально замещенных кремнийорганических нитрилов и их комплексов с солями переходных металлов, а также изучение антимикробной активности ряда нитрилсиланов и силоксанов.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1 Изучить электронное строение и свойства кремнийорганических нитрилов и их комплексов с солями переходных металлов - с хлоридами цинка, меди, никеля и кобальта для установления основных закономерностей их физико-химических свойств.

2 Определить энергетические характеристики реакций образования циклических силоксанов из диметилсиландиола.

3 Установить биологическую активность ряда функциональнозамещенных кремнийорганических нитрилов и силоксанов в зависимости от их электронного строения.

Научная новизна

1 Квантово-химическими методами изучены строение и свойства исследуемых кремнийорганических нитрилов и их комплексов с металлами Co, Cu, Ni и Zn. Впервые определены термодинамические параметры реакций комплексообразования цианметилхлорсиланов и цианвинилхлорсиланов с солями переходных металлов. Установлена зависимость реакционной способности в процессах комплексообразования от строения нитрилов и природы 3d-металлов.

2 Впервые сочетанием методов квантовой химии и статистической термодинамики разработан метод расчета температурной зависимости термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) силоксанов произвольной структуры, который позволяет оценить энергетические характеристики реакций их образования из диметилсиландиола в широком температурном интервале.

3 Обнаружено, что исследуемые нитрилсиланы и силоксаны проявляют эффективную бактерицидную и фунгицидную активность. Установлена аналитическая связь между биологической активностью и энергией граничных молекулярных орбиталей ряда нитрилсиланов и силоксанов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая ценность проведенных исследований заключается в получении новой информации о строении и свойствах кремнийорганических нитрилов и их неорганических производных, существенно расширяющих область знаний теоретической органической и координационной химии.

Обнаружено, что изученные соединения проявляют антимикробные свойства, подавляя рост грибов и бактерий. Более того, их активность сохраняется на несколько недель больше, чем у используемых в настоящее время антимикробных препаратов при хранении нефтяных масел, что определяет практическую ценность работы.

Методология и методы исследования

Методология выполнения работы заключалась в поэтапном проведении научных исследований, включающих анализ накопленных знаний в области органической химии, элементоорганических и нитрильных соединений, применение современных методов квантовой химии и статистической термодинамики, интерпретация и анализ результатов расчетов, проведение биологических испытаний исследуемых образцов.

Квантово-химические расчеты проводились в программах FireFly (PC GAMESS) и GAUSSIAN. Квантово-химическое моделирование процессов комплексообразования с участием солей переходных металлов осуществлялось в рамках метода PBE96/SVP. Выбранный метод обеспечивает достаточную точность расчета геометрических и энергетических параметров кремнийорганических

нитрилов, а также соединений, содержащих ионы переходных металлов. Расчет электронной структуры силоксанов проводился по методу функционала плотности DFT с функционалом B3LYP/6-31G (d, p).

Расчеты проводились с оптимизацией геометрических параметров молекул и с контролем положительности знака колебательных частот. Также проведено моделирование ИК– спектров, на которых отображаются характерные для каждого соединения пики. Расчеты представлены для газовой фазы.

Антимикробная эффективность исследуемых образцов определялась методом зональной диффузии по ГОСТ 9,052-88 и ГОСТ 9,082-74. Эффективность антимикробного действия соединений в масле М-10 оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста грибов и бактерий вокруг лунки с присадкой и без нее.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты систематических исследований электронного строения и свойств кремнийорганических нитрилов и их комплексов с солями d- элементов с привлечением методов квантовой химии, на основе которых рассчитаны длины связи, дипольные моменты, эффективные заряды атомов, термодинамические параметры (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса).

2 Интерпретация и обобщение результатов квантово - химических расчетов по синтезу циклоди-, циклотри-, и циклотетрадиметилсилоксана из диметилсиландиолов.

3 Результаты исследований биологической активности ряда кремний-органических нитрилов и силоксанов, обладающих высокими бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации, проведении квантово-химических расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации и докладов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность и надежность результатов обеспечена широким и квалифицированным применением современных компьютерных программ FireFly (PC GAMESS) и GAUSSIAN. Результаты работы были представлены на международной конференции, посвященной 75-летию Д.Л. Рахманкулова (Уфа, 2014).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 8 статей (из них 7 в журналах, рекомендованных ВАК) и 2 тезиса докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка литературы. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 8 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 140 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована основная цель диссертации, поставлены задачи исследования, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе подробно рассмотрены исторические этапы развития методов синтеза кремнийорганических соединений. Особое внимание уделено способам получения и применения полиорганосилоксанов.

Во второй главе описаны методы синтеза различных нитрилхлорсиланов, кремнийорганических реагентов и полимеров.

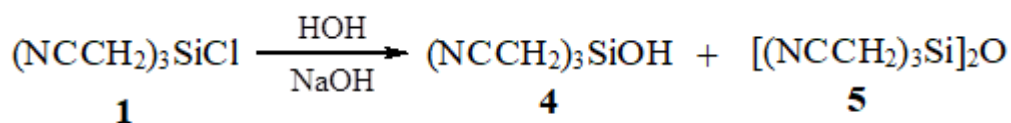
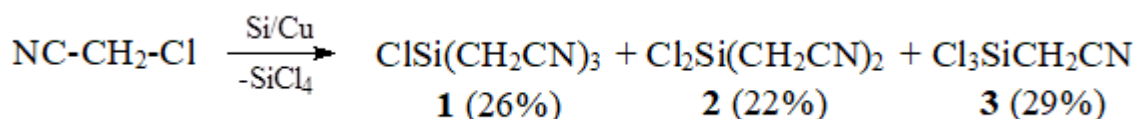
В третьей главе представлены результаты исследований структурных особенностей функционально замещенных кремнийорганических нитрилов и их комплексов с солями переходных металлов, а также их энергетические и термодинамические параметры, рассчитанные методом квантовой химии.

В четвертой главе приведены исследования биологической активности нитрилсиланов и силоксанов.

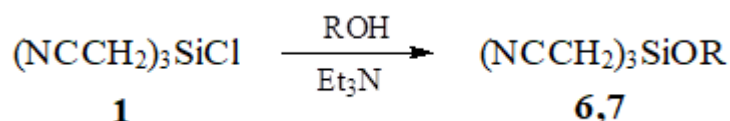
Синтез кремнийорганических нитрилов

В литературе описан ряд методов синтеза кремнийорганических нитрилов и их производных. Однако недостаточно исследованы их свойства и структурные особенности. Поэтому был рассмотрен ряд полифункциональных и легко доступных кремнийорганических нитрилов, которые синтезированы ранее*, с дальнейшим изучением строения, структуры и практических свойств. Так, прямой синтез хлорнитрилов (например, монохлорацетонитрил) осуществлялся в проточной системе через железо-кремниевый сплав (ферросилиций) при взаимодействии хлорацетонитрила с кремнием в присутствии активированной меди при температуре 300 - 320°C с образованием смеси моно-, ди- и трихлорсиланзамещенных ацетонитрилов в соотношении 1:1:1, наряду с четырёххлористым кремнием. Строение соединений подтверждено данными элементного анализа и спектральными характеристиками, а также химическим превращением – гидролизом с образованием силоксана и силанола.

* ЖОХ Т.45, вып.12., 1975г.; ДАН СССР Т.223, № 6, 1975 г.

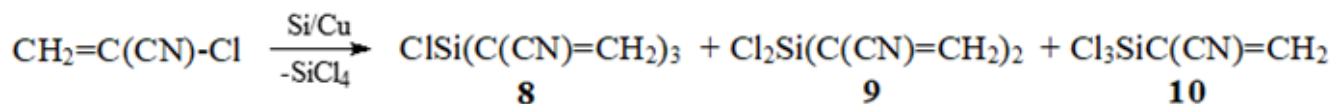


Трицианометилхлорсилан в присутствии триэтиламина легко подвергается алкоголизу с образованием алкоксицианосиланов.



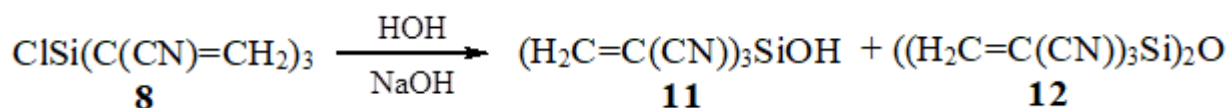
где R = -CH₂-CH₃ (**6**), R = -CH₂-CH₂-CH₃ (**7**)

Аналогично получены цианосодержащие силаны и на основе монохлоракрилонитрила и хлорметилакрилонитрила, структуры, физико-химические и термодинамические параметры которых были рассчитаны с использованием методов квантовой химии. В таблицах 1-4 представлены значения физико-химических и термодинамических параметров цианосодержащих силанов.



Синтезированные соединения **8-10** обладают высоко реакционноспособными винильными группами и легко гидролизующейся связью Si-Cl, что позволяет получить на их основе различные типы сшитых полимеров и нитрилсиланов, обладающих антимикробной активностью.

Гидролиз циановинилмонохлорсилана **8** раствором едкого натрия приводит к образованию смеси силанола **11** и силоксана **12**.



Сравнительные характеристики параметров нитрилсиланов и их неорганических производных

Нитрильные соединения известны своей способностью образовывать комплексные соединения с металлами за счет неподеленной электронной пары атома азота, что в дальнейшем определяет их структуру и свойства, однако, природа этих комплексов в литературе исследованы недостаточно.

В настоящее время одним из наиболее эффективных подходов к получению информации о структуре молекул является привлечение квантово-химических методов. В связи с этим, было проведено исследование строения и свойств кремнийорганических нитрилов **1-3**, **8-10** и их комплексов (схема 1) с солями *d*-элементов с привлечением методов квантовой химии.

Расчеты проводились по методу функционала плотности DFT с применением обменно-корреляционного функционала PBE96 с использованием базиса SVP. Все вычисления выполнены в рамках пакета программ Firefly.

В результате проведенных расчетов определены геометрические параметры и дипольные моменты молекул кремнийорганических нитрилов **1-3**, **8-10** и их комплексов с солями переходных металлов (рисунок 1, таблицы 1-2).



Схема 1

Cl_xSiR_y ($x, y=1, 2, 3$) – кремнийорганические нитрилы **1-3** ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CN}$), **8-10** ($\text{R}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2$);

$\text{MCl}_2 = \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CuCl}_2, \text{ZnCl}_2$;

$\text{Cl}_x\text{SiR}_y \cdot \text{MCl}_2$ – образующийся комплекс.

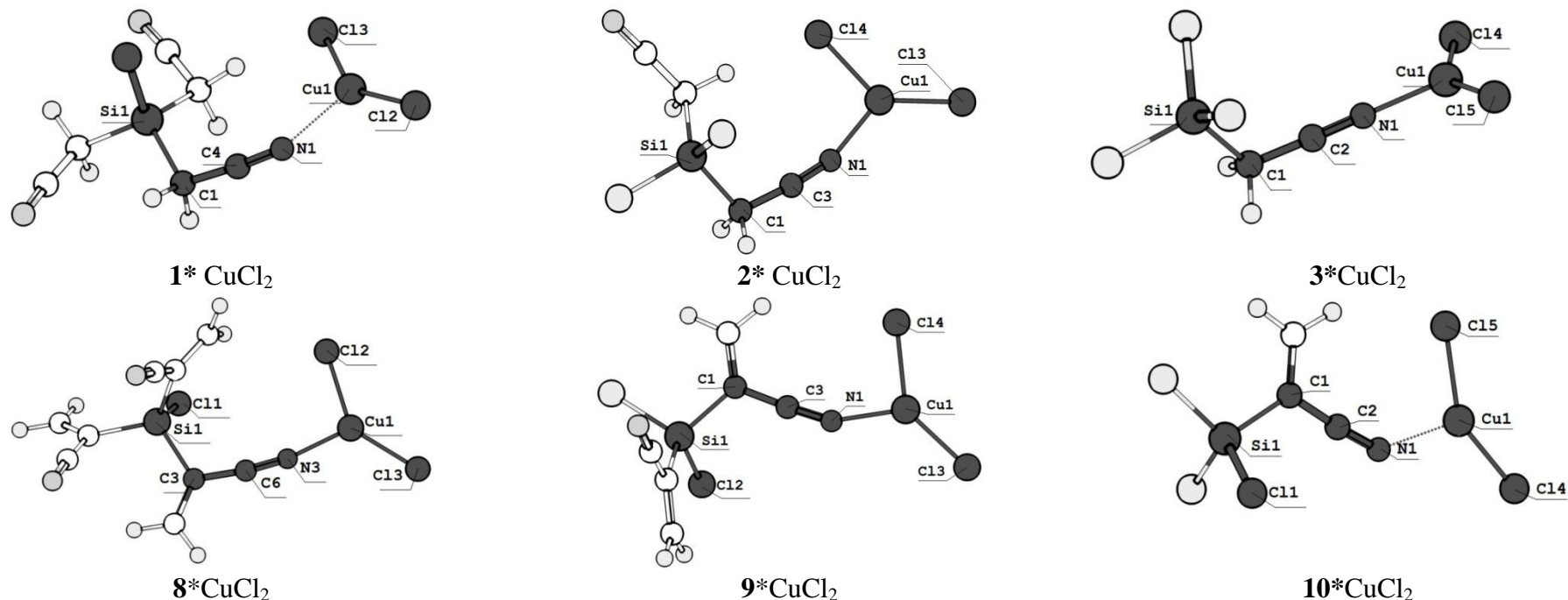


Рисунок 1 - Структуры комплексов кремнийорганических нитрилов **1-3** и **8-10** с солями переходных металлов на примере комплексов хлорида меди (II).

Таблица 1 - Некоторые геометрические параметры и дипольные моменты кремнийорганических нитрилов **1-3** и их комплексов с солями переходных металлов.

Геом. параметр	1					СВЯЗЬ	2					Геом. параметр	3							
		ZnCl ₂	CuCl ₂	NiCl ₂	CoCl ₂			ZnCl ₂	CuCl ₂	NiCl ₂	CoCl ₂			ZnCl ₂	CuCl ₂	NiCl ₂	CoCl ₂			
¹ M-N	² r	-	2.01	1.92	1.80	1.76	M-N	r	-	2.10	1.92	1,80	1.76	M-N	r	-	2.13	1.91	1.79	1.75
	³ Π	-	0.37	0.56	0.70	0.81		Π	-	0.36	0.56	0,70	0.82		Π	-	0.34	0.56	0.72	0.83
C(1)-C(4)	r	1.46	1.44	1.44	1.44	1.46	C(1)-C(3)	r	1.46	1.44	1.44	1,44	1.45	C(1)-C(2)	r	1.46	1.45	1.45	1.45	1.45
	Π	1.23	1.30	1.30	1.29	1.29		Π	1.19	1.25	1.26	1,26	1.26		Π	1.20	1.25	1.25	1.26	1.27
Si-C(1)	r	1.91	1.93	1.93	1.93	1.93	Si-C(1)	r	1.90	1.93	1.93	1,93	1.92	Si-C(1)	r	1.90	1.91	1.91	1.91	1.91
	Π	0.94	0.90	0.90	0.91	0.92		Π	0.93	0.87	0.86	0,88	0.88		Π	0.91	0.88	0.88	0.89	0.89

Si-Cl	r	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	Si-Cl	r	2.07	2.06	2.06	2.06	2.06	Si-Cl	r	2.06	2.05	2.05	2.05	2.06
	П	1.24	1.26	1.26	1.25	1.25		П	1.19	1.22	1.23	1.22	1.22		П	1.19	1.21	1.21	1.21	1.20
C(4)≡N(1)	r	1.17	1.17	1.17	1.17	1.18	C(3)≡N(1)	r	1.17	1.17	1.17	1.17	1.18	C≡N	r	1.17	1.17	1.17	1.17	1.18
	П	2.99	2.77	2.67	2.58	2.50		П	2.99	2.77	2.68	2.59	2.51		П	3.01	2.82	2.70	2.58	2.50
∠MNC	-		153.9	161.7	168.5	172.3	∠MNC	-		154.3	162.0	169.0	172.8	∠MNC	-		179.4	179.1	179.2	179.1
∠N(1)CC		176.6	174.6	173.8	172.2	171.3	∠N(1)CC		176.5	174.8	174.0	172.5	171.7	∠N(1)CC		178.7	178.5	178.3	177.8	177.0
⁴ D		2.58	5.93	5.64	4.37	3.62	D		3.14	7.66	7.61	6.13	5.33	D		3.13	8.9	8.45	6.68	5.46

¹M - атом переходного металла, ²r - длина связи (Å); ³П - порядок связи; ⁴D - дипольный момент (Дебай).

Таблица 2 - Некоторые геометрические параметры и дипольные моменты кремнийорганических нитрилов **8-10** и их комплексов с солями переходных металлов.

Геом. параметр	8	8* ZnCl ₂	8* CuCl ₂	8* NiCl ₂	8* CoCl ₂	Связь	9	9* ZnCl ₂	9* CuCl ₂	9* NiCl ₂	9* CoCl ₂	Геом. параметр	10	10* ZnCl ₂	10* CuCl ₂	10* NiCl ₂	10* CoCl ₂			
¹ M-N	² r	-	2.09	1.91	1.79	M-N	r	-	2.09	1.91	1.79	1.74	M-N	r		2.13	1.92	1.78	1.74	
	³ П	-	0.38	0.58	0.74	0.85		П	-	0.37	0.58	0.74	0.85		П		0.35	0.56	0.75	0.87
C(3)-C(6)	r	1.43	1.43	1.43	1.42	1.42	C(1)-C(3)	r	1.43	1.43	1.42	1.42	1.42	C(1)-C(2)	r	1.43	1.43	1.43	1.42	1.42
	П	1.17	1.21	1.22	1.23	1.25		П	1.16	1.20	1.21	1.22	1.24		П	1.17	1.21	1.22	1.24	1.26
Si-C(3)	r	1.90	1.91	1.92	1.91	1.91	Si-C(1)	r	1.89	1.91	1.91	1.91	1.91	Si-C(1)	r	1.89	1.89	1.89	1.90	1.90
	П	0.92	0.87	0.87	0.89	0.90		П	0.91	0.86	0.86	0.88	0.88		П	0.89	0.86	0.86	0.87	0.88
Si-Cl	r	2.09	2.08	2.08	2.08	2.08	Si-Cl(2)	r	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	Si-Cl(1)	r	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06
	П	1.12	1.17	1.17	1.16	1.16		П	1.17	1.19	1.19	1.18	1.17		П	1.19	1.20	1.20	1.20	1.20
C(6)≡N(1)	r	1.18	1.17	1.17	1.18	1.18	C(3)≡N(1)	r	1.18	1.17	1.17	1.18	1.18	C≡N	r	1.18	1.17	1.17	1.18	1.18
	П	2.94	2.74	2.64	2.53	2.44		П	2.95	2.74	2.64	2.52	2.44		П	2.95	2.71	2.64	2.52	2.43
∠MNC	-		163.6	169.9	174.7	177.5	∠MNC	-		136.7	154.0	173.5	176.7	∠MNC	-		136.5	151.3	158.6	178.3
∠N(1)CC		177.4	173.8	173.2	171.7	171.0	∠N(1)CC		176.7	176.2	176.6	170.9	170.3	∠N(1)CC		177.5	175.6	175.1	174.5	174.2
⁴ D		8.26	8	7.23	6.21	5.43	D		2.48	6.51	5.87	4.24	3.18	D		3.33	6.91	6.94	6.22	4.68

¹M - атом переходного металла, ²r - длина связи (Å); ³П - порядок связи; ⁴D - дипольный момент (Дебай).

Полученные расчетные значения длин связей $C\equiv N$ для свободных кремнийорганических нитрилов **1-3** равны $1,17\text{\AA}$. При взаимодействии нитрилов **1-3** с хлоридами большинства d -элементов межатомные расстояния $C\equiv N$ не изменяются, исключение составляют комплексы с $CoCl_2$ – в этих соединениях длина связи $C\equiv N$ составляет $1,18\text{\AA}$. Однако, при координации хлорида металла происходит заметное ослабление этой связи. Природа кремнийорганического нитрила на длину $C\equiv N$ связи влияет мало. В зависимости от природы металла, порядки связей $M-N$ в комплексах равны: $0,34-0,37$ для $ZnCl_2$, $0,56$ – $CuCl_2$, $0,70-0,72$ – $NiCl_2$, $0,81-0,83$ – $CoCl_2$. Как видно, по мере увеличения числа d -электронов, связь $M-N$ слабеет. Кобальт, вследствие наименьшей заполненности d -оболочки, образует наиболее прочную связь.

Значения углов $C\equiv N--M$ в комплексах нитрилов **1** и **2** варьируются от $153,9$ до $172,8^\circ$, при этом в комплексах, содержащих атом одного металла, разница не превышает $0,6^\circ$. При переходе от комплексов элемента d^{10} (Zn) к комплексам d^7 элемента (Co) наблюдается последовательное увеличение величины угла: $153,9$ для $ZnCl_2$, $161,7$ для $CuCl_2$, $168,5$ для $NiCl_2$, $172,3$ для $CoCl_2$ (в комплексах нитрила **1**). Поэтому можно предположить, что в ряду комплексов соединений **1** и **2** с переходными металлами d^7-d^{10} , по мере заполнения электронами d -оболочки металла, наблюдается увеличение вклада π -связывания в комплексах и, следовательно, повышение устойчивости этих комплексов. В комплексах соединения **3** значения углов $C\equiv N--M$ близки к 180° , т.е. в этом случае связывание с солями металлов носит σ -характер.

Полученные значения углов $C\equiv N--M$ в металлоорганических комплексах нитрилов **8-9** согласуются с утверждением, что в ряду комплексов металлов $Co(II)-Ni(II)-Cu(II)-Zn(II)$ величина угла последовательно уменьшается и, следовательно, вклад π -связывания в координационную связь возрастает. Наименьшие углы, равные $136,5$ и $136,7$ наблюдаются в комплексах хлорида цинка, связанных с нитрилами **9** и **10**.

Длины связей между азотом и d -элементом в комплексах **8-10** зависят от природы металла. Порядки связей $M-N$ в комплексах равны $0,35-0,38$ для $ZnCl_2$, $0,56-0,58$ для $CuCl_2$, $0,74-0,75$ для $NiCl_2$, $0,85-0,87$ для $CoCl_2$, т.е. от цинка к кобальту координационная связь становится все более прочной. Если сравнить эти значения с величинами, рассчитанными для комплексов нитрилов **1-3**, заметно, что в комплексах **8-10** координационная связь прочнее.

Как видно, на длину $Si-Cl$ связи влияет строение нитрила, но не комплексообразование и природа скоординированного металла. С увеличением количества атомов хлора у атома кремния порядки связей возрастают. При этом в нитрилах **1-3** наблюдается противоположная картина: с увеличением количества атомов хлора у атома кремния связь $Si-Cl$ слабеет. Комплексообразование величины порядков связей увеличивает.

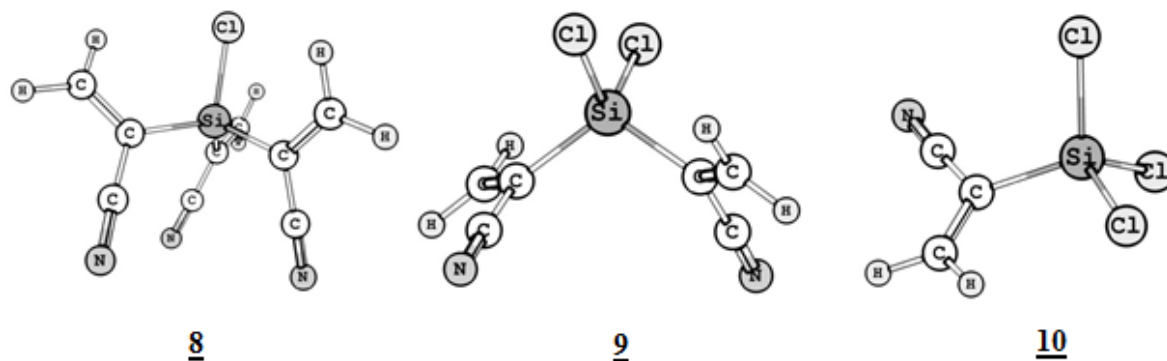


Рисунок 2 - Структура 1-цианвинилхлорсиланов **8-10**.

Расчеты показывают, что наибольшим дипольным моментом среди исследованных соединений обладает нитрил **8** (8.26 D) – эта молекула содержит три полярные электроноакцепторные цианогруппы, направленные в одну сторону (рисунок 2). Дипольные моменты нитрилов **9** и **10** сравнимы со значениями дипольных моментов соединений **2** и **3** и составляют 2.48 D (**9**) и 3.33 D (**10**). Как и в случае нитрилов **1-3**, изменения дипольных моментов при образовании координационной связи зависят от природы металла – наибольшими дипольными моментами обладают комплексы цинка, наименьшими – комплексы кобальта. При этом комплексообразование уменьшает дипольный момент в нитрилах **8**, но увеличивает в нитрилах **9** и **10**.

Таблица 3 - Значения эффективных зарядов на атомах кремнийорганических нитрилов **1-3**, **8-10** и их комплексов с солями переходных металлов, вычисленные по методу Малликена.

Соед.	C	N	M	Si	Cl	Соед.	C	N	M	Si	Cl
1	-0.343	0.197	-	0.374	-0.150	8	-0.177	0.202	-	0.565	-0.178
1* ZnCl ₂	-0.224	0.171	0.607	0.369	-0.136	8* ZnCl ₂	-0.093	0.162	0.604	0.554	-0.156
1* CuCl ₂	-0.260	0.276	0.346	0.371	-0.136	8* CuCl ₂	-0.132	0.265	0.346	0.557	-0.157
1* NiCl ₂	-0.292	0.270	0.383	0.371	-0.139	8* NiCl ₂	-0.148	0.247	0.382	0.556	-0.160
1* CoCl ₂	-0.312	0.274	0.390	0.370	-0.143	8* CoCl ₂	-0.162	0.248	0.390	0.555	-0.165
2	-0.340	0.188	-	0.479	-0.144	9	-0.171	0.187	-	0.578	-0.150
2* ZnCl ₂	-0.223	0.163	0.605	0.477	-0.132	9* ZnCl ₂	-0.033	0.117	0.606	0.579	-0.140
2* CuCl ₂	-0.258	0.267	0.343	0.480	-0.131	9* CuCl ₂	-0.076	0.245	0.339	0.578	-0.139
2* NiCl ₂	-0.292	0.264	0.382	0.480	-0.135	9* NiCl ₂	-0.145	0.245	0.383	0.573	-0.143
2* CoCl ₂	-0.313	0.269	0.388	0.479	-0.139	9* CoCl ₂	-0.159	0.246	0.391	0.571	-0.148
3	-0.324	0.195	-	0.537	-0.139	10	-0.172	0.190	-	0.573	-0.137
3* ZnCl ₂	-0.238	0.199	0.589	0.536	-0.116	10* ZnCl ₂	-0.035	0.117	0.606	0.571	-0.125
3* CuCl ₂	-0.270	0.297	0.335	0.536	-0.117	10* CuCl ₂	-0.070	0.235	0.342	0.570	-0.125
3* NiCl ₂	-0.286	0.278	0.366	0.535	-0.122	10* NiCl ₂	-0.107	0.238	0.381	0.568	-0.127
3* CoCl ₂	-0.304	0.281	0.373	0.534	-0.126	10* CoCl ₂	-0.150	0.259	0.378	0.572	-0.129

Расчеты эффективных зарядов (таблица 3) на атомах кремнийорганических нитрилов и их комплексов проводились методом Малликена. Заряды атомов цинка, меди, никеля и кобальта в комплексах нитрилов **1-3** и **8-10** соответственно равны:

0.589-0.607; 0.335-0.346; 0.366-0.383; 0.373-0.391. Как мы видим, наиболее положительно заряженным атомом металла является цинк.

Заряды на атомах азота в свободных нитрилах равны 0.188-0.202, при координировании с солями меди, никеля, кобальта заряд повышается до 0.235-0.297. Это является свидетельством образования донорно-акцепторной связи посредством электронной пары атома азота.

В комплексах цинка наблюдается обратная ситуация: при комплексообразовании наблюдается уменьшение положительного заряда на азоте до 0.117-0.199. Вероятно, что данные результаты являются подтверждением образования π -комплексов: обобществление d -орбиталей металла с π -орбиталями цианогруппы повышает электроотрицательность атома азота. Падение положительного заряда на атомах азота, связанных с солями цинка, свидетельствуют о большом вкладе π -связывания в координационную связь N-Zn.

Также, можно отметить, что атом углерода в цианогруппе цианэтилхлорсиланов **1-3** более отрицательно заряжен, чем в цианвинилхлорсиланах **8-10**. Заряд на атоме кремния при комплексообразовании изменяется мало и составляет 0.554-0.579 во всех нитрилах **8-10** и их комплексах. В цианэтилхлорсиланах **1-3** заряд кремния главным образом зависит от строения нитрила и составляет 0.369-0.374 в нитриле **1** и его комплексах, 0.477-0.480 в нитриле **2** и его комплексах, 0.534-0.537 в нитриле **3** и его комплексах.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов проведены анализы геометрических параметров замещенных нитрилов и их комплексов с металлами Co, Cu, Ni и Zn, которые показали особенности строения как самих нитрилов, так и их неорганических производных.

Термодинамические параметры неорганических производных нитрилов

Изучение процессов, протекающих при образовании комплексов переходных металлов с кремнийорганическими нитрилами **1-3** и **8-10** (схема 1) и выявление, с учетом полученных данных, факторов, влияющих на протекание этих реакций также представляют интерес. Для этого квантово-химическими методами были найдены и сравнены значения термодинамических параметров реакций комплексообразования.

В результате реакций согласно схеме 1 между нитрилами **1-3** и **8-10** и солями переходных металлов, возможно образование 24 различных комплексов, различающихся кремнийорганическим нитрилом и координированной солью металла. Был произведен теоретический анализ термодинамических параметров этих процессов. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, а также энергии Гиббса для всех реакций получения комплексов кремнийорганических нитрилов **1-3** и **8-10** (таблица 4).

Таблица 4 - Термодинамические параметры реакций комплексообразования хлоридов переходных металлов с цианметилхлорсиланами **1-3** и цианвинилхлорсиланами **8-10** (схема 1) при 298.15К, кДж/моль.

№ реакции	Образующийся комплекс	ΔH	$T\Delta S$	ΔG	№ реакции	Образующийся комплекс	ΔH	$T\Delta S$	ΔG
1	1* CoCl ₂	-143.0	-45.7	-97.4	4	8* CoCl ₂	-158.9	-46.4	-112.5
2	2* CoCl ₂	-138.0	-43.8	-94.2	5	9* CoCl ₂	-149.8	-45.6	-104.3
3	3* CoCl ₂	-132.3	-40.5	-91.8	6	10* CoCl ₂	-142.5	-41.6	-101.0
7	1* NiCl ₂	-124.4	-43.9	-80.4	10	8* NiCl ₂	-136.3	-44.9	-91.4
8	2* NiCl ₂	-119.0	-41.9	-77.0	11	9* NiCl ₂	-126.8	-43.4	-83.4
9	3* NiCl ₂	-111.4	-36.7	-74.7	12	10* NiCl ₂	-117.7	-37.1	-80.6
13	1* CuCl ₂	-95.2	-38.8	-56.4	16	8* CuCl ₂	-101.4	-41.8	-59.6
14	2* CuCl ₂	-89.0	-39.0	-50.1	17	9* CuCl ₂	-91.7	-40.8	-50.9
15	3* CuCl ₂	-77.4	-32.0	-45.4	18	10* CuCl ₂	-77.1	-35.6	-41.5
19	1* ZnCl ₂	-78.7	-40.1	-38.6	22	8* ZnCl ₂	-83.4	-41.8	-41.6
20	2* ZnCl ₂	-72.4	-37.0	-35.4	23	9* ZnCl ₂	-74.2	-39.5	-34.7
21	3* ZnCl ₂	-61.6	-29.4	-32.2	24	10* ZnCl ₂	-64.8	-36.3	-28.5

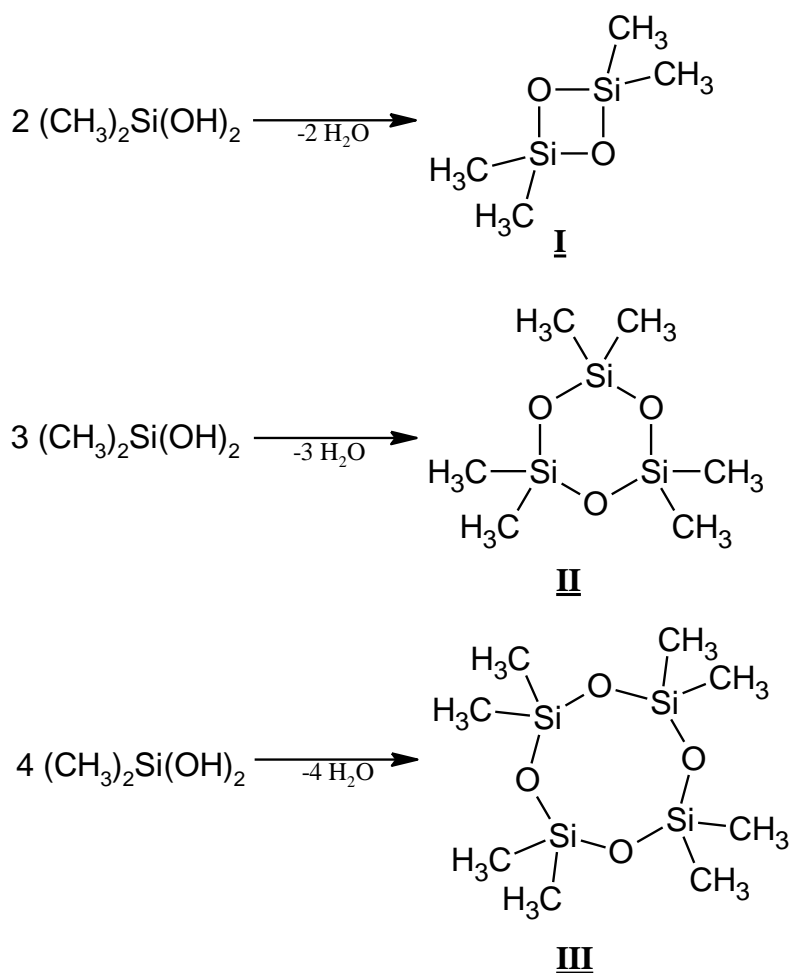
Согласно полученным результатам, все рассчитанные значения энергии Гиббса реакций комплексообразования отрицательны, что свидетельствует о том, что эти реакции термодинамически разрешены и потенциально возможны. Отрицательное значение энтальпии всех реакций указывает на экзотермичность процесса образования комплексов. В результате исследований проанализировано влияние строения нитрилов **1-3**, **8-10** и природы *3d*-металлов на их реакционную способность в процессах комплексообразования. Сравнение термодинамических параметров реакций с участием солей различных переходных металлов показало, что при изменении атома металла М вдоль *3d*-периода, с заполнением *d*-орбиталей, значения свободных энергий Гиббса уменьшаются. Подобное изменение энергии Гиббса отражает снижение термодинамической выгоды комплексообразования в ряду $\text{CoCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{ZnCl}_2$ и уменьшение устойчивости образующихся координационных соединений.

Сравнение термодинамических параметров реакций комплексообразования цианметилхлорсиланов и цианвинилхлорсиланов с солями *3d*-металлов показало, что процессы комплексообразования нитрилов **8-10** в большинстве случаев протекают с меньшими значениями свободной энергии, чем реакции нитрилов **1-3**. Среди комплексов моно-, ди-, и трихлорзамещенных нитрилов наиболее стабильны соединения монохлорзамещенных нитрилов, с увеличением количества атомов хлора у атома кремния, значение свободной энергии реакций повышается.

Расчет термодинамических параметров циклосилоксанов

Продолжая исследования по изучению свойств кремнийорганических силоксанов, представляет интерес оценить термодинамически благоприятные условия реакций образования циклических структур из диметилсиландиола. Однако, для выполнения такого расчета в литературе отсутствуют значения соответствующих термодинамических функций. В данной работе по результатам квантово-химических расчетов электронной структуры представленных молекул и методов статистической термодинамики проведен расчет температурной зависимости их термодинамических функций. По величине энергии Гиббса оценены благоприятные условия протекания реакций. Расчет проводился по методу функционала плотности DFT с функционалом B3LYP/6-31G (d, p).

Были рассмотрены три реакции превращения диметилсиландиола в циклические диметилсилоксаны.



В таблице 5 приведены результаты расчета температурной зависимости, при давлении $P = 0,1$ МПа, термодинамических функций представленных молекул: E – внутренней энергии, S – энтропии, H – энтальпии, G – энергии Гиббса, C_p – теплоемкости и $(G-H_{298})/T$ – приведенной энергии Гиббса.

Таблица 5 - Температурная зависимость термодинамических функций цикло-диметилсилоксанов рассчитанная квантово-химическим методом B3LYP/6-31G (d, p)

Силоксан (CH₃)₂SiO						
T, К	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	Cp, кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	(G-H ₂₉₈)/T кал/(моль·К)
298	52,29	28,32	52,89	22,49	82,45	-82,45
298,15	52,30	28,30	52,89	22,50	82,46	-82,45
300	52,34	28,15	52,93	22,58	82,60	-82,45
400	54,60	19,53	55,40	26,70	89,67	-83,39
500	57,26	10,24	58,25	30,25	96,02	-85,29
600	60,24	0,35	61,43	33,24	101,81	-87,57
700	63,49	-10,10	64,88	35,77	107,13	-89,99
800	66,98	-21,07	68,57	37,95	112,05	-92,44
900	70,68	-32,50	72,47	39,86	116,63	-94,88
1000	74,55	-44,38	76,54	41,53	120,92	-97,27

Циклоди-диметилсилоксан [(CH₃)₂SiO]₂						
T, К	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	Cp, кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	(G-H ₂₉₈)/T кал/(моль·К)
298	107,18	76,15	107,77	45,67	106,12	-106,12
298,15	107,19	76,13	107,78	45,69	106,14	-106,12
300	107,27	75,94	107,86	45,88	106,43	-106,12
400	112,15	64,55	112,94	55,44	120,98	-108,05
500	117,90	51,78	118,89	63,29	134,22	-111,98
600	124,36	37,75	125,55	69,66	146,34	-116,71
700	131,40	22,55	132,79	74,97	157,49	-121,75
800	138,93	6,28	140,52	79,49	167,80	-126,87
900	146,88	-10,99	148,67	83,41	177,40	-131,96
1000	155,20	-29,18	157,18	86,82	186,37	-136,95

Циклотетра-диметилсилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$						
T, К	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	Ср, кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	(G-H ₂₉₈)/T кал/(моль·К)
298	216,29	165,70	216,88	92,91	171,74	-171,74
298,15	216,30	165,67	216,89	92,94	171,79	-171,75
300	216,47	165,36	217,07	93,32	172,36	-171,74
400	226,58	146,62	227,37	112,23	201,89	-175,65
500	238,41	125,07	239,40	127,87	228,66	-183,62
600	251,66	100,96	252,85	140,68	253,14	-193,19
700	266,08	74,51	267,47	151,37	275,66	-203,39
800	281,48	45,89	283,07	160,50	296,48	-213,74
900	297,74	15,26	299,53	168,39	315,85	-224,02
1000	314,73	-17,24	316,72	175,29	333,95	-234,12

Циклотри-диметилсилоксан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$						
T, К	E, ккал/моль	G, ккал/моль	H, ккал/моль	Ср, кал/(моль·К)	S, кал/(моль·К)	(G-H ₂₉₈)/T кал/(моль·К)
298	162,10	120,30	162,69	70,00	142,25	-142,25
298,15	162,11	120,28	162,70	70,03	142,29	-142,25
300	162,24	120,02	162,84	70,31	142,72	-142,25
400	169,81	104,62	170,60	84,66	164,97	-145,20
500	178,69	87,09	179,68	96,46	185,18	-151,20
600	188,63	67,64	189,82	106,10	203,64	-158,43
700	199,46	46,41	200,85	114,12	220,62	-166,12
800	211,02	23,56	212,61	120,95	236,32	-173,92
900	223,22	-0,82	225,01	126,87	250,91	-181,68
1000	235,97	-26,60	237,96	132,02	264,56	-189,29

Согласно данным таблицы 5, с ростом температуры во всех рассмотренных случаях величина энергии Гиббса снижается.

В таблице 6 сопоставлены результаты расчетов термодинамических функций молекулы $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ при температуре $T=298.15\text{K}$ по статистическому и квантово-химическому методам. Приведенные данные показывают, что результаты расчетов по статистическому методу хорошо согласуются с соответствующими квантово-химическими данными.

Таблица 6 - Сопоставление результатов расчетов термодинамических функций молекулы $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ при температуре $T=298.15\text{K}$ по статистическому и квантово-химическому методам

Метод	E	H	G	S	C_p	(G-H₂₉₈)/T
	ккал/моль			ккал/(моль·K)		
Статистический	216.30	216.89	165.67	171.79	92.94	-171.75
Квантово-химический	216.30	216.89	165.68	171.75	92.92	-171.76

Энергию Гиббса G реакций **I-III** вычислили с учетом электронной энергии компонентов E_{elec} , по следующим формулам:

$$E_0 = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}}$$

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

$$H = E + RT$$

$$G = H - TS$$

Здесь, E_{elec} —электронная энергия, E_{ZPE} —энергия нулевых колебаний, E_{vib} —колебательная энергия, E_{rot} —вращательная энергия, E_{trans} —трансляционная энергия молекулы; R —универсальная газовая постоянная.

В таблице 7 приведены температурные зависимости энергии Гиббса для реакций **I-III** $\Delta G(T)$, рассчитанные по данным таблицы 5. Как следует из этих данных, реакция **III** при всех рассмотренных температурах несколько более предпочтительна, чем реакции **I** и **II**.

Таблица 7 - Температурная зависимость энергии Гиббса ΔG реакций (**I-III**).

T, K	ΔG , ккал/моль		
	Реакция (I)	Реакция (II)	Реакция (III)
298	-86,20	-161,13	-215,09
300	-86,09	-160,95	-214,75
400	-80,24	-150,49	-199,01
500	-74,43	-140,14	-183,40
600	-68,68	-129,93	-167,95
700	-62,98	-119,80	-152,60
800	-57,31	-109,75	-137,34
900	-51,72	-99,83	-122,25

В таблице 8 приведены энергии граничных молекулярных орбиталей и вычисленный на их основе индекс химической жесткости молекул η .

Таблица 8 - Энергия верхних занятых E_n , нижних свободных E_{n+1} молекулярных орбиталей и химической жесткости η диметилсилоксанов.

Молекулы	E_n , эВ	E_{n+1} , эВ	$\eta = (E_{n+1} - E_n)/2$
$(CH_3)_2SiO$	-7,00	-0,86	3,07
$[(CH_3)_2SiO]_2$	-7,35	0,95	4,15
$[(CH_3)_2SiO]_3$	-7,15	1,50	4,33
$[(CH_3)_2SiO]_4$	-7,12	1,36	4,24

Как видно из таблицы, только у молекулы $(CH_3)_2SiO$ энергия нижней свободной молекулярной орбитали E_{n+1} имеет отрицательный знак, следовательно, она является электрофильным, а остальные молекулы с положительным знаком – нуклеофильными реагентами.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что современные квантово-химические методы позволяют получить ценную информацию, необходимую для анализа геометрических и энергетических характеристик соединений кремния. Особенно следует отметить, что при анализе их реакций превращения методами химической термодинамики, если в литературе отсутствуют полные данные по термодинамическим функциям компонентов, то можно успешно воспользоваться их значениями, полученными на основе квантово-химических расчетов.

Биологическая активность кремнийорганических нитрилов и силоксанов

Состав и природа функциональных групп исследуемых соединений позволили предположить наличие у них потенциальных антимикробных свойств.

Антимикробные свойства изучаемых соединений исследовались методом лунки на агаровой среде по ГОСТ 9,052-78 и ГОСТ 9,082-77. Для испытаний использовали широко распространенные в нефтепродуктах и являющиеся их агрессивными разрушителями чистые культуры следующих видов плесневых грибов и бактерий.

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaebotium globosum*. Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Указанные микроорганизмы выращивали при температуре 28 ± 2^0 С в специально установленном термостате с 90-100% влажностью: грибы в течение 7 суток, а бактерии - 2-3 суток. В качестве питательной среды для бактерий был

использован мясо-пептонный агар (МПА), а для грибов - сусло-агар (СА). Эффективность антимикробного действия исследуемых соединений в масле М-10 оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста грибов и бактерий вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие. Само масло не обладает биостойкостью. Были также квантово-химическими методами рассчитаны энергии граничных молекулярных орбиталей некоторых исследуемых соединений. Результаты испытаний и расчетов приведены в таблице 9, где также представлены аналогичные показатели для биоцида пентахлорфенолята натрия, используемого в настоящее время для хранения нефтяных масел.

Таблица 9 - Исследование антимикробной активности нитрилсиланов и нитрилсилоксанов в масле М-10.

	Образцы	Энергия граничных орбиталей		Концентрация, %	Зона подавления роста микроорганизмов, см		
		E_n , эВ	E_{n+1} , эВ		Смесь бактерий на среде МПА	Смесь грибов на среде СА	Candida tropicalis (дрожжевые)СА
1	Cl-Si-(CH ₂ CN) ₃	-0,41	-8,69	1 0,5 0,25	2,0-2,0 1,6-1,8 0,8-1,2	2,0-2,2 1,8-2,0 1,0-1,2	1,6-1,8 1,4-1,6 1,0-1,2
2	Cl-Si(C(CN)=CH ₂) ₃	-2,55	-8,41	1 0,5 0,25	2,4-2,6 2,0-2,2 1,6-1,8	2,8-2,8 2,4-2,6 1,6-1,8	2,0-2,2 1,4-1,6 1,4-1,4
3	Cl-Si-(CH ₂ -C(CN)=CH ₂) ₃			1 0,5 0,25	2,0-2,2 1,4-1,6 0,8-0,8	2,2-2,4 1,8-2,0 1,4-1,6	2,2-2,2 1,8-2,0 1,6-1,8
4	Cl ₂ Si-(CH ₂ CN) ₂	-0,80	-8,81	1 0,5 0,25	2,2-2,4 1,6-1,8 1,0-1,2	2,0-2,2 1,8-2,0 1,2-1,4	2,2-2,4 1,8-2,0 1,6-1,8
5	Cl ₂ Si-(C(CN)=CH ₂) ₂	-2,56	-8,37	1 0,5 0,25	2,6-2,8 2,2-2,4 1,8-1,6	2,0-2,2 1,6-1,8 1,4-1,6	2,2-2,4 1,8-2,2 1,6-2,0
6	Cl ₂ Si-(CH ₂ -C(CN)=CH ₂) ₂			1 0,5 0,25	1,8-2,0 1,6-1,8 1,4-1,6	2,0-2,0 1,6-1,8 1,4-1,6	2,2-2,4 2,0-2,2 1,6-1,8
7	HO-Si(CH ₂ CN) ₃	-0,22	-8,62	1 0,5 0,25	1,6-1,8 1,6-1,6 0,8-1,0	1,2-1,4 1,0-1,2 0,8-1,0	1,4-1,8 1,6-1,6 1,2-1,4
8	HO-Si(C(CN)=CH ₂) ₃	-2,36	-8,16	1 0,5 0,25	1,6-1,8 1,4-1,6 0,6-0,8	1,4-1,6 1,2-1,2 0,8-0,8	1,6-1,8 1,8-2,0 1,2-1,4
9	HO-Si-(CH ₂ -C(CN)=CH ₂) ₃			1 0,5 0,25	1,4-1,6 1,2-1,2 0,8-0,6	1,2-1,4 1,0-1,2 + +	1,8-2,0 1,6-1,8 + +
10	(NCCH ₂) ₃ Si-O-Si(CH ₂ CN) ₃	-0,72	-8,64	1 0,5 0,25	2,8-3,2 2,0-2,2 1,6-1,8	2,4-2,6 2,2-2,4 1,8-2,2	2,2-2,4 1,8-2,0 1,6-1,8
11	(C(CN)=CH ₂) ₃ Si-O-Si(C(CN)=CH ₂) ₃	-2,53	-8,07	1 0,5 0,25	3,2-3,6 2,2-2,4 1,8-2,0	2,6-2,8 2,2-2,4 1,8-2,0	2,4-2,6 2,2-2,4 2,0-2,2
12	(CH ₂ =C(CN)CH ₂) ₃ Si-O-Si(CH ₂ =C(CN)CH ₂) ₃		-	1 0,5 0,25	2,8-3,0 2,4-2,6 1,6-1,8	3,0-3,2 2,6-2,8 2,0-2,2	2,6-2,6 2,2-2,4 2,0-2,2
13	Пентахлорфенолят натрия	-2,35	-5,18	1 0,5	1,3-1,5 0,7-1,0	1,4-1,6 0,8-1,2	1,4-1,4 0,7-0,9
14	Масло М-10(без биоцида)			-	+ +	+ +	+ +

+ – обильный рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри.

В лабораторных условиях также проведены работы по изучению длительности защитного действия исследуемого биоцида (нитрилсилоксана) по отношению к бактериям и грибам. Срок бактерицидного действия исследуемых биоцидов определяли в соответствии с оценкой их противомикробной активности (по диаметру зоны угнетения, см) на протяжении определенного отрезка времени (суток) от начала испытания.

Таблица 10 - Изучение продолжительности действия нитрилсилоксана в качестве бактерицида в маслах.

Время испытания, недели	Диаметр зоны угнетения, см	
	Бактерии (МПА)	Грибы (СА)
1	2,4-2,6	2,8-3,0
2	2,2-2,4	2,6-2,8
3	2,0-2,2	2,4-2,6
4	1,6-1,8	2,2-2,4
5	1,5-1,7	2,0-2,2
6	1,3-1,5	1,6-2,0
7	1,4-1,4	2,0-2,0

Из результатов таблицы 10 следует, что антимикробная эффективность исследуемого соединения сохраняется в течение 7 недель

Нами изучена зависимость биологической активности соединений от их энергии граничных молекулярных орбиталей. Зависимость биологической активности Z соединений представили как нелинейную функцию от их потенциалов ионизации E_n и сродство к электрону E_{n+1} :

$$Z = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot x \cdot y \quad (1)$$

где: z - зона подавления роста микроорганизмов (биологическая активность-БА), x - энергия верхней занятой молекулярной орбитали (E_{n+1}), y - энергия нижней свободной молекулярной орбитали (E_n).

Значения z , x и y для исследованных соединений приведены в таблице 9. Используя эти данные, по стандартной программе, методом нелинейной регрессии определили коэффициенты в уравнение (1): a , b и c . Уравнение имеет следующий вид:

$$z = -0.229600 x + 0.307300 y + 0.083500 x y \quad (2)$$

Поскольку функция имеет аналитический вид, по ней можно считать не только по данным из таблицы, но и непрерывно по областям изменения x и y .

Результаты расчетов представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Сопоставление экспериментальных и значений биологической активности исследуемых соединений.

Образцы	Рез.эксперим.	Рез.расчетов	Δ	$\Delta*100/\text{эксп}$
$\text{ClSi}(\text{CH}_2\text{CN})_3$	2.00	2.17	-0.17	-8.30
$\text{ClSi}(\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2)_3$	2.50	2.94	-0.44	-17.52
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CN})_2$	2.30	2.37	-0.07	-2.87
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2)_2$	2.70	2.92	-0.22	-8.30
$\text{HO-Si}(\text{CH}_2\text{CN})_3$	1.70	2.07	-0.37	-21.71
$(\text{NCCH}_2)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_2\text{CN})_3$	3.00	2.28	0.72	23.93
$(\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2)_3\text{SiOSi}(\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2)_3$	3.40	2.78	0.62	18.21
Пентахлорфенолят натрия	1.40	1.48	-0.08	-5.93

Как видно из таблицы 11, среднее отклонение результатов расчетов от результатов биологического эксперимента составляет максимум 24%.

Исходя из полученных результатов построили 3D (трехмерный график) график функции (2) (рисунок 3).

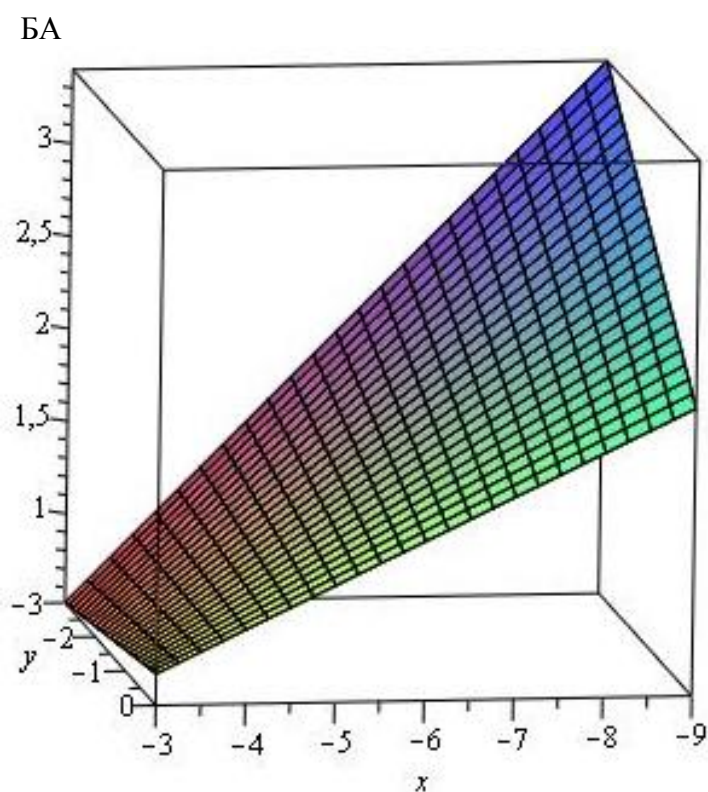


Рисунок 3 - Трехмерный график функции (2)

Таким образом, впервые показано, что изучаемые функционально замещенные нитрилсиланы и силоксаны проявляют высокую биологическую активность и почти все исследуемые соединения по бактерицидной и фунгицидной активности превосходят широко применяемый биоцид – пентахлорфенолят натрия. Наиболее эффективные из них могут быть рекомендованы в качестве биоцидных присадок к маслам и другим смазочным материалам. Установлена аналитическая связь между биологической активностью и энергией граничных молекулярных орбиталей ряда нитрилсиланов и силоксанов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Проведенный систематический анализ литературных данных методов синтеза и химических свойств кремнийорганических производных нитрилов показывает, что эти соединения обладают высокой реакционной способностью и находят широкое применение в различных областях промышленности.

2 Расчеты геометрических и энергетических параметров моно-, ди- и трицианозамещенных кремнийорганических соединений и их комплексов с хлоридами меди, цинка, никеля и кобальта показали, что комплексообразование протекает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары атома азота с образованием комплексов и в ряду металлов Co-Ni-Cu-Zn вклад связывания в координационную связь возрастает.

3 Впервые методами квантовой химии определены термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) реакций комплексообразования цианметилхлорсиланов и цианвинилхлорсиланов с солями переходных металлов. Показано, что эти реакции являются экзотермическими; что в ряду $\text{CoCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{ZnCl}_2$ с заполнением *d*-орбиталей реакции комплексообразования термодинамически затрудняются; цианметилхлорсиланы менее реакционноспособны в процессах комплексообразования с *3d*-металлами, чем цианвинилхлорсиланы; среди комплексов моно-, ди-, и трихлорзамещенных нитрилов наиболее стабильны соединения монохлорзамещенных нитрилов.

4 Методами квантовой химии установлено, что в синтезе циклосилоксанов из диметилсиландиола наиболее энергетически выгодно образование циклотетрадиметилсилоксана, чем циклоди- и циклотридиметилсилоксана.

5 Выявлено, что нитрилсиланы и силоксаны проявляют эффективную бактерицидную и фунгицидную активность, что позволяет использовать их в качестве биоцидов при хранении и транспортировке нефтепродуктов. Впервые установлена аналитическая связь между биологической активностью ряда нитрилсиланов и силоксанов с их энергиями граничных молекулярных орбиталей.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Гусейнова, С.Н. Элементоорганические и неорганические производные нитрилов / С.Н.Гусейнова, Н.Ч.Мовсумзаде // ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. № 8. – С.32-34.

2. Гусейнова, С.Н. Расчет параметров реакций получения оксипроизводных кремнийорганических нитрилов / С.Н. Гусейнова, Э.М. Мовсумзаде, Н.Ч. Мовсумзаде, Р.Р. Сырлыбаева // ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, Нефтепереработка и нефтехимия.– 2014. № 11. – С. 31-33.

3. Гусейнова, С.Н. Сравнительные характеристики физико-химических и термодинамических параметров неорганических производных нитрилов / Р.Р. Сырлыбаева, С.Н. Гусейнова, Н.Ч.Мовсумзаде, Э.М. Мовсумзаде // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. Т. 58, вып.4. – С. 30-33.

4. Гусейнова, С.Н. Элементоорганические нитрилы в качестве антимицробных присадок для защиты нефти, газов и продуктов их переработки от биоповреждений в процессах хранения и транспортировки / П.Ш.Мамедова, С.Н.Гусейнова, А.Е.Дубинина, Э.Р. Бабаев, Н.Ч. Мовсум-заде, Д.М.Кулиева, Э.М.Мовсумзаде // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. Т. 58, вып.9. – С. 52-55.

5. Гусейнова, С.Н. Комплексообразование солей переходных металлов с некоторыми кремнийорганическими нитрилами: термодинамика, механизм реакций и практические свойства. / С.Н.Гусейнова, Э.Р.Бабаев, Н.Ч.Мовсум-заде, Р.Р.Сырлыбаева, И.И.Сафиуллина, Э.М.Мовсумзаде // Socar Proceedings. – 2015. №3. – С.66-76.

6. Гусейнова, С.Н. Непредельные кремнийорганические нитрилы как потенциальные мономеры для полимеризации / С.Н.Гусейнова, Н.Ч.Мовсум-заде // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2015. Выпуск1. – С. 30-32.

7. Гусейнова, С.Н. Расчет термодинамических параметров реакций синтеза циклоди-, циклотри- и циклотетрадиметилсилоксанов. / С.Н.Гусейнова, А.М.Гюльмалиев, Э.М.Мовсумзаде // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, вып.11. – С. 27-32.

8. Гусейнова, С.Н. Кремнийорганика – начало и основа элементоорганики. / С.Н.Гусейнова, Н.Ч.Мовсум– заде // История и педагогика естествознания. 2016. Вып.4. – С.64-72.

9. Гусейнова, С.Н. Сравнительные характеристики нитрилов и их неорганических производных / С.Н.Гусейнова, Р.Р.Сырлыбаева // Материалы международной конференции, посвященной 75-летию Д.Л.Рахманкулова. Уфа. – 2014. – С.37-38.

10. Гусейнова, С.Н. Определение параметров кремнийорганических нитрилов квантово-химическими расчетами / С.Н.Гусейнова, Р.Р.Сырлыбаева // Материалы международной конференции, посвященной 75-летию Д.Л.Рахманкулова. Уфа. – 2014. – С.232-233.