

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԶԱՐԱ ԼԵՌՆԻԿՅԻ

ՆԻՏԳԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՆԱԿՈՂ ՈՐՈՇ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ
ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՐՈՆԱՅԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ.00.04- «Ֆիզիկական քիմիա» մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՍԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2020

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ГРИГОРЯН ЗАРА ЛЕРНИКОВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕТИЛ- И
ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ НИТРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – «Физическая химия»

ЕРЕВАН 2020

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝

քիմ.գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր
Շ.Ա. Սարգսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ.գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր
Կ.Ռ. Գրիգորյան

Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Գ.Ն. Սարգսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Խաչատուր Աբովյանի անվան պետական
մանկավարժական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2020թ. սեպտեմբերի 17-ին, ժամը 14:30-ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈԿ-ի 017 «Քիմիա» մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փ. 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Ատենախոսության սեղմագիրն առաքված է 2020թ. հուլիսի 7-ին:

017 Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
Ֆիզիկա-մաթեմատիկական գիտությունների թեկնածու

Շ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете

Научный руководитель:

доктор хим. наук, профессор
Ш.А. Маркарян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук, профессор
К.Р. Григорян
кандидат физ.-мат. наук
Г.Н. Саркисян

Ведущая организация:

Армянский государственный педагогический
университет имени Хачатура Абовяна

Защита диссертации состоится 17-го сентября 2020г. в 14:30 часов на заседании Специализированного совета 017 ВАК РА «Химия» при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН РА.

Автореферат диссертации разослан 07 июля 2020г.

Ученый секретарь Специализированного совета 017,
кандидат физико-математических наук

Г.П. Саркисян

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Изучение физико-химических свойств бинарных растворов является важной областью химии растворов. С одной стороны, это относится к характеристике межмолекулярных взаимодействий, а с другой стороны – к реакционной способности составляющих раствор компонентов. В работе изучаемые системы включают низкомолекулярные соединения, содержащие нитрильные группы: ацетонитрил (АцН), пропионитрил (ПН), акрилонитрил (АН), а также высокомолекулярный полиакрилонитрил (ПАН) и сульфоксиды – диметилсульфоксид (ДМСО) и диэтилсульфоксид (ДЭСО), в качестве полярных растворителей. Выбор нитрилов обусловлен их использованием в качестве полярных органических растворителей, мономеров, инициаторов в радикальной полимеризации, сырья для изготовления фармацевтических препаратов, пестицидов и пластификаторов. Компоненты этих систем представляют собой самоассоциирующиеся полярные жидкости. Изучение взаимодействий между ними представляет интерес с точки зрения влияния межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия) на термодинамические свойства этих систем.

Особенностью выбранных нитрильных соединений является переход от нитрилов с насыщенной углеводородной цепью (АцН, ПН) к нитрилу с ненасыщенной углеводородной цепью (АН), являющемуся мономером ПАН, где нитрильная группа присоединена к насыщенной цепи. Относительно второго компонента бинарной системы ДМСО и ДЭСО следует отметить, что они являются хорошими растворителями не только для органических, но и неорганических соединений, и имеют важное биомедицинское значение. Оба компонента являются полярными растворителями, способными образовывать как гомо-, так и гетероассоциаты. Практическая значимость работы также обусловлена изучением свойств растворов ПАН. В последние годы среди органических полупроводников, которые широко используются в области микроэлектроники и нанотехнологии, а также в процессах производства твердых графитовых волокон и термостойких фильтров, наблюдается интерес к пиролизованному и модифицированному ПАН с высокой стабильностью электрофизических свойств. Многие свойства растворов ПАН обусловлены различными факторами, в том числе и выбором полярных растворителей, которые, взаимодействуя с макромолекулами ПАН, не только растворяют их, но и способствуют улучшению их определенных качеств обусловленных межмолекулярными взаимодействиями нитрильных групп с растворителями. С этой точки зрения представляет также интерес изучение АН в качестве мономера ПАН в сульфоксидных растворах.

Цель работы. Целью диссертационной работы является выяснение закономерностей взаимодействий как низкомолекулярных (ацетонитрил, пропионитрил, акрилонитрил), так и высокомолекулярных (полиакрилонитрил) соединений, содержащих нитрильные группы в бинарных системах с диметилсульфоксидом и диэтилсульфоксидом. В частности выявить влияние углеводородной цепи компонентов на их реакционную способность с образованием гомо- и гетероассоциатов.

Для осуществления поставленной цели нами были приняты к разрешению следующие задачи:

- исследование объемных свойств, вязкости, фазового равновесия жидкость-пар сульфоксидных растворов АцН, ПН, АН;

- выявление влияния углеводородной цепи, связанной с полярными группами, на объемные свойства этих систем;
- выяснение характера взаимодействий в этих системах на основании избыточных термодинамических величин;
- выявить особенности взаимодействия между нитрильными группами ПАН с сульфоксидами;
- определить в этих системах взаимодействие сульфоксидов и ПАН термогравиметрическим и ИК-спектрометрическим методами.

Научная новизна. В работе впервые проведены обширные термодинамическое и спектрометрическое исследования сульфоксидных растворов АцН, ПН и АН во всем концентрационном диапазоне при температуре в интервале 298.15-323.15 К. Исследованы объемные, вязкостные свойства и фазовое равновесие жидкость-пар. Получены избыточные и парциальные термодинамические величины изучаемых бинарных систем.

Практическая ценность. На основании полученных результатов возможно регулировать соотношение соединений, содержащих нитрильную группу, и сульфоксидов для применения их смесей в качестве эффективной среды для осуществления различных биохимических процессов.

Результаты, представленные в диссертационной работе, также могут быть полезны для выбора растворителей как для ПАН, так и для других сополимеров АН, обусловленных влиянием характера и количества растворителей на качественные свойства полимеров.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и изучались на следующих научных конференциях:

- XX International conference on chemical thermodynamics in Russia “School conference on chemical thermodynamics for young scientists” 22-26 June, 2015, Nizhnyi Novgorod, Russia;

- IV Международная конференция “Современные проблемы химической физики” 5-9 октября 2015г., Ереван, РА;

- XXI International Conference On Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) “School-conference on Chemical Thermodynamics for Yung Scientists”, June 26-30, 2017, Akademgorodok, Novosibirsk, Russia;

- Кластер конференций 2018: XIII Международная научная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, X Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”, Международный симпозиум “Умные материалы”, 1-6 июля 2018г., Суздаль, Россия;

- VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых “Физико-химия полимеров и процессов их переработки” 16-20 сентября 2019 г., Иваново, Россия.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 10 научных работ – 5 статей и 5 тезисов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, аббревиатуры и списка литературы, насчитывающего 197 наименований. Диссертация изложена на 122страницах, включает 34 рисунков и 16 таблиц.

Краткое содержание работы.

Во *введении* кратко описывается структура диссертационной работы, обсуждаются ее цель, актуальность и научное значение.

Первая глава посвящена рассмотрению вопросов относительно структуры, классификации, приведены литературные данные об особенностях нитрилов. Рассмотрены также межмолекулярные взаимодействия в растворах соединений, содержащих нитрильную группу. Кратко изложены физико-химические и биологические свойства ДМСО и ДЭСО. Описаны особенности полимеризации АН и их растворов.

Вторая глава посвящена описанию использованных материалов, методов (денситометрия, вискозиметрия, фазовое равновесие жидкость-пар, ИК-спектроскопия, дериватография), процедур приготовления растворов и проведения экспериментов.

В *третьей главе* приведены экспериментальные данные и их обсуждения.

В конце работы приведены выводы, использованные аббревиатуры и список использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследование объемных свойств диметилсульфоксидных и диэтилсульфоксидных растворов ацетонитрила, пропионитрила и акрилонитрила.

Объемные свойства растворов исследованы методом денситометрии. Измерения плотности проводились в температурном интервале от 298.15 до 323.15К во всем концентрационном диапазоне. С помощью экспериментальных значений плотностей были вычислены значения избыточного объема с использованием уравнения (1):

$$V^E = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} - \left(x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right) \quad (1)$$

где V^E – избыточный молярный объем; X_1 и X_2 – молярные доли растворителя и растворенного вещества, соответственно; V_1, M_1, ρ_1 и V_2, M_2, ρ_2 – парциальные молярные объемы, молярные массы и плотности растворителя и растворенного вещества. Известно, что отрицательные значения избыточных молярных объемов означают наличие эффективных межмолекулярных взаимодействий между молекулами компонентов.

На рис. 1(а, б) приведены зависимости избыточных молярных объемов АН от молярной доли сульфоксидов при температурах от 298.15 до 323.15К. Как видно из рис. 1, величины избыточных молярных объемов зависимости от молярной доли сульфоксидов во всех случаях отрицательны. Помимо этого, отрицательное отклонение от идеального поведения увеличивается с ростом температуры. Этот факт указывает на то, что в данных системах существуют сильные межмолекулярные взаимодействия между группами SO и CN.

Для выяснения влияния длины и структуры углеводородной цепи на взаимодействия между полярными группами сравнивали избыточные молярные объемы разных систем при температуре 298.15 К (рис. 2а, б).

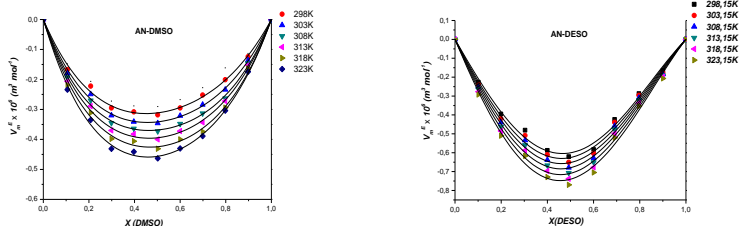


Рис.1(а,б) Избыточные молярные объемы АН-ДМСО(ДЭСО) бинарных систем в температурном интервале от 298.15 до 323.15 К.

Из рис. 2(а,б) видно, что отклонение от идеального поведения в ряду АцН → ПН → АН увеличивается, что указывает на усиление специфических взаимодействий между указанными нитрилами со сульфоксидами. Очевидно, что длина и структура углеводородных радикалов значительно влияет на полярность группы CN, в связи с чем полярность группы CN в этом ряду возрастает.

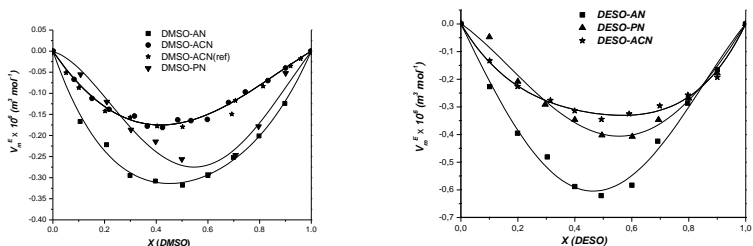


Рис.2(а,б) Избыточные молярные объемы АцН, ПН и АН-ДМСО (ДЭСО) бинарных растворов при температуре 298.15 К.

Известно, что в нитрильной группе имеются отрицательные индуктивные и мезомерные эффекты. В частности, из-за различных электроотрицательностей атомов азота и углерода атом азота оказывает отрицательное индуктивное действие (рис.3). В результате в нитрильной группе атом углерода имеет частичный положительный заряд δ^+ , а азот – частичный отрицательный δ^- ($-C^{\delta+} \equiv N^{\delta-}$).

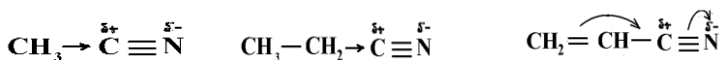


Рис.3. Электронные эффекты в молекулах АцН, ПН и АН.

В углеводородной цепи электронодонорность увеличивается при переходе из метильной группы (АцН) к этильной (ПН). В отличие от двух предыдущих, в молекуле АН нитрильная группа соединена с винильной группой с ненасыщенной двойной связью. В результате этого, помимо индуктивного эффекта, в молекуле АН имеется также мезомерный эффект. В сопряженных молекулах мезомерный эффект проявляется одновременно с индуктивным эффектом, что приводит к резкому увеличению полярности нитрильной группы. С другой стороны, на межмолекулярные

взаимодействия также действует длина углеводородного радикала сульфоксидов (рис.4), чем и обусловлены более эффективные взаимодействия нитрилов с ДЭСО по сравнению с ДМСО.



Рис.4. Электронные эффекты в молекулах ДМСО и ДЭСО

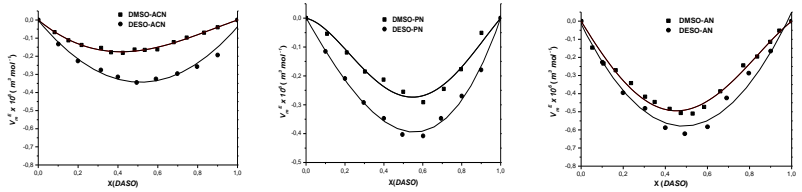


Рис.5 (а,б,в) Избыточные молярные объемы АцН, ПН и АН в растворах ДМСО и ДЭСО при температуре 298.15 К.

Как видно из рис.5 (а, б, в), для всех нитрилов взаимодействия с ДЭСО более сильные, из-за чего отрицательные отклонения от идеального поведения увеличиваются. Кроме взаимодействий различных полярных групп, было также обсуждено отклонение от идеального поведения избыточного молярного объема таких систем, в которых оба компонента имеют одинаковые полярные группы. Примером таких систем является смесь АцН-АН, где нитрильные группы находятся в разных молекулах. Исследование показало, что отклонение избыточного молярного объема в этой системе незначительно, как и ожидалось (рис.6). Это подтверждает то, что взаимодействия между нитрильными группами однотипных и разных молекул практически идентичны, несмотря на то, что нитрильные группы присоединены к различным углеводородным цепям.

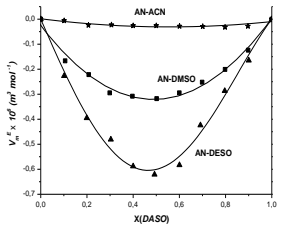


Рис.6 Избыточные молярные объемы системы АН-АцН, АН-ДМСО и АН-ДЭСО при температуре 298.15 К.

Проведена корреляция экспериментальных данных избыточных молярных объемов по уравнению Редлиха – Кистера:

$$Y^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^m A_i(2x_1-1)^i$$

(2)

С помощью компьютерной программы Origin 7.5 вычислены корреляционные коэффициенты A_i . Стандартные отклонения (σ) рассчитанных и экспериментальных значений оценены как

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n (Y_{i,\text{exp}}^E - Y_{i,\text{calc}}^E)^2 / (m-n) \right]^{1/2} \quad (3)$$

где m -число экспериментальных данных, а n -число параметров.

Значения корреляционных коэффициентов A_0 , A_1 , A_2 исследованных растворов отличаются от нуля, что указывает на формирование гетероассоциатов с помощью межмолекулярных взаимодействий в этих системах.

Таблица 1

Значения молярных (V^* , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) и предельных парциальных молярных объемов (V_ϕ^∞ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) в сульфоксидных растворах АцН, ПН и АН в температурном интервале 298.15-323.15К

Т/К	V^* (АцН)	V_ϕ^∞ (АцН)	
		АцН-ДМСО	АцН-ДЭСО
298.15	52.857	52.281	51.144
303.15	53.230	-	51.466
308.15	53.610	52.461	51.802
313.15	53.997	-	52.143
318.15	54.392	52.915	52.488
323.15	54.795	-	52.843
Т/К	V^* (ПН)	V_ϕ^∞ (ПН)	
		ПН-ДМСО	ПН-ДЭСО
298.15	70.89	69.44	69.15
303.15	71.35	69.82	69.54
308.15	71.82	70.20	69.96
313.15	72.30	70.58	70.39
318.15	72.78	70.98	70.82
323.15	73.28	71.37	71.14
Т/К	V^* (АН)	V_ϕ^∞ (АН)	
		АН-ДМСО	АН-ДЭСО
298.15	66.260	64.999	64.297
303.15	66.729	65.315	64.675
308.15	67.208	65.662	65.068
313.15	67.697	66.067	65.468
318.15	68.195	66.438	65.872
323.15	68.706	66.857	66.285

На основе экспериментальных значений плотности были также рассчитаны другие объемные характеристики (кажущиеся, парциальные, избыточные парциальные молярные объемы и коэффициенты термического расширения).

Парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении (V_ϕ) получены методом экстраполяции по уравнению Мейсона:

$$V_\phi = V_\phi^o + b_V \cdot m^x \quad (4)$$

Как видно из данных таб.1, значения предельных парциальных молярных объемов увеличиваются с повышением температуры. Следует отметить, что при бесконечном разбавлении значения парциальных и кажущиеся молярных объемов совпадают. Более того по величине они меньше, чем молярные объемы чистых компонентов при всех температурах, что и доказывает наличие сильных взаимодействий между молекулами компонентов исследуемых систем.

Парциальные избыточные молярные объемы чистых компонентов исследуемых бинарных систем \bar{V}_i^E оцениваются по уравнению (5) и представлены на рис. 7а,б,в.

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - V_i^* \quad (5)$$

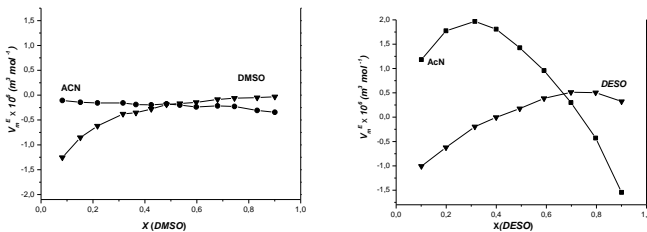


Рис. 7а Парциальные избыточные молярные объемы бинарных систем АцН-ДМСО (ДЭСО) при температуре 298.15К.

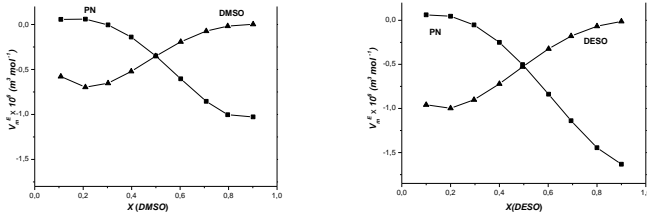


Рис. 7б Парциальные избыточные молярные объемы бинарных систем ПН-ДМСО (ДЭСО) при температуре 298.15К.

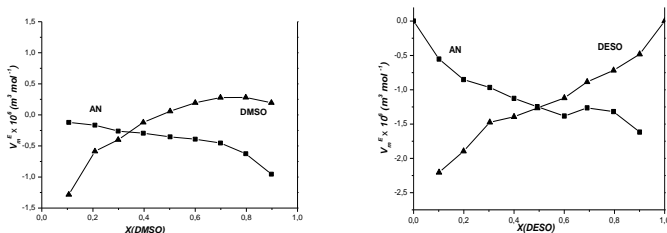


Рис. 7в Парциальные избыточные молярные объемы бинарных систем АН-ДМСО (ДЭСО) при температуре 298.15К.

Как видно из рисунков абсолютные величины парциальных избыточных молярных объемов увеличиваются при повышении температуры. В то же время в этих растворах зависимость парциальных избыточных молярных объемов от концентрации с увеличением количества сульфоксидов имеет слабо выраженный экспоненциальный характер (рис. 7а,б,в).

Влияние температуры на объемные свойства, выраженные коэффициентом теплового расширения, рассчитаны на основе экспериментальных данных плотностей, согласно уравнению (6).

$$\alpha_p = (1/V)(\delta V / \delta T)_p = -(1/\rho)(\delta \rho / \delta T)_p \quad (6)$$

Динамические и избыточные вязкости сульфоксидных растворов АцН, ПН и АН. Энергия активации вязкого течения

Для обнаружения возможных взаимодействий в сульфоксидных растворах АцН, ПН и АН, помимо исследования объемных свойств, параллельно были проведены измерения вязкостей этих систем как одна из транспортных свойств. С помощью вискозиметра Уббелоде были измерены времена протекания чистых компонентов и растворов в температурном интервале 293,15-323,15К. Динамические вязкости как чистых компонентов, так и смесей были рассчитаны по уравнению (7):

$$\frac{\eta}{\eta_n} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_n \cdot t_n} \quad (7)$$

где η_n и η – вязкости, ρ_n , ρ – плотности и t_n , t – время протекания воды и исследуемых растворов, соответственно, где значения динамической вязкости воды являются литературными данными.

Из значений динамической вязкости чистых компонентов и растворов были рассчитаны избыточные вязкости η^E по уравнению (8).

$$\eta^E = \eta - x_1 \eta_1 - x_2 \eta_2 \quad (8)$$

где η – вязкость смеси, η_1 , η_2 – вязкости, а x_1 , x_2 – мольные доли нитрилов и сульфоксидов, соответственно.

Как видно из рис. 8, зависимости избыточных вязкостей от концентрации сульфоксидов во всех случаях отрицательны.

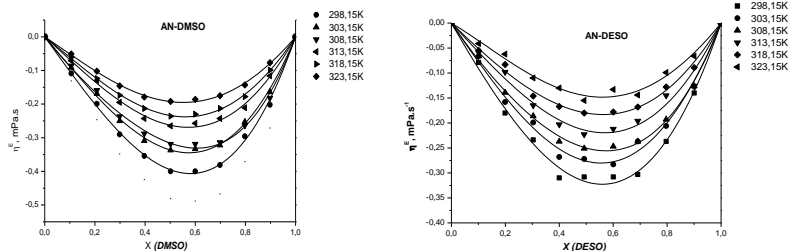


Рис.8 Избыточные вязкости бинарных систем АН-ДМСО (ДЭСО) в температурном интервале 298.15К - 323.15 К.

Следует также отметить, что при увеличении температуры отрицательные отклонения молярного объема и вязкости имеют противоположные направления. А вот сравнение избыточных вязкостей исследуемых систем (рис.9) показывает, что характер углеводородной цепи (строение и длина) одинаково влияет и на объемных, и на вязкостных свойствах.

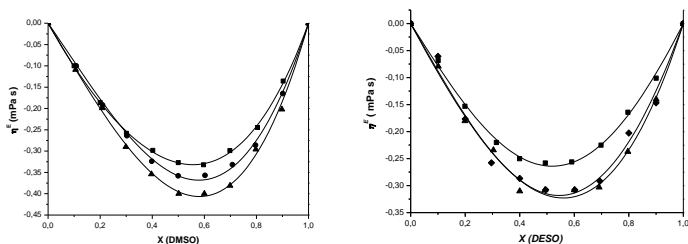


Рис.9 Избыточные вязкости бинарных растворов АсН(■), ПН(◆) и АН(▲) в ДМСО и ДЭСО при температуре 298.15 К.

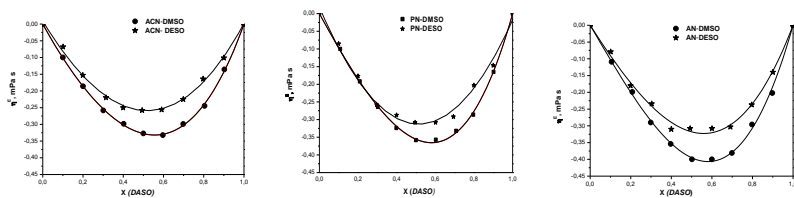


Рис.10 Влияние характера растворителя на отклонения избыточной вязкости в бинарных системах нитрил-сульфоксид при 298.15 К.

С другой стороны, данные показывают, что, в отличие от объемных свойств, отклонения вязкости сульфоксидных растворов АцН, ПН и АН в случае ДЭСО уменьшаются по сравнению с ДМСО (рис. 10).

Такое поведение соответствует предположению, известному в литературе, согласно которому не только специфические или дисперсионные силы влияют на отклонение вязкости, но и одинаково важны размер и форма молекул компонентов.

На базе экспериментальных данных динамических вязкостей были рассчитаны также энергии активации вязкого течения (ΔG^{*E}) по теории абсолютной скорости реакции с помощью следующего уравнения:

$$\frac{\Delta G^{*E}}{RT} = \left[\ln \left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2^*} \right) - x_1 \ln \left(\frac{\eta V_1^*}{\eta_2 V_2^*} \right) \right] \quad (9)$$

Где V , V_1^* и V_2^* – молярные объемы бинарной смеси и чистых компонентов, соответственно.

Исследование фазового равновесия жидкость-пар диметилсульфоксидных растворов АцН, ПН и АН.

Исследование фазового равновесия жидкость-пар для бинарных систем является важной и актуальной задачей физической химии растворов. Давление насыщенных паров, находящихся в равновесии с жидкостью, зависит от природы и температуры жидкости и дает информацию о межмолекулярных взаимодействиях в ней. С этой целью, было измерено общее давление насыщенных паров диметилсульфоксидных растворов АцН, ПН и АН во всем концентрационном диапазоне в температурном интервале 298.15-323.15К.

По экспериментальным данным рассчитаны парциальные давления компонентов и избыточные молярные энергии Гиббса.

Для расчета парциальных давлений отдельных компонентов в насыщенном паре было проведено интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\ln P_{\text{ДМСО}} = \ln P_{\text{ДМСО}}^0 - \int_{X_{\text{нит}}=0}^{X_{\text{нит}}} (X_{\text{нит}} / X_{\text{ДМСО}}) d \ln P_{\text{нит}} \quad (10)$$

где $P_{\text{ДМСО}}$ – парциальное давление ДМСО; $P_{\text{нит}}$ – парциальное давление нитрилов;

$P_{\text{ДМСО}}^0$ – давление пара чистого ДМСО; $X_{\text{ДМСО}}$ – мольная доля ДМСО; $X_{\text{нит}}$ – мольная доля нитрилов в бинарном растворе. Интегральная часть уравнения (10) определена графическим методом.

По данным парциальных давлений компонентов были рассчитаны также коэффициенты активностей следующими уравнениями.

$$\gamma = \frac{P_{\text{ДМСО}}}{X_{\text{ДМСО}} P_{\text{ДМСО}}^0} \quad \gamma = \frac{P_{\text{нит}}}{X_{\text{нит}} P_{\text{нит}}^0} \quad (11)$$

Рассчитаны также избыточные мольные энергии Гиббса (G^E) с помощью уравнения:

$$G^E = RT(X_{\text{ДМСО}} \ln \gamma_{\text{ДМСО}} + X_{\text{нит}} \ln \gamma_{\text{нит}}) \quad (12)$$

Корреляция данных об избыточной молярной энергии Гиббса проведена по уравнению Редлиха-Кистера.

Отрицательные значения избыточных молярных энергий Гиббса (таб.2) свидетельствуют о том, что в этом концентрационном интервале превалирует образование гетероассоциатов ДМСО с молекулами нитрилов. Подобное явление наблюдается для всех растворов и при всех температурах. Однако сравнение термодинамического поведения систем АцН-ДМСО, ПН-ДМСО АН-ДМСО указывает на факт значительного влияния длины углеводородной цепи нитрилов на избыточные молярные энергии Гиббса. Как видно из данных таб. 2, в ряду АцН-ПН-АН отрицательное отклонение от идеального поведения увеличивается, что и объясняется увеличением полярности нитрильных групп в молекулах АН.

Таблица 2

Избыточные молярные энергии Гиббса бинарных систем АцН-ДМСО, ПН-ДМСО, АН-ДМСО при температуре 298.15К

АцН-ДМСО		ПН-ДМСО		АН-ДМСО	
$X_{(ДМСО)}$	G^E , Дж/мол	$X_{(ДМСО)}$	G^E , Дж/мол	$X_{(ДМСО)}$	G^E , Дж/мол
0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0
0.0980	-99	0.1002	-22	0.1011	-166
0.1988	-157	0.2012	-143	0.2014	-244
0.2966	-173	0.3300	-132	0.2993	-281
0.3959	-217	0.4005	-190	0.3968	-356
0.5078	-258	0.4904	-198	0.5175	-458
0.5887	-308	0.6100	-298	0.5970	-511
0.7138	-298	0.7300	-290	0.6989	-571
0.7848	-380	0.8045	-442	0.7917	-620
0.8946	-290	0.9100	-457	0.8967	-643
1.0000	0	1.0000	0	1.0000	0

Таким образом, полученные результаты исследования фазового равновесия жидкость-пар в вышеупомянутых бинарных системах подтвердили существование диполь-дипольных взаимодействий между молекулами ДМСО и нитрилов, которое проявляется отрицательным значением избыточных молярных энергий Гиббса. Также установлено значительное влияние длины углеводородной цепи нитрилов на величины избыточных термодинамических параметров.

Таблица 3

Молярные энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) испарения и эбулиоскопические константы (K_{eb}) АцН, ПН, АН и ДМСО.

	$\Delta H, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$K_{eb}, \text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
ДМСО	53.86	117	2.57
АцН	33.67	95	1.27
АН	34.70	99	1.56
ПН	36.60	99	1.71

По экспериментальным данным рассчитаны молярные энтальпии и энтропии испарения, а также эбулиоскопические константы чистых компонентов (таб. 3), которые хорошо совпадают с литературными данными, что и указывает на точность измерения.

Исследование диметилсульфоксидных и диэтилсульфоксидных растворов АцН, ПН и АН ИК-спектроскопическим методом

Межмолекулярные взаимодействия в сульфоксидных растворах выбранных нитрилов были исследованы также ИК-спектроскопическим методом. Для этой цели были зарегистрированы ИК-спектры как чистых компонентов, так и растворов. Области поглощения нитрильных групп представлены в таблице 4.

Из ИК-спектроскопических данных следует, что в присутствии сульфоксидов в АцН, ПН, АН наблюдается небольшой сдвиг полосы поглощения CN группы на 2-4 см⁻¹ в сторону низких частот. Согласно литературным предположениям, небольшой сдвиг полосы в сторону низких частот характерен для диполь-дипольного взаимодействия с циклической структурой. Отклонение нитрильной группы наиболее выражено в АН, что можно объяснить совместным наличием мезомерных и индуктивных эффектов в молекулах АН, чем и объясняется максимальное отклонение избыточных термодинамических величин (избыточный молярный объем, избыточная молярная энергия Гиббса, отклонения вязкости и т.д.) по сравнению АцН и ПН.

Поглощение $-C \equiv N$ группы в чистом АН наблюдается в области 2229 см⁻¹. А в растворах поглощение группы $-C \equiv N$ сдвигается в сторону низких частот вследствие взаимодействия молекул АН с сульфоксидами. Причем максимальный сдвиг полосы поглощения проявляется при концентрации $X_{\text{ДМСО}} = 0.9$ на 2225 см⁻¹.

Таблица 4

Сдвиг полосы CN ($\nu(C \equiv N) / \text{см}^{-1}$) в сульфоксидных растворах АцН, ПН, АН.

X(ДМСО)	АцН	ПН	АН
ДМСО			
0	2253.06	2246.85	2228.90
0.5	2252.41	2244.95	2226.28
0.9	2249.27	2243.71	2224.75
$\Delta \nu / \text{см}^{-1}$	3.79	3.14	4.15
ДЭСО			
0	2253.06	2246.85	2228.90
0.5	2249.96	2246.48	2226.25
0.9	2249.66	2244.56	2224.86
$\Delta \nu / \text{см}^{-1}$	3.46	2.29	4.04

Что касается S=O группы сульфоксидов, то сдвиг характерного поглощения в сторону высоких частот (рис.11,12,13), в первую очередь, свидетельствует о разложении димеров ДМСО и ДЭСО.

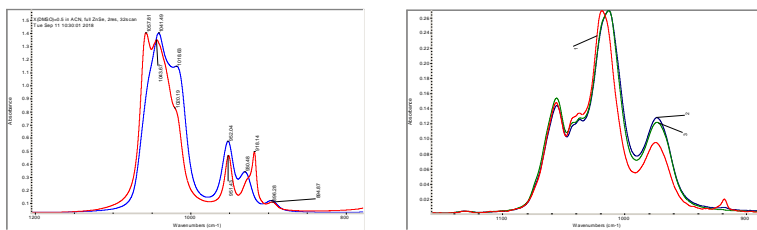


Рис.11 ИК-спектры поглощения S=O группы в системах AcH-DMCO и AcH-ДЭСО.

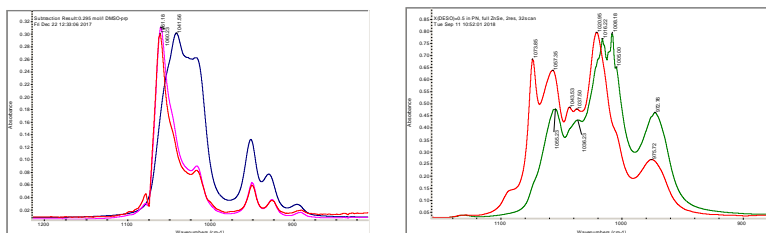


Рис.12 ИК-спектры поглощения S=O группы в системах Ph-DMCO и Ph-ДЭСО.

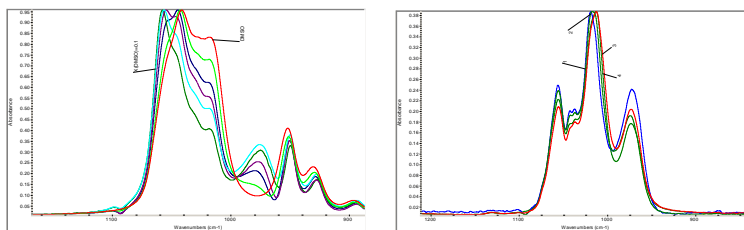


Рис.13 ИК-спектры поглощения S=O группы в системах Ph-DMCO и Ph-ДЭСО

Исследование взаимодействия ПАН с диметилсульфоксидом методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии

Исследование взаимодействия ПАН с растворителями имеет как фундаментальное, так и практическое значение. Известно, что полиакрилонитрил (ПАН) широко применяется в производстве текстильных волокон и пластических масс. Наличие в молекулах ПАН нитрильной полярной группы ($-C \equiv N$) обуславливает взаимодействие с такими полярными растворителями, какими являются N,N-диметилформамид (DMF) и ДМСО. Влияние растворителей во время обработки ПАН отражается не только на структуру, но и на физические свойства продуктов. Особый интерес представляет исследование взаимодействия ПАН с сульфоксидами. В данной работе методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие между молекулами ПАН и ДМСО.

Для термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализов были приготовлены три вида образцов ПАН.

1. ПАН-1 - белый порошок, полученный радикальной полимеризацией без дальнейшей обработки.
2. ПАН-2 - белый порошок полученный осаждением из диметилсульфоксидного раствора ПАН. Для приготовления этого образца ПАН растворяли в ДМСО при температуре 60°C, после чего полимер осаждали этанолом, осадок 3 раза промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60°C, затем в вакууме до постоянной массы.
3. ПАН-3 - полимерная пленка. Для приготовления пленки определенное количество полимера, интенсивно перемешивая и нагревая до 60°C, растворяли в ДМСО. Раствор заливали в чашку Петри, поставили на ровное место и оставили на несколько дней. Пленку высушивали при 60°C на воздухе, а потом в вакуум-эксикаторе.

Дериватографическим методом были измерены изменения массы образцов ПАН полученных различными способами (ПАН-1, ПАН-2, ПАН-3) до 300°C. Дериватографические кривые приведены на рис. 14.

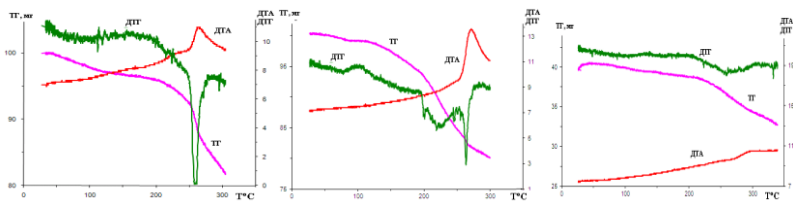


Рис.14 ДТА/ТГ/ДТГ кривые образцов ПАН (ПАН-1; ПАН-2; ПАН-3).

Начальной стадией термических превращений ПАН, приводящих в конечном итоге к образованию высокомолекулярных и термостойких волокон, является область температур до 300°C, где протекает реакция внутримолекулярной циклизации. Как показал термогравиметрический анализ, термограмма образца полимера ПАН-1, характеризуется узким экзотермическим максимумом при 267°C, который совпадает с литературными данными. Потеря массы образца ПАН-1 начинается с температуры 200°C, а скорость потери массы достигает максимума при 267°C. Потеря массы образца ПАН-2 начинается с температуры 110°C и протекает в двух стадиях, причем на второй стадии реакция протекает с выделением тепла, а скорость потери массы достигает максимума при 274°C. Разложение образца ПАН-3 до 150°C практически не намечается, значительная потеря массы проявляется с температуры 210°C. Сравнение ТГ кривых разных образцов ПАН (рис. 2) приводит к выводу, что причиной этих различий может быть присутствие остатков растворителя (ДМСО) в образцах ПАН-2 и ПАН-3.

По всей вероятности, молекулы ДМСО остаются между цепями ПАН, образуя короткие мостики в результате диполь-дипольных взаимодействий между $-C \equiv N$ и $>S=O$ группами. Более того, в образце ПАН-2 остатки ДМСО сохраняются даже при многократном промывании и высушивании раствора. Следует отметить, что потеря массы ПАН-2 наблюдается при 110°C, что совпадает с литературными данными. Термогравиметрический анализ пленки (образец ПАН-3) показал, что до 150°C

изменение массы не происходит. Это свидетельствует о том, что в образце ПАН-3 макромолекулы ПАН с молекулами ДМСО образуют прочные ассоциаты, которые обратимо разрушаются только при более высоких температурах по сравнению ПАН-2. То есть молекулы ДМСО в пленкообразном полимере, образуя короткие мостики, прочно связывают макромолекулы ПАН, в результате чего образуется сетчатая структура (рис. 15).

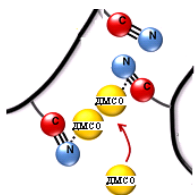


Рис. 15 Формирование мостиков молекулами ДМСО между нитрильными группами ПАН

Предполагаемое выше взаимодействие подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 16).

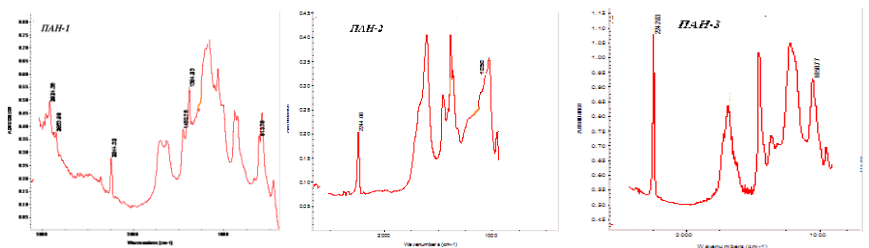


Рис.16 ИК-спектры образцов ПАН (ПАН-1; ПАН-2; ПАН-3) до термогравиметрического анализа.

В спектрах ПАН-1 отчетливо проявляются полосы поглощения валентных колебаний CH_2 (2939cm^{-1}), CH (2871cm^{-1}) и CN (2244cm^{-1}), а также деформационных колебаний CH_2 (1454cm^{-1}) и CH (1362cm^{-1}).

В спектрах образца полимера, полученного осаждением из диметилсульфоксидного раствора, помимо поглощений, характерных для ПАН, проявляются и полосы, обусловленные молекулами ДМСО, оставшимися между макромолекулами ПАН. В частности, на 1050cm^{-1} четко видно поглощение $\text{S}=\text{O}$ группы. Сравнивая ИК-спектры полимерных пленок со спектрами чистых ДМСО и ПАН-1, видим, что наблюдаются сдвиги полос поглощений $\text{S}=\text{O}$ группы на $\sim 8\text{cm}^{-1}$ и CN группы на $\sim 2\text{cm}^{-1}$ в сторону низких частот.

Таким образом, на основании данных, полученных методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии, следует, что макромолекулы ПАН с ДМСО образуют ассоциаты, которые не разрушаются при обычной термической обработке.

ВЫВОДЫ

1. Отрицательные избыточные молярные объемы сульфоксидных растворов АцН, ПН и АН, а также корреляционные коэффициенты Редлиха–Кистера, отличающиеся от нуля, указывают на наличие специфических диполь-дипольных взаимодействий между группами $>S=O$ и $-C\equiv N$.
2. Длина и структура углеводородных цепей, присоединенных к нитрильным и сульфонильным группам, существенно влияют на полярность и взаимодействие этих групп, что выражается в объемных и транспортных свойствах их растворов.
3. ИК-спектроскопические данные показывают, что в присутствии сульфоксидов наблюдается небольшой сдвиг полосы $-C\equiv N$ в сторону низких частот, что характерно для диполь-дипольного взаимодействия с циклической структурой.
4. На основании данных ТГ следует, что возможной причиной различия термостойкостей исследованных образцов ПАН является присутствие молекул ДМСО в цепях ПАН.
5. В пленкообразном полимере молекулы ДМСО образуют короткие мостики, прочно связывающие макромолекулы ПАН. В результате образуется сетчатая структура, в которой прочные ассоциаты ПАН-ДМСО обратимо разрушаются только при более высоких температурах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markarian, Liquid-vapor equilibrium, volumetric and transport properties of dimethylsulfoxide-acetonitrile system, XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2015), June 22–26, 2015, Nizhni Novgorod, Abstracts, p. 234.
2. Z.L. Grigoryan, H.H. Ghazoyan, S.A. Markarian, Molecular interaction between nitrile group containing compounds (acetonitrile, acrylonitrile, polyacrylonitrile) and dimethylsulfoxide, IV International Conference “Current Problems of Chemical Physics”, 5-9 October 2015, Yerevan, Book of Abstracts, p.166.
3. Z. L. Grigoryan, Liquid-vapor equilibrium of dimethylsulfoxide-acetonitrile system at the temperature range 293.15–323.15 K, *Proceedings of the YSU. Chemical and Biological Sciences*, 2016, v. 50, №1, p. 14-18.
4. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markarian, Viscosity and volumetric properties of acrylonitrile + dimethylsulfoxide binary mixtures at $T=(298.15-318.15)K$, XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2017), 26-30 June 2017, Novosibirsk, Russia, Abstracts, p. 270.
5. Z.L. Grigoryan, H.H. Ghazoyan, S.A. Markarian, Volumetric Properties and Viscosity of Diethylsulfoxide in Acetonitrile at Different Temperatures, *Proceedings of the YSU. Chemical and Biological Sciences*, 2017, v. 51, № 3, p. 147-155.
6. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markarian, Volumetric properties of binary mixtures of acrylonitrile with dimethylsulfoxide (or diethylsulfoxide) at temperatures from (298.15 to 323.15) K, *Armenian Chemical Journal*, 2017, v. 70, № 4, p. 462-476.
7. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, H.R. Sargsyan, S.A. Markarian, The study of thermodynamic properties of binary mixtures diethylsulfoxide-acetonitrile (or propionitrile), Conferences Cluster 2018: X International Conference “Solvation and complex formation in solutions”, July 1-6, 2018, Suzdal, Russia. Abstracts, p. 222-223.

8. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, L.S. Gabrielyan, S.A. Markarian, Study of thermodynamic properties of binary mixtures of propionitrile with dimethylsulfoxide (or diethylsulfoxide) at temperatures from (298.15 to 323.15) K, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, v. 284, p. 147-156.
9. H.H. Ghazoyan, Z.L. Grigoryan, S.A. Markarian, Thermogravimetric and FT IR study of interaction of polyacrylonitrile with dimethylsulfoxide, VII Russian Scientific Conference (with international participation) and IV Russian School of Young Scientists "Physicochemistry of polymers and their processing", September 16-20, 2019, Ivanovo, Abstracts, p. 52.
10. З.Л. Григорян, Ш.А. Маркарян, Исследование взаимодействия полиакрилонитрила с диметилсульфоксидом методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии, *Химический журнал Армении*, 2020, Т.73, № 1, с. 8-14.

ՆԻՏՐԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՆԱԿԱՌՂ ՈՐՈՇ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՆՆԵՐԻ ԴԻՄԵԹԻԼ- ԵՎ
ԴԻԵԹԻԼՍՈՆԼՖՕՔՍԻԴՅԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենախոսության մեջ ներկայացված են նիտրիլ խումբ պարունակող ցածրամոլեկուլային միացությունների (ացետոնիտրիլ, պրոպիոնիտրիլ, ակրիլոնիտրիլ) սուլֆօքսիդային լուծույթների ծավալային և տրանսպորտային, ինչպես նաև հեղուկ-գոլորշի ֆազային հավասարակշռության հատկությունները: Բացահայտվել է ուսումնասիրվող համակարգերի վերոհիշյալ հատկությունների վրա բևեռային խմբերին միացած ածխաջրածնային շղթաների ազդեցությունը:

Ատենախոսությունն ընդգրկում է նաև նշված համակարգերում փոխազդեցության բնույթի ուսումնասիրությունը՝ ելնելով հավելյալ թերմոդինամիկական պարամետրերի արժեքներից: Ատենախոսության մեջ իրականացվել է ՊԱՆ-ի շղթային միացած նիտրիլ խմբերի և սուլֆօքսիդների փոխազդեցության առանձնահատկությունների ուսումնասիրություն՝ համեմատելով դրանք նմանատիպ բևեռային խմբեր պարունակող ցածրամոլեկուլային բինար համակարգերի հետ: Թերմոգրավիմետրիական և ԻԿ-սպեկտրաչափական մեթոդներով ի հայտ են բերվել նշված համակարգերում սուլֆօքսիդների և ՊԱՆ-ի փոխազդեցությունները:

Ծավալային հատկությունների ուսումնասիրությունից ստացված ԱցՆ-ի, ՊՆ-ի և ԱՆ-ի դիմերթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդային լուծույթների հավելյալ մոլային ծավալների բացասական, ինչպես նաև Ռեդլիխ-Կիստերի համապատասխանեցման գործակիցների գրոից տարբերվող արժեքները վկայում են այդ համակարգերում նիտրիլ և սուլֆոնիլ խմբերի միջև դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցությունների մասին:

Ցույց է տրվել, որ նիտրիլ և սուլֆոնիլ խմբերին միացած ածխաջրածնային շղթայի բնույթը էականորեն ազդում են այդ խմբերի բևեռայնության և փոխազդեցության վրա, որն արտահայտվում է դրանց լուծույթների ծավալային և տրանսպորտային հատկություններում: ԻԿ-սպեկտրաչափական տվյալներից հետևում է, որ սուլֆօքսիդների ներկայությամբ դիտվում է նիտրիլ խմբի կլանման շեղում դեպի ցածր հաճախությունների տիրույթ, որը բնութագրական է ցիկլիկ կառուցվածքով դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցության:

ՊԱՆ-ի տարբեր նմուշների թերմոգրավիմետրիկ կորերի համեմատումից պարզվում է, որ դրանց ջերմակայունությունների տարբերությունը պայմանավորված է ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների առկայությամբ ՊԱՆ-ի շղթաներում: Թաղանթատիպ պոլիմերում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլները կարճ կամրջակներով կարում են ՊԱՆ-ի մակրոմոլեկուլները՝ առաջացնելով ցանցաձև կառուցվածք, որոնցում ՊԱՆ-ԴՄՍՕ կայուն ասոցիատները հետադարձ քայքայվում են միայն բարձր ջերմաստիճաններում:

ZARA L. GRIGORYAN

**PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF DIMETHYL- AND
DIETHYLSULFOXIDES SOLUTIONS OF SOME COMPOUNDS
CONTAINING NITRILE GROUP**

RESUME

In the thesis the study of volumetric and viscosity properties, as well as liquid-vapor phase equilibrium of low molecular weight compounds (acetonitrile, propionitrile, acrylonitrile) containing nitrile group in dimethyl- and diethylsulfoxide solutions has been presented.

The influences of hydrocarbon chains attached to the polar groups on the above mentioned properties of the studied systems has been revealed.

The thesis also includes the study of the nature of the interactions in these systems based on the values of the excess thermodynamic parameters. In the thesis, the peculiarities of the interaction between nitrile groups of polyacrylonitrile (PAN) and sulfoxides have been studied compared with those of low-molecular binary systems containing similar polar groups. The interactions between sulfoxides and PAN in mentioned systems have been revealed by thermogravimetric and IR-spectrometric methods.

The negative values of the excess molar volumes of dimethyl- and diethylsulfoxide solutions of acetonitrile, propionitrile and acrylonitrile, as well as the zero-differing values of the Redlich – Kister coefficients, obtained from the study of volumetric properties indicate the specific interactions between nitrile and sulfonyl groups of these systems by dipole-dipole mechanism.

It has been shown that the length and structure of the hydrocarbon chain effectually influence on the polarity and interactions of nitrile and sulfonyl groups expressed by their bulk and transport properties. From the FTIR data it is observed that in the presence of sulfoxides there is a slight shift of the absorption of the nitrile group towards the low frequency range, which is characteristic of the dipole-dipole interaction with the cyclic structure.

Comparison of the thermogravimetric curves of different PAN samples shows that the difference in their thermostability is due to the presence of DMSO molecules in PAN chains. In a film-like polymer, DMSO molecules form short bridges, binding PAN macromolecules. As a result, a grid structure is formed in which the strong PAN-DMSO associates are reversibly destroyed only at higher temperatures.