

дороды жирного ряда и кислородсодержащие соединения, прежде всего фенолы. Область ИК-спектра 3700–3100 см<sup>-1</sup> характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп, причем частоты валентных колебаний алифатических гидроксильных групп несколько выше, чем у фенольных.

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИКЕТОНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С H<sub>2</sub>S

*Гильмутдинова Э.И.<sup>1</sup>, Надыргулова Г.Р.<sup>2</sup>, Ахметова В.Р.<sup>1,2</sup>*

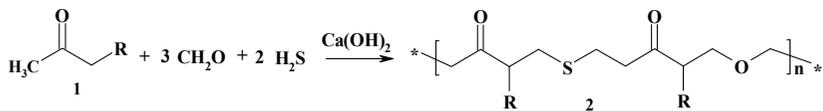
<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

Известно, что для повышения эксплуатационных свойств смазочных масел используют присадки различного состава. Одними из наиболее эффективных присадок являются карбо- и гетероцепные высокомолекулярные соединения. Так, в качестве диспергирующих присадок используют высокомолекулярное основание Манниха, а в качестве лубрикантов – полиизобутилен и олигомеры изобутилена с H<sub>2</sub>S и S и др. [1].

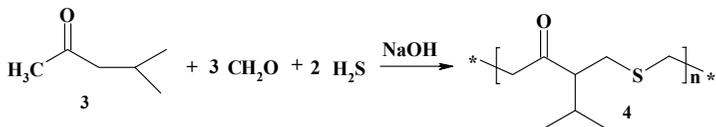
Одной из перспективных с точки зрения синтеза гетероцепных полимеров может послужить реакция поликонденсации карбонильных соединений с сероводородом.

В настоящей работе для синтеза гетероцепных полимеров были использованы кетоны, которые имеют подвижные атомы водорода в α-положении к карбонильной группе, легкость отрыва которых осуществляется под действием щелочного агента. Нами установлено, что под действием слабых оснований (Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>) ацетон (**1a**) и этилметилкетон (**1б**) с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S образуют полимерные продукты (**2a**) и (**2б**) с выходами 43 и 80% соответственно.



R = H (**a**), CH<sub>3</sub> (**б**)

Метилизобутилкетон (**3**) в реакцию поликонденсации с CH<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S вступает только в присутствии сильного основания (NaOH) с образованием S<sub>2</sub>O-содержащего поликетона (**4**) с выходом 64%, тогда как под действием Ca(OH)<sub>2</sub> конденсации не происходит вероятно вследствие уменьшения подвижности протонов в α-положении к карбонильной группе.



Таким образом, поликонденсация доступных карбонильных соединений с  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к образованию перспективных серасодержащих поликетонов, представляющих интерес в качестве присадок к маслам и смазочным материалам [2, 3].

1. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. М.: Техинформ, 1999. с. 452-456
2. Латюк В.И., Келарев К.Д. и др. Нефтехимия, 2002, Т.42, № 2, с. 145-149
3. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312 с.

## МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ. РОЛЬ ПРИРОДЫ СОКАТАЛИЗАТОРА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

*Валиева О.И., Хурсан С.Л.*

Башкирский государственный университет, Уфа

Изучение процессов ионно-координационной полимеризации диенов показали, что структура активных центров полимеризации напрямую зависит от строения сокатализатора, выполняющего роль алкилирующего агента и восстановителя соединений переходного металла [1]. Проведено теоретическое исследование взаимодействий между компонентами катализаторов Циглера-Натта вида  $\text{TiCl}_4/\text{MOC}$  [3,4] (GAUSSIAN 03, V3LYP/6-31G(d,p) [2]). Изучено влияние природы переходного металла (Al, Ga, Mg) на механизм образования активных центров на примере каталитической системы  $\text{TiCl}_4/\text{MOC}$ , рассчитаны стационарные точки на ППЭ реакции  $\text{TiCl}_4 + \text{MOC}$ . Показано, что каталитические системы с  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  проходят через аналогичные стадии формирования активных центров. На первой стадии образуется ван-дер-ваальсов комплекс **1**.  $\sigma$ -Алкилирование атома титана проходит через стадию изомеризации комплекса **1** в биметаллический мостичный комплекс **2** состава  $\text{Cl}_3\text{Ti}(\mu_2\text{Cl})(\mu_2\text{CH}_3)\text{Mt}(\text{CH}_3)_2$ . Изучены направления последующей трансформации комплекса (II): распад на исходные компоненты, лигандный обмен, приводящий к  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  и  $\text{Mt}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  и изомеризация в комплекс **3**  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Ti}(\mu_2\text{Cl})_2\text{Mt}(\text{CH}_3)_2$ . Тепловые эффекты указывают, что в реакциях алкилирования  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  ре-