



Таким образом, поликонденсация доступных карбонильных соединений с H_2S 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 TiCl_4/MOC [3,4] (GAUSSIAN 03, B3LYP/6-31G(d,p) [2]). Изучено влияние природы непереходного металла (Al, Ga, Mg) на механизм образования активных центров на примере каталитической системы TiCl_4/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**. σ -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 CH_3TiCl_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-

акционноспособнее $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Для $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ наблюдается прямое превращение комплекса **1** в $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Ti}(\mu_2\text{Cl})_2\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -113,10$ кДж/моль, что говорит о высокой алкилирующей способности $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$. Рассмотрены реакции восстановления соединений Ti(IV) до Ti(III) путем гомолиза σ -связи Ti–C, восстановительного элиминирования этана и диспропорционирования алкильных радикалов в координационной сфере атома титана. Показана предпочтительность протекания третьего направления для исследуемых соединений, а также отсутствие влияния сокатализатора на процесс восстановления титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда поддержки научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука. 1990. 211с.
2. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons. 1999. 429 p.
3. Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М: Мир. 1977. 645 с.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М: Высшая школа. 1981. 657с.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИМИДОВ

*Ефимова Е.В., Никитина Л.Н., Данилов В.А.,
Коляшин О.А., Кольцов Н.И.*

Чувашский государственный университет, Чебоксары

В настоящее время одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений в химии и технологии полиуретанов является получение полиуретанов из жидких и вязкотекучих легкоплавких олигомеров, имеющих реакционноспособные группы. Применение легкоплавких, жидких олигомеров позволяет получать образцы различных форм и размеров. В промышленности нашел широкое применение уретановый форполимер СКУ-ПФЛ-100, в качестве сшивающего агента (отвердителя) которого применяется Диамет Х, являющийся канцерогенным и весьма токсичным соединением. Поэтому представляет интерес разработка и получение новых эфируретановых олигомеров на его основе с различными функциональными группами и дальнейшая сополимеризация или отверждение соединениями, содержащими различные группы. Меняя структуры и функциональность подобных соединений, можно в значительных пределах изменять те или иные свойства полимеров.