

влияет на дегидрохлорирование хлоралканов, но ускоряет отщепление HCl из хлордиенов и хлоралкенов (рис. 2). Таким образом, можно сделать следующие выводы. Во-первых, хлороводород, скорее всего, не оказывает влияния на скорость дегидрохлорирования нормальных винилхлоридных звеньев. Во-вторых, HCl катализирует дегидрохлорирование  $\beta$ -хлораллильных и полиенилхлоридных группировок, причем данные реакции, вероятно, протекают по мономолекулярному механизму с обменом атомов водорода и хлора между катализатором (HCl) и реагентом.

1. *Minsker K.S.* Chemistry of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization New York. Nova Sci. Publ. Inc., Huntington, 2000. P.164.
2. *Starnes W.H., Ge X.* // *Macromolecules*. 2004. 37, P.352-359.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОНОМЕРОВ И ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

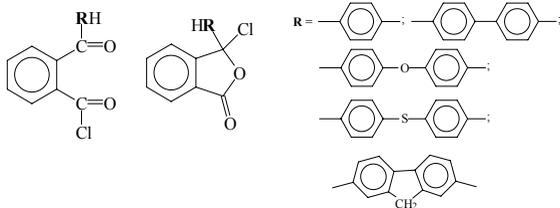
*Самигуллина З.С., Янборисов В.М.*

Уфимская государственная академия экономики и сервиса

Полиариленфталиды – полимеры, обладающие высокой термостойкостью, хорошей растворимостью в органических растворителях и устойчивостью к действию минеральных кислот и щелочей. Первые сообщения о синтезе полиариленфталидов поликонденсацией хлорпроизводных *o*-кетокарбоновых кислот относятся к 80-м годам XX века [1]. Однако многие детали механизма реакции изучены не до конца. Для их установления необходимо определение структуры мономеров и интермедиатов поликонденсации. Решить эту задачу можно с помощью квантовохимических расчетов. В качестве исследуемых мономеров были выбраны изомерные соединения типа:

Конформационный анализ мономеров и все дальнейшие расчеты проводились в рамках теории ограниченного метода Хартри-Фока с использованием базиса 6-31G\*.

При расчете термодинамических параметров для каждого соединения были выбраны конформеры с содержанием более 20%. Полученные результаты по энтальпии реакции изомеризации показали, что хлорзамещенные арилфталиды являются более выгод-



ными структурами, чем дикарбонильные соединения. Поэтому ариленфталиды были выбраны исходными структурами при образовании интермедиатов. Рост полимерной цепи происходит за счет образования карбкатиона, который затем электрофильно атакует ароматический заместитель ариленфталид [1]. Структура исследуемых соединений позволяет предположить возможность образования трех типов карбкатионов: с отрывом атома хлора, с протонированием атома кислорода во фталидном цикле и с протонированием карбонильного атома кислорода. Согласно данным по изменению внутренней энергии системы, образование катионов с отрывом атома хлора является наиболее выгодным. При этом на связанном с ароматическим заместителем RН атоме углерода значительно уменьшается электронная плотность. Это способствует электрофильной атаке мономера карбкатионом. Для двух других типов катионов наблюдается увеличение электронной плотности, что препятствует протеканию реакции по механизму электрофильного замещения.

1. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов.// Высокомолекулярные соединения. - 2004. - Т.46, № 7.

## ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НИЗКО- И ВЫСОКОЭРУКОВОГО РАПСОВОГО МАСЛА ПРИ СИНТЕЗЕ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ОЛИФ

*Месник М.О., Николаева Н.А., Степычева Н.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет

Данная работа выполнена с использованием квантово-химических расчетов молекул и касается вопросов изучения особенностей взаимодействия цис- и транс- диенов и диенофила с участием жирнокислотных остатков растительных масел и выяснение причин различного поведения низко- и высокоэруковых масел в реакции полимеризации при синтезе олиф. Химической основой высокотемпературной обработки масел в отсутствие кислорода являются реакции диенового синтеза - реакция Дильса-Альдера, которая осуществляется в одну стадию между диеном и диенофилом с образованием циклического переходного состояния, так называемой единой шестиэлектронной  $\pi$ -системы. С помощью квантово-химических расчетов по программе Nurer Chem были определены энергия образования шестичленных циклов на основе различных диенов и диенофилов. В роли диенов и диенофилов выступали модельные соединения растительных масел в виде метиловых эфиров соответствующих жирных кислот. Проведена оценка возможности протекания реакции Дильса-Альдера с учетом орбитальной симметрии исходных молекул. Установлено, что комплексы имеют разрешение по симметрии и имеют