

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1979

УДК 541.64:547.592.14

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНО-, ДИ- И ТРИСУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСЕНСУЛЬФИДА

Алиев А.Д., Кошевник А.Ю., Гасанов Ф.Д.

Показана принципиальная возможность получения ди- и трисульфидных полимеров при эстафетной полимеризации циклогексенсульфива под действием алкоголятов лития. Изучена структура полученных полимеров и предложен вероятный механизм образования трисульфидных полимеров.

Известно, что циклогексенсульфид (ЦГС) подвергается селективному *транс*-раскрытию эписульфидного цикла [1] и легко образует полимеры [2—8] с предполагаемой поли-*транс*-1,2-структурой [4].

В связи с возможностью образования моно-, ди- и даже полисульфидных полимеров при анионной полимеризации эписульфидов [9—13] и из-за отсутствия данных о химической структуре полимеров ЦГС, имеющих различающиеся свойства [2—8], представлялось интересным изучить структуру полимеров ЦГС, образующихся под действием некоторых анионных катализаторов, с помощью методов элементного анализа, ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии. Следовало бы также выявить возможности нового метода получения дисульфидных полимеров [9] при полимеризации ЦГС, который, как и пропиленсульфид (ПРС), легко подвергается десульфированию многими нуклеофильными реагентами [14]. Этот метод был разработан нами на примере ПРС и заключается в анионной полимеризации эписульфидов с помощью комплексов алкилов или тиолятов лития с алкоголятами лития [9, 10], протекающей по эстафетному механизму путем строгого чередования реакций десульфирования эписульфида растущим тиолят-анионом и нуклеофильного раскрытия эписульфидного цикла образующимся алкилдисульфид-анионом [10—12].

Циклогексенсульфид получали из циклогексеноксида и роданида калия [15], т. кип. 71—72°/20 тор, n_D^{25} 1,5310. ИК-спектр ЦГС идентичен приведенному в работе [16]; хроматографическая чистота 98% (примеси — циклогексеноксид и циклогексен). ЦГС и толуол после очистки сушили над CaH_2 и переконденсировали в ампулы под вакуумом. Алкоголятами лития, алюминия и цинка получали *in situ* в ампулах взаимодействием рассчитанного количества гептановых растворов *n*-бутиллития, триизобутилалюминия или диэтилцинка с незначительным избытком соответствующего безводного спирта — *l*-ментола (R^*OH), изопропанола или трет.бутанола при -30° — $+50^\circ$. Затем под вакуумом отгоняли все легколетучие соединения, постепенно повышая температуру до 80° .

Полимеризацию ЦГС проводили на свежеприготовленной каталитической системе путем переконденсации в ампулы под вакуумом растворителя и ЦГС. Во всех опытах по полимеризации ЦГС, в которых образуются полимеры с повышенным содержанием серы, наблюдалось окрашивание реакционной смеси от бледно-желтого до красновато-оранжевого цвета, что связано с образованием ди- и полисульфидных связей в полимерах. Содержимое ампул подкисляли разбавленной HCl и полимер осаждали метанолом. Выделившийся полимер подвергали дополнительной очистке переосаждением в метанол из раствора в хлороформе. Отфильтрованный полимер высушивали под вакуумом до постоянного веса. Полициклогексенсульфид (ПЦГС-1), полученный под действием тиолятов лития и алкоголятов цинка и алюминия, со-

держит фракцию, нерастворимую в бензole. Полимеры с повышенным содержанием серы относительно низкомолекулярны и могут быть разделены на фракции, нерастворимые или плохо растворимые не только в бензole, но и в циклогексане. Все полимеры плохо растворяются в диоксане и представляют собой порошки белого цвета в случае ПЦГС-1 и полициклогексенсульфифда (ПЦГС-2) и желтоватого в случае полициклогексентрисульфифда (ПЦГС-3).

Молекулярные массы полимеров ЦГС определены на приборе фирмы «Knauer» и находятся в пределах 3000–6600.

ИК-спектры полимеров снимали на стеклофотометре UR-20 в виде таблеток с КBr или пленок из растворов в CCl_4 или в бензole. УФ-спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord UUUVIS» (растворитель – циклогексан). ПМР-спектры снимали на спектрометре «Varian T-60» при 35° в CCl_4 (внутренний стандарт – тетраметилсилан) *.

Известно, что при полимеризации ПРС под действием тиолятов лития образуется полипропиленсульфид независимо от условий реакции [10]. Однако тиоляты лития, закомплексованные с алкоголятами лития, в неполярных растворителях или в массе приводят в основном к образованию полипропилендисульфифда [10]. При этом алкоголяты лития, несмотря на их инертность по отношению к ПРС из-за образования прочных ассоциатов, эффективно модифицируют каталитическое действие тиолятов лития, которые в результате становятся неактивными при раскрытии эписульфидного кольца ПРС, но способны вызывать десульфирование ПРС с выделением пропилена и образованием алкилдисульфид-анионов, являющихся более нуклеофильными и активными в реакциях нуклеофильного раскрытия ПРС [10–12].

Таблица 1

Анионная полимеризация циклогексенсульфифда
 (ЦГС-1 мл, мольное соотношение ЦГС: катализатор=20;
 растворитель — толуол, объемное соотношение толуол : ЦГС-10; температура
 полимеризации 20°)

Опыт, №	Катализатор	Время, часы	Выход *, %	S **, %	Структура полимеров ***	Данные ПМР, δ_{CH} , м.д.
1	$(\text{iso-PrO})_2\text{Zn}$	119	77,1	28,2	—S—	2,88
2	$(\text{iso-PrO})_3\text{Al}$	280	16,3	27,8	—S—	2,88
3	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SLi}$	280	78,3	27,9	—S—	2,88
4	iso-PrOLi	280	46,2 (78)	47,5	—SS—(64); —SSS—(36)	$3,00=3,17>3,36$
5	R^*OLi ****	283	44,7 (70)	43,0	—SS—	3,00
6	R^*OLi	320	56,3 (90)	45,1	—SS—(87); —SSS—(13)	$3,00=3,17>3,36$
7	трет.BuOLi	136	32,0 (48)	42,1	—S—(10); —SS—(90)	$3,00=3,17$
8	трет.BuOLi	208	41,3 (67)	49,8	—SS—(41); —SSS—(59)	$3,00=3,17<3,36$
9	трет.BuOLi	281	50,4 (97)	54,3	—SSS—	3,36

* Выход полимера от исходного ЦГС не должен превышать 64,0% при образовании ПЦГС-2 и 52,0% при образовании ПЦГС-3; в скобках — истинные значения выхода полимеров с учетом содержания серы в них.

** Точность определения серы $\pm 0,5\%$; содержание серы для ПЦГС-1 — 28,07%; ПЦГС-2 — 43,84%; ПЦГС-3 — 53,94%.

*** Из сопоставления данных элементного анализа, ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии:
 —S— — содержание ПЦГС-1 не менее 95%; —SS— — содержание ПЦГС-2 не менее 90%;
 —SSS— — содержание ПЦГС-3 не менее 90% (в скобках — содержание структур, %).

**** Полученный ПЦГС-2 имеет $[\alpha]_{546}^{25} = 15,85^\circ$ ($c=5,93 \text{ г/дл}$, бензол).

Аналогичная каталитическая система формируется при использовании некоторых алкоголятов лития в качестве катализаторов для эстафетной полимеризации ПРС [17]. Однако в этом случае ПРС полимеризуется со значительным индукционным периодом, связанным с необходимостью образования активной компоненты каталитической системы — тиолятов лития — по медленно протекающей реакции между ПРС и алкоголятами лития [17]. При полном расходе алкоголята лития на образование тиолятов лития, что происходит при полимеризации ПРС в полярном растворителе ТГФ, образуется только полипропиленсульфид [17].

* Авторы выражают благодарность Т. Н. Кузьминой и С. Л. Алиевой за участие в исследовании полимеров.

В табл. 1 представлены данные по анионной полимеризации ЦГС на некоторых катализитических системах, приводящих, как и в случае ПРС, к полимерам с различным содержанием серы. В отличие от эстафетной полимеризации ПРС [10, 17] в ряде случаев образуются полимеры ЦГС с содержанием серы, характерным для трисульфидного полимера.

Для изучения структуры образующихся полимеров, которые могут состоять из различных сочетаний мономерных звеньев с моно-, ди- и полисульфидными связями, были использованы методы элементного анализа, ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии.

Известно, что в ИК-спектрах втор-алкилсульфидных соединений в области $600\text{--}630\text{ см}^{-1}$ проявляется полоса валентных колебаний группы >CH-S- , частота которой понижается на $20\text{--}25\text{ см}^{-1}$ в ряду меркаптан —

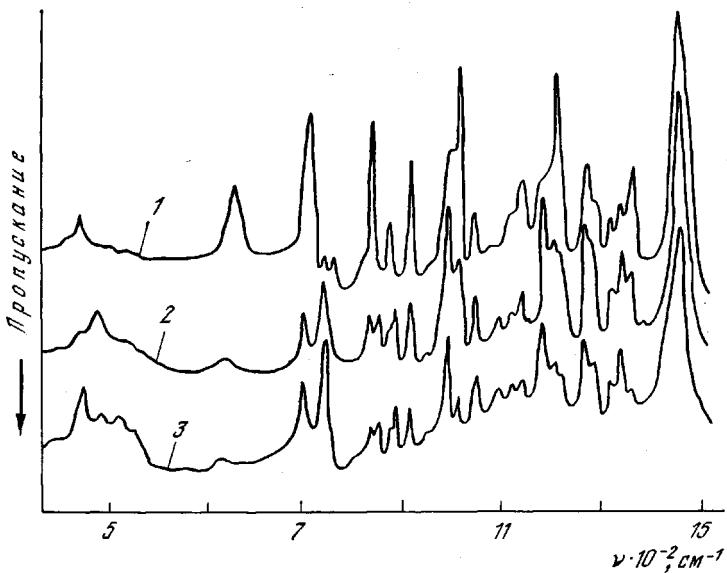


Рис. 1. ИК-спектры (таблетки с КBr): 1 — ПЦГС-1 (опыт 1), 2 — ПЦГС-2 (опыт 6), 3 — ПЦГС-3 (опыт 9)

сульфид — дисульфид [16, 18]. Принято считать [18], что это не характерно для соответствующих производных циклогексана, так как в их ИК-спектрах эта полоса отсутствует [16]. Тем не менее такая закономерность соблюдается в случае полимеров ЦГС — отчетливые полосы при 625 и 612 см^{-1} должны быть отнесены, соответственно, к валентным колебаниям группы >CH-S- и >CH-SS- , учитывая содержание серы в исследованных полимерах (рис. 1). Закономерное понижение частоты, выявленное для полосы С—S-колебаний в ИК-спектрах циклогексилмеркаптана, дициклогексилсульфида и дициклогексилдисульфида (707 , 696 и 689 см^{-1} соответственно [16]), слабо проявляется также в случае ПЦГС-1 и полимеров с повышенным содержанием серы (705 и 700 см^{-1} соответственно).

Как и в случае полипропилендисульфида [9], в спектрах полимеров с повышенным содержанием серы наблюдаются низкочастотные полосы при 485 и 508 см^{-1} , характерные для валентных колебаний связей —SS— [18] и отсутствующие в ИК-спектрах ПЦГС-1. Их большая интенсивность относительно полосы при 612 см^{-1} может указывать на существование R—SS—R-фрагментов цепи в гош-конформации, так как в транс-форме колебания группы —SS— неактивны в ИК-спектрах [16, 18].

В ИК-спектрах ПЦГС-1 проявляются также менее интенсивные чем 625 см^{-1} полосы при 450 , 468 и 520 см^{-1} , которые заметны и в спектрах полимеров с повышенным содержанием серы в виде плеча на более интен-

сивных полосах 485 и 508 см^{-1} . Они могут быть отнесены к концевым тиольным или циклогексенилсульфидным группам, так как с увеличением молекулярной массы полимеров их интенсивность уменьшается.

Дополнительными признаками образования полимеров с повышенным содержанием серы являются также: а) значительное понижение интенсивности полос 840 , 1010 , 1200 и 1355 см^{-1} ; б) увеличение интенсивности полос 990 , 1180 и 1335 см^{-1} , которые в ПЦГС-1 проявляются в виде плеча на более интенсивных полосах 1010 , 1200 и 1355 см^{-1} ; в) появление слабых полос при 852 , 880 и 1215 см^{-1} ; г) низкочастотное смещение полосы 1270 см^{-1} (с плечом при 1285 см^{-1}) в ПЦГС-1 до 1262 см^{-1} (с плечом при 1280 см^{-1}) в ПЦГС-2. Зависимость интенсивности этих полос от содержания серы в полимерах может быть связана с изменением их конформации.

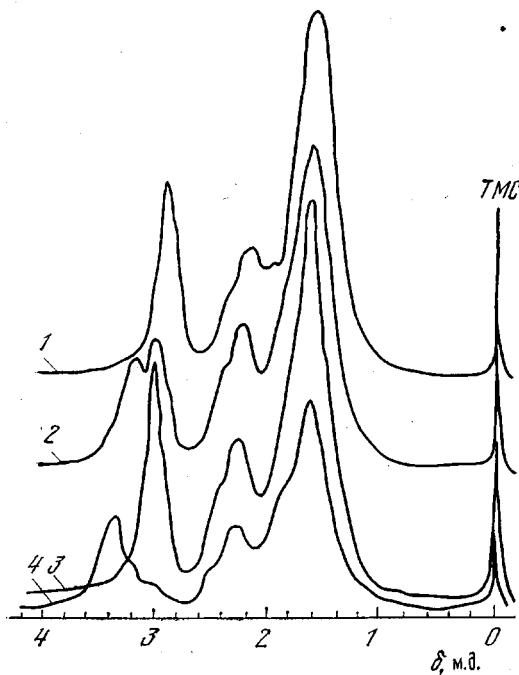


Рис. 2

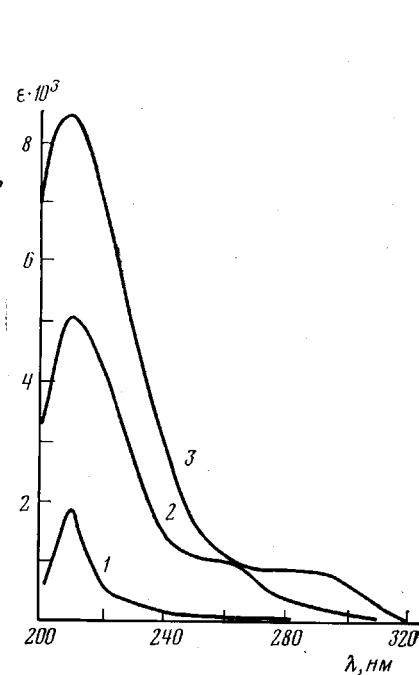


Рис. 3

Рис. 2. ПМР-спектры (в CCl_4): 1 – ПЦГС-1 нестереорегулярный (опыт 1), 2 – ПЦГС-2 (опыт 6); 3 – ПЦГС-2 стереорегулярный (опыт 5), 4 – ПЦГС-3 (опыт 9)

Рис. 3. УФ-спектры (в циклогексане): 1 – ПЦГС-1 (опыт 1); 2 – ПЦГС-2 (опыт 6) и 3 – ПЦГС-3 (опыт 9)

онного равновесия, так как эти полосы характерны для С–С-колебаний циклогексанового ядра [18] и широко используются при конформационном анализе производных циклогексана [19]. В самом деле, ИК-спектры полипропиленсульфида и полипропилендисульфида одинаковы, кроме наличия в спектре последнего полос валентных колебаний связи $-\text{SS}-$ при 480 и 550 см^{-1} [9].

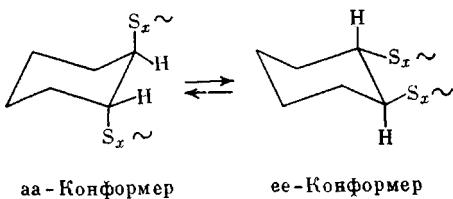
В области LiF для всех полимеров ЦГС характерны две полосы валентных колебаний CH_2 -группы при 2860 и 2940 см^{-1} .

Более конкретные данные о структуре полимеров ЦГС были получены при изучении их ПМР-спектров (рис. 2). Из сопоставления спектров полилициклогексеноксида, который, по данным ПМР-спектров, имеет полигран-*транс*-1,2-структуру [4], и ПЦГС-1 (форма и положения сигналов в ПМР-спектрах ПЦГС-1 примерно одинаковы в CHCl_3 и CCl_4) следует, что метиновые протоны проявляются в виде симметричных одиночных сигналов

при 3,46 и 2,88 м.д. соответственно. Положения СН-сигналов согласуются с электроотрицательностью гетероатомов, а отношение интенсивностей $I_{\text{CH}} : I_{\text{CH}_2} = 1 : 4$. Отсутствие расщепления СН-сигнала указывает не только на химическую эквивалентность СН-протонов в полициклогексеноксиде и ПЦГС-1, т. е. на структурную однородность этих полимеров, но и на быстрое установление конформационного равновесия, что характерно для многих *транс*-1,2-дизамещенных производных циклогексана [20].

Однако в полимерах ЦГС с повышенным содержанием серы (более 28,07%, табл. 1) наблюдается как расщепление, так и сдвиг в слабое поле сигнала СН-протонов, что может указывать на изменение химической структуры полимеров, так как отношение $I_{\text{CH}} : I_{\text{CH}_2}$ остается неизменным и равно 1 : 4.

Для отнесения этих сигналов мы предположили, что, как и в случае полимеров типа — $[\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_2 - \text{S}_x]_n$ с $x=1-6$ [21], отношение хим-сдвигов $\delta_{\text{CH}_2\text{S}_x} : \delta_{\text{CH}_2} = 2,152 : 2,88 = 0,748$ при $x=1$, рассчитанное из известных значений δ_{CH_2} и δ_{CH} для $\text{CH}_2 - \text{S}_x - \text{CH}_2$ [22] и ПЦГС-1, будет одинаково для последующих значений x полимеров ЦГС. При этом считали, что равновесное содержание диаксиальных аа- и диэкваториальных ее-конформеров для мономерных единиц этих полимеров примерно одинаково, так как аксиальные протоны проявляются в более сильном поле, чем экваториальные [20]



Рассчитанные таким образом вероятные положения СН-сигналов при 3,17 и 3,37 м.д. почти не отличаются от экспериментальных (табл. 2) и могут быть отнесены, соответственно, к СН-протонам ПЦГС-2 и ПЦГС-3.

Эти отнесения хорошо коррелируют с данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. Согласно такой корреляции, полимеры с полисульфидными связями ($x > 3$) не образуются, так как содержание серы во всех полимерах не превышает 54%, что характерно для ПЦГС-3, и в ПМР-спектрах отсутствуют сигналы в более слабом чем 3,36 м.д. поле.

Тем не менее в ПМР-спектрах многих дисульфидных полимеров наряду с химическим сдвигом 3,17 м.д. присутствует также интенсивный сигнал $\delta_{\text{CH}} = 3,00$ м.д. (рис. 2), являющийся единственным в спектре полимера опыта 5 (табл. 1). Так как содержание серы во всех случаях соответствует ПЦГС-2, то такое расщепление СН-сигнала может быть обусловлено или стереочувствительностью СН-протонов из-за различной стереорегулярности образцов ПЦГС-2, или достаточной устойчивостью аа- и ее-конформеров [20], или же возможным влиянием конформации группы —SS— [23]. Однако роль конформационных факторов незначительна, так как относительная интенсивность расщепленных сигналов СН-протонов не зависит от температуры (в пределах 30–95° в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$) и от растворителя (CCl_4 , CHCl_3 и C_6H_6). Поэтому расщепление СН-сигнала в ПЦГС-2 и их различная интенсивность связаны, по-видимому, с изменением стереорегулярности дисульфидных полимеров, которое может происходить при тиол-ди-сульфидном или дисульфид-дисульфидном обмене [10].

В отличие от формы сигнала остальных восьми протонов циклогексанового ядра в полициклогексеноксиде, который является уширенным и нерасщепленным (на основном сигнале 1,40 м.д. слабо проявляется плечо при 1,74 м.д.), во всех полимерах ЦГС этот сигнал расщеплен на два уширенных сигнала с различными химическими сдвигами с соотношением

интенсивностей, равным 1 : 3 для ПЦГС-1 при 2,16 и 1,55 м.д., для ПЦГС-2 с различной стереорегулярностью при 2,25 и 1,60 м.д., а для ПЦГС-3 при 2,30 и 1,64 м.д. Расщепление CH_2 -сигнала с соотношением интенсивностей, равным не 1 : 1, а 1 : 3, может быть объяснено более сильным влиянием поляризуемости серы только на два из четырех близкорасположенных $\beta\text{-CH}_2$ -протонов в каждой мономерной единице полимеров ЦГС. Такое смещение в слабое поле по сравнению с алкиловыми эфирами характерно и для $\beta\text{-CH}_3$, $\beta\text{-CH}_2$ - и $\beta\text{-CH}$ -сигналов алкилсульфидов и проявляется также для CH_3 -протонов в полипропиленсульфиде и полипропилендисульфиде ($\delta_{\text{CH}_3}=1,37$ и 1,43 м.д. соответственно в отличие от $\delta_{\text{CH}_3}=1,13$ м.д. для полипропиленоксида) [10].

Таблица 2
Химические сдвиги $\text{CH}-\text{S}_x-\text{CH}$ -протонов в полимерах ЦГС

Соединение	Значения δ (м.д.) * для соединений со значениями x				
	1	2	3	4	6
$\text{CH}_3-\text{S}_x-\text{CH}_3$	2,152	2,375	2,521	2,615	2,663
Полимеры ЦГС	2,88	3,17/3,17	3,36/3,37	**/3,50	**/3,57

* Для получения ЦГС с $x \geq 2$ в знаменателе приведены вычисленные значения.

** Сигналы отсутствуют.

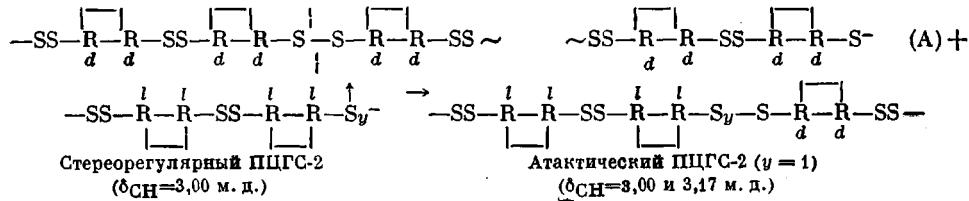
Дополнительные данные о структуре полимеров ЦГС были получены с помощью УФ-спектрометрии (рис. 3). В УФ-спектрах ПЦГС-1 наблюдается симметричная полоса $n_s-\sigma^*$ перехода C—S—C-группы $\varepsilon_{209}=1850$ со слабо проявляющейся полосой $n_p-\sigma^*$ перехода при 230 нм, что характерно для некоторых диалкилсульфидов [24]. В отличие от ПЦГС-1 в УФ-спектрах ПЦГС-2 присутствуют более интенсивная и уширенная полоса при 210 нм ($\varepsilon=5000$) и отчетливая полоса при 260 нм ($\varepsilon \approx 1000$), характерная для $n-\sigma^*$ перехода C—SS—C-группы (для полипропилендисульфида [10] и полиэтиленформальдисульфида [25] в диоксане $\varepsilon_{255}=450$ и 725 соответственно). В полимерах с содержанием серы, соответствующим ПЦГС-3 (опыт 9), кроме более интенсивной полосы при 210 нм ($\varepsilon=8500$), присутствует также полоса при 290 нм ($\varepsilon=850$), что характерно для диалкилтрисульфидов (для $\text{CH}_3-\text{S}_3-\text{CH}_3$ в гексане $\varepsilon_{212}=12\,000$ и $\varepsilon_{285}=320$ [24–26]).

Полисульфидные связи не образуются, так как не наблюдается батохромного сдвига длинноволновой полосы, которая, как и коротковолновая полоса, становится весьма интенсивной в диалкилполисульфидах (ε_{\max} для диметилтетрасульфида в циклогексане $\varepsilon_{207}=18\,600$ и $\varepsilon_{302}=1860$ [26], полиэтилентетрасульфида в дихлорэтане $\varepsilon_{290}=2510$, дициклогексилгексасульфида в CHCl_3 $\varepsilon_{315}=3700$ и S_8 в CHCl_3 $\varepsilon_{285}=3160$ [25]).

Данные о химической структуре полученных полимеров позволили выявить некоторые закономерности эстафетной полимеризации ЦГС, в результате которой в отличие от ПРС [9, 10] могут быть получены также трисульфидные полимеры. Сопоставление данных по анионной полимеризации ПРС [10, 17] и ЦГС (табл. 1) на катализитических системах, вызывающих полимеризацию этих мономеров, показывает, что, несмотря на большую основность [27] и напряженность трехчленного цикла бициклического ЦГС, все же более активным мономером является ПРС. Это может быть связано с более сильным влиянием пространственных факторов на реакцию нуклеофильного раскрытия 1,2-дизамещенного эписульфидного кольца ЦГС [28] и указывает на анионный характер процесса полимеризации, так как в электрофильных реакциях [28] и при катионной полимеризации [27] ЦГС активнее пропиленсульфида.

Однако под действием алкоголятов металлов — изопропилата алюминия и LiOR* — которые из-за возможного существования их в сильно ассоциированной форме были инертными по отношению к ПРС [9, 17], циклогексенсульфид превращается, соответственно, в ПЦГС-1 и ПЦГС-2. По-видимому, относительно более основный ЦГС [27] благоприятствует эффективной сольватации малоактивных ассоциатов этих алкоголятов, что должно способствовать их взаимодействию с ЦГС с образованием тиолят анионов, являющихся активным компонентом каталитической системы [17]. Факт образования ПЦГС-2 под действием хирального LiOR* указывает на неполный расход его при формировании активных центров полимеризации, так как тиолят лития приводят только к ПЦГС-1 (опыт 3). Это подтверждается также успешным протеканием асимметрической полимеризации мезомерного ЦГС (опыт 5), так как константа $\lambda_c=256 \text{ нм}$, найденная при обработке кривой дисперсии оптического вращения ПЦГС-2 по уравнению Друде [10], согласуется с положением $\lambda_{\max}=260 \text{ нм}$ хромофора $-\text{SS}-$ в УФ-спектрах ПЦГС-2.

Следует отметить, что активность алкоголятов лития (по истинному выходу полимеров) и вероятность образования трисульфидных полимеров при высоких конверсиях ЦГС (опыты 7–9) увеличиваются в ряду R^*OLi , *изо*- PrOLi и трет. BuOLi (опыты 5, 4 и 9). Это отличается от ПРС, при различных конверсиях которого образуется только полипропиленсульфид [17]. Образованию трисульфидных связей в полимерах предшествует значительное изменение стереорегулярности ПЦГС-2 (сравни ПМР-спектры полимеров, полученных в опытах 5 и 6). По-видимому, с увеличением конверсии менее реакционноспособного ЦГС уменьшается вероятность протекания реакции нуклеофильного раскрытия ЦГС и увеличивается возможность протекания реакции тиол-дисульфидного обмена [17], вызывающей понижение стереорегулярности ПЦГС-2 (опыты 5 и 6).



Высокая скорость превращения ПЦГС-2 в ПЦГС-3 (опыты 7–9) согласуется с протеканием реакции тиол-дисульфидного обмена и указывает на незначительное влияние конверсии ЦГС на скорость его десульфирования. При этом тиолят-анионы типа А, образующиеся по обменной реакции, при десульфировании ЦГС будут превращаться в дисульфид-анионы ($y=2$), которые, атакуя связь $-\text{SS}-$ ПЦГС-2, должны приводить к образованию полимеров с трисульфидными связями и генерировать тиолят-анионы типа А. Избирательное превращение ПЦГС-2 в ПЦГС-3 (опыт 9) и почти полное отсутствие полисульфидных связей можно объяснить высокой реакционноспособностью связи $-\text{SS}-$ в ПЦГС-2 из-за значительных пространственных препятствий, создаваемых *транс*-1,2-заместителями в дизэкваториальной ориентации [29].

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
8 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Van Tamelen, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
2. M. Mousseron, M. Bousquet, O. Marret, Bull. Soc. chim. France, 1948, 84.
3. C. C. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1949, 282.
4. R. Baekai, J. Polymer Sci., A1, 2777, 1963.
5. J. K. Stile, J. A. Empen, J. Polymer Sci., 5, A-1, 273, 1967.
6. M. F. Bouvier, N. Spassky, P. Sigwalt, Compt. rend., C264, 494, 1967.

7. S. Boileau, J. C. Muller, Compt. rend., C268, 2281, 1969.
8. T. Hiramoto, M. Nishii, V. Fiala, H. Yamaoka, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2257, 1973.
9. A. D. Aliev, B. A. Krentsel, G. M. Mamediarov, I. P. Solomatina, E. P. Tiurina, Europ. Polymer J., 7, 1721, 1971.
10. А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, А. Ю. Кошевник, Ж. Жумабаев, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А19, 173, 1977.
11. И. П. Соломатина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Азерб. химич. ж., 1976, № 4, 79.
12. A. D. Aliev, Zh. Zhumabaev, B. A. Krentsel, I. P. Solomatina, Abstract book of VI International Symposium on Organic Sulf. Chem., В30, Bangor, 1974.
13. А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, Ж. Жумабаев, С. Л. Алиева, Б. А. Кренцель, Авт. свид. 516711, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 21, 54.
14. F. G. Bordwell, H. M. Andersen, B. M. Pitt, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1082, 1954.
15. Синтезы органических препаратов, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 561.
16. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 46, 429, 1950.
17. А. Д. Алиев, Ф. Д. Гасанов, Т. К. Хаммадов, Азерб. химич. ж., 1978, № 4, 72.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 48, 500.
19. О. Д. Ульянова, М. К. Островский, Ю. А. Пентин, Ж. физ. химии, 44, 1013, 1970.
20. N. S. Zefirov, L. G. Gurvich, A. S. Shashkov, M. Z. Krimer, E. A. Vorobiova, Tetrahedron, 32, 1211, 1976.
21. R. M. Fitch, D. C. Helgeson, J. Polymer Sci., C22, 1101, 1969.
22. D. Grant, J. R. Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1450, 3012, 1964.
23. А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, Б. А. Кренцель, Тезисы III Всесоюзной конференции по стереохимии и конформационному анализу, Сумгайит, 1976, стр. 27.
24. Г. Ф. Большаков, В. С. Вагаго, Ф. Б. Агрест, Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений, «Химия», 1969.
25. H. P. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 394.
26. S. D. Thompson, D. G. Carroll, F. Watson, M. O'Donnell, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys., 45, 1367, 1966.
27. M. F. Bouvier, N. Spassky, Compt. rend., C268, 35, 1969.
28. A. Oddon, J. Wyld, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1603, 1607.
29. А. Д. Алиев, В. Л. Ходжаева, Ф. Д. Гасанов, Тезисы IV Всесоюзного совещания по динамической стереохимии и реакционной способности, Одесса, 1977, стр. 3.

**THE SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF MONO-, DI-
AND TRISULFIDE POLYMERS FORMED AT THE ANIONIC POLYMERIZATION
OF CYCLOHEXENESULFIDE**

Aliev A. D., Koshevnik A. Yu., Gasanov F. D.

Summary

A principle possibility of obtaining di- and trisulfide polymers at the chain polymerization of cyclohexenesulfide under the action of lithium alcoholates is shown. The structure of the polymers obtained is studied and a possible mechanism of the formation of trisulfide polymers is presented.
