

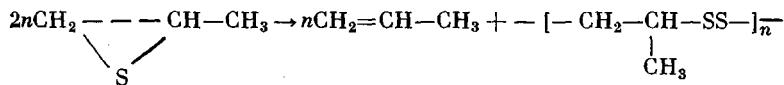
УДК 541.64:543.422.23

**ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПОЛИПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА  
И ПОЛИПРОПИЛЕНДИСУЛЬФИДА, ПОЛУЧЕННЫХ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА  
НА ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Алиев А. Д., Алиева С. Л., Кренцель Б. А.**

Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  показывают, что полипропиленсульфид, полученный при полимеризации пропиленсульфида на тиолятах (или алкилах) лития, является атактическим и содержит до 10% дисульфидных связей и структурно нерегулярных звеньев. Их комплексы с алкоголятами лития или трет-бутилатом лития приводят в основном к образованию структурно однородных дисульфидных полимеров, которые, однако, являются стерео- и структурно-нерегулярными из-за возможного протекания обменных реакций. Учет пространственного влияния заместителей и данные температурной зависимости спектров полученных полимеров позволили сделать отнесение сигналов, отличающееся от ранее предполагаемых. Более высокие величины температурных коэффициентов  $\Delta\delta/\Delta T$  химических сдвигов  $\text{CH}_2-\text{SS}-$  и  $\text{CH}-\text{SS}-$  углеродных атомов основной цепи, по сравнению с  $\Delta\delta/\Delta T$  боковых  $\text{CH}_3$ -групп, указывают на значительное влияние температуры на конформацию дисульфидных групп макроцепи.

Известно, что полимеризация пропиленсульфида под действием алкилов и тиолятов лития приводит к образованию полипропиленсульфида (ППС) [1—3], для которого отсутствуют данные о стерео- и структурной регулярности макроцепи. Комплексы этих катализаторов с алкоголятами лития вызывают необычную полимеризацию пропиленсульфида, которая сопровождается значительным выделением пропилена и образованием полипропилендисульфида (ППДС) [3, 4]. Эти катализаторы позволяют получать полимеры с регулируемым содержанием дисульфидных связей  $-\text{SS}-$ , достигающим 100% [4]. Полимеризация, реализуемая по схеме



протекает по эстафетному механизму [4] путем строгого чередования реакций десульфирования пропиленсульфида растущим тиолят анионом (выделение пропилена) и нуклеофильного раскрытия эписульфидного цикла образующимся дисульфид анионом.

Эстафетный механизм полимеризации пропиленсульфида не исключает возможности образования структурно однородного (только  $-\text{SS}-$ связи) и регулярного («голова к хвосту») ППДС. Некоторым подтверждением этому служат данные ПМР-спектроскопии и дисперсии оптического вращения ППДС [4]. Отсутствуют также количественные данные о стереорегулярности ППДС, хотя доказано некоторое преобладание изотактических мономерных звеньев [3—5]. Тем не менее образование стерео- и структурно-регулярного и однородного ППДС могут препятствовать двухстадийность процесса и высокая реакционноспособность  $-\text{SS}-$ связи в обменных реакциях [4].

Ранее использованные нами методы элементного анализа, химического превращения, дисперсии оптического вращения, УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии позволяют получать в основном качественную информацию о структуре ППДС [3, 4].

Широкие возможности при исследовании химической и пространственной структуры ППС предоставляет спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  [6]. Однако из-за сложности спектров этот метод дает неопределенные сведения о структуре полимеров ПС с содержанием —SS-связей до 50% [7].

Цель данной работы — выяснение возможности анализа распределения моно- и дисульфидных звеньев, а также стерео- и структурной регулярности различных образцов ППС и ППДС с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Эта информация может быть весьма полезной при изучении тонких особенностей процесса эстафетной полимеризации различных эписульфидов [4], являющегося общим методом получения дисульфидных полимеров [8].

Условия получения ППС и ППДС из рацемического *dl*-пропиленсульфида описаны в работах [3, 4]. Хиральные (S) (—) ППС и (S) (—) ППДС получены из (S) (—) пропиленсульфида по условиям, описанным в работе [4]. (S) (—) Пропиленсульфид с  $[\alpha]_D^{25} = -43,8^\circ$  (без растворителя) и энантиомерной чистотой 85,5% синтезирован по методике работы [9]. Регистрацию спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  проводили при одинаковых условиях в режиме полной (рис. 1) или неполной (рис. 2) развязки от протонов на спектрометре «Джеол FX-100» на частоте 25,05  $\text{MHz}$  и импульсной технике фурье-преобразования. Число накоплений от 2500 до 6000. Количественные определения осуществляли по высоте сигналов [10] и по данным интегрирования в режиме фурье-преобразования сигналов, которые дают сопоставимые результаты. Положение сигналов выражено в  $\text{м.д.}$  относительно тетраметилсилина (внутренний стандарт).

Известно, что ПМР-спектроскопия из-за сложности спектров и перекрывания сигналов не дает полной информации о стерео- и структурной регулярности ППС [6] и ППДС [4], но позволяет определить их структурную однородность с 10–15%-ной точностью [4]. Несмотря на сложный вид спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров с 50%-ным содержанием —SS-связей [7], можно было предположить, что, как и в случае ППС [6], спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ППДС будут более простыми.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров пропиленсульфида, полученных под действием некоторых литийорганических катализаторов (табл. 1).

Принимая, что мономерные единицы А образуются при нормальном (по связи  $\text{CH}_2-\text{S}$ ), а Б при аномальном (по связи  $-\text{CH}-\text{S}$ ) раскрытии ПС, возможны структуры AAA, AAB,ABA и БАА и проявление в спектрах структурно-однородных, но стерео- и структурно-нерегулярных ППС до 16 сигналов (12 из них выявлены в работах [6, 11]) и ППДС до 6 сигналов, если учитывать пространственные эффекты  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -заместителей на химические сдвиги углеродных атомов [13, 14], влияние  $\gamma$ -эффекта [12, 13] и выявленную нами чувствительность  $\text{CH}-\text{S}$  углеродного атома AAA структур ППС к триадам. При структурной неоднородности этих полимеров возможно значительное усложнение спектров [7] из-за появления дополнительных сигналов, наиболее вероятные из которых приведены в табл. 2.

Спектр полимера, полученного из *dl*-пропиленсульфида на RSLi (опыт 1), характерен для атактического ППС, так как кроме наличия синглетных  $\text{CH}_2-\text{S}$ - и  $\text{CH}_3$ -сигналов при  $\delta=38,5$  и  $20,6 \text{ м.д.}$  соответственно наблюдается также расщепленный сигнал стереочувствительного  $\text{CH}-\text{S}$ -углеродного атома «голова к хвосту» AAA структур изотактических диад при  $\delta=41,0 \text{ м.д.}$  и синдиотактических диад при  $\delta=41,2 \text{ м.д.}$  [6, 11]. Однако полимер структурно регулярен, так как интенсивность сигналов стереочувствительной  $\text{CH}-\text{S}$ -группы ABA структур при  $39,9$  и  $39,5 \text{ м.д.}$  незначительна, а два дублетных  $\text{CH}-\text{S}$ -сигнала возможных AAB и БАА структур, которые должны располагаться между  $41,0$  и  $39,9 \text{ м.д.}$  (табл. 2), отсутствуют или проявляются слабо. Это свидетельствует о преимущественном



Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$  25%-ных растворов ППС (1, 2) и ППДС (6, 7) в  $\text{CCl}_4$  при  $60^\circ$  (номера спектров соответствуют номерам опытов в табл. 1)

раскрытии пропиленсульфида по связи  $\text{CH}_2-\text{S}$ , осуществляется под действием тиолятов (или алкилов) лития. Тем не менее стереоспецифичность этих катализаторов, по-видимому, невысока, так как ППС имеет низкую стереорегулярность — сигналы 41,2 и 41,0 м.д, а также 39,9 и 39,5 м.д имеют почти одинаковую интенсивность.

Эти отнесения и выводы подтверждаются исследованием (S) (—) ППС, полученного из (S) (—) пропиленсульфида под действием  $\text{RSLi}$  (опыт 2). Спектр характерен в основном для стерео- и структурно-регулярного ППС [6], что согласуется с высокой оптической активностью полимера [7] и энантиомерной чистотой пропиленсульфида, равной 85,5% [9]. Так как при раскрытии молекул (S) (—) пропиленсульфида по связи  $-\text{CH}-\text{S}$  должна происходить инверсия конфигурации хирального центра, то нерасщепленный сигнал при 39,9 м.д должен быть отнесен к *синдио*-диадам [6], а не к *изо*-диадам [11]. Заметное плечо, проявляемое при 41,1 м.д (рис. 1, опыт 2), может указывать на триадную чувствительность  $\text{CH}-\text{S}$ -углеродного атома в ППС, которую следовало ожидать из возможного влияния  $\gamma$ -эффекта [13], являющегося главным фактором, определяющим стереохимический сдвиг [12].

В отличие от ППС в спектрах ППДС синглетный сигнал  $\text{CH}_3$ -группы расположен при 19,05 м.д. Необычный сильнопольный сдвиг его связан, по-видимому, с влиянием  $\gamma$ -эффекта, увеличивающего электронную плотность на  $\text{CH}_3$ -углеродном атоме из-за усиленной поляризации C—H-связей

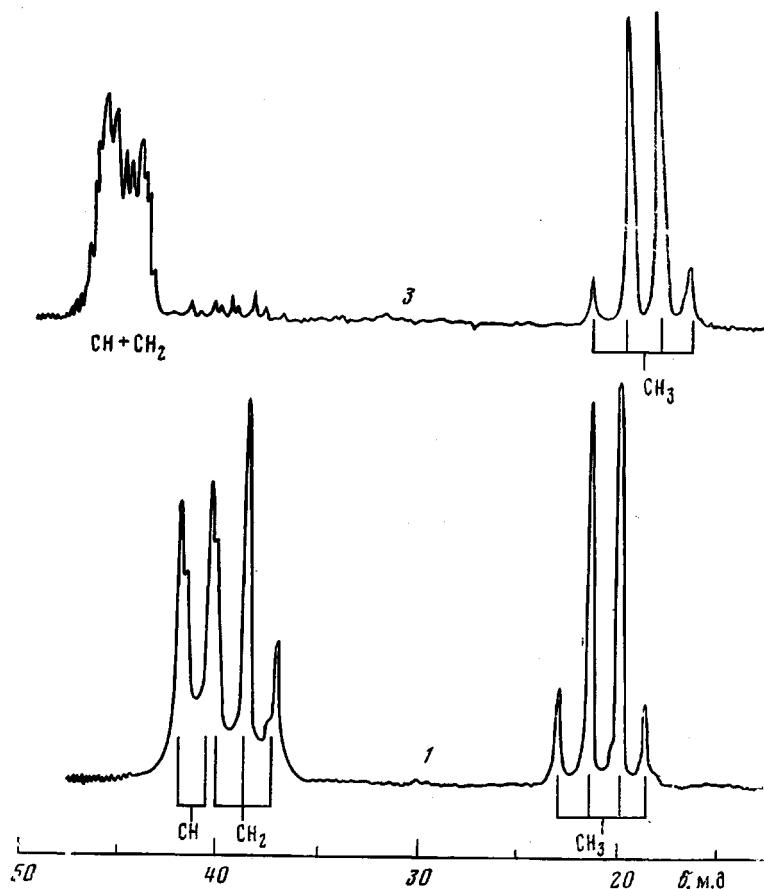
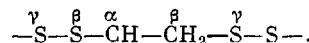


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (с неполной развязкой от протонов) 25%-ных растворов ППС (1) и ППДС (3) в  $\text{CCl}_4$  при  $60^\circ$  (номера спектров соответствуют номерам опытов в табл. 1)

атомами серы в  $\gamma$ -положениях



Это со-

гласуется со слабопольным сдвигом  $\text{CH}_3$ -протонов в ПМР-спектрах ППДС относительно  $\text{CH}_3$ -протонов ППС [4]. Однако усиление индуктивного эффекта, создаваемого дополнительным атомом серы при  $\alpha$ -углеродных атомах, вызывает естественный слабопольный сдвиг  $\text{CH}_2-\text{SS}$  и  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигналов ППДС, которые проявляются в виде сложного мультиплета с отчетливыми пиками при 44,6; 45,0; 45,5; 46,0 и 46,4 м.д.

Правильность такого отнесения следует из сравнения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  ППС и ППДС при неполном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами (рис. 2). Однако это в некоторой степени не согласуется с интерпретацией спектров полимеров, содержащих до 50% —SS-связей и получающихся при полимеризации пропиленсульфида на алюминийорганических катализаторах [7]. В этих полимерах —SS-звеньям приписан мультиплетный  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигнал с пиками при 44,4; 45,7; 46,1 и 46,4 м.д и синглетные сигналы  $\text{CH}_2-\text{SS}$ - и  $\text{CH}_3$ -групп при 37,4 и 19,4 м.д соответственно [7].

Мультиплетный характер и различные интенсивности  $\text{CH}_2-\text{SS}$ - и  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигналов в области 44,6–46,4 м.д свидетельствуют о стерео-

Таблица 1

Некоторые свойства и структура полимеров, полученных при полимеризации пропиленсульфида на литийорганических катализаторах

(Мольное соотношение мономер : катализатор = 50, растворитель — толуол, объемное соотношение мономер : толуол = 1, температура полимеризации 20°, продолжительность 20–120 час, конверсия пропиленсульфида во всех опытах 85–95 %)

Опыт, №	Катализатор	Свойства полимеров			Структура полимеров по данным ЯМР $^{13}\text{C}$ , % а					
		$[\eta]_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$[\alpha]_D^{25}$	S, %	—SS-звенья	А-звенья	ABA + AAB		диады	
		$\eta_{\text{d}_{4/2}}$	$c = 0,5 \text{ в C}_6\text{H}_6$				$-\text{CH}-\text{SS}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	изо	синдио
1	RSLi <sup>б</sup>	0,060	—	43,4	~6	>90 <sup>в</sup>	—	—	—	—
2	RSLi <sup>б, г</sup>	0,075	166,0°	43,3	~5	>95 <sup>в</sup>	—	—	—	—
3	RSLi · dl – ROLi <sup>д</sup>	0,051	14,1°	58,4	98	82	55	58	42	36
4	<i>t</i> – <i>tert</i> -BuOLi <sup>е</sup>	0,069	—	57,9	95	83	56	54	46	34
5	RSLi · 2R*OLi <sup>ж</sup>	0,041	41,8°	55,6	(96)	(84)	(56)	(54)	(46)	(33)
6	RSLi · 3R*OLi	0,057	43,7°	56,0	83	84	56	54	46	32
7	RSLi · dl – ROLi <sup>д, г</sup>	0,044	356,1°	56,3	85	88	59	56	44	34
					(88 <sup>и</sup> )	(83)	(58)	(57)	(43)	(33)
						80	55	79	21	40

а Определена по отношению высот  $H$  или интегральных интенсивностей (в скобках) соответствующих (табл. 2) пиков: например, для —SS-звеньев —  $100 \cdot (H_{19,0} + H_{19,4}) / (H_{19,0} + H_{19,4} + H_{20,6} + H_{18,1})$ ; для дисульфидных А-звеньев — нормального раскрытия —  $100 \cdot (H_{44,6}/2 + H_{45,0}) / (H_{44,6} + H_{45,0})$ .

<sup>б</sup> RSLi представляет и.  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  SLi, получен из и.  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  SH и и. BuLi [4].

<sup>в</sup> Содержание изо- и синдио-диад для опыта 1 — 51 и 49%, для опыта 2 — 90 и 10%.

<sup>г</sup> Полимеризация (S) (—) пропиленсульфида с  $[\alpha]_D^{25} = 43,8^\circ$  (энантиомерная чистота 85,5% [9]).

<sup>ж</sup> Полимеризация пропиленсульфида с  $[\alpha]_D^{25} = 1,25^\circ$  проведена при соотношении мономер : RSLi = 35, dl — ROLi получен из dl-ментола и и. BuLi [4].

<sup>е</sup> Мольное соотношение пропиленсульфида : *t*–*tert*-BuOLi = 20.

<sup>ж</sup> R\*OLi представляет l-ментолят лития; получен из l-ментола и и. BuLi [4].

<sup>з</sup> Полимер содержит также 6% — S- и 7% — SSS-звеньев.

<sup>и</sup> Полимер содержит также 7% — S- и 5% — SSS-звеньев.

структурной нерегулярности образцов ППДС, полученных при глубоких конверсиях ПС (табл. 1). Тем не менее эти полимеры в основном структурно однородны, так как сигналы, характерные для ППС, почти отсутствуют (опыты 3 и 4) или малоинтенсивны (содержание моносульфидных ( $-S-$ ) звеньев в опытах 5–7 не превышает 15%). В отличие от ППС (опыт 1) в спектрах ППДС (опыты 5 и 6)  $\text{CH}-\text{S}$ -сигналы при 41,0 м.д (изо-диады) и 39,9 м.д (синдио-диады) интенсивнее сигналов 41,2 м.д (синдио-диады) и 39,5 м.д (изо-диады). Это косвенно свидетельствует о повышении стереоспецифичности тиолятов лития при их комплексовании с алкоголятами лития, что согласуется с успешным протеканием асимметрической полимеризации пропиленсульфида по эстафетному механизму [3, 4].

В спектрах некоторых образцов ППС и ППДС проявляются также слабые сигналы при 38,8; 37,4 и 19,4 м.д. Появление сигнала 38,8 м.д связано, по-видимому, с наличием  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2$ -групп АБА или БАА структур [11]. Сигналы при 37,4 и 19,4 м.д могут быть отнесены к  $\text{CH}_2-\text{S}-$  и

$\text{CH}_3$ -группам стыковых  $-\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$ -звеньев из-за возможного влияния электроотрицательности [13] атома серы в  $\gamma$ -положении ( $\gamma$ -эффект). При этом может происходить сильнопольный сдвиг сигналов углеродных атомов, расположенных, как и  $\text{CH}_3$ -группы ППДС и  $\text{CH}_2$ -группы липоевой кислоты [14], в  $\beta$ -положении к  $-\text{SS}-$ группе. Тогда не

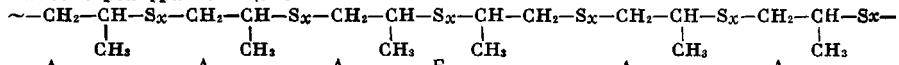
Таблица 2

Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ППС и ППДС<sup>a</sup> (при 60° в  $\text{CCl}_4$ )  
и их температурные коэффициенты  $\Delta\delta/\Delta T^b$

Структуры		Группы	ППС, $x=1$		струк- туры, №	ППДС, $x=2$	
№	типы		$\delta, \text{м.д}$	$\Delta\delta/\Delta T$		$\delta, \text{м.д}$	$\Delta\delta/\Delta T$
1	AAA	$\text{CH}-\text{S}_x$	41,0	0,001	1	45,5	0,011
2	БАА		40,5 (изо) — 40,8 (синдио)		2		
3	ААБ		изо и синдио > 40,0		3	46,0 (изо) и	0,017
4	ABA		39,5 (изо) 39,9 (синдио)		4	46,4 (синдио)	0,016
5	AAA	$\text{CH}_2-\text{S}_x$	38,5	0,002	5	45,0	0,019
6	ААБ		38,6		6		
7	БАА		<38,9		7	44,6	0,020
8	ABA		38,9		8		
9	AAA + БАА	$\text{CH}_3$	20,6	0,003	9		
10	ААБ + АВА		~20,9 (изо) ~21,1 (синдио)		10	19,05	0,008

Для стыковых звеньев<sup>c</sup>

- 11  $\text{A}_2\text{A}_1\text{A}_2 + \text{A}_2\text{A}_1\text{A}_1$   $\text{CH}-\text{S} 39,5$  (изо) и 39,9 (синдио);  $\text{CH}_2-\text{SS} > 45,0$ ;  $\text{CH}_3 < 20,6$   
 12  $\text{A}_1\text{A}_2\text{A}_2 + \text{A}_1\text{A}_2\text{A}_1$   $\text{CH}_2-\text{S} 37,4$ ;  $\text{CH}_3 19,4$ ;  $\text{CH}-\text{SS} > 46,4$

<sup>a</sup> Рассмотрен фрагмент цепи:<sup>b</sup> Температурная зависимость химических сдвигов изучена при 30—60° в  $\text{CCl}_4$  для (S)(—) ППС (опыт 1) и для (S)(—) ППДС (опыт 7).<sup>c</sup> Индексы 1 или 2 при А означают моно- или дисульфидные А-мономерные единицы соответственно.

исключено, что стереочувствительные  $\text{CH}-\text{S}$ -углеродные атомы стыковых  $-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-$ -звеньев также будут проявляться в сильном поле. Поэтому дублет 39,9 и 39,5 м.д., который характеризует  $\text{CH}-\text{S}$ -группы АБА структур в ППС, может быть также отнесен к  $\text{CH}-\text{S}$ -группам стыковых звеньев. В самом деле, в полимерах с 50%-ным содержанием —SS-связей и имеющих, по-видимому, более высокое содержание стыковых звеньев, интенсивности сигналов (39,8+39,4); 37,4 и 19,4 м.д. почти одинаковы и не сильно отличаются от интенсивности сигналов —S-звеньев (41,2+41,0); 38,5 и 20,6 м.д. [7]. Сравнение интенсивности сигналов от стыковых, моно- и дисульфидных звеньев указывает на статистическое распределение —SS-звеньев в полимерах пропиленсульфида, полученных на алюминий-органических катализаторах [7] и на тиолятах лития (опыты 1 и 2). Однако в ППДС (опыты 5—7) содержание стыковых звеньев незначительно из-за блочного распределения моно- и дисульфидных звеньев, что согласуется с закономерностями процесса эстафетной полимеризации пропиленсульфида [4].

Более сложной оказалась интерпретация спектров ППДС в области 44,6—46,4 м.д. Из рис. 2 трудно сделать какие-либо отнесения для  $\text{CH}_2-\text{SS}-$  и  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигналов. Сложным оказался также спектр (S)(—) ППДС, различия которого могут быть связаны с повышенной стереорегулярностью полимера, на что указывает его высокая оптическая активность (табл. 1).

Для правильного отнесения  $\text{CH}_2-\text{SS}$ - и  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигналов была изучена температурная зависимость спектров ППС и ППДС (табл. 2). Известно, что из-за изменения конформации —SS-группы температурный коэффициент оптического вращения  $\Delta[\alpha]_D/\Delta T$  ППДС в 5—6 раз выше, чем у ППС [15]. Подобным образом можно объяснить более высокий температурный коэффициент химических сдвигов углеродных атомов  $\Delta\delta/\Delta T$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дисульфидных соединений [16]. Кроме того, величи-

ны  $\Delta\delta/\Delta T$  зависят от положения углеродного атома относительно серы — для цистеина  $C_\alpha$  0,010 и  $C_\beta$  0,011 ( $-\overset{\beta}{\text{CH}}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{SH}$ ), а для его дисульфидного производного  $C_\alpha$  0,017 и  $C_\beta$  0,025 [16].

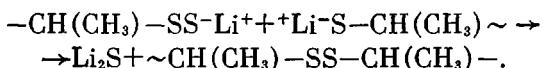
Из данных табл. 2 следует, что лишь в случае ППДС наблюдается сильная зависимость положения всех сигналов от температуры, причем величины  $\Delta\delta/\Delta T$  зависят не только от степени замещения и положения атомов углерода относительно серы [16], но и от их расположения в полимере — величины  $\Delta\delta/\Delta T$  более высоки для  $\text{CH}_2-\text{SS}-$  и  $\text{CH}-\text{SS}-$ углеродных атомов макроцепи, чем для боковых  $\text{CH}_3$ -групп ППДС. Это свидетельствует о значительном влиянии температуры на конформацию  $-\text{SS}-$ группы макроцепи, что согласуется с данными температурной зависимости дисперсии оптического вращения ППДС [15].

Предполагая, что  $\text{CH}_2-\text{SS}-$ группы проявляются в более сильном поле, чем  $\text{CH}-\text{SS}-$ группы [14], и учитывая различия в величинах  $\Delta\delta/\Delta T$  (табл. 2), можно считать, что сигналы 46,4; 46,0 и 45,5 м.д относятся к  $\text{CH}-\text{SS}-$ группам, а сигналы 45,0 и 44,6 м.д — к  $\text{CH}_2-\text{SS}-$ группам. Вследствие  $\gamma$ -эффекта заместителей  $-\overset{\gamma}{\text{CH}}-\text{SS}-\overset{\alpha}{\text{CH}}-$  углеродные атомы (ABA+ +AAB) структур могут быть стереочувствительными, что подтверждается расщеплением  $\text{CH}-\text{SS}-$ сигнала (45,9 и 46,2 м.д) в спектре  $[\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{S}-]_2$  [7], являющегося, по-видимому, смесью мезо- и рацемических форм. В то же время, подобно 1,4-циклическим полипентадиенам [12],  $\text{CH}-\text{SS}-$ углеродные атомы (BAA+AAB) структур в ППДС должны быть нестереочувствительными из-за удаленного 1,5-расположения  $\text{CH}_3$ -групп. Поэтому в соответствии с пространственными эффектами  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -заместителей слабопольные  $\text{CH}-\text{SS}-$ сигналы 46,0 и 46,4 м.д могут быть отнесены к (ABA+AAB) структурам. Это подтверждается изучением спектров (S) (—) ППДС. Несмотря на наличие в нем 15%  $-\text{S}-$ звеньев, возможным проявлением слабых  $\text{CH}-\text{SS}-$  и  $\text{CH}_2-\text{SS}-$ сигналов стыковых звеньев можно пренебречь вследствие блочного распределения моно- и дисульфидных звеньев. Это подтверждается проявлением только 5 сигналов во всех спектрах ППДС в области 44,6–46,4 м.д. Полагая, что (S) (—) ППДС стереорегулярен и его структурная нерегулярность создается обменными реакциями, а не путем аномального раскрытия (S) (—) пропиленсульфида, факт заметного повышения интенсивности сигнала 46,0 м.д при значительном ослаблении сигнала 46,4 м.д можно объяснить увеличением доли изо-диад за счет уменьшения доли синдио-диад (ABA+ +AAB) структур.

Из сопоставления всех спектров ППДС и отнесения химических сдвигов (табл. 2) следует, что при эстафетной полимеризации пропиленсульфида образуются в основном структурно-однородные дисульфидные полимеры. Однако эти полимеры имеют низкую стерео- и структурную регулярность, чем ППС (табл. 1), несмотря на некоторое повышение стереоспецифичности литийалкоголятных катализаторов. По-видимому, это связано с протеканием обменных реакций [4] путем атаки растущего тиолят аниона *ddd*-цепи на любой из атомов серы  $-\text{SS}-$ связи энантиомерной *ll*-цепи. Так, сильное падение выхода ППДС после полной конверсии пропиленсульфида [3] связано, по-видимому, с циклоолигомеризацией [17] путем внутримолекулярной атаки растущего тиолят аниона на  $-\text{SS}-$ связь макроцепи. Протекание обменных реакций подтверждается также наличием в спектрах ряда образцов ППДС слабого  $\text{CH}_3$ -сигнала трисульфидных звеньев при 18,1 м.д (табл. 1, рис. 1), которые могут образовываться по схеме работы [8]



Наблюдаемое несоответствие интенсивностей  $\text{CH}-\text{SS}$ - и  $\text{CH}_2-\text{SS}$ -сигналов нерегулярных структур  $-\text{CH}-\text{SS}$ -сигналы  $46,0+46,4 \text{ м.д}$  интенсивнее  $\text{CH}_2-\text{SS}$ -сигнала  $44,6 \text{ м.д}$  — связано с возможным созданием структурной нерегулярности по реакции нуклеофильного замещения по схеме работы [4]:



Из анализа ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров ППС, ППДС и известных ЯМР  $^{13}\text{C}$  данных дисульфидных соединений [7, 14, 16] были сделаны следующие выводы:  $\alpha$ —SS-группы сдвигают  $\text{CH}-\text{SS}$ -сигнал в более слабое поле, чем  $\text{CH}_2-\text{SS}$ -сигнал;  $\beta$ —SS-группы или атомы серы в  $\gamma$ -положении сдвигают сигналы в сильное поле, причем влияние  $\alpha$ —SS-группы сильнее влияния  $\beta$ —SS-группы; атомы серы в  $\beta$ -положении сдвигают сигнал в слабое поле;  $\gamma$ -алкильные группы и их дальнейшее замещение сдвигают сигнал в слабое поле в меньшей степени, чем  $\alpha$ -алкильные группы;  $\beta$ -алкильные группы с заместителями сдвигают сигнал в сильное поле. Эти выводы позволяют предсказать относительное положение сигналов в спектрах ППС и ППДС (табл. 2) и объяснить малую разницу в положениях химических сдвигов  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_2$ -групп структурно регулярного ППДС, равную  $\Delta\delta=45,5-45,0=0,5 \text{ м.д}$ , по сравнению с  $\Delta\delta=41,0-38,5=2,5 \text{ м.д}$  для ППС.

Таким образом, в противоположность другим методам [3, 4], спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  дает более полную информацию о структуре различных образцов ППДС. Полученные данные способствовали более правильной [18], чем в работе [19], интерпретации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов анионной сополимеризации пропиленсульфида с серой. Тем не менее из-за возможного перекрывания сигналов в области  $45-46 \text{ м.д}$ , более надежные количественные сведения о микротактичности ППДС могут быть получены при регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  на частотах выше, чем  $25,2 \text{ Мгц}$ .

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

Поступила в редакцию  
29 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. П. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.
- R. Kammerer, F. J. Fettes, M. Morton, Polymer Preprints, 11, 72, 1970.
- A. D. Aliev, B. A. Krentsel, G. M. Mamediarov, I. P. Solomatina, E. P. Tiurina, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Preprints of International Symposium on Macromolecular Chemistry, v. II, Budapest, 1969, p. 359; Europ. Polymer J., 7, 1721, 1971.
- A. D. Алиев, И. П. Соломатина, А. Ю. Кошевник, Ж. Жумабаев, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А19, 173, 1977.
- A. D. Aliev, I. P. Solomatina, B. A. Krentsel, Macromolecules, 6, 797, 1973.
- S. Boileau, H. Cheradame, N. Spassky, K. Ivin, E. Lillie, Compt. rend., C275, 535, 1972.
- P. Dumas, N. Spassky, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1015, 1976.
- A. D. Алиев, А. Ю. Кошевник, Ф. Д. Гасанов, Высокомолек. соед., А21, 1340, 1979.
- T. Tsunetsugu, J. Furukawa, T. Fueno, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3541, 1971.
- P. Guerin, S. Boileau, F. Subira, P. Sigwalt, Europ. Polymer J., 11, 337, 1975.
- K. J. Ivin, E. D. Lillie, I. H. Petersen, Makromolek. Chem., 168, 217, 1973.
- L. Zetta, G. Gatti, G. Audisio, Macromolecules, 11, 763, 1978.
- O. A. Subbotin, N. M. Sergeyev, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1080, 1975.
- J. V. Paukstelis, E. F. Byrne, T. P. O'Connor, T. E. Roche, J. Org. Chem., 42, 3941, 1977.
- А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, Б. А. Кренцель, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Стереохимия и конформационный анализ в органическом и нефтехимическом синтезе», ИНХП АН АзербССР, Баку, 1976, стр. 27.
- G. Jung, M. Ottnad, Chem. Zeitung, 48, 147, 1974.
- Т. П. Насонова, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, И. Ю. Церетели, Г. П. Кондратенко, Высокомолек. соед., Б13, 635, 1971.
- A. D. Aliev, Z. Zhumaeva, B. A. Krentsel, Nature, 280, 846, 1979.
- S. Penczek, R. Slazak, A. Duda, Nature, 273, 738, 1978.

**<sup>13</sup>CNMR STUDY OF POLYPROPYLENESULFIDE AND  
POLYPROPYLENEDISULFIDE PROPUCED BY PROPYLENESULFIDE  
POLYMERIZATION OF ORGANOLITHIUM CATALYSTS**

*Aliyev A. D., Aliyeva S. L., Krentsel' B. A.*

**S u m m a r y**

<sup>13</sup>C NMR data show that polypropylene sulfide produced by polymerization of propylene sulfide on lithium thiolates (or alkyls), is atactic and contains less than 10% disulfide bonds and structurally non regular units. The complexes with lithium alcoholates or with lithium tert-butylate bring, in the main, to formation of structurally uniform disulfide polymers which, however, are stereo- and structurally non regular because of possible proceeding of concurrent exchange reactions. Signal assignments that were different from before supposed ones, could be made taking into account the steric effect of substituents and data of spectra temperature dependences of the polymers obtained. Higher temperature coefficients  $\Delta\delta/\Delta T$  of chemical shifts of  $\text{CH}_2-\text{SS}-$  and atoms in the main chain as compared with  $\Delta\delta/\Delta T$  of side  $\text{CH}_3$  groups show a considerable temperature effect on conformation of the disulfide groups of the backbone chain.