

## ЛИТЕРАТУРА

1. *M. A. Султанов*, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы, Минск, 1968.
2. *M. A. Sultanov, B. N. Narzullaev*, IX International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Bucharest, 1969, p. 123.
3. *M. A. Султанов*, Высокомолек. соед., **B14**, 94, 1972; Механика полимеров, 1971, 1092; 1972, 359. Прикл. механика и техн. физика, 1970, № 3, 120.
4. *M. A. Sultanov*, Chem. Abstrs, **76**, 27, 1972.
5. *M. A. Султанов*, Тезисы докладов XIV Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике, секция 4–6, Ташкент, 1970, стр. 36.
6. *M. A. Султанов*, ВИНИТИ, Деп. № 3927-72, 1972.
7. *B. A. Каргин, B. И. Гольданский, П. А. Ямпольский, И. Ю. Царевская*, Высокомолек. соед., **A10**, 2600, 1968.

УДК 541.64:547 (538.141+422)

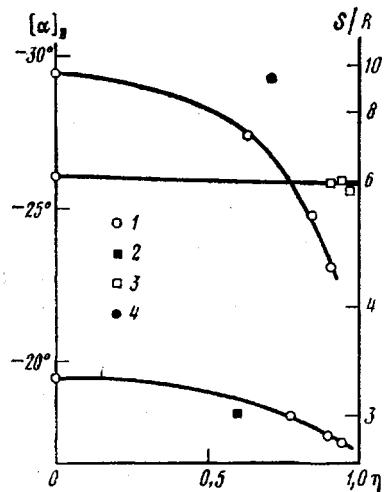
## СТЕРЕОЭЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ СТИРОЛА

При анионной полимеризации смесей *S*- и *R*-окисей стирола различного состава нами обнаружено преимущественное вхождение в цепь мономера, преобладающего в реакционной смеси, в результате чего ее оптическая активность падает в ходе полимеризации (рисунок). Наблюдаемый

эффект резко возрастает с конверсией и соотношением *S* : *R* в исходной смеси.

Как и в других подобных случаях [1, 2], стереоэлективность в отсутствие специально введенного хирального агента обусловлена, видимо, сolvатацией ионной пары, находящейся на конце растущей макромолекулы, асимметрическими фрагментами полимерной цепи, что четко проявляется и в других закономерностях анионной полимеризации эпоксидов [3]. Автоускоренный характер эффекта в большей степени согласуется с таким предположением, нежели с представлением о том, что хиральность активного центра формируется путем координации с мономерами того или иного знака. Корреляция между оптической активностью полимера и количеством вошедших в него стереоизомеров, установленная нами, исключает возможную рацемизацию мономера в условиях проведения процесса.

Ряд опытов по влиянию сильносольватирующих добавок качественно согласуется с представлением об участии полимерной цепи в сolvатации с образованием асимметрических центров. Так, крипстанд-[2, 2, 2] практически полностью снимает эффект, и полимеризация протекает неизбирательно. Аналогичное влияние оказывает дициклогексил-18-краун-6, обладающий, правда, более низкой способностью конкурировать с полимерной цепью в сolvатации катиона.



Оптическая активность непроеагировавшего мономера и соотношение стереоизомеров при анионной полимеризации смесей *S*- и *R*-окисей стирола в зависимости от конверсии [ $\eta$ ]:

1, 2 — без добавок, 3 — с добавкой крипстанда-[2, 2, 2], 4 — с добавкой дициклогексил-18-краун-6 (в обоих случаях в соотношении 1 : 1 к катализатору); 1 — при 82°, 2—4 — при комнатной температуре

вает дициклогексил-18-краун-6, обладающий, правда, более низкой способностью конкурировать с полимерной цепью в сolvатации катиона.

Оптически чистая *S*-окись стирола синтезирована классическим методом из *S*(+)-миндальной кислоты через соответствующий диол, его тозилат и имела после перегонки и осушки  $\alpha_D = -38,08^\circ$ .

Мономерные смеси готовили путем конденсации в вакууме различных количеств *S*- и рацемической окиси стирола. Полимеризацию проводили в массе при 82° под действием К-алкоголята монобутилового эфира этиленгликоля. Опыты с добавками проведены при комнатной температуре. Конверсию определяли взвешиванием после испарения непрореагированного мономера в вакууме. Оптическую активность измеряли на поляриметре Р 241 фирмы «Perkin – Elmer».

Казанский К. С., Рекс М., Спасский Н.

Поступило в редакцию  
14 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Price, M. K. Akkapeddi, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3972, 1972.
  2. A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 176, 1187, 1975.
  3. К. С. Казанский, Н. В. Птицына, В. К. Казакевич, С. А. Дубровский, П. А. Берлин, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 234, 858, 1977.
-