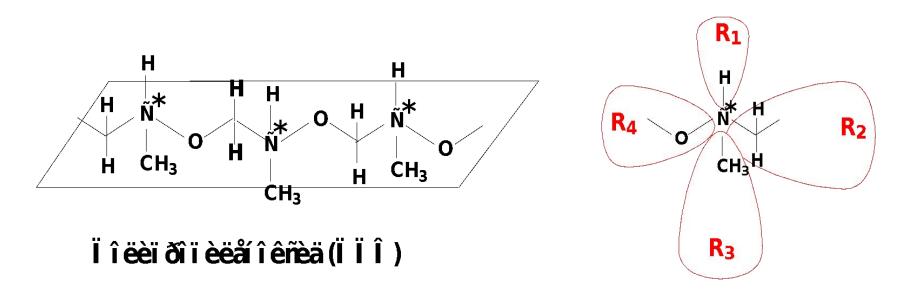
Оптически активные

ПОЛИМЕРЫ
Макромолекулы *с асимметрическим атомом углерода,* проявляющие оптическую активность



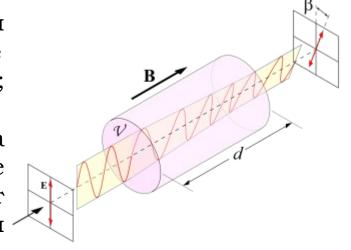
C* - àñèì ì abàè : anêèé àbî ì daëabî aà

Оптическая активность

Оптическая активность - способность вращать на определенный

угол плоскость поляризованного света.

Мерой оптической активности является оптическое вращение а (правовращающие (d или +) и левовращающие вещества (l или -)); удельное вращение (вращение плоскости поляризации, вызванное слоем вещества толщиной 1 дм при пересчете на содержание 1 г вещества в 1 мл объема.) зависит от природы среды, температуры и длины волны света.



Поляризованный свет получают, пропуская естественный свет через поляризатор. Если поступающий в объектив поляризационного микроскопа свет пропустить через первый поляризатор, а свет, поступающий на окуляр, - через второй поляризатор, то при *совпадении плоскостей поляризации* **свет пройдет** через микроскоп практически **полностью**.

Если угол между плоскостями поляризации составляет 90°, то **свет** полностью задерживается и **не проходит** через систему.

Если же теперь положить на предметное стекло микроскопа какой-либо образец вещества, обладающего свойствами «поворачивать» плоскость поляризации, то через микроскоп пройдет только свет, плоскость поляризации которого изменена в исследуемом веществе.

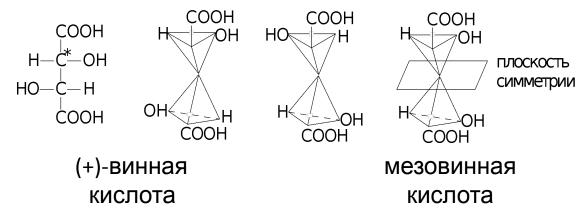
Оптическая активность

Оптическая активность проявляется при 1) наличии асимметрического атома (C, Si, N, P, S) углерода, что обусловливает появление двух зеркальных форм D и L, которые различаются только пространственным расположением заместителей и вращают плоскость поляризации света на одинаковую величину, но в противоположном направлении; 2) проявлении атропоизомерии — пространственной изомерии, вызванной отсутствием вращения вокруг простой связи; 3) наличии спиральной конформации в маракушеюсть — свойство объекта быть несовместимым со своим изображением в идеальном плоском зеркале.

Энантиомеры – оптически активные или зеркальные изомеры.

Диасетереомеры – любые комбинации пространственных изомеров, не составляющие пару оптических антиподов: (+)-винная и мезовинная кислоты.

Рацемизация – процесс взаимопревращения энантиомеров, приводящий к исчезновению оптической активности в результате образования эквимолярных количеств (+) и (–)-форм (рацематов).



Оптически активные

ПОЛИМЕРЬПособны поворачивать плоскость поляризации света, проходящего через их растворы, расплавы или прозрачные стекла.

По происхождению делятся на:

- а) *природные* (белки, полипептиды, полисахариды, нуклеиновые кислоты);
- б) синтетические.
- □Оптическая активность обусловлена наличием хиральных структур:
 - а) асимметрических центров;
 - б) атропоизомерных звеньев;
 - в) участков макромолекул со спиральной конформацией.

Первые два типа структур локализованы в повторяющемся звене и характеризуются конфигурацией звеньев полимера – его первичной структурой. Последний тип связан со вторичной структурой макромолекулы – ее конформацией и зависит от строения звена и природы и сил межмолекулярных взаимодействий.

Методы получения оптически активных полимеров

- 1) Полимераналогичные превращения неактивного полимера, приводящие к введению в его боковые заместители оптически активных групп или к созданию асимметрических центров путем асимметричного синтеза
- 2) Полимеризация или поликонденсация оптически активных мономеров, которая происходит в условиях исключающих рацемизацию.
- 3) Полимераналогичные превращения оптически активных полимеров
- 4) Стереоселективная полимеризация одного из двух оптических изомеров, содержащихся в рацемической смеси мономера
- 5) Асимметрический синтез стереоспецифическая полимеризация или полиприсоединение симметричных мономеров.

Синтез из оптически неактивных



L-миндальная кислота_{н=СН₂}
2) Полиакриловая кислота +

оптически активная соль

3) Поливиниловый спирт + N-(п-толуолсульфонил)-L-



ĊH₃



оптически активный эфир

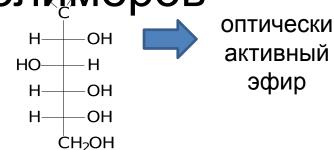
Введение группировок с асимметрическими

0001101111

Синтез из оптически неактивных

полимеров

4) Полиакрилхлорид + D-глюкоза — CH₂—CH— n C=O



- 5) Синтез оптически активных трехмерных полимеров (дисимметрических ионообменных смол):
- ✔Полимеризация галогенметилированных производных стирола с дивинилбензолом
- ✔Обработка сшитых сополимеров оптически активными α-аминокислотами или их производными (L-пролин, L-окфипролин)

Хелатообразующие ионообменники способны с высокой степенью стереоселективности образовывать в присутствии ионов меди смешанные комплексы с D-изомерами α-аминокислот. В результате при пропускании рацемической смеси через колонку с сорбентом L и D изомерь разделяются пировок с

асимметрическими

Синтез из оптически неактивных

Введение

_{хиральных} ПОЛИМЕРОВ

ПБРИВИНИЯ ВЫЙ спирт + хлорангидрид (+)-2-метил-6-нитродифенил-2-карбоновая

$$-CH_2-CH$$
 $-n$ +

$$O=C$$
 CH_3 O_2N

Прямой

асимметричный

синтез

$$\begin{array}{c|c} \hline \text{CH}_2 & \text{CH}_n & \xrightarrow{\text{LiAIH}_4} & \hline \text{CH}_2 & \text{CH}_n \\ \hline \\ \text{C} & & & & \\ \hline \\ \text{C} & & & & \\ \hline \\ \text{CH}_3 & & & & \\ \hline \end{array}$$

Оптическая активность: $[\alpha]_{500}^{20} = +5.9 \text{ B TF}\Phi$

Поли-пвинилацетофенон

Синтез из оптически активных

МОНОМЕРОВ Полимеризация или поликонденсация оптически мономеров гарантирует активных наличие группировок каждом оптически активных В элементарном звене

Это справедливо, если:

- 1) мономер оптически чист,
- 2) при синтезе не затрагивается асимметрический центр,
- → 3) не происходит частичной рацемизации
 ✓ Полимеризация ненасыщенных соединений с оптически активными боковыми ветвями:
 - α-олефины; эфиры акриловой и метакриловой кислот (ментиловые, борниловые, втор-бутиловые, α-метилбензиловые и др.); амиды этих метилбензиламином и различными α-аминокислотами; производные стирола с оптически активными заместителями в ароматическом кольце и др.
- ✓ Полимеризация оптически активных альдегидов или сополимеризация αолефинов с SO₂ приводит к образование гетероцепных оптически активных полимеров с асимметричными центрами в боковых ветвях.

Синтез из оптически активных

- Полимеризация оптически можный можный во окись пропилена, транс-2,3эпоксибутан, пропиленимин, дилактид, N-карбоксиангидриды α-аминокислот, βметил-ε-капролактам. При полимеризации трехчленных циклов разрывается связь гетероатома с первичным атомом углерода, асимметричный вторичный атом остается нетронутым.
- ✓ Карбоцепные оптически активные полимеры можно получить поликонденсацией, например, формальдегида и N-толуолсульфонил-L-тиразина

- ✓ Гетероцепные полимеры (полиамиды и полиэфиры) также получают поликонденсацией D-винной, D-камфорной, 1,2-циклогександикарбоновой, β-метиладипиновой кислот со спиртами или аминами, природных углеводов, аминокислот и оксикислот:
 - 1) L-лизин + дихлорангидрид адипиновой кислоты в присутствии ионов меди

$$H_2NCH(CH_2)_4NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow H_2NCH(CH_2)_4NH - OC(CH_2)_4CO - NH(CH_2)_4CHNH_2$$

$$COOH COOH$$

2) Межфазная поликонденсация этого мономера с дихлорангидридами дикарбоновых кислот – сложные регулярные оптически активные полиамиды

Синтез из оптически активных

мономеров

✔Поликонденсацией терефталоилхлорида и (+)-2,2'-диаминобинафтила-1,1' получают оптически активные полимеры с атропоизомерными звеньями

$$H_2N$$
 $+$ $CI-C$ $C-CI$ $NH-CO$ CO

этот полимер обладает высокой оптической

Синтез из оптически активных

Если при химических превращениях оптически активных полимеров не происходит рацемизация асимметрических центров, то этим путем могут быть получены полимеры, отличающиеся по своей оптической активности от исходных

Гидрированием поли-(S)-4-метилгексина-1 с $[\alpha]_D$ =+2.0° получен поли-4-метилгексен-1 с $[\alpha]_D$ =+178°.

Синтез из рацемических мономеров. Стереоселективные процессы.

Полимеризация рацемического мономера в общем случае может протекать либо как сополимеризация двух энантиомеров, либо как сомополимеризация каждого из них в отдельности.

Процессы, в которых реагирующая асимметрическая частица (растущий конец макромолекулы) способна отбирать для взаимодействия только один из двух стереомеров, называют *стереоселективными*.

Первый синтез (1955, Натта) – получение изотактического *поли-(R,S)-4-метилгексена-1* и его разделение на фракции с молекулярным вращением –17.5 и +62.5. Разделение вели на оптически активном сорбенте – нерастворимом изотактическом поли-(S)-3-метилпентене-1. Таким же образом разделили на фракции с противоположной активностью кристаллические полимеры рацемического *3-метилпентена-1, 3,7-диметилоктена-1, 1-*

ĊH₃

Синтез из рацемических мономеров. Стереоселективные процессы.

Обычно полимер и неизрасходованный мономер оптически неактивны, т.к. число растущих (+)- и (–)-цепей одинаково. Если продукт обогащается одним изомером, а неизрасходованный мономер – другим, то и полимер, и оставшийся мономер приобретают оптическую активность. Такие процессы называются стереоэлективной полимеризацией; ее обеспечивают оптически активные катализаторы и оптически активные сомономеры.

Пример: полимеризация рацемической окиси пропилена на оптически активном катализаторе

- а) на асимметрическом катализаторе на основе диэтилцинка, модифицированного оптически активным ментолом.
- б) (+)-Борнеол способствует преимущественной полимеризации (+)-окиси пропилена, L-аминокислоты (–)-изомера.
- в) триэтилалюминий N-карбоксиангидрид L-аланина; $FeCl_3$ (+)-борнилэтиловый эфир.
- Полимеризация α-олефинов S-конфигурации под действием (+)-бис-[(S)-2-метилбутил]цинка с хлоридом титана. Алюминий и индийорганические катализаторы не обеспечивают высокой стереоселективности
- **Пример:** сополимеризация (S)-4-метилгексена-1 с рацемическим 4-метилпентеном-1 в присутствии $TiCl_4 + Zn(H-C_4H_9)_2$; в полимерную цепь в основном встраивается (S)-изомер метилпентена.

Синтез из симметричных мономеров. >>



Стереоспецифические процессы

Процессы, в которых реагирующая асимметричная частица способна диктовать определенную конфигурацию образующемуся в результате реакции новому асимметрическому центру, т.е. способна индуцировать его асимметрию, называют стереоспецифическими.

Особенность стереоспецифической полимеризации заключается в том, что в случае мономеров CH_2 =CHX, CH_2 =CXY, CHX=CHY она не может привести к образованию оптически активных макромолекул даже при образовании асимметрических атомов одной конфигурации. Поэтому стереоспецифическую полимеризацию называют асимметрическим синтезом.

При образовании *политактических полимеров* иная ситуация.

При сополимеризации винилового мономера (L-α-метилбензилметакрилата) с 1,2-дизамещенным олефином (малеиновый ангидрид) в каждом звене возникают три истинно асимметрических атома. Используя оптически активный компонент, можно управлять их конфигурациями. После удаления L-α-метилбензильных групп полимер имеет положительное вращение:

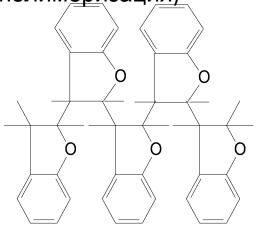
Синтез из симметричных мономеров. Стереоспецифические процессы

При присоединении молекулы малеинового ангидрида растущей цепи возникает два новых асимметрических центра, однако стереоспецифичность полимеризации и асимметрическая оптически индукция активного бокового заместителя приводят к образованию только одного из них. Даже после удаления боковых групп полимер проявляет оптическую активность.

Синтез из симметричных мономеров. Стереоспецифические процессы

Оптически активный компонент, ответственный за асимметрическую индукцию при полимеризации, может не являться частью молекулы мономера, а входить в состав катализатора; при этом катализатор должен контролировать стадию роста цепи. Если катализатор способен контролировать стадию инициирования (оптически активные ацильные перекиси), то его влияние падает с ростом цепи.

Синтез **оптически активного полимера** с диизотактической структурой, в которой все атомы асимметричны: полимеризация бензофурана на катализаторе AlCl3 – L-β-фенилаланин (катионно-координационная полимеризация)



Бензофуран относится к циклическим мономерам, гомополимеры которых имеют истинно асимметрические В случае атомы В цепи. диизотактической структуры полимер обладает оптической активностью, а в дисиндиотактической структуре – нет (вклады асимметрических R- и S-атомов в оптическую активность взаимно компенсируются).

Синтез из симметричных мономеров. Стереоспецифические процессы

Для осуществления *асимметрической стереоспецифической полимеризации* симметричных мономеров необходимо выполнение <u>условий</u>:

- 1) В полимерной цепи возникают истинно асимметрические атомы;
- 2) Индуцирующий асимметричный центр имеет сильно различающиеся по размеру заместителя;
- 3) Индуцирующий асимметрический центр располагается возможно ближе к активному комплексу (растущий конец цепи инициатор мономер) или входит в его состав;
- 4) Температура полимеризации возможно более низкая, чтобы уменьшить конформационную подвижность реагирующих компонентов.

Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы – вещества, переходящие при определенных условиях в жидкокристаллическое состояние, которое является промежуточным между кристаллическим состоянием и жидкостью. Молекулы жидкокристаллических соединений обладают стержнеобразной или дискообразной формой.

Специфика:

- ✓ Жидкие кристаллы обладают текучестью
- ✓Отсутствует трехмерный дальний порядок в расположении частиц (атомов, групп атомов)
- ✓Для них характерно спонтанное проявление анизотропии свойств (оптических, электрических, магнитных)

На диаграмме состояния температурный интервал существования ЖК фазы ограничен температурой плавления твердых кристаллов и температурой просветления(при которой мутные ЖК превращаются в изотропную жидкость)

Жидкие кристаллы

X – обычно –CH=N–, –CH₂–CH₂–, –CH=CH–, –С≡С–, –С(O)–NH–

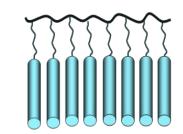
Y и Z – алкильные, алкоксильные группы, галоген, циано-, нитро- и аминогруппы.

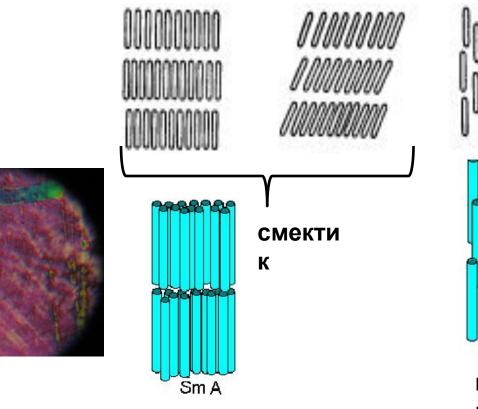
Жесткие фрагменты молекул, определяющие существование ЖК мезофазы, называют мезогенными

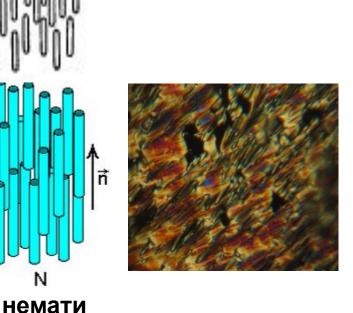
Лиотропные ЖК – образуются при растворении в определенных растворителях

Водные раствор ПАВ, полипептидов, липидов, белков и ДНК образуют ЖК фазу в определенном интервале концентраций и температур. Структурными единицами ЖК являются надмолекулярные образования, распределенные в среде растворителя и имеющие асимметрическую форму.

Жидкокристаллические полимеры







Смектики: молекулы располагаются в слоях, центры тяжести молекул находятся на равноотстоящих друг от друга плоскостях и подвижны в двух измерениях. Длинные оси молекул располагаются перпендикулярно или под углом к плоскости смектического слоя.

Нематики: длинные оси молекул расположены однонаправленно при беспорядочном расположении центров тяжести молекул.

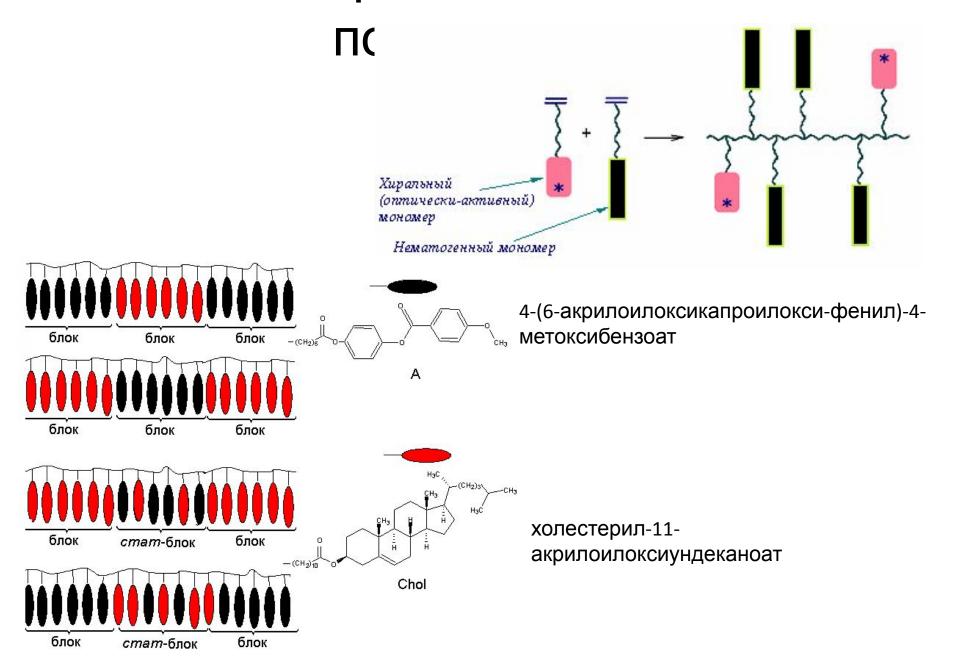
Жидкокристаллические полимеры



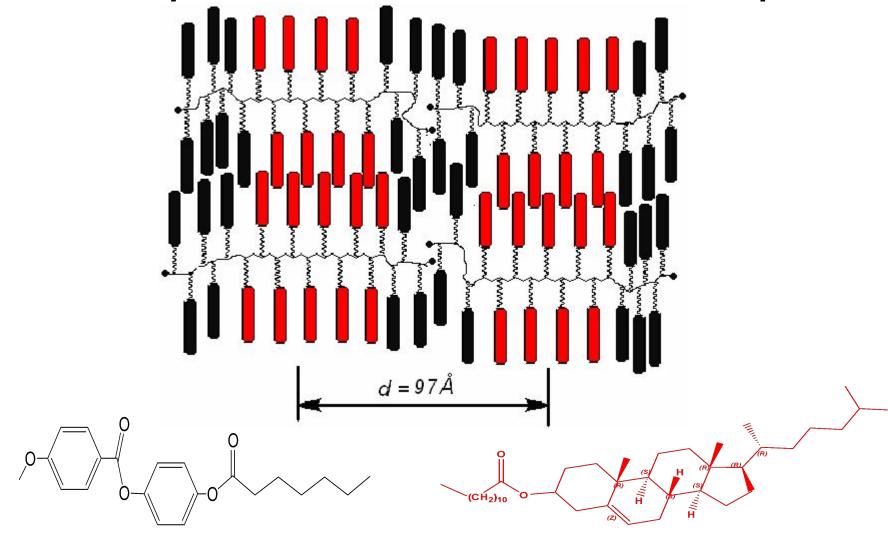
Холестерики образуются: производными холестерина и нематиками, обладающими хиральностью. Молекулы расположены как и в нематиках, но в каждом слое молекулы повернуты относительно другого слоя на некоторый угол, т.е. слои закручены в спираль.

холестер ик

Жидкокристаллические



Жидкокристаллические полимеры



Методы исследования: оптическая микроскопия, рентгено-структурный анализ, ДСК

Свойства регулярных

- **✓**Стереорегулярные
- ✔Наиболее от существенное отличие стереорегулярных полимеров от атактических заключается в способности первых кристаллизоваться.
- ✔Конформация цепей виниловых полимеров определяется конфигурацией цепи: в изотактических полимерах цепь имеет только спиральную конформацию, закрученную влево или вправо; синдиотактические макромолекулы существуют в виде и спирали, и плоского зигзага:
 - регулярная зигзагообразная конформация 1,4-транс-полибутадиена обусловливает жесткость и хрупкость, нерегулярная зигзагообразная конформация 1,4-цис-изомера обеспечивает низкую температуру плавления и высокоэластические свойства.
- **✓Оптические свойства** зависят от конфигурации цепи: *атактические* полимеры, образующие аморфные стекла, – прозрачные, *регулярные* кристаллизующиеся полимеры образуют мутные (молочного цвета) стекла.

Свойства регулярных

Макромолекул оптически активные полимеры:

- □Механические свойства
- □Оптические свойства
- □Каталитические свойства
- Обладают более высокими механическими свойствами, повышенной теплостойкостью по сравнению с рацемическими продуктами.
- □Пригодны для изготовления стекол и пленок, способных вращать плоскость поляризации проходящего света (оптические приборы и светофильтры).
- □Наиболее важная область использования оптически активных полимеров - разделение с их помощью оптических изомеров хроматографическими методами.
- □Оптически активные полимеры можно использовать в качестве катализаторов в асимметрическом органическом синтезе И матрицы в асимметрическом синтезе полимеров.