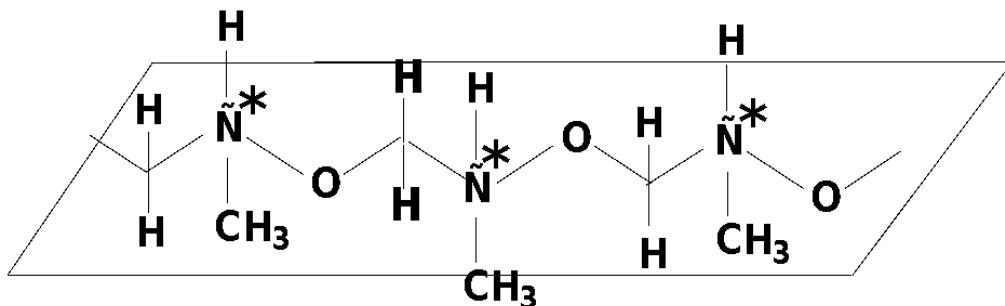
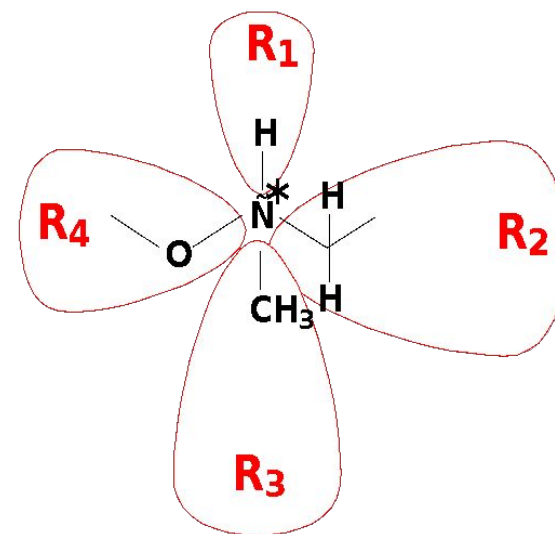


Оптически активные полимеры

Макромолекулы с *асимметрическим* атомом углерода, проявляющие оптическую активность



И î èèì ðî î èèá î êñèä (î î î)

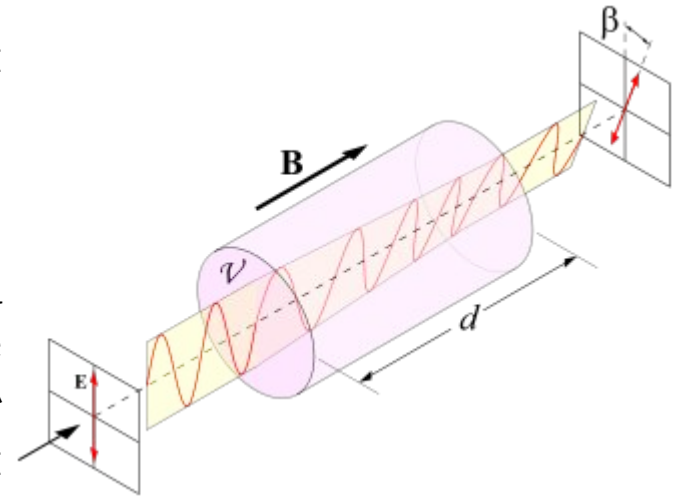


C* - àñèì ì àððè-àñèèé àðì ì óæèðì ää

Оптическая активность

Оптическая активность – способность вращать на определенный угол плоскость поляризованного света.

Мерой оптической активности является **оптическое вращение α** (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

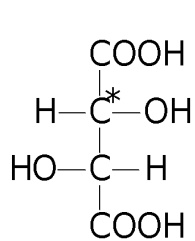
Оптическая активность проявляется при 1) наличии асимметрического атома (C, Si, N, P, S) углерода, что обуславливает появление двух зеркальных форм D и L, которые различаются только пространственным расположением заместителей и вращают плоскость поляризации света на одинаковую величину, но в противоположном направлении; 2) проявлении атропоизомерии – пространственной изомерии, вызванной отсутствием вращения вокруг простой связи; 3) наличии спиральной конформации в

Хиральность – свойство объекта быть несовместимым со своим изображением в идеальном плоском зеркале.

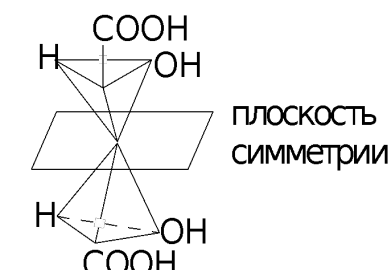
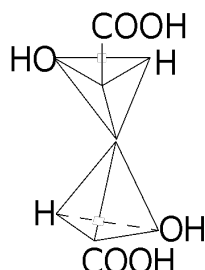
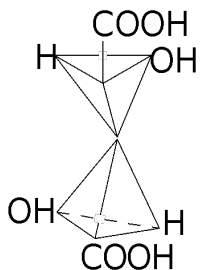
Энантиомеры – оптически активные или зеркальные изомеры.

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 эквимольных количеств (+) и (-)-форм (рацематов).



(+)-винная
кислота



мезовинная
кислота

Оптически активные ПОЛИМЕРЫ

□ *Способны 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) *атропизомерных 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.

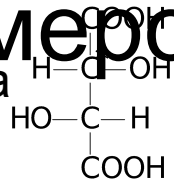
Методы получения оптически активных полимеров

- 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

ПОЛИМЕРОВ

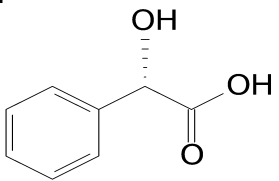
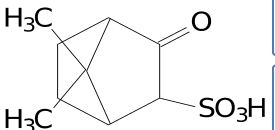
D-винная кислота



D-

камфорсульфоокислот

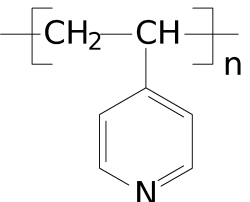
a



оптически активные соли

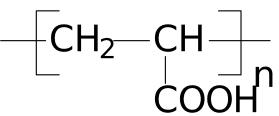
1) Поливинилпиридин

+



2) Полиакриловая кислота +

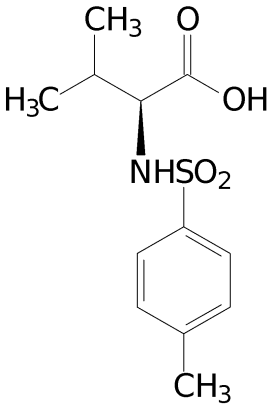
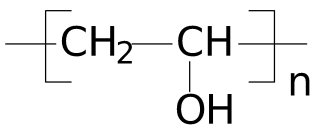
хинин



оптически активная соль

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

валин

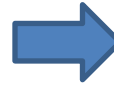
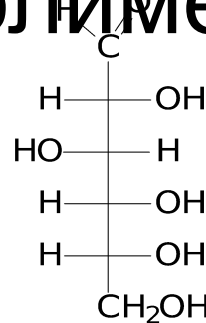
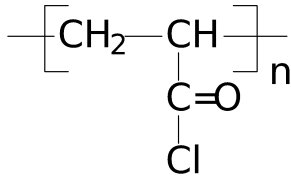


оптически активный эфир

Введение группировок с асимметрическими атомами

Синтез из оптически неактивных полимеров

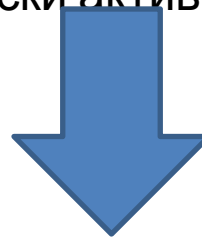
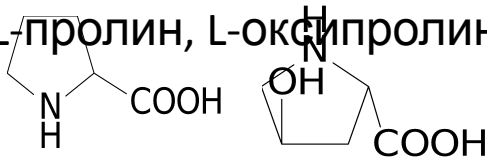
4) Полиакрилхлорид + D-глюкоза



оптически активный эфир

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-оксипролин)



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 изомеры разделяются.

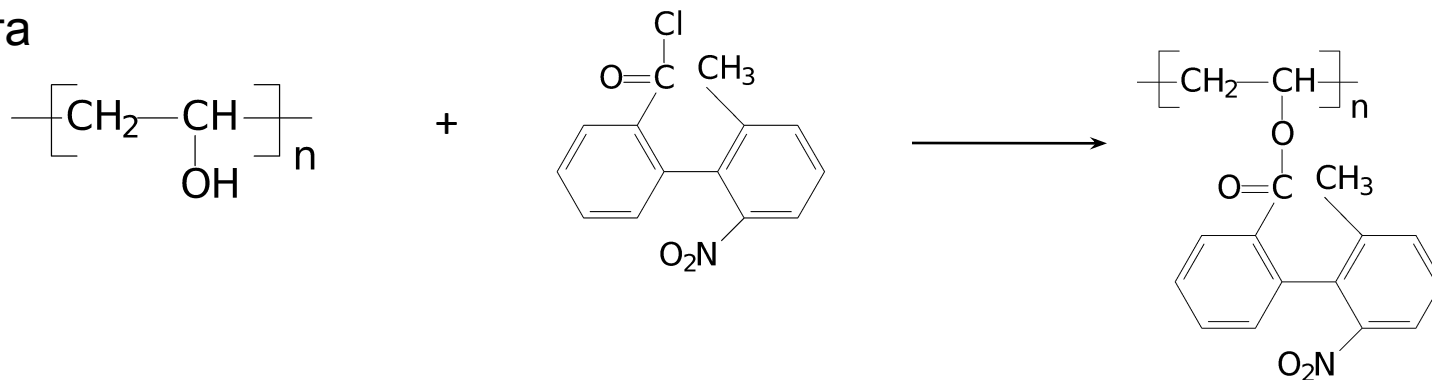
Введение группировок с асимметрическими

Синтез из оптически неактивных полимеров

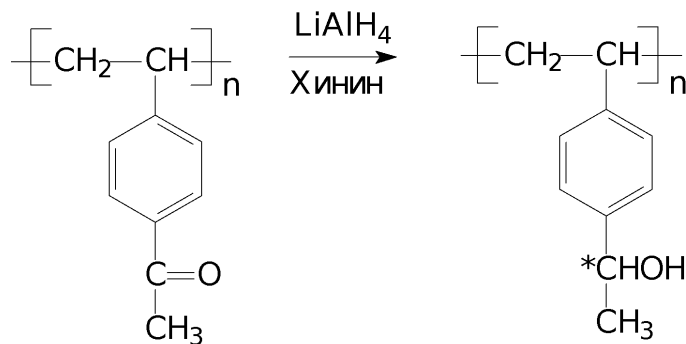
Введение хиральных

группировок

Поливиниловый спирт + хлорангидрид (+)-2-метил-6-нитродифенил-2-карбоновая кислота



Прямой асимметричный синтез



Оптическая
активность:
 $[\alpha]_{500}^{20} = +5.9$ в ТГФ

Поли-p-
винилацетофенон

Синтез из оптически активных

мономеров

Полимеризация или поликонденсация оптически активных мономеров гарантирует наличие оптически активных группировок в каждом 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 (ментоловые, борниловые, втор-бутиловые, α -метилбензиловые и др.); амиды этих кислот с α -метилбензиламином и различными α -аминокислотами; производные стирола с оптически активными заместителями в ароматическом кольце и др.

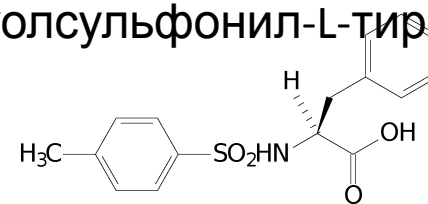
✓ Полимеризация оптически активных альдегидов или сополимеризация α -олефинов с SO_2 приводит к образованию гетероцепных оптически активных полимеров с асимметричными центрами в боковых ветвях.

Синтез из оптически активных

мономеров

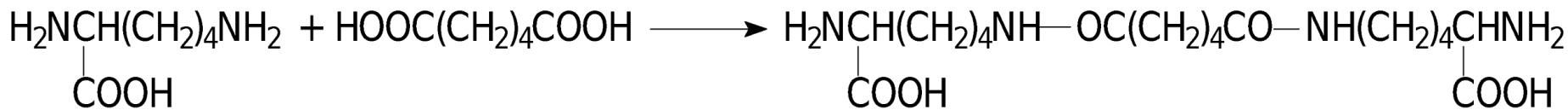
✓ Полимеризация оптически активных гетероциклов: окись пропилена, транс-2,3-эпоксидбутан, пропиленимин, дилактид, N-карбоксиангидриды α-аминокислот, β-метил-ε-капролактам. При полимеризации трехчленных циклов разрывается связь гетероатома с первичным атомом углерода, асимметричный вторичный атом остается 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:

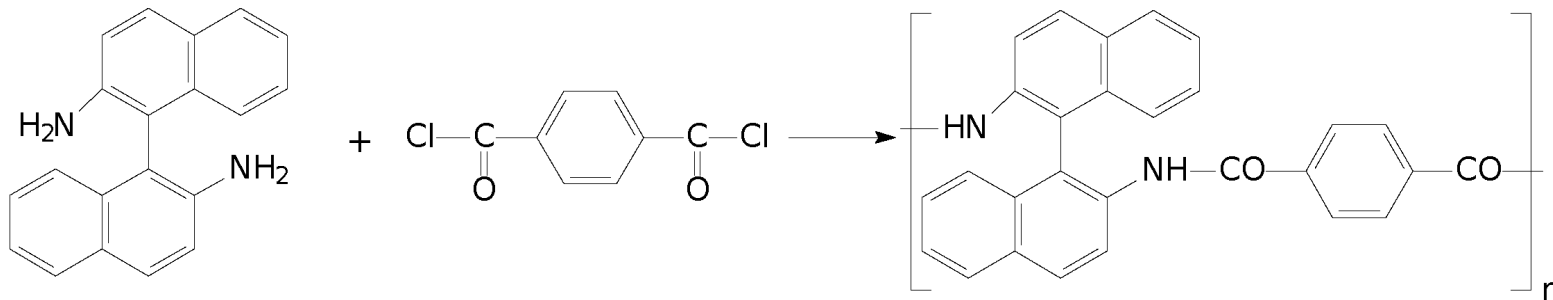
1) L-лизин + дихлорангидрид адипиновой кислоты в присутствии ионов меди



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

Синтез из оптически активных мономеров

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



этот полимер обладает высокой оптической активностью

Синтез из оптически активных полимеров

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 $[\alpha]_D = +2.0^\circ$ получен поли-4-метилгексен-1 с $[\alpha]_D = +178^\circ$.

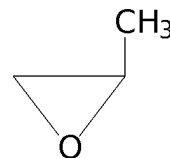
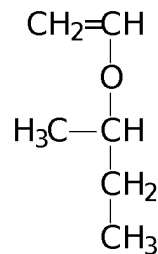
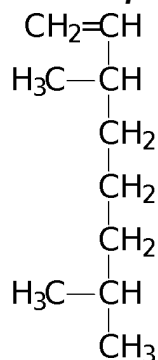
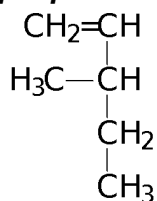
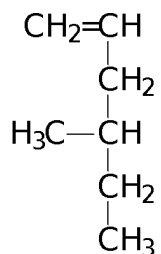
Синтез из рацемических мономеров.

Стереоселективные процессы.

Полимеризация рацемического мономера в общем случае может протекать либо как *сополимеризация* двух энантиомеров, либо как *гомополимеризация* 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-метилпропилвинилового эфира* и *окиси пропилена*.



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 сомомеры.

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 $\text{TiCl}_4 + \text{Zn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$; в полимерную цепь в основном встраивается (S)-изомер метилпентена.

Синтез из симметричных мономеров. ➤

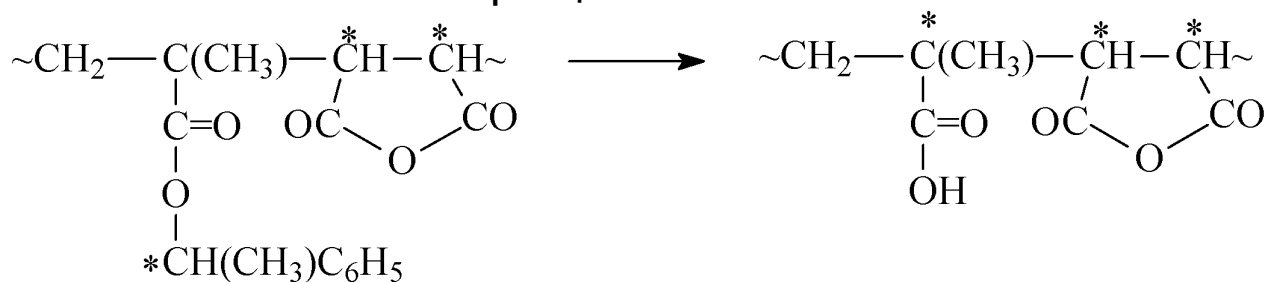
Стереоспецифические процессы

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

Особенность стереоспецифической полимеризации заключается в том, что в случае мономеров $\text{CH}_2=\text{CHX}$, $\text{CH}_2=\text{CXY}$, $\text{CHX}=\text{CHY}$ она не может привести к образованию оптически активных макромолекул даже при образовании асимметричных 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 асимметричных атома. Используя оптически активный компонент, можно управлять их конфигурациями. После удаления L- α -метилбензильных групп полимер имеет положительное вращение:

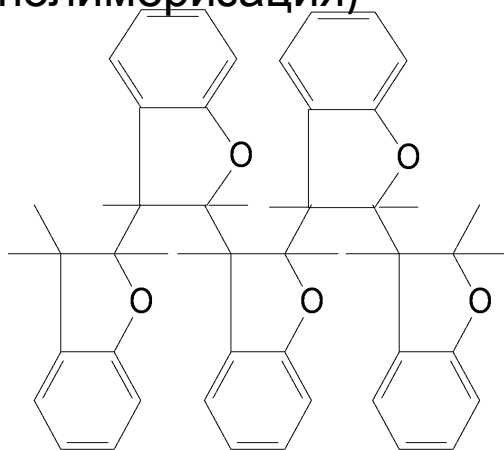


Синтез из симметричных мономеров.

Стереоспецифические процессы

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 $AlCl_3$ – L-β-фенилаланин (катионно-координационная полимеризация)



Бензофуран относится к циклическим мономерам, гомополимеры которых имеют истинно асимметрические атомы в цепи. В случае *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 условий:

- 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.

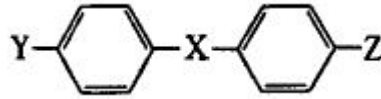
Специфика:

- ✓ 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

Термотропные ЖК – образуются при термическом воздействии на вещество



X – обычно $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$

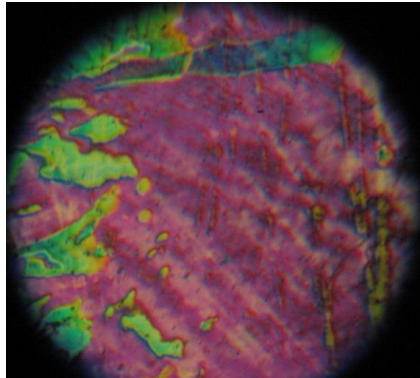
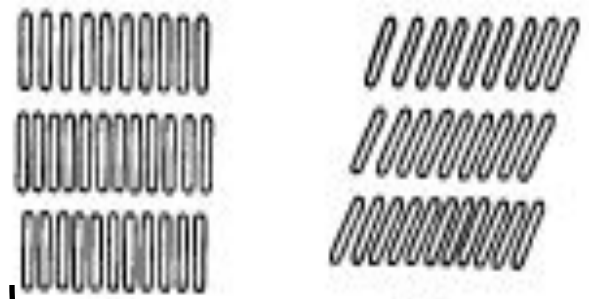
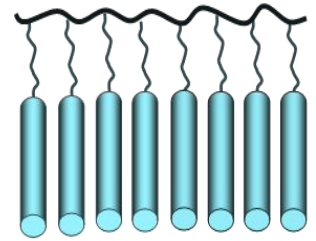
Y и Z – алкильные, алкоксильные группы, галоген, циано-, нитро- и аминогруппы.

Жесткие фрагменты молекул, определяющие существование ЖК мезофазы, называют мезогенными

Лиотропные ЖК – образуются при растворении в определенных растворителях

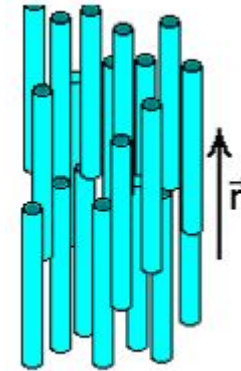
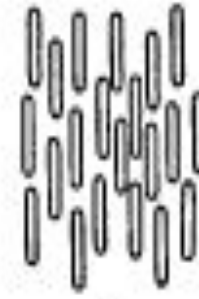
Водные раствор ПАВ, полипептидов, липидов, белков и ДНК образуют ЖК фазу в определенном интервале концентраций и температур. Структурными единицами ЖК являются надмолекулярные образования, распределенные в среде растворителя и имеющие асимметрическую форму.

Жидкокристаллические полимеры

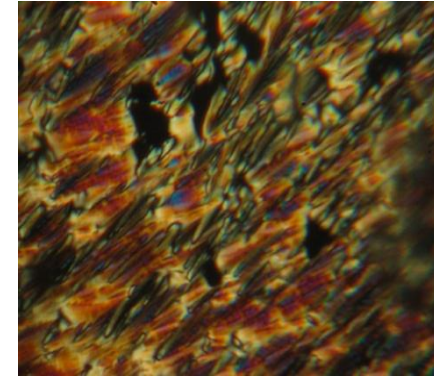


Sm A

СМЕКТИ
К



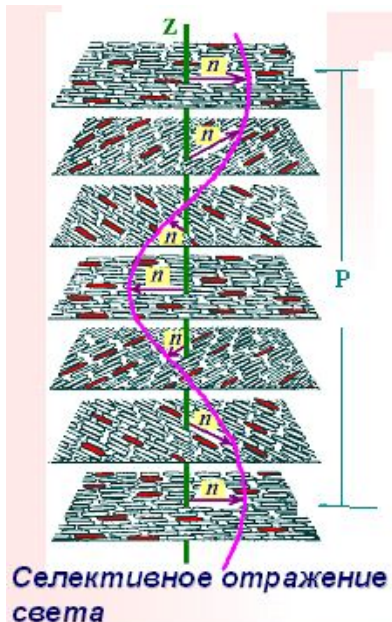
N
НЕМАТИ



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



$$\lambda_{\max} = \bar{n} P \quad (\text{at } \theta = 90^\circ)$$

θ - угол падения света;
 \bar{n} - средний показатель преломления

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.

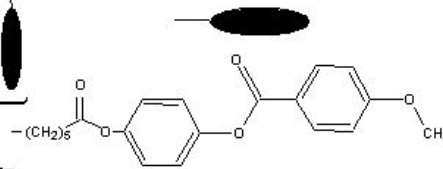
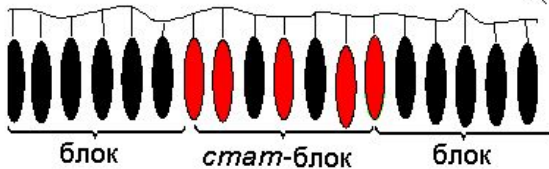
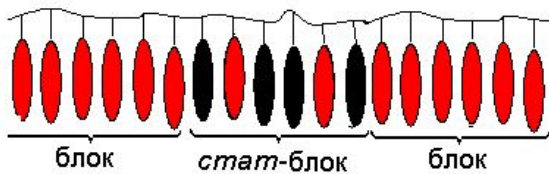
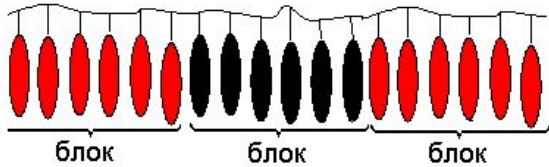
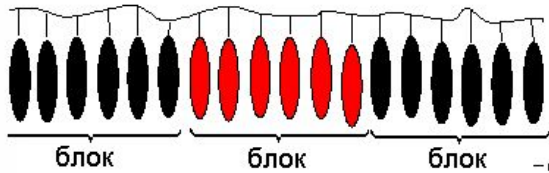
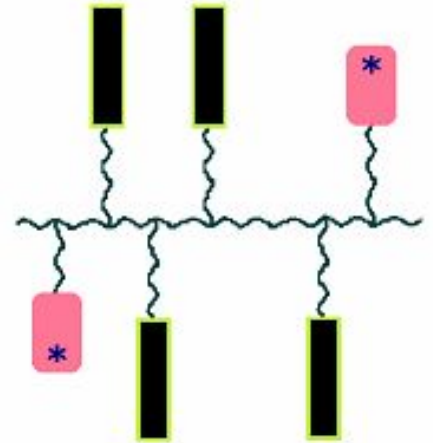
холестер
ИК

Жидкокристаллические

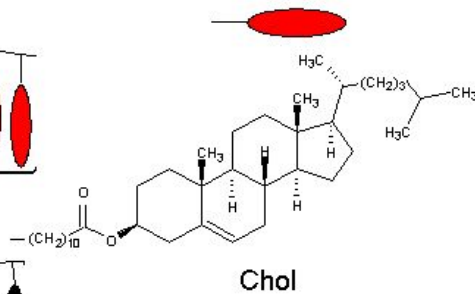
ПС

Хиральный
(оптически-активный)
мономер

Нематогенный мономер

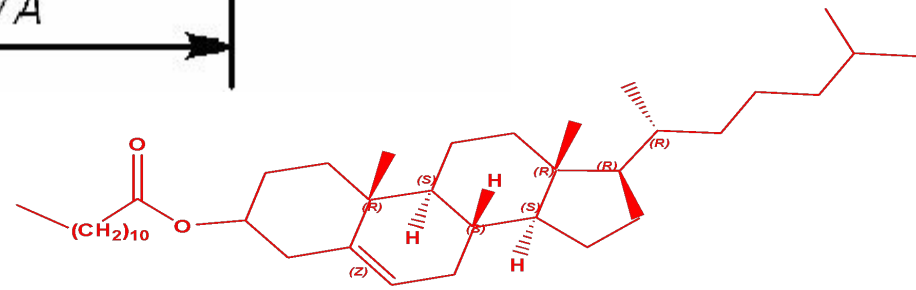
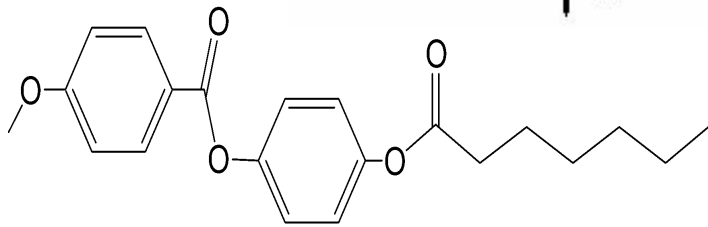
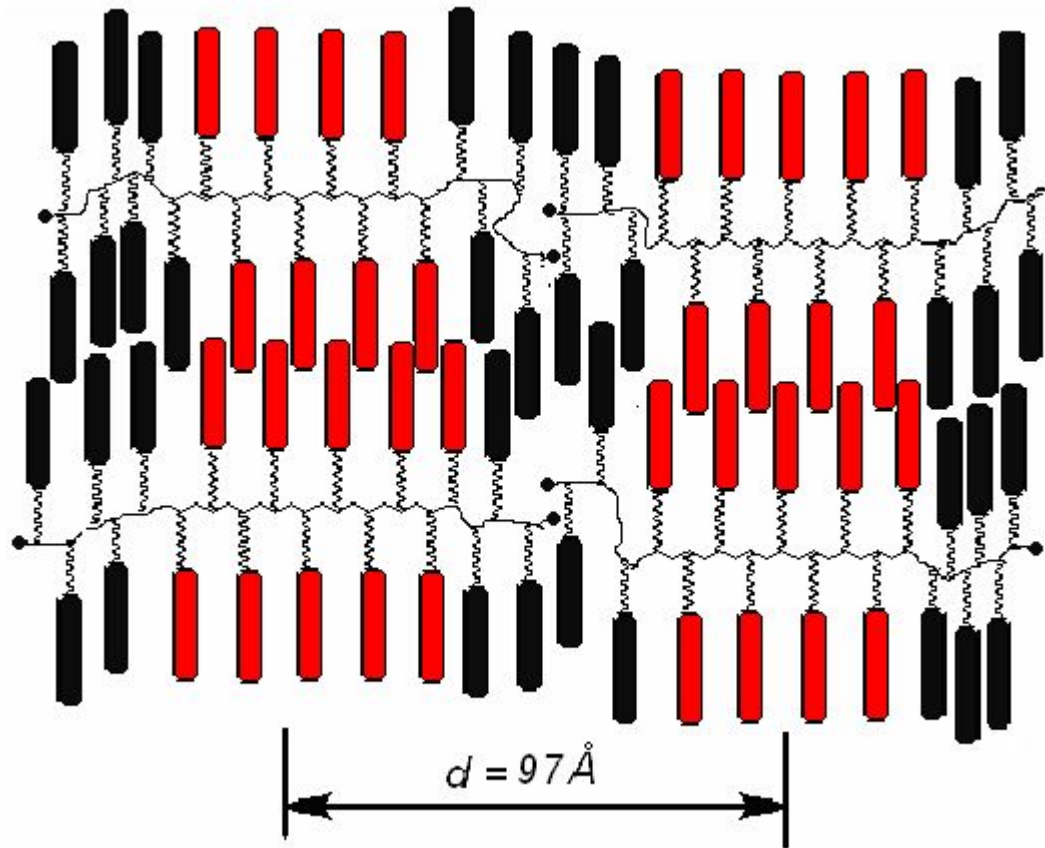


4-(6-акрилоилоксикапроилокси-фенил)-4-метоксибензоат



холестерил-11-акрилоилоксиундеканоат

Жидкокристаллические полимеры



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

Свойства регулярных

макромолекул

✓ Нерегулярные (атактические, разветвленные)

✓ Стереорегулярные

✓ Оптически активные

✓ Наиболее 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 обуславливает 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.