

Особенности полимерного состояния вещества.

Гибкость цепи.

Конфигурация и
конформация полимеров.

Лекция 8

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ

КОНФОРМАЦИЯ

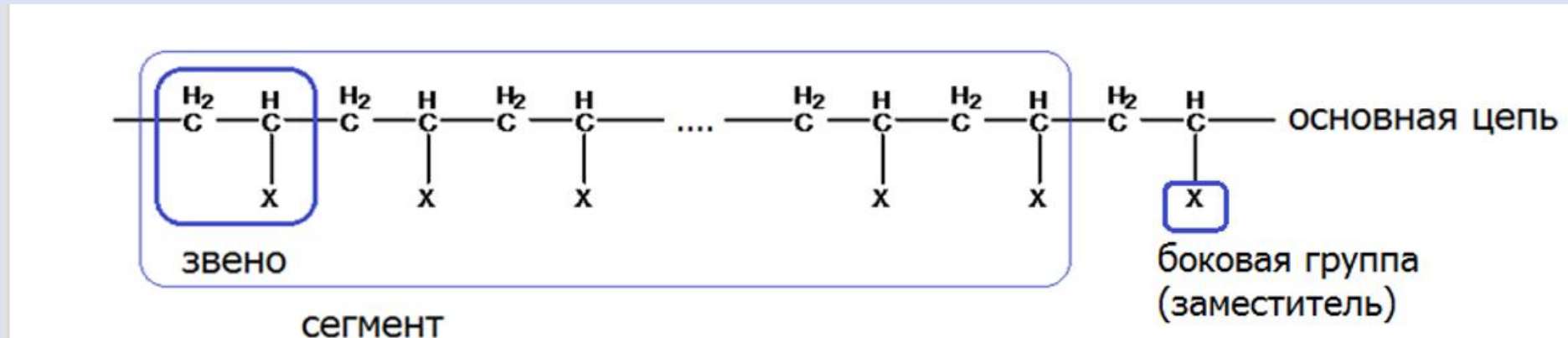
макромолекулы – взаимное расположение атомов или атомных групп в *макромолекуле*, которое **МОЖЕТ изменяться** без разрыва ковалентных связей основной цепи за счет внутреннего вращения вокруг химических связей основной цепи, а также упругости химических связей и валентных углов.

КОНФИГУРАЦИЯ

макромолекулы – взаимное расположение атомов или атомных групп в *макромолекуле*, которое формируется при синтезе полимера и **не может** изменяться без разрыва ковалентных связей основной полимерной цепи (алгоритм, согласно которому мономерные звенья соединены друг с другом в макромолекуле).

Конфигурация

Переход от одной конфигурации к другой невозможен без разрыва химических связей.

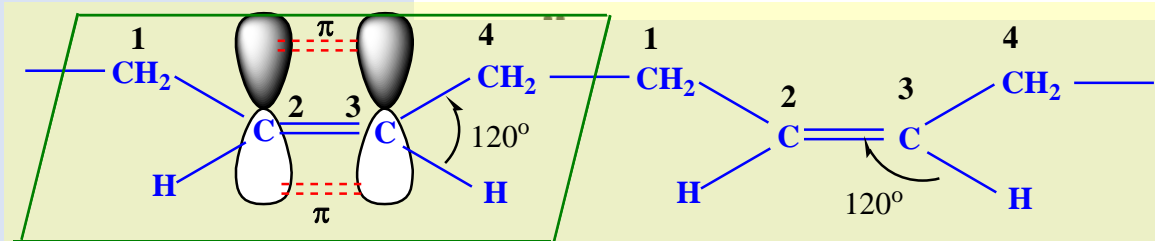
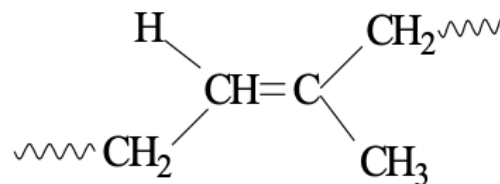
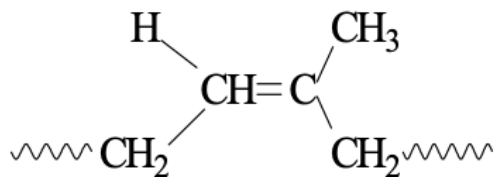


Различают:

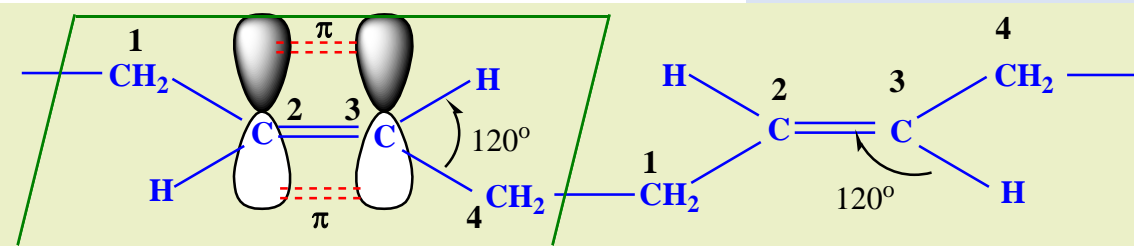
- 1) конфигурацию звена (геометрическая изомерия),
- 2) ближний порядок – конфигурацию присоединения звеньев (локальная изомерия),
- 3) дальний порядок – конфигурацию больших участков (например, блоков и их чередования, или длину и распределение ветвлений) - стереоизомерия,
- 4) конфигурацию вытянутой цепи в целом.

Конфигурация звена

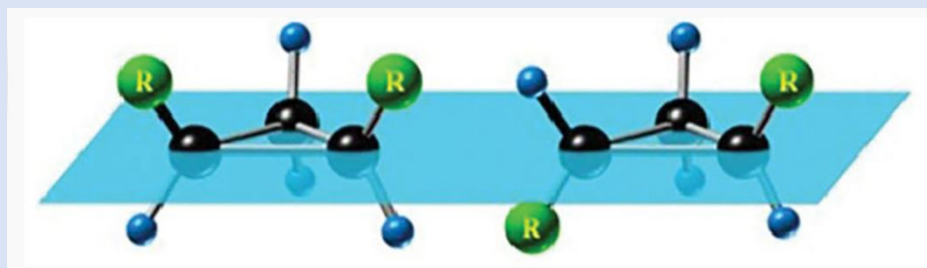
1. Геометрическая изомерия (цис-, транс-) для макромолекул с кратными -C=C- связями в основной цепи



цис-1,4-полибутадиен



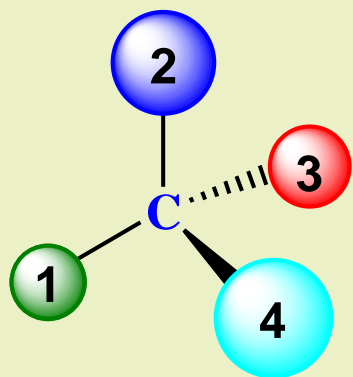
транс-1,4-полибутадиен



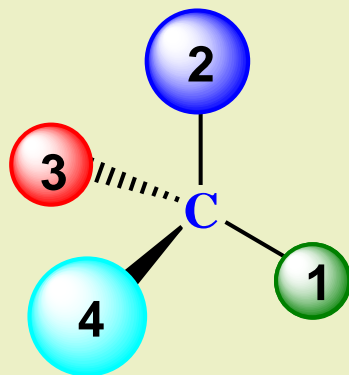
Trans-Isomer :



Конфигурация звена



(L) или (-) энантиомер



(D) или (+) энантиомер

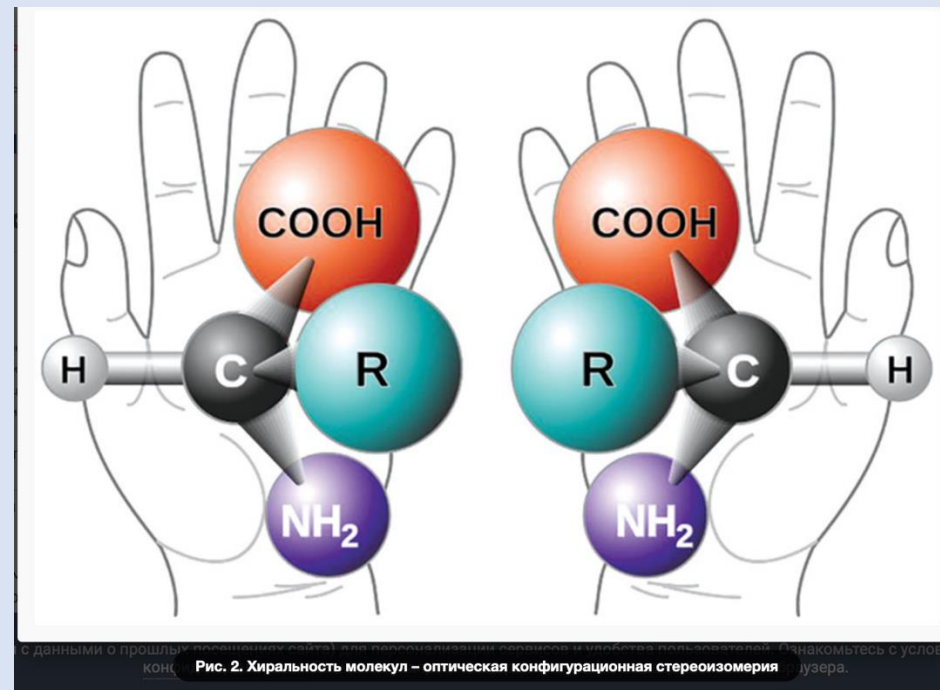
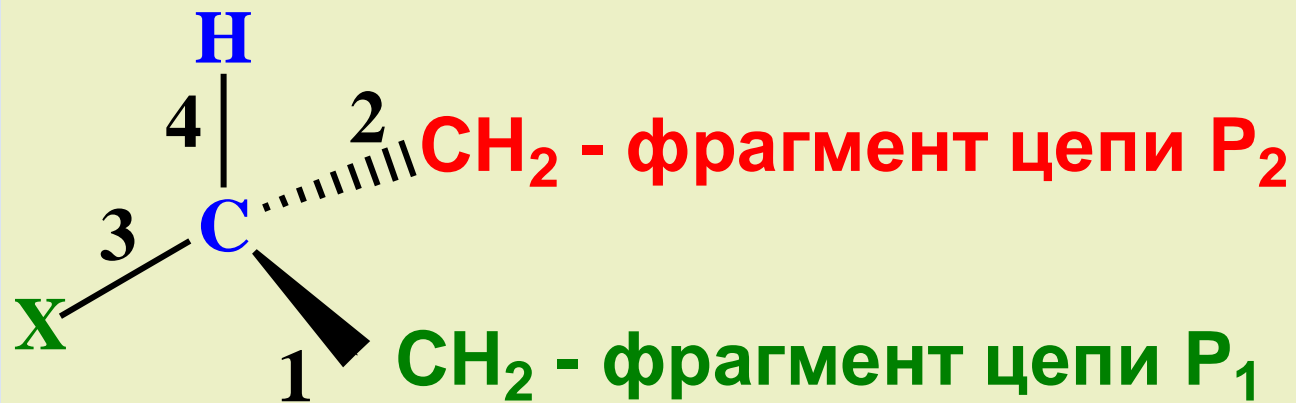
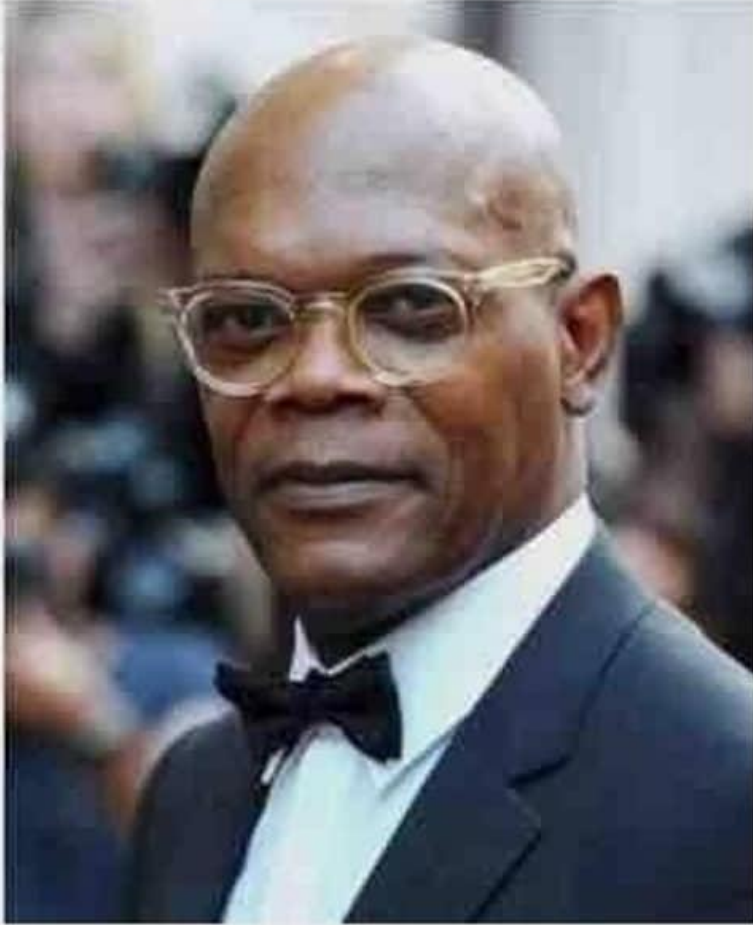


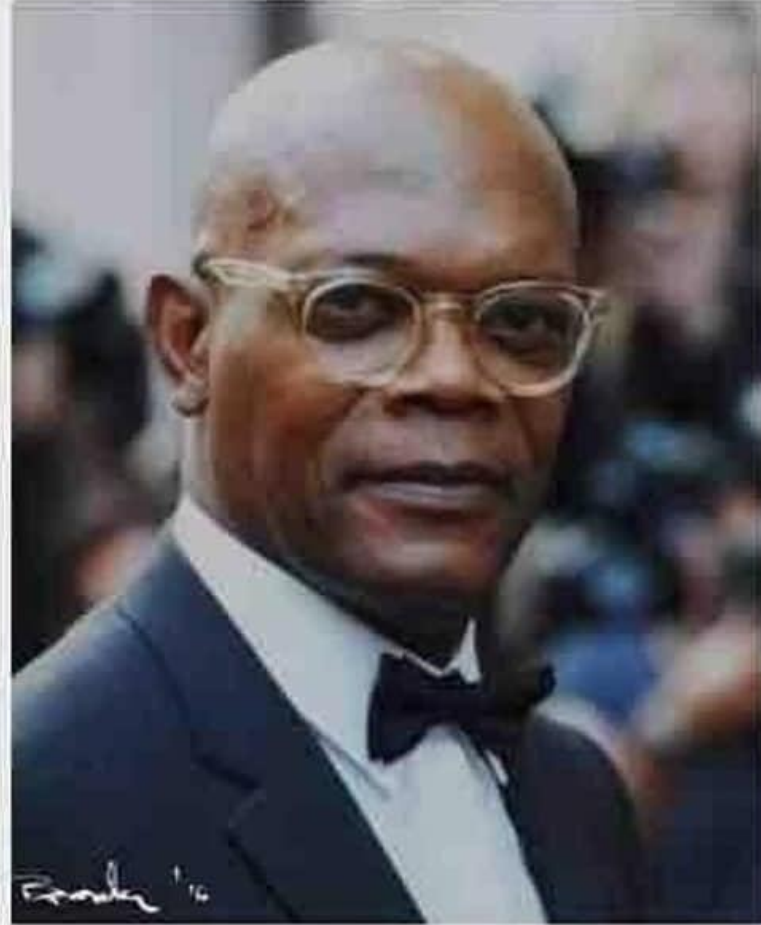
Рис. 2. Хиральность молекул – оптическая конфигурационная стереоизомерия

ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЙ атом углерода





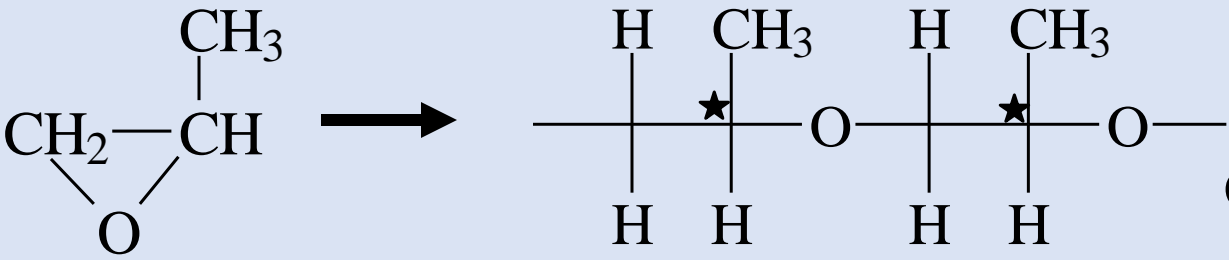
Samuel-L-Jackson



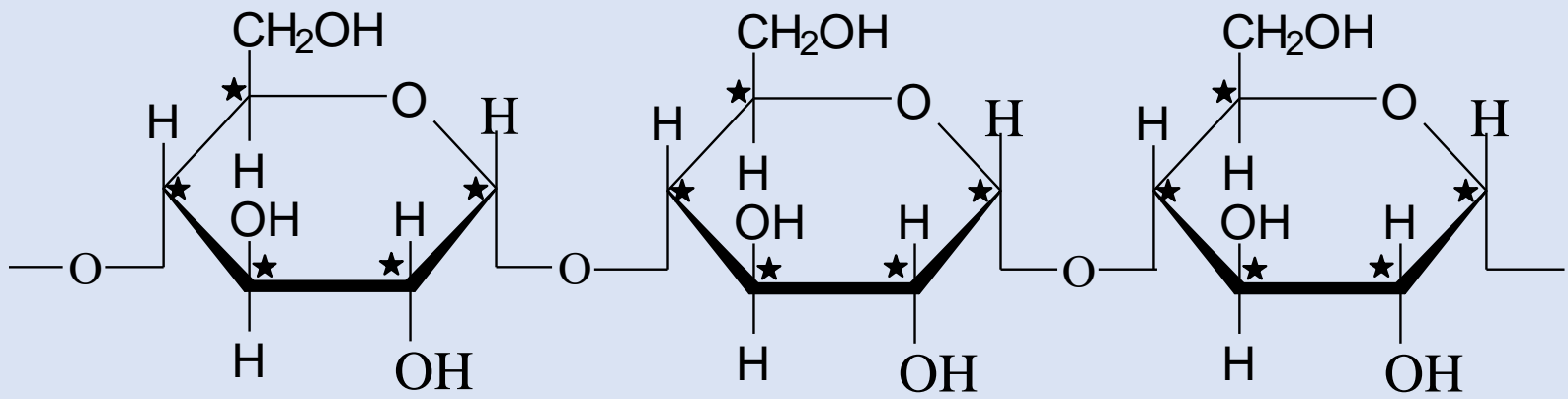
Samuel-D-Jackson

примеры истинно асимметрических атомов углерода

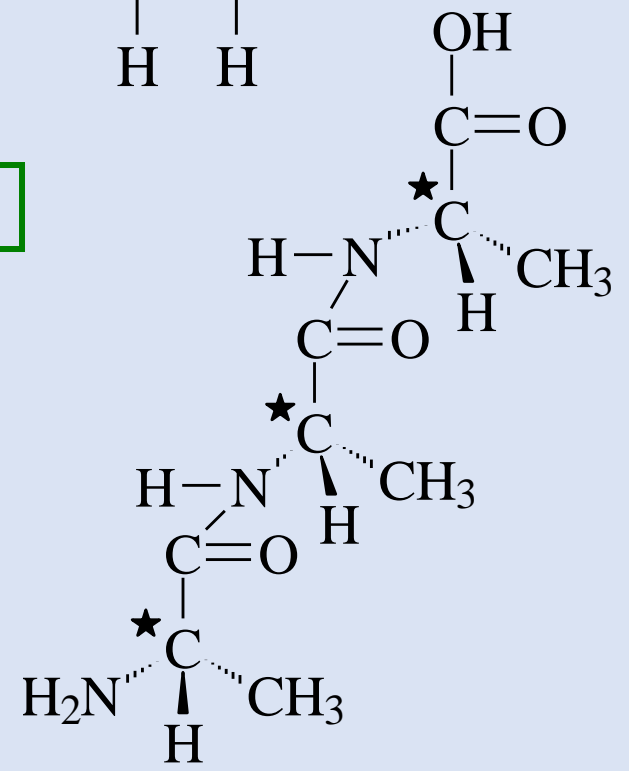
синтетические полимеры



биополимеры

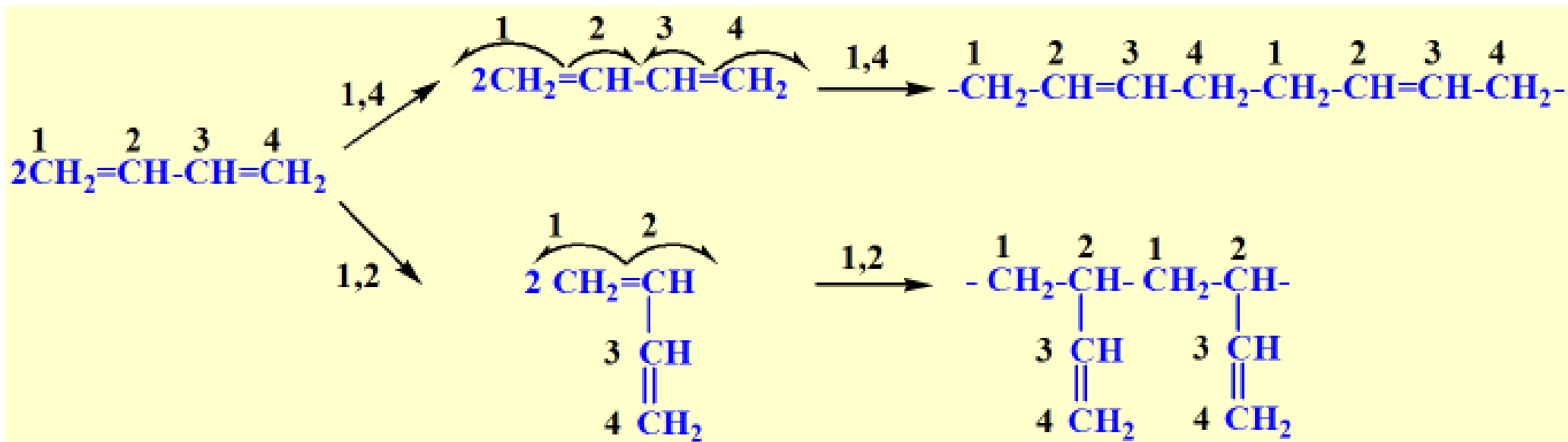


поли-1,4- α , *d*-глюкопиранозид (амилоза)



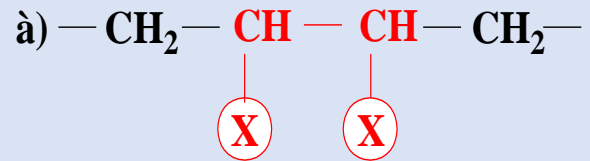
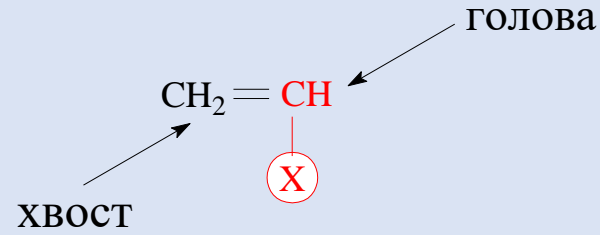
поли-*l*-аланин

ИЗОМЕРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

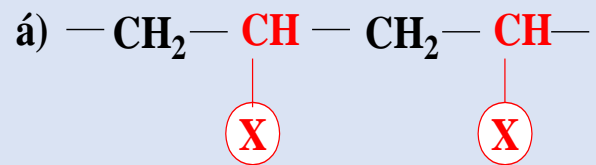


КОНФИГУРАЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ

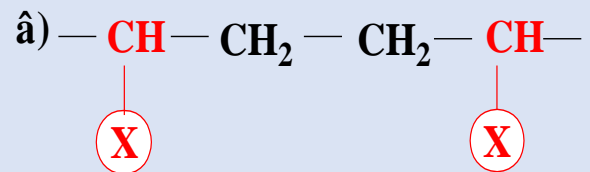
(“Локальная” изомерия)



«голова-голова» (г-г)



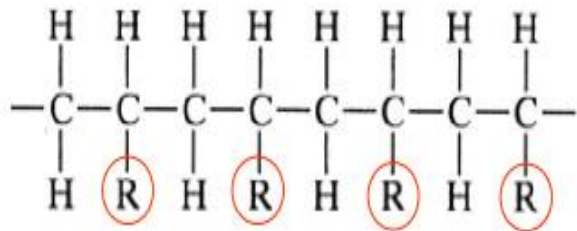
«голова-хвост» (г-х)



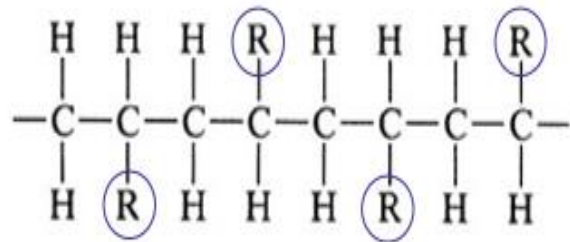
«хвост-хвост» (х-х)

Конфигурация присоединения звеньев (дальний порядок).

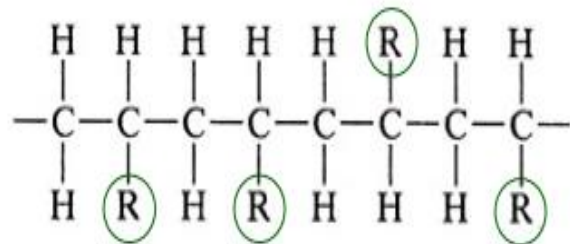
(Стереои́зомерия для макромолекул)



изотактический



синдиотактический



атактический

Заместители **X**

располагаются по **одну** сторону от плоскости основной цепи

Заместители **X**

располагаются по **разные** стороны от плоскости основной цепи

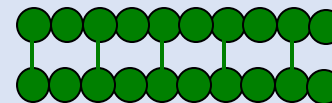
Заместители **X**

располагаются хаотично по **разные** стороны от плоскости основной цепи

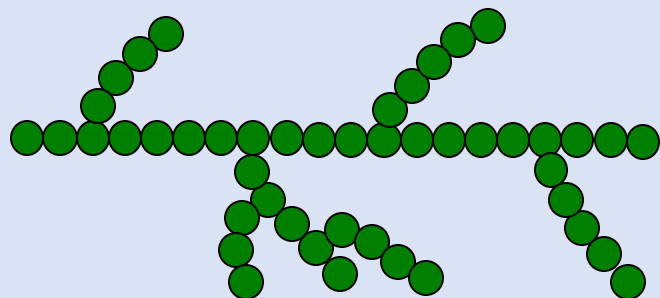
Конфигурация цепи в целом определяется взаимным расположением крупных последовательностей звеньев.



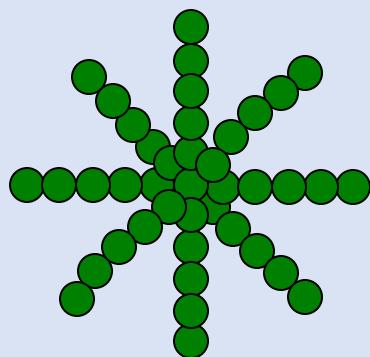
Линейные



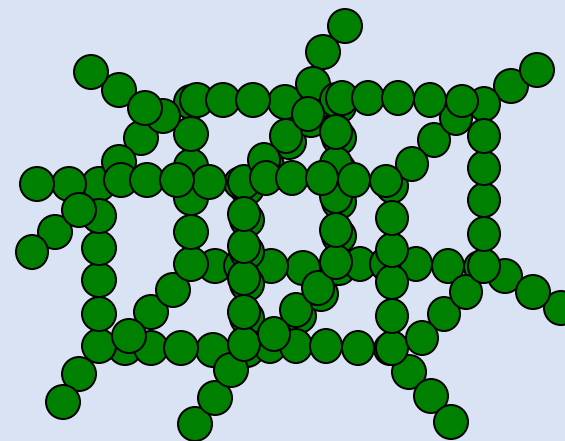
Лестничные



Разветвленные



Звездообразные



Сетчатые

Конформация макромолекул

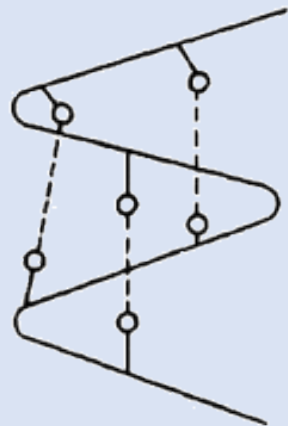
Взаимное расположение атомов и атомных групп, которое может быть изменено без разрыва связей основной цепи за счет внутреннего вращения вокруг химических связей

Конформация - это пространственная форма макромолекулы, которую она принимает в результате теплового движения.

Конформация



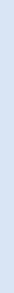
клубок



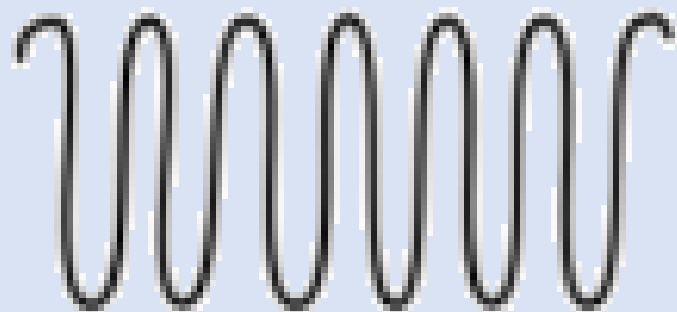
спираль



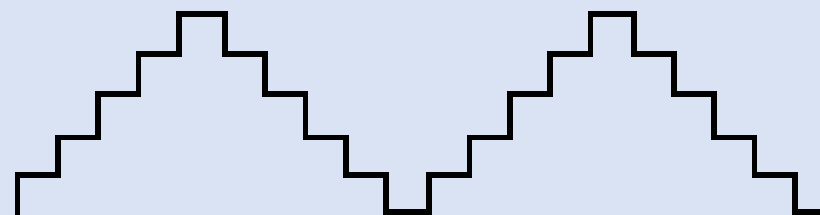
глобула



стержень



складчатая конформация



конформация коленчатого вала

- **Статистический клубок** – это свернутая конформация.

Образуется, когда интенсивность внутреннего теплового движения превалирует над внешним воздействием. Характерна линейными полимерами [ПЭ, ПП, ПБ, ПИБ и лестничными полимерами (полифенилсилоксан)].

- **Спираль** – образуется у полимеров за счёт Н–связей (например, у белковых молекул и нуклеиновых кислот).

- **Глобула** – очень компактная частица по форме близкая к сферической. Характерна полимерами с сильным внутримолекулярным взаимодействием (например, у ПТФЭ).

- **Стержень или струна** обнаружена у алкилполиизоцианатов.

- **Складчатая конформация**. Характерна полимерами в кристаллическом состоянии (например, у ПЭ).

- **Конформация коленчатого вала** реализуется у поли-*n*-бензамида.

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ синтетических полимеров



стержень
(«жесткая»
конструкция)

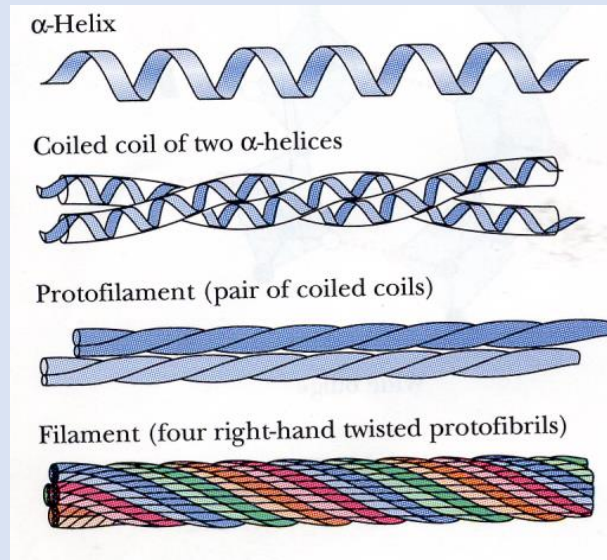


макромолекулярный
клубок
(«мягкая и рыхлая»
конструкция)



глобула
(«жесткая и плотная»
конструкция)

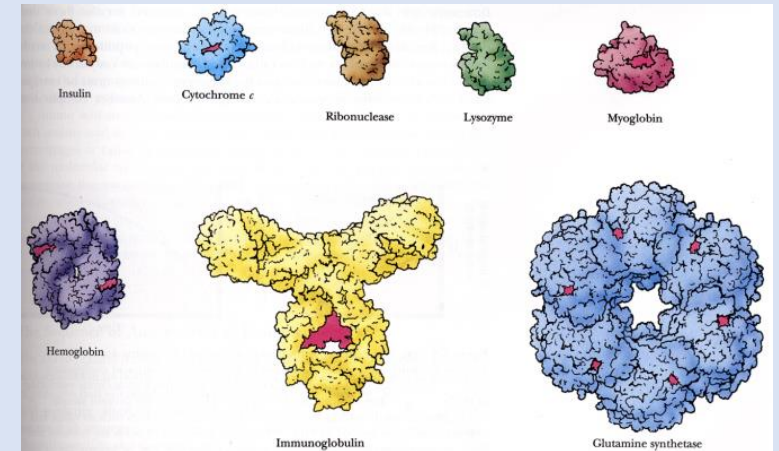
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ биологических полимеров



стержень
(фибрилярные
белки)

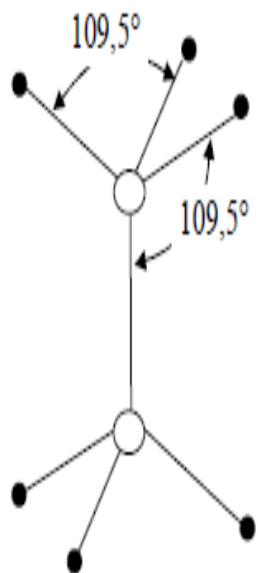


макромолекулярный
клубок
(денатурированные
биополимеры)

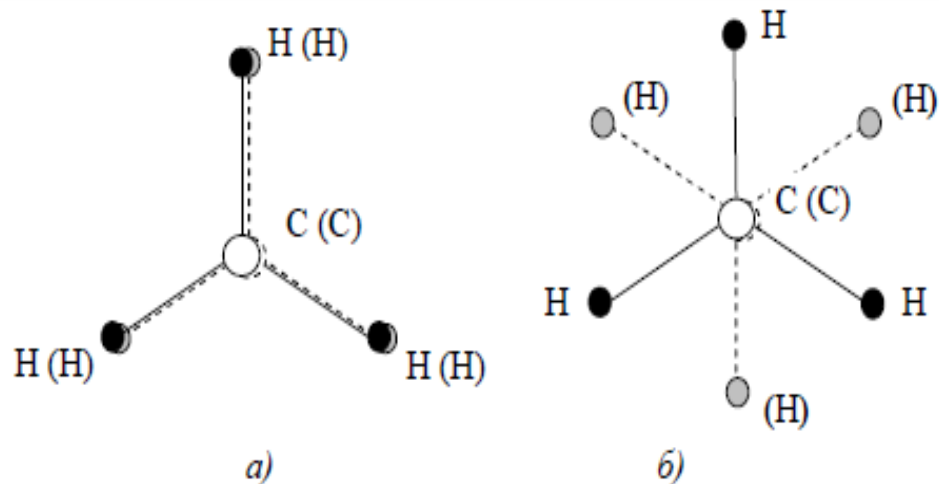


глобула
(глобулярные белки)

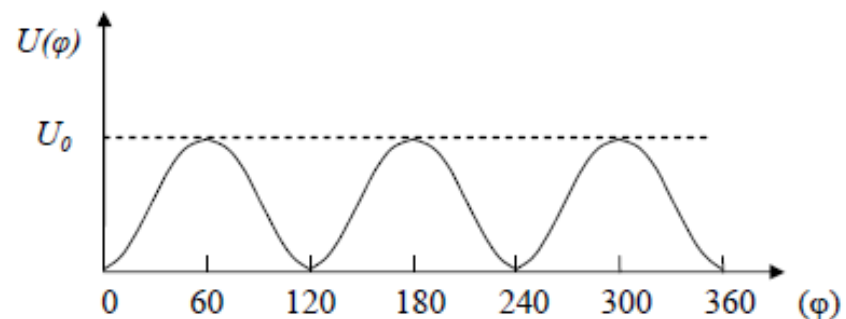
Внутреннее вращение в молекулах



Схематическое изображение молекулы этана: \circ — атомы углерода, \bullet — атомы водорода



Цис- (а) и транс- (б) формы молекулы этана (вид вдоль оси C-C)

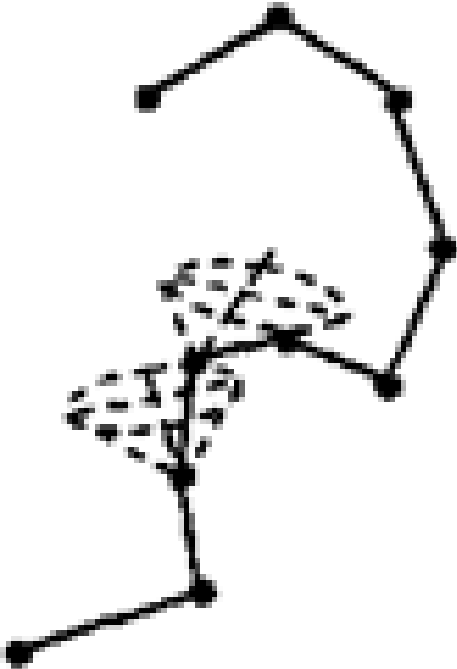


Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота φ метильной группы

Модели полимерных цепей

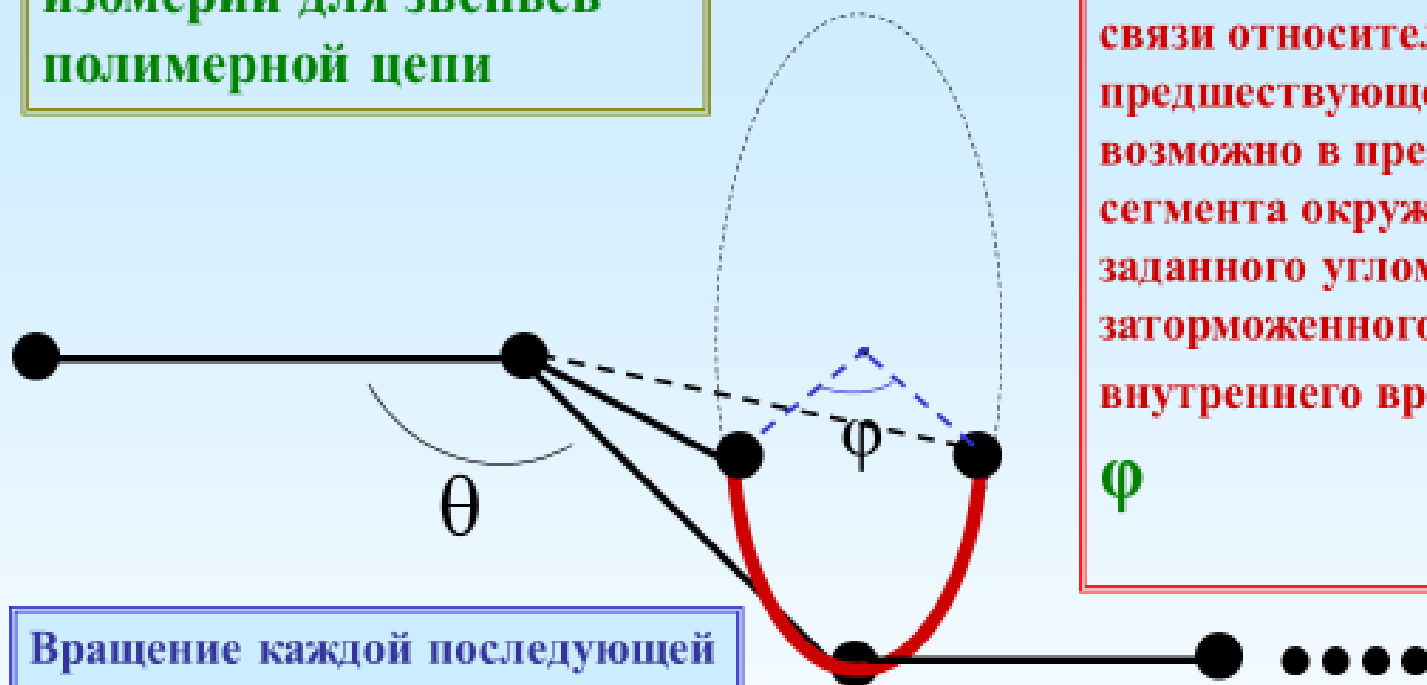


Конформация свободно сочлененной цепи



Конформация цепи с фиксированными валентными углами.

специфика поворотной
изомерии для звеньев
полимерной цепи

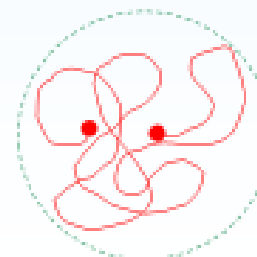


В полимерной цепи
вращение последующей
связи относительно
предшествующей
возможно в пределах
сегмента окружности,
заданного углом
заторможенного
внутреннего вращения

ϕ

Вращение каждой последующей
связи относительно
предшествующей определяет
гибкость макромолекулы

Макромолекула
сворачивается в
макромолекулярный
клубок



Гибкость макромолекулы –

способность её изменять свою конформацию при тепловом движении в основном за счёт

внутреннего вращения вокруг одинарных связей в основной цепи,

а также слабых деформаций валентных углов и слабого изменения межатомных расстояний

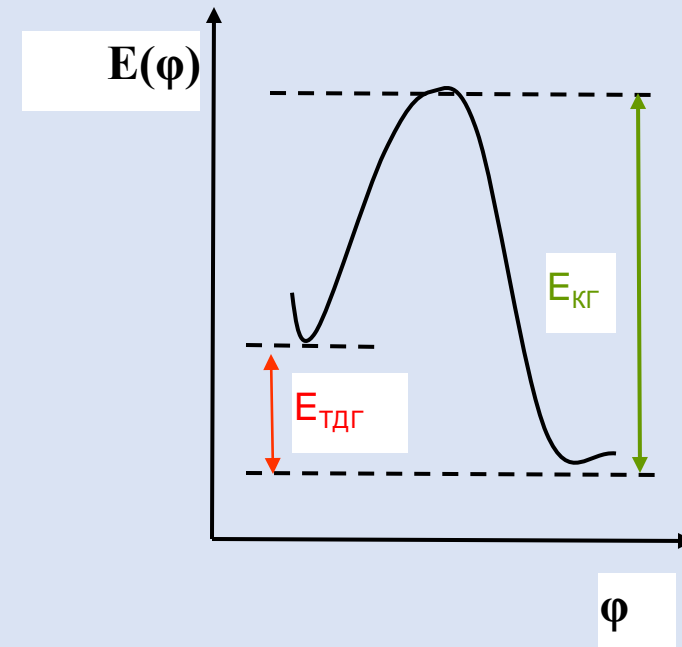
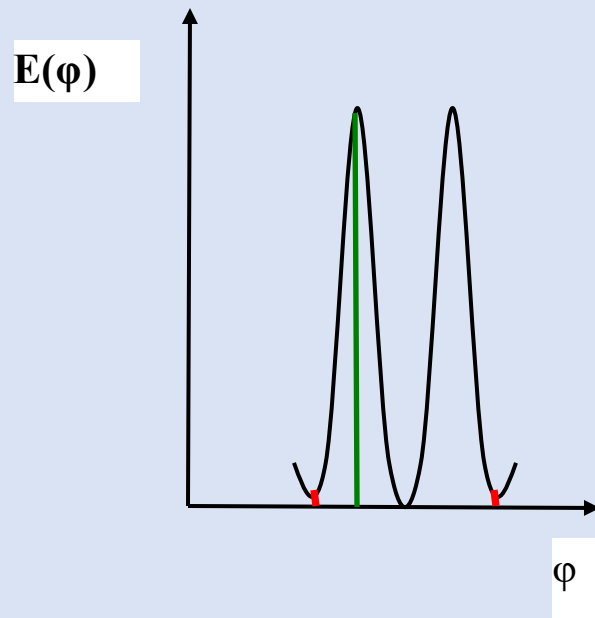


ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ

(ТДГ) — характеризует потенциальную возможность макромолекулы принимать разные конформации ($E_{\text{ТДГ}}$)

КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ (КГ) —

характеризует скорость перехода из одной конформации в другую ($E_{\text{КГ}}$)



Факторы, уменьшающие гибкость (КГ и ТДГ) макромолекулы

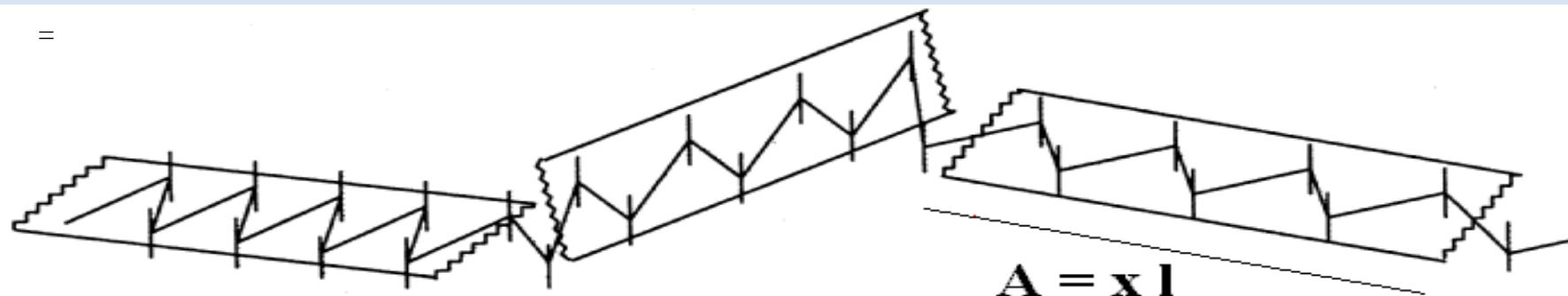
А. Наличие в основной цепи:

- 1.** кратных связей (-C=C-, -C=N-)
- 2.** жёстких фрагментов (ароматические кольца, ангидридные циклы)
- 3.** объёмистых заместителей
- 4.** внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи, кулоновские взаимодействия)

Б. Несимметричность строения основной цепи

В. Нерегулярность строения цепи

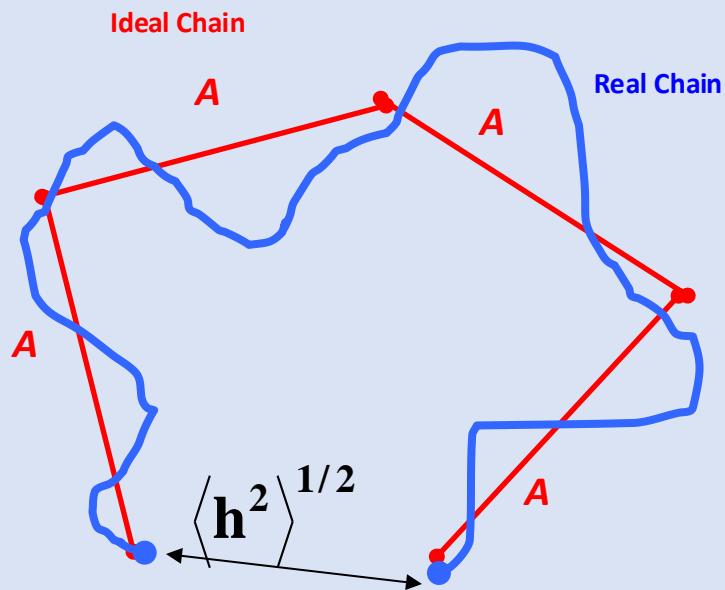
Использование понятия сегмента Куна для оценки гибкости полимерных молекул.



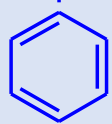

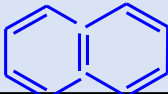
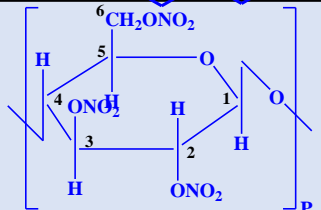

$$N = P/x$$

$$A = x l$$

l - длина мономерного звена
 x - число звеньев в сегменте Куна



Сегмент Куна – количественный критерий гибкости макромолекул

Полимер	Формула	Величина сегмента, нм	Число мономерных звеньев в сегменте
Полидиметилсилоксан	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p$	1.4	4.9
Полистирол	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	2.0	7.9
Поливинилхлорид	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	3.0	11.7
Поливинилнафталин	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	3.9	17.4
Тринитроцеллюлоза		20.0	30
Поли- <i>n</i> -бензамид	$\left[\text{NH---C(=O)---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_p$ 	62.0	100