

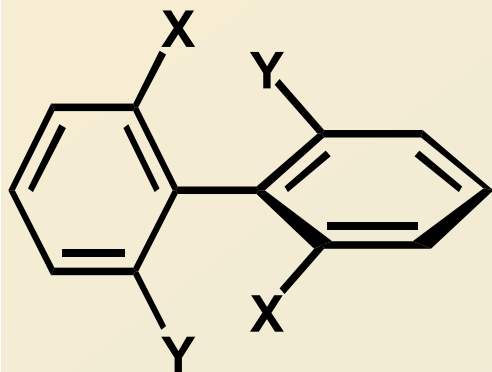
Тема 4. Конфігурації та конфігураційна ізомерія макромолекул

1. Поняття та види конфігурацій.
2. Конфігурація ланок: цис-, транс-;
l-, d-ізомерія
1. Хімічна ізомерія ланок ланцюгу
(конфігурація приєднання ланок).
2. Стереοізомерія

- ***Конфигурация:*** определенное пространственное расположение атомов молекул, которое не изменяется при тепловом движении.
- **Переход от одной конфигурации к другой невозможен без разрыва химических связей.**
- ***Конформация молекулы:*** пространственное расположение атомов в молекуле определенной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных сигма-связей.

- **Конформация молекулы:** пространственное расположение атомов в молекуле определенной конфигурации, обусловленное поворотом вокруг одной или нескольких одинарных сигма-связей.

Антропоизомерия: пространственная изомерия, вызванная отсутствием вращения вокруг простой связи

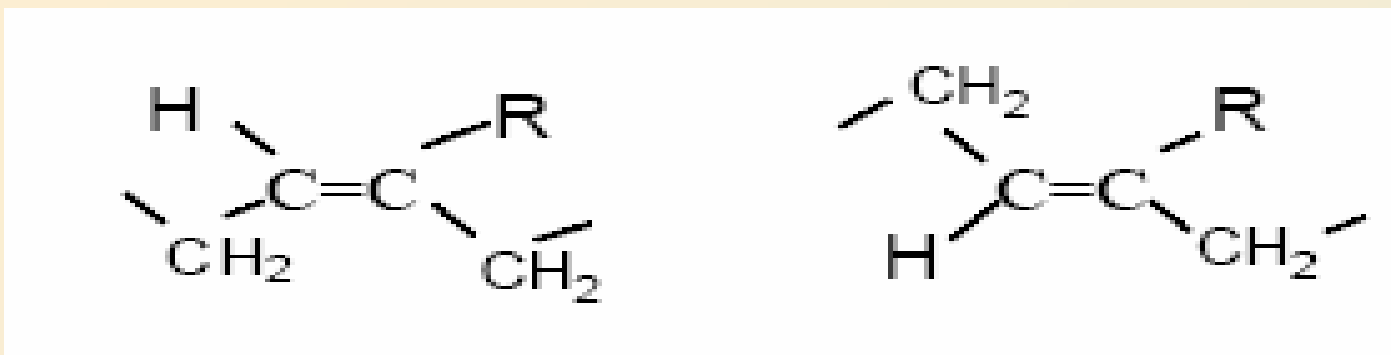


X, Y - объемные заместители, затрудняющие вращение бензольных колец друг относительно друга и не позволяющие планарное размещение этих колец

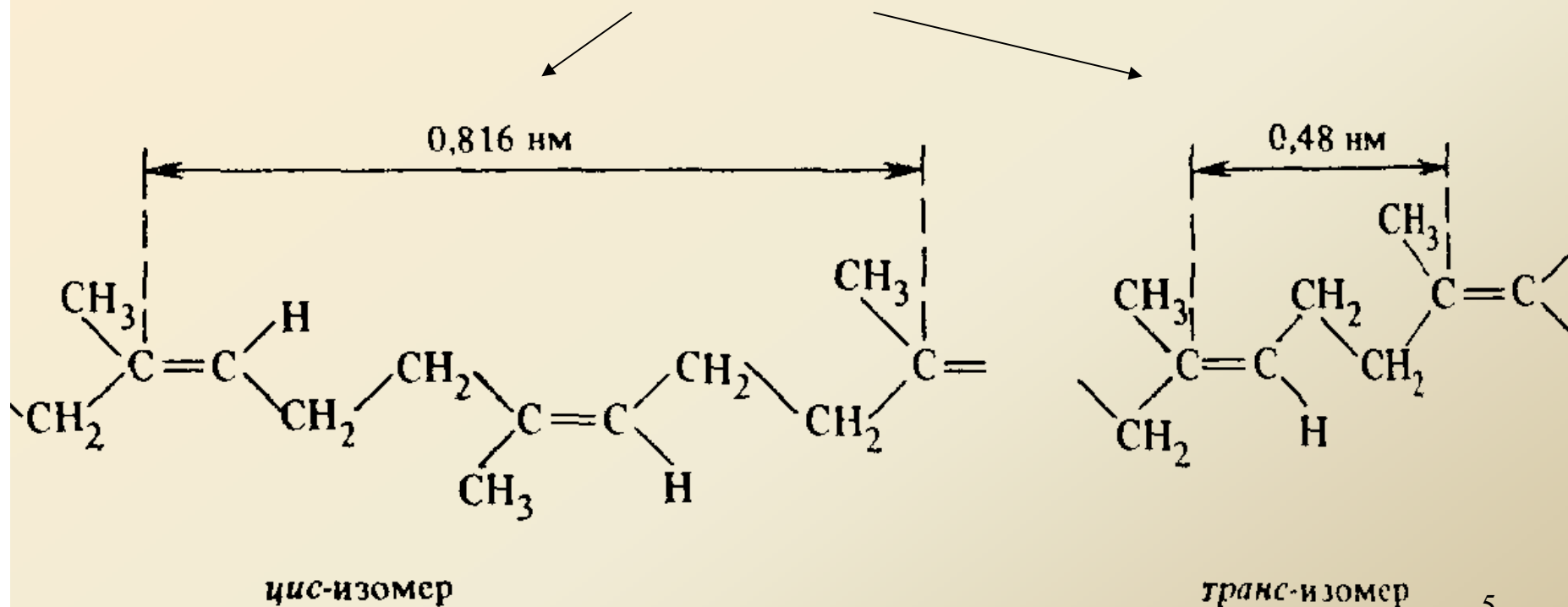
Конфигурационные уровни

- Конфигурация звена.
- Ближний порядок – конфигурация присоединения звеньев (химическая изомерия звеньев).
- Дальний порядок – конфигурация больших участков (например, блоков и их чередования, или длина и распределение ветвлений),
- Конфигурация цепи в целом.

Конфигурация звена: цис-, транс-изомерия



Период идентичности



Температуры кристаллизации и плавления полидиенов

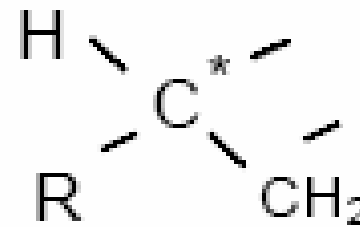
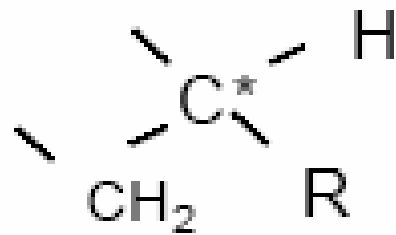
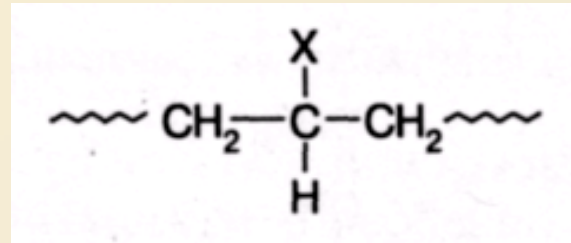
Полимер	Изомер	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
1,4-полибутадиен	<i>цис-</i>	-95	6
	<i>транс-</i>	-83	145
1,4-полиизопрен	<i>цис-</i>	-73	28
	<i>транс-</i>	-58	74

Наличие цис–транс конфигурационной изомерии характерно для:

1. полиметилметакрилата
2. полибутилметакрилата
3. полиаллилметакрилата
4. полибутадиена

Конфигурация звена: l-, d-изомерия

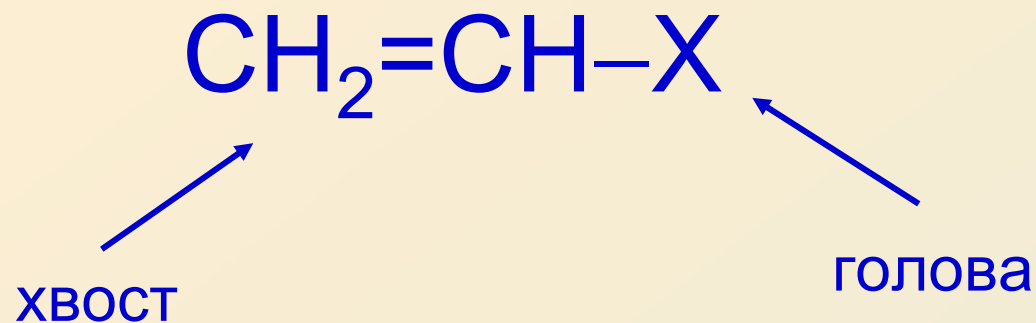
l-, d-изомеры



Вопрос экзаменационного билета:

Геометрична і оптична ізомерія дієнів-1,3: бутадієну, ізопрену і хлоропрену. Наведіть структурні формули всіх ізомерів.

Конфигурация присоединения звеньев



- CH₂-CHX-CH₂-CHX- «голова» к «хвосту»,
- CH₂-CHX-CHX-CH₂- «голова» к «голове»,
- CHX-CH₂-CH₂-CHX- «хвост» к «хвосту».

Конфигурация присоединения звеньев

Регулярные полимеры: состоят из макромолекул, в которых ориентация звеньев вдоль цепи одного типа

Полимеры какого (каких) типов являются регулярными?

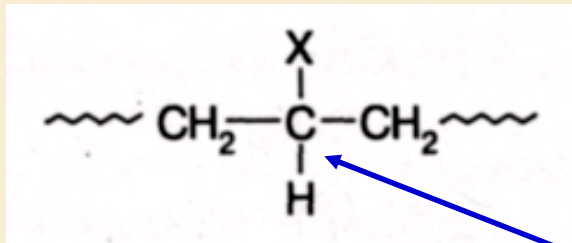
➤ Г-Х

➤ Г-Г

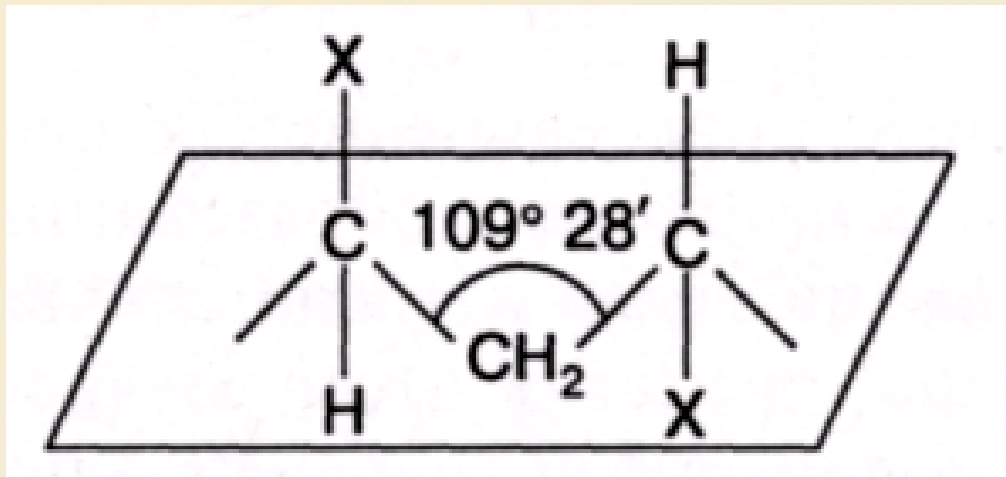
➤ Х-Х

Дальний конфигурационный порядок: стереоизомерия

Полимеры, полученные из замещенных этиленов
 $\text{CH}_2=\text{CH-X}$



Псевдоасимметричный
(псевдохиральный) атом



- (а) изотактический
- (б) синдиотактический
- (в) атактический

Тактичность /
Атактичность
сильно влияют
на свойства
полимеров!

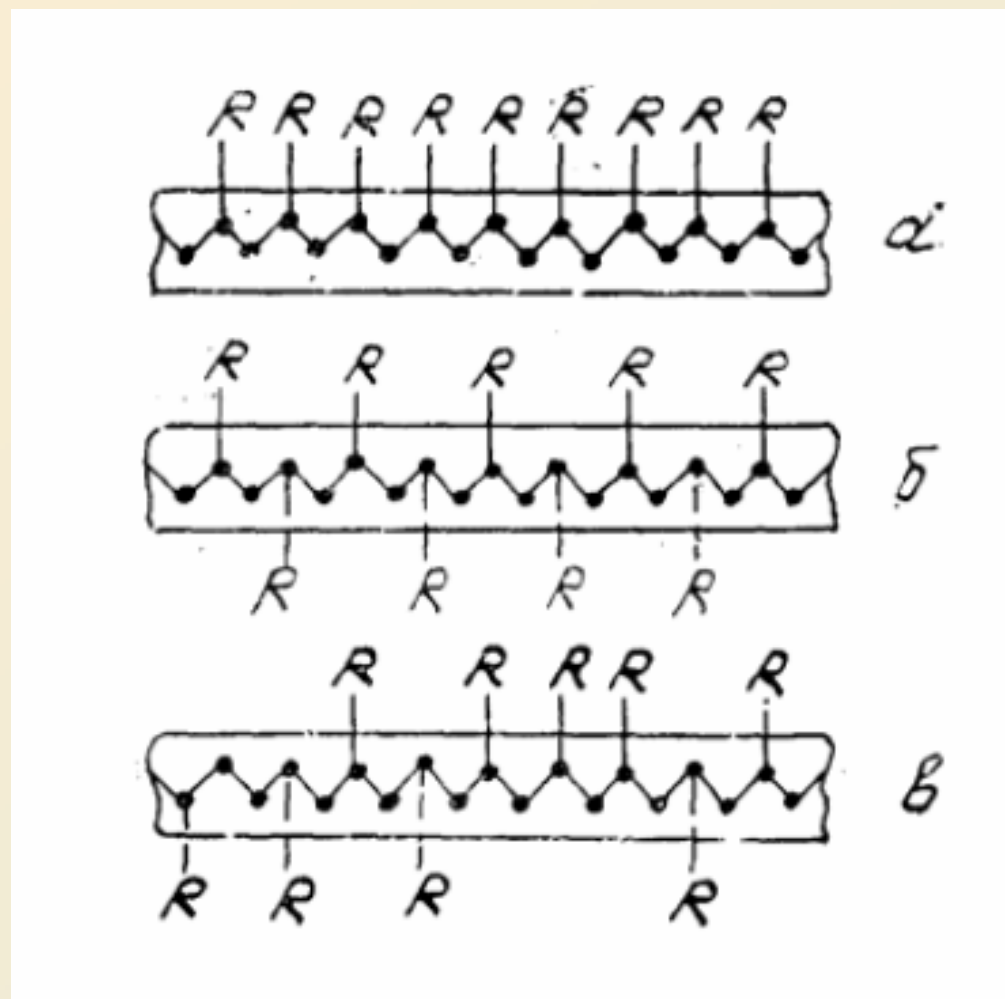
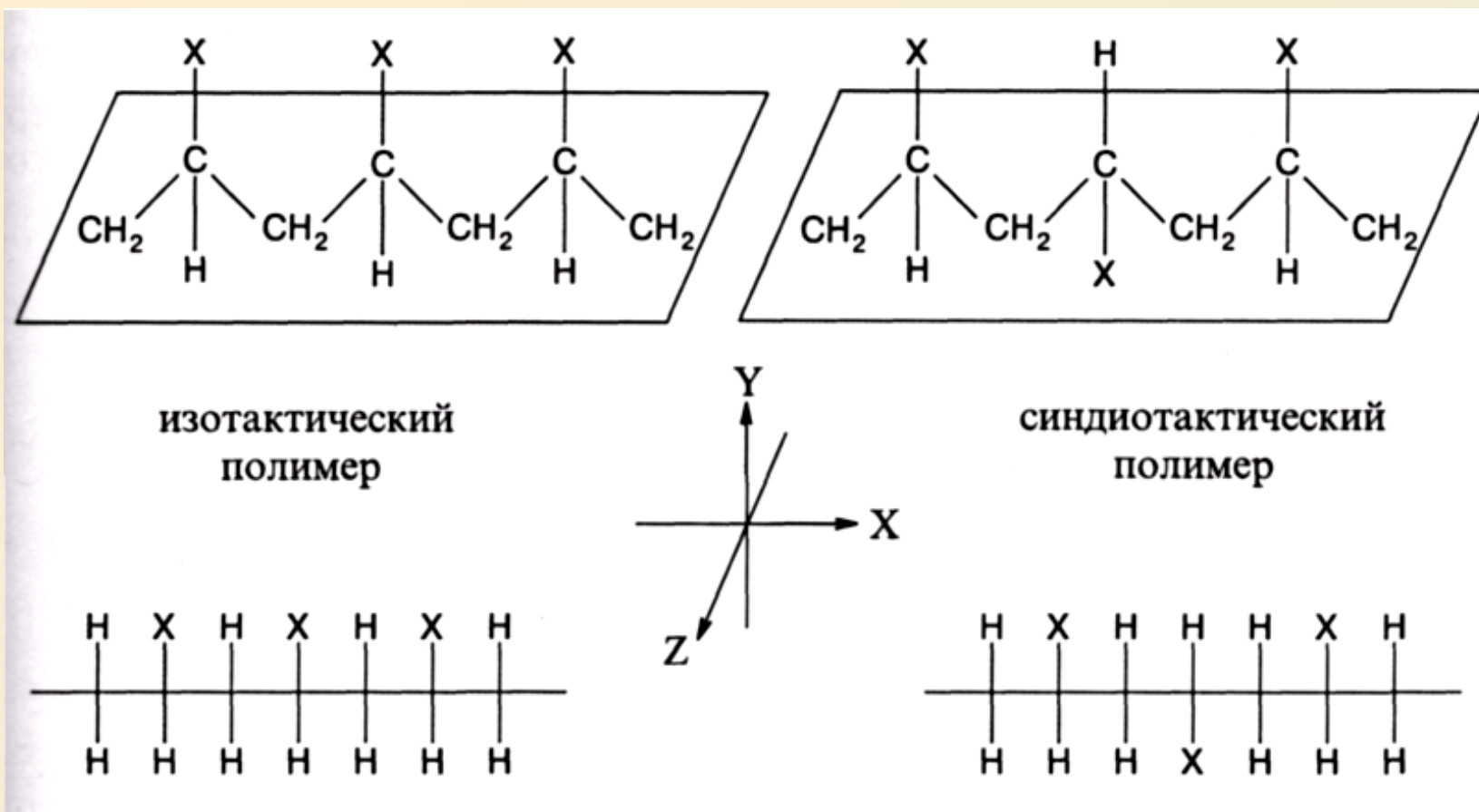


Таблица 1.5. Свойства ПП

Свойства		Литература
Коэффициент теплового расширения ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), /K	$10,5 \times 10^{-5}$	[15]
Плотность, г/см ³ :		[9]
изотактический аморфный	0,850–0,854	
изотактический кристаллический	0,932–0,943	
синдиотактический аморфный	0,856	
синдиотактический кристаллический	0,989–0,910	
атактический	0,850–0,900	
Диэлектрическая постоянная (1 кГц)	2,2–2,3	[9]
Относительное удлинение при разрыве, %	100–600	[6]
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$:		[9]
изотактический	-7	
синдиотактический	-9	
атактический	-10	
Ударная прочность (образец с надрезом по Изоду), МПа	2,8–6,9	[6]
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$:		[16]
изотактический	186	
синдиотактический	138	
Показатель преломления	1,49	[6]
Предел прочности при растяжении, МПа	29,3–38,6	[9]
Модуль упругости при растяжении, МПа	1032–1720	[9]



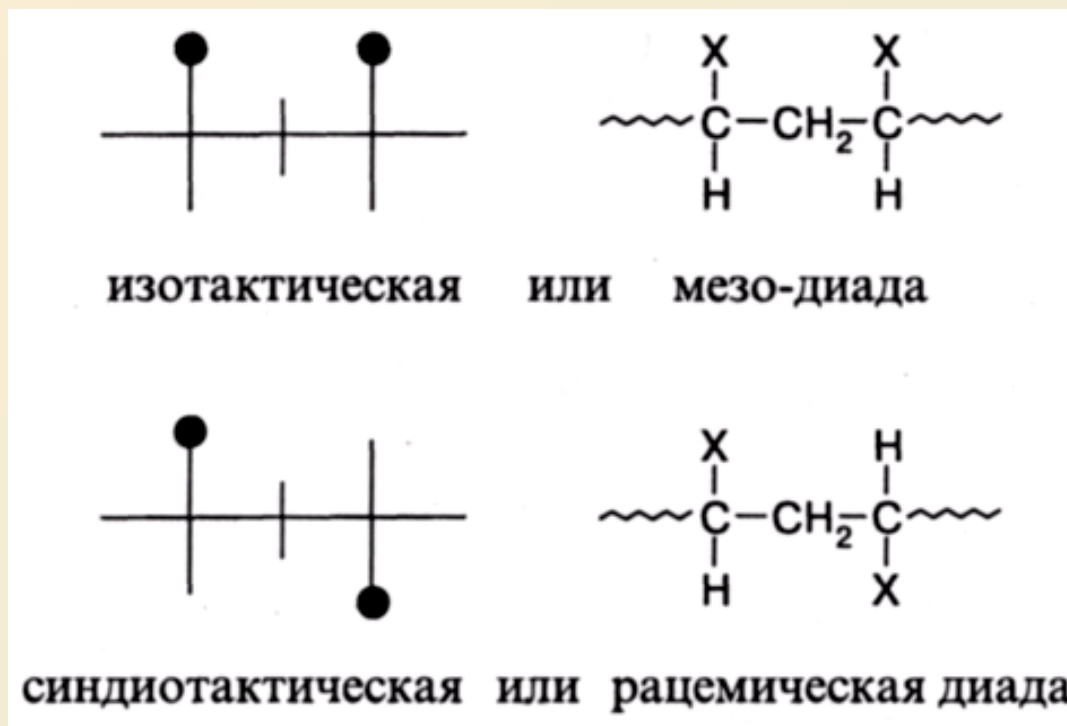
Проекция Фишера

Проекция Фишера

Синдиотактический полипропилен переводится в атактический без разрыва $-C-C-$ связей основной цепи полимера путем:

1. изменения температуры
2. изменения конформации
3. воздействия ионизирующим излучением
4. такой перевод невозможен

Количественная характеристика дальнего конфигурационного порядка (стереоизомерии мономерных звеньев):
относительное содержание диад или триад определенной конфигурации



Доли
(m)

(r)

Диада (два соседних звена) полиэтилена может иметь конфигурационные изомеры в количестве равном:

1. два

2. четыре

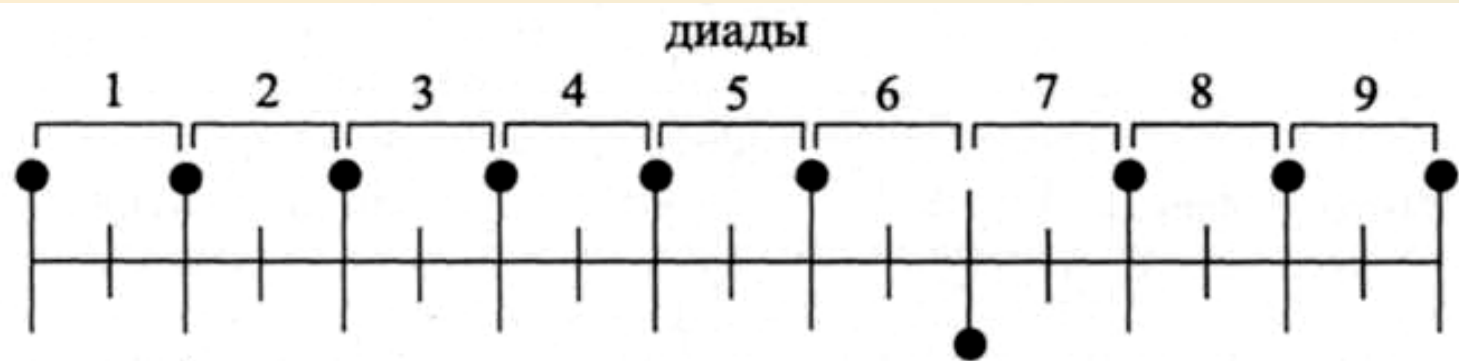
3. такой изомерии для полиэтилена нет

4. шесть

Сколько триад возможно?

Запишите их формулы

Расчет диадного состава

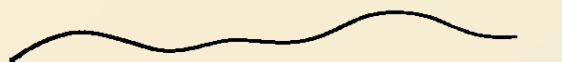


$$m = 7/9$$

$$r = 2/9$$

Если $m = 1/2$, к какому типу
относится полимер?

Конфигурация цепи в целом



Линейный



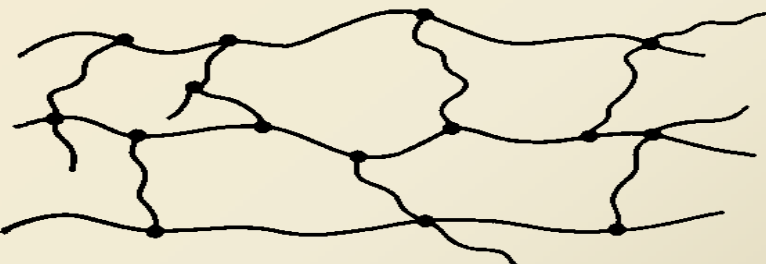
Разветвленный (А)



Разветвленный (Б)



Разветвленный (В)



Сшитый

ОЧІКУВАНІ РЕЗУЛЬТАТИ:

Що таке конфігурація?

Конфігурація ланок: цис-, транс-; l-, d-ізомерія

Конфігурація приєднання ланок

Сtereоізомерія. Ізотактичні, синдіотактичні, атактичні полімери.

ПРИКЛАДИ! Вплив конфігурації на властивості!