

СИНТЕТИЧНІ ПОЛІМЕРИ. КОНФІГУРАЦІЯ*

Володимир КОВТУНЕНКО, доктор хімічних наук, професор Київського національного університету ім. Тараса Шевченка;
Людмила ВЕЛИЧКО, доктор педагогічних наук, професор, завідувач відділу біологічної, хімічної та фізичної освіти
 Інституту педагогіки НАПН України

2. Конфігурація синтетичних полімерів

Поняття конфігурації з категоріями енантіомерії та діастереомерії повною мірою можуть бути застосовані й до полімерів. До цього додається категорія тактичності полімеру (відносного порядку розміщення хіральних центрів), що її треба розглядати як уточнення, розвиток та поглиблення категорії регулярності основного полімерного ланцюга. Мікроструктура полімеру (інколи її називають конфігурацією) стосується розташування мономерних залишків уздовж основного хребта ланцюга. Тетраедричні атоми Карбону в основному ланцюзі всіх полімерів, що їх добуто з вінілових мономерів, які містять два еквівалентні замісники у формі відрізків основного ланцюга безкінечної довжини, не є істинно асиметричними. Істинно асиметричні тетраедричні атоми Карбону в основному ланцюзі полімеру мають бути зв'язані не менш ніж з трьома різними за будовою групами в кожній мономерній ланці, як, наприклад, у молекулах поліпропіленоксиду $[-O-CH(CH_3)-]_n$ і поліпептидів $(-NH-CHR-CO-)_n$. Такі макромолекули можуть існувати у вигляді двох енантіомерів, або оптичних антиподів. Оскільки структура полімеру формується завдяки ковалентним зв'язкам, то стереорегулярні полімери конфігураційно є цілком стабільними. Структура значно впливає не лише на стійкість, а й на інші властивості полімеру. Залишки є елементами структури полімеру, що, залежно від розташування, можуть визначати місце розриву ковалентного зв'язку. Наприклад, два зразки природного каучуку можуть мати різну тривалість служби, хоча їхні молекули утворюються з того самого мономера.

За кількістю хіральних центрів на кожній зі структурних ланок вінільних полімерів розрізняють монотактичні, дитактичні й інші полімери.

2.1. Регулярність полімеру з погляду орієнтації замісників у базовому ланцюзі

Упорядковане розташування еквівалентних центрів стереоізомерії в основному ланцюзі, тобто її просторова впорядкованість, називається *тактичністю*. У кожній ланці макромолекули має бути один або кілька центрів стереоізомерії. Якщо є впорядкованість щодо однієї або двох груп центрів, то молекула називається відповідно моно- і дитактичною. По-

*Продовження. Початок див.: «Біологія і хімія в рідній шк.». – 2020. – № 2.
 © Ковтуненко В. О., Величко Л. П., 2020

лімер, в якому немає будь-якої упорядкованості просторового розташування всіх центрів стереоізомерії в головному ланцюзі, називається *атактичним* (мал. 1 на с. 3 обкладинки).

Полімер, у якому кожна ланка містить один центр стереоізомерії і конфігурації цих центрів є однаковими, називається *ізотактичним*. Полімер, в якому кожна мономерна ланка містить один центр стереоізомерії, а сусідні центри мають протилежні конфігурації, називається *сіндіотактичним*. Реальний полімер не буває цілковито ізо- або сіндіотактичним. У деяких випадках різноманітні типи стерорегулярності можуть багато разів повторюватися в межах одного базового ланцюга. Послідовність ланок з однакою конфігурацією називається *блоком*, а полімер такого типу – *стереоблочним*. Відносно розташування сусідніх пар (діад) або трійок (тріад) центрів стереоізомерії, тобто локальна стереоупорядкованість, називається *мікротактичністю*. Дві сусідні структурні одиниці в полімерній молекулі становлять діаду. Якщо діада містить дві однаково орієнтовані одиниці, то діада називається *мезо-діадою*, що відображає подібні ознаки мезо-сполуки. У разі вінільних полімерних молекул мезо-діада є такою, в якій замісник карбонового ланцюга орієнтований в один бік щодо полімерного ланцюга (хребта). Якщо діада містить одиниці, що орієнтовані протилежно, то діада називається *раце-мо-діадою*, як і у рацемічних сполуках (мал. 2 на с. 3 обкладинки).

Поліпропілен теоретично може мати шість стереорегулярних форм, дві з яких (ізо- та сіндіотактичні) добуто внаслідок полімеризації за типом «голова до хвоста» на каталізаторах Циглера – Натта. З решти чотирьох можливих структур – *трео-* і *еритродисиндіотактичні*, *трео-* і *еритродисиндіотактичні*, що могли б утворюватися під час полімеризації «голова до голови», добуто лише одну (внаслідок сополімеризації етилену з 2-бутеном).

2.1.1. Ізотактичні полімери

Ізотактичні полімери складаються з ізотактичних макромолекул (визначення IUPAC). У ізотактичних макромолекулах усі замісники розміщуються з того самого боку макромолекулярного ланцюга (мал. 3 на с. 3 обкладинки). Ізотактичні макромолекули на 100 % складаються з мезо-діад.

Більшість стереорегулярних полімерів має ізотактичну структуру, і лише поліпропілен, полібутадієн, полімери деяких полярних мономерів (наприклад, вінілхлорид), що їх добуто методом радикальної полімеризації за низьких температур, поряд з ізотактичною мають і синдіотактичну структуру. Поліпропілен, сформований за допомогою каталізаторів Циглера – Натта, є ізотактичним полімером. У подібних до поліпропілену монотактичних полімерах усі хіральні центри повинні мати одну й ту саму конфігурацію. Звісно, що вищий рівень ізотактичності (тобто частка ізотактичних ланок) полімеру, то вищий рівень його кристалічності. Для добування високристалічних полімерів необхідно, щоб лінійні макромолекули мали не лише високий рівень мікротактичності (ізо- і синдіо-), а й регулярну структуру базового ланцюга на великих ділянках. Утворювати стабільні кристали можуть регулярні відрізки ланцюга, що містить 20 – 30 мономерних ланок. Ізотактичні полімери зазвичай є напівкристалічними і часто формують спіральну конформацію.

2.1.2. Синдіотактичні полімери

У синдіотактичних, або синтактичних, макромолекулах замісники мають альтернуючі позиції уздовж ланцюга (мал. 4 на с. 3 обкладинки). Макромолекула містить 100 % рацеоміад. Якщо хіральні центри чергуються і регулярно мають R- та S-конфігурації, то такий полімер розглядається як синдіотактичний і позначається символом *st*.

Ізо- та синдіотактичні полімери називають також стереорегулярними. На відміну від хаотично побудованих атактичних полімерів, що є аморфними, стереорегулярні полімери мають вищу густину й температуру плавлення, можуть кристалізуватися. Ці відмінності пов'язані з тим, що в стереорегулярних полімерах макромолекули можуть розміщуватись так, що міжмолекулярні сили діють з максимальною ефективністю. Проте є і винятки, коли вторинні ланцюгові ефекти зумовлюють здатність до кристалізації навіть нестереорегулярних ланцюгів типу поліакрилонітрилу. Синдіотактичний полістирол добувають полімеризацією з металоценами, він кристалічний, температура плавлення становить 161°C.

2.1.3. Атактичні полімери

В атактичних макромолекулах замісники розміщуються безладно уздовж ланцюга. Частка мезо-діад становить 1 – 99 %. За допомогою спектроскопічних методів, наприклад ЯМР, можна точно визначити склад полімеру у відсотках для кожної тріади. В атактичних полімерах хіральні центри протилежної конфігурації розміщено хаотично в статистичному розподілі. Полімери, що їх сформовано за

вільнорадикальним механізмом (як полівінілхлорид), є атактичними. Внаслідок випадкової природи їх утворення атактичні полімери є зазвичай аморфними. Атактичні полімери технологічно є найважливішими. Добрим прикладом атактичних полімерів є полістирол. Якщо використовувати спеціальний каталізатор під час синтезу, то можна добути його синдіотактичну версію, але полістирол, що виробляють у промисловості, є атактичним (мал. 5 на с. 3 обкладинки).

Ці два матеріали мають зовсім різні властивості, оскільки нерегулярна структура атактичної версії унеможливує регулярний спосіб укладання полімерних ланцюгів. У той час як синдіотактичний полістирол є напівкристалічним матеріалом, загальніша атактична версія не може кристалізуватись і формує склоподібну масу. Цей приклад є цілком загальним для більшості полімерів, оскільки багато практично важливих полімерів утворюють атактичні склоподібні форми.

2.1.4. Тріади

Стереохімія макромолекул може бути визначена ще точніше з уведенням тріад. Ізотактична тріада (*mm*) складається з двох сусідніх мезо-діад, синдіотактична тріада (*rr*) містить дві сусідні рацеоміади, а гетеротактичні тріади (*rm*) складено з мезо-діади, суміжної з рацеоміадою (мал. 6 на с. 3 обкладинки).

Визначення маси фракції ізотактичної (*mm*) тріади – загальний кількісний метод визначення тактичності полімеру.

2.2. π-Діастереомерія у полімерах

У лінійних полімерах, подібних до 1,4-полібутадієну [полі-(1-бутенілену)], у головному ланцюзі є подвійні зв'язки C=C. Через це там може спостерігатись π-діастереомерія. При цьому поряд зі статистично неупорядкованими полімерами є й такі стереорегулярні діастереомери, в яких усі подвійні зв'язки C=C мають Z-конфігурацію (вони позначаються як *цис*-тактичні (символ *ct*) або ж усі зв'язки C=C мають E-конфігурацію (вони позначаються як *транс*-тактичні (символ *tt*)). Діастереомери такого типу різняться своїми властивостями. Наприклад, *ct*-1,4-полібутадієн є еластомером, тоді як *tt*-1,4-полібутадієн має властивості термопласту (мал. 7 на с. 3 обкладинки).

У природі трапляються полімери обох типів: у каучуку з дерева гевеї понад 98 % подвійних зв'язків перебувають у *цис*-формі, а каучук, що його добувають з інших дерев (переважно тих, що ростуть у Центральній Америці та Малайзії), утворює гутаперчу, що є здебільшого *транс*-ізомером.

(Далі буде)