

Masy cząsteczkowe, rozkład mas cząsteczkowych, mikrostruktura

Wykład 2 i 3

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Masa cząsteczkowa (M_c)

jest masą określonej cząsteczki, wyrażoną w atomowych jednostkach masy, gramach lub jednostkach pochodnych (masa atomowa: ditto dla atomu)

Masa molowa (M_m)

jest masą jednego mola wyrażoną w gramach (jednostka: gram $\times$ mol⁻¹)
(masa molowa $\langle M_m \rangle$ jest taką liczbą gramów danej substancji (danych cząsteczek), która jest co do wielkości równa jej (względnej) masie cząsteczkowej $\langle M_c \rangle$, wyrażonej w atomowych jednostkach masy)

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Atomowa jednostka masy (a.j.m.; u): masa atomu C-12 wynosi dokładnie 12 u;

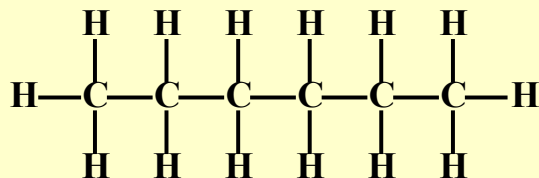
$$1 \text{ u} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (10^{-24} \text{ g})$$

masa molowa (Mm) jest masą 1 mola danej substancji

$$(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}; 1 \text{ dalton (Da)} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

przykład: heksan :

$$\text{C}_6\text{H}_{14}: 72 + 14 = 86 \text{ u}$$



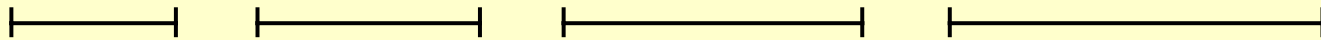
masa cząsteczkowa (**Mc**) cząsteczki heksanu jest równa **86 u** ($1.43 \cdot 10^{-22} \text{ g}$)

masa molowa (**Mm**) heksanu jest równa **86 g · mol⁻¹**

$$(86 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}})$$

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Polimery- substancje składające się z wielu makrocząsteczek o różnych masach molowych (rozkład M_m - polidispersja)



(przyczyny występowania POLIDYSPERSJI mas molowych omówione będą później- statystyczny charakter procesów polimeryzacji)

pomiary M_m dostarczają informacji o średnich M_m ; rodzaj średniej służy do opisu różnych właściwości i zależy od metody pomiaru :

- liczba cząsteczek: (np.)- osmometria

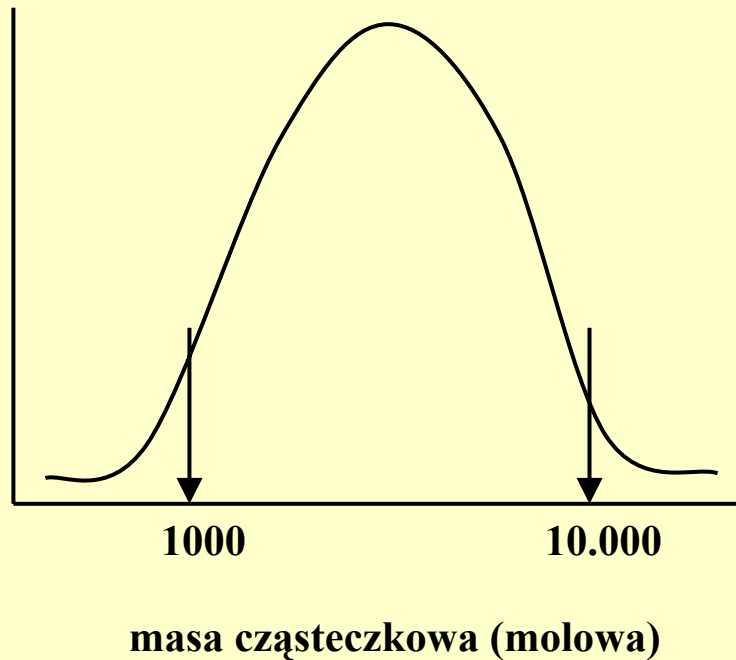
- grupy końcowe

- masa (rozmiar) cząsteczek: - rozpraszanie światła

} chromatografia
cieczowa

ROZKŁAD MAS MOLOWYCH (CZĄSTECZKOWYCH)

udział
makrocząsteczek
(lub moli)



statystyczny charakter
procesów polireakcji
powoduje, że rezultatem
polimeryzacji są
makrocząsteczki różniące
się wielkością → rozkład
(rozrzut) mas
cząsteczkowych

różne wielkości średnie

biomakrocząsteczki „wszystkie takie same” →

otrzymują sygnał kiedy mają zakończyć wzrost

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Masa molowa (cząsteczkowa) liczbowo średnia i masowo (wagowo) średnia → statystyka

liczbowo średnia : $M_n = (\sum N_i M_i) / N = (\sum N_i M_i) / \sum N_i$

masa całkowita próbki (suma iloczynów liczby N_i makrocząsteczek o masie M_i i ich masy M_i) $\sum N_i M_i$ **podzielona przez liczbę cząsteczek w próbce N** (sumę wszystkich makrocząsteczek – o wszystkich rozmiarach)

wagowo średnia: $M_w = (\sum w_i M_i) / W$

suma iloczynów mas w_i makrocząsteczek o masie M_i ($w_i = N_i \cdot M_i$)

i ich masy M_i podzielona przez masę próbki W (a więc sumę mas makrocząsteczek

wszystkich typów: $W = \sum w_i$; suma mas jest równa sumie iloczynów $N_i M_i$)

$$\{ w_i \cdot M_i = N_i M_i^2 \}$$

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

M_n i M_w ; powtórzenie → najprostszy przykład:

trzy cząsteczki o masach: 3, 2, 1 (M_n)

liczbowo średnia masa : $(3 + 2 + 1)/3 = \boxed{2.0}$

liczbowo średnia masa uwzględnia liczbę (udział liczby cząsteczek)

wagowo średnia masa uwzględnia wielkość (udział masy) cząsteczek:

$(3 + 2 + 1 = 6; \text{udziały: } 3 : 0.5; \quad 2 : 0.33; \quad 1 : 0.17 < \text{suma udziałów: } 1.0 >$

↓

↓

↓

1.5

0.66

0.17 →

$\boxed{2.33}$

przykłady M_n : $T_w \uparrow; T_t \downarrow$; zależą tylko od liczby cząsteczek

M_w : rozpraszanie światła : większe cząsteczki silniej rozpraszają światło

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Liczbowo i wagowo średnie masy cząsteczkowe M_c (masy molowe M_m) cd

Cztery makrocząsteczki o M_c : 700.000; 12.000; 10.000 i 1.500: Σ 723.500

jaka jest średnia M_c

średnia M_c (liczbowo średnia): $723.500/4 = 180.875$ u (to samo dla średniej masy molowej = 180.875 g $\cdot$ mol⁻¹)

Te same cztery makrocząsteczki, ale inne pytanie

W makrocząsteczce o jakiej średniej wielkości znajdzie się powtarzalny element występujący w tych makrocząsteczkach

→ proporcjonalnie do rozmiarów (masy)

udziały: $700.000/723.000 = 0.97$; $12.000/723.000 = 0.016$; $10.000/723.000 = 0.014$; $1.500/732.000 = 0.002$

$700.000 \cdot 0.97 = 679.000$; $12.000 \cdot 0.016 = 192.0$; $10.000 \cdot 0.014 = 140$; $1500 \cdot 0.002 = 3$ } **679.335**

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Rozkłady (d. rozrzuty) mas cząsteczkowych (mas molowych)

- różne właściwości są związane z różnymi średnimi wartościami M_c
- różne metody pomiarów dostarczają różnych średnich wartości (M_c , M_m)
- związanych z liczbą cząsteczek lub z ich masą;

-PRZYKŁAD

W badanej próbce polimeru jest N_i makrocząsteczek o stopniu polimeryzacji (liczbie jednostek powtarzalnych) i

ich liczba zadana jest wzorem:

$$N_i = N (1-p) p^{i-1}$$

(pewien rodzaj rozkładu : najbardziej prawdopodobny)

N_i jest poszukiwaną liczbą makrocząsteczek o $M_c = M_i$

N jest całkowitą liczbą makrocząsteczek w tej próbce a $p < 1$, (znaczenie fizyczne → później)

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Rozkłady M_c (M_m)

$$N_i = N (1-p) p^{i-1}$$

W następnych wykładach
zamiast **i** występuje **n**

(N_i jest poszukiwaną liczbą MCz o M_c równej M_i ; N jest całkowitą liczbą MCz)

< z poprzedniej strony >

Wzór zostanie zastosowany do obliczenia liczby i masy MCz o M_c równej M_i .

Przyjmujemy, że M_m monomeru (jednostki powtarzalnej)

jest równa 100 g mol^{-1}

M_c jednostki powtarzalnej wynosi $100/L_A (\text{g mol}^{-1}/\text{mol}^{-1})^* = \underline{1.66 \cdot 10^{-22} \text{ g}}$

(lub $100u = 100 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}$)

* ($L_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) Lorenzo Romano Amadeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Carreto

1776- 1854 , Turyn (doktorat 1796) równe objętości gazów-ta sama liczba cząsteczek

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Rozkłady Mc (Mm)

Jeżeli we wzorze $N_i = N (1-p)p^{i-1}$ przyjąć, że w badanej próbce jest $N = 10^{21}$ MCz (dla wygody obliczeń) oraz $p = 0.9$, to można obliczyć N_i dla różnych i (liczby jednostek powtarzalnych w makrocząsteczce).

Np.: N_3 ($i = 3$) (makrocząsteczka o $M_c = 300$)

$$\underline{N_3} = 10^{21} \cdot 0.1 \cdot 0.9^2 = \underline{81 \cdot 10^{18}}$$

obliczając w ten sam sposób od (np.) N_1 do N_{20} otrzymujemy liczbowy rozkład M_c (Mm) dla rozkładu <najbardziej prawdopodobnego> zadanego równaniem j.w.

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

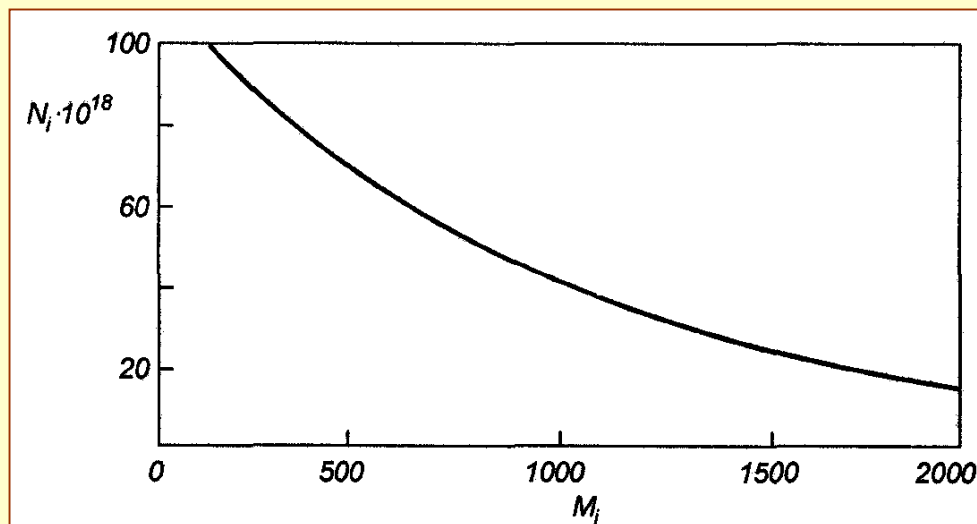
Rozkłady Mc (Mm)

Liczbowy rozkład Mc (Mm) (dla $p=0.9$)

i	M_i	$N_i \cdot 10^{18}$	i	M_i	$N_i \cdot 10^{18}$
1	100	100	11	1100	35
2	200	90	12	1200	31
3	300	81	13	1300	28
4	400	73	14	1400	25
5	500	66	15	1500	23
6	600	59	16	1600	21
7	700	53	17	1700	19
8	800	48	18	1800	17
9	900	43	19	1900	15
10	1000	39	20	2000	14

N_i

Wykres liczbowego rozkładu (dla $p=0.9$)



monotonicznie maleje liczba MCz
(w tym przyjętym rozkładzie)

W tabeli objęto tylko $880 \cdot 10^{18}$ MCz z ogólnej liczby $1000 \cdot 10^{18}$ (10^{21})

→ MCz (12%) o $i > 20$ nie objęto sumowaniem

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Rozkłady M_c (M_m)

Na podstawie poprzedniej tabeli można obliczyć masę i udział wagowy MCz o danym i .

Np. masa liniowych trimerów ($i = 3$) wynosi:

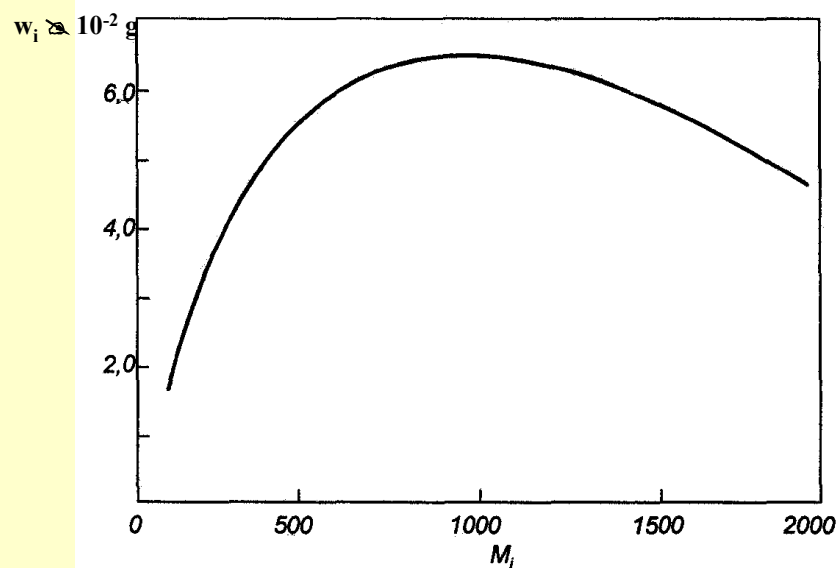
$$81 \times 10^{18} \times 300 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g} = 0.0403 \text{ g}$$

w podobny sposób obliczamy masy (w_i) MCz o $1 \leq i \leq 20$.

wagowy rozkład M_c (M_m) (dla $p = 0.9$)

wykres wagowego rozkładu M_c (M_m) (dla $p = 0.9$)

i	M_i	$w_i(g)$	i	M_i	$w_i(g)$
1	100	0,0166	11	1100	0,0636
2	200	0,0299	12	1200	0,0624
3	300	0,0403	13	1300	0,0609
4	400	0,0485	14	1400	0,0591
5	500	0,0544	15	1500	0,0571
6	600	0,0588	16	1600	0,0548
7	700	0,0618	17	1700	0,0523
8	800	0,0634	18	1800	0,0500
9	900	0,0642	19	1900	0,0473
10	1000	0,0647	20	2000	0,0448



(względnie szybciej maleje liczba MCz niż przybywa ich masa)

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

Średnie wartości: liczbowo średnie (M_n) i wagowo średnie (M_w) M_m (M_c)

M_n

Obliczenie M_n , jeśli znane jest p (zasada działania GPC)

$$N \cancel{\times} M_n = \sum_1^{\infty} N_i M_i; \quad M_n = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \frac{100 \cancel{\times} 100 + 90 \cancel{\times} 200 + 81 \cancel{\times} 200 + \dots}{100 + 90 + 81 + \dots}$$

(dalej zapis uproszczony)

(opuszczono 10^{18})

ponieważ $N_i = N (1-p)p^{i-1}$

oraz $M_i = i \cancel{\times} M_1$

więc : $M_n = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \frac{\sum N(1-p) p^{i-1} (iM_1)}{N}$

po rozwinięciu w szereg: $M_n = M_1 (1-p) (1 + 2p + 3p^2 + \dots) = \frac{M_1}{1-p} = \frac{100}{0.1} = \underline{1000}$

($p = 0.9 \rightarrow$ tak przyjęto), $M_1 = 100$

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Średnie wartości, c.d

$$M_w$$

Sposób obliczenia M_w , jeśli p jest znane

ponieważ $w_i/N_i = M_i/N_A$, więc $w_i = N_i M_i / N_A$

oraz

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{w} = \frac{\sum \left(\frac{N_i M_i}{N_0} \right) M_i}{\sum \left(\frac{N_i M_i}{N_0} \right)} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} ;$$

podstawiając $N_i = N(1-p)p^{i-1}$

$$M_w = \frac{\sum N(1-p)p^{i-1} (iM_1)^2}{\sum N(1-p)p^{i-1} (iM_1)} = M_1 \frac{\sum i^2 p^{i-1}}{\sum i p^{i-1}} ;$$

po rozwinięciu w szereg:

$$M_w = M_1 \frac{1+p}{(1-p)^3} (1-p)^2 = M_1 \frac{1+p}{1-p} ;$$

$$M_w = 1900$$

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

Polidyspersyjność:

Przyjęto jako miarę M_w/M_n

$$\frac{M_w/M_n}{\frac{M_1}{(1-p)}} = \frac{\frac{M_1 (1+p)}{(1-p)}}{\frac{M_1}{(1-p)}} = 1 + p$$

gdy $p=1$: $M_w/M_n = 2$: rozkład (tzw) „najbardziej prawdopodobny”

(rozkład normalny)

→ występuje w stanie równowagi w polikondensacji

$$p = M_w/M_n - 1$$

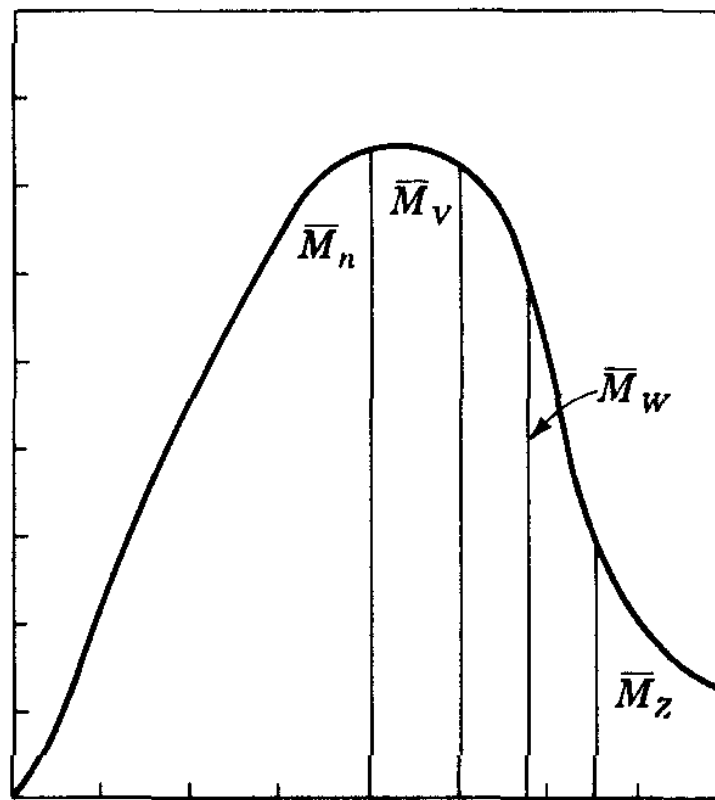
Najczęściej (PDI): $P = M_w/M_n$ { polydispersity index —stopień niejednorodności }

(dla stopnia niejednorodności PDI używa się drukowanej litery P)

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Rozkład M_c (M_m)

Udział makrocząsteczek o danej masie molowej



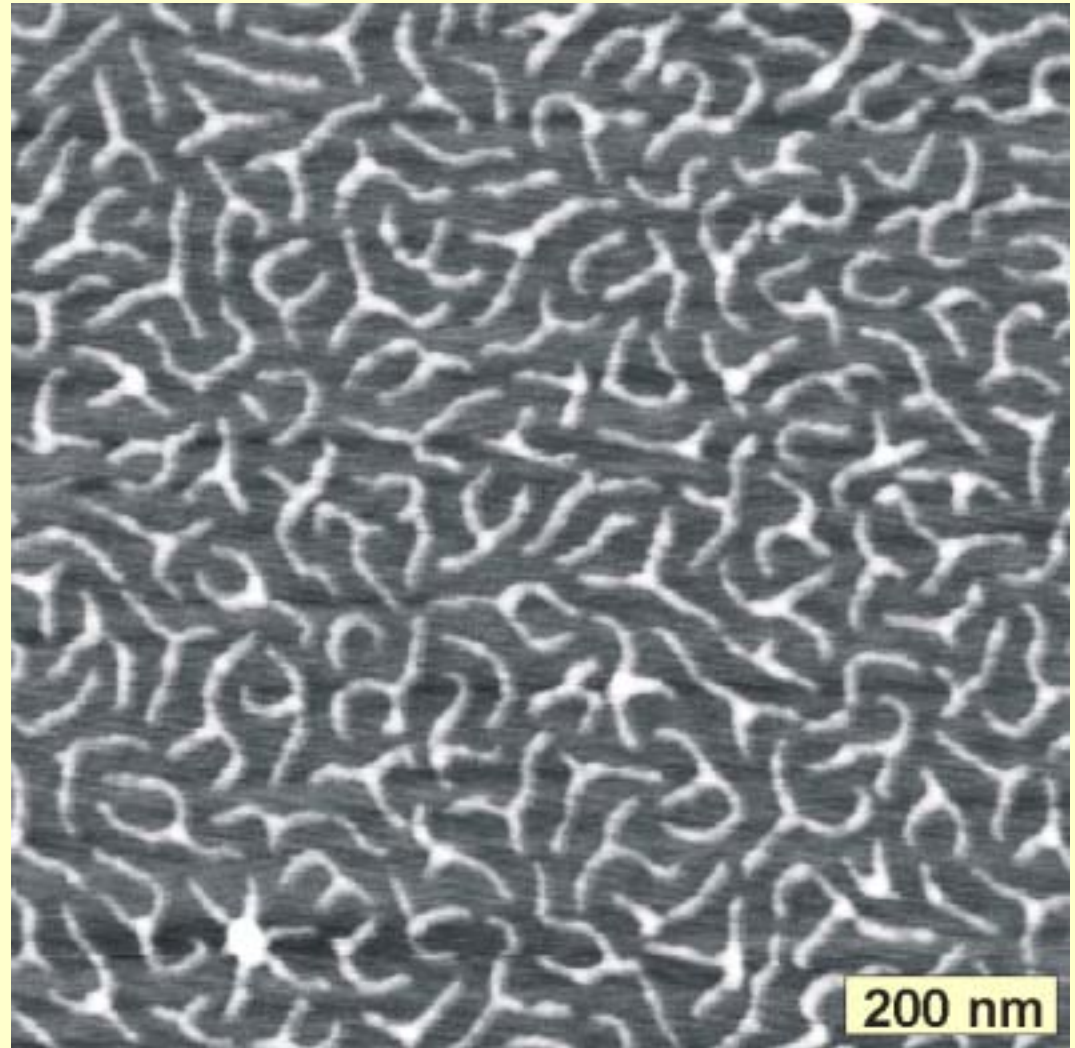
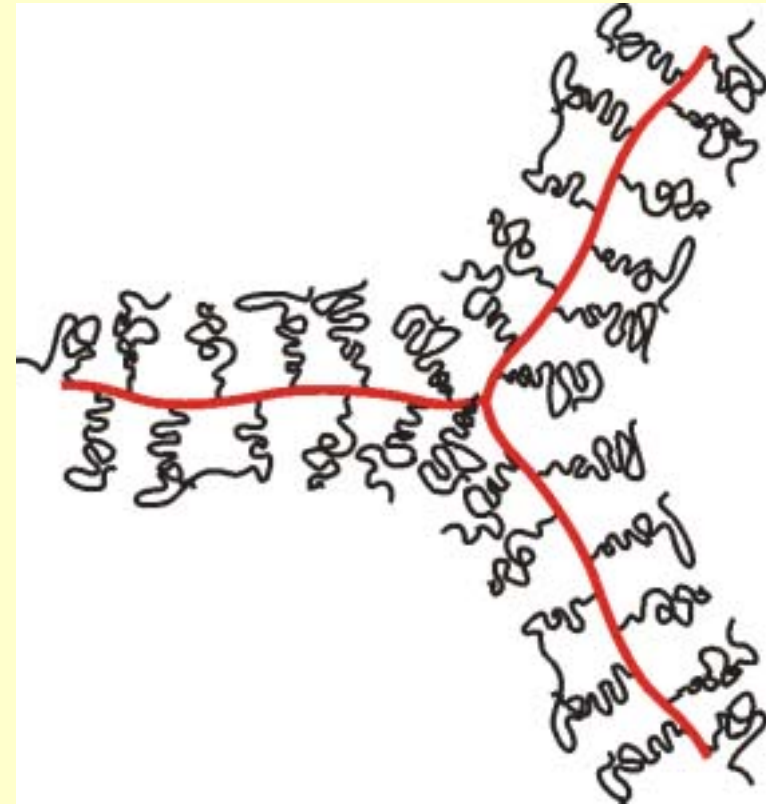
masa molowa

długi

krótki

Czas wyjścia z kolumny

Trójramienna „szczotkowa” makrocząsteczka



Poli(akrylan butylu)

DP ramion~ 300

DP łańcuchów bocznych~ 30

M.Moeller/ V.Sheiko, Ulm/Aachen, 2002

Budowa chemiczna makrocząsteczek. Mikrostruktura.

Struktura pojedynczego łańcucha makrocząsteczki:



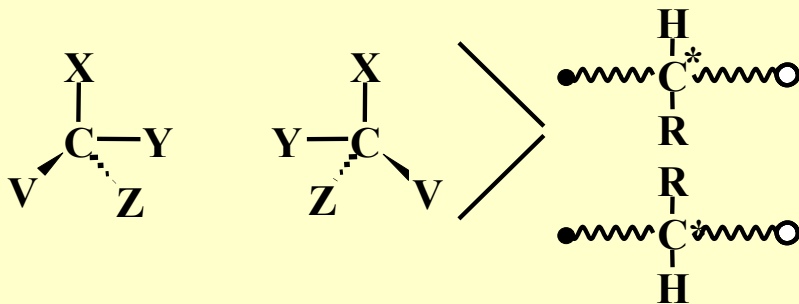
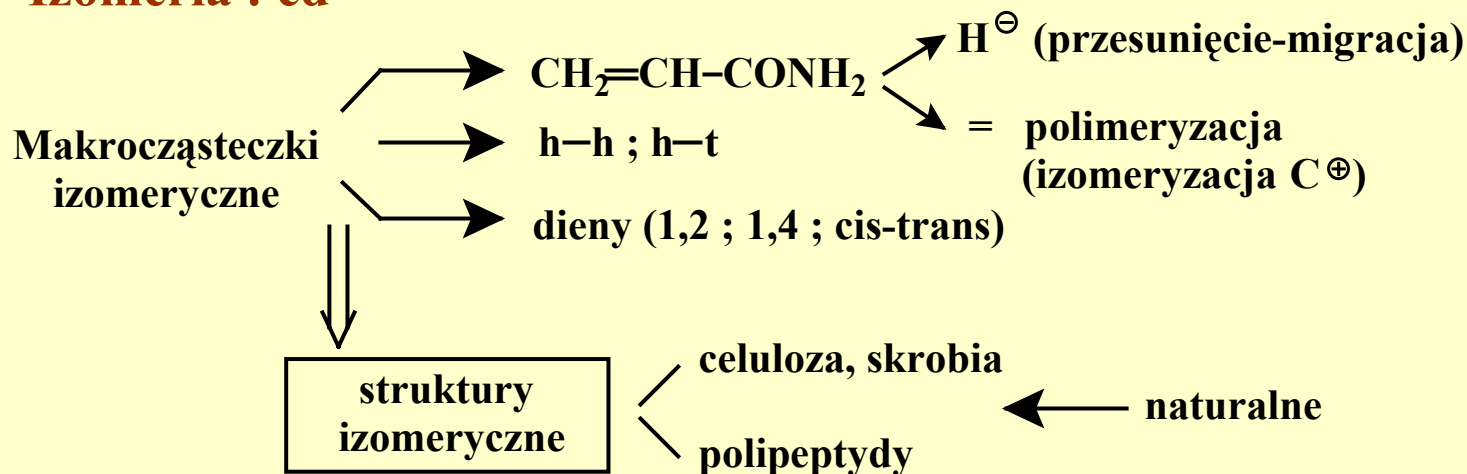
X...Y: grupy końcowe; A, B, C- różne jednostki strukturalne (j. powtarzalne);

różnice pomiędzy A, B, C: (A, B, C mogą być identyczne- homopolimer)

- 1) izomeria pozycyjna
- 2) stereoizomeria (konfiguracja wokół atomów węgla)
- 3) izomeria strukturalna
- 4) obecność odgałęzień
- 5) kopolimery - stat., blokowe i in.

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Izomeria : cd

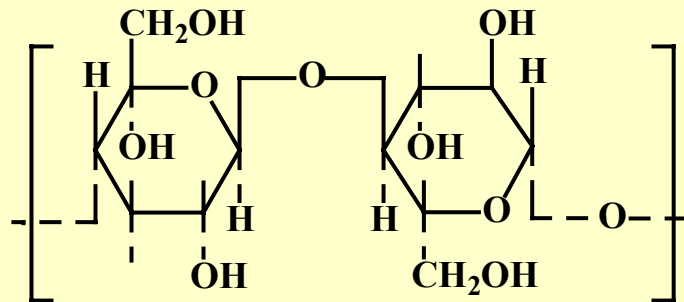


różnice w konfiguracji <por. „konformacja”> atomów węgla wzdłuż łańcucha

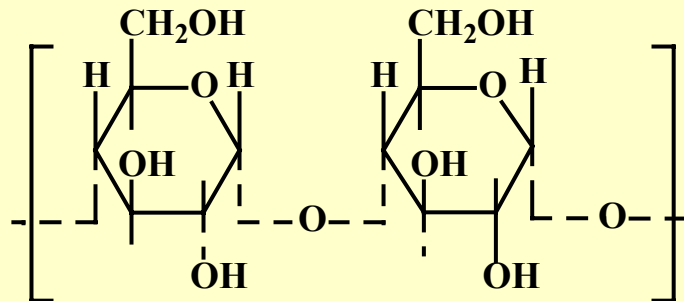
CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Makrocząsteczki izomeryczne:

- struktury izomeryczne (np. węglowodany: celuloza <celobioza> i skrobia <maltoza>)



Celuloza



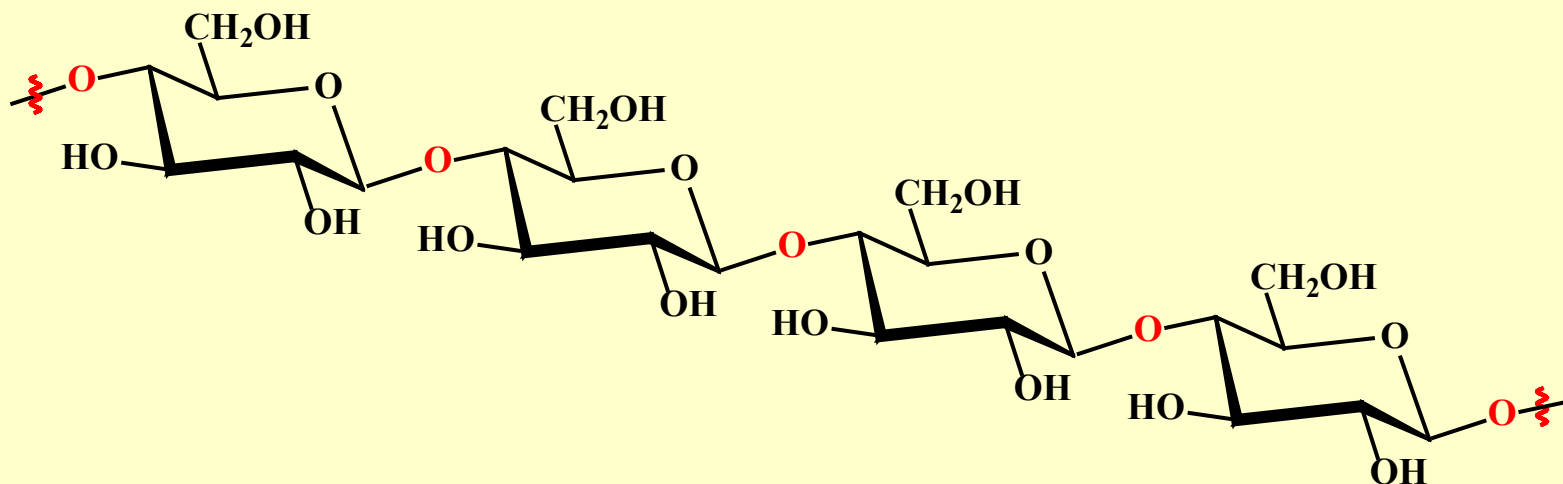
Skrobia

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Celuloza

- jednostki D- glukozy połączone wiązaniami 1,4'- β -glikozydowymi (jak w celobiozie)

* stabilizacja struktury krystalicznej: wiązania wodorowe, szczególna konformacja

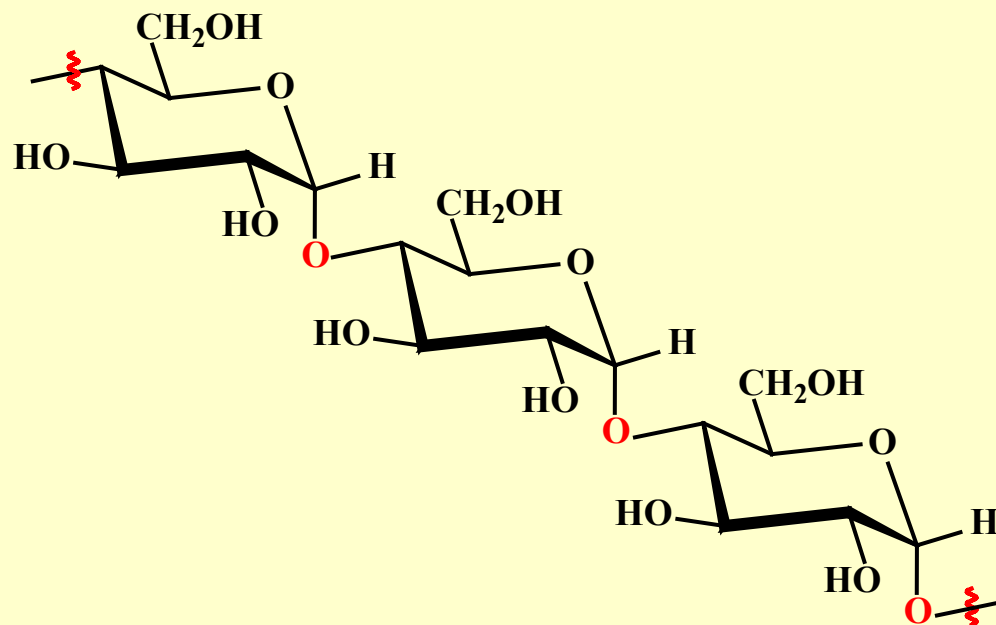


celuloza, polimer 1,4'-O-(β -D-glukopiranozydowy)

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Skrobia

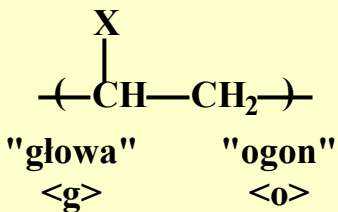
- jednostki D- glukozy, połączone wiązaniami 1,4'- α - glikozydowymi (jak w maltozie): amyloza (~20%) krystaliczna, nierozpuszczalna oraz amylopektyna (~80%) – rozgałęziona – rozpuszczalna w wodzie



amyloza, polimer 1,4'-O-(α -D-glukopiranozydowy)

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Izomeria pozycyjna (ten sam monomer; różne położenia <regioselektywność>):

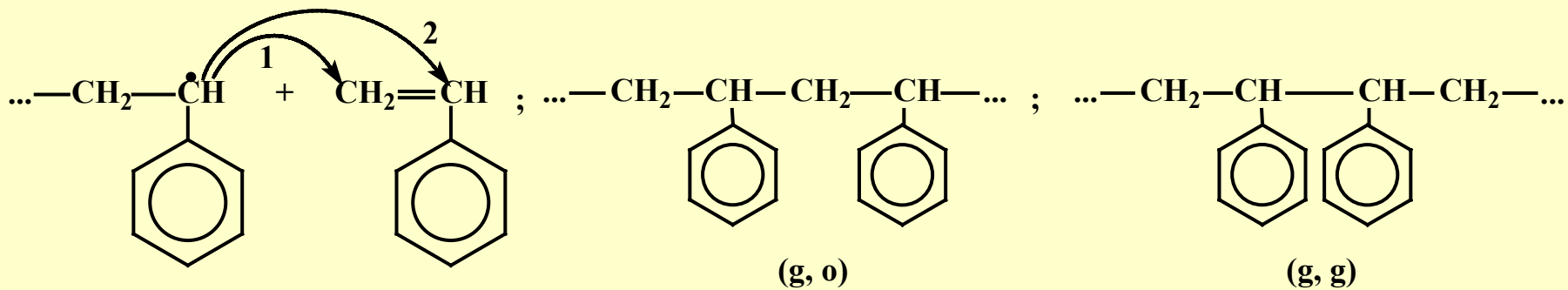


: trzy możliwości: g-g; g-0; 0-g; 0-0;

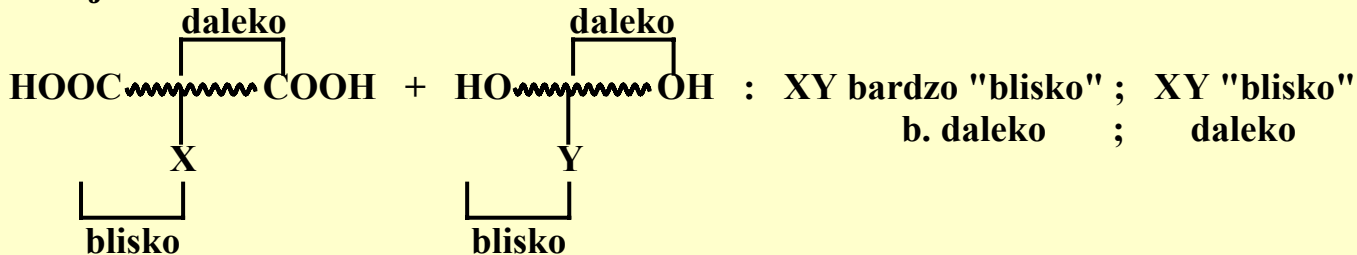
głównie zwykle tyle samo

Przykłady:

I: polimeryzacja rodnikowa styrenu:



II: polikondensacija

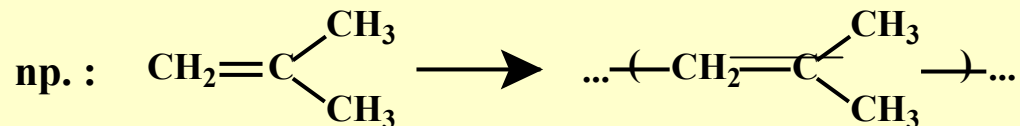


CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

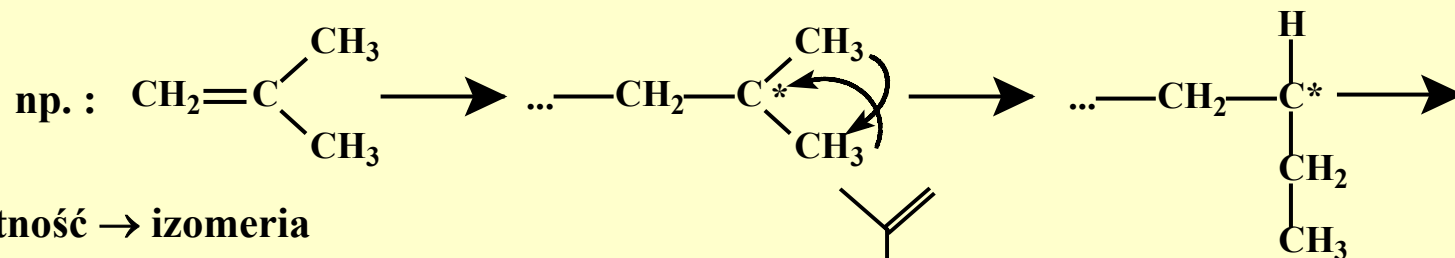
Warunki występowania struktur izomerycznych:

-rodzaj monomeru :

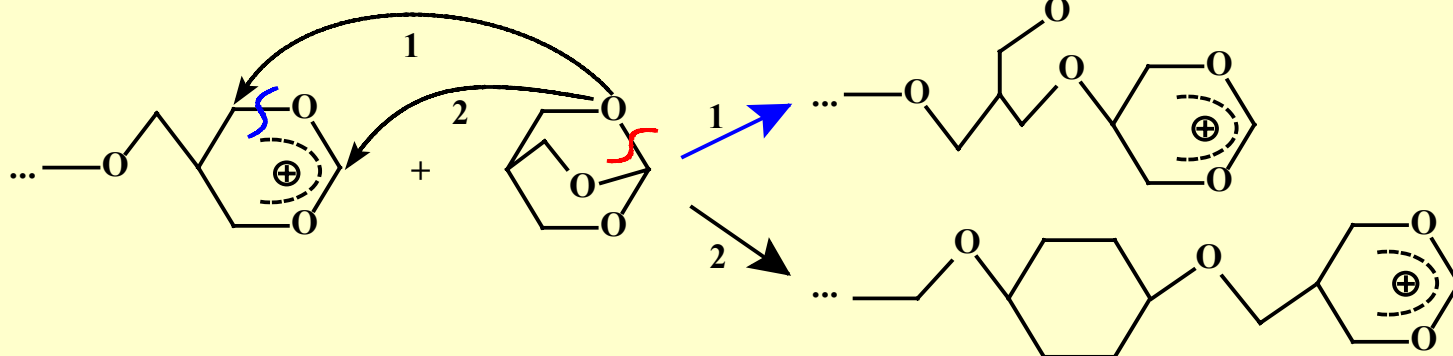
- bez izomerii: jeśli nie ma centrów (pro) chiralnych i polimeryzacja przebiega bez izomeryzacji



jeśli z izomerią centrum aktywnego $\rightarrow$ izomeria



ambidentność $\rightarrow$ izomeria



ambidentna reaktywność aktywnego centrum (1 i 2)

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

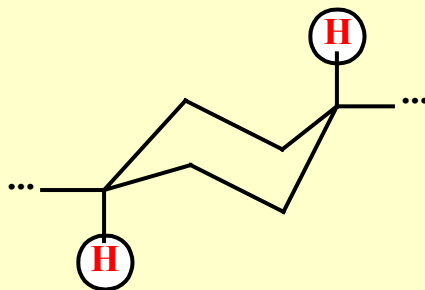
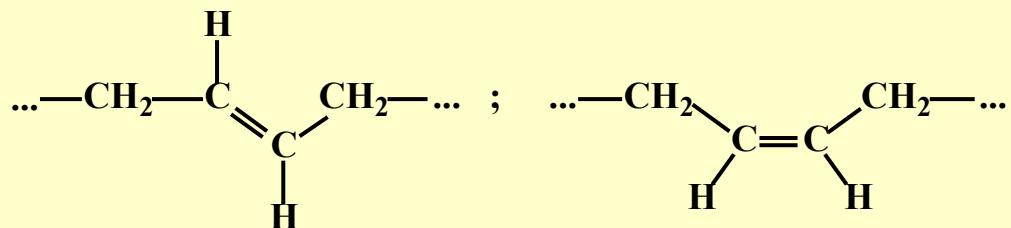
Stereoizomeria:

- izomeria geometryczna- izomery cis- i trans-

[- izomeria optyczna- jeśli występuje centrum chiralne]

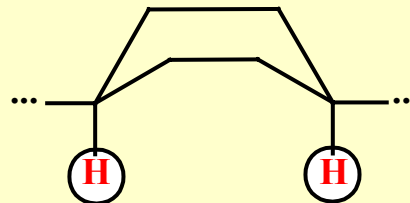
- polibutadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

- poliizopren ($\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$)



trans -

;

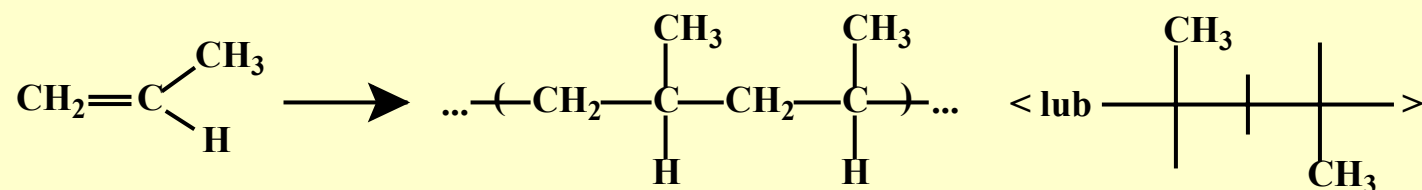


cis -

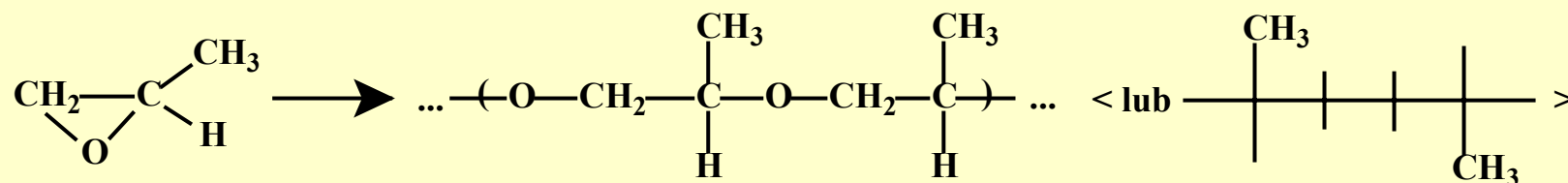
CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

- Izomeria j.p. w łańcuchu monomerów (pro) chiralnych :

- pro-



- chiralny



R,R-; R,S; R,S-; RR -

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

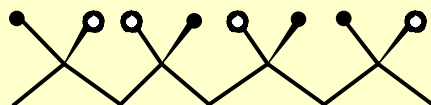
Stereochemia: taktyczność

Jednostki powtarzalne (konfiguracyjne) zawierają (umownie) centra chiralne R i S: dwa fragmenty łańcucha w nierównej długości oraz dwa podstawniki, np. H i R wówczas:

polimer ataktyczny:

R i S są bezładnie rozmieszczone wzdłuż łańcucha, po obydwu stronach łańcucha przedstawionego jako płaski zyg-zag

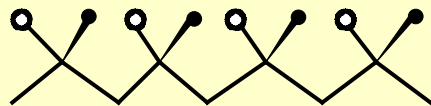
|ATAKTYCZNY|



polimer izotaktyczny

centra chiralne mają taką samą konfigurację (R lub S)

|IZOTAKTYCZNY|



polimer syndiotaktyczny

centra chiralne R i S rozmieszczone są naprzemiennie

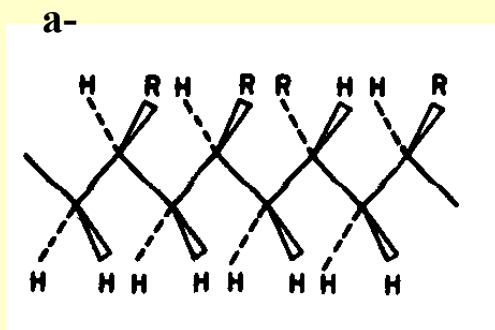
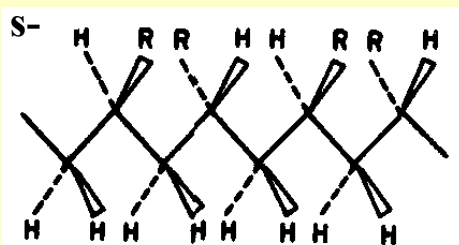
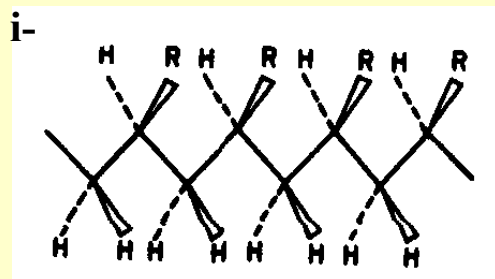
|SYNDIOTAKTYCZNY|



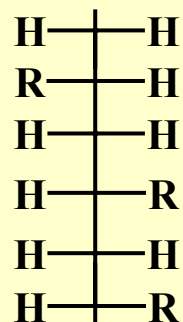
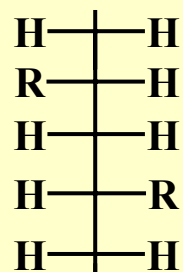
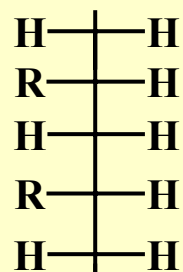
CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Stereochemia: projekcje Fischera i IUPAC

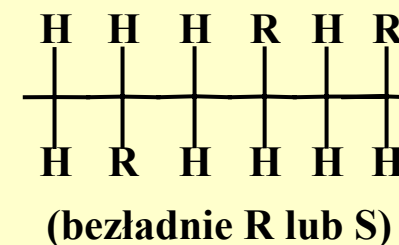
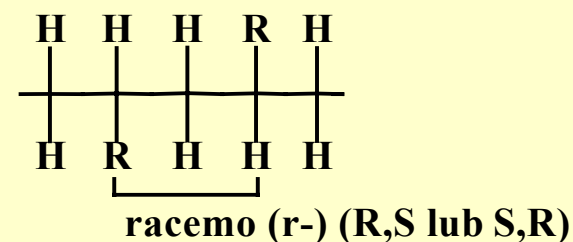
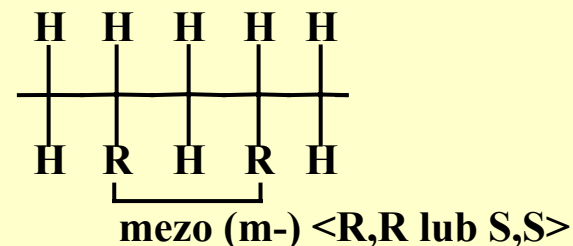
IUPAC



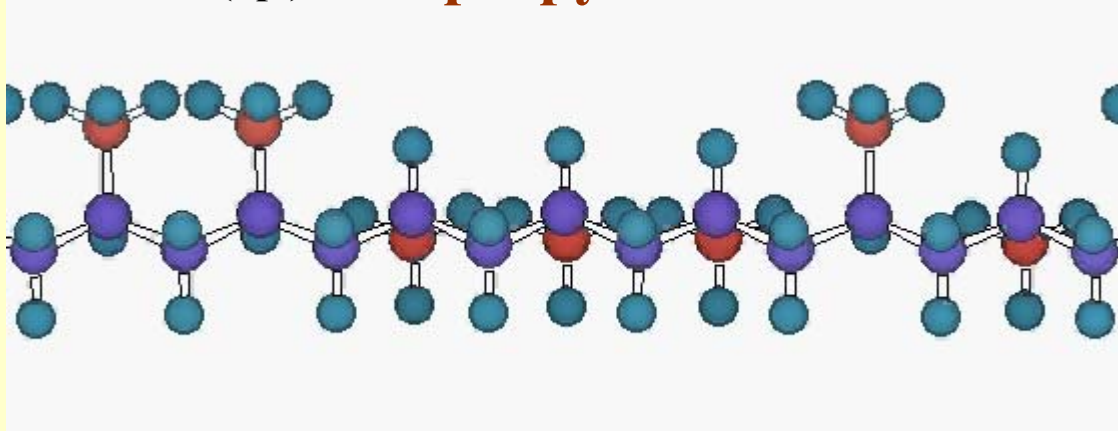
Fischer



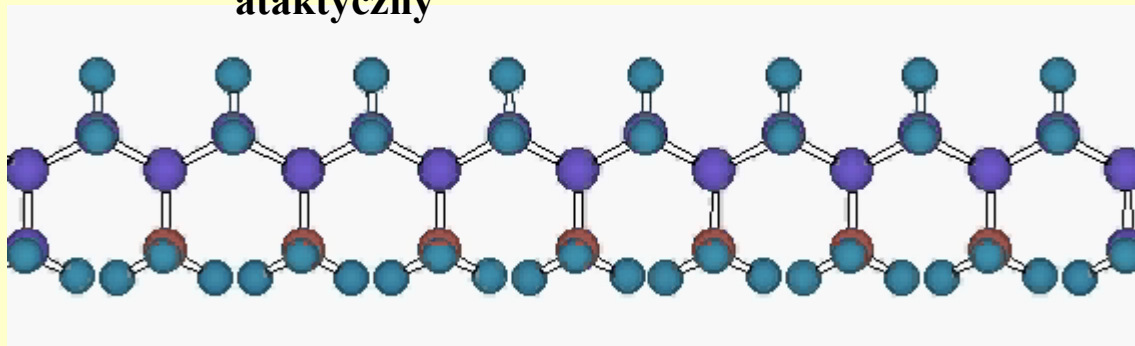
Fischer (obróć niezgodnie z
kierunkiem ruchu wskazówek
zegara <„anticlockwise”>
→ przyjęto w IUPAC



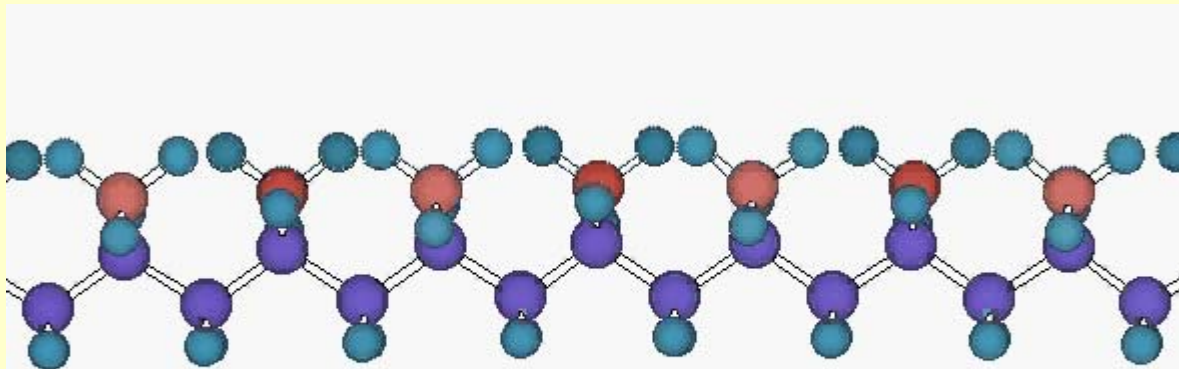
(np.) Polipropylen



ataktyczny



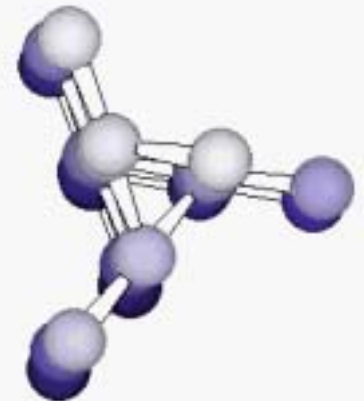
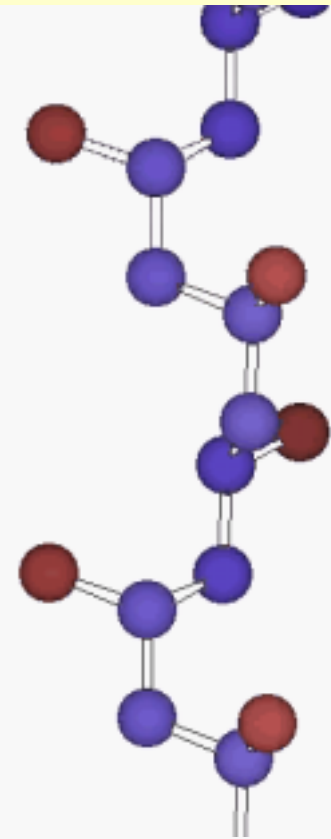
izotaktyczny



a

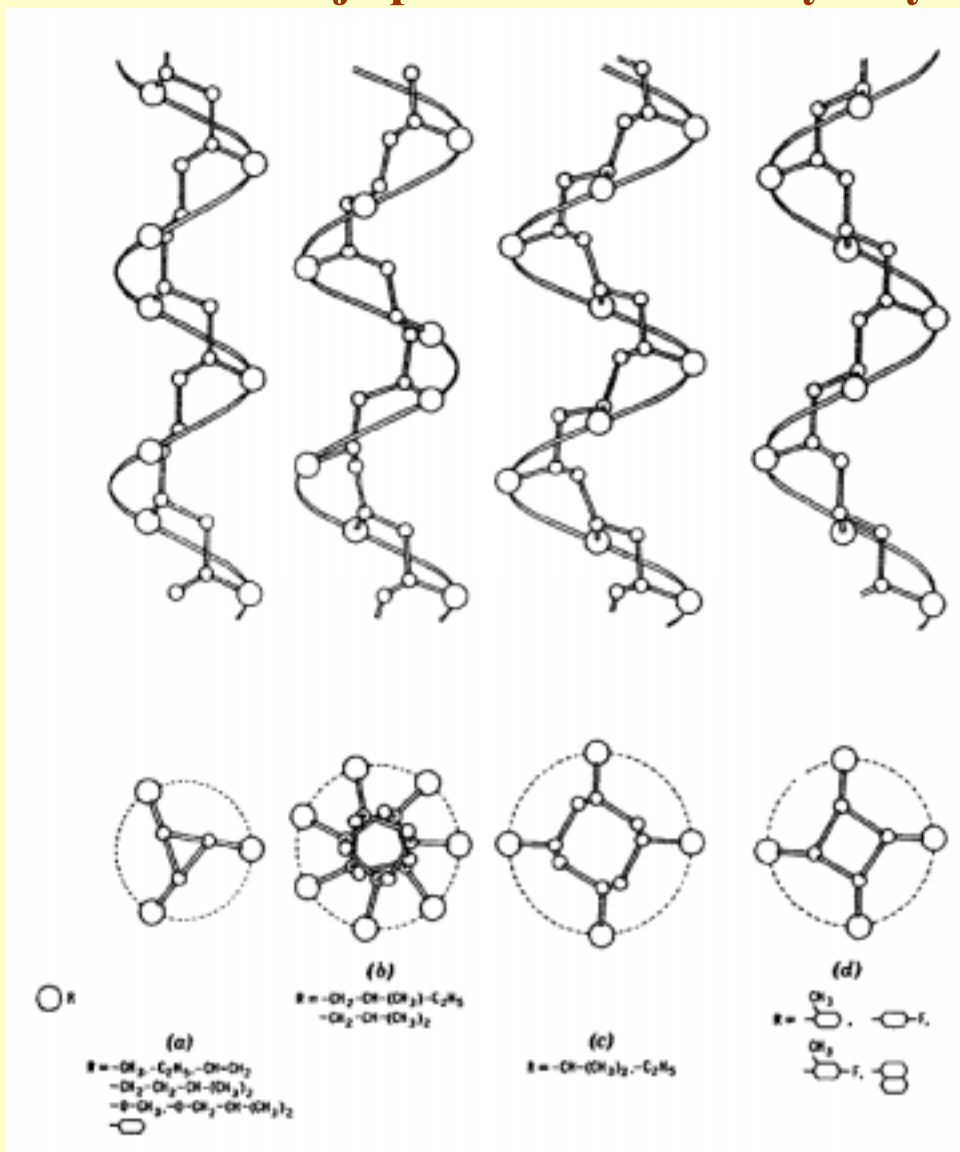
i

s

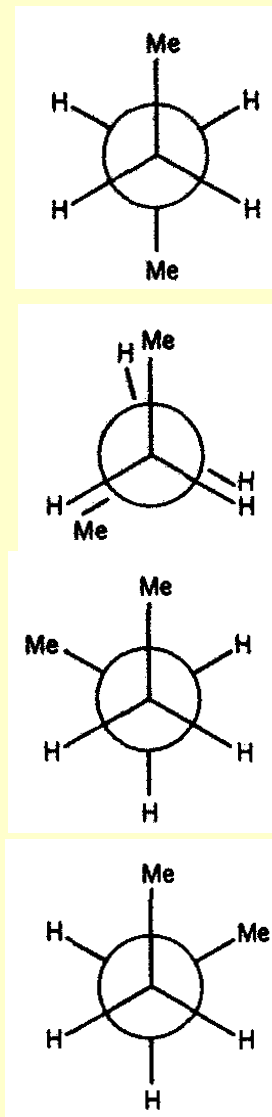


CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Helikalne konformacje polimerów izotaktycznych

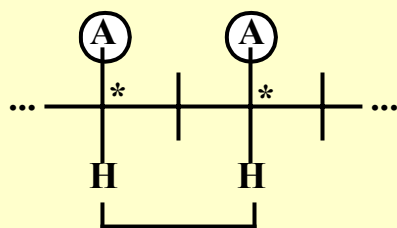


konformery n- butanu

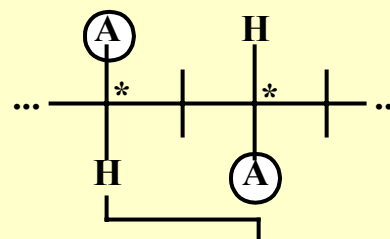


CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

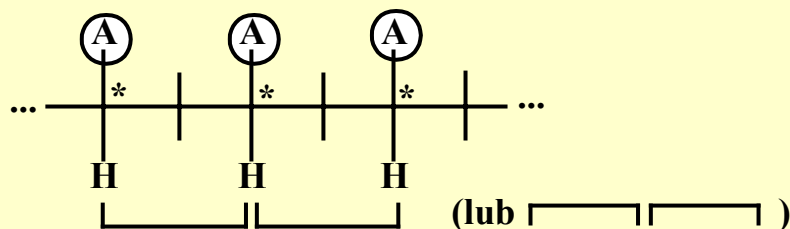
Diady-, triady- i większe jednostki strukturalne:



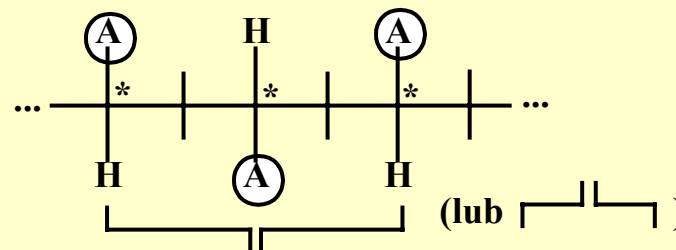
diada <mezo> (m)



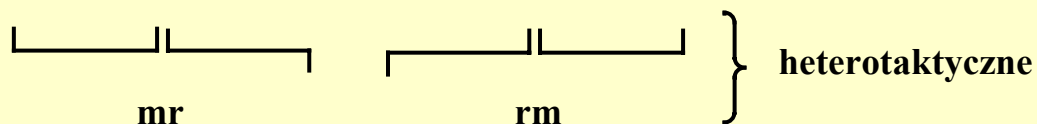
diada <racemo> (r)



triada mm (izotaktyczna)



triada rr (syndiotaktyczna)

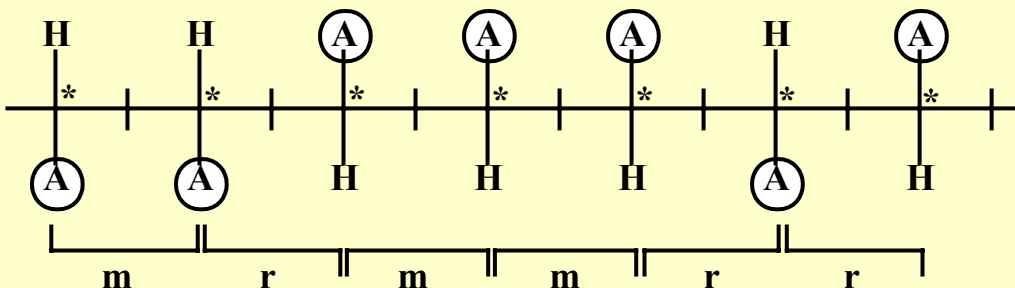


w polimerze ataktycznym: 25% [diagram]; 25% [diagram];
50% { [diagram]; [diagram] oraz w odwrotnej kolejności }

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

cd. (triady)

w podobny sposób można
analizować dłuższe
sekwencje (np. heptady) →
→ wysoka rozdzielczość

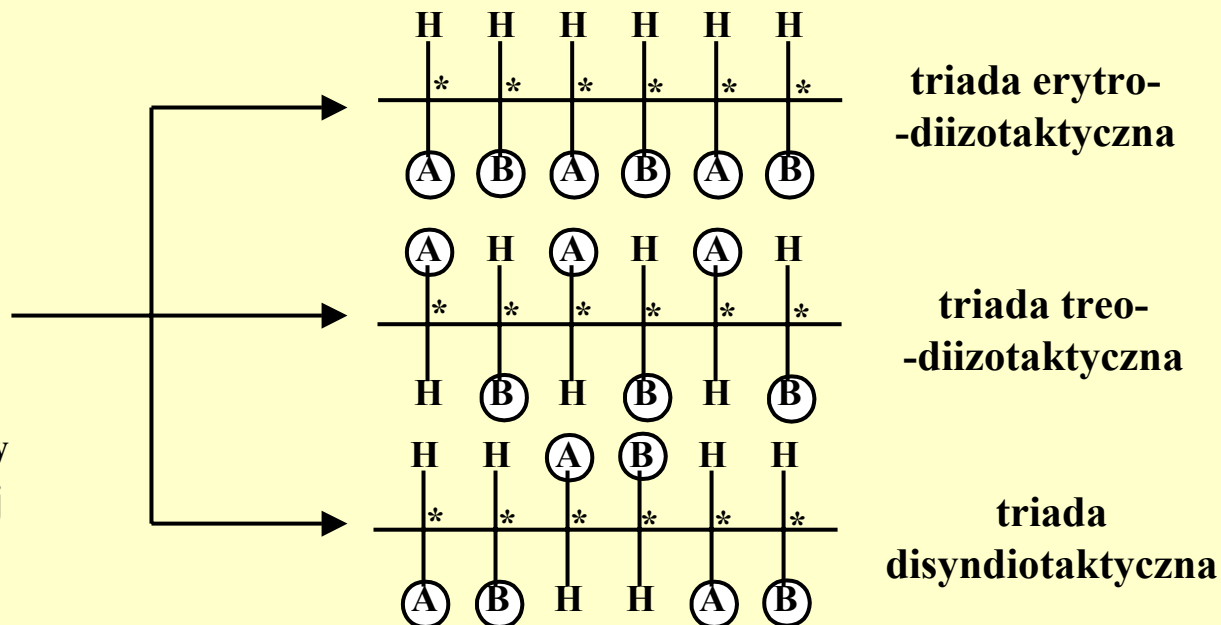


heptada mrrmmrr

dwu (di) taktyczność



dwa centra asymetrii w
jednostce powtarzalnej

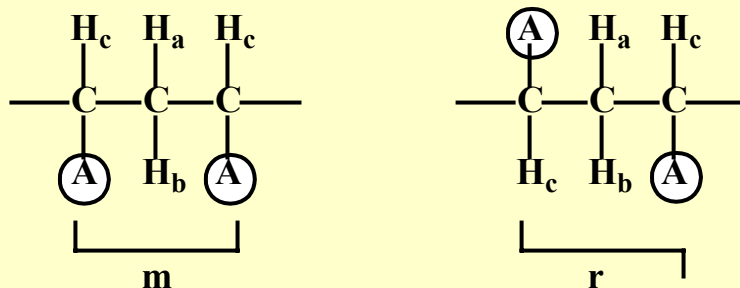


CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Zastosowanie NMR (MR) do badania izomerii

- taktyczność

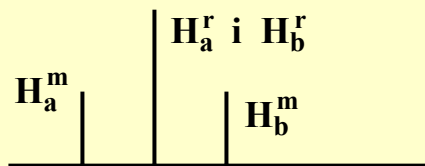
przykład: (atomy wodoru CH_2 w diadach m i r)



H_a^m i H_b^m są w różnym otoczeniu magnetycznym →

→ dwa sygnały; H_a^r i H_b^r są w identycznym otoczeniu →

→ jeden sygnał. Jeśli są obydwa rodzaje diad, to trzy sygnały:



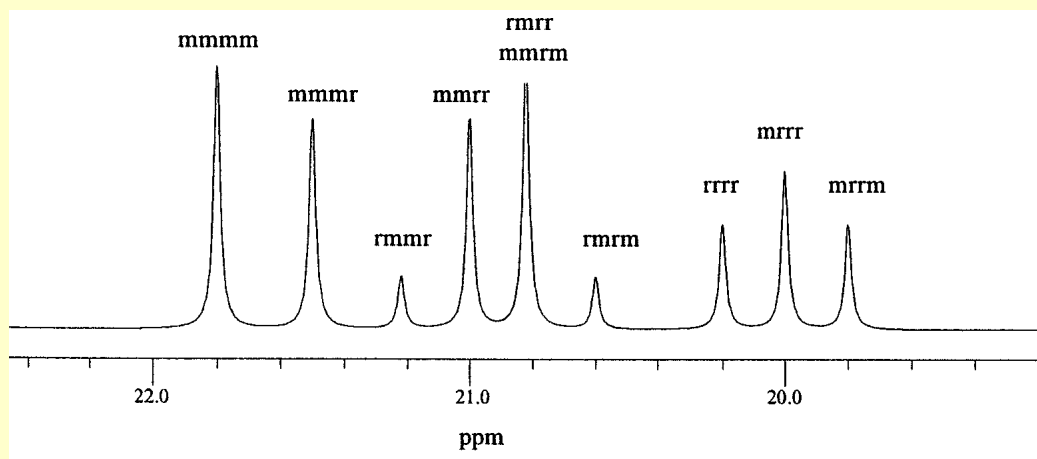
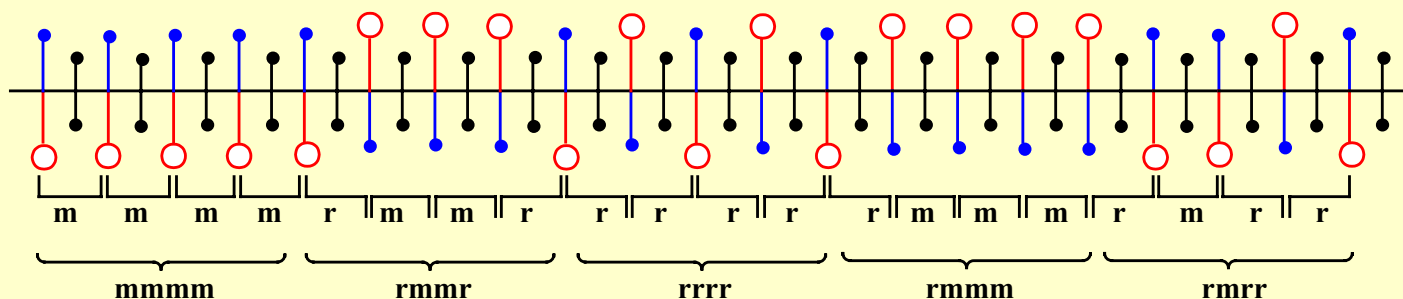
(stosunek intensywności 1 : 2 : 1)

(w PMM: dostępne są heksady,
oktady i wyższe)

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK

a - polipropylen; symulowane (Uni Bordeaux) widmo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (pentady)

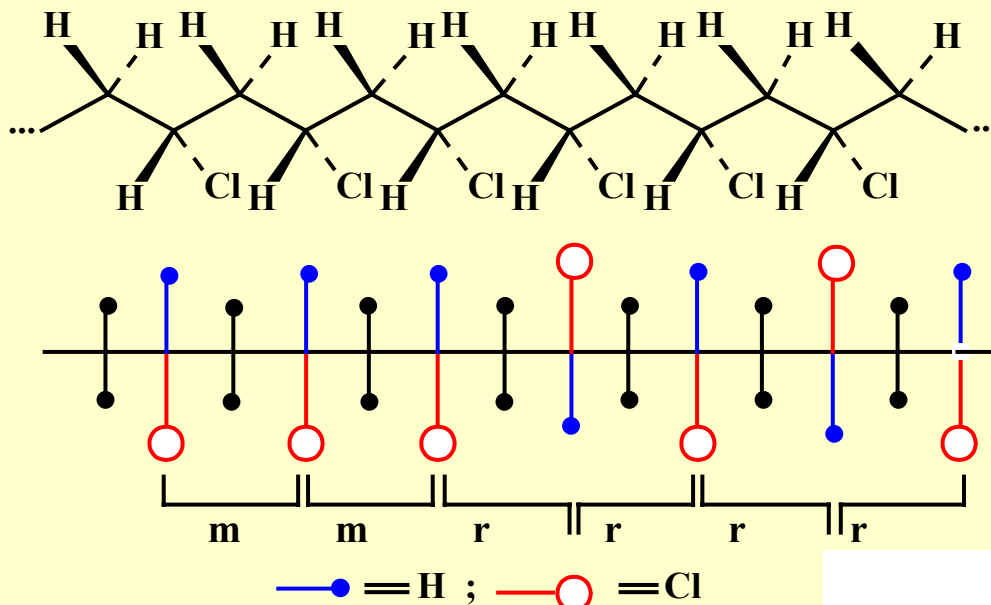
—○= CH_3 ; ●—= H



Widmo NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,6 MHz) symulowane dla atomów C w grupach $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ w a-polipropylenie (z niewielką przewagą mmmm nad rrrr)

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK

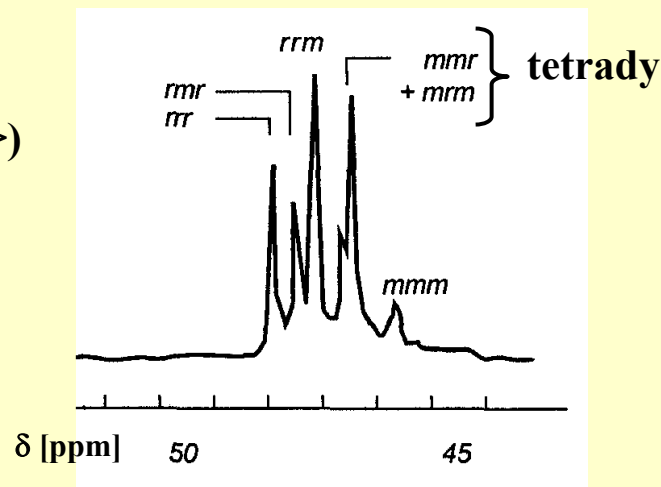
przykład 2, poli(chlorek winylu) <PCW>



{ triady { i: centralny atom triady mm (izotaktycznej <i>)
 j: mr <a>; k: rr <s>; l: rr <s>

pentady: k: mrrr; l: rrrr

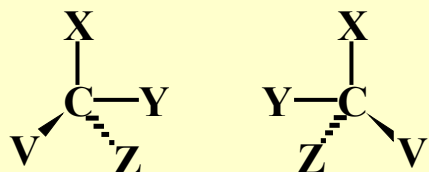
} ataktyczny PCW: $\underline{\text{CH}}_2$: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR; 25.2 MHz, 60°
 (w o-dichlorobenzenie)



CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Stereochemia: podstawowe informacje (przypomnienie)

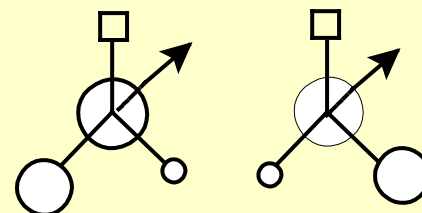
Stereoizomer: jeśli atom węgla jest podstawowy w ten sposób, że zmiana położenia dwu podstawników doprowadza do powstania stereoizomeru



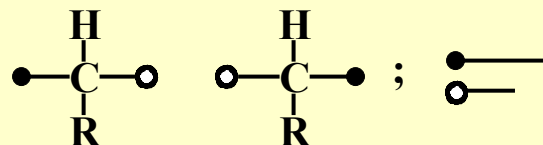
(schematycznie)

“konfiguracyjne jednostki powtarzalne” w łańcuchu

Cahn-Ingold-Prelog



trudności w określeniu chiralności w polimerach:

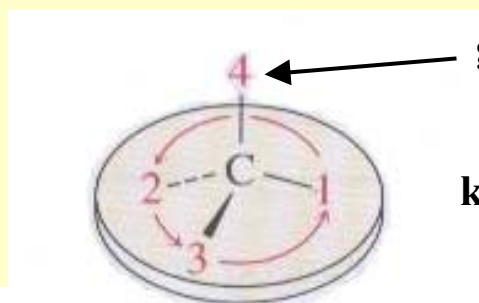


po obydwu stronach rozpatrywanej jednostki nieomal identyczne fragmenty łańcucha

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK

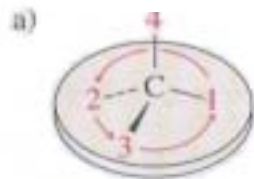
Stereochemia (Chemia Organiczna J.McMurry, s.303)

(przypomnienie)



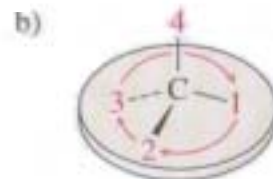
grupa najmniej ważna

kierunek malejącej ważności



prawa ręka

konfiguracja R



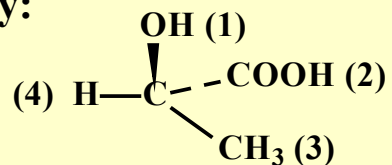
lewa ręka

konfiguracja S

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK

Stereochemia (przypomnienie)

kwasek mlekowy:



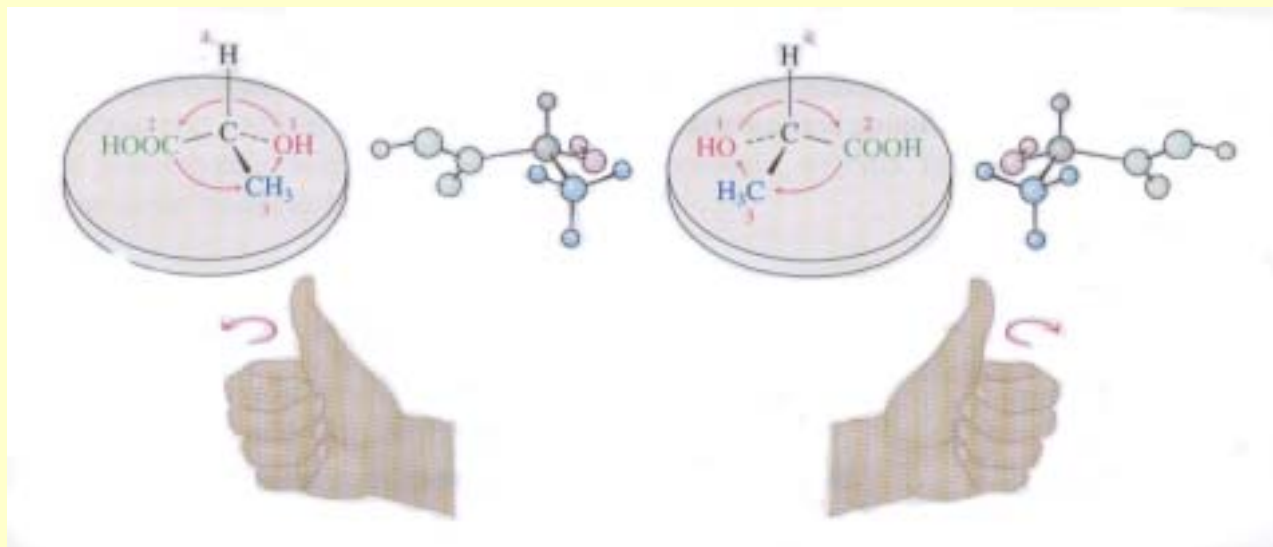
ważności:

4- H (najniższa)

3- CH₃

2- COOH

1- OH (najwyższa)



kwasek (R)-(-) – mlekowy
(prawa ręka)

kwasek (S)-(+) – mlekowy
(lewa ręka)

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

Izomeria optyczna:

- gdy w obrębie jednostki monomerycznej znajduje się co najmniej jedno centrum chiralne lub prochiralne (-chiralność- nieidentyczność z lustrzanym odbiciem-prochiralność- możliwość uzyskania chiralności w wyniku przekształcenia: $ACA(B_2) \rightarrow ACABX$: prochiralny monomer $\rightarrow$ po wbudowaniu do łańcucha tworzy j.p. z centrum chiralnym)

zapis:



(Fischer)

(podstawniki X i Y usytuowane są po jednej, a podstawniki V i Z po drugiej stronie umownej płaszczyzny, przechodzącej przez trzy wiązania (więcej niż trzy, jeżeli rozdzielone grupami symetrycznymi) <ustawione tutaj w niedogodnej konformacji naprzemianległej cis->)

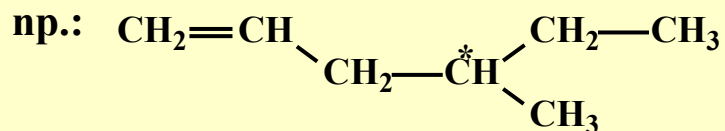
CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Aktywność optyczna

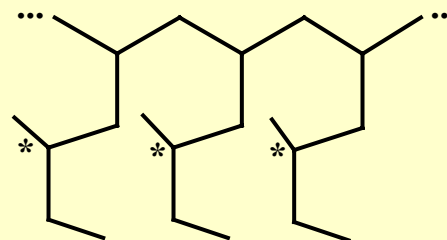
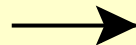
1. → chiralność monomeru nie ulega zmianie w trakcie polimeryzacji

* centrum chiralności poza zasięgiem w procesie propagacji

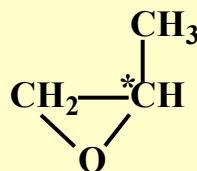
* retencja konfiguracji



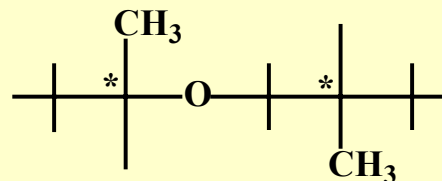
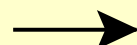
R lub S



triada poly([R] lub [S]),
4-metyloheksenu)



R lub S

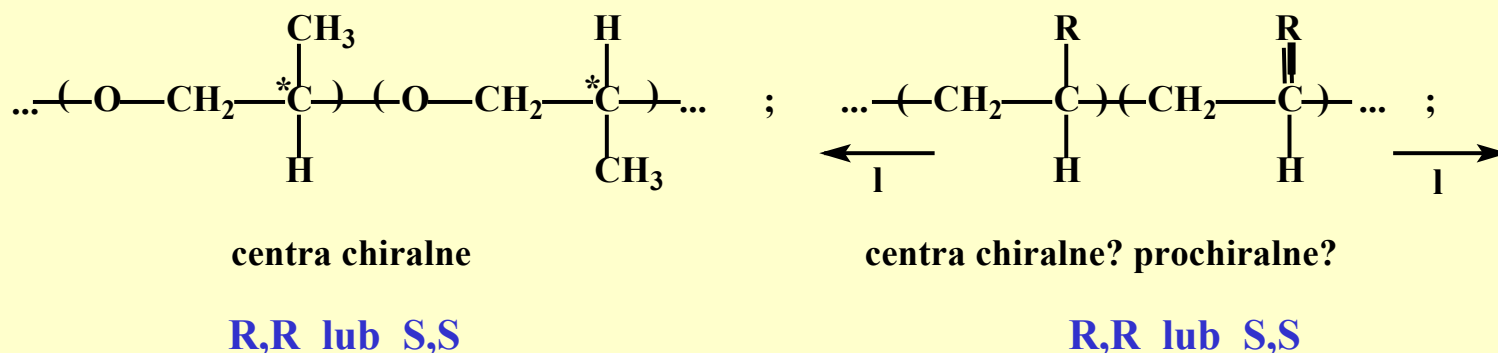


poli(metylo [R] lub [S] oksiran)
(poli(tlenek propylenu))

2. → z monomerów prochiralnych, kiedy powstaje centrum chiralne

CHEMIA MAKROCZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

Centra chiralne w makrocząsteczkach



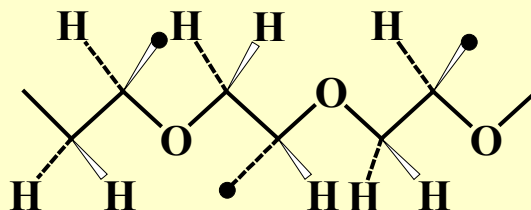
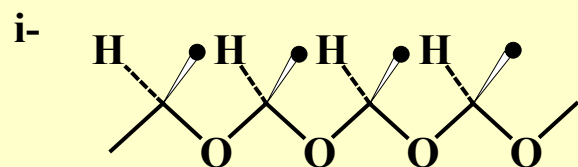
(powtórzenie) : często stosuje się w analizie dłuższych sekwencji zapis („konformację”) naprzemianległą trans- lub „liniową” (niezależnie od rzeczywistej konformacji: np. „meandrycznej płaskiej” lub helikalnej). Wówczas, **jeśli centra (pro) chiralne sąsiadują ze sobą lub są przedzielone parzystą liczbą atomów, to umieszczają się identycznie konfiguracyjnie atomy po przeciwległych stronach łańcucha**. Lub po tej samej, jeśli są rozdzielone nieparzystą liczbą atomów.

CHEMIA MAKROZĄSTECZEK (POLIMERÓW)

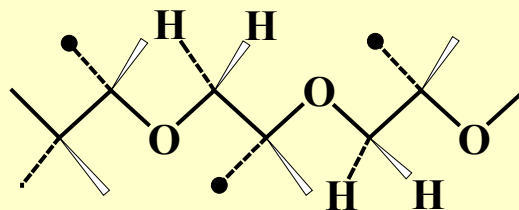
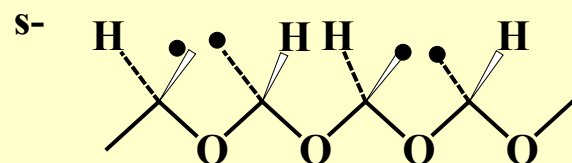
Stereochemia: czynność optyczna

poli(aldehyd octowy) (PAO)

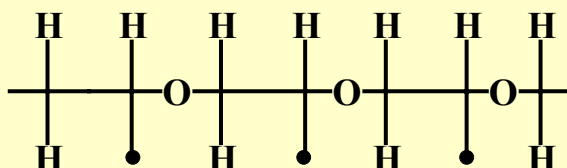
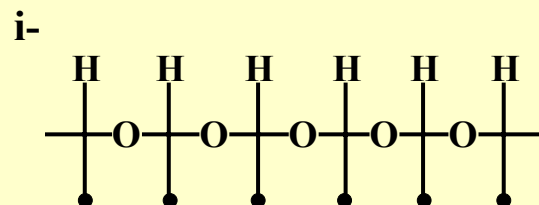
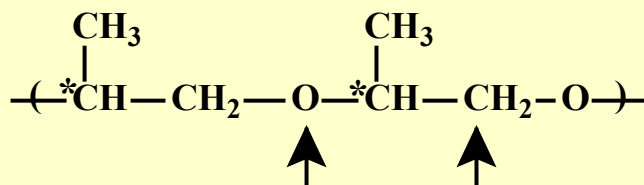
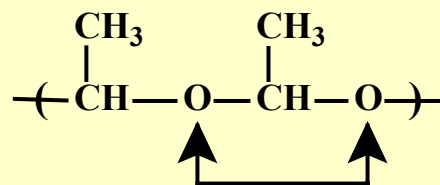
poli(tlenek propylenu) (PPO)



W PPO, w przeciwieństwie do PAO występują „prawdziwe” centra chiralne (na krótkim odcinku)

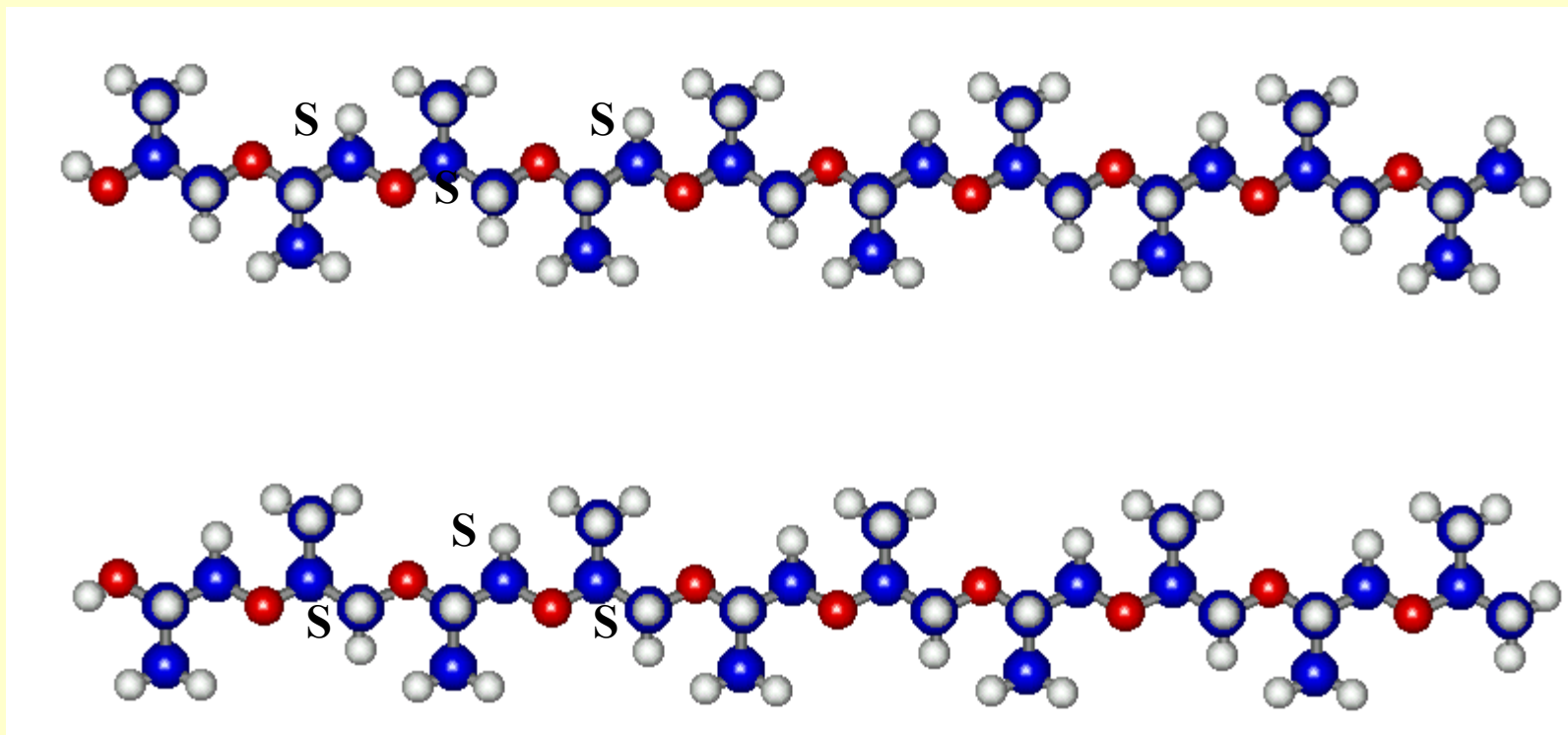


i-PPO jest optycznie czynny



CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

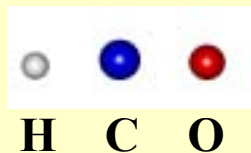
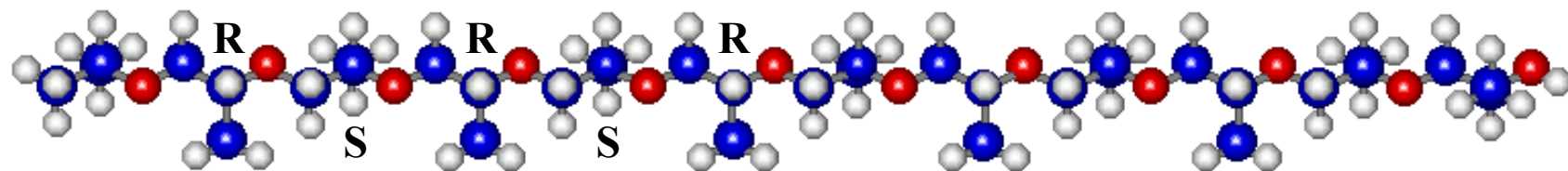
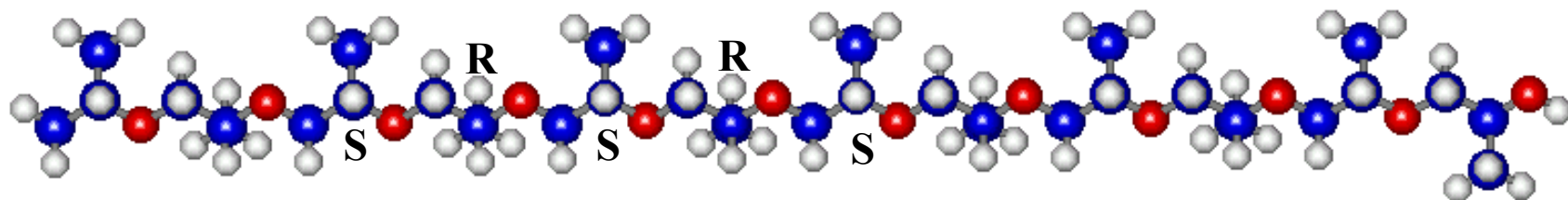
izotaktyczny poli(tlenek propylenu) -S



H C O

CHEMIA MAKROcząSTECZEK (POLIMERÓW)

syndiotaktyczny poli(tlenek propylenu)



Do zobaczenia za tydzień
7 listopada, w piątek

Wykłady 5 i 6 będą dostępne w
formie elektronicznej od 05.11.

(Polimeryzacja anionowa)