

**СИНТЕЗ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

ЛЕКЦИЯ № 1, 2

План лекции

1. Олигомеры и реакционноспособные олигомеры (PCO)

- *определение терминов: олигомеры и PCO*
- *Влияние ММ полимера на свойства*
- *понятие о функциональности и распределении по типам функциональности PCO*
- *общие принципы получения PCO*
- *синтез «идеальных» PCO*
- *практическое значение PCO*
- *преимущества синтеза ВМС и полимерных изделий на основе PCO*
- *обобщение материалов лекции; классификация PCO*

2. Природные смолы и фолдамеры

определения

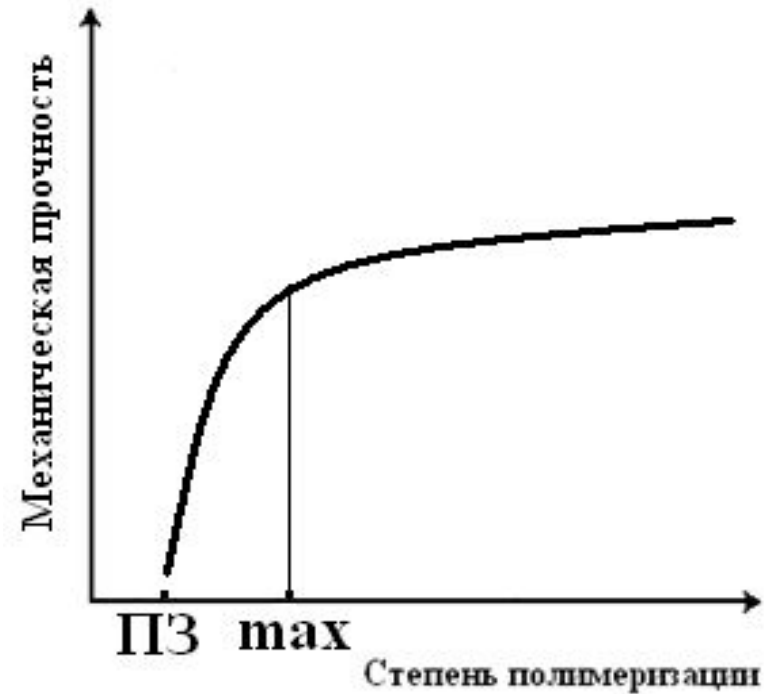
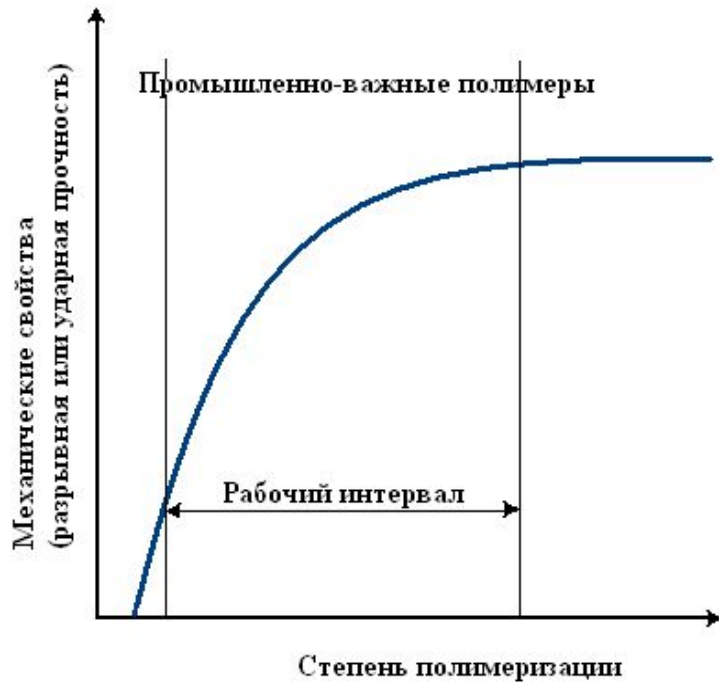
Олигомер (греч. ολίγος — малый, немногий, незначительный; μέρος - часть) — молекула в виде цепочки, состоящей из небольшого числа составных мономерных звеньев.

Олигомер (англ. oligomer) — вещество, молекулы которого содержат от нескольких до нескольких десятков одинаковых или различных структурных единиц, обычно в пределах от 10 до 100.

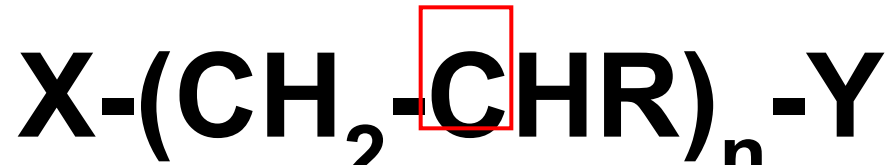
Олигомеры, члены гомологических рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями.

Олигомеры - полимеры сравнительно небольшой молекулярной массы.

Практическое значение молекулярной массы (ММ) полимера



Олигомеры



у олигомеров заметно различаются и зависят от химической природы концевых групп и ММ:

- физико-химические свойства
- реакционная способность

верхний предел ММ олигомеров

- зависит от химической природы цепей олигомера
- соответствует тому значению, при котором начинают проявляться свойства характерные для высокомолекулярных веществ

более широкий интервал ММ охватывают

полярные олигомеры (от 500 до $\sim 1,5 \cdot 10^4$), чем неполярные (от 500 до $\sim 5 \cdot 10^3$).

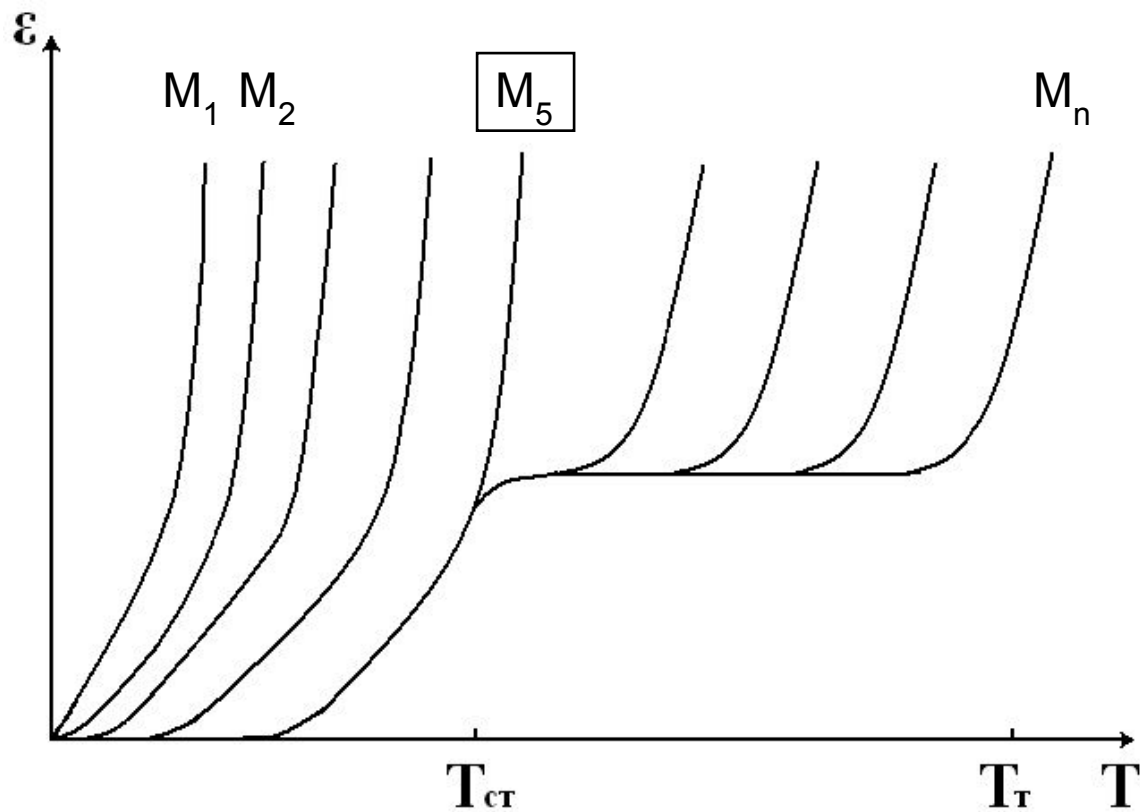
реакционная активность олигомеров

с увеличением длины молекулы олигомера активность может возрастать или падать в зависимости от природы среды и олигомера

характеризуются

- значительными межмолекулярными взаимодействиями
- повышенной вязкостью
- высокими временами релаксации

Термомеханическая кривая для гомологического ряда макромолекул

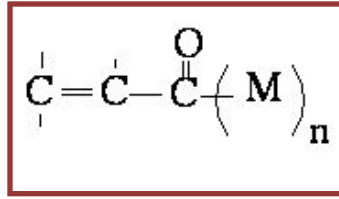


Сравнение термодинамических свойств $X(R)_n Y$

Параметр сравнения	НМС	ОЛИГОМЕРЫ	ВМС (полимеры)
Количество повторяющихся единиц (n)	n=0, n=1	$2 \leq n < 100$	n ≥ 100
		с n=2 начинается гомологический ряд	
Энтропия изгиба цепи	близка к 0	переменная величина в зависимости от n	не зависит от n
Состояние цепи	«жесткая палка», изгиб практически отсутствует	цепи с неполной свободой вращения связей, но они стремятся свернуться в «статистический клубок»	в цепи полная свобода вращения связей, цепи существуют в виде «статистического клубка»
Вероятность нахождения конформеров по цепи	конформеры существуют индивидуально, в виде разных молекул	неравновероятное по всей цепи	равновероятное по всей цепи, кроме ее концов
Соотношение между конформерами, отнесенное к длине цепи		переменное	постоянное
Влияние температуры		С ростом температуры граница деления гомологического ряда на олигомеры и ВМС смещается в сторону меньших n	
Влияние растворителя		С ростом взаимодействия цепь/растворитель граница деления гомологического ряда на олигомеры и ВМС смещается в сторону больших n	
Свойства: физические и химические	характерны для соединения в целом; постоянны	зависят от n (нелинейная зависимость), возникают качественно новые свойства	практически не зависят от n (достигнута статистическая независимость участков цепей)
Реакционная способность (РС)	зависит от химического состава и строения	зависит от n и от расположения реагирующего участка («эффект цепи»)	не зависит от длины всей цепи. Равная РС локальных мест, приближается к РС аналогичного НМС при близости пространственного строения

Олигомеры можно разделить на три группы в зависимости от содержания в них функциональных групп (ФГ):

макромеры
форполимеры
предполимеры



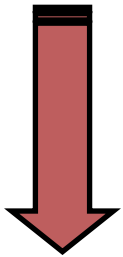
• Не содержащие ФГ

• Содержащие одну ФГ

• Содержащие 2 или несколько ФГ и способные к дальнейшим химическим превращениям

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

это олигомеры, имеющие в своем составе реакционноспособные ФГ



• идеальные РСО

• α, ω -РСО – бифункциональные макромолекулы, содержащие на каждом конце цепи ФГ, их называют телехелеками

РСО используют в



1. Синтезе ВМС

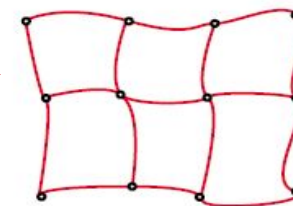
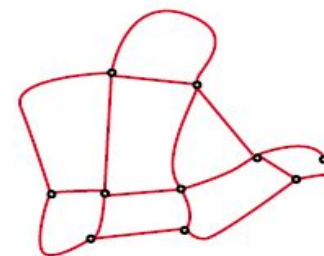
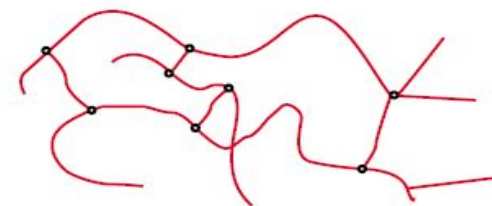
2. Производстве полимерных изделий

Идеальные РСО

Показатели: ММ, ММР, функциональность, ФГ, их тип и наличие, РТФ, **зависят от** способа синтеза, типа катализатора/инициатора, температурных условий, степени истощения мономера при синтезе и других условий.

Варианты

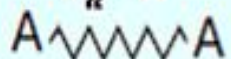
вулканизационной сетки



“Идеальный”
телехелатный
олигомер



$$\bar{f}_n = 2$$

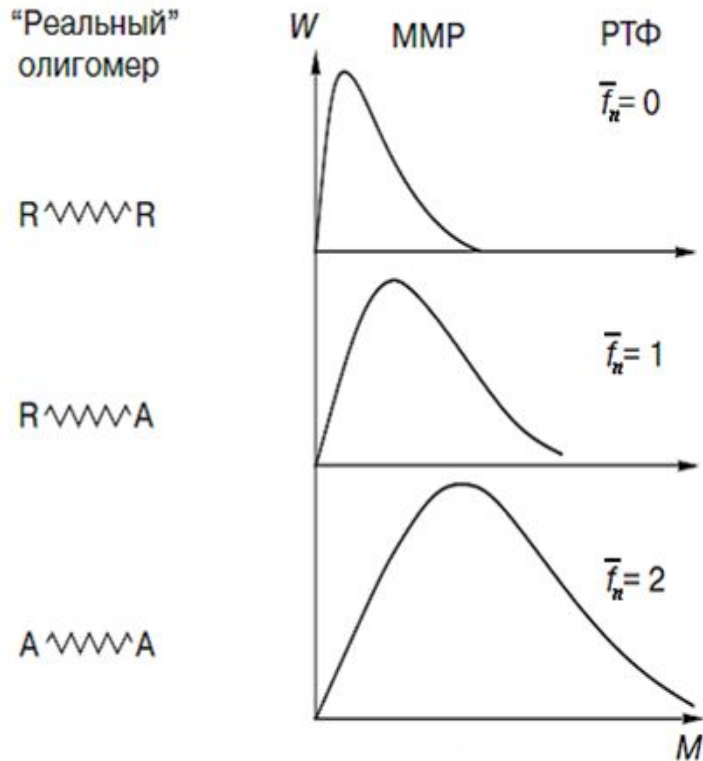


Узкое ММР

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,05 - 1,5$$

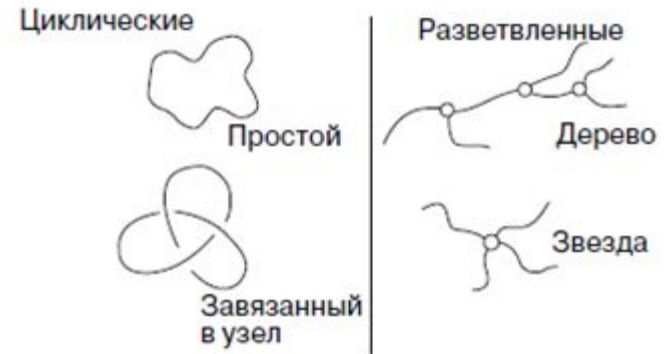
Реальные РСО

Различия между идеальным и реальным РСО заключаются в



Молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение по типу функциональности (РТФ) реакционноспособных олигомеров
 А – активная концевая группа, РФГ
 R – неактивная концевая группа

1. функциональности молекул
 2. MMP
 3. структурной неоднородности
 - число и природа концов
 - гомополимер с “примесью” звеньев В
- ← B ~
- блок-сополимеры типа А.....В
 - топологические неоднородности



Распределение по типам функциональности (РТФ)

Функциональность - число связей в цепи полимера, которое олигомер может образовать

средняя числовая функциональность

$$\bar{f}_n = \frac{\sum f_i n_i}{\sum n_i} \longleftrightarrow \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{\text{экв РТФ}}} \quad \bar{M}_{\text{экв РТФ}} = M_{\text{РТФ}} \cdot 100 / c_{\text{РТФ}}$$

средняя массовая функциональность

$$\bar{f}_w = \sum_{I=1}^N f_i w_i = \frac{\sum n_i f_i^2}{\sum n_i f_i} \longleftrightarrow \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

степень неоднородности по ФГ

$$\frac{\bar{f}_w}{\bar{f}_n}$$

Характеристики олигобутадиена с разными функциональными группами

Характеристики олигобутадиена	—COOH	—OH	—Cl
$M_w \cdot 10^{-3}$	2,0–4,0	2,0	3,0
M_w / M_n	1,5–1,6	1,6	1,5
f_n	2,0	1,75	2,0
f_w	2,5	2,0	2,5
РТФ, %:			
монофункциональные	10	38,2	10
бифункциональные	75–80	49,6	75–80
трифункциональные и более	10–15	12,2	10–15

**Реакционноспособные функциональные группы (РФГ),
в результате взаимодействия которых между собой
образуется одинарная связь в полимерной цепи**

Реакционную
способность
функциональных
групп

определяют:

- химическое строение ФГ

- строение
остальной части
молекулы

- состав
реакционной
среды

- природа и
количество

<i>тип</i>	<i>формула</i>	<i>название</i>
одноактные	—OH / —OR	гидрокси- / алкокси -
	—COOH	карбокси-
	—SH	тио-
	—NH ₂	амино-
	—COCl	ацилхлоридная
	—CO ₂ Cl	хлорформиатная
	—SO ₂ Cl	сульфохлоридная
	—NCO	изоцианатная
двухактные	>C=C<	олефиновая
	$\begin{array}{c} >C \\ \\ >C \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$	эпокси-
полиактн ые	—C ≡ C—	ацетиленовая
	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ -C \\ \\ O \end{array}$	ангидридная

все процессы получения олигомеров называют **олигомеризацией**

PCO получают:

1. полимеризацией

(радикальной, ионной, координационно-ионной)

- ✓ *выбор инициатора / катализатора определенного химического строения*
- ✓ *варьированием соотношения мономер:инициатор или катализатор*
- ✓ *увеличением вклада реакций передачи цепи на мономер*
- ✓ *введением агентов передачи цепи – телогенов*

2. поликонденсацией

- ✓ *ММ олигомеров регулируют прекращением реакции при низких глубинах превращения*
- ✓ *ММ олигомеров регулируют использованием избытка одного из реагентов*

3. направленной деструкцией высокомолекулярных полимеров

4. модификацией PCO по концевым ФГ

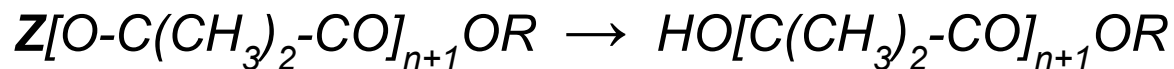
5. специальным ступенчатым синтезом

Влияние метода получения и типа инициатора на ММР олигобутадиенов

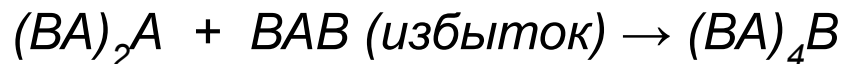
Олигомер	Полимеризация инициатор/катализатор	ММ · 10 ⁻³		\bar{M}_w / \bar{M}_n
		\bar{M}_n	\bar{M}_w	
олигобутадиен-α,ω-диол	РП 4,4'-азо-бис-(4-цианпентанол)	1- 4		1,22-1,32
олигобутадиен	РП перекись водорода	10		~ 2
олигобутадиен	АП	3		~1
олигобутадиен <i>стереорегулярный</i>	ИКП титановый катализатор		35÷38	5÷13
олигобутадиен <i>стереорегулярный</i>	ИКП никелевый катализатор		1,5÷3	2÷2,5

Идеальные PCO получают ступенчатым синтезом

- ✓ Ступенчатая конденсация бифункционального соединения с другим бифункциональным соединением, у которого одна ФГ защищена (блокирована) *Пример: 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота*



- ✓ Постадийное взаимодействие двух бифункциональных соединений, одно из которых взято в большом избытке (**метод удвоения**)

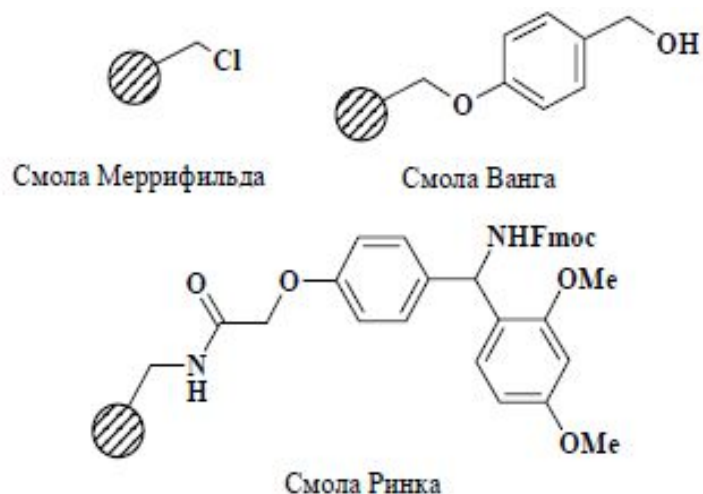


Пример: А-диол; В-диизоционат

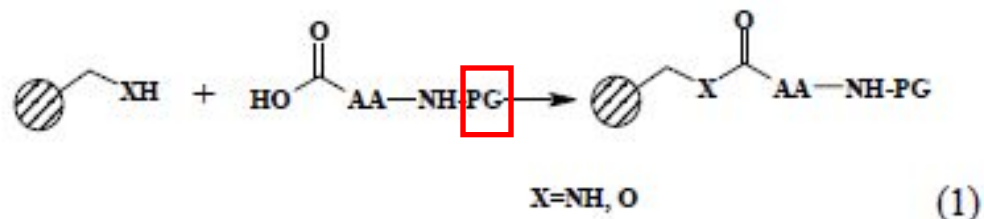
- ✓ Ступенчатый синтез на полимерах носителях

Твердофазный синтез пептидов

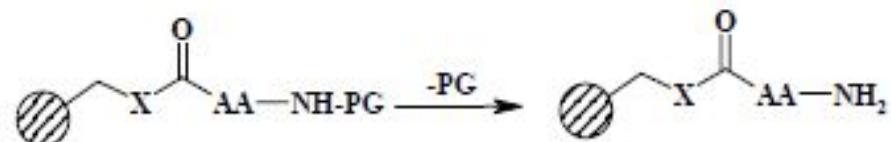
Носитель: хлорметилированный полистирол сшитый небольшим количеством дивинилбензола



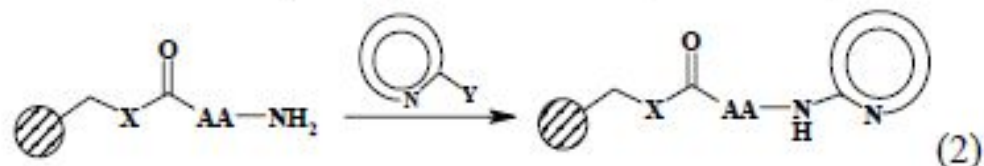
Стадия 1. Иммунизация N-защищенной аминокислоты на полимерный носитель:



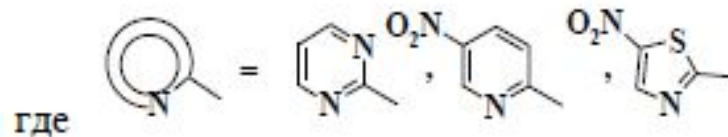
Стадия 2. Деблокирование аминокислоты:



Стадия 3. Нуклеофильное замещение в гетероцикле:



Стадия 4. Снятие продукта с полимерного носителя:



Базовые приемы работы на твердой фазе: от азбуки пептидного синтеза к библиотекам не природных аминокислот

Е. В. Бабаев, Д. С. Ермолатьев

Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2009, т. LIII, № 5

Преимущества синтеза ВМС исходя из РСО

- создание макромономеров заданного строения
- получение ВМС регулярного строения с узким ММР
- возможность получения сополимеров с любым соотношением и чередованием сомономеров по цепи, в том числе возможность задать гидрофильно-гидрофобный баланс цепи, за счет комбинирования РСО разной природы
- осуществление макромолекулярного конструирования

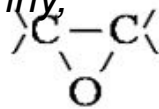
Преимущества получения полимерных изделий исходя из PCO

- получение ВМС и изготовление из него изделия в одну операцию
- пластификация ВМ полимеров PCO, что позволяет упростить переработку полимера в изделие и модифицировать его свойства
- исключение образования свободных НМ (побочных) продуктов при использовании PCO, имеющих следующие концевые ФГ:

олефиновую (C=C) группу

изоцианатную (-N=C=O) группу,

эпокси группу



- отверждение непосредственно в формах при использовании жидких или легкоплавких PCO
- создание высокопроизводительного процесса изготовления изделий без применения сложного оборудования

Олигомеры

<p>некоторые типы (гомо-и и сополимеры)</p>	<p>назначени е</p>	<p>природа</p>	<p>классификация</p>
<p>1. Диеновые</p> <p>2. Кремнийорганические</p> <p>3. Полисульфидные</p> <p>4. Уретановые</p> <p>5. Эпоксидные</p> <p>6. Полиэфирные</p>	<p>1. Связующие</p> <p>2. Средства защиты (герметики)</p> <p>3. Покрытия</p> <p>4. Средства модификации</p> <p>5. Основа изготовления деталей</p> <p>6. Основа клеев</p> <p>7. Сырье для получения ПМ и ВМС</p>	<p>1. Природные</p> <p>а) "молодые" (собирают непосредственно с деревьев; выделяют из растительного сырья или продуктов жизнедеятельности насекомых)</p> <p>б) ископаемые (извлекают из земли).</p> <p>2. Синтетические</p>	<p>1. Не содержащие ФГ</p> <p>2. Содержащие ФГ</p> <p>1. Природе ФГ</p> <p>2. Природе основной цепи</p> <p>1. РТФ, ММР</p> <p>2. Идеальные</p> <p>1. Биологически активные</p> <p>2. Не активные в отношении биологических объектов</p> <p>Способам получения 1. синтез</p> <p>2. модификация</p>

Природные смолы: акароид, даммара, сандарак, мастике, канифоль, копалы, шеллак, янтарь



Янтарь - ископаемая смола хвойных деревьев (встречается в отложениях третичного периода по берегам Балтийского моря)



Канифоль - составная часть смолистых веществ хвойных деревьев, состоит из кислот смоляных (80-95%), имеющих общую формулу $C_{19}H_{29}COOH$, и неомыляемых веществ (5-12%)



Копал - твёрдая, трудноплавкая, имеющая химическую стойкость, выделяемая преимущественно тропическими деревьями семейства бобовых. Состоят в основном из смоляных кислот.



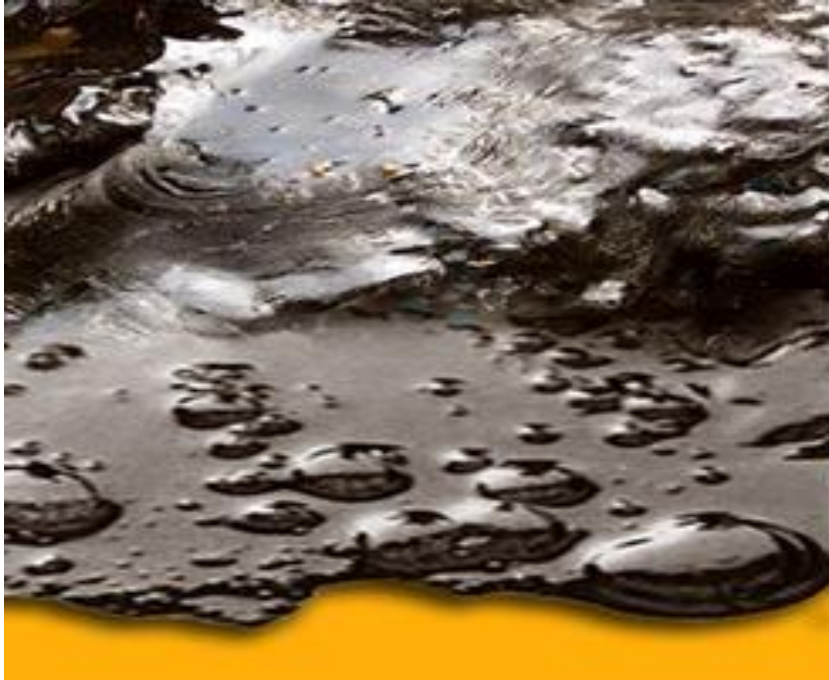
Шеллак - вырабатывается насекомыми лаковыми червецами, состоит преимущественно из алифатических и ароматических гидрокси-кислот, а также их лактонов и лактидов.

До 30-х годов XX века натуральные смолы использовали, как:

- пленкообразующие для лакокрасочных материалов
- связующие в производствах клеев, сургуча, линолеума, шлифовальных и полировальных паст, грампластинок, медицинских пластырей, жевательной резинки
- аппреты для тканей и бумаги

Битумы природные (от лат. *bitumen* — горная смола)

– озокерит, асфальт, нефть, гудрон

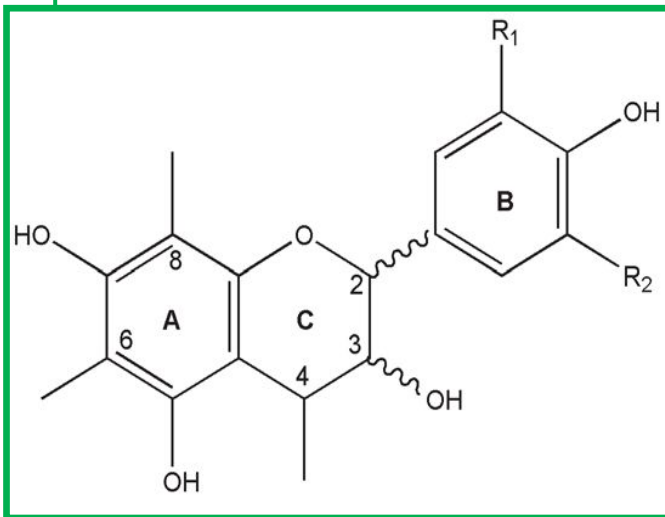


- ископаемые органического происхождения (твёрдые или смолоподобные продукты)
- представляют собой смесь олигомерных углеводородов и их азотистых, кислородистых, и металлосодержащих производных залегающие в недрах в твёрдом, вязком и вязко-пластичном состояниях
- используются как строительное сырьё (дорожные покрытия, производство мягкой кровли, асфальтовой мастики и др.), в электропромышленности (изоляторы, антикоррозийные покрытия и др.)
- крупнейшее месторождение битума – Канадский асфальтовый пояс на юго-западном склоне Канадского щита. Здесь имеется знаменитое месторождение

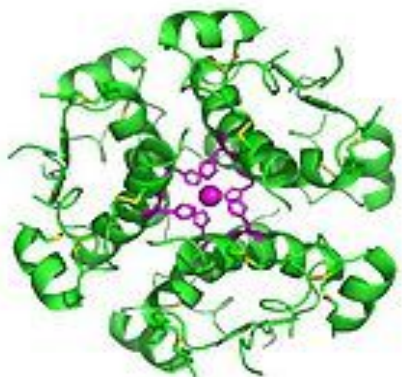
Примеры природных олигомеров

Олигомерные проантоцианидины

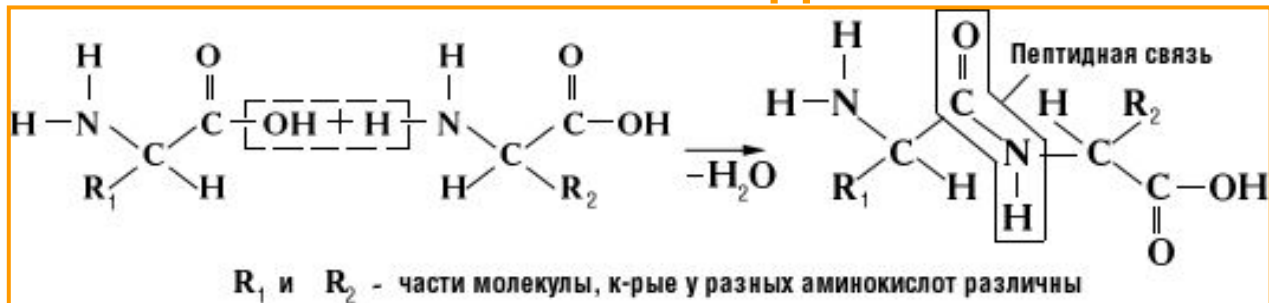
одни из самых интересных и важных для человека представителей растительных полифенольных соединений, или конденсированные танины, представляющие собой полимерные формы флавоноидов из группы катехинов



обладают антиоксидантными, антимуtagenными, антиканцерогенными, противовоспалительными и антивирусными свойствами

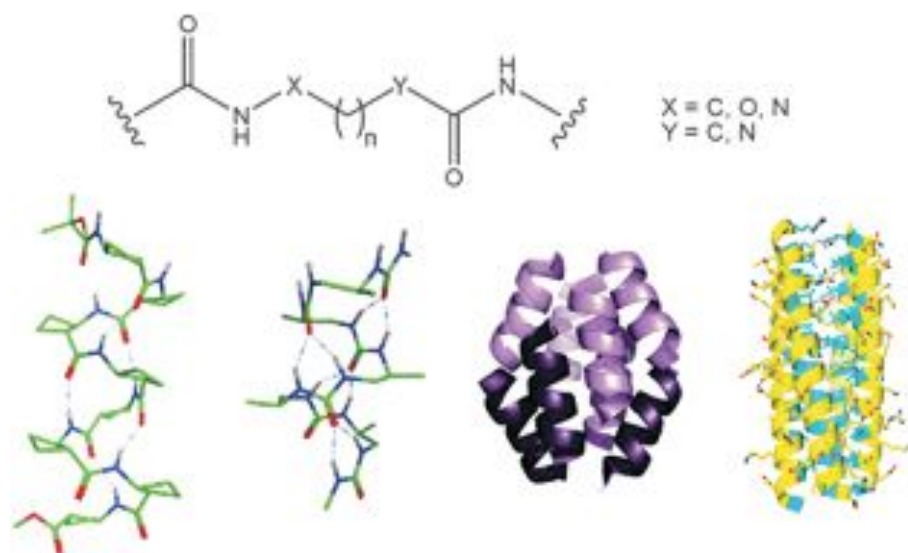
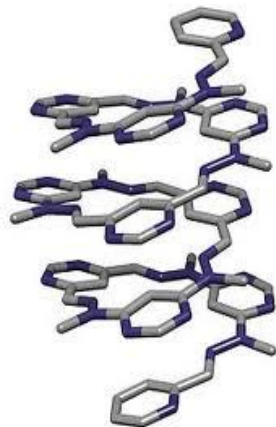


Олигопептиды



Инсулин обладает способностью регулировать углеводный обмен; усиливает усвоение тканями глюкозы и способствует ее превращению в гликоген, облегчает проникновение глюкозы в клетки тканей. Помимо гипогликемического действия, повышает запасы гликогена в мышцах, стимулирует синтез пептидов, уменьшает расход белка и др.

Олигомеры, способные складываться в устойчивую вторичную структуру, стабилизированную нековалентными взаимодействиями между соседними частями молекулы, называются **фолдамерами**.



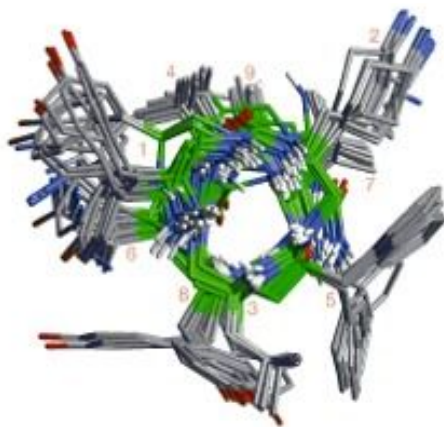
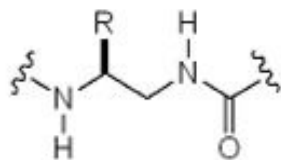
Critical Review Peptidic foldamers: ramping up diversity

[Tamás A. Martinek and Ferenc Fülöp](#)

Chem. Soc. Rev., 2012, Advance Article

DOI: 10.1039/C1CS15097A

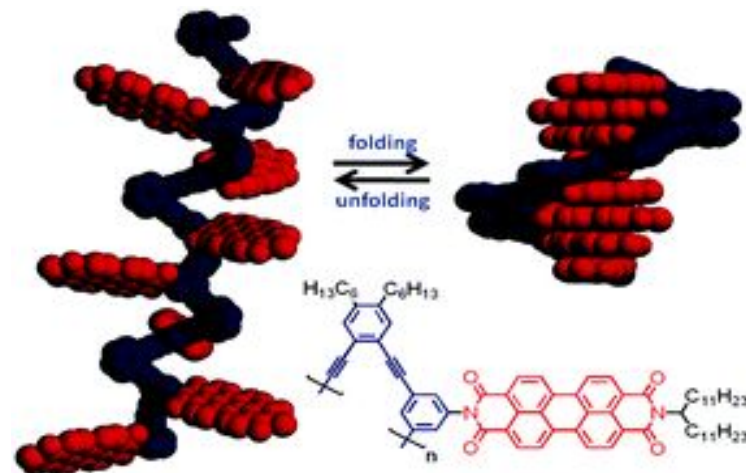
Received 12 Apr 2011, First published on the web 19 Jul 2011



Biomimetic chemistry of peptide helices : From structure to function

[G. Guichard](#)

We have shown that the **urea moiety**, by its capacity to form auto-complementary and bi-directional hydrogen bonds can be substituted for the amide linkage to generate **oligomeric strands** with strong propensity for helix formation.



The next generation of foldamers

By [Joanne Thomson, Deputy Editor](#).

Foldamer with a spiral perylene bisimide staircase aggregate structure