

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОЮЗ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ (ИЮПАК)**

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

КОМИССИЯ ПО НОМЕНКЛАТУРЕ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

**СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОВОЗНАЧЕНИЯ,
относящиеся к полимерам²**

(Рекомендации 1980 года)

Содержание

Введение

1. Основные определения

- 1 Конфигурационное звено
- 2 Конфигурационное основное звено
- 3 Конфигурационное повторяющееся звено
- 4 Стереоповторяющееся звено
 - Примечание. Об энантиомерных и диастереоизомерных звеньях
- 5 Тактический полимер
- 6 Микротактичность
- 7 Изотактический полимер
- 8 Синдиотактический полимер
- 9 Стереорегулярный полимер
- 10 Атактический полимер
 - Примечание. Об атактических полимерах
- 11 Стереоспецифическая полимеризация
- 12 Дитактический полимер
- 13 Тритактический полимер
- 14 Диизотактический полимер
- 15 Дисиндиотактический полимер
- 16 Цистактический полимер
- 17 Транстактический полимер
- 18 Блок
- 19 Тактический блок
- 20 Атактический блок
- 21 Стереоблок
- 22 Тактический блок-полимер
- 23 Стереоблок-полимер

2. Последовательности

2.1. Составные и конфигурационные последовательности

- 24 Составная последовательность
- 25 Составная гомопоследовательность
- 26 Конфигурационная последовательность
- 27 Стереопоследовательность
- 28 Конфигурационная гомопоследовательность

¹ Состав Комиссии в период 1979–1981 гг.: председатель А. Дженкинс (Англия); секретарь Н. Бикалес (США); члены Комиссии: Дж. Аллегра (Италия), П. Кратохвил (ЧССР), И. Мита (Япония), И. М. Паписов (СССР), В. Ринг (ФРГ), П. Сигвалт (Франция); ассоциированные члены: К. Лёнинг (США), Л. Донарума (США), Р. Марчесот (Канада), С. Пенчек (ПНР), Н. А. Платэ (СССР), Ц. Сутер (Швейцария), Р. Веттон (Англия), Р. Фокс (США), Т. Цурута (Япония); национальные представители: Э. Валлес Арамбуру (Аргентина), Э. Мано (Бразилия), Ку Яонг (КНР).

Другие бывшие члены Комиссии, вложившие труд в этот документ: П. Коррадини (Италия), Л. Кросс (Англия), Дж. Кеннеди (Англия).

Настоящий документ подготовлен к печати А. Дженкинсом (Сассекский университет, Англия).

² Напечатано в Pure and Applied Chemistry, 1981, v. 53, p. 733–752. Перевод с английского Р. В. Тальрозе, под редакцией Н. А. Платэ.

- 29 Стереогомопоследовательность**
- 2.2. Описание относительных конфигураций**
- Эритро- и треоструктуры
 - Мезо- и рацемические структуры
 - Стереопоследовательности: диады, триады, тетрады и т. д.
- 3. Конформации**
- 3.1. Указания по поводу конформации полимерных молекул**
- Длины связей
 - Углы между связями
 - Углы внутреннего вращения
- 3.2. Специальная терминология для кристаллических полимеров**
- Спиралы
 - Знак спиралей
 - Изоморфные и энантиоморфные структуры
 - Изоклинные и антиклинные структуры
 - Линейно повторяющиеся группы и элементы симметрии
 - Симметрия цепи некоторых кристаллических полимеров
- 4. Дополнительные определения**
- Степени микротактичности
 - Степень кристалличности
 - Порядок в базисной плоскости
 - Порядок в продольном направлении

Введение

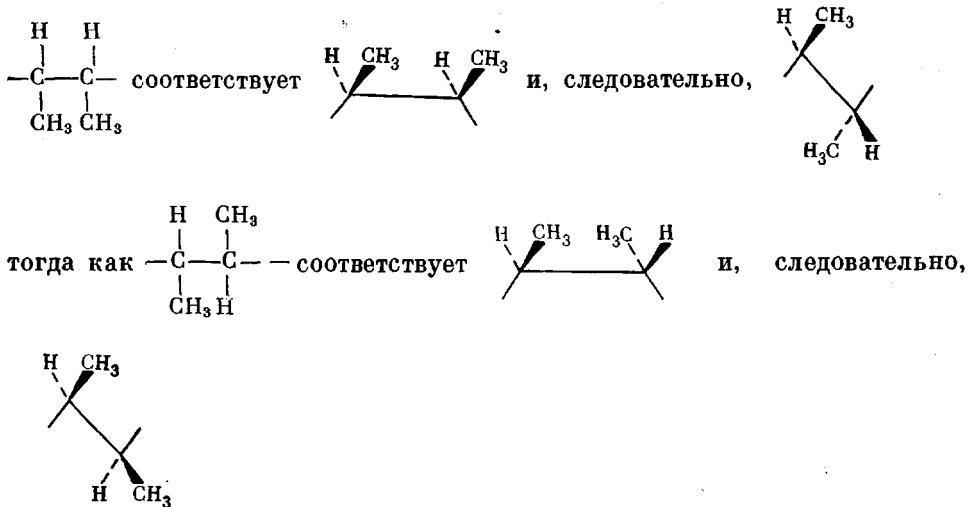
В 1962 году был опубликован отчет подкомиссии при Макромолекулярном отделении ИЮПАК под названием «Номенклатура, относящаяся к стереорегулярности в полимерах» [1]. С тех пор развитие все усложняющихся методов исследования структуры полимеров значительно расширило область стереохимии макромолекул. Это в свою очередь потребовало более глубоких знаний о конформациях макромолекул для того, чтобы связать физические свойства полимеров с их структурой. Терминология, относящаяся к составу и конфигурации макромолекул, была усовершенствована на основе структурного подхода и изложена в документах Комиссии [2, 3]. Что касается документов ИЮПАК по стереохимии органических молекул [4] и документа ИЮПАК и ИЮБ³ по символам и сокращениям, которыми пользуются при описании конформации полипептидных цепей, то они были изданы в виде отдельных публикаций [5]. Задача данного документа — привести в соответствие с требованиями сегодняшнего времени терминологию, относящуюся к стереорегулярности в полимерах; в него вошли определения, уже описанные в работе [2], и весь материал дан в соответствии с уже цитировавшимися документами. Помимо этого сюда включены новые положения, касающиеся микроструктуры полимерных цепей, и приведен ряд определений и обозначений, необходимых для описания конформационного состояния макромолекул. Весь материал, насколько это возможно, приведен в соответствие с документами [4] и [5].

В настоящем документе все стереохимические формулы даются либо в виде проекций Фишера, повернутых на 90° (в отличие от работы [1]), либо в виде гипотетического выпрямленного зигзага. Второй вариант отображения иногда дает более ясное представление о пространственной структуре. Предпочтительно, чтобы гипотетические вытянутые зигзагообразные цепи были бы изображены в виде сплошной линии со связью в основной цепи крайней слева от формулы и идущей слева направо и пунктиром была бы обозначена связь от любого атома углерода в основной цепи влево от сплошной линии.

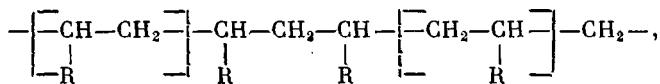
Использование повернутых проекций Фишера соответствует обычной практике применения горизонтальных линий для обозначения связей в основной цепи. Однако следует отметить, что такое изображение не дает непосредственного визуального образа о макромолекуле как о зигзагообразной цепи. Как принято в настоящем документе, горизонтальные линии

³ ИЮБ — Международный союз по биологии — IUB (прим. переводчика).

при каждом отдельном атоме углерода основной цепи соответствуют связи, направленным от плоскости листа вниз, а вертикальные линии — от плоскости вверх. Таким образом, повернутая фишеровская проекция для связей



Если специально не оговорено, то изображения конфигурационных основных звеньев, конфигурационных повторяющихся звеньев, стереоповторяющихся звеньев и т. д. дают информацию об их относительных конфигурациях. Отсутствие в формуле любой горизонтальной или вертикальной линии при хиральном или прохиральном атоме углерода (см. примеры на стр. 209, 210, 214) или цис-, транс-обозначений при двойных связях свидетельствует, что конфигурация данного стереоизомерного центра неизвестна. Как и в предыдущем документе [2], принятым направлением расположения полимерных структур (и соответствующих составных и конфигурационных звеньев) является направление слева направо, т. е. два составных звена, заключенные в скобки в формуле



считываются разными даже в том случае, если повторение любого из них приводило бы к одному и тому же регулярному полимеру. Некоторые из перечисленных ниже определений уже были даны в предыдущем документе комиссии, и здесь они повторяются с незначительными стилистическими поправками для того, чтобы все определения, относящиеся к стереохимии макромолекул, были собраны в одном месте.

Для ясности всей концепции необходимо принять достаточно идеализированные определения, однако понятно, что следует учитывать и реальное положение вещей в полимерной науке. Для полимеров отклонения от идеальности имеют место как на молекулярном, так и на блочном уровнях, и здесь нет аналогии с миром малых органических или неорганических молекул. Хотя отклонения такого рода полностью и не принимали во внимание при составлении определений, приведенных ниже, рекомендуемую номенклатуру можно использовать для описания основных структурных характеристик реальных полимерных молекул, вводя в случае необходимости дополнительные пояснения и оговорки типа «почти полностью изотактический» или «высокосиндиотактический». И хотя таким выражениям недостает столь привлекательной для туристов строгости, каждый специалист в области макромолекулярной химии знает, что без таких пояснений невозможен никакой обмен информацией в этой области науки.

1. Основные определения

1. Конфигурационное звено

Составное звено, содержащее один или более центров известной и вполне определенной стереоизомерии

2. Конфигурационное основное звено

Составное повторяющееся звено, конфигурация которого определена и известна по меньшей мере хотя бы в одном центре стереоизомерии основной цепи молекулы полимера

В регулярном полимере конфигурационное основное звено соответствует составному повторяющемуся звену.

3. Конфигурационное повторяющееся звено

Наименьшая последовательность из одного, двух или более конфигурационных основных звеньев, определяющая повторение конфигурации в одном или нескольких центрах стереоизомерии основной цепи молекулы полимера

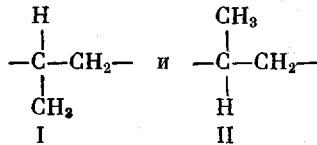
4. Стереоповторяющееся звено

Конфигурационное повторяющееся звено с определенной и известной конфигурацией во всех центрах стереоизомерии основной цепи молекулы полимера

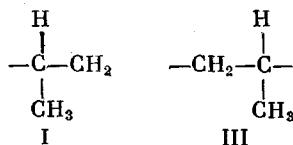
Примечание. Об энантиомерных и диастереоизомерных звеньях. Два конфигурационных звена (типа 1—4), соответствующие одному и тому же составному звуку, считаются энантиомерными, если их нельзя совместить с собственными зеркальными отображениями. Два несовмещаемых друг с другом конфигурационных звена, соответствующих одному и тому же составному звуку, считаются диастереозомерными, если они не являются зеркальным отражением друг друга.

Примеры

В макромолекуле регулярного полимера, полипропилена $-[-CH(CH_3)-CH_2-]_n-$ составным повторяющимся звеном является $-CH(CH_3)-CH_2-$, а соответствующими конфигурационными основными звеньями



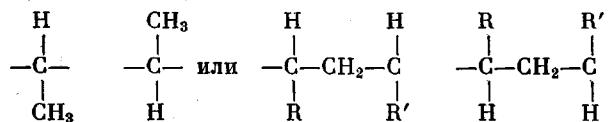
Конфигурационные основные звенья I и II являются энантиомерными, тогда как конфигурационные звенья



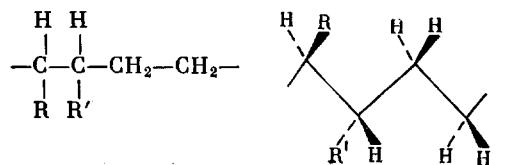
не могут быть энантиомерными, поскольку в соответствии с настоящей номенклатурой они являются составными звеньями различного типа.

Несущественно, какое из звеньев, I или II, выбрано в качестве конфи-

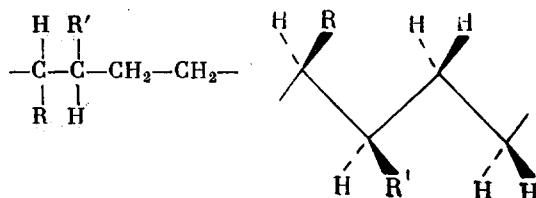
турационного повторяющегося и стереоповторяющегося звена изотактического полипропилена (определение 7); это связано с тем, что обе бесконечные цепи — построенная из одинаковых конфигурационных звеньев типа I и образованная одинаковыми конфигурационными звеньями типа II — не являются энантиомерными и отличаются только ориентацией цепи. В пределах же каждой из пар звеньев, приведенных ниже, их компоненты являются энантиомерными, так как представляют собой несовмещающиеся зеркальные отражения друг друга



Однако для составного звена типа $-\text{CHR}-\text{CHR}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ следующие два конфигурационных звена

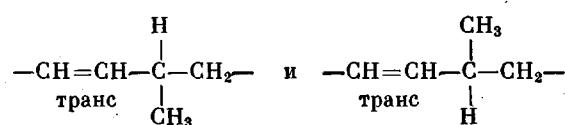


и

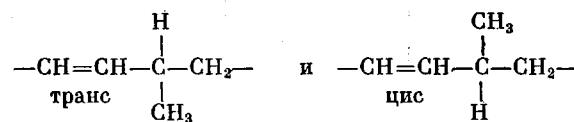


являются диастериоизомерами.

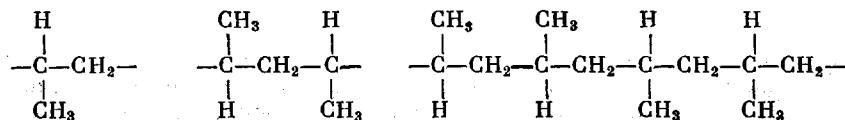
Звенья



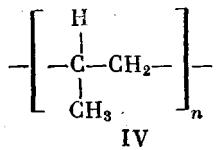
энантиомерны, в то время как звенья



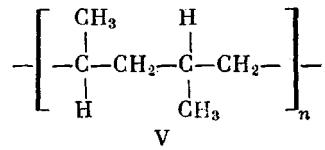
не энантиомерны, а являются диастереоизомерами друг друга. Простейшими из возможных стереоповторяющихся звеньев в стереорегулярном полипропилене являются звенья типа



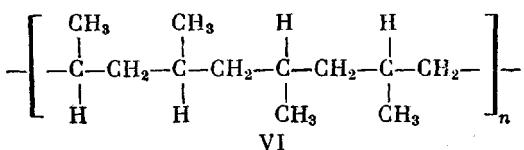
и соответствующие им стереорегулярные полимеры



(изотактический полимер, см. определение 7)



(синдиотактический полимер, см. определение 8)



(гипотетический гетеротактический полимер, см. раздел 2.2)

5. Тактический полимер

Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев только одного типа

6. Микротактичность⁴

Порядок в последовательном расположении конфигурационных повторяющихся звеньев основной цепи молекулы полимера (определение степени микротактичности см. в разделе 4)

7. Изотактический полимер

Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных основных звеньев (содержащих хиральные или прохиральные атомы в основной цепи) только одного типа

Примечание. В изотактическом полимере конфигурационное повторяющееся звено идентично конфигурационному основному звену.

8. Синдиотактический полимер

Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано чередующейся последовательностью конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными по отношению друг к другу

Примечание. В синдиотактическом полимере конфигурационное повторяющееся звено состоит из двух конфигурационных основных звеньев, являющихся энантиомерными по отношению друг к другу.

9. Стереорегуляторный полимер

Регулярный полимер, строение молекул которого может быть описано одной единственной

⁴ В английском оригинале всюду употребляется термин «тактичность» (tacticity). В соответствии со сложившейся практикой в русском языке предлагается термин «микротактичность» (прим. ред.).

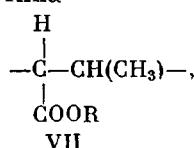
последовательностью стереоповторяющихся звеньев только одного типа

10. Атактический полимер

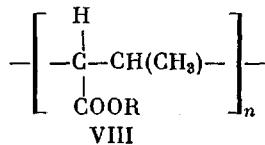
Регулярный полимер, молекулы которого содержат равные количества возможных конфигурационных основных звеньев, случайным образом распределенных вдоль цепи

Примеры

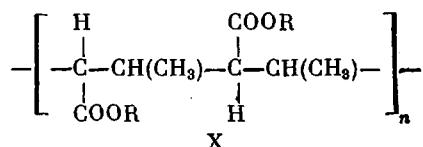
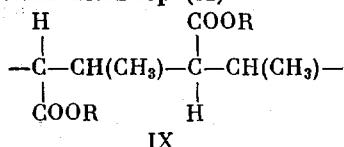
Если в полимере $-[-\text{CH}(\text{COOR})\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ — в каждом составном повторяющемся звене известна стереохимия только того атома основной цепи, который связан со сложноэфирной группой, то составным повторяющимся звеном является звено типа



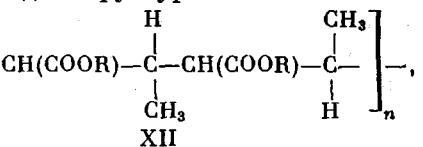
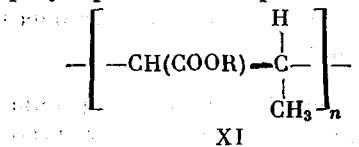
а соответствующий ему изотактический полимер будет иметь формулу



Для соответствующего синдиотактического случая отвечающим ему конфигурационным повторяющимся звеном будет звено (IX) и синдиотактический полимер (X)



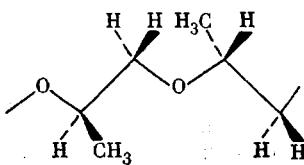
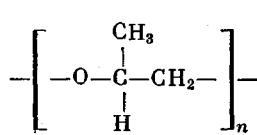
Так как по определению (см. определения 4 и 10) стереорегулярным называется такой полимер, для которого известна конфигурация всех его стереоизомерных точек, то структуры типа VIII и X не отвечают стереорегулярным полимерам. То же верно и для структур



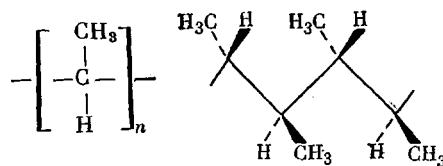
которые отличаются от структур VIII и X тем, что в них чередуются центры с известной и неизвестной конфигурацией.

Примеры IV—VI, VIII, X—XII соответствуют тактическим полимерам. Стереорегулярный полимер всегда тактический, но тактический не всегда является стереорегулярным, поскольку тактический полимер не обязательно должен иметь известную конфигурацию во всех стереоизомерных точках (центрах).

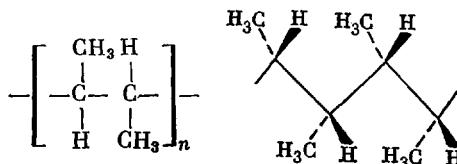
Вот еще несколько примеров тактических полимеров изотактический полипропиленоксид



изотактический полиэтилен



синдиотактический полиэтилен



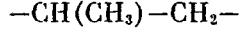
Примечание. Названия тактических полимеров сформировались по признаку структуры прежде, чем стали использовать определения, характеризующие микротактичность полимеров, так название «синдиотактический полиэтилен» предпочтительнее, чем «полидиметилэтилен», поскольку в этом случае идентифицировано наикратчайшее повторяющееся звено в соответствии с правилами [3].

Примечание. Об атактических полимерах.

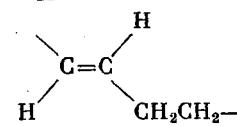
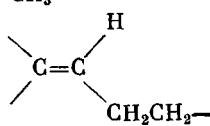
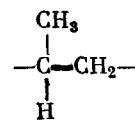
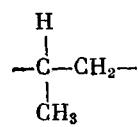
Как следует из определения, данного выше, регулярный полимер, конфигурационные основные звенья которого содержат только один центр стереоизомерии, является атактическим, если он имеет равное количество возможных повторяющихся конфигурационных основных звеньев, распределенных по цепи по закону случая. Если же составное повторяющееся звено содержит более одной точки стереоизомерии, то полимер может быть атактическим по отношению только к одному типу этих центров при условии, что возможные конфигурации этих центров находятся в равном количестве и расположены по цепи по закону случая.

Примеры

Составное повторяющееся звено



Конфигурационные основные звенья (в атактическом полимере распределены по цепи по закону случая)



Такой полимер, как $-\text{[CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n-$, который содержит две точки стереоизомерии в основной цепи, может быть атактическим либо только по отношению к двойной связи, либо только по отношению к хиральному атому, либо по отношению к обоим центрам стереоизомерии. Если равные количества *цис*- и *транс*-звеньев с двойными связями распределены по цепи по закону случая, то полимер является атактическим относительно двойной связи; если же по цепи распределены случайным образом и в равных количествах звенья, имеющие хиральный атом в двух возможных конфигурациях, то такой полимер является атактиче-

ским относительно хирального атома⁵. Полимер будет полностью атактическим, если он содержит в равных количествах четыре возможных конфигурационных основных звена с известной стереохимией обоих стереоизомерных центров, которые распределены по цепи случайным образом.

Помимо изо-, синдио- и атактических полимеров (и других четко определенных типов тактических полимеров) существует целый ряд возможных промежуточных типов между полностью упорядоченным и совершенно случайным распределением конфигурационных основных звеньев.

Для описания таких систем необходимо использовать понятие о степени микротактичности (см. раздел 4).

11. Стереоспецифическая полимеризация

Полимеризация с образованием тактического полимера

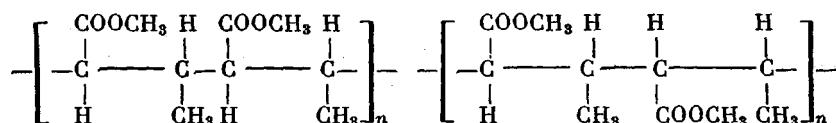
Однако полимеризацию, при которой в полимере всего лишь сохраняется центр стереоизомерии, присутствующий в мономере, не следует рассматривать в качестве стереоспецифической. Так, полимеризация хирального мономера, например *D*-пропиленоксида (*D*-метилоксирана) с сохранением конфигурации, не считается стереоспецифической реакцией; однако селективная полимеризация, в процессе которой происходит отбор одного из энантиомеров, присутствующих, например, в смеси *D*- и *L*-пропиленоксида, относится к разряду стереоспецифических.

12. Дитактический полимер

Тактический полимер, содержащий два центра стереоизомерии с известной конфигурацией в главной цепи конфигурационного основного звена

Примеры

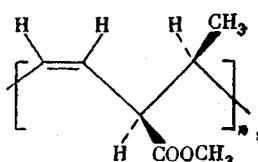
Оба полимера, формулы которых приведены ниже, являются дитактическими



13. Тритактический полимер

Тактический полимер, содержащий три центра стереоизомерии с известной конфигурацией в главной цепи конфигурационного основного звена

Примеры



поли-[3-(метоксикарбонил)-4-метил-1-*цис*-бутенилен]

⁵ При описании конфигурации боковых цепей макромолекул (речь идет об изомерии относительно двойных связей) и при выборе названий мономеров в случае номенклатуры полимеров по признаку исходного вещества, рекомендуется использовать обозначения *E* и *Z* [4]. В названиях полимеров, построенных по признаку структуры, и при описании конфигурации вокруг двойных связей в основных цепях макромолекул предпочтительнее пользоваться обозначениями *цис*- и *транс*-.

14. Диизотактический полимер

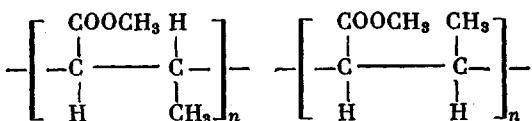
Изотактический полимер, содержащий два хиральных или прохиральных атома с известной стереохимией в главной цепи конфигурационного основного звена

15. Дисиндиотактический полимер

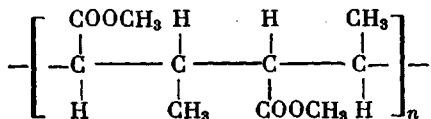
Синдиотактический полимер, содержащий два хиральных или прохиральных атома с известной стереохимией в главной цепи конфигурационного основного звена

Примеры

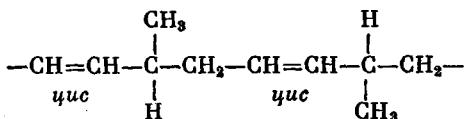
Диизотактический



Дисиндиотактический⁶



Полимер с повторяющимся звеном



является дитактическим и может быть описан как синдиотактический (см. определение 8), но он не является дисиндиотактическим.

Относительную конфигурацию соседних, структурно неэквивалентных, атомов углерода следует называть, добавляя в тех случаях, где это нужно, соответственно приставки «эритро» и «трео» к терминам «диизотактический» и «дисиндиотактический» (см. раздел 2.2).

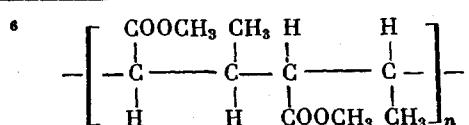
16. Цистактический полимер

Тактический полимер, в конфигурационных основных звеньях которого двойные связи основной цепи имеют только цисконфигурацию

17. Транстактический полимер

Тактический полимер, в конфигурационных основных звеньях которого двойные связи основной цепи имеют только трансконфигурацию

Термины, описывающие микротактичность полимеров (тактический, дитактический, тритактический, изотактический, цистактический и т. д.),



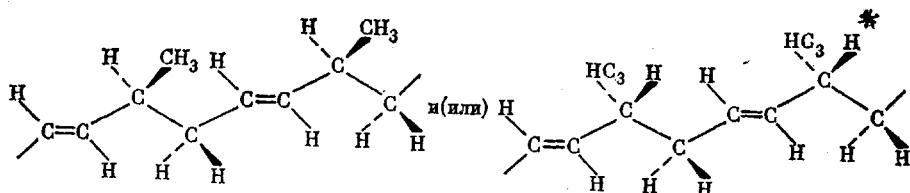
не представляет собой структуры, отличной от вышеупомянутого дисиндиотактического полимера.

в равной степени относятся не только к полимерам, но и к цепям, последовательностям, блокам и т. д.

Примечание. Термины, определяющие стереохимию полимера и являющиеся частью его названия, следует выделять курсивом. Если же этот термин является определением и даже в случае, когда непосредственно за ним следует название полимера, то курсив не требуется. Ниже приведены соответствующие примеры.

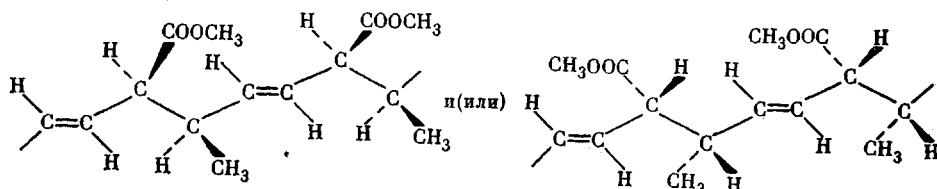
Примеры

Изотактический поли-(3-метил-*транс*-1-бутенилен)⁷
трансизотактический поли-(3-метил-1-бутенилен)



дизотактический поли-[*трео*-3-метоксикарбонил-4-метил-*транс*-1-бу-
тенилен]

трансреодизотактический поли-[3-метоксикарбонил-4-метил-1-бу-
тенилен]⁷



18. Блок

Участок полимерной цепи, содержащий много составных звеньев и характеризующийся по меньшей мере хотя бы одним структурным или конфигурационным признаком, не присущим соседним фрагментам цепи

19. Тактический блок

Регулярный блок, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев только одного вида

20. Атактический блок

Регулярный блок, содержащий равные количества возможных конфигурационных основных звеньев, распределенных случайным образом внутри блока

21. Стереоблок

Регулярный блок, строение которого может быть описано одной единственной последовательностью стереоповторяющихся звеньев одного типа

⁷ Оба названия построены по признаку структуры; можно использовать любое из них.

22. Тактический блок-полимер

Полимер, молекулы которого состоят из линейно связанных между собой тактических блоков

23. Стереоблок-полимер

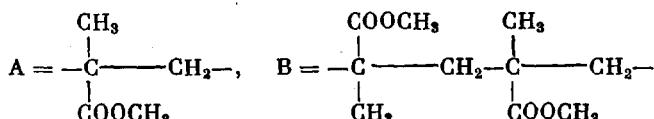
Полимер, молекулы которого состоят из линейно связанных между собой стереоблоков

Примеры

Тактический блок-полимер

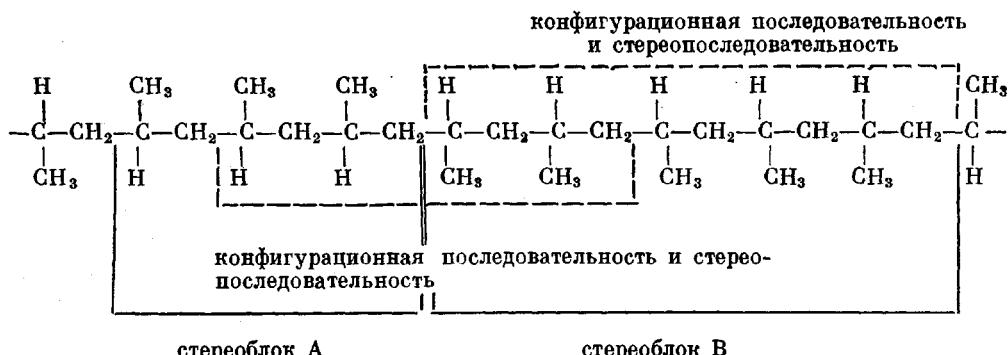


ГДе



В этом случае блоки являются стереоблоками, но блок-полимер не есть блок-сополимер, поскольку все звенья являются производными одного и того же мономера.

В следующем примере регулярной цепи полипропилена стереоблоки обозначены —. Здесь последовательность одинаковых относительных конфигураций соседних звеньев, характеризующая стереоблок, обрывается на каждом конце блока. То, что выделено пунктиром ----, соответствует конфигурационной последовательности, которая может либо совпадать, либо не совпадать со стереоблоком (см. определения 21 и 26).



Конфигурационная последовательность совпадает со стереопоследовательностью в этом конкретном случае, так как в каждом составном повторяющемся звене имеется лишь одна точка стереоизомерии (ср. определения 2б и 27).

Последовательности

2.1. Составные и конфигурационные последовательности

При описании структуры полимера, основанном на исследовании его физических свойств, основное внимание концентрируется на вопросе о распределении локального порядка в макромолекулах. Полезная для этих целей терминология приведена ниже (терминами, относящимися к макромолекуле как к целому, можно также пользоваться и для описания последовательностей и блоков, как следует из правил работы [2] и определения 3.14).

24. Составная последовательность

Определенный участок макромолекулы, содержащий составные звенья одного или более типов

Примеры

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dots-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dots$.

25. Составная гомопоследовательность

Составная последовательность, содержащая составные звенья только одного типа, расположенные единственным образом в строго определенном порядке

Примеры

$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\dots-[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\dots]-$

В этих двух случаях составное звено $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ может быть названо составным повторяющимся звеном гомопоследовательности.

26. Конфигурационная последовательность

Составная последовательность, в которой определены и известны относительная или абсолютная конфигурации одного или более стереоизомерных центров в каждом составном звене основной цепи макромолекулы (см. пример, иллюстрирующий определение 23)

27. Стереопоследовательность

Конфигурационная последовательность, в которой определены и известны относительная или абсолютная конфигурации всех стереоизомерных центров основной цепи макромолекулы

28. Конфигурационная гомопоследовательность

Составная гомопоследовательность, в которой определены и известны относительная или абсолютная конфигурации одного или более стереоизомерных центров в каждом составном звене основной цепи макромолекулы

29. Стереогомопоследовательность

Конфигурационная гомопоследовательность, в которой определены и известны относительная или абсолютная конфигурации всех стереоизомерных центров основной цепи макромолекулы

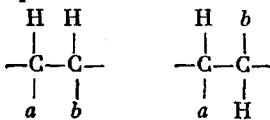
2.2. Описание относительных конфигураций

Эритро- и трео-структуры. Относительная конфигурация двух смежных атомов углерода основной цепи, имеющих в качестве заместителей соответственно группы a и b ($a \neq b$), обозначается с помощью добавления префиксов «эритро» или «трео» по аналогии с терминологией, применяемой для углеводных систем, где заместителями являются OH-группы⁸.

⁸ См. Правило 4.11 [4].

Примеры

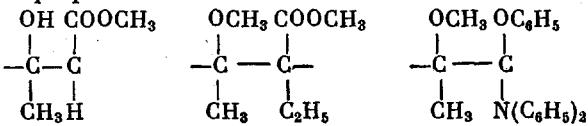
Эритро Трео



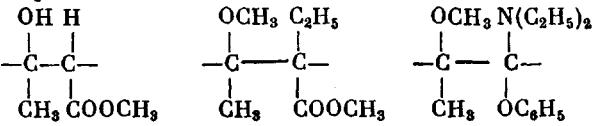
Сходные системы, в которых имеются заместители более высокого ранга, обозначают аналогичным образом, если префиксы «эритро» и «трео» используются для описания относительного расположения таких двух заместителей при каждом отдельном атоме углерода основной цепи, которые с точки зрения иерархии стоят выше в соответствии с правилом о последовательности. Это можно продемонстрировать следующими примерами гипотетических полимеров.

Примеры

Эритро



Tpeo

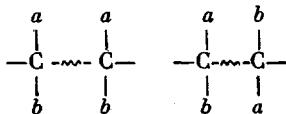


Это новое применение терминологии «эритро», «трео» и особенно ее сочетание с правилом о последовательности сделано специально для того, чтобы показать, какие проблемы возникают при описании пространственной структуры макромолекул.

Мезо- и рацемические структуры. Относительные конфигурации следующих друг за другом, но не обязательно смежных, структурно эквивалентных атомов углерода, которые могут быть (но не обязательно) соединены структурно-симметричной группой, обозначаются словами «мезо» или «рацемический».

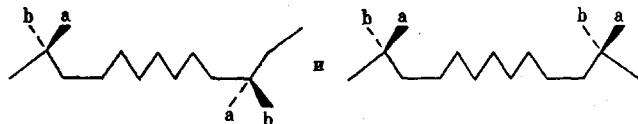
Примеры

Мезо (сокращенно *m*) и рацемический (сокращенно *r*)



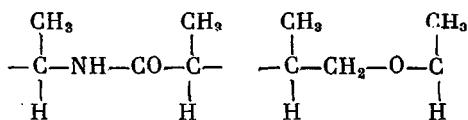
Символ $-m-$ относится к структурно-симметричной группе, такой как, например, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$.

Примечание. Обе структуры



имеют одинаковую относительную мезо-конфигурацию, однако, как видно из приведенных ниже формул, нельзя считать, что атомы углерода, выделенные ниже жирным шрифтом, образуют мезо-структуру, так как в со-

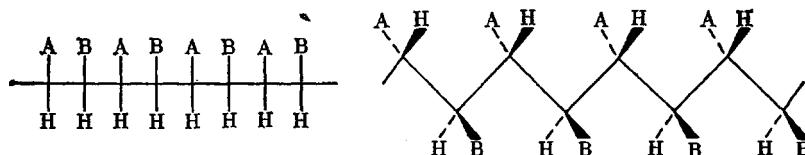
единительной группе отсутствует необходимая симметрия.



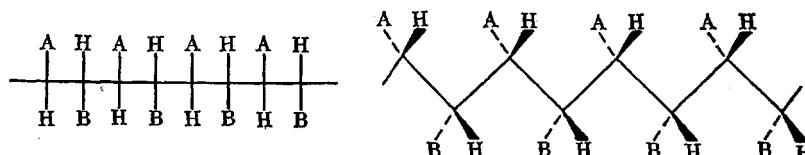
Термин «рацемический» логично вводится здесь в виде приставки для обозначения структуры, аналогичной рацемической в том смысле, как об этом шла речь выше. К сожалению, смысл термина «рацемический», принятого в органической химии, нельзя отнести прямо к полимерам, но введение префикса «рацемо» не должно вызывать недоумения, поскольку он используется только в специальном контексте. Для того чтобы дать полное структурное описание данному полимеру, необходимо перед названием полимера ввести сложное определение, включающее в себя такие термины, как «эритро», «трео», «мезо» или «рацемо» в сочетании с терминами «дизотактический» или «дисиндиотактический».

Примеры

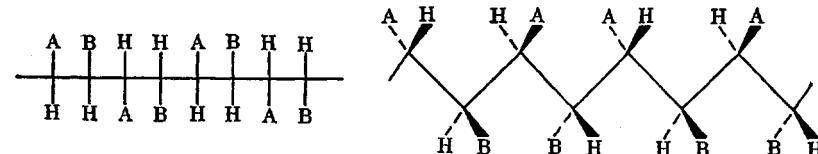
Эритродиизотактический полимер



треодиизотактический полимер

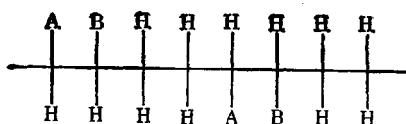


дисиндиотактический полимер⁹

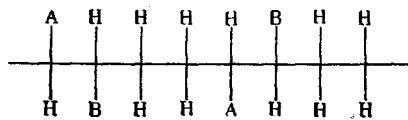


Данная номенклатура распространяется и на полимеры с хиральными центрами, образованными в результате включения циклов, соединяющих соседние атомы углерода основной цепи.

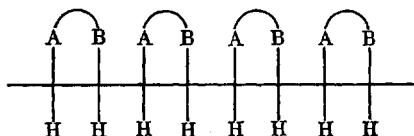
⁹ Этот полимер не может быть назван ни эритро-, ни треодисиндиотактическим эритрорадиодиотактическим



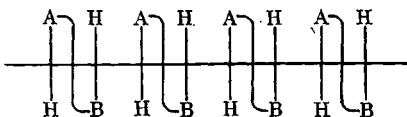
треодисиндиотактический



Эритродизотактический полимер

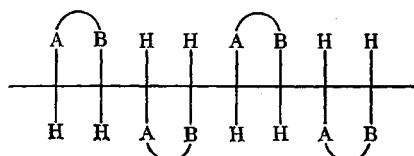


треодизотактический полимер

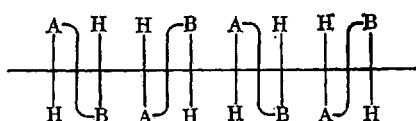


В двух последних случаях хиральность асимметрических центров, если она известна, обозначают с помощью символов *R*- или *S*-.

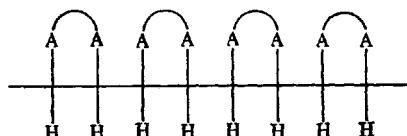
Эритродисиндиотактический полимер



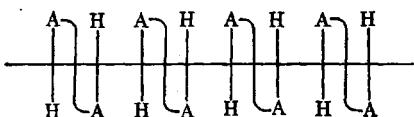
треодисиндиотактический полимер



Если циклы симметричны, то используют термины
мезодизотактический

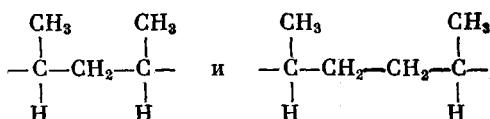


и рацемодизотактический



Стереопоследовательности. Стереопоследовательности, имеющие на обоих концах тетраэдрические стереоизомерные центры, содержащие два, три, четыре, пять и т. д. центров такого типа, могут быть названы диадами, триадами, тетрадами, пентадами и т. д.

Типичными диадами являются



Если необходимо особо указать стереохимическое строение внутри группы, то нужен префикс. В полимерах винилового ряда это могут быть

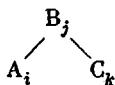
мезо *m* и рацемические *r* диады и триады *mm*, *mr*, *rr*. Последние могут быть названы изо-, гетеро- и синдиотактическими триадами соответственно. Стереорегулярные виниловые полимеры можно обозначать в терминах регулярных последовательностей диад; так, изотактический виниловый полимер состоит полностью из диад *m*, т. е. ему соответствует последовательность относительных конфигураций —*mmmmmm*—, тогда как синдиотактический виниловый полимер состоит полностью из *r* диад, расположенных в последовательности —*rrrrrr*—. Аналогичным образом виниловый полимер, состоящий полностью из *mr*(=*rm*) триад, называют гетеротактическим полимером.

Конформации

3.1. Обозначение конформаций макромолекул

Длины связей. Если конкретная связь А—В обозначена как A_i-B_j , длина связи записывается в виде $b(A_i, B_j)$. Можно использовать краткие обозначения, такие как b_i , если им дано объяснение с помощью диаграммы.

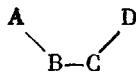
Углы между связями. Угол, образуемый тремя последовательно связанными между собой атомами



обозначается с помощью записи $\tau(A_i, B_j, C_k)$, которую можно сократить, если не возникает неоднозначности, так:

$$\tau(B_j), \tau_j^B, \tau B(j) \text{ или } \tau_j$$

Углы внутреннего вращения. Если система из четырех последовательно связанных атомов



спроектирована на плоскость, нормальную по отношению к связи В—С, то угол между проекциями А—В и С—Д есть угол поворота А и Д атомов вокруг связи В—С; этот угол можно описывать как угол между плоскостями, проходящими, с одной стороны, через А, В, С и, с другой стороны, через В, С, Д. Угол внутреннего вращения обозначается полностью как $\theta(A_i, B_j, C_k, D_l)$. Эту запись можно давать и в сокращенном виде, если не возникает неоднозначности, например, как $\theta(B_j, C_k)$, $\theta(B_j)$ или θ_j^B и т. д.. В случае заслоненной конформации, когда проекции А—В и С—Д совпадают, θ считается равным 0° (синперипланарная конформация). Угол внутреннего вращения считается положительным ($+ \theta$) или отрицательным ($- \theta$) в зависимости от того, вправо или влево на меньший угол в направлении к центральному атому А (или Д) нужно повернуть связь, когда смотришь на систему вдоль центральной связи В—С или С—В, чтобы возникла заслоненная конформация; заметим, что несущественно, как при этом смотреть на систему — спереди или сзади. В соответствии с этим определением последовательность положительных углов внутреннего вращения образует правоворачивающую спираль (см. раздел о спиралях, стр. 29).

Следует подчеркнуть, что: 1) углы внутреннего вращения чаще измеряют в интервале -180° — $+180^\circ$, чем в интервале 0 — 360° , так что легко оценить соотношение между энантиомерными конфигурациями или конформациями; 2) для обозначения углов внутреннего вращения можно использовать одну из последних букв греческого алфавита, за исключением τ ; рекомендуется употреблять буквы θ или ω ; 3) сокращенные обозначения длин связей, валентных углов и углов внутреннего вращения используются в основном только для атомов главной цепи.

Конформации, относящиеся к углам внутреннего вращения $\theta(A, B, C, D)$, где А, В, С и Д — атомы основной цепи, могут быть *циклическими* (C); *гошическими* или *синклинальными* (G); *антеклиническими* (A), *транс-* или *антисперипланарными* (T), соответствующими углам

поворота (в пределах $\pm 30^\circ$) соответственно 0, ± 60 , ± 120 или $\pm 180^\circ$. Заглавные буквы C , G , A и T в скобках — рекомендуемые сокращения¹⁰.

Символы G^+G^- (или, например, A^+ , A^-) соответствуют одному и тому же углу внутреннего вращения, но взятым с противоположным знаком, т. е. $+60^\circ$, -60° (или $+120^\circ$, -120°). Символы G , \bar{G} , A , \bar{A} (и T , \bar{T} , C , \bar{C}) в тех случаях, когда углы поворота не равны точно 180 и 0° , сохранены для обозначения энантиоморфных конформаций, т. е. конформаций, противоположных друг другу, но неизвестного знака. В случае необходимости отклонения от точного значения угла внутреннего вращения можно указать с помощью знака \sim , например $G(\sim)$, $\bar{G}(\sim)$, $G^+(\sim)$, $G^-(\sim)$.

Примеры

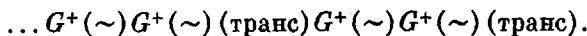
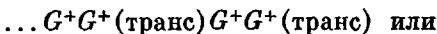
Конформация цепи изотактического полипропилена в кристаллическом состоянии обозначается



Конформация цепи синдиотактического полипропилена в кристаллическом состоянии обозначается



Конформация цепи левовращающей α -спиралей обозначается



Символы цис и транс можно использовать для описания жестких диэдрических углов, возникающих, например, в случае наличия двойных связей.

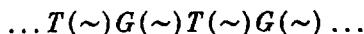
Конформация цепи кристаллического поли-1,4-дифтотиленена в модификации 2 обозначается



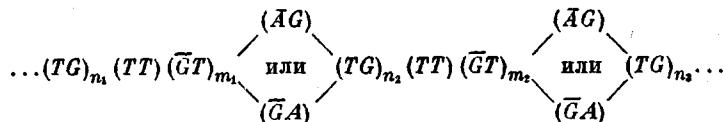
Конформация цепи кристаллического поли-транс-1-метил-1-бутенилена в α -форме обозначается



Конформация цепей изотактических виниловых полимеров в кристаллическом состоянии обозначается следующим образом:



Возможная конформация цепи изотактического полипропилена в расплаве может быть описана как



3.2. Специальная терминология для кристаллических полимеров

Период идентичности в направлении, параллельном оси макромолекул, в кристаллографии полимеров следует в основном обозначать буквой C .

При описании строения спиралей следует использовать следующие символы: n — число конформационных повторяющихся звеньев, приходя-

¹⁰ Различные авторы используют в этом случае как надстрочные, так и подстрочные символы. Для унификации требований было принято решение пользоваться заглавными буквами в предположении, что тогда несоответствие с другими обозначениями будет меньше, например при использовании символов C и t (см. стр. 30 и 34).

щихся на один виток спирали (конформационное повторяющееся звено в кристаллическом полимере — это наименьшее звено в данной конформации, которое повторяется с помощью операций симметрии, включающих в себя трансляцию. В большинстве случаев оно соответствует конформационному повторяющемуся звену); h — высота звена, т. е. период трансляции в направлении оси спирали, приходящийся на одно конформационное повторяющееся звено; t — скрученность звена, т. е. величина угла поворота вокруг оси спирали, приходящегося на одно конформационное повторяющееся звено.

Примеры

Если число конформационных повторяющихся звеньев, расположенных вдоль периода идентичности C , обозначить как M , а число витков спирали как N , то

$$n=M/N, \quad h=c/M, \quad t=2\pi N/M$$

Для изотактического полипропилена, где $M=3$, $N=1$ и $c=6,50 \text{ \AA}$

$$n=3, \quad h=2,17 \text{ \AA}, \quad t=2\pi/3$$

Для полиоксиметилена, где $M=9$, $N=5$ и $c=17,39 \text{ \AA}$,

$$n=1,8, \quad h=1,93 \text{ \AA}, \quad t=2\pi (5/9)$$

Виды спиралей. Правовращающая спираль — это спираль, закручивание витков которой происходит по часовой стрелке в направлении от наблюдателя; левовращающая спираль — это спираль, закручивание витков которой происходит против часовой стрелки в направлении от наблюдателя, например, спираль изотактического полипропилена является левовращающей: $\dots TG^+TG^+TG^+ \dots$

Изоморфные и энантиоморфные структуры. В кристаллических полимерах цепочки обычно параллельны друг другу, однако соседние цепи, имеющие одинаковую конформацию, могут различаться по своей хиральности (или) ориентации.

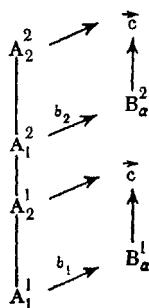
Цепи, характеризующиеся одинаковой хиральностью и ориентацией, называются **изоморфными**. Цепи, противоположные по хиральности, но имеющие одинаковую конформацию, называются **энантиоморфными**.

Примеры

Две спирали изотактического полипропилена типа $\dots TG^+TG^+TG^+ \dots$ изоморфны.

Макромолекулярные цепи изотактического полипропилена типа $\dots TG^+TG^+TG^+ \dots$ и $G-TG^-TG^-T \dots$ взаимно энантиоморфны.

Изоклиновые и антиклиновые структуры. Рассмотрим ориентацию повторяющейся боковой группы, связанной с атомом A_i^i , когда первым атомом этой группы является атом B_a^i . Для определенных типов симметрий (например, для спиральной) векторы связи $b(A_i^i, B_a^i)$ имеют одинаковые компоненты (положительные или отрицательные) $bc/|c|$ вдоль оси c для каждого i .

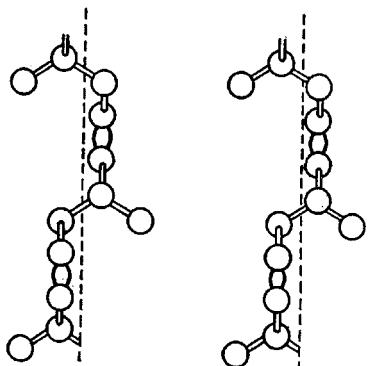


Две эквивалентные (изоморфные или энантиоморфные) цепи в кристаллической решетке, имеющие одинаковые компоненты векторов связей вдоль оси *c* (оба положительные или оба отрицательные), называются **изоклиническими**; две эквивалентные цепи, характеризующиеся равными по величине, но противоположными по знаку векторами связей вдоль оси *c*, называются **антиклиническими**.

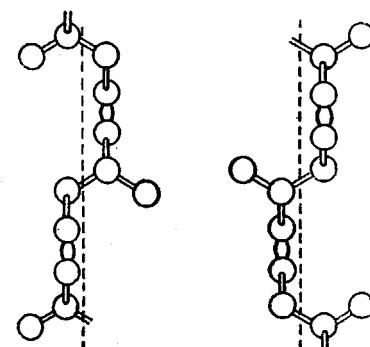
Примеры

1. Изотактический поли-3-метил-*cis*-1-бутенилен

Изоклинические изоморфные цепи: две параллельные цепи с одинаковой ориентацией боковых метильных групп.

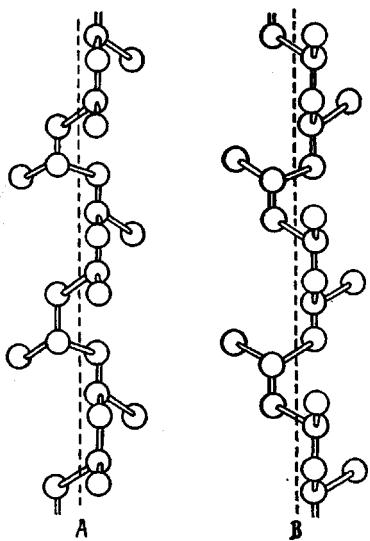


Антиклинические изоморфные цепи: две параллельные цепи с противоположной ориентацией боковых метильных групп.



2. Изотактический полипропилен

Антиклинические энантиоморфные цепи: конформация цепи А соответствует последовательности связей типа $(TG^-)_n$ (правоворачивающая спираль). Конформация цепи В соответствует последовательности связей типа (G^+T) (левоворачивающая спираль).



Линейно повторяющиеся группы и элементы симметрии. Для обозначения линейных конформаций цепей в кристаллическом состоянии рекомендуется пользоваться линейно повторяющимися группами [6].

Первый символ: *t* — трансляция, *s* — винтовая повторяемость.

В случае винтовой повторяемости число, соответствующее количеству конформационных повторяющихся остатков на один виток, заключают в скобки, например, *s*(11/3) или *s*(3,67±0,02).

Второй и последующие символы: элементы симметрии, необходимые для установления линейно повторяющихся групп, указаны в книге [7]. Возможными элементами симметрии являются: i — центр симметрии, m — плоскость симметрии, перпендикулярная оси цепи; c — плоскость скольжения, параллельная оси цепи; d — плоскость симметрии, параллельная оси цепи; 2 — ось симметрии второго порядка, перпендикулярная оси цепи.

Возможные линейно повторяющиеся группы приведены в таблице, параллельно даны соответствующие примеры (в каждом случае первым дано название, построенное по признаку структуры, а вторым — название, даваемое по признаку способа).

Дополнительные определения¹¹

Степени микротактичности. Определяются как доля соответствующих триад mm , rr , $mr=rm$ в регулярном виниловом полимере. В тех случаях, когда анализ триадного состава невозможен, степень диадной изо- и синдиотактичности может быть определена как доля соответствующих диад m и r в регулярном виниловом полимере.

Степени цис- и транстактичности. Для регулярного полимера, содержащего двойные связи в основной цепи составных повторяющихся звеньев, определяется как доля таких связей в цис- и трансконфигурации соответственно.

Степень кристаллизации. Определяется как доля блочного полимера, которая содержит области, характеризующиеся наличием дальнего трехмерного порядка.

Порядок в базисной плоскости. Порядок в боковой упаковке молекул линейного полимера.

Продольный порядок. Порядок в расположении атомов в цепях линейного полимера.

Симметрия цепей некоторых кристаллических полимеров

Линейно повторяющиеся группы	Полимер
tl	Поли-(1-метил-транс-1-бутенилен) транс-1,4-полизопрен
$s(M/N)1$	Изотактический поли-(пропилен) ($M/N=^3/_1$) изотактический полипропилен ($M/N=^3/_1$)
$s(M/N)2$	Синдиотактический поли-(пропилен) ($M/N=^2/_1$) (спиральная модификация) синдиотактический полипропилен ($M/N=^2/_1$) (спиральная модификация)
tm	Поли-[имино(1,7-диоксигентаметилен) иминогентаметилен] поли-(гентаметилениминамид)
tc	Поли-(1,4-дифторэтилен) (модификация 2) поли-(1,1-дифторэтилен) (модификация 2)
ti	Дизотактический поли-(1,2-диметилтетраметилен) дизотактический чередующийся сополимер этилена и цис-бутена-2
$s(2/1)m$	Поли-(1-пентенилен) поли-(цикlopентен)
$s(2/1)d$	Поли[имино-(1,6-диоксигексаметилен) иминогексаметилен] поли-(гексаметилен адипамид)
tdm	—
tid	—
tcm	Синдиотактический поли-(1-винилэтилен) синдиотактический 1,2-поли-(1,3-бутадиен)
$s(2/1)dm$	Поли-(этилен) Полиэтилен

¹¹ Вопрос о микротактичности в боковых цепях будет рассмотрен отдельно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Huggins M. L., Natta G., Desreux V., Mark H. (for IUPAC Commission on Macromolecules). Report on Nomenclature Dealing with Steric Regularity in High Polymers. *J. Polymer Sci.*, 1962, v. 56, p. 153; *Pure Appl. Chem.*, 1966, v. 12, p. 643.
 2. IUPAC Comission on Macromolecular Nomenclature. Basic Definitions of Terms Relating to Polymers 1974. *Pure Appl. Chem.*, 1974, v. 40, p. 477.
 3. IUPAC Comission on Macromolecular Nomenclature. Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (Rules Approved 1975). *Pure Appl. Chem.*, 1976, v. 48, p. 373.
 4. IUPAC commission on Nomenclature of Organic Chemistry. Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E: Stereochemistry (Recommendations 1974). *Pure Appl. Chem.*, 1976, v. 45, p. 11.
 5. IUPAC-IUB Comission on Biochemical Nomenclature. Abbreviations and Symbols for the Description of the Conformation of Polypeptide Chains (Rules Approved 1974). *Pure Appl. Chem.*, 1974, v. 40, p. 29.
 6. Klug A., Crick F. H., Wyckoff H. W. *Acta Crystallogr.*, 1958, v. 11, p. 199.
 7. Corradini P. In: *Stereochemistry of Macromolecules* / Ed. Ketley A., N. Y.: Marcel Dekker, Inc., 1968, part III, p. 1.
-