

STEREOCHEMICKÉ DEFINICE A OZNAČENÍ VZTAHUJÍCÍ SE K POLYMERŮM (1980)

OBSAH

PŘEDMLUVA

1. ZÁKLADNÍ DEFINICE

- 1.1 Konfigurační jednotka
- 1.2 Základní konfigurační jednotka
- 1.3 Opakující se konfigurační jednotka
- 1.4 Opakující se stereojednotka
- 1.5 Taktický polymer
- 1.6 Takticita
- 1.7 Isotaktický polymer
- 1.8 Syndiotaktický polymer
- 1.9 Stereoregulární polymer
- 1.10 Ataktický polymer
- 1.11 Stereospecifická polymerizace
- 1.12 Ditaktický polymer
- 1.13 Tritaktický polymer
- 1.14 Diisotaktický polymer
- 1.15 Disyndiotaktický polymer
- 1.16 Cistaktický polymer
- 1.17 Transtaktický polymer
- 1.18 Blok
- 1.19 Taktický blok
- 1.20 Ataktický blok
- 1.21 Stereoblok
- 1.22 Taktický blokový polymer
- 1.23 Stereoblokový polymer

2. SEKVENCE

- 2.1 Konstituční a konfigurační sekvence
 - 2.1.1 Konstituční sekvence
 - 2.1.2 Konstituční homosekvence
 - 2.1.3 Konfigurační sekvence
 - 2.1.4 Stereosekvence
 - 2.1.5 Konfigurační homosekvence
 - 2.1.6 Stereohomosekvence
- 2.2 Popis relativních konfigurací
 - Erythro a threo struktury
 - Meso a racemo struktury
 - Stereosekvence: diady, triady, tetrazy atd.

KONFORMACE

- 3.1 Označení konformace molekul polymerů
 - Délky vazeb
 - Vazebné úhly
 - Torsní úhly

- 3.2 Zvláštní terminologie pro krystalické polymery
Helixy (šroubovice)
Smysl helixu (šroubovice)
Isomorní a enantiomorní struktury
Isoklinální a antiklinální struktury
Grupy symetrie helixu a prvky symetrie

4. DODATKOVÉ DEFINICE

5. LITERATURA

Česká komise pro makromolekulární nomenklaturu* zveřejňuje se souhlasem Českého komitétu pro chemii českou verzí dokumentu vydaného Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii (IUPAC)** jako metodickou pomůcku pro popis stereochemické struktury polymerů.

Česká komise zachovala při překladu anglického originálu rozsah i obsah původního doporučení IUPAC z roku 1980 a provedla jen nezbytné úpravy v duchu českého jazyka ve snaze o co nejvístižnější znění definic a průvodního textu. Předkládaný dokument je v souladu se základními definicemi termínů vztahujících se k polymerům*** i pravidly názvosloví jednopramenných organických polymerů**** a bere v úvahu nyní platná pravidla nomenklatury organické chemie.

Členové komise věří, že dokument, který je v souladu s kodifikovaným názvoslovím mezinárodním, bude užitečným příspěvkem ke sjednocení českého názvosloví v této oblasti. Komise vyzývá autory českých odborných publikací, aby pro popis struktury makromolekul logicky používali termíny ve shodě s definicemi uvedenými v tomto dokumentu.

PŘEDMLUVA

Roku 1962 vydal výbor pro nomenklaturu Komise IUPAC pro makromolekuly zprávu nazvanou "Nomenklatura pojednávající o sterické regularitě polymerů"¹. Od té doby se s vývojem stále důmyslnějších technik určování struktury obor stereochemie polymerů velmi rozšířil a tak vznikla potřeba podrobné znalosti molekulárních konformací, aby bylo možno korelovat chemickou strukturu s fyzikálními vlastnostmi. Nomenklatura týkající se konstituce a konfigurace makromolekul byla zdokonalena v dokumentech Komise^{2,3} za použití pojmů založených na struktuře. Jako definitivní publikace vyšel článek IUPAC o stereochemii organických molekul⁴ a dokument IUPAC-IUB o zkratkách a symbolech užívaných při popisu konformací polypeptidových řetězců⁵. Cílem předkládaného dokumentu je zmodernizovat názvosloví charakteristických znaků spojených se stereoregularitou polymerů. Dokument používá definice předepsaných v lit.⁴ a bere v úvahu všechny dříve vypracované materiály citované výše. Zavádí též nové pojmy týkající se mikrostruktury řetězců polymerů a navrhuje soubor definic a označení pro popis konformací molekul polymerů. Přitom je zachována co největší konsistence s dokumenty^{4,5}.

V tomto dokumentu jsou stereochemické vzorce řetězců polymerů uváděny ve Fischerově projekci otočené o 90°, tj. vzorce jsou zobrazeny horizontálně místo vertikálně (na rozdíl od lit.¹) nebo jako hypotetické natažené (angl. zigzag) řetězce; je někdy jasněji znázorňují trojrozměrné uspořádání. Přitom se dává přednost důslednému kreslení hypotetických natažených řetězců s vazbou v hlavním řetězci, která je zcela vlevo ve vzorci, stoupající zleva doprava a s přerušovanou čarou na kterémkoliv atomu uhlíku hlavního řetězce nacházející se vlevo od plné čáry.

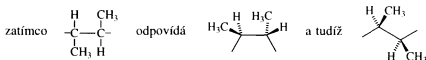
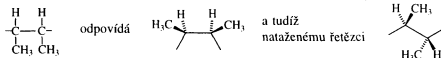
Užívání otočených Fischerových projekcí odpovídá běžné praxi znázornění hlavního řetězce polymeru vodorovnou čarou. Je však velmi důležité poznamenat, že tento způsob neposkytuje bezprostředně názorný dojem nataženého řetězce. V projekcích užívaných v tomto dokumentu představují vodorovné čáry, vycházející z každého jednotlivého uhlíkového atomu, vazby atomu uhlíku směřující pod rovinu papíru, kdežto svislé čáry představují vazby vyčnívající nad rovinu papíru. Například otočená Fischerova projekce

* Členové komise: M. Beneš, P. Čefelín, J. Kahovec, J. Kotas, P. Kratochvíl, B. Meissner, J. Pouchlý.

** Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers (Recommendations 1980). Pure Appl. Chem. 55, 733 (1981); *Compendium of Macromolecular Nomenclature*, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1991, str. 25-46.

*** Chem. Listy 79, 281 (1985).

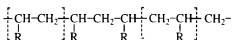
**** Chem. Listy 81, 290 (1987).



Pokud není uvedeno jinak, nákresy základních konfiguračních jednotek, opakujících se konfiguračních jednotek, opakujících se stereojednotek atd., poskytují informaci o *relativních* konfiguracích.

Dvě části hlavního řetězce v molekule polymeru, připojené k jakékoliv konstituční jednotce, nejsou obecně identické; proto se též uhlíkový atom hlavního řetězce nesoucí dvě rozdílné skupiny považuje za chirální centrum.

Pokud chybějí ve vzorci na chirálním nebo prochirálním uhlíkovém atomu jakékoliv vodorovné nebo svislé čáry (jako v příkladech na str. 376 a 379) nebo u dvojných vazeb označení *cis* nebo *trans*, znamená to, že konfigurace tohoto centra stereoisomerie není známa. Podobně jako v předchozím dokumentu je i zde užito konvence o orientaci polymerních struktur (i odpovídajících konstitučních a konfiguračních jednotek) zleva doprava. Dvě konstituční jednotky v závorkách



jsou tedy považovány za rozdílné, i když opakování kterékoli z nich by poskytlo týž regulární polymer. Některé z předkládaných definic jsou uvedeny též v předchozím článku Komise², zde jsou však opakovány (s drobnými gramatickými úpravami), aby úplný soubor stereochemických definic byl obsažen v jediném dokumentu.

K zavedení jasných pojmů je nutné přijmout idealizované definice, přičemž se musí vycházet ze skutečného stavu vědy o polymerech. Odchylky od ideálnosti vznikají u polymerů jak na molekulární, tak na makroskopické úrovni, a to způsobu, které nemají obdobu u obyčejných malých molekul v organické nebo anorganické chemii. I když tyto odchylky nejsou v uváděných definicích výslovně brány v úvahu, může být doporučené názvosloví úspěšně aplikováno na převládající strukturální znaky skutečných molekul polymerů, podle potřeby s jasnými, i když nepřesnými přívlastky, jako například "téměř úplně isotaktický" nebo "vysoce syndiotaktický". Ačkoliv tyto výrazy postrádají přesnost tak drahou puristům, každý zkušený vědec v oboru polymerů ví, že komunikace v tomto oboru je bez nich nemožná.

1. ZÁKLADNÍ DEFINICE

<i>Termín</i>	<i>Definice</i>
1.1 Konfigurační jednotka	Konstituční jednotka, která má jedno nebo více míst definované stereoisomerie.
1.2 Základní konfigurační jednotka	Opakující se konstituční jednotka, v níž je definována konfigurace jednoho nebo více míst stereoisomerie v hlavním řetězci molekuly polymeru.

V regulárním polymeru odpovídá základní konfigurační jednotka opakující se konstituční jednotce.

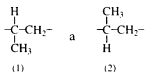
1.3 Opakující se konfigurační jednotka	Nejmenší soubor jedné, dvou nebo více po sobě jdoucích základních konfiguračních jednotek, který určuje opakování konfigurace jednoho nebo více míst stereoisomerie v hlavním řetězci molekuly polymeru.
1.4 Opakující se stereojednotka	Opakující se konfigurační jednotka, která má definovanou konfiguraci všech míst stereoisomerie v hlavním řetězci molekuly polymeru.

Poznámka o enantiomerních a diastereoisomerních jednotkách

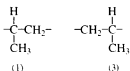
Dvě konfigurační jednotky (definice 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 výše), které odpovídají stejné konstituční jednotce, se považují za *enantiomerní*, jestliže jsou zrcadlovými obrazy, jež nelze přivést ke krytí. Dvě konfigurační jednotky, které nelze přivést ke krytí a které odpovídají stejné konstituční jednotce, se považují za *diastereoisomerní*, pokud nejsou zrcadlovými obrazy.

Příklady

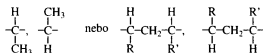
V molekule regulárního polymeru $\text{+CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{+}_n$, poly(1-methylethylenu) (polypropylenu), je opakující se konstituční jednotka $\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$ a odpovídající základní konfigurační jednotky jsou



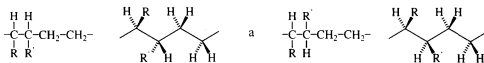
Základní konfigurační jednotky (1) a (2) jsou enantiomerní, zatím co konfigurační jednotky (1) a (3) nemohou být enantiomerní, protože tyto konstituční jednotky jsou podle této nomenklatury rozdílné:



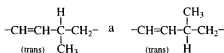
Je nepodstatné, zda se za opakující se konfigurační jednotku a opakující se stereojednotku isotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) (viz definice 1.7) považuje (1) nebo (2); je tomu tak proto, že dva nekonečné řetězce, jeden vybudovaný z identických konfiguračních jednotek (1) a druhý z identických konfiguračních jednotek (2), nejsou enantiomerní a liší se jen orientací řetězce. V každém páru jednotek, jako například



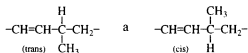
jsou tyto jednotky enantiomerní, protože představují zrcadlové obrazy, které nelze přivést ke krytí, jak bylo definováno výše. Avšak u konstituční jednotky $\text{-CHR-CHR'-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ jsou dvě odpovídající konfigurační jednotky



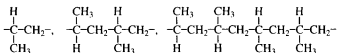
diastereoisomerní. Jednotky



jsou enantiomerní, zatímco jednotky



nejsou enantiomerní, nýbrž diastereoisomerní. Nejjednodušší možné opakující se stereojednotky v stereoregulárním poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) jsou

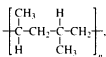


a odpovídající stereoregulární polymery jsou



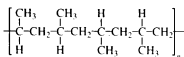
(4)

isotaktický
polymer.
viz def. 1.7



(5)

syndiotaktický
polymer.
viz def. 1.8



(6)

hypotetický heterotaktický
polymer.
viz oddíl 2.2

Termín

1.5 Taktický polymer

Definice

Regulární polymer, jehož molekuly mohou být popsány jen jedním druhem opakující se konfigurační jednotky v jediném sekvenčním uspořádání.

1.6 Takticita

Pravidelnost v posloupnosti opakujících se konfiguračních jednotek v hlavní řetězci molekuly polymeru. (Definice stupně takticity, viz oddíl 4.)

1.7 Isotaktický polymer

Regulární polymer, jehož molekuly lze popsat jen jedním druhem základní konfigurační jednotky (mající chirální nebo prochirální atomy v hlavní řetězci) v jediném sekvenčním uspořádání.

Poznámka

V isotaktickém polymeru je opakující se konfigurační jednotka totožná se základní konfigurační jednotkou.

1.8 Syndiotaktický polymer

Regulární polymer, jehož molekuly lze popsat střídáním základních konfiguračních jednotek, které jsou enantiomerní.

Poznámka

V syndiotaktickém polymeru se opakující se konfigurační jednotka skládá z dvou základních konfiguračních jednotek, které jsou enantiomerní.

1.9 Stereoregulární polymer

Regulární polymer, jehož molekuly lze popsat jen jedním druhem opakující se stereojednotky v jediném sekvenčním uspořádání.

1.10 Ataktický polymer

Regulární polymer, jehož molekuly mají stejný počet možných základních konfiguračních jednotek s nahodilou distribucí jejich pořadí.

Příklady

Jestliže v polymeru $\text{[CH(COOR)CH(CH}_3\text{)]}_n$ mají v každé opakující se konstituční jednotce definovanou stereochemii jen uhlíkové atomy hlavního řetězce nesoucí esterové skupiny, je opakující se konfigurační jednotka (7) a odpovídající isotaktický polymer je (8):

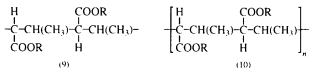


(7)



(8)

V odpovídající syndiotaktické struktuře opakující se konformační jednotka je (9) a syndiotaktický polymer je (10):

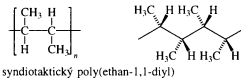
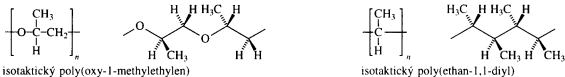


Jelikož definice stereoregulárního polymeru (viz definice 1.4 a 1.9) vyžaduje, aby byla definována konfigurace *všech* míst stereoisomerie, *nepředstavují* struktury (8) a (10) stereoregulární polymery. Totéž platí o (11) a (12), které se liší od (8) a (10) tím, že místa definovaná a nedefinovaná konfigurace byla vzájemně zaměněna:



Příklady (4), (5), (6), (8), (10), (11) a (12) jsou taktické polymery. Stereoregulární polymer je vždy taktický polymer, ale taktický polymer není vždy stereoregulární, protože taktický polymer nemusí mít definována *všechna* místa stereoisomerie.

Další příklady taktických polymerů:



Poznámka
Názvy taktických polymerů založené na struktuře se tvoří dříve než se připojí přívlástek označující takticitu. Názvu "syndiotaktický poly(ethan-1,1-diyl)" se tedy dává přednost před názvem "syndiotaktický poly(1,2-dimethylethylen)", protože se v souladu s pravidly dokumentu ³ vybere kratší opakující se jednotka.

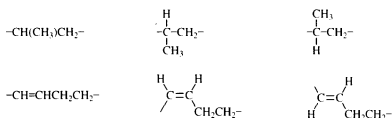
Poznámka o ataktických polymerech

Jak naznačuje výše uvedená definice, regulární polymer, jehož základní konformační jednotky mají jen jedno místo stereoisomerie, je ataktický, jestliže obsahuje stejné počty možných typů základních konformačních jednotek uspořádaných nahodile. Jestliže opakující se konstituční jednotka obsahuje více než jedno místo stereoisomerie, může být polymer ataktický jen vzhledem k jednomu místu stereoisomerie, pokud jsou počty možných, nahodile uspořádaných konfiguračních jednotek tohoto místa stejné.

Příklady

opakující se
konstituční jednotka

základní konfigurační jednotky
(s nahodilou distribucí v ataktickém polymeru)



Polymer, jako je $\text{[-CH=CH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{]}_n$, který má v hlavní řetězci dvě místa stereoisomerie, může být ataktický jen vzhledem k dvojné vazbě, jen vzhledem k chirálnímu atomu nebo vzhledem k oběma centřům stereoisomerie. Jestliže je distribuce stejného počtu jednotek, v nichž je dvojná vazba *cis* nebo *trans*, nahodilá, je polymer ataktický vzhledem k dvojné vazbě. Jestliže je distribuce stejného počtu jednotek obsahujících chirální atom ve dvou možných konfiguracích nahodilá, je polymer ataktický vzhledem k chirálnímu atomu*. Polymer je zcela ataktický, když obsahuje v nahodilé distribuci stejné počty čtyř možných základních konfiguračních jednotek, které mají definovanou stereochemii v obou místech stereoisomerie.

Kromě isotaktických, syndiotaktických a ataktických polymerů (a jiných dobře definovaných typů taktických polymerů) existuje celá řada možných uspořádání mezi zcela uspořádanou a zcela nahodilou distribucí základních konfiguračních jednotek. Aby bylo možno takové systémy popsat, je nezbytné uplatnit pojem takticity (viz oddíl 4).

Termín

1.11 Stereospecifická
polymerizace

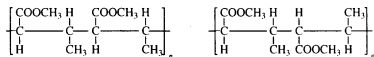
Definice

Polymerizace, při níž vzniká taktický polymer. Polymerizaci, při níž je zachována jen stereoisomerie přítomná v monomeru, však nelze považovat za stereospecifickou. Tak polymerizace chirálního monomeru, např. D-methyloxiranu (D-propylenoxidu), se zachováním konfigurace, se nepovažuje za stereospecifickou. Avšak selektivní polymerizace, při níž jeden z enantiomerů přítomných ve směsi molekul D- a L-methyloxiranu zůstává zachován, se takto označuje.

1.12 Ditaktický polymer

Taktický polymer, který obsahuje dvě místa definované stereoisomerie v hlavní řetězci základní konfigurační jednotky.

Příklady



jsou oba ditaktické.

Termín

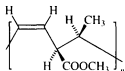
1.13 Tritaktický polymer

Definice

Taktický polymer, který obsahuje tři místa definované stereoisomerie v hlavní řetězci základní konfigurační jednotky.

* Pokud jde o isomerii na dvojných vazbách, doporučuje se užívat při popisu konfigurace postranních řetězců a v názvech polymerů, založených na názvech monomerů⁴, označení *E* a *Z*, kde je to vhodné. V názvech polymerů založených na struktuře a při popisu konfigurace na dvojných vazbách v hlavní řetězci polymeru se dává přednost používání *cis* a *trans*.

Příklad



poly[3(methoxykarbonyl)-4-methyl-cis-but-1-en-1,4-diy]

Termín

1.14 Diisotaktický polymer

Definice

Isotaktický polymer, který obsahuje dva chirální nebo prochirální atomy s definovanou stereochemií v hlavním řetězci základní konfigurační jednotky.

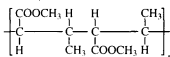
1.15 Disyndiotaktický polymer

Syndiotaktický polymer, který obsahuje dva chirální nebo prochirální atomy s definovanou stereochemií v hlavním řetězci základní konfigurační jednotky.

Příklady

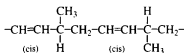


diisotaktický



disyndiotaktický*

Polymer s opakující se jednotkou



je ditaktický a lze jej popsat jako syndiotaktický (viz definice 1.8), ale není disyndiotaktický.

Relativní konfigurace sousedních, konstitučně neekvivalentních atomů uhlíku může být, je-li třeba, vyznačena jako "erythro" nebo "threo" připojením vhodného prefixu k názvům "diisotaktický" a "disyndiotaktický" (viz oddíl 2.2).

Termín

1.16 Cistaktický polymer

Definice

Taktický polymer, v němž mají všechny dvojné vazby v hlavním řetězci základních konfiguračních jednotek cis uspořádání.

1.17 Transtaktický polymer

Taktický polymer, v němž mají všechny dvojné vazby v hlavním řetězci základních konfiguračních jednotek trans uspořádání.

Názvy týkající se takticity polymerů (taktický, ditaktický, tritaktický, isotaktický, cistaktický atd.) lze užit v podobném významu i na řetězce, sekvence, bloky atd.

Poznámka

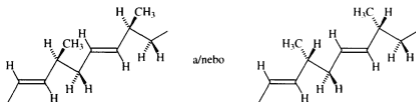
Názvy definující stereochemické uspořádání mají být tištěny kurzivou jen tehdy, jsou-li součástí názvu polymeru. Jsou-li tyto názvy přívláskem, i když stojícím bezprostředně před jménem, nevyžadují užití kurzivy. Tato praxe je ilustrována v dále uvedených příkladech.

* *nepředstavuje rozdílný disyndiotaktický polymer.*

Příklady

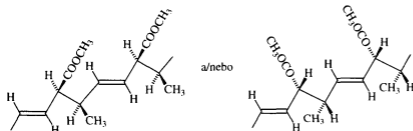
Isotaktický poly(3-methyl-*trans*-but-1-en-1,4-diyl)

transisotaktický poly(3-methylbut-1-en-1,4-diyl)*



diisotaktický poly[*threo*-3-(methoxykarbonyl)-4-methyl-*trans*-but-1-en-1,4-diyl]

transhrediisotaktický poly[3-(methoxykarbonyl)-4-methylbut-1-en-1,4-diyl]*



Termín

1.18 Blok

Definice

Část molekuly polymeru obsahující mnoho konstitučních jednotek, jež má alespoň jeden konstituční nebo konfigurační znak, který není přítomen v sousedních částech.

1.19 Taktický blok

Regulární blok, který může být popsán jen jedním druhem opakující se konfigurační jednotky v jediném sekvenčním uspořádání.

1.20 Ataktický blok

Regulární blok, který má stejné počty možných základních konfiguračních jednotek v nahodilé distribuci pořadí.

1.21 Stereoblok

Regulární blok, který může být popsán jedním druhem opakující se stereoejednotky v jediném sekvenčním uspořádání.

1.22 Taktický blokový polymer

Polymer, jehož molekuly se skládají z taktických bloků spojených lineárně.

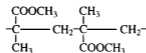
1.23 Stereoblokový polymer

Polymer, jehož molekuly se skládají ze stereobloků spojených lineárně.

Příklady

Taktický blokový polymer

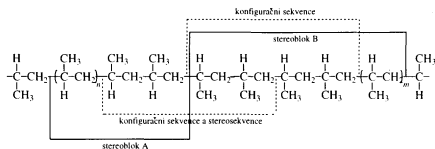
$-A_k-B_l-A_m-B_n-$ kde A a B jsou např.



* Názvy založené na struktuře; oba mohou být použity.

V tomto případě jsou bloky stereobloky, ale tento blokový polymer není blokový kopolymer, neboť všechny jednotky jsou odvozeny od jediného monomeru.

V následujícím příkladu řetězce regulárního poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) jsou stereobloky označeny □. Zde je posloupnost identických relativních konfigurací sousedních jednotek charakterizující stereoblok ukončena na obou koncích bloku. Všimněte si, že □□□ představuje konfigurační sekvenci, která může, ale nemusí být totožná se stereoblokem (viz definice 1.21 a 2.1.3).



Konfigurační sekvence a stereosekvence jsou v tomto zvláštním případě shodné, protože v každé opakující se konstituční jednotce je jen jedno místo stereoisomerie (srovnej definice 2.1.3 a 2.1.4).

2. SEKVENCE

2.1 Konstituční a konfigurační sekvence

Při popisu struktury polymeru zjištěné studiem jeho fyzikálních vlastností se zaměřuje pozornost na distribuci lokálních uspořádání přítomných v molekulách. Termíny v této souvislosti užitečné jsou v dalším definovány. (Termíny definované vzhledem k celým molekulám polymeru, mohou být užity i pro sekvence a bloky, jako v ², definice 3.14.)

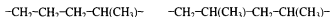
Termín

Definice

2.1.1 Konstituční sekvence

Definovaná část molekuly polymeru obsahující konstituční jednotky jednoho nebo více druhů.

Příklad



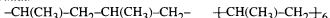
Termín

Definice

2.1.2 Konstituční homosekvence

Konstituční sekvence, která obsahuje jen konstituční jednotky jednoho druhu a v jediném sekvenciálním uspořádání.

Příklad



V těchto dvou případech může být konstituční jednotka $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ nazývána opakující se konstituční jednotkou homosekvence.

Termín

Definice

2.1.3 Konfigurační sekvence

Konstituční sekvence, v níž je v jednom nebo více místech stereoisomerie v každé konstituční jednotce hlavního řetězce molekuly polymeru definována relativní nebo absolutní konfigurace. (Příklad následuje po definici 1.23.)

2.1.4 Stereosekvence

Konfigurační sekvence, v níž je relativní nebo absolutní konfigurace definována ve všech místech stereoisomerie hlavního řetězce molekuly polymeru.

2.1.5 Konfigurační homosekvence

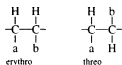
Konstituční homosekvence, v níž je relativní nebo absolutní konfigurace definována v jednom nebo více místech stereoisomerie v každé konstituční jednotce hlavního řetězce molekuly polymeru.

2.2 Popis relativních konfigurací

Erythro a threo struktury

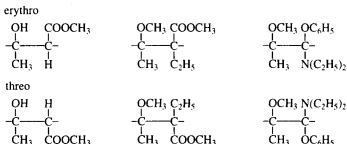
Relativní konfigurace dvou sousedních uhlíkových atomů v hlavním řetězci nesoucích substituenty a, b ($a \neq b$) se označuje odpovídajícím prefixem "erythro" nebo "threo", obdobně jako v názvosloví sacharidů^{*}, kde jsou tyto substituenty OH.

Příklady



S podobnými, více substituovanými systémy je možno postupovat obdobně, jestliže se prefixy erythro a threo užívají k označení relativní polohy těch dvou substituentů, z nichž každý je na uhlíkovém atomu hlavního řetězce a které mají podle sekvenčního pravidla nejvyšší priority. Následující hypotetické příklady by tedy byly označeny takto:

Příklady



Toto nové rozšíření terminologie erythro/threo, zvláště její spojení se sekvenčním pravidlem, je navrhováno jenom proto, aby se překlenuly potíže při popisu struktur makromolekul v prostoru.

Meso a racemo struktury

Relativní konfigurace za sebou jdoucích, nikoliv však nezbytně sousedních, konstitučně ekvivalentních uhlíkových atomů, případně se symetrickou spojovací skupinou, se označují "meso" nebo "racemo".

Příklady

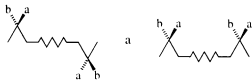


(Symbol $\text{---}\text{---}\text{---}$ představuje symetrickou spojovací skupinu, např. $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$.)

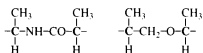
Poznámka

Struktury

* Viz stereochemická nomenklatura⁴, pravidlo 4.11.

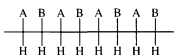


mají obě relativní konfiguraci meso, ale uspořádání tučně vyištěných uhlíkových atomů v obou dále uvedených vzorcích nemůže být pokládáno za meso, protože spojovací skupina postrádá nezbytnou symetrii:

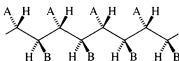


Termín "racemo" se zde zavádí jako logický prefix pro označení uspořádání, které je analogické racemickému ve smyslu uvedeném výše. Bohužel, význam termínu "racemický", běžný v organické chemii, nelze přímo aplikovat na polymery; používání zde navrhovaného prefixu "racemo" by však v tomto kontextu nemělo vést k nejasnostem. K úplnému konfiguračnímu popisu může být třeba názvu polymeru předřadit složené přídavné jméno, které kombinuje termín jako "erythro", "threo", "meso" nebo "racemo" s termínem jako "diisotaktický" nebo "disyndiotaktický".

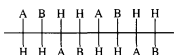
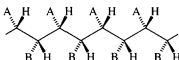
Příklady



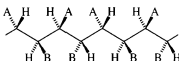
erythrodiisotaktický polymer



threodiisotaktický polymer



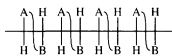
disyndiotaktický polymer*



Do tohoto názvosloví lze zahrnout polymery s chirálními centry vznikajícími z cyklů spojujících sousední uhlíkové atomy v hlavním řetězci:

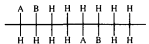


erythrodiisotaktický polymer

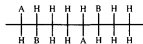


threodiisotaktický polymer

* Tento polymer nemůže být označen jako erythrodisyndiotaktický ani jako threodisyndiotaktický, neboť jejich odpovídající projekce jsou



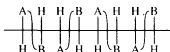
erythrodisyndiotaktický polymer



threodisyndiotaktický polymer



erythrodisyndiotaktický polymer (13)

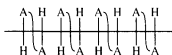


threo-disyndiotaktický polymer (14)

U polymerů (13) a (14) by měla být vyznačena chiralita asymetrických center, *R*- nebo *S*-, pokud je známa. Jestliže jsou cykly symetrické, pak jde o



mesodiisotaktický polymer

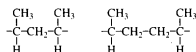


racemodiisotaktický polymer

Stereosekvence

Stereosekvence, které končí tetraedrickým stereoisomerním centrem na obou koncích a které zahrnují dvě, tři, čtyři, pět atd. po sobě jdoucích center tohoto typu, lze nazývat diady, triady, tetrazy, pentady atd.

Typické diady jsou:



Je-li nezbytné vyznačit vnitřní stereochemii skupiny, je třeba užít prefixu. U vinylových polymerů existují diady meso (*m*) a racemické (*r*) a triady *mm*, *mr*, *rr*. Tyto triady se mohou nazývat isotaktické, heterotaktické a syndiotaktické triady. Stereoregulární vinylové polymery mohou být definovány pomocí regulárních sekvencí diád; tak isotaktický vinylový polymer se zcela skládá z *m* diád, tj. odpovídá posloupnosti relativní konfigurace *-m m m m m-*, kdežto syndiotaktický vinylový polymer se skládá jen z *r* diád, což odpovídá sekvenci *-r r r r r r-*. Podobně vinylový polymer, skládající se jen z *mr* (= *rm*) triád, se nazývá heterotaktický polymer.

3. KONFORMACE

3.1 Označení konformace molekul polymeru

Délky vazeb

Jestliže určitá A-B vazba je označena A_i-B_j , její délka se zapisuje $b(A_i-B_j)$. Lze užít též zkrácených označení, např. b_i , jestliže je jejich význam znázorněn nákresem.

Vazebné úhly

Vazebný úhel tvořený třemi po sobě jdoucími atomy,



se zapisuje $\tau(A_i, B_j, C_k)$, což lze zkrátit, pokud nemůže dojít k nejasnosti, na $\tau(B_j)$, τ_j^B , $\tau B(j)$ nebo τ_j .

Torsní úhly

Jestliže se systém čtyř po sobě jdoucích atomů,



promítne na rovinu kolmou k vazbě B-C, úhel mezi průmětem vazby A-B a průmětem vazby C-D se popisuje jako

torsní úhel A a D kolem vazby B–C: tento úhel může být též popsán jako úhel mezi rovinou obsahující A, B a C a rovinou obsahující B, C a D. Úplně označení torsního úhlu $\theta(A_i, B_j, C_k, D_l)$ může být zkráceno, pokud nedejde k nejasnosti, na $\theta(B_j, C_k)$, $\theta(B_j)$ nebo θ^B , atd. V zkrácené konformaci, v níž průměty A–B a C–D splývají, má θ hodnotu 0° (synperiplanární konformace)*. Torsní úhel se považuje za kladný (+ θ) nebo záporný (– θ) podle toho, zda je při pohledu na systém podél centrální vazby ve směru B–C (nebo C–B) nutno pootočit vazbu k přednímu atomu A (nebo D) o menší z obou úhlů směrem doprava nebo doleva, aby se kryla s vazbou k zadnímu atomu D (nebo A). Přitom není podstatné, z kterého konce se na systém pohlíží. Podle této definice, řada za sebou následujících kladných torsních úhlů vytváří pravotočivý helix (šroubovici), smysl helixu viz str. 385.

Je třeba poznamenat, že:

1. torsní úhly se měří v rozmezí $-180^\circ < \theta < +180^\circ$, nikoliv v rozmezí od 0° do 360° , aby bylo možné snadno určit vztaž mezi enantiomerními konfiguracemi nebo konformacemi;
2. pro označení torsních úhlů se kromě τ může užít kterékoli řecké písmeno z konce abecedy; doporučují se θ nebo ω ;
3. zkrácená označení je lépe omezit na délky vazeb, vazebné úhly a torsní úhly atomů v hlavním řetězci.

Konformace vyplývající z torsních úhlů $\theta(A, B, C, D)$, kde A, B, C, D jsou atomy hlavního řetězce, lze popsat jako *cis* nebo *synperiplanární* (C), *gauche* nebo *synklinální* (G), *antiklinální* (A), a *trans* nebo *antiperiplanární* (T), jež odpovídají po řadě torsním úhlům (s odchylkou $\pm 30^\circ$) 0° , $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ a $\pm 180^\circ$. Písmena v závorkách (C, G, A, T) jsou doporučené zkratky**.

Symboly G^+ , G^- (nebo například A^+ , A^-) se týkají torsních úhlů podobného typu, ale známého opačného znaménka, tedy $\sim +60^\circ$, $\sim -60^\circ$ (nebo $\sim +120^\circ$, $\sim -120^\circ$). Označení G, \bar{G} ; A, \bar{A} (a T, \bar{T} ; C, \bar{C} , pokud nejsou torsní úhly přesně rovny 180° a 0°) je zachováno pro označování enantiomorfních konformací, tj. konformací s opačnými, ale neurčenými znaménky. Je-li třeba, lze odchylku od správné hodnoty torsního úhlu vyznačit vlnovkou (–), na příklad $G(-)$, $\bar{G}(-)$, $G^+(-)$, $G^-(-)$.

Příklady

Konformace řetězce isotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) v krystalickém stavu:

...TGTGTGTG...

Konformace řetězce syndiotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) v krystalickém stavu:

...TTGGTTGG... nebo ...TTTTTTTT...

Konformace řetězce pravotočivého α -helixu:

...G⁺G⁺(trans)G⁺G⁺(trans)... nebo ...G⁺(–)G⁺(–)(trans)G⁺(–)G⁺(–)(trans)...

Symbolů (cis) a (trans) lze užít k označení rigidních dihedralních úhlů, které se vyskytují například u dvojných vazeb.

Konformace řetězce krystalického poly(1,1-difluorethylenu), modifikace 2:

...TGTGTGTG \bar{G} ...

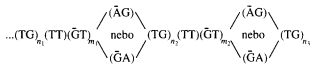
Konformace řetězce krystalického poly(*trans*-1-methyl-but-1-en-1,4-diyl)u v α formě:

...(trans)CTA(trans)CTA...

Konformace řetězce isotaktických vinylových polymerů v krystalickém stavu:

...T(–)G(–)T(–)G(–)...

Možnou konformaci isotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) v tavenině lze popsat jako



* Poznámka české komise: Tento způsob definice torsního úhlu je běžný v organické chemii. Ve velké většině renomovaných učebnic a monografií o polymerech se však torsní úhel θ definuje tak, že má hodnotu 0° v konformaci *trans*, např. lit. ⁸.

** Různí autoři používají v této souvislosti velká nebo malá písmena. Ve snaze po jednotnosti je třeba zvolit mezi těmito možnostmi; velká písmena byla zvolena s předpokladem, že se budou méně střetávat s jinými označeními, např. při použití *c* a *t* na str. 385 a 386.

3.2 Zvláštní termologie pro krystalické polymery

Při popisu krystalografické periody identity rovnoběžné s osou řetězce by se v makromolekulární krystalografii měla dávat přednost označení c .

Při popisu *helixů* by se měly používat tyto parametry a symboly: n značí počet opakujících se konformačních jednotek připadajících na závit (opakující se konformační jednotka v krystalickém polymeru je nejmenší jednotka o dané konformaci, která se opakuje operacemi symetrie, jež zahrnují translaci; ve většině případů odpovídá opakující se konformační jednotce); h značí výšku jednotky, tj. translaci podél osy helixu připadající na opakující se konformační jednotku; t značí zkrut jednotky, tj. úhel rotace kolem osy helixu připadající na opakující se konformační jednotku.

Příklady

Je-li M počet opakujících se konformačních jednotek podél periody identity c a N je počet závitů, pak

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

Pro isotaktický poly(1-methylethylen) (polypropylen), kde $M = 3$, $N = 1$ a $c = 0,650$ nm, je $n = 3$, $h = 0,217$ nm, $t = 2\pi/3$.

Pro poly(oxymethylen), kde $M = 9$, $N = 5$ a $c = 1,739$ nm, je $n = 1,8$, $h = 0,193$ nm, $t = 2\pi(5/9)$.

Smysl helixu

Pravotočivý smysl helixu sleduje rotaci ve směru hodinových ručiček za současného vzdalování se od pozorovatele. Levotočivý smysl helixu sleduje rotaci proti směru hodinových ručiček za současného vzdalování se od pozorovatele. Například helix ...TG⁺TG⁺TG⁺... isotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) je levotočivý.

Isomorfní a enantiomorfní struktury

V krystalickém stavu jsou řetězce polymeru zpravidla vzájemně rovnoběžné, ale sousední řetězce o ekvivalentní konformaci se mohou lišit chiralitou nebo orientací anebo oběma parametry.

Řetězce o stejné chiralitě a konformaci jsou *isomorfní*. Řetězce o opačné chiralitě, ale ekvivalentní konformaci, jsou *enantiomorfní*.

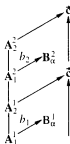
Příklady

Dva ...TG⁺TG⁺TG⁺... helixy isotaktického poly(1-methylethylenu) (polypropylenu) jsou *isomorfní*.

Řetězce isotaktického polypropylenu typu ...TG⁺TG⁺TG⁺... a ...G⁻TG⁻TG⁻... jsou vzájemně *enantiomorfní*.

Isoklinální a antiklinální struktury

Vzhledem k orientaci uvažujme opakující se boční skupinu připojenou k atomu A_1^i , jejíž první atom je B_α^i . Pro určité symetrie řetězce (např. helikální) mají vektory vazeb $\mathbf{B}(A_1^i, B_\alpha^i)$ stejné složky (kladné nebo záporné) $\mathbf{B} \cdot \mathbf{c} / |\mathbf{c}|$ podél osy c pro každé i .



Dva ekvivalentní (isomorfní nebo enantiomorfní) řetězce v krystalové mřížce, které mají stejné složky vektorů vazeb podél c , buď obě kladné nebo obě záporné, se označují *isoklinální*; dva ekvivalentní řetězce, mající vektory vazeb podél c stejné velikosti, ale opačného znaménka, se nazývají *antiklinální*.

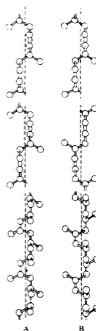
1. Isotaktický poly(3-methyl-*cis*-but-1-en-1,4-diyl)

Isoklinální isomorfní řetězce:

dva řetězce mají rovnoběžné osy a stejnou orientaci visících methylových skupin.

Antiklinální isomorfní řetězce:

dva řetězce mají rovnoběžné osy a opačnou orientaci visících methylových skupin.



2. Isotaktický poly(1-methylethylen) (polypropylen)

Antiklinální enantiomorfní řetězce:

konformace A odpovídá posloupnosti vazeb $(TG^+)_n$ (pravotočivý helix),konformace B odpovídá posloupnosti vazeb $(G^+T)_n$ (levotočivý helix).

Grupy symetrie helixu a prvky symetrie

K označení konformací lineárních řetězců v krystalickém stavu se doporučuje užívat grup symetrie helixu ⁶.

První symboly:

t translace

s šroubové opakování

(U šroubového opakování je počet opakujících se konformačních zbytků připadající na závit vyznačen v závorkách, tj.: $s(11/3)$ nebo $s(3,67 \pm 0,02)$.)Druhý a další symboly: prvky symetrie, potřebné pro určení grupy symetrie helixu, jsou navrženy v monografii ⁷.

Možné prvky symetrie jsou:

i střed symetrie

d rovina symetrie rovnoběžná s osou řetězce

m rovina symetrie kolmá k ose řetězce

2 dvojitá osa symetrie kolmá k ose řetězce

c skluzná rovina rovnoběžná s osou řetězce

V tabulce je uveden seznam možných grup symetrie, spolu s příklady. (Jako první je vždy uveden název polymeru založený na struktuře, jako druhý, v závorce, pak název odvozený od monomeru ^{*}.)

* Poznámka české komise: Názvy monomerů, v některých případech hypotetické, jsou ve shodě s pravidly IUPAC z roku 1979 (Nomenklatura organické chemie, Academia, Praha 1982).

Tabulka Symetrie řetězce některých krystalických polymerů

Grupa symetrie helixu	Polymer
<i>t</i> 1	poly(1-methyl- <i>trans</i> -but-1-en-1,4-diyl) (<i>trans</i> -1,4-polyisopren)
<i>s</i> (<i>M/N</i>) 1	isotaktický poly(1-methylethylen) (<i>M/N</i> = 3/1) (isotaktický polypropylen) (<i>M/N</i> = 3/1)
<i>s</i> (<i>M/N</i>) 2	syndiotaktický poly(1-methylethylen) (<i>M/N</i> = 2/1)(helixová modifikace) (syndiotaktický polypropylen) (<i>M/N</i> = 2/1)
<i>tm</i>	poly[imino(1,7-dioxoheptan-1,7-diyl)iminoheptan-1,7-diyl] (poly(N,N'-heptamethylenpimelamid))
<i>tc</i>	poly(1,1-difluoroethylen) (modifikace 2) (poly(1,1-difluorethylen))
<i>t</i> ₁	diisotaktický poly(1,2-dimethylbutan-1,4-diyl) (diisotaktický alternující kopolymer ethylenu a <i>cis</i> -2-butenu)
<i>s</i> (2/1) <i>m</i>	poly(penten-1-en-1,2-diyl) (poly(cyklopenten))
<i>s</i> (2/1) <i>d</i>	poly[imino(1,6-dioxohexan-1,6-diyl)iminohexan-1,6-diyl] (poly(N,N'-hexamethylenadipamid))
<i>tdm</i>	-
<i>tid</i>	-
<i>tc</i> <i>m</i>	syndiotaktický poly(1-vinylethylen) (syndiotaktický 1,2-poly(buta-1,3-dien))
<i>s</i> (2/1) <i>dm</i>	poly(ethylen) (polyethylen)

4. DODATKOVÉ DEFINICE

<i>Termín</i>	<i>Definice</i>
4.1 Stupně isotakticity, syndiotakticity a heterotakticity triad	Podíly triad v regulárním vinylovém polymeru po řadě typu <i>mm</i> , <i>rr</i> a <i>mr</i> = <i>rm</i> . V případech, kdy analýza triad není dosažitelná, lze definovat isotakticitu a syndiotakticitu diad jako podíly diad typu <i>m</i> a <i>r</i> v regulárním vinylovém polymeru.
4.2 Stupně cistakticity a transtakticity	Podíly dvojných vazeb s <i>cis</i> nebo <i>trans</i> konfigurací u regulárního polymeru, který obsahuje dvojně vazby v hlavním řetězci opakujících se konstitučních jednotek.
4.3 Stupeň krystalinity	Podíl polymeru, který je tvořen oblastmi s dalekosáhlým trojrozměrným uspořádáním.
4.4 Laterální uspořádání	Uložení molekul lineárního polymeru vedle sebe.
4.5 Longitudinální uspořádání	Poloha atomů lineárního polymeru ve směru řetězců.

O takticitě postranních řetězců bude pojednáno v pozdějším dokumentu.

Poděkování

Členové komise, kteří aktivně přispěli k přípravě tohoto dokumentu, jsou: Prof. G. Allegra, Dr. N.M. Bikales (tajemník 1979-1987), Prof. P. Corradini, Dr. L.C. Cross, Dr. R.B. Fox (tajemník 1973-1979), Prof. A.D. Jenkins (předseda 1977-1985), Dr. J.F. Kennedy, Dr. P. Kratochvíl, Dr. K.L. Loening (předseda 1968-1977), Prof. I.M. Papisov, Prof. N.A. Platé, Prof. W. Ring, Prof. P. Sigwalt, Dr. U.W. Suter, Prof. T. Tsuruta a Dr. R.E. Wetton.

5. LITERATURA

1. Huggins M.L., Natta G., Desreux V., Mark H. (za komisi IUPAC pro makromolekuly): Zpráva o nomenklatuře pojednávající o sterické regularitě polymerů, *J. Polym. Sci.* 56, 153 (1962); *Pure Appl. Chem.* 12, 643 (1966).
2. Komise IUPAC pro makromolekulární nomenklaturu: Základní definice termínů vztahujících se k polymerům (1974), *Pure Appl. Chem.* 40, 477 (1974). Český překlad: *Chem. Listy* 79, 281 (1985).
3. Komise IUPAC pro makromolekulární nomenklaturu: Nomenklatura regulárních jednopramenných organických polymerů (1975). *Pure Appl. Chem.* 48, 373 (1976). Český překlad: *Chem. Listy* 81, 290 (1987).
4. Komise IUPAC pro nomenklaturu organické chemie: Nomenklatura pravidla organické chemie. Oddíl E: Stereochemie (Doporučení 1974). *Pure Appl. Chem.* 45, 11 (1976). Český překlad: *Chem. Listy* 65, 823 (1971).
5. Komise IUPAC-IUB pro biochemickou nomenklaturu: Zkratky a symboly pro popis konformací polypeptidových řetězců (1974). *Pure Appl. Chem.* 40, 293 (1974).
6. Klug A., Crick F.H.C., Wyckoff H.W., *Acta Crystallogr.* 11, 199 (1958).
7. Corradini P.: Konformace řetězce a krystalinita, kapitola v: *Stereochemistry of Macromolecules* (A. Ketley, Ed.), Marcel Dekker, New York, část III, str. 1-60 (1968).
8. Flory P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, J. Wiley&Sons, New York-London-Sydney-Toronto, str. 13-14 (1969).