IUPAC 高分子命名法委員会による

ポリマーに関する立体化学の 定義と概念(日本語要約版)

三田 達†

Itaru Mita, 東京大学工学部附属境界領域研究施設

日本語要約版の作製にあたって

IUPAC 高分子命名法委員会は、1981 年に “Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers” の勧告を発表したり、標題はその日本語訳である。これは 1980 年に印刷公表した原案に、その後寄せられた意見も取り入れて修正した勧告で、原文は 19 頁にわたる長文のものである。

高分子学会 SUN (Symbol, Unit and Nomenclature) 委員会は、これまでに IUPAC 高分子命名法委員会の二つの文書、“ポリマーに関係する術語の基本的定義”²⁾ および“規則性単條有機ポリマーの命名法”³⁾ を全訳して報告した。しかしその後、IUPAC の上記委員会から勧告として出される文書の取り扱いについて検討した結果、上記 2 文書のように特別重要なものは別として、今後発表されるものは必ずしも日本語に全訳する必要はなく、場合に応じ、文書が発表されたことの紹介、術語の日本語訳の決定、要約による紹介などを適宜行なうのがよいとの結論に達した。

標題の文書については、その重要部分を直訳的に、残りを要約して紹介するのが適当との判断から、SUN 委員会において 1981 年 7 月以降議論を重ねてまとめたのが、別記の日本語要約版である。

本文中の基本的定義の多くが、以前の文書(日本語版²⁾)のそのままの引用であるので、重複するものは省略してある。全体を要約するにあたり、重要部分はほぼ網羅したつもりである。また必要に応じ一部を直訳したが、その部分は「」で示してある。

SUN 委員会

<委員長> 三田 達(東京大学工学部)

- <委員> 井上 祥平(東京大学工学部)
倉田 道夫(京都大学化学研究所)
畑田 耕一(大阪大学基礎工学部)
田附 重夫(東京工業大学資源化学研究所)
中條利一郎(東京工業大学工学部)
寺町 信哉(工学院大学)
牧 廣(製品科学研究所)
<顧問> 鶴田 禎二(東京理科大学工学部)

付記 無機および配位ポリマーの命名法について

IUPAC 高分子命名法委員会および無機化学命名法委員会は、アメリカ化学会高分子部会命名法委員会が以前作製した文書を下敷きにして、無機および配位ポリマーについての命名法の文書、

Nomenclature for Regular Single Strand and Quasi-Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers

を 1981 年に公表した⁴⁾。SUN 委員会は、本論文を現時点で全訳、もしくは要約により紹介する必要はないと判断して特別な作業は行わず、文書が発表されたことのみを報告することとした。関心をもたれる方は直接原報を見ていただきたい。

文 献

- 1) IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature: *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 733 (1981)
- 2) 鶴田 禎二: 高分子, **25**, 534 (1976)
- 3) 鶴田 禎二: 高分子, **27**, 345 (1978)
- 4) IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature and Commission on Inorganic Nomenclature: *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 2283 (1981)

† (153 東京都目黒区駒場 4-6-1) 教授・理博
Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers

国際純正応用化学連合
(IUPAC)

高分子部会

高分子命名法委員会*

ポリマーに関する立体化学の定義と概念
(日本語要約版)

1981

前 文

1962年にIUPAC高分子部会の小委員会が、「ポリマーの立体規則性 (stereoregularity) に関する命名法」なる報告¹⁾を出して以来、この分野の発展は著しい。さらに、ポリマーの構造に関する定義^{2), 3)}と命名、有機立体化学⁴⁾に関するIUPACの勧告、ポリペプチドの配座 (conformation) に関するIUPAC-IUB報告⁵⁾も出た。今回の勧告の目的は、これらをふまえた上でポリマーの立体規則性に関する命名を現在にふさわしいものとするところである。すなわち、「本報告では、文献²⁾の諸定義を用いるとともに、以前詳しく検討されたすべての資料を考慮に入れ、またポリマー鎖のミクロ構造 (micro structure) を取り扱う新しい概念を導入し、さらにポリマー分子の配座を記述するための一連の定義と記号を提案した。そして可能な限り文献^{4), 5)}との統一性を保つようにした」。

「本報告では、ポリマー鎖の立体化学式は90°回転した (すなわち、垂直でなく水平に表わした) フィッシャー投影式で示すか、あるいは仮想的な伸長ジグザグ鎖で示す。たとえば、

である。

* 委員長: A.D. Jenkins (UK); 書記: N.M. Bikales (USA)
正委員: G. Allegra (Italy); P. Kratochvil (Czechoslovakia); I. Mita (Japan); I.M. Papisov (USSR); W. Ring (FRG); P. Sigwalt (France)

準委員: L.G. Donaruma (USA); R.B. Fox (USA); K. Loening (USA); R.H. Marchessault (Canada); S. Penczek (Poland); N.A. Platé (USSR); U. W. Suter (Switzerland); T. Tsuruta (Japan); R.E. Wetton (UK)

各国代表: E.M. Valles Aramburu (Argentina); E.B. Mano (Brazil); Y.-D. Hu (China)

過去の委員およびその他の協力者: P. Corradini (Italy); L. C. Cross (UK); J.P. Kennedy (UK)

1. 基本的定義

配置単位, 配置基本単位, 配置繰返し単位, 立体繰返し単位, タクチックポリマー, タクチンチー, イソタクチックポリマー, シンジオタクチックポリマー, 立体規則性ポリマー, アタクチックポリマー, 立体特異性重合, ブロック, タクチックブロック, アタクチックブロック, ステレオブロック, タクチックブロックポリマー, ステレオブロックポリマー

[上記の諸定義は、文献²⁾(日本語版 高分子, 25, 534 (1976))からそのままの引用、またはそれに近いものを略した。新しいもののみを以下に取り上げる。]

鏡像およびジアステレオ異性単位 (enantiomeric and diastereomeric units)

「同じ構成単位に相当する二つの配置単位が重ね合わせできない鏡像である場合、それらは鏡像異性関係にあると見なす。同じ構成単位に相当する重ね合わせできない配置単位が鏡像でない場合、それらはジアステレオ異性関係にあると見なす」。たとえば、

(1) と (2) とは互いに鏡像異性単位である。なお、(1) と (3) とは構成単位が異なるので鏡像異性単位ではない。下記の両者も鏡像関係にある。

「シンジオタクチックポリマーでは配置繰返し単位は鏡像関係にある二つの配置基本単位からなる」。「イソタクチックポリマーでは配置繰返し単位が配置基本単位と等しい」。下記のポリマーで、「各構成繰返し単位中エステル基をもつ主鎖部位 (site) のみが立体化学的に規定されているとすると、立体異性のすべての部位で配置が特定されることが必要という立体規則性ポリマーの定義から見て、この構造は立体規則性ポリマーを表わしていない」。

しかし、このポリマーはイソタクチックポリマーである**。

ジタクチックポリマー (ditactic polymer): 「配置基

** 訳注 CH₃に関する立体配置までシンジオタクチックとかイソタクチックと特定されたものが立体規則性ポリマーである。立体異性の部位が1個の場合にはタクチックポリマーと立体規則性ポリマーと同義である。

本単位の主鎖中で、特定された立体異性の部位が2カ所あるタクチックポリマー。

トリタクチックポリマー (tritactic polymer), ジイソタクチックポリマー (diisotactic polymer), ジシンジオタクチックポリマー (disyndiotactic polymer) も同様に定義される。

下記の繰返し単位をもつポリマーはジタクチックであり、シンジオタクチックといえようが、ジシンジオタクチックではない。

シスタクチックポリマー (cistactic polymer): 「配置基本単位中の主鎖の二重結合がすべてシス配置であるタクチックポリマー」。

トランスタクチックポリマーも同様に定義される。

2. 連鎖 (sequence)

構成連鎖 (constitutional sequence): 「1種または、それ以上の構成単位を含むポリマー分子の、ある一定部分」。

構成単一連鎖 (constitutional homosequence): 「ただ1種の構成単位を連続して単一の配列で含む構成連鎖」(例は(2))。

同様に、配置連鎖 (configurational sequence) (少なくとも一部の立体配置が特定された構成連鎖)、立体連鎖 (stereosequence) (主鎖のすべての立体異性がわかっている配置連鎖)、配置単一連鎖 (configurational homosequence)、立体単一連鎖 (stereo homosequence) が定義される。

エリトロ, トレオ構造 (erythro and threo structures)

「置換基 a と b (a ≠ b) をもつ主鎖中の二つの隣接した炭素原子の相対配置を、置換基が OH である炭水化物系の用語との類似関係から、適切な接頭語 “エリトロ” または “トレオ” で示す」。

置換基数が多い場合には、各炭素上の置換基のうち、優先順位の高いものについて配置を見る。

メソ, ラセモ構造 (meso and racemo structures)

「必ずしも隣接する必要はないが連続しており、(場合によっては) 間に対称な構成の接合基をもつ、構成上同等な炭素原子の相対的配置は、“メソ” または “ラセモ” のうち適切な方を用いて示す」。

(記号 $\sim$ は、 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$ のような対称的な構成の結合基を表わす)

次式では接合基が対称性をもたないのでメソ配置ではない。

有機化学の用語ラセミをそのまま用いないのは意味が異なるからである。

「ポリマーの立体配置を完全に記述するには、ポリマー名の前に “エリトロ”, “トレオ”, “メソ”, “ラセモ” のような用語と, “ジイソタクチック” または “シンジオタクチック” のような用語の複合した形容詞を加える必要がある」。

(第2例は、エリトロジシンジオタクチックでも、トレオジシンジオタクチックでもない*)。

「隣接した主鎖炭素原子を結ぶ環に基づくキラルな中心をもつポリマーもこの命名法に含めることができる」。

* 訳注 二つの隣接炭素原子の組合せ方で、A と B との関係は、エリトロにも、トレオにもなる。

立体連鎖

「両端が四面体立体異性の中心で終り、同じタイプの中心が連続して2, 3, 4, 5等々存在する立体連鎖を、二連子 (diad), 三連子 (triad), 四連子 (tetrad), 五連子 (pentad) 等々と呼ぶ。典型的な二連子

である」。

「基の内部の立体化学を特定する必要がある時は、接頭語が必要である。ビニルポリマーでは、メソ (m) とラセモ (r) の二連子および mm, mr, rr の三連子がある。後者はそれぞれイソタクチック、ヘテロタクチック、シンジオタクチック三連子と呼ぶことができよう。立体規則性ビニルポリマーは、二連子の規則的な配列によって定義できる」。すなわち、イソタクチック、シンジオタクチック、ヘテロタクチックのビニルポリマーはそれぞれ、m 二連子のみ、r 二連子のみ、mr (=rm) 三連子のみからなる。

3. 配座 (conformation)

3.1 ポリマー分子の配座の表わし方

結合長 (bond length): A_i-B_j の結合長は $b(A_i, B_j)$ または略して b_i で示す。

結合角 (bond angle): $A_i-B_j-C_k$ のなす角は、 $\tau(A_i, B_j, C_k)$ または略して $\tau(B_j)$, $\tau^B(j)$, τ_j で表わす。

ねじれ角 (torsion angle): 四つの連続した原子 $A_i-B_j-C_k-D_l$ を結合 B-C に「垂直な面に投影

した時、A-B と C-D の投影のなす角を結合 B-C のまわりの A と D のねじれ角と呼び、 $\theta(A_i, B_j, C_k, D_l)$ または略して $\theta(B_j, C_k)$, $\theta(B_j)$, θ_j^B 等々で表わす。

A-B と C-D の投影が重なった配座を 0° とし (シンペリプラナー (synperiplanar) 配座), 「この系を中心の結合に沿って B-C (または C-B) の方向に見た時、前側の原子 A (または D) への結合が後側の原子 D (または A) への結合と重なるように前者を回転させる時、小さい方の角で右または左へ回転させる必要がある時、そのねじれ角は正 (+ θ) または負 (- θ) である」と考える。この定義では正のねじれ角が連続すると右巻きらせん (right handed helix) となる (らせんの巻き方向については 3.2 を参照のこと)。

ねじれ角の記号としては、 τ 以外でアルファベット

い。またその角は、鏡像配置がわかりよいように、 $0 < \theta < 360^\circ$ でなく、 $-180^\circ < \theta < +180^\circ$ で表わすのがよい。

ねじれ角 θ が $\pm 30^\circ$ の範囲で 0° に対応する配座をシスまたはシンペリプラナー (C), $\pm 60^\circ$ をゴーシュ (gauche), またはシンクリナル (synclinal) (G), $\pm 120^\circ$ をアンチクリナル (anticlinal) (A), $\pm 180^\circ$ をトランスまたはアンチペリプラナー (antiperiplanar) (T) という。括弧中の文字が推奨する略号である。

記号 G^+ , G^- などは $\sim +60^\circ$, $\sim -60^\circ$ などに対応し、 G , $\bar{G}$ などは互いに逆ではあるが符号が不明の場合に用いる。必要があれば、ねじれ角が適切な値からずれていることを示すのに (〜) を用い、 $G(\sim)$, $G^+(\sim)$ などと書く。

例: 右巻き α -らせんの配座

イソタクチックビニルポリマーの結晶中の配座

3.2 結晶性ポリマーに特有の用語

「らせんの表示には次のパラメータと記号を用いるべきである」。

n : 1 巻き (turn) あたりの配座繰返し単位数

h : 単位高 (unit height): 配座繰返し単位あたりのらせん軸に沿った並進

t : 単位回転角 (unit twist): 配座繰返し単位あたりのらせん軸のまわりの回転角

周期 C に伴う配座繰返し単位の数が M で、巻き数が N なら

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

らせんの巻き方向 (helix sense)

「らせんの右巻きとは時計の向きの回転でたとえ観察者から遠ざかるもの」、左巻きはその逆である。イソタクチックポリプロピレンの $TG^+TG^+TG^+\cdots$ らせんは左巻きである。

同形 (isomorphous) および鏡像 (enantiomorphous) 構造

「結晶状態の高分子鎖は一般に互いに平行であるが、同じ配座の隣接鎖はキラリティーおよび/または向きの点で異なることがある。キラリティーと配座が同じ鎖は同形である。配座が等価でキラリティーが逆の鎖は鏡像である」。

イソクリナル (isoclined) およびアンチクリナル (anticlined) 構造

「向きに関し、原子 A_i^1 から出て側鎖の第1の原子が B_{α^1} である繰返し側鎖を考える。ある種の鎖の対称性 (たとえばらせん) においては、結合のベクトル $\vec{b}(A_i^1, B_{\alpha^1})$ は、各 i ごとに c 軸に沿って (正ま

たは負の) 同じ成分 $\vec{b} \cdot \vec{c} / |\vec{c}|$ をもつ。結晶格子中の 2 本の等価な (同形または鏡像の) 鎖が、結合のベクトルの c 軸に沿った成分が同じで、その符号がともに正、またはともに負であるとき、この鎖をイソクリナルであるという。符号が互いに逆の場合をアンチクリナルという。

一次元反復群 (line repetition group) と対称要素

「結晶状態にある直鎖の配座を表わすには、一次元反復群⁶⁾を使用するとよい。

第 1 段の記号 t 並進 (translation)

s らせん反復 (screw repetition)

(らせん反復の場合には 1 巻きあたりの配座繰返し単位の数は括弧内に入れる。例: $s(11/3)$ 」

第 2 段およびそれ以上の記号

i : 対称中心

m : 分子鎖軸に垂直な対称面

c : 分子鎖軸に平行なすべり面

d : 分子鎖軸に平行な対称面

2 : 分子鎖軸に垂直な 2 回対称軸

これらを組合せた一次元反復群の例として、 $s(M/N)1$, tm , $s(2/1)d$, tid , $s(2/1)dm$ などがある。

4. 補足的定義

三連子のイソタクチック度、シンジオタクチック度、ヘテロタクチック度 (degree of triad isotacticity, syndiotacticity, heterotacticity)

「規則性ビニルポリマー中の mm , rr , および $mr = rm$ 型三連子の分率」。同様に m および r 二連子で、二連子タクチック度が定義できる。

シスタクチック度およびトランスタクチック度 (degree of cistacticity and transtacticity)

構成繰返し単位の主鎖二重結合のシスおよびトランス配置の分率。

結晶化度 (degree of crystallinity)

ポリマー中、長期の三次元的秩序を示す部分からなるものの分率。

側方秩序 (lateral order)

「直鎖ポリマー分子の隣接充填に関する秩序」。

縦秩序 (longitudinal order)

「直鎖ポリマーの鎖に沿った原子の位置に関する秩序」。

文 献

- 1) M.L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark (for IUPAC Commission on Macromolecules): Report on Nomenclature Dealing with Steric Regularity in High Polymers, *J. Polymer Sci.*, **56**, 153 (1962); *Pure Appl. Chem.*, **12**, 643 (1966)
- 2) IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature: Basic Definitions of Terms Relating to Polymers 1974, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 477 (1974)
- 3) IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature: Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (Rules Approved 1975), *Pure Appl. Chem.*, **48**, 373 (1976)
- 4) IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry: Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E: Stereochemistry (Recommendations 1974), *Pure Appl. Chem.*, **45**, 11 (1976)
- 5) IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature: Abbreviations and Symbols for the Description of the Conformation of Polypeptide Chains (Rules Approved 1974), *Pure Appl. Chem.*, **40**, 293 (1974)
- 6) A. Klug, F.H.C. Crick, H.W. Wyckoff: *Acta Crystallogr.*, **11**, 199 (1958)
- 7) P. Corradini: Chain Conformation and Crystallinity: chapter in "Stereochemistry of Macromolecules", A. Ketley (Editor) Part III, 1-60, Marcel Dekker, New York (1968)