

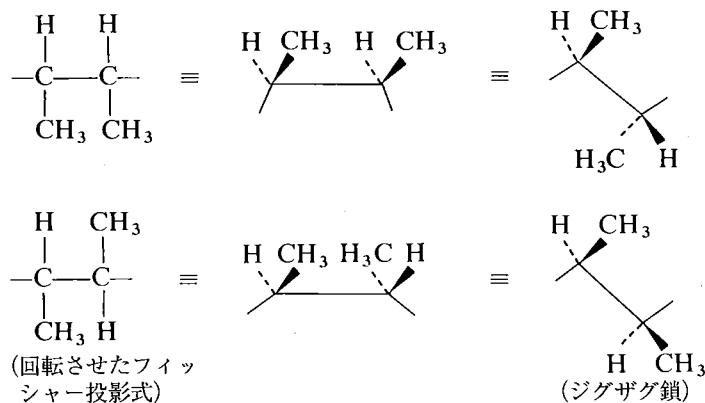
2. ポリマーに関する立体化学の定義と概念(1980)*

前 文

IUPAC 高分子部会の命名法小委員会が1962年に「高重合体の立体規則性に関する命名法についての報告」という勧告 [1] を発表して以来、構造決定の高度な技術の進歩は、ポリマーの立体化学の分野を大きく発展させた。このことは、また、化学構造と物理的性質とを関連づけるために、分子の配座についての詳細な知識の必要なことを明らかにした。その後、構造基礎の概念を用いた高分子の構造に関する命名法 [2] および [3]、有機分子の立体化学に関する IUPAC の勧告 [4]、ポリペプチド鎖の配座の表記に用いられる略号、記号に関する IUPAC-IUB の勧告 [5] が相次いで発表された。今回の勧告の目的は、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、本勧告では、勧告 [2] の諸定義を用いるとともに、かつて詳しく検討されたすべての資料を考慮に入れ、またポリマー鎖のマイクロ構造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。また、可能な限り勧告 [4] および [5] との統一性を保つようにした。

本勧告では、ポリマー鎖の立体化学式は、90°回転させた、すなわち、垂直でなく水平に表したフィッシャー投影式 (Fischer projections) で示すか、あるいは仮想的な伸長ジグザグ鎖で表してある。後者は、場合によって三次元配置のよりよい表示法となる。仮想的なジグザグ鎖は、式が一番左端の骨格の結合が右上がりになるように、また、骨格炭素原子上についた破線は、実線の左側に書くことを推奨する。

回転させたフィッシャー投影式を用いると、水平の線がポリマーの骨格の結合を示すことになるが、これはジグザグ鎖のみかけの印象とは異なるということに注意する必要がある。この勧告で使用されている投影式では、主鎖の個々の炭素原子につながる水平の線は、炭素原子から紙面の下へと伸びる結合を示しており、一方、垂直な線は、炭素原子から紙面の上に伸びる結合を示している。したがって、回転させたフィッシャー投影式とジグザグ鎖との関係は次のようになる。

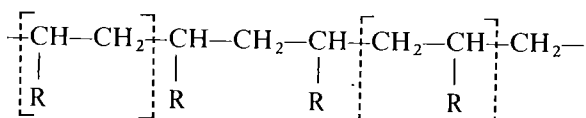


* 本勧告の出版のための原稿は A. D. Jenkins (UK) 委員により作成された。原報は *Pure Appl. Chem.*, **53**, 733-752 (1981) に掲載されている。

とくに断らない限り、配置基本単位、配置繰返し単位、立体繰返し単位などの表記は相対的な配置に関する情報を与えているものとする。

ポリマー分子中では、ある構成単位の両側に結合している主鎖の2つの部分は、通常、同一ではない。したがって、2つの異なった置換基をもつ骨格炭素原子は、キラル中心であると考えられる。

構造式中で、キラルまたはプロキラルな炭素原子に水平または垂直の線が書かれていない場合 (p. 33 の例)、あるいは、二重結合にシスまたはトランス表示がない場合は、立体異性中心の配置が明確でないことを示している。また、ポリマーに関する術語の基本的定義 [2] に従って、本勧告でも、ポリマーの構造ならびに対応する構成単位と配置単位の向きを左から右にとるという取決めを採用している。したがって次式の括弧内の構成単位は、たとえそれらおのおのの繰返しが同じ規則性ポリマーを与えるとしても、別の構成単位と見なされる。



本勧告には立体化学に関する定義をまとめて示すために、上記の勧告 [2] に記載されているものも若干の文法上の修正を加えて再録した。

概念を明確に示すためには、理想化された定義を採用せねばならないが、他方、ポリマー科学の現実に目を向けることも必要である。現実のポリマーが示す性質の理想的なものからのずれは、分子レベルでもバルク (bulk) レベルでも有機、無機化学の通常の低分子化合物とは違った形で生じてくる。この理想性からのずれは、以下に述べる定義には明確には考慮されていないが、ここに推奨している命名法は、実際のポリマー分子が100%ではないけれども優勢にもっている構造上の特徴に対しても有効に応用できる。もし、説明が必要であったり、不正確であると思われるときは、「ほぼ完全にイソタクチック」とか「高度にシンジオタクチック」といった限定を加えることもできる。このような表現は、厳密さに欠けることは間違いないが、経験豊かな高分子科学者は、このようなことなしでは、ポリマー科学に関する情報交換の不可能なことを理解してくれるものと思う。

1. 基本的定義 (Basic Definitions)

| 術 語 | 定 義 |
|---|---|
| 1.1 配置単位 (configurational unit) | ある構成単位が、1個または複数個の明確にされた立体異性の場所をもつ場合、この構成単位を配置単位という。 |
| 1.2 配置基本単位 (configurational base unit) | ある構成繰返し単位が、ポリマー分子の主鎖中で、立体異性をもちうる時、そのうち1個または複数個の立体配置が明確にされているような構成繰返し単位を配置基本単位という。 |

規則性ポリマーでは、1つの配置基本単位は構成繰返し単位 (constitutional repeating unit) に対応する。

術 語

1.3 配置繰返し単位

(configurational repeating unit)

定 義

ポリマー分子の主鎖において1個または複数個の立体異性の場所が立体配置上どのように繰返されるかを記述するために、配置基本単位を1個、2個またはそれ以上連続して組をつくることができる。それらのうち最小の組を配置繰返し単位という。

1.4 立体繰返し単位

(stereorepeating unit)

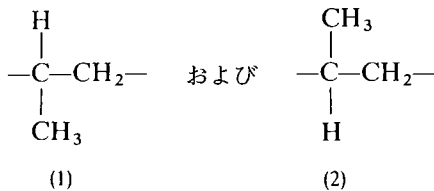
配置繰返し単位のうち、ポリマー分子の主鎖における、すべての立体異性の場所の配置が明確にされているものを立体繰返し単位という。

(注) 鏡像およびジアステレオ異性単位について

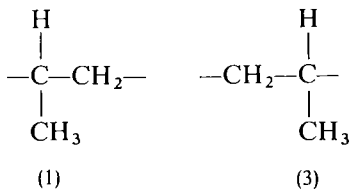
構成単位が同じで相当する2つの配置単位(上記1.1, 1.2, 1.3, 1.4の定義)が重ね合わせできない鏡像である場合、それらは鏡像異性(enantiomeric)関係にあるとみなされる。構成単位が同じで重ね合わせできない配置単位が鏡像でない場合、これらはジアステレオ異性(diastereoisomeric)関係にあるとみなす。

(例)

規則性ポリマー分子 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ $_n$, ポリ(プロピレン) [poly(propylene)] では構成繰返し単位は $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ で、相当する配置基本単位は、

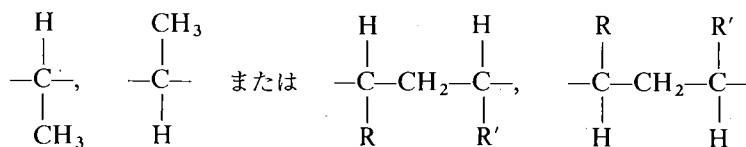


である。これらの配置基本単位(1)と(2)は鏡像異性関係にあるが、配置単位(1)と(3)は、この命名法に従うと、異なる構成単位であるため、鏡像異性関係ではありえない。

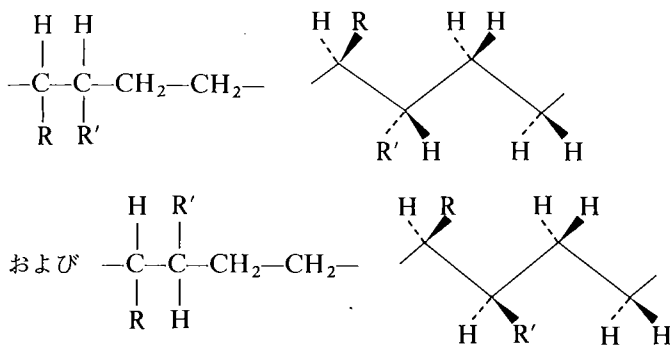


イソタクチックポリ(プロピレン)(定義1.7参照)の配置繰返し単位、立体繰返し単位として(1)と(2)のいずれを選ぶかは重要ではない。これは、配置繰返し単位(1)のみからなる無限の長さの鎖と、(2)のみからなる無限の鎖とは、鏡像異性体ではなく、鎖の方向が異なっているのだからである。

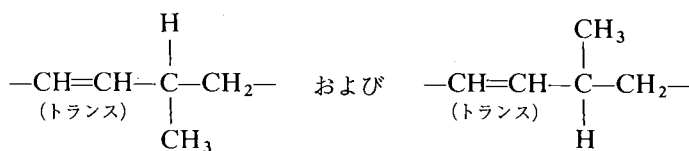
次の単位のそれぞれの組は、互いに鏡像異性関係である。というのは、すでに定義したように、両者は重ね合わせのできない鏡像の関係にあるからである。



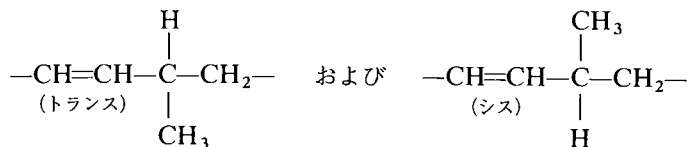
しかし、構成単位 $-\text{CHR}-\text{CHR}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ に相当する2つの配置単位



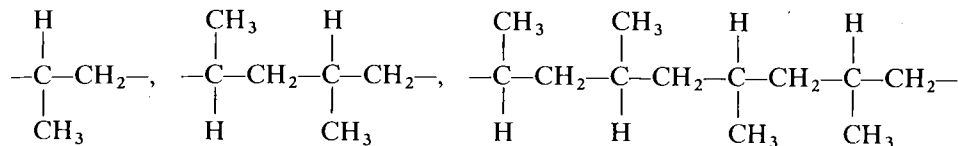
は、ジアステレオ異性である。一方、2つの単位



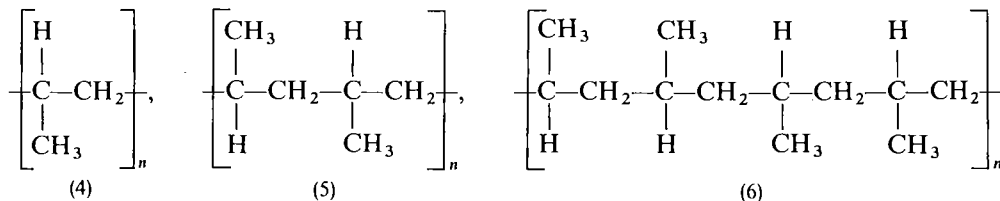
は鏡像異性関係であるが、



は、鏡像異性ではなく、ジアステレオ異性である。立体規則性ポリ(プロピレン)について考えるもっとも簡単な立体繰返し単位は、



であり、相当する立体規則性ポリマーは、



(4)
イソタクチック
ポリマー
(定義 1.7 参照)

(5)
シンジオタクチック
ポリマー
(定義 1.8 参照)

(6)
ヘテロタクチックポリマー
(2.2 項参照)

術 語

1.5 タクチックポリマー
(tactic polymer)

1.6 タクチシチー
(tacticity)

1.7 イソタクチックポリマー
(isotactic polymer)

1.8 シンジオタクチックポリマー
(syndiotactic polymer)

1.9 立体規則性ポリマー
(stereoregular polymer)

1.10 アタクチックポリマー
(atactic polymer)

定 義

ある規則性ポリマーの分子が、ただ1種の配置繰返し単位を単一の連結法で配列した形に記述できる場合、このポリマーをタクチックポリマーという。

ポリマー分子の主鎖において、配置繰返し単位がどの程度規則正しい仕方で連続しているかを示す尺度をタクチシチーという。〔タクチック度 (degree of tacticity) については4節参照。〕

ある規則性ポリマーの分子が、ただ1種の配置基本単位(主鎖にキラルあるいはプロキラルな原子をもつもの)を単一の連結法で配列した形に記述できる場合、このポリマーをイソタクチックポリマーという。

(注)

イソタクチックポリマーの分子では、配置繰返し単位は配置基本単位と同一である。

ある規則性ポリマーの分子が、互いに鏡像異性の関係にある2つの配置基本単位の交互配列として記述できる場合、このポリマーをシンジオタクチックポリマーという。

(注)

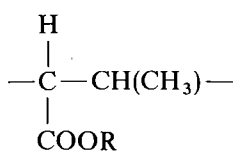
シンジオタクチックポリマーの分子では、配置繰返し単位は互いに鏡像異性の関係にある2つの配置基本単位からなっている。

ある規則性ポリマーの分子が、ただ1種の立体繰返し単位を単一の連結法で配列した形に記述できる場合、このポリマーを立体規則性ポリマーという。

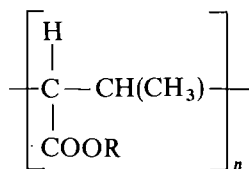
ある規則性ポリマーの分子が、可能なすべての種類の配置基本単位を同数ずつ無秩序に配列した形に記述できる場合、このポリマーをアタクチックポリマーという。

(例)

ポリマー $-\text{[CH}(\text{COOR})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-$ において、もし各構成繰返し単位のエステルをもった主鎖の場所の立体化学のみが明確にされている場合、配置繰返し単位は (7) であり、相当するイソタクチックポリマーは、(8) である。

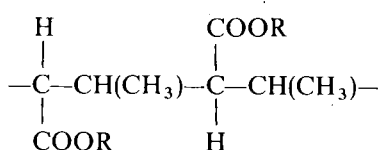


(7)

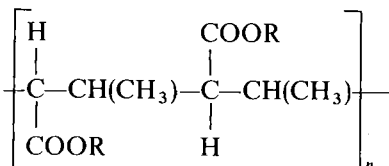


(8)

相当するシンジオタクチックポリマーの場合、配置繰返し単位は (9) で、そのポリマーは (10) である。

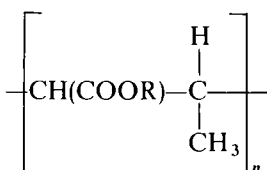


(9)

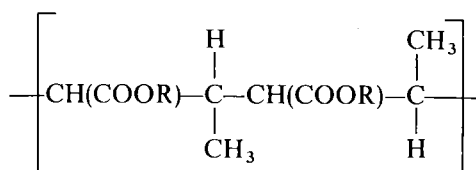


(10)

立体規則性ポリマーの定義 (定義 1.4 と 1.9 参照) では、すべての立体異性の場所の配置が明確にされなければならないので、構造 (8) と (10) は立体規則性ポリマーではない。このことは、配置の明確にされている場所とされていない場所が入れ換わった (11) と (12) についてもあてはまる。



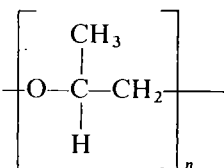
(11)



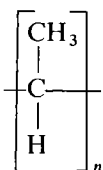
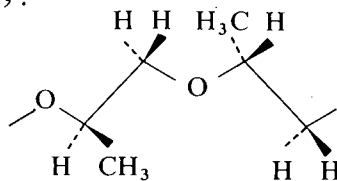
(12)

例 (4), (5), (6), (8), (10), (11), (12) はタクチックポリマーである。立体規則性ポリマーは常にタクチックポリマーであるが、タクチックポリマーは必ずしも立体規則性ポリマーではない。というのは、タクチックポリマーでは、立体異性の場所がすべて明確にされている必要はないからである。

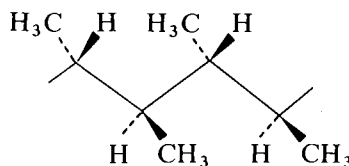
他のタクチックポリマーの例を下に示す。

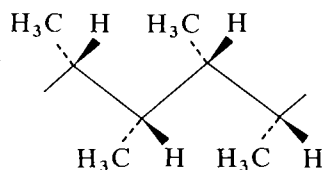
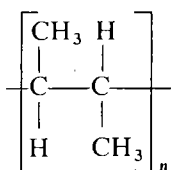


イソタクチックポリ(オキシプロピレン) [isotactic poly(oxypropylene)]



イソタクチックポリ(エチリデン) [isotactic poly(ethylidene)]





シンジオタクチックポリ(エチリデン) (syndiotactic poly(ethylidene))

(注)

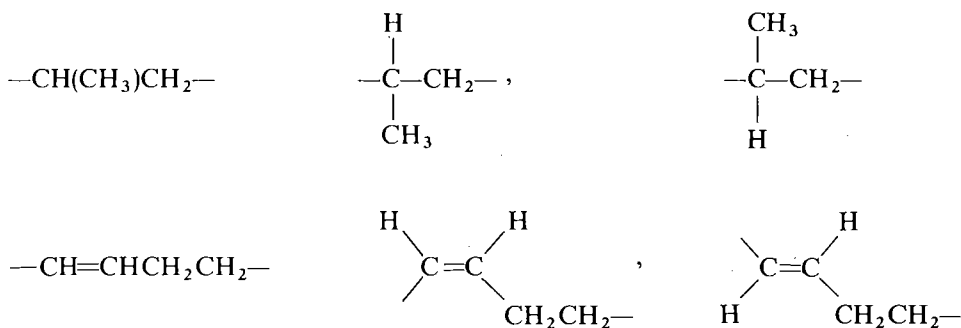
タクチックポリマーの構造基礎名はタクチシチーを示す形容詞を適用する前に考えるのがよい。そうすれば、「シンジオタクチックポリ(エチリデン)」を「シンジオタクチックポリ(1,2-ジメチルエチレン)」と命名するようなことはなくなり、できるだけ短い繰返し単位を選ぶという勧告 [3] の規則との統一性が保たれる。

(注) アタクチックポリマーについて

上記の定義が示すように、配置基本単位にただ1つの立体異性の場所しかない規則性ポリマーは、もし可能な各タイプの配置基本単位が同数ずつ無秩序に含まれているなら、アタクチックポリマーである。また、構成繰返し単位が2つ以上の立体異性中心を有していても、ある1つの中心についての可能な各タイプの配置が同数ずつ無秩序に配列されていればその中心についてアタクチックポリマーということができる。

(例) 構成繰返し単位

配置基本単位 (アタクチックポリマー中では、下の2つの単位が無秩序に配列されている)



主鎖に立体異性の場所を2つもつ $-\text{[CH=CH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{]}_n$ のようなポリマーは、二重結合だけについて、キラル炭素だけについて、あるいは、両方の立体異性中心についてアタクチックである可能性がある。もし、シスとトランスの二重結合*が同数ずつ無秩序に配列されていれば、そのポリマーは二重結合についてアタクチックであり、2つの可能なキラル原子の配置を含んだ単位が同数ずつ無秩序に配列されていれば、そのポリマーはキラル原子についてアタクチックである。また、両方の立体異性中心で立体化学が明確にされている4つの可能な配置基本単位が同数ずつ無

* 二重結合の立体異性については、側鎖の二重結合についての記述、あるいは、原料基礎名でポリマーを表記するときに用いられるモノマーの名称などでは、E、Z表記 [4] の使用が推奨されている。構造基礎名の場合や、ポリマー主鎖の二重結合の配置の記述においては、シス、トランスの使用が好ましい。

秩序に含まれているならば、そのポリマーは、完全にアタクチックということになる。

実際のポリマーには、イソタクチックポリマー、シンジオタクチックポリマー、アタクチックポリマーあるいはその他の構造の明確なタクチックポリマーのように、配置基本単位の配列が、完全に規則的なものから、完全に無秩序なものまで、無数のポリマーが存在しうる。このような系を記述するために、タクチック度（4節参照）の概念を導入することが必要である。

術 語

定 義

1. 11 立体特異性重合

(stereospecific polymerization)

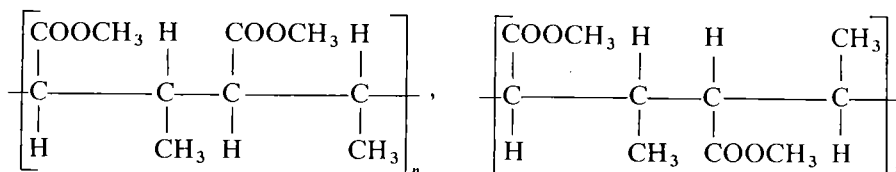
タクチックポリマーを生成する重合をいう。しかし、モノマー中に存在する立体異性が単にポリマー中に保持されているだけというような重合は、立体特異性重合とはみなさない。たとえば、キラルなモノマー、D-プロピレンオキシド (D-メチルオキシラン) の立体配置の保持をともなう重合は、立体特異性重合とはみなさない。しかしながら、D-とL-プロピレンオキシドの混合物から、一方の鏡像異性体のみを、配置の保持をともなって、選択的に重合させる反応は、立体特異性重合である。

1. 12 ジタクチックポリマー

(ditactic polymer)

配置基本単位の主鎖中で、立体異性が明確にされている部位が2箇所あるタクチックポリマーをいう。

(例)



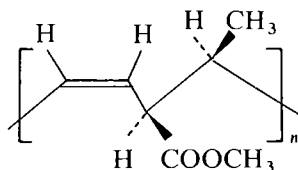
これらはともにジタクチックである。

1. 13 トリタクチックポリマー

(triotactic polymer)

配置基本単位の主鎖中で、立体異性が明確にされている部位が3箇所あるタクチックポリマーをいう。

(例)



ポリ[3-(メトキシカルボニル)-4-メチル-シス-1-ブテニレン]
poly[3-(methoxycarbonyl)-4-methyl-cis-1-butenylene]

1. 14 ジイソタクチックポリマー

(diisotactic polymer)

配置基本単位の主鎖中で、立体化学が明確にされているキラルまたはプロキラルな2つの原子を含むイソタクチックポリマーをいう。

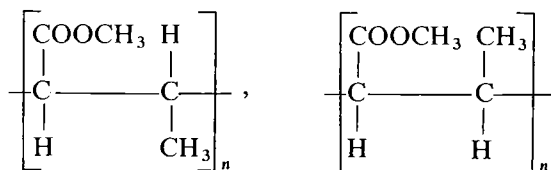
術 語

1. 15 ジシンジオタクチックポリマー
(disyndiotactic polymer)

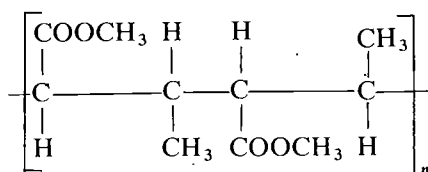
定 義

配置基本単位の主鎖中で、立体化学が明確にされているキラルまたはプロキラルな2つの原子を含むシンジオタクチックポリマーをいう。

(例)

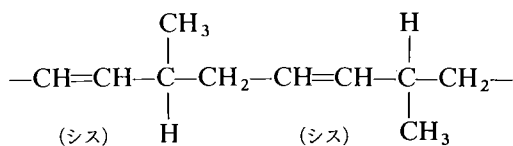


ジイソタクチック



ジシンジオタクチック†

次の配置繰返し単位からなるポリマーは、ジタクチックであり、シンジオタクチック (定義1. 8) であるが、ジシンジオタクチックではない。



化学構造の異なる隣接する2つの炭素原子間の配置の相対関係は、必要に応じて、接頭辞“エリトロ”または“トレオ”を“ジイソタクチック”あるいは“ジシンジオタクチック”の前につけて示す (2.2項参照)。

術 語

1. 16 シスタクチックポリマー
(cistactic polymer)

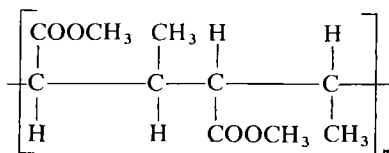
定 義

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をいう。

1. 17 トランスタクチックポリマー
(transtactic polymer)

配置基本単位中の主鎖の二重結合がすべてトランス配置であるタクチックポリマーをいう。

*



で表されるポリマーは上記のものと同じジシンジオタクチックポリマーである。

ポリマーのタクチシチーについての術語（タクチック，ジタクチック，トリタクチック，イソタクチック，シスタクチックなど）は，意味をかえずにポリマー鎖，連鎖，ブロックなどに適用できる。

(注)

配置を示す術語を英語で表記する場合は，それがポリマーの名称の一部を形成しているときにのみ，イタリック体で示す[†]。形容詞として用いる場合には，名称の直前にあっても，イタリック体にする必要はない。下にその実例を示す。

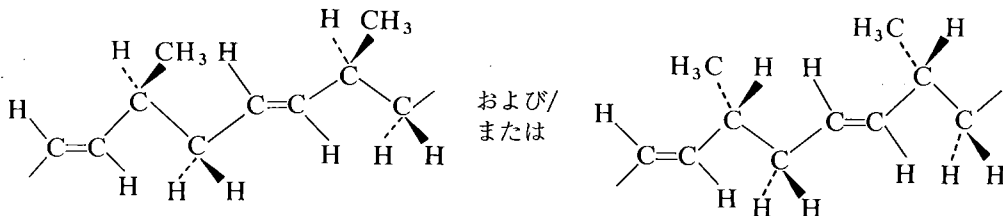
(例)

イソタクチックポリ(3-メチル-トランス-1-ブテンレン)

isotactic poly(3-methyl-*trans*-1-butenylene)

トランスイソタクチックポリ(3-メチル-1-ブテンレン)

transisotactic poly(3-methyl-1-butenylene)*

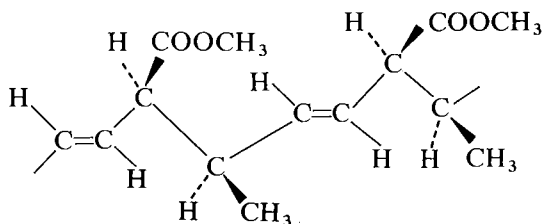


ジイソタクチックポリ[トレオ-3-(メトキシカルボニル)-4-メチル-トランス-1-ブテンレン]

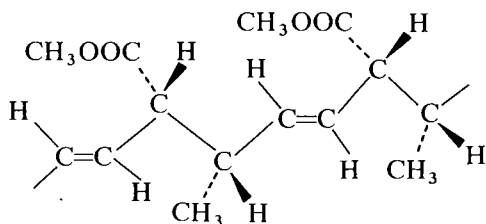
diisotactic poly[*threo*-3-(methoxycarbonyl)-4-methyl-*trans*-1-butenylene]

トランストレオジイソタクチックポリ[3-(メトキシカルボニル)-4-メチル-1-ブテンレン]

trans*threo*diisotactic poly[3-(methoxycarbonyl)-4-methyl-1-butenylene]*



および/または



[†] (訳者注) 日本語表記ではイタリック体は使用しない。

* いずれの構造基礎名も用いられる。

術 語

1. 18 ブロック
(block)

1. 19 タクチックブロック
(tactic block)

1. 20 アタクチックブロック
(atactic block)

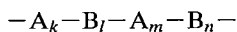
1. 21 ステレオブロック
(stereoblock)

1. 22 タクチックブロックポリマー
(tactic block polymer)

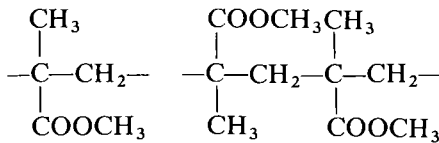
1. 23 ステレオブロックポリマー
(stereoblock polymer)

(例)

タクチックブロックポリマー



A, B はたとえば次のようなものである。



(A)

(B)

この場合、ブロックはステレオブロックであるが、このブロックポリマーは、ブロックコポリマーではない。なぜならば、すべての立体繰返し単位が、1つのモノマーからのものだからである。

次ページの規則性ポリプロピレン鎖の例には、 $\lfloor _ _ \rfloor$ で表示した2つのステレオブロック (定義 1. 21 参照) が含まれている。ステレオブロックでは、それを特徴づける繰返し単位の相対的立体配置がブロックの端から端まで同じである。多くの可能な配置連鎖 (定義 2. 1. 3 参照) のうちの2つを点線 $\lfloor _ _ \rfloor$ で囲んで示した。ここで、可能な配置連鎖にはステレオブロックと同一のものとそ

定 義

ポリマー分子中の一部分で、多数の構成単位からなり、その部分に隣接する他の部分には存在しない構成上あるいは配置上の特徴を少なくとも1つもつものをブロックという。

ただ1種の配置繰返し単位を、単一の連結法で配列した形に記述できる規則性ブロックをタクチックブロックという。

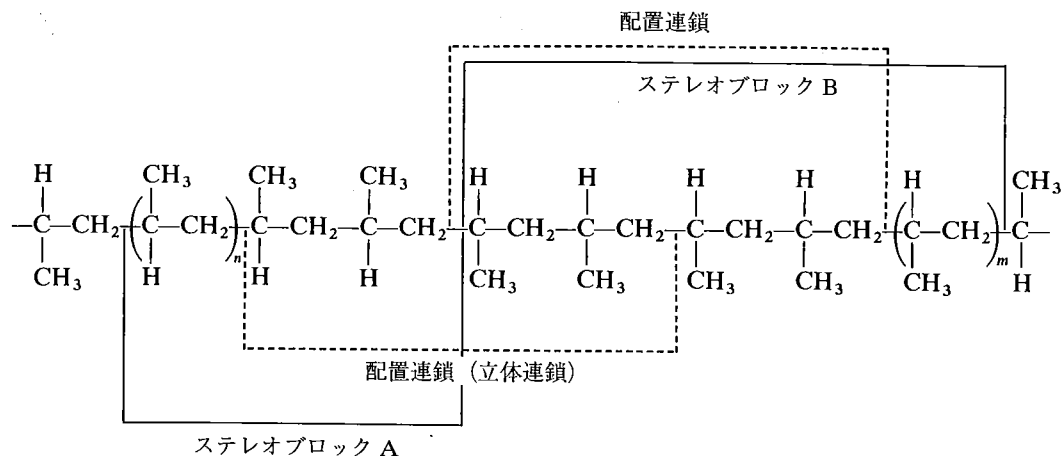
可能なすべての種類の配置基本単位を同数ずつ無秩序に配列した形に記述できる規則性ブロックをアタクチックブロックという。

ただ1種の立体繰返し単位を、単一の連結法で配列した形に記述できる規則性ブロックをステレオブロックという。

線状に連結した複数のタクチックブロックからできている分子からなるポリマーをタクチックブロックポリマーという。

線状に連結した複数のステレオブロックからできている分子からなるポリマーをステレオブロックポリマーという。

うでないものがある。



ここに示した例では、配置連鎖のすべての立体異性中心の立体配置が明確にされているので、配置連鎖と立体連鎖とは一致する（定義 2.1.3 と 2.1.4 を比較せよ）。

2. 連鎖 (Sequences)

2.1 構成および配置連鎖 (Constitutional and configurational sequences)

物理的性質の研究によって明らかにされるポリマーの構造は、ポリマー分子内の局所的な配列の仕方、すなわち連鎖に着目して記述される。ここでは、その際に用いられる術語の定義を行う（ポリマー分子全体に関係するものとしてここで定義された術語は、勧告 [2] の定義 3.14 のように、連鎖やブロックにもそのまま用いることができる）。

術語

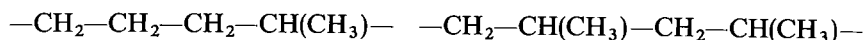
定義

2.1.1 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をいう。

(例)

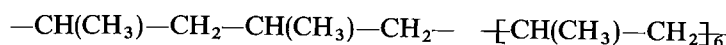


2.1.2 構成単一連鎖

(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をいう。

(例)



これら 2 つの場合では、構成単位 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ は単一連鎖の構成繰返し単位と呼ぶことができる。

術 語

2.1.3 配置連鎖
(configurational sequence)

2.1.4 立体連鎖
(stereosequence)

2.1.5 配置単一連鎖
(configurational homosequence)

2.1.6 立体単一連鎖
(stereohomosequence)

定 義

ポリマー分子の主鎖の各構成単位で、1個または複数個の立体異性の場所について相対的あるいは絶対的な立体配置が明確にされている構成連鎖（定義 1.23 の例参照）をいう。

ポリマー分子の主鎖のすべての立体異性の場所で、相対的または絶対的な立体配置が明確にされている配置連鎖をいう。

ポリマー分子の主鎖の各構成単位で、1個または複数個の立体異性の場所について相対的または絶対的な立体配置が明確にされている構成単一連鎖をいう。

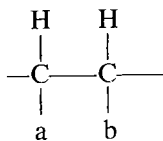
ポリマー分子の主鎖のすべての立体異性の場所で、相対的または絶対的な立体配置が明確にされている配置単一連鎖をいう。

2.2 相対配置の表記 (Description of relative configuration)

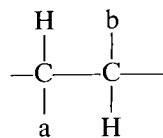
エリトロ (erythro) およびトレオ (threo) 構造

置換基 a と b ($a \neq b$) をもつ主鎖中の2つの隣接した炭素原子の相対配置は、置換基が $-OH$ である炭水化物系*の術語との類似関係から、下記のように接頭辞“エリトロ”または、“トレオ”で示す。

(例)



エリトロ



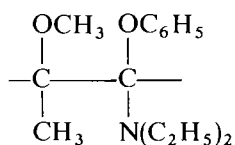
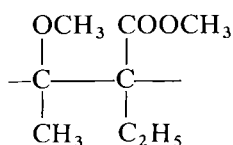
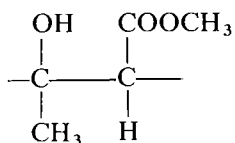
トレオ

より置換基数の多い同様な系は、各炭素原子上の順位規則に従って順位の高いものからエリトロ、トレオ表記を用いて、次に示した例のように記述することができる。

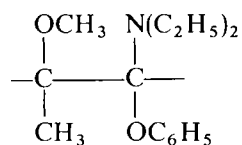
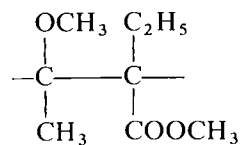
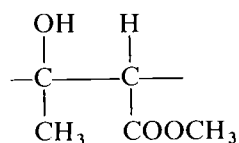
* 参考文献 [4] の規則 4.11 参照。

(例)

エリトロ



トレオ

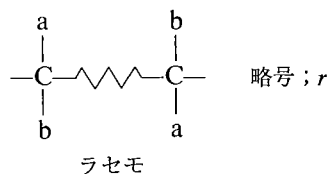
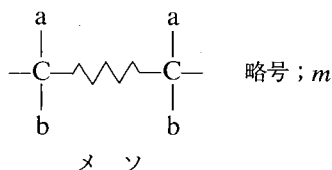


エリトロ、トレオ表記のこの新しい拡張、とくに順位規則との関連を考慮した表記法は、ポリマーの立体構造を表す上で生ずるこのような問題を扱うことのみを目的として、とくに提案されたものである。

メソ (meso) およびラセモ (racemo) 構造

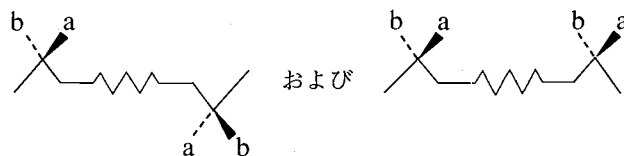
必ずしも隣接する必要はないが連続しており、(場合によっては) それらの間に対称な構成の接合基をもつ、構成上同等な2つの炭素原子の相対的配置は、“メソ” または“ラセモ” のうち適切な方を用いて示す。

(例)

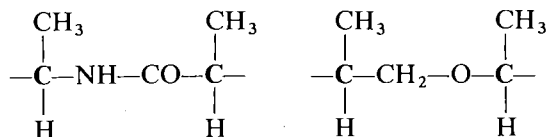


(記号 $\text{---}\text{---}\text{---}$ は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$ のような対称な構成の接合基を示す.)

(注)



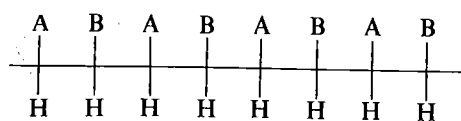
上記の2つの構造は、ともにメソ配置であるが、下の式で太字で示してある炭素原子間の相対的配置は、接合基が対称性をもたないので、メソ配置ではない[†]。



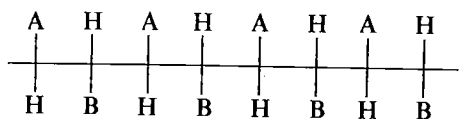
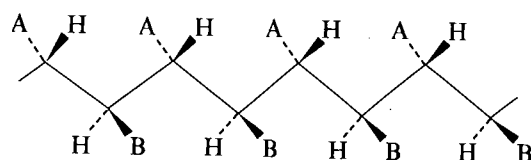
“ラセモ”という術語は、上で定義したように“ラセミ”という術語から類推される配置を示すために導入された論理接頭辞である。残念なことに、有機化学で通用している“ラセミ”という術語の意味は、そのままポリマーの場合にはあてはまらないが、ここで提案された接頭辞の“ラセモ”はポリマーの立体構造を表記するという特定の目的に使われるものなので、混乱をひき起こすことはないと思われる。ポリマーの立体配置を完全に記述するには、ポリマー名の前に“エリトロ”、“トレオ”、“メソ”、“ラセモ”のような術語と、“ジイソタクチック”または、“ジシンジオタクチック”のような術語の複合した形容詞を加える必要がある。

[†] (訳者注) 本文の例では、ポリペプチド鎖の立体繰返し単位はL配置、ポリエーテル鎖のそれはD配置の不斉中心をもっているので、二連子(diad)はそれぞれL-L、D-Dとなり、メソと呼んでは誤りである。このことは、メソ酒石酸の立体構造を考えても明らかである(有機化学命名法E 4.3, E 4.7および生化学命名法2AA-4, 4.2を参照せよ)。

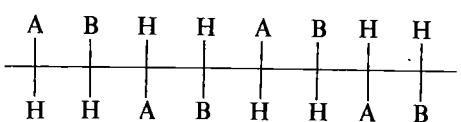
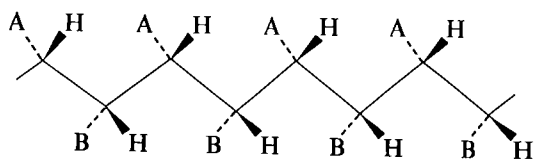
(例)



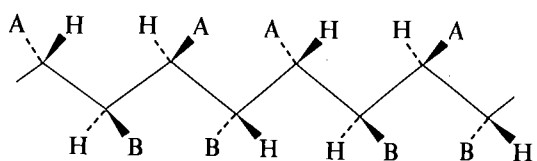
エリトロジソタクチックポリマー



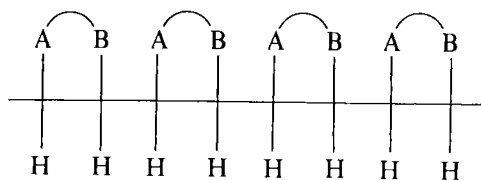
トレオジソタクチックポリマー



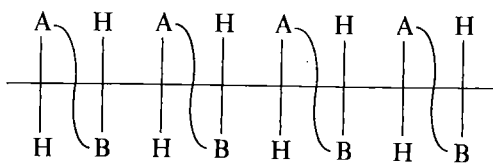
ジシンジオタクチックポリマー*



隣接した主鎖炭素原子を結ぶ環にもとづくキラル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。



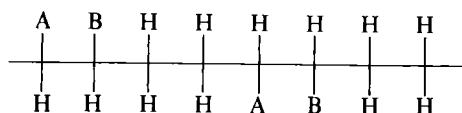
エリトロジソタクチックポリマー



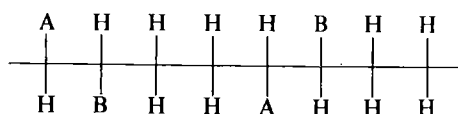
トレオジソタクチックポリマー

この2つの場合、不斉中心のキラリティーは、もしわかっていれば、R-またはS-で表示するべきである。

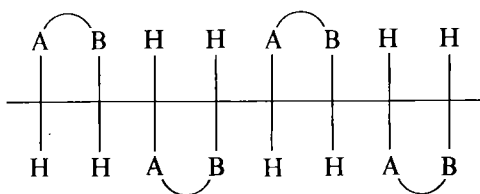
* 上記のポリマーは、下に示したポリマーとは異なり、エリトロジシンジオタクチックともトレオジシンジオタクチックともいえない。



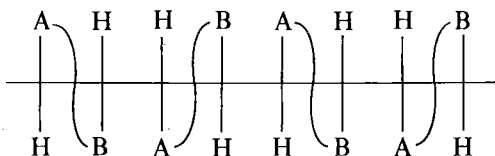
エリトロジシンジオタクチック



トレオジシンジオタクチック

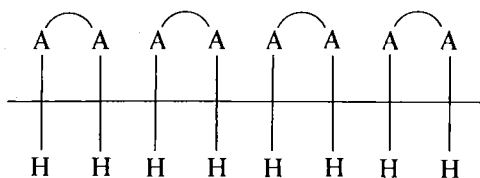


エリトロジシンジオタクチックポリマー

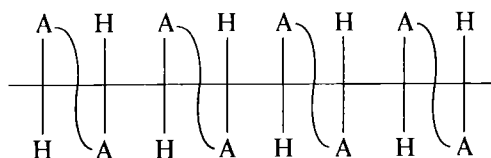


トレオジシンジオタクチックポリマー

もし環が対称ならば、下記のように命名される。



メソジイソタクチック

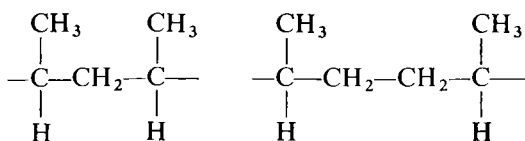


ラセモジイソタクチック

立体連鎖 (stereosequences)

両端が四面体立体異性の中心で終わっており、おな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。

典型的な二連子の例を次に示す。



基の内部の立体化学を特定する必要があるときは、接頭辞が必要である。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。よってイソタクチックビニルポリマーは，もっぱら m 二連子からなる。つまり，それは，次のような相対配置の連続 $-mmmmmm-$ にあたる。一方シンジオタクチックビニルポリマーは，もっぱら r 二連子からなり， $-rrrrrr-$ に相当する。同様に，ほとんどすべて $mr (=rm)$ 三連子からなるビニルポリマーは，ヘテロタクチックポリマーと呼ばれる。

3. 配座 (Conformations)

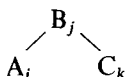
3.1 ポリマー分子の配座の表し方 (Designation of conformation of polymer molecules)

結合長 (bond lengths)

特定の結合 $A-B$ を A_i-B_j と表す場合，その結合長を $b(A_i, B_j)$ と表す。この意味が図によって明瞭に示されている場合は， b_i のような略号を用いてもよい。

結合角 (bond angles)

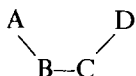
3つの連続した原子のつくる結合角は，



$\tau(A_i, B_j, C_k)$ で表す。誤解の起こるおそれがなければ， $\tau(B_j)$ ， τ_j^B ， $\tau B(j)$ ，または τ_j などの略号を用いてもよい。

ねじれ角 (torsion angles)

4つの連続した原子の系



を結合 $B-C$ に垂直な面に投影したとき， $A-B$ と $C-D$ の投影のなす角を結合 $B-C$ のまわりの A と D のねじれ角と呼ぶ。この角は， A, B, C を含む面と B, C, D を含む面とのなす角としても表すことができる。ねじれ角は，正しくは $\theta(A_i, B_j, C_k, D_l)$ と表すが，誤解の起こるおそれがなければ， $\theta(B_j, C_k)$ ， $\theta(B_j)$ ， θ_j^B などの略号を用いてもよい。 $A-B$ と $C-D$ の投影が重なる重なり形 (eclipsed) 配座での θ を 0° とする (シンペリプラナー配座; synperiplanar conformation)。この系を中心の結合に沿って $B-C$ (または $C-B$) の方向に見て，手前の原子 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とき，小さい方の角で右へ回転させる必要があれば，そのねじれ角は正 ($+\theta$)，また左へ回転させる必要があればねじれ角は負 ($-\theta$) であると考え。この場合，系をどちらから見るかはねじれ角の正負とは無関係である。この定義によると，連続した，正のねじれ角の連鎖は，右巻きらせんを形成する (p. 47, らせんの巻き方向参照)。以下の3点に注意されたい。

1. ねじれ角は， 0° から 360° ではなく，鏡像配置あるいは配座の関係の理解しやすい $-180^\circ < \theta < 180^\circ$ で表すほうがよい。

2. ねじれ角の記号としては、 τ 以外のギリシャ文字のアルファベットの終わりの方の文字、 θ や ω などを用いるのがよい。

3. 略号は、なるべく、主鎖中の原子に関係した結合長、結合角、ねじれ角についてだけ使う方がよい。

A, B, C, D が主鎖中の原子の場合、特定のねじれ角 θ (A, B, C, D) で表される配座は次のように呼ばれる。すなわち、 $\pm 30^\circ$ の範囲でねじれ角 θ が 0° に対応する配座をシス (cis) またはシンペリプラナー (synperiplanar) (C), $\pm 60^\circ$ に対応するものをゴーシュ (gauche) またはシンクリナル (synclinal) (G), $\pm 120^\circ$ に対応するものをアンチクリナル (anticlinal) (A), $\pm 180^\circ$ に対応するものをトランス (trans) またはアンチペリプラナー (antiperiplanar) (T) という。括弧内の文字 (上の例では、C, G, A, T) が推奨される略号である*。

G^+ , G^- (または A^+ , A^-) などは、同じねじれ角ではあるが、符号が逆、すなわち、 $\sim +60^\circ$, $\sim -60^\circ$ (または $\sim +120^\circ$, $\sim -120^\circ$) などに対応する。G, \bar{G} や A, \bar{A} あるいは T, \bar{T} や C, \bar{C} (それぞれねじれ角が正確に 180° , 0° でなくても) という表記は、互いに逆ではあるが、符号が不明の鏡像配座に用いる。必要があれば、ねじれ角が適切な値からずれていることは、次に示すように記号 (\sim) を用いて $G(\sim)$; $\bar{G}(\sim)$, $G^+(\sim)$; $G^-(\sim)$ のように表す。

(例)

イソタクチックポリ(プロピレン) [poly(propylene)] の結晶状態でのポリマー鎖の配座:

..... TGTGTGTG

シンジオタクチックポリ(プロピレン) の結晶状態でのポリマー鎖の配座:

..... TTGGTTGG または TTTTTTTT

右巻きの α -ヘリックスの配座:

..... G^-G^- (トランス) G^-G^- (トランス)

..... $G^-(\sim)G^-(\sim)$ (トランス) $G^-(\sim)G^-(\sim)$ (トランス)

(シス) と (トランス) の記号は、二重結合の場合に見られるような剛直な二面角を表すのに用いることができる。

結晶性のポリ(1,1-ジフルオロエチレン) [poly(1,1-difluoroethylene)] の第2変態の主鎖の配座:

..... TGT \bar{G} TGT \bar{G}

結晶性のポリ(トランス-1-メチル-1-ブテニレン) [poly(trans-1-methyl-1-butenylene)] の α -形の鎖の配座:

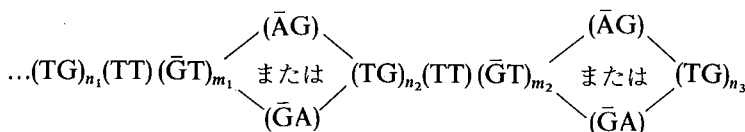
..... (トランス)CTA(トランス)CT \bar{A}

イソタクチックビニルポリマーの結晶状態の鎖の配座:

..... T(\sim)G(\sim)T(\sim)G(\sim)

* これらの略号は大文字で使われる場合と小文字で使われる場合がある。統一を保つためには、いずれかを任意に選ぶ必要があるが、ここでは p. 47 で用いられている *c* および *i* などとの混同をさけるために、大文字を採用することにした。

イソタクチックポリ(プロピレン)の溶融状態の考えられる配座:



3.2 結晶性ポリマーに特有な術語 (Specific terminology for crystalline polymers)

ポリマー結晶学では、鎖の軸方向に平行な結晶学的恒等周期は、通常 c で表される。

らせんの表示には次のパラメーターと記号を用いるべきである。

n : 1 巻き当たりの配座繰返し単位の数 (結晶性ポリマーにおける配座繰返し単位とは、並進による対称操作で繰返されるある特定配座の最小単位である。たいていの場合、それは配置繰返し単位に相当する。)

h : 単位高さ (unit height), つまり、配座繰返し単位当たりのらせん軸に沿った並進

t : 単位回転角 (unit twist), つまり、配座繰返し単位当たりのらせん軸のまわりの回転角

(例)

もし、恒等周期 c にともなう配座繰返し単位の数が M で、巻き数が N なら、

$$n = M/N$$

$$h = c/M$$

$$t = 2\pi N/M$$

イソタクチックポリ(プロピレン) については、 $M=3$, $N=1$, $c=6.50 \text{ \AA}$ なので

$$n=3, h=2.17 \text{ \AA}, t=2\pi/3$$

ポリ(オキシメチレン) [poly(oxymethylene)] については、 $M=9$, $N=5$, $c=17.39 \text{ \AA}$ なので

$$n = 1.8, h = 1.93 \text{ \AA}, t = 2\pi(5/9)$$

らせんの巻き方向 (helix sense)

右巻きのらせんとは、時計まわりの回転でたどると観察者から遠ざかるものをいう。左巻きのらせんとは、反時計まわりの回転でたどると観察者から遠ざかるものである。イソタクチックポリ(プロピレン) の $\dots \text{TG}^+ \text{TG}^+ \text{TG}^+ \dots$ らせんは左巻きである。

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

結晶状態のポリマー鎖は、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または向き、あるいはその両方が異なることがある。

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。

(例)

イソタクチックポリ(プロピレン) の2つの $\dots \text{TG}^+ \text{TG}^+ \text{TG}^+ \dots$ らせんは、同形である。

$\dots \text{TG}^+ \text{TG}^+ \text{TG}^+ \dots$ と $\dots \text{G}^- \text{TG}^- \text{TG}^- \text{T} \dots$ 型のイソタクチックポリ(プロピレン) 鎖は相互に鏡像関係にある。

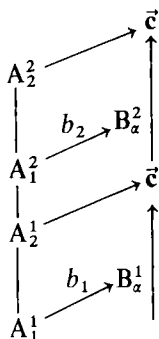
イソクリナル (isoclinal) およびアンチクリナル (anticlinal) 構造

向きに関して、原子 A_i^j から出ている繰返し側基があり、側基の第一の原子が B_i^j であるとする。ある一定の対称性 (たとえばらせん) を有する鎖においては、結合のベクトル

$$\vec{b}(A_i^j, B_i^j)$$

は、各 i ごとに c 軸に沿って次のような (正または負の) 同じ成分をもつ。

$$\vec{b} \cdot \vec{c} / |\vec{c}|$$



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。また、 c 軸に沿ったベクトルが同じ大きさで符号が互いに逆の場合をアンチクリナルという。

(例)

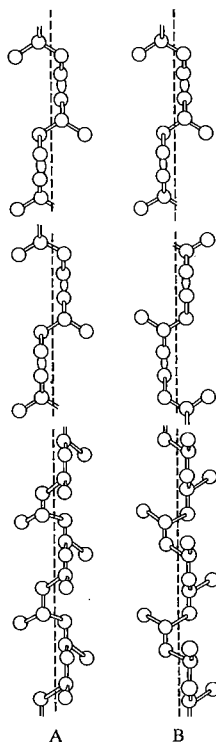
1. イソタクチックポリ (3-メチル-シス-1-ブテニレン)
[poly(3-methyl-cis-1-butenylene)]

イソクリナル同形鎖：
2つの鎖は、平行な軸をもち、
側基のメチル基の向きが同じである。

アンチクリナル同形鎖：
2つの鎖は、平行な軸をもち、
側基のメチル基の向きが逆である。

2. イソタクチックポリ (プロピレン)

アンチクリナル鏡像鎖：
Aの配座は $(TG^-)_n$ の連鎖 (右巻きらせん)
Bの配座は $(G^+T)_n$ の連鎖 (左巻きらせん)



一次元反復群 (line repetition groups) および対称要素 (symmetry elements)

結晶状態における直鎖の配座を表すには、一次元反復群 [6] の使用を推奨する。

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巻き当たりの配座繰返し単位の数は、たとえば、 $s(11/3)$ または $s(3.67 \pm 0.02)$ のように、括弧内に入れる.]

第2段およびそれ以上の記号。一次元反復群を定義するために必要な対称要素は参考文献 [7] に挙げてある。考えられる対称要素は、

i : 対称中心 (centre of symmetry)

m : 分子鎖軸に垂直な対称面 (plane of symmetry perpendicular to the chain axis)

c : 分子鎖軸に平行な映進面 (glide plane parallel to the chain axis)

d : 分子鎖軸に平行な対称面 (plane of symmetry parallel to the chain axis)

2 : 分子鎖軸に垂直な2回軸 (two-fold axis of symmetry perpendicular to the chain axis)

考えられる一次元反復群を例とともに次ページの表に示す (それぞれの場合に、構造基礎名を先に、過程基礎名を次に示した)。

4. 補足的定義* (Supplementary Definitions)

| 術 語 | 定 義 |
|--|---|
| 4.1 三連子のイソタクチック度, シンジオタクチック度およびヘテロタクチック度 (degrees of triad isotacticity, syndiotacticity and heterotacticity) | 規則性ビニルポリマー中の mm , rr , mr ($=rm$) 型三連子の分率をいう。三連子の分析ができない場合には、二連子のイソタクチシチーおよびシンジオタクチシチーを、規則性ビニルポリマー中の m および r 型二連子の分率で定義してもよい。 |
| 4.2 シスタクチック度およびトランスタクチック度 (degrees of cistacticity and transtacticity) | 構成繰返し単位の主鎖中に二重結合をもつ規則性ポリマーにおいて、シスおよびトランス配置にある二重結合の分率をいう。 |
| 4.3 結晶化度 (degree of crystallinity) | バルクポリマー中で長距離の三次元的秩序を示す領域の分率をいう。 |
| 4.4 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をいう。 |

* 側鎖のタクチシチーは、後の勧告で取り扱う。

表 2.1 結晶性ポリマーの主鎖の対称

| 一次元反復群 | ポリマー |
|----------|---|
| t1 | ポリ(1-メチル-トランス-1-ブテニレン) poly(1-methyl-trans-1-butenylene) トランス-1,4-ポリイソプレン trans-1,4-polyisoprene |
| s(M/N)1 | イソタクチックポリ(プロピレン) (M/N = 3/1) isotactic poly(propylene) イソタクチックポリプロペン (M/N = 3/1) isotactic polypropene |
| s(M/N)2 | シンジオタクチックポリ(プロピレン) (M/N = 2/1) (らせん変態) syndiotactic poly(propylene) シンジオタクチックポリプロペン (M/N = 2/1) (らせん変態) syndiotactic polypropene |
| tm | ポリ[イミノ(1,7-ジオキソヘプタメチレン)イミノヘプタメチレン] poly[imino(1,7-dioxoheptamethylene)iminoheptamethylene] ポリ(ヘプタメチレンピメルアミド) poly(heptamethylene pimelamide) |
| tc | ポリ(1,1-ジフルオロエチレン) (第2変態) poly(1,1-difluoroethylene) ポリ(1,1-ジフルオロエチレン) (第2変態) poly(1,1-difluoroethylene) |
| ti | ジイソタクチックポリ(1,2-ジメチルテトラメチレン) diisotactic poly(1,2-dimethyltetramethylene) エチレンとシス-2-ブテンのジイソタクチック交互共重合体 diisotactic alternating copolymer of ethylene and cis-2-butene |
| s(2/1)m | ポリ(1-ペンテニレン) poly(1-pentenylene) ポリシクロペンテン polycyclopentene |
| s(2/1)d | ポリ(イミノアジポイルイミノヘキサメチレン) poly(iminoadipoyliminohexamethylene) ポリ(ヘキサメチレンアジパミド) poly(hexamethylene adipamide) |
| tdm | _____ |
| tid | _____ |
| tcm | シンジオタクチックポリ(1-ビニルエチレン) syndiotactic poly(1-vinylethylene) シンジオタクチック 1,2-ポリ(1,3-ブタジエン) syndiotactic 1,2-poly(1,3-butadiene) |
| s(2/1)dm | ポリ(メチレン) poly(methylene) ポリエチレン polyethylene |

| 術 語 | 定 義 |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 4.5 縦秩序 (longitudinal order) | 直鎖ポリマー分子の鎖に沿った原子の位置に関する秩序をいう。 |

謝 辞

本勧告文書の作成に寄与した IUPAC 高分子命名法委員会の委員は次の諸氏である。Prof. G. Allegra, Dr. N. M. Bikales (幹事 1979-1987), Prof. P. Corradini, Dr. L. C. Cross, Dr. R. B. Fox (幹事 1973-1979), Prof. A. D. Jenkins (委員長 1977-1985), Dr. J. F. Kennedy, Dr. P. Kratochvíl, Dr. K. L. Loening (委員長 1968-1977), Prof. I. M. Papisov, Prof. N. A. Platé, Prof. W. Ring, Prof. P. Sigwalt, Dr. U. W. Suter, Prof. T. Tsuruta, Dr. R. E. Wetton.

文 献

- [1] M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux and H. Mark (IUPAC 高分子委員会による). 高重合体の立体規則性に関する命名法についての報告. *J. Polym. Sci.*, **56**, 153-161 (1962); *Pure Appl. Chem.* **12**, 643-656 (1966).
- [2] IUPAC. ポリマーに関する術語の基本的定義 1974. *Pure Appl. Chem.* **40**, 477-491 (1974). 本書第 1 章に掲載.
- [3] IUPAC. 規則性単条有機ポリマーの命名法 (1975 年に承認された諸規則). *Pure Appl. Chem.* **48**, 373-385 (1976). 本書第 5 章に掲載.
- [4] IUPAC. 有機化学の命名法に関する諸規則, E の部: 立体化学 (1974 年勧告). *Pure Appl. Chem.* **45**, 11 (1976).
- [5] IUPAC-IUB. ポリペプチド鎖の配座の表記に用いられる略号と記号 (1974 年に承認された諸規則). *Pure Appl. Chem.* **40**, 291-308 (1974).
- [6] A. Klug, F. A. C. Crick and H. W. Wyckoff. *Acta Crystallogr.* **11**, 199 (1958).
- [7] P. Corradini. 分子鎖の配座と結晶性. "Stereochemistry of Macromolecules", (A. Ketley 編) Marcel Dekker, New York, Part III, 1-60 (1968).