

Nomenclatura su alti polimeri dotati di regolarità sterica

Questo rapporto tratta della classificazione e designazione di alti polimeri composti di molecole stereoregolari e dei relativi problemi di nomenclatura. Esso è stato approvato dalla Commissione sulle Macromolecole dell'Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC).

Questo rapporto è un'estensione del precedente « Rapporto sulla nomenclatura nel campo delle macromolecole » (1), approvato dall'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata il 15 settembre 1951. Esso è in gran parte basato su proposte di NATTA e DANUSSO (2), e di NATTA, FARINA e PERALDO (3).

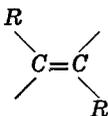
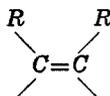
Generalità e definizioni.

Saranno prese in considerazione designazioni relative alla regolarità sterica in alti polimeri lineari, a concatenamento testa-coda. Non saranno considerate differenze tra strutture molecolari dovute unicamente a conformazione, che possono essere eliminate mediante pure rotazioni attorno a legami. Inoltre, benchè la terminologia che sarà proposta sia enunciata su strutture ideali (prive di irregolarità chimiche o di gruppi terminali), sarà inteso che essa potrà essere applicata a polimeri reali che sostanzialmente rientrano nelle definizioni e nelle regole presentate.

Certi tipi di strutture in una catena molecolare permettono disposizioni steriche diverse che danno luogo ad isomeria. Per esempio, quando due differenti atomi o gruppi (R ed R') sono attaccati (tetraedricamente) a un atomo in catena (C), risulta un'isomeria sterica se le due parti della catena principale che sono attaccate a quell'atomo sono strutturalmente non equivalenti.



Similmente, un'isomeria *cis-trans* può verificarsi quando un doppio legame $C=C$ è incorporato nella catena:



Altri tipi di isomeria possono aver luogo quando nella catena sono incorporate strutture cicliche. Gli stessi tipi di struttura, che portano a isome-

(*) Gli A.A. hanno costituito un Sottocomitato della Commissione sulle Macromolecole dell'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata (IUPAC), istituito per la predisposizione del presente rapporto. Questo è stato definitivamente approvato dalla Commissione il 2 luglio 1963 nella forma qui riportata, comprendente il testo per la prima volta pubblicato come proposta, in lingua inglese, su *J. Polymer Sci.*, 56, 153 (1962) ed alcune aggiunte e lievi modifiche apportate successivamente sui polimeri diisotattici e disindiotattici. Traduzione del presente testo a cura di F. DANUSSO.

ria, possono naturalmente essere presenti in catene laterali, ma la classificazione di polimeri stereoregolari di questa relazione sarà riferita solamente a stereoisomeria dovuta a particolarità nelle catene principali. Atomi asimmetrici in catena, doppi legami, anelli di tipo appropriato, ecc., possono essere designati *centri di isomeria sterica*. La *unità base convenzionale* del polimero (definita trascurando l'isomeria sterica) può contenere uno o più centri di isomeria sterica nella catena.

Un ordinamento sterico sulla catena principale può essere anche denominato *tassia*. *Polimero tattico* è quello la cui struttura è ordinata rispetto alle configurazioni attorno ad almeno un centro di isomeria sterica dell'unità base convenzionale. *Polimero olotattico* è quello in cui la struttura è ordinata rispetto a *tutti* i centri di isomeria sterica. *Monotattico*, *ditattico*, ecc. si riferisce ad ordinamenti rispetto ad uno, due, ecc. centri di isomeria sterica dell'unità base convenzionale.

Polimero atattico è quello in cui vi è completa casualità nelle configurazioni attorno a tutti i centri di isomeria sterica. Polimeri con un basso grado di ordine, di proprietà macroscopiche praticamente indistinguibili da quelle di un polimero strettamente atattico, sono anche normalmente designati come atattici.

I termini tattico, olotattico, monotattico, ditattico, atattico così come *cistattico*, *transtattico*, *isotattico*, *sindiotattico*, *diisotattico*, ecc. che saranno introdotti nel prossimo paragrafo, sono definiti e usati, in questo e nel prossimo paragrafo, con riferimento a polimeri; però questi termini possono anche essere applicati, con corrispondenti significati, a catene molecolari, segmenti, blocchi ecc. e alle reazioni di sintesi che portano ai polimeri dei tipi indicati.

Il termine generale *polimerizzazione stereospecifica* si riferisce alla formazione di un polimero tattico da monomeri (per es. composti vinilici) teoricamente capaci di produrre polimeri contenenti centri di stereoisomeria.

Polimerizzazione stereoselettiva è la formazione di un polimero tattico da una miscela di monomeri stereoisomerici per addizione selettiva in un dato ordine di differenti isomeri alla catena crescente di polimero.

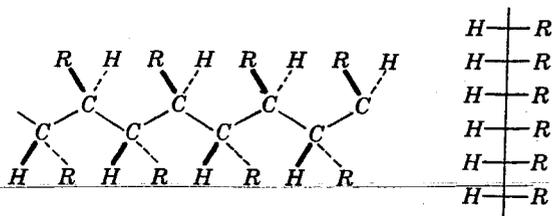
Alcuni tipi di polimeri tattici.

Se nella unità base convenzionale vi è un centro di isomeria *cis-trans*, il polimero può essere designato come *cistattico* o *transtattico* quando le disposizioni attorno a tutti i doppi legami sono rispettivamente del tipo *cis* o *trans*.

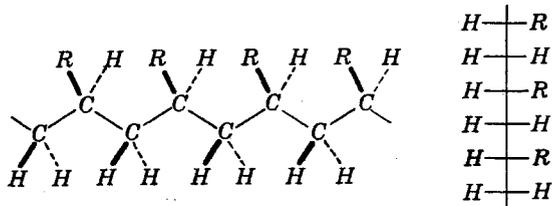
Un *polimero isotattico* è un polimero tattico, la cui unità base possiede, come componente della catena principale, un atomo di carbonio (*) con due sostituenti laterali differenti, e questi atomi sono disposti in modo tale che un ipotetico osservatore, avanzando lungo i legami costituenti la catena principale incontra ciascuno di detti atomi con i sostituenti in uno stesso ordine sterico (qui e nelle definizioni che seguono l'idrogeno è considerato come un sostituyente).

In alternativa, un *polimero isotattico* può essere definito come un polimero le cui molecole contengono, in corrispondenti posizioni entro ciascuna unità base, un atomo di carbonio sulla catena principale con due sostituenti laterali differenti, e questi sono così situati che in una proiezione di FISCHER i sostituenti di ciascun tipo nelle unità base che si susseguono vengono a trovarsi da una stessa parte della linea che rappresenta la catena principale. Può essere notato che per un polimero isotattico l'unità base convenzionale è identica all'effettiva unità base. A scopo illustrativo, si rappresentano qui porzioni di catene di tre polimeri isotattici, di ipotetica conformazione estesa a zig-zag, aventi uno, due o tre atomi in catena in ogni unità base. In ogni caso *R* indica un gruppo metilico. Le corrispondenti proiezioni di FISCHER sono indicate a lato.

Polietilidene *isotattico* o poli(metil)metamero *isotattico*, $it-[CH(CH_3)]_n$:



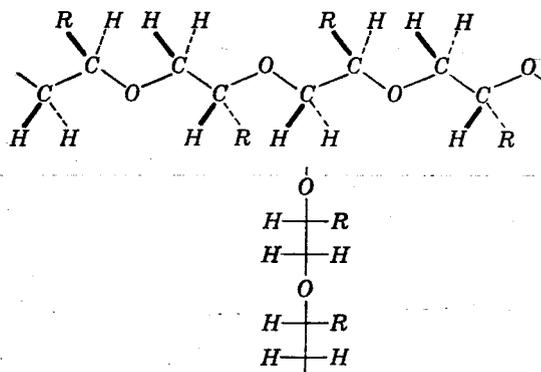
Polipropilene *isotattico* o poli(metil)etamero *isotattico*, $it-[CH_2CH(CH_3)]_n$:



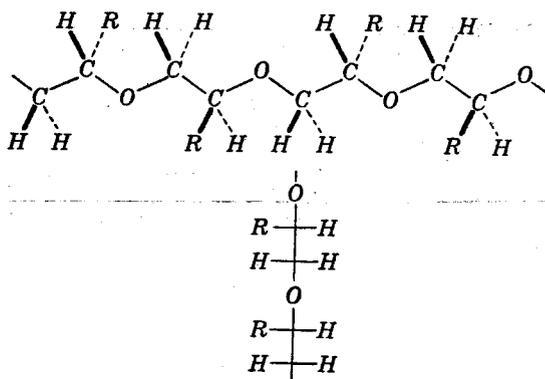
(*) Qui ed altrove, ogni riferimento ad un atomo di carbonio come centro di isomeria sterica può essere anche applicabile ad altri atomi, come quelli di silicio, che sono stericamente simili ad atomi di carbonio. Questo atomo di carbonio non è necessariamente un atomo asimmetrico. Così, una molecola di un polimero isotattico ideale $(CH_2CHR)_n$ avente una catena di lunghezza infinita non contiene atomi di carbonio asimmetrici, poichè le due porzioni di catena sono da considerare equivalenti.

Se si definiscono configurazioni assolute secondo le convenzioni di CAHN, INGOLD e PRELOG (*), una metà degli atomi di carbonio asimmetrici di una molecola di un polimero vinilico isotattico ideale di *lunghezza finita* ha configurazione *R* e l'altra metà configurazione *S*, semprechè eventuali differenze nei gruppi terminali siano inesistenti o trascurate. Seguendo quella regola, la configurazione assoluta di un insieme $Xabcd$ è determinata dalla configurazione spaziale di detto insieme. Le lettere *a*, *b*, *c*, *d*, designano qui atomi o gruppi attaccati all'atomo centrale *X*, disposti in ordine di priorità. Questo ordine è quello di numeri atomici decrescenti degli atomi attaccati direttamente a *X*. Se due di questi atomi hanno lo stesso numero atomico la priorità relativa è determinata dai numeri atomici degli atomi ad esso attaccati ecc.

Poli(ossido di propilene) *isotattico* o poli(metil)etossamero, $it-[CH_2CH(CH_3)O]_n$:



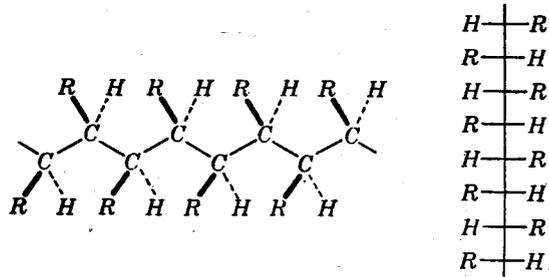
e/o:



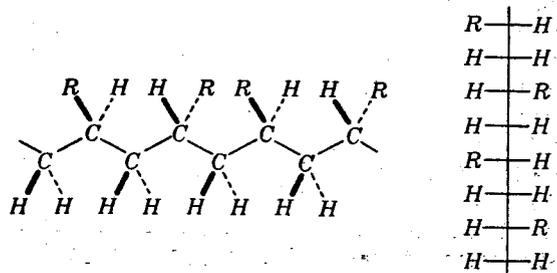
Un *polimero sindiotattico* è un polimero tattico in cui l'unità base convenzionale possiede, come componente della catena principale, un atomo di carbonio con due sostituenti laterali differenti, e questi sostituenti sono disposti in modo tale che un ipotetico osservatore avanzando lungo i legami della catena principale trova configurazioni steriche opposte di questi atomi in catena appartenenti ad unità base convenzionali successive (la vera unità base ha così grandezza doppia della unità base convenzionale).

Per esempio:

polietilidene *sindiotattico* o poli(metil)metamero *sindiotattico*, $st-[CH(CH_3)]_n$:

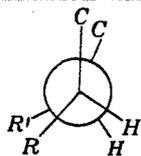
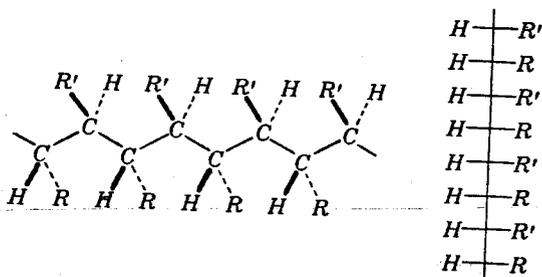


polipropilene *sindiotattico* o poli(metil)etamero *sindiotattico*, $st-[CH_2CH(CH_3)]_n$:



Un *polimero diisotattico* è un polimero la cui unità base convenzionale possiede, tra i componenti della catena principale, due atomi di carbonio aventi ciascuno due differenti sostituenti laterali, le cui orientazioni steriche in unità successive sono tali che la molecola è isotattica rispetto alla configurazione di corrispondenti atomi di ciascuno dei tipi, considerato separatamente. Esistono due tipi di polimeri diisotattici, che differiscono per le configurazioni steriche di questi due tipi di atomi di carbonio. Per distinguerli faremo uso della terminologia *treo-eritro*, già applicata a composti organici di basso peso molecolare.

Un polimero *eritro-diisotattico* è un polimero diisotattico in cui le configurazioni dei due stereocentri nell'unità base convenzionale, come viste dall'ipotetico osservatore, sono uguali. In una molecola di un polimero eritro-diisotattico di formula generale $(CHRCHR)_n$, supposta estesa in conformazione *zig-zag*, i sostituenti di un tipo (R) sono tutti da una parte del piano contenente gli atomi in catena e i sostituenti dell'altro tipo (R') sono tutti dall'altra parte. In proiezione di FISCHER tutti i sostituenti R e R' sono dalla stessa parte della linea che rappresenta la catena principale. In una rappresentazione di NEWMAN (5) di una conformazione « eclissata » di due atomi in catena consecutivi in cui l'ulteriore successivo atomo in catena è sovrapposto a quello immediatamente precedente, R è sovrapposto ad R' ed H ad H . Per es. poli-pentene-2 eritro-diisotattico o poli(1-etil)(2-metil)etamero eritro-diisotattico, *eit*- $[CH(CH_3)CH(C_2H_5)]_n$:

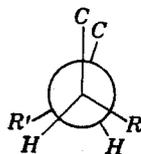
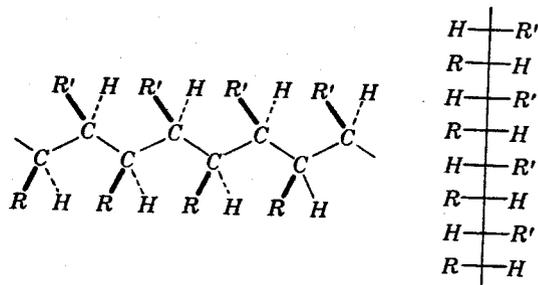


(qui e in altri esempi che seguiranno R' denota un gruppo etilico ed R uno metilico, come negli esempi precedenti).

Un polimero *treo-diisotattico* è un polimero diisotattico in cui le configurazioni dei due stereocentri di ciascuna unità base convenzionale, come viste dall'ipotetico osservatore, sono opposte. In una molecola di un polimero *treo-diisotattico* di formula generale $(CHRCHR)_n$, supposta estesa in conformazione *zig-zag*, i sostituenti dei due tipi, R ed R' sono tutti dalla stessa parte del piano contenente gli atomi della catena. In una proiezione di FISCHER R e R' sono da parti opposte della linea che rappresenta la catena principale. In una rappresentazione di NEWMAN di una conformazione eclissata di due atomi di catena consecutivi, in cui l'ulteriore successivo atomo di catena è sovrapposto a quello im-

mediatamente precedente, R è sovrapposto ad H ed H ad R' . Per esempio:

polipentene-2 *treo*-diisotattico o poli(1-etil)(2-metil)etamero *treo*-diisotattico, *tit*- $[CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5)]_n$:

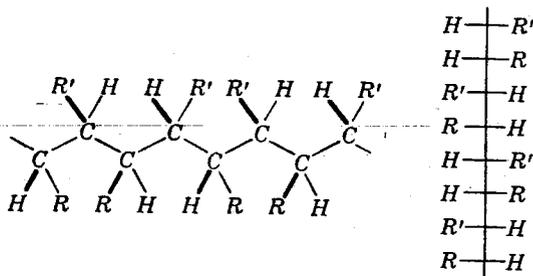


Un polimero *disindiotattico* è un polimero la cui unità base convenzionale possiede, tra i componenti della catena principale, due atomi di carbonio aventi ciascuno due differenti sostituenti laterali, le cui orientazioni steriche in unità successive sono tali che la molecola è sindiotattica rispetto alla configurazione di corrispondenti atomi di ciascuno dei tipi, considerato separatamente.

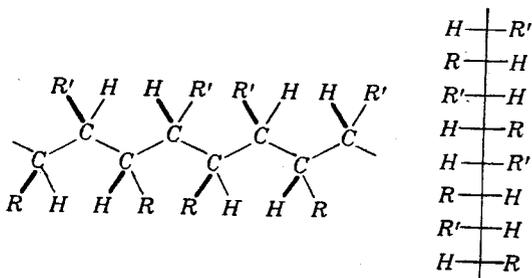
Polimeri eritro-disindiotattici e *treo-disindiotattici* possono essere definiti, descritti e rappresentati in una maniera analoga a quella usata per i corrispondenti tipi di polimeri diisotattici, salvo che la configurazione sterica non può essere rappresentata, per ciascun tipo, da una singola formula tipo NEWMAN (poiché la rappresentazione della seconda metà dell'unità base effettiva è opposta a quella della prima metà).

Per esempio:

polipentene-2 *eritro*-disindiotattico o poli(1-etil)(2-metil)etamero *eritro*-disindiotattico, *est*- $[CH(CH_3)CH(C_2H_5)]_n$:



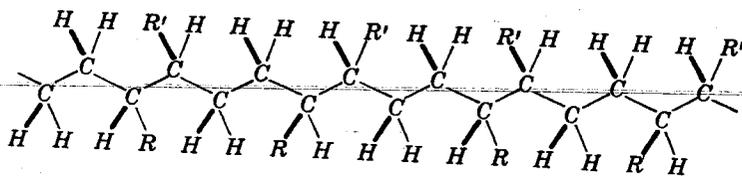
polipentene-2 *treo*-disindiotattico o poli(1-etil)(2-metil)etamero *treo*-disindiotattico, *tst*- $[CH(CH_3)CH(C_2H_5)]_n$:



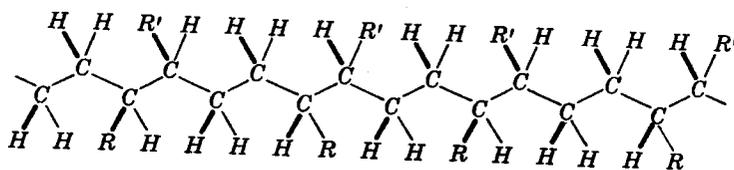
E' da notare che questi due polimeri sono identici (salvo per gruppi terminali), in quanto la scelta della terminologia dipende soltanto da una scelta arbitraria dei confini tra le unità e dalla relazione tra la direzione della catena e la numerazione dei sostituenti. Una polimerizzazione di pentene-2, ad esempio, realizzata in modo tale che i due atomi di carbonio in catena dell'unità abbiano le stesse orientazioni steriche e una polimerizzazione tale che questi due atomi abbiano orientazioni steriche opposte, danno luogo allo stesso polimero quando questo è disindiotattico. Per questo, può essere sufficiente, a molti fini, denominare polimeri di questo tipo semplicemente come disindiotattici con abbreviazione *st.* L'ulteriore prefisso *eritro* o *treo* può essere usato solo se si desiderano specificare le relative configurazioni dei due atomi in ciascuna unità, scelta con una data sequenza di atomi.

Una situazione indeterminata esiste pure se atomi successivi in catena, costituenti stereocentri, sono separati da altri atomi in catena e questi costituiscono segmenti di interruzione uguali e adirezionali.

Se, procedendo in una data direzione lungo la catena, i segmenti tra un atomo stereocentro di tipo *A* ed uno di tipo *B* differiscono da quelli tra un atomo *B* ed un atomo *A*, esiste una differenziazione tra le strutture *eritro* e *treo*. In tal caso possono essere utilizzati i corrispondenti prefissi, come nei seguenti esempi relativi ad un copolimero alternato di pentene-2 e di etilene.



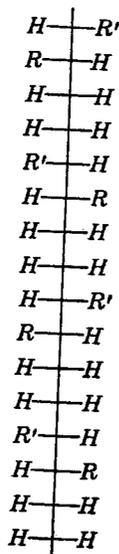
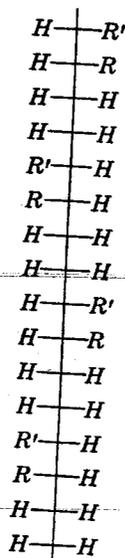
Esempio 1 - Poli(pentene 2-co-etilene) *eritro*-disindiotattico o poli(1-etil)(2-metil)butamero *eritro*-disindiotattico:

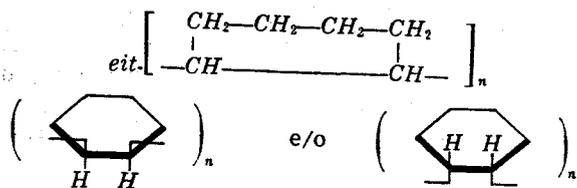


Esempio 2 - Poli(pentene-2-co-etilene) *treo* disindiotattico o poli(1-etil)(2-metil)butamero *treo*-disindiotattico:

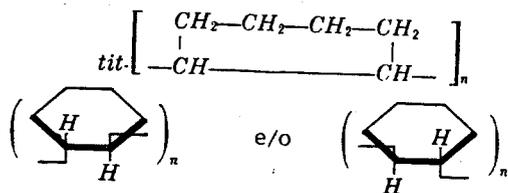
La tassa di un polimero stereoregolare in cui sono anelli incorporati nella catena principale, può essere indicata e classificata come quella dei polimeri ditattici senza anelli.

Considerando la catena principale come passante attraverso l'anello secondo il cammino più breve (se i due cammini sono diversi), gli atomi in anello che non sono inclusi in questa catena, ma sono legati direttamente a due atomi di essa, possono, a questo scopo, essere trattati come sostituenti laterali. I più semplici tipi di polimeri stereoregolari con anelli asimmetrici rientrano così nelle designazioni dei polimeri diisotattici e disindiotattici. Nei tipi *eritro* i legami sulla catena principale d'ingresso e di uscita dell'anello hanno orientamento *cis*, cioè sono dalla stessa parte di un piano mediano dell'anello. Nei tipi *treo* detti legami hanno invece orientamento *trans*. Per esempio [cfr. il terzo ed il quinto esempio della regola 16 in (1)]: policicloesene *eritro*-diisotattico o policicloesenamero-2 *eritro*-diisotattico:

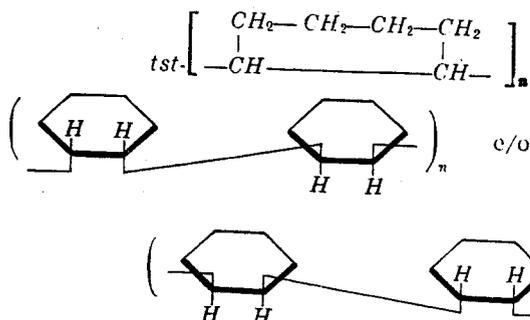




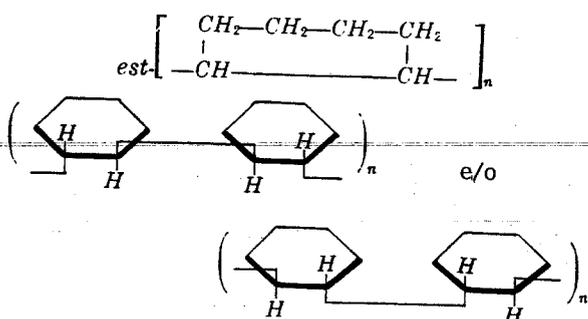
poli(cicloesene *treo*-diisotattico o poli(cicloesenamero-2 *treo*-diisotattico):



poli(cicloesene *treo*-disindiotattico o poli(cicloesenamero-2 *treo*-disindiotattico):



poli(cicloesene *eritro*-disindiotattico e poli(cicloesenamero-2 *eritro*-disindiotattico):



Nomi delle strutture e formule.

Un polimero lineare può essere denominato e indicato con una formula in due modi: 1) in base al suo reale o ipotetico metodo di preparazione da un monomero; 2) in termini dell'unità base della molecola (cfr. rif. (1) pp. 272 e 273). Così un polimero composto di molecole aventi la composizione di normali paraffine ad elevato peso molecolare può essere designato come polietilene (lineare), $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$, o come polimetamero, $(\text{CH}_2)_n$. Un polipropilene lineare $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$, può anche essere chiamato poli(metil)etamero, con la stessa formula (*).

Allo scopo di rendere possibile la designazione sistematica della stereoregolarità in alti polimeri, si propongono le seguenti regole da aggiungere a quelle in precedenza fissate (1).

(*) Nel precedente rapporto (1) diverse unità base erano indicate nella formula con l'indice *p*. Qui sarà usato l'indice *n*, conformemente all'uso comune.

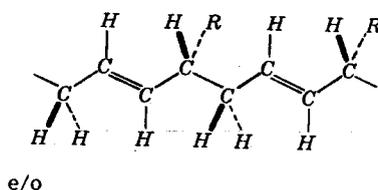
Regola 17: Il tipo di stereoregolarità in un polimero isotattico, sindiotattico, *eritro*-diisotattico, *treo*-diisotattico, *eritro*-disindiotattico o *treo*-disindiotattico, e l'assenza di stereoregolarità in un polimero atattico, possono essere indicati nel nome con l'aggettivo appropriato e nella formula col corrispondente prefisso: *it*, *st*, *eit*, *tit*, *est*, *tst* o *at*. Le unità base da usare per polimeri sindiotattici ed atattici sono le « unità base convenzionali », definite trascurando le configurazioni steriche; ciò anche se la vera unità base di un polimero sindiotattico è doppia di quella *e*, in senso stretto, non vi è una vera unità base per un polimero atattico.

Esempi di nomi e formule conformi a questa regola sono stati dati nel precedente paragrafo.

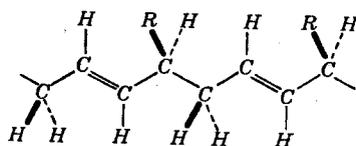
Regola 18. Se un polimero è tattico per stereoisomeria sia rispetto ad un atomo tetraedrico sia del tipo *cis-trans*, il primo tipo deve essere specificato per primo in nomi e formule.

Esempi:

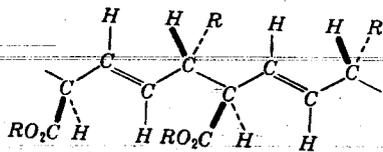
poli(1-metil)but-2-enamero *iso-trans*-tattico, *it*-[*trans*- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$]_n:



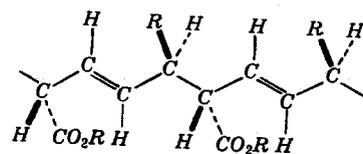
e/o



poli(1-metossicarbonil)(4-metil)but-2-enamero *eritro-di-iso-trans*-tattico, *eit*-[*trans*- $\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$]_n:



e/o



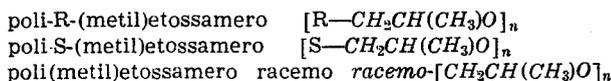
Regola 19 - La tassià di un polimero stereoregolare nella cui catena principale sono incorporati anelli, può essere indicata e classificata come ditassià. Considerando la catena principale passante attraverso l'anello per il cammino più breve (se i due possibili cammini sono diversi), il legame che connette ogni atomo in anello costituente stereocentro con un atomo di anello non appartenente alla catena principale è da considerare, per la designazione della tassià, come legame tra sostituente laterale e catena principale.

Regola 20 - Se la tassià di un polimero isotattico è dovuta ad atomi asimmetrici con valenza non superiore a 4 (l'asimmetria dei quali risulta da differenze tra atomi o gruppi atomici vicini, piuttosto che da differenze tra le lunghezze della catena principale nelle due direzioni o differenze tra gruppi terminali), le configurazioni steriche assolute di questi atomi possono essere determinate ed indicate con le lettere « R » ed « S » (oppure « r » ed « s » nel caso di atomi pseudo-asim-

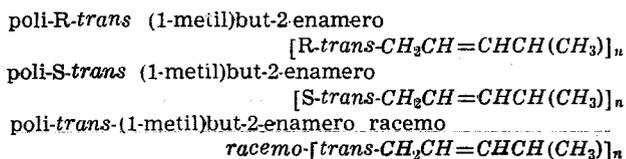
metrici), secondo le regole proposte da CAHN, INGOLD e PRELOG (4).

Queste designazioni non sono chiaramente applicabili a semplici polimeri vinilici isotattici e sindiotattici data l'assenza di atomi *localmente* asimmetrici. Anzi esse non possono essere propriamente applicate (senza ulteriori precisazioni) se le configurazioni assolute di atomi corrispondenti in ciascuna unità base non sono identiche in ciascuna catena del polimero ed in tutte le sue molecole. Come nel caso di composti a basso peso molecolare però, una miscela racemica di un ugual numero di molecole delle due forme enantiomorfe può essere indicata nel nome e nella formula mediante designazioni di entrambe le forme. Queste dovrebbero essere poste prima del prefisso « poli » nel nome e prima della parentesi che racchiude la formula dell'unità base, poichè altrimenti si potrebbe erroneamente ritenere che si intendesse designare un polimero atattico. E' tuttavia da raccomandare che per polimeri aventi un solo stereocentro R-S nell'unità base, sia usato il prefisso o suffisso *racemo* invece della designazione R-S.

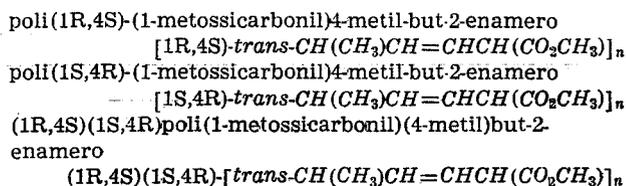
Esempi:



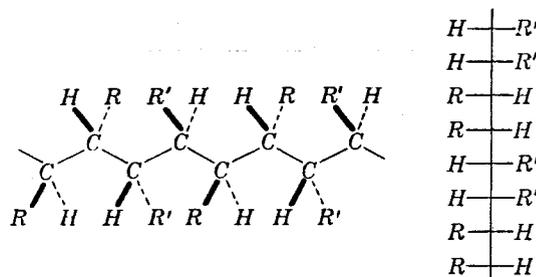
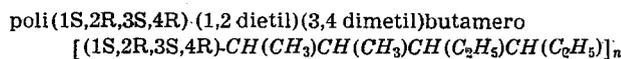
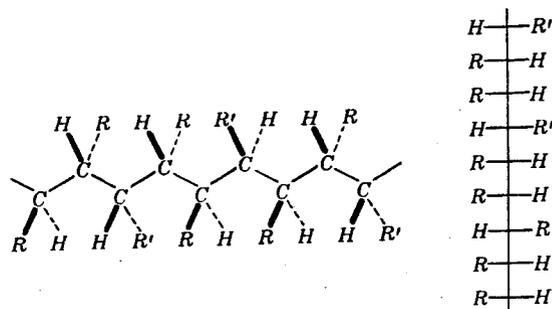
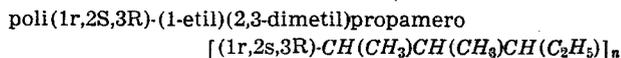
Queste denominazioni e formule rappresentano, rispettivamente, un polimero composto esclusivamente da molecole aventi la struttura indicata dal primo diagramma dato sopra per poli(ossido di propilene) isotattico, un polimero composto esclusivamente da molecole aventi la struttura indicata dal secondo diagramma, e un polimero composto da uguali numeri di macromolecole di questi due tipi.



Questi esempi si riferiscono, rispettivamente, ai due polimeri rappresentati dai primi due diagrammi negli esempi della regola 18 e a una miscela racemica di questi due.



Questi esempi denotano, rispettivamente, i polimeri rappresentati dagli ultimi due diagrammi negli esempi della regola 18 e una miscela racema dei due.



M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX, H. MARK

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Polymer Sci. 8, 257 (1952). Traduzione francese: Suppl. a Bull. Soc. Chimique France. Traduzione tedesca: Makromol. Chemie 38, 1 (1960).
- (2) G. NATTA, F. DANUSSO, J. Polymer Sci. 34, 3 (1959); Chimica e Industria 40, 743 (1958).
- (3) G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, Chimica e Industria 42, 255 (1960); J. Polymer Sci. 43, allegato n. 142 (1960); Makromol. Chemie 38, 13 (1960).
- (4) R. S. CAHN, C. K. INGOLD, V. PRELOG, Esperientia 12, 81 (1956).
- (5) M. S. NEWMAN, « Steric Effects in Organic Chemistry ». Wiley, New York 1956, p. 10.

Ricevuto il 31 gennaio 1964.