

NOMENKLATURA I TERMINOLOGIJA iz područja polimera i polimernih materijala, V.2

DEFINICIJE KOJE SE ODNOSU NA STEREOKEMIJSKI ASIMETRIČNE POLIMERIZACIJE

Preporuke IUPAC 2001.
Preporuke HDKI i HKD 2005.

Prevela
VIDA JARM

Recenzenti
VLADIMIR RAPIĆ
ZVONIMIR JANOVIĆ

SADRŽAJ

Uvod	25
Definicije	26
1. Asimetrična polimerizacija	26
2. Asimetrična kirogena polimerizacija	26
3. Asimetrična polimerizacija uz razlikovanje enantiomera	27
Literatura	28

Međunarodni savez za čistu i primjenjenu kemiju, IUPAC

Sekcija za makromolekule

Povjerenstvo za nomenklaturu makromolekula*

Definicije koje se odnose na stereokemijski asimetrične polimerizacije**

IUPAC-ove preporuke 2001.

Priredili:

K. Hatada^{1,+}, J. Kahovec², M. Barón³, K. Horie⁴, T. Kityama⁵, P. Kubisa⁶, G. P. Moss⁷, R. F. T. Stepto⁸, E. S. Wilks⁹

¹Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan; ²Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Praha 6, Czech Republic; ³Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano, Villanueva 1324, Buenos Aires, 1426 Argentina; ⁴Department of Organic & Polymer Materials Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, Japan; ⁵Department of Chemistry, Osaka University, Graduate School of Engineering Science, Toyonaka, Osaka, 560-8531 Japan; ⁶Centrum Badan Molek. Makromolek., Polska Akademia Nauk, Sienkiewicza 112, PL-90 363 Łódź, Poland; ⁷Department of Chemistry, Queen Mary, University of London, Mile End Road, London, E1 4NS, UK; ⁸Polymer Science and Technology Group (MMSC), University of Manchester and UMIST, Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, UK; ⁹113 Meriden Drive, Canterbury Hills, Hockessin, DE 19707, USA

Prevela:

Vida Jarm,

Rudolfa Bičanića 18, 10 000 Zagreb

Sažetak: Iako se asimetričnom polimerizacijom bave mnogi znanstvenici s područja polimera, kako na sveučilištu tako i u

* Članovi Komisije tijekom pripreme ovog izvještaja (1995.–2001.):

Naslovni članovi: M. Barón (Argentina, pridruženi član od 1992., naslovni član od 1996., tajnik od 1998.); K. Hatada (Japan, pridruženi član od 1988., naslovni član od 1990.); M. Hess (Njemačka, pridruženi član od 1996., naslovni član od 1998.); K. Horie (Japan, pridruženi član od 1996., naslovni član od 1998.); J. Kahovec (R. Češka, pridruženi član od 1988., naslovni član od 1992.); T. Kitayama (Japan, pridruženi član od 2000.); E. Maréchal (Francuska, pridruženi član od 1992., naslovni član od 1994.); W. V. Metanovski (SAD, pridruženi član od 1988, naslovni član od 1992.); V. P. Shibaev (Rusija, pridruženi član od 1996., naslovni član od 1988.); R. F. T. Stepto (Vel. Brit., pridruženi član od 1988. naslovni član od 1990, predsjednik od 1992.); W. J. Work (SAD, pridruženi član od 1986., tajnik do 1998.).

Pridruženi članovi: J. V. Alemán (Španjolska, do 1996.); Jung-Il jin (Koreja, nacionalni predstavnik od 1992., pridruženi član od 1994.); O. Kramer (Danska, od 1996.); P. Kratochvíl (R. Češka, na-

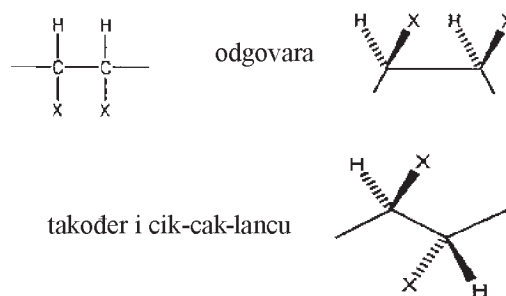
industriji, do sada nijedan od IUPAC-ovih dokumenata ne obrađuje podjelu i definicije reakcija koje se odnose na asimetričnu sintezu polimera. Ovaj izvještaj daje definicije asimetričnih i sličnih polimerizacija uključujući i primjere koji objašnjavaju njihovo značenje. Asimetričnu polimerizaciju čine dvije glavne skupine, "asimetrične kirogene polimerizacije" i "asimetrične polimerizacije uz razlikovanje enantiomera".

UVOD

Radna skupina zahvaljuje prof. Pierreu Sigwalt za njegov doprinos u oblikovanju ovog dokumenta. On ga je započeo još 1981., no tada nije došlo do slaganja niti u Povjerenstvu niti s vanjskim specijalistima organske kemije. Ovaj je izvještaj nastavak tog rada uz pomoć IUPAC-ove Povjerenstva za nomenklaturu organske kemije.

Dosad su publicirane definicije osnovnih pojmova koji se odnose na reakcije polimerizacije¹⁻³ i na stereokemijske definicije i oznake za polimere,⁴ no nema podataka o reakcijama asimetrične sinteze polimera. Cilj je ovog izvještaja preporučiti podjelu i definicije iz područja asimetričnih polimerizacija kojima se mogu proizvesti optički aktivni polimeri.

Rotirana Fischerova projekcija uprijebljena je za prikaz glavnog polimernog lanca u vodoravnoj liniji, kako je spomenuto i u prijašnjim IUPAC-ovim izvještajima.^{1,4} Zato na svakom pojedinom ugljikovom atomu glavnog lanca vodoravne crte predstavljaju veze usmjerene od ugljikovog atoma ispod ravnine papira, dok okomite crte predstavljaju veze usmjerene od ugljikovog atoma iznad ravnine papira. Prema tome bi rotirana Fischerova projekcija*** odgovarala



slovni član i predsjednik do 1992.); P. Kubisa (Poljska od 1996.); K. Matyjaszewski (SAD, do 1998.); I. Meisel (Njemačka, od 1998.); S. Penczek (Poljska, od 1994.); E. S. Wilks (SAD, od 1998.).

Drugi pridonijeli ovom izvještaju: A. D. Jenkins (Vel. Brit., predsjednik do 1986., pridruženi član do 1988.); I. Mita (Japan, naslovni član do 1990., pridruženi član do 1992.); P. Sigwalt (Francuska, naslovni član do 1984., pridruženi član do 1986.); T. Tsuruta (Japan, naslovni član do 1980., pridruženi član do 1984.).

** Definitions Relating to Stereochemically Asymmetric Polymerizations, IUPAC Recommendations 2001, *Pure Appl. Chem.*, **74** (6) (2002) 915–922.

*** Obično se u Fischerovim projekcijama izostavljaju ugljikovi atomi glavnog lanca⁵. No, u području makromolekularne kemije simboli elemenata u glavnom lancu ne izostavljaju se i obično se prikazuju rotiranim Fischerovim projekcijama.⁴

DEFINICIJE

1. Asimetrična polimerizacija

Polimerizacija koja protječe na nesimetričan način u smislu kiralnosti i pod utjecajem kiralnih značajki prisutnih u jednoj ili više komponenata reakcijskog sustava.

Opaska 1.1

Asimetričnom polimerizacijom općenito nastaje polimer koji sadrži nejednake množine kiralnih središta suprotne konfiguracije.

Opaska 1.2

Kiralne značajke mogu biti prisutne u monomerima, otapalima, inicijatorima, katalizatorima i nosačima.

Opaska 1.3

Polimerizacija je definirana kao proces pretvorbe monomera ili smjese monomera u polimer.^{1,2} Prema tome definicija asimetrične polimerizacije uključuje homopolimerizaciju i kopolimerizaciju.

Opaska 1.4

Neke stereospecifične polimerizacije daju taktičke polimere⁴ koji sadrže smjesu jednakih iznosa parova enantiomernih polimernih molekula. Na primjer, u slučaju polimerizacije koja daje izotaktički polimer produkt se sastoji od jednakih iznosa enantiomera $-(R-)_1$, $-(R-)_1+1$, $-(R-)_1+2$, i $-(S-)_1$, $-(S-)_1+1$, $-(S-)_1+2$,; ovdje $-R-$ i $-S-$ predstavljaju ponavljane enantiomerne konfiguracijske jedinice. Produkt bi se mogao smatrati smjesom polimernih racemata jer je racemat definiran kao ekvimolarna smjesa enantiomera.⁵ Takve bi se polimerizacije mogle nazvati "polimerizacije uz nastajanje racemata" kao što je "kirogena polimerizacija uz nastajanje racemata" (vidi opasku 2.4) i "polimerizacija uz nastajanje racemata i razlikovanje enantiomera" (vidi opasku 3.2).

Polimerizacijama prokiralnih supstituiranih etena nastaju ataktički polimeri koji se obično sastoje od jednakih iznosa enantiomernih polimernih molekula. Međutim, uporaba naziva "uz nastajanje racemata" nije pogodna u slučajevima gdje se smjesa polimernih racematnih molekula istog stupnja polimerizacije sastoji od velikog broja diastereoizomera.

2. Asimetrična kirogena polimerizacija

Asimetrična polimerizacija u kojoj nastale polimerne molekule sadrže jedan (ili više) novi(h) tip(ova) elemenata kiralnosti koji nisu bili nazočni u polaznom monomeru (monomerima).

Opaska 2.1

Novi elementi kiralnosti stvoreni tijekom polimerizacije mogu biti novi tipovi kiralnih središta u polimernim molekulama (vidi opaske 2.2; 2.4 i 2.5) ili mogu proizići iz uzvojitosti (heličnosti) polimernih molekula (vidi opasku 2.3).

Opaska 2.2

U asimetričnim kirogenim polimerizacijama nekih prokiralnih monomera, kao u primjerima 2.1 i 2.2, u svakom se stupnju

polimerizacije stvara bar jedno novo kiralno središte u glavnom lancu, a to vodi do toga da svaka polimerna molekula ima istu konfiguraciju (*R* ili *S*) u odgovarajućem središtu kiralnosti.

Opaska 2.3

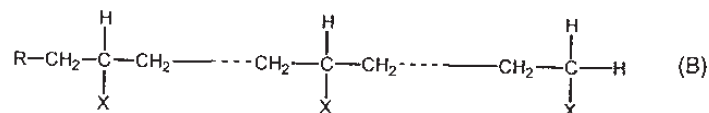
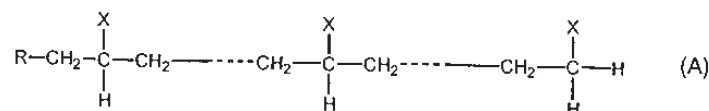
Neke asimetrične kirogene polimerizacije daju uzvojite (helične) polimerne molekule samo jednog smjera navoja, pa su obično radi heličnosti optički aktivne (vidi primjere 2.5, 2.6 i 2.7). Takve se polimerizacije nazivaju "asimetrične helično-kirogene polimerizacije".

Opaska 2.4

U nekim polimerizacijama nastaju jednake količine enantiomernih polimernih molekula, a svaka polimerna molekula sadrži u glavnom lancu jedan tip središta kiralnosti koji nije bio prisutan u polaznom monomeru. Nastali je polimer optički neaktivan, a polimerizacija nije asimetrična kirogena polimerizacija. Takva se polimerizacija naziva "kirogena polimerizacija uz nastajanje racemata". Polimerizacije prikazane primjerima 2.5, 2.6 i 2.7 provedene su uz uporabu optički aktivnog inicijatora odgovarajućeg racemata, i primjeri su za "kirogene polimerizacije uz nastajanje racemata". Drugi je primjer polimerizacija penta-1,3-diena uz optički aktivni inicijator odgovarajućeg racemata (vidi primjer 2.1) kojom nastaje izotaktički produkt.

Opaska 2.5

U nekim polimerizacijama vinilnih monomera koje daju izotaktički polimer može se, uporabom optički aktivnog inicijatora, postići da se u svakom stupnju propagacije stvara stereo-ponavljana jedinica⁴ jednog tipa središta kiralnosti. Prema tome, te polimerizacije daju samo jedan tip enantiomerne polimerne molekule (*A* ili *B*), i to su asimetrične kirogene polimerizacije. Optička aktivnost tako dobivenih izotaktičkih polimera vrlo je mala ili premala za određivanje. Može se smatrati da takve polimerne molekule imaju ravninu simetrije ako je njihov stupanj polimerizacije tako velik da je prisutnost terminalnih skupina zanemariva.



U uobičajenim polimerizacijama vinilnih polimera koje daju izotaktičke polimere, nastaju jednake količine enantiomernih polimernih molekula (*A*) i (*B*), pa polimerizacije nisu asimetrične nego kirogene polimerizacije uz nastajanje racemata.

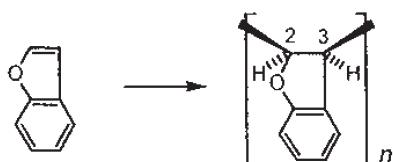
Primjer 2.1

Polimerizacija penta-1,3-diena 1,4-adicijom uz uporabu optički aktivnog katalizatora daje optički aktivni polimer čije ponavljane konfiguracijske jedinice imaju pretežno jedan tip središta kiralnosti.



Primjer 2.2

Polimerizacija benzofurana s optički aktivnim inicijatorom daje optički aktivni polimer, poli[(2*R*,3*S*)-2,3-dihidrobenzofuran-2,3-diil], koji sadrži pretežno jedan tip stereoponavljanih jedinica.



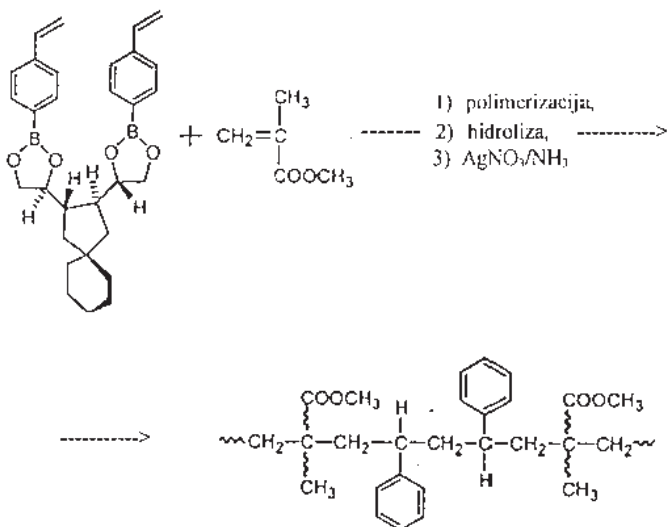
Primjer 2.3

Polimerizacija *cis*-2,3-dimetiltiirana s optički aktivnim inicijatorom daje optički aktivni polimer, poli[(*R,R*)-sulfandiil-(1,2-dimetiletilen)], koji sadrži pretežno *RR* ponavljane konfiguracyjske jedinice. Inverzija konfiguracije se događa pri otvaranju prstena, što daje uzastopne monomernne jedinice s dvama jednakim središtima kiralnosti.



Primjer 2.4

Kopolimerizacija monomera koji se sastoji od dvije jedinice stirena vezane na kiralnu templatnu molekulu s komonomerom (npr. metil-metakrilatom) daje, nakon uklanjanja kiralnih templatnih molekula, kopolimere velike optičke aktivnosti. U tom su slučaju za optičku aktivnost odgovorne stirenske dijade *S,S*-konfiguracije odijeljene od dugih stirenskih dijada jedinica komonomera.



Primjer 2.5

Polimerizacija voluminoznih metakrilnih estera (npr. trifenilmetil-metakrilata) uz uporabu optički aktivnog anionskog

inicijatora može dati izotaktički polimer, poli{1-metil-1-[(trifenilmetoksi)karbonil]etilen}, velike optičke aktivnosti zbog stvaranja uzvojitih (heličnih) polimernih molekula s jedinicama pretežno jednog smjera kiralnosti.



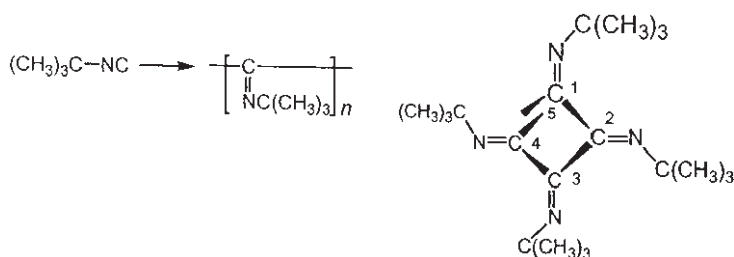
Primjer 2.6

Polimerizacijom trikloroacetaldehida u masi uz uporabu optički aktivnog inicijatora daje izotaktički polimer, poli{oksi-[(triklorometil)metilen]}, velike optičke aktivnosti zbog nastajanja uzvojitih polimernih molekula s jedinicama pretežno jednog smjera kiralnosti.



Primjer 2.7

Polimerizacija *tert*-butil-izocijanida uz uporabu optički aktivnog inicijatora daje optički aktivni polimer sastavljen od heličnih polimernih molekula s jedinicama pretežno jednog smjera kiralnosti.



poli(*tert*-butylimino)metilen

(Izgled desne uzvojnice duž osi uzvojnice; monomerna jedinica 5 je ispod jedinice 1)

3. Asimetrična polimerizacija uz razlikovanje enantiomera

Asimetrična polimerizacija u kojoj polazeći od smjese enantiomernih molekula monomera, polimerizira samo jedan enantiomer.

Opaska 3.1

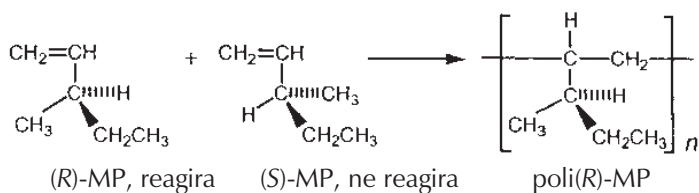
Stereoselektivna se polimerizacija definira kao polimerizacija u kojoj polimerna molekula nastaje iz smjese stereoizomernih molekula monomera ugrađivanjem samo jedne stereoizomerne vrste.¹ Prema tome, asimetrična polimerizacija uz razlikovanje enantiomera je "stereoselektivna polimerizacija" u kojoj sve polimerne molekule nastaju ugrađivanjem samo jedne stereoizomerne vrste.

Opaska 3.2

Polimerizacija u kojoj, polazeći od racemata kiralnog monomera, nastaju jednake količine dviju vrsta polimernih molekula, a svaka vrsta sadrži monomernu jedinicu jednog enantiomera naziva se "polimerizacija uz nastajanje racemata i razlikovanje enantiomera". Dobiveni je polimer optički neaktivan (vidi opasku 2.4).

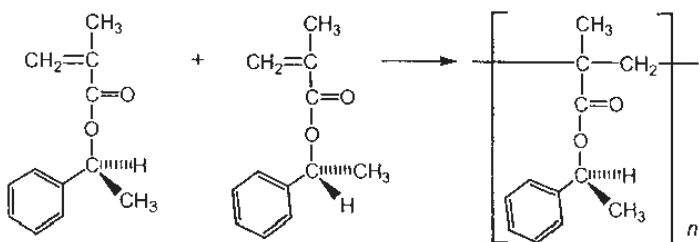
Primjer 3.1

Polimerizacija racemičnog 3-metilpent-1-ena (MP) uz uporabu optički aktivnog katalizatora može dati optički aktivni polimer i to djelomično asimetričnom plimerizacijom, pri čemu je jedan od dva enantiomera reaktivniji, a preostaje optički aktivna monomerna smjesa.



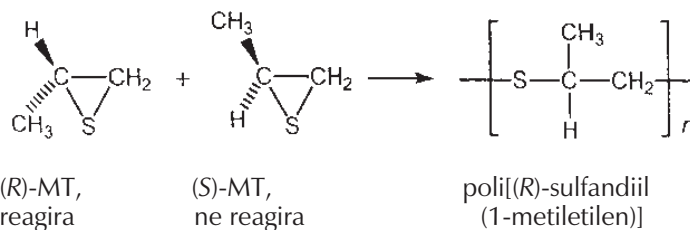
Primjer 3.2

Polimerizacija racemičnog 1-feniletil-metakrilata (PEMA) uz uporabu kiralnog kompleksa Grignardovog reagensa s diaminom kao inicijatoru može proteći reakcijom samo jednog od dva enantiomera i dati optički aktivni polimer.



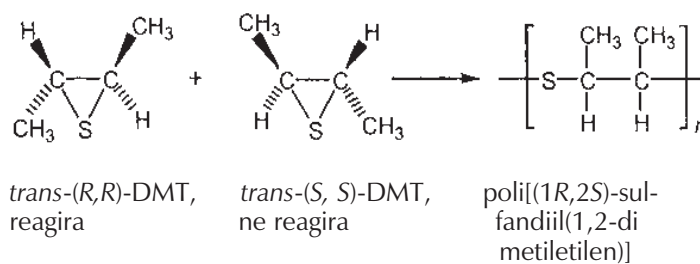
Primjer 3.3

Polimerizacija racemičnog metiltiirana (MT) uz uporabu optički aktivnog inicijatora može proteći reakcijom samo jednog od dva enantiomera i dati stereoregularne polimerne molekule građene od samo jedne vrste ponovljanih konfiguracijskih jedinica, kao rezultat potpune retencije ili potpune inverzije konfiguracije na središtu kiralnosti monomera. Sljedeća jednadžba pokazuje slučaj potpune retencije konfiguracije monomera u nastalom polimeru koji je optički aktivan.



Primjer 3.4

Polimerizacija racemičnog *trans*-2,3-dimetiltiirana (DMT) uz uporabu optički aktivnog inicijatora može proteći reakcijom samo jednog od dva enantiomera dajući stereoregularne ali optički neaktivne, nekiralne polimerne molekule kao rezultat inverzije konfiguracije napadnutog ugljikovog atoma.



Literatura

- International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, "Basic definitions of terms relating to polymers", *Pure Appl. Chem.* **40** (1974) 473-491. (Obnovljeno u ref. 2). Hrvatski prijevod: *Kem. Ind.* **37** (10) (1988) B32-B38.
- IUPAC, "Glossary of basic terms in polymer science", *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 2287-2311. Hrvatski prijevod: *Kem. Ind.* **47** (12) (1998) B5-B19.
- IUPAC, "Basic classification and definitions of polymerization reactions", *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 2483-2486. Hrvatski prijevod: *Kem. Ind.* **47** (12) (1998) B3-B4.
- IUPAC, "Stereochemical definitions and notations relating to polymers", *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 733-752. Hrvatski prijevod: *Kem. Ind.* **37** (10) (1988) B38-B50.
- IUPAC, "Basic terminology of stereochemistry", *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 2193-2222. Hrvatski prijevod: Osnovno stereokemijsko nazivlje, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2001.