DOI：10.14028/j.cnki.1003-3726.2001.02.012

高分子命名注释第 18 号

E·S·Wilks*

（美国化学会高分子化学部命名委员会）

（本注释中文版系应作者 E·S·Wilks 的要求，由何嘉松** 译自 *Polym·Prepr*.**2000**，41(1)，6a—11a）

重复结构单元：规则的运用

在这一高分子命名注释（以下简称“注释”）中，我们综述了如何正确地书写和命名以结构为基础表述的聚合物的重复结构单元。在已出版的文献中，有相当数量的以结构为基础的表述根据化学文摘服务（CAS）和国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）确定的规则来看是不正确的。不仅是图示经常不对，名称也常常不是略去了、不正确的便是以来源为基础了。也许不可否认，在一篇论文中为了了解一个聚合物的组成不必给出它正确的结构表述和名称。但是，总是不能正确地写出以结构为基础的表述是很危险的。因为，这会在论文作者中清楚地散布、并使人们越发相信不存在任何规则，或是允许忽视规则。确实存在规则！ 忽视规则就是阻碍正常的交流。不去学习与遵循这些规则所导致的结果是出版物中的图示越来越不统一，也使检索出版文献的人徒劳。当那些不知道规则的人检索象化学文摘注册档案（Chemical Abstracts' Registry File）这样组织很好的数据库时，会因找不到他们所要找的结构而垂头丧气，且得出结论：(1)因为他们没有找到，便说数据库里没有；或者(2)他们怀疑数据库里可能有，但是他们找不到，不知道为什么，便放弃了；(3)他们知道问题所在，但是他们没有技巧去解决。

检索 CAS 注册档案的人值得学习规则。许多重复结构单元的屏幕显示图象是横着反转的，这可能会不幸地归因于误解了正确的取向。命名重复结构单元的规则与这些单元在屏幕上的显示没有关系。

发表聚合物论文的人值得熟悉这些规则并应用于所发表的结构表述。本注释为一些常见的线形高分子提供导则，但并不想成为这一论题的完整教程。

CAS 和 IUPAC 已经同意建立识别、取向和命名重复结构单元的一整套规则。CAS 在“索引导则”上发表了这一导则[1a]。发表于“规则、单束有机高分子的命名”[2]中的 IUPAC 建议书是以美国化学会 1968 年的建议书为基础的[3]。CAS 命名一个高分子为 poly（重复结构单元），而 IUPAC 用“poly（重复组成单元）”。这两个术语在本质上是同义词。在本注释中我们将使用“重复结构单元”。CAS 和 IUPAC 的命名原则基本上是一致的，但是从两个体系衍生出的重复结构单元的名称有时是不同的，这儿将举出实例。本注释只讨论以结构为基础的高分子的表述。

完整过程中的各个步骤如下。

(1)重复单元的识别：这一步较容易完成。画出至少含有两个重复单元的较大链段。

(2)重复单元的取向：这是最困难的一步。下面给出了一些简单的重复结构单元的准确指导。而对所有规则的完整叙述则超出了本注释的范围。

(3)完整重复单元的命名：根据有机化学通常的命名规则，完整的重复结构单元命名为一个双键的有机基团。这一步可有可无，但是它对于写论文或检索的人常常是有用的。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

现在来一步步地详细叙述。

(1)识别:画出足够长的一个链段,它至少含有两个完整的单元。通过链中两个亚单元(也叫多价自由基)之间的任何一个单键画上一个左方括号。沿着链从左往右读过去,直至你刚在它左边画过一个左方括号的、下一个同样的亚单元,在它的左边通过单键画上一个右方括号。在右方括号外面写上下标 n。这样就识别了重复结构单元。

例 1.1　假定一个链有 7 个不同的亚单元,随意地称作 P、Q、R、S、T、U 和 V,它们以‥P—R—T—V—U—S—Q—P—R—T—V—U—S—Q—‥的次序键接。

(a)在靠近这一序列左端的某个位置,如通过 T 和 V 之间的单键画上一个左方括号,就得到‥P—R—T—[V—U—S—Q—P—R—T—V—U—S—Q—‥。

(b)沿着链从左到右读过去,直到下一个 V,在它的左边通过单键画一个右方括号,就得到‥P—R—T—[V—U—S—Q—P—R—T—]V—U—S—Q—‥。

(c)在右方括号外面写上下标 n。这就识别了重复结构单元—[V—U—S—Q—P—R—T—]$_n$—。

注:(1)优先通过单键画方括号,然后才是多价键(见下述的规则 F);(2)如果在链中没有单键或非环的键,这一高分子是梯形的(见例 1.2);它们的取向需要一整套复杂的规则,这已超出本注释的范围[1,4]。

例 1.2

(2)取向:重复结构单元的正确取向意味着可能它不得不重画。一个正确取向的重复结构单元在它最左面有高级亚单元,其余的亚单元按下述的程序从左往右读。为了给前一步已识别的重复结构单元取向,需要 6 个重要的规则(下述 A 至 F)[5]。

规则 **A**:亚单元的优先顺序是:(a)杂环,(b)非环的杂原子,(c)碳环和(d)只含碳原子的链。在本注释的例子中用“>”表示“优先于”。

表 1　表述规则 A 的例子

例号	例子[a]	示范的规则
2A1	2,5-thiophenediyloxy(不是 oxy-2,5-thiophenediyl)	杂环>非环杂原子
2A2	oxy-*p*-phenylene(不是 *p*-phenyleneoxy)	非环杂原子>碳环
2A3	*p*-phenylenemethylene(不是 methylene-*p*-phenylene)	碳环>碳链
2A4	oxymethylene(不是 methyleneoxy)	非环杂原子>碳链

[a] 在 1,4 双取代苯衍生物中的位置数字 1,4,可以用小写斜体字母 *p* 代替,但是最好用数字 1,4[6]。

对含多种杂环的链,还有更进一步的规则[1b],但它太复杂故不在这里重复。为了决定优先顺序,这里只举一个例子。

例 2A5:3,5-pyridinedily>2,5-thiophenediyl(氮杂环>非氮杂环),因此有

对于含杂原子的链,其优先顺序为:O,S,Se,Te,N,P,As,Sb,Bi,Si,Ge,Sn,Pb,B,Hg。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

例 2A6：—O—C—C—S—C—C—，不是—S—C—C—O—C—C—，因为 O＞S；因此有：

对于含多种类型碳环的链，有更进一步的规则[1b]，但它太复杂故不在这里重复，为了决定优先顺序，这里只举一个例子。

例 2A7：1,4-cyclohexanediyl＞1,3-cyclopentanediyl（大环＞小环），因此有：

规则 **B**：按规则 **A** 确定的，从优先的亚单元（最优先的是多价自由基）按最短的路径（最小的原子数）到（a）在重复结构单元中同样的亚单元又一次出现为止，然后（b）到下一个最优先的亚单元，如此继续[1a]。这一规则指明了在优先亚单元确定之后，沿链读的方向。表 2 给出了几个例子。

表 2 表述规则 B 的例子

例号	例子	示范的规则
2B1	—O—C—O—C—C—（不是—O—C—C—O—C—）	B(a)：到下一个同样亚单元的最短路径
2B2	—O—C—S—C—C—（不是—O—C—C—S—C—）	B(b)：从优先亚单元到次优先亚单元

如果运用规则 **B** 导致一个以上可能的路径，就取最高度取代的路径来解决，尼龙 66 就是个好例子（见表 3）。

表 3 “相等路径长度”情况的分辨

例号	例子	示范的规则
2B3	—NH—CO—$(CH_2)_4$—CO—NH—$(CH_2)_6$—（不是—NH—$(CH_2)_6$—NH—CO—$(CH_2)_4$—CO—，不是—CO—$(CH_2)_4$—CO—NH—$(CH_2)_6$—NH—）	通过 adipoyl 或 hexamethylene，N—到—N 路径长度是一样的，就取较高度取代的路径，如通过 adipoyl。

规则 **C**：在亚单元中对于原子的任一排列，不饱和比饱和的优先[1a]。

表 4 表述规则 C 的例子

例号	例子
2C1	—CF＝CF—CH＝CH— ＞ —CF＝CF—CH_2—CH_2— ＞ —CHF—CHF—CH_2—CH_2—
2C2	1,4-phenylene ＞ 2,5-cyclohexadiene-1,4-diyl ＞ 2-cyclohexene-1,4-diyl ＞ cyclohexane-1,4-diyl
2C3	2,5-furandiyl ＞ 2,5-dihydro-2,5-furandiyl ＞ tetrahydro-2,5-furandiyl

规则 **D**：如果有取代基，在重复结构单元中的相同亚单元（自由基）依次按（a）最大数字，（b）最低位次和（c）取代基最早的字母顺序的原则来选择。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

表 5　表述规则 D 的例子

例号	例子	示范的取代基规则
2D1	2,5-dichloro-*p*-phenylene ＞ 2-bromo-*p*-phenylene	D(a):最大数字
2D2	2,5-dimethyl-*p*-phenylene ＞ 2,6-dichloro-*p*-phenylene	D(b):最低位次
2D3	2-bromo-*p*-phenylene ＞ 2-chloro-*p*-phenylene	D(c):最早的字母顺序

规则 **E**:碳链中重键的选择如果与重复结构单元的取向规则不冲突的话,取尽可能低的位次。

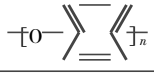
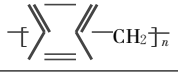
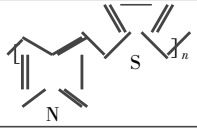
表述规则 **E** 的例子:(1)由 1,3-butadiene 以所谓的“1,4”模式聚合得到的 poly(1,3-butadiene)常常在出版物中被错写为$-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-$;它应该写成$-(CH=CH-CH_2-CH_2)_n-$,即双键必须指定为尽可能低的位次,而它的 CAS 重复结构单元名称为 poly(1-butene-1,4-diyl);(2)poly(2-methyl-1,3-butadiene),也称作“polyisoprene”,应该写成$-[C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2]_n-$;(3)同样,应该是$-(O-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-)_n$而不是$-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$(O 仍是带头原子,双键取尽可能低的位次)。

规则 **F**:当定义一个重复结构单元时,如果括弧能画过单键的话,就绝不要画过重键(CAS 没有把这一条说成是规则,但是举了例子[1a])。

例 2F1　 　不是　

(1)命名:以亚单元在已取向的重复结构单元(从左到右)中的次序来命名亚单元,按次序(从左到右)写出亚单元的名称;用括弧把它们括起来;在组合起来的亚单元前面加上“poly”。由于 CAS 和 IUPAC 的命名有一些不同,在上面表 1,2,3 中已举出的例子在表 6 中又重复一下,以比较 CAS 和 IUPAC 的名称。

表 6　一些高分子的 CAS 9CI[a] 与 IUPAC 名称的比较

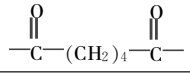
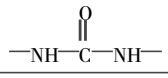
例号	结构	CAS 高分子名称[a]	IUPAC 高分子名称
2A1		poly(2,5-thiophenediyloxy-1,4-ph=enylene-1,2-ethanediyl)[b]	poly(thiophene-2,5-diyloxy-*p*-phe=nyleneethylene)[b]
2A2		poly(oxy-1,4-phenylene)	poly(oxy-*p*-phenylene)
2A3		poly(1,4-phenylenemethylene)	poly(*p*-phenylenemethylene)
2A4	$-[O-CH_2]_n-$	poly(oxymethylene)	poly(oxymethylene)
2A5		poly(3,5-pyridinediyl-2,5-thi=ophenediyl)[b]	poly(pyridine-3,5-diylthiophene-2,5-diyl)
2B1	$-[O-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$	poly(oxymethyleneoxy-1,2-ethanediyl)	poly(oxymethyleneoxyethylene)
2B2	$-[O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2]_n-$	poly(oxy-1,2-ethanediylthio-1,2-ethanediyl)	poly(oxyethylenethioethylene)
2B3	$-[NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-(CH_2)_6]_n-$	poly[imino(1,6-dioxo-1,6-hex=anediyl)imino-1,6-hexanediyl][b]	poly(iminoadipoylhexane-1,6-diyl)

a:在本注释中使用的 CAS 命名是所谓的“9CI 命名”,它在 1972 年的第九版合编索引的前言中作了介绍。在这儿采用的原因如第九版合编索引规则和一篇期刊论文[7]中所述;b:等号“=”是用于表示名称在转行时的分段,没有空格或连字符。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

由于本程序的这一部分不可避免地涉及亚单元命名的知识，详细列出所有名称对于不太熟悉它们的人来说应该是很有用的，但是这儿显然不可能。如上所述，本文只是一个介绍，不是完整的教程。表 7 中只举了少数几个例子作为引导。CAS 出版了一个较大的表(但是仍不完整)[1e]。其中许多可以用作重复结构单元命名中亚单元的名称。请注意表 7 中的两点：(1)有些双自由基的 CAS 和 IUPAC 名称是一样的，而其它则不(比较例 1-11)；(2)对于包含两个以上亚单元的结构，CAS 不再使用俗名[8]，而 IUPAC 则仍使用(比较例 12-14)。

表 7 经常遇到的双价键自由基的 CAS 9CI 与 IUPAC 名称的比较

例号	结构	CAS 9CI 名称	IUPAC 名称
1	—O—	oxy	oxy
2	—S—	thio	thio
3	—NH—	imino	imino
4	—N=	nitrilo	nitrilo
5	$—CH_2—$	methylene	methylene
6	—CH=	methylidyne	methylidyne
7	$—CH_2—CH_2—$	1,2-ethanediyl	ethylene
8	$—CH_2—CH_2—CH_2—$	1,3-propanediyl	propane-1,3-diyl
9	$—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$	1,4-butanediyl	butane-1,4-diyl
10	—CH=CH—	1,2-ethenediyl	vinylene
11		1,4-phenylene[a]	*p*-phenylene[a]
12		(1,6-dioxo-1,6-hexanediyl)[b]	adipoyl[d]
13		carbonyl-1,4-phenylenecarbonyl[c]	terephthaloyl[c,d]
14		iminocarbonylimino[8]	ureylene[e]

[a] 这一系列中的其它两个是 1,2-phenylene(= *o*-phenylene)和 1,3-phenylene(= *m*-phenylene)；

[b] 这一系列中其余的可以保险地推出，如(1,2-dioxo-1,2-ethanediyl)=oxalyl；(1,3-dioxo-1,3-propanediyl)=glutaryl；等等。按此表达的含有取代基的化合物(即“络合物”)必须加括号；

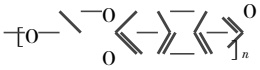
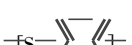
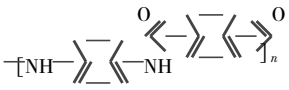
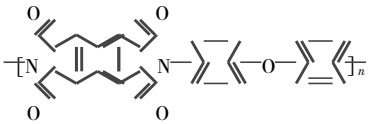
[c] 这一系列中的其它两个是 carbonyl-1,2-phenylenecarbonyl (=phthaloyl)和 carbonyl-1,3-phenylenecarbonyl (=isophthaloyl)；

[d] IUPAC 名称，如 adipoyl，terephthaloyl，ureylene 等只有在它们不与取向规则冲突时才可用。

为了更进一步举例，表 8 列出了一些商品聚合物的 IUPAC 名称和它们正确的重复结构单元表述。个别的给出了 CAS 名称。对于 acetylenic，acrylic，methacrylic，ethylenic 和 vinyl 高分子，CAS 的原则是使用以来源为基础的表述，相应地给出了名称。于是，poly(vinyl alcohol)的 CAS 名称(第 8 行)是 ethenol 均聚物，其 CAS 表述是$(CH_2=CH—OH)_x$，即以来源为基础，而不是以结构为基础。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

表 8　商品聚合物的例子(也见表 6 中的例 2B3)

例号	重复结构单元	俗名;CAS 聚合物名称[a]	典型的 IUPAC 聚合物名称
1	$-[CH_2]_n-$	Polyethylene; 不是书写或命名成重复结构单元	poly(methylene)
2	$-[CH(Me)-CH_2]_n-$	Polypropylene; 不是书写或命名成重复结构单元	poly(1-methylethylene)
3	$-[O-CH_2-CH_2]_n-$	poly(oxy-1,2-ethanediyl)	poly(oxyethylene)
4	$-[O-(CH_2)_4]_n-$	poly(oxy-1,4-butanediyl)	poly(oxybutane-1,4-diyl)
5		Poly(ethylene terephthalate)(PET);poly(oxy-1,2-ethanediyloxycarbonyl-1,4=phenylenecarbonyl)[b]	poly(oxyethyleneoxyterephthaloyl)
6	$-[NH-C(=O)-(CH_2)_5]_n-$	Nylon-6; poly[imino(1-oxo-1,6-hexanediyl)]	poly[imino(1-oxohexane-1,6-diyl)]
7		RYTON® PPS;[c]poly(phenylene sulfide);poly(thio-1,4-phenylene)	poly(thio-*p*-phenylene)
8	$-[CH(OH)-CH_2]_n-$	Elvanol®;[c]poly(vinyl alcohol); 不是书写或命名成重复结构单元	poly(1-hydroxyethylene)
9		Kevlar®;[c] poly(imino-1,4-phenyleneiminocarbon=yl-1,4-phenylenecarbonyl)	poly(imino-*p*-phenyleneimino=terephthaloyl)
10		Kapton®;[c] poly[5,7-dihydro-1,3,5,7-tetraoxobenzo[1,2-*c*:4,5-*c*′]dipyrrole-2,6(1*H*,3*H*)-diyl)-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene]	poly[5,7-dihydro-1,3,5,7-tet=raoxobenzo[1,2-*c*:4,5-*c*′]dipyr=role-2,6(1*H*,3*H*)-diyl)-*p*-phen=yleneoxy-*p*-phenylene]

[a] 检索者需要知道,对于单组分和双组分缩聚聚合物,CAS 在注册档案中经常使用以来源为基础的和以结构为基础的表述。通常这两个记录不是可以交叉检索的(例外见注 b)。于是,第 9 行的 polymide 有两个表述(以来源为基础的和以结构为基础的),每一个有其自己的 CAS 注册号(RN)。若要保证彻底检索参考文献,必须检索这两个注册号。

[b] 对于这一聚合物有例外,重复结构单元的注册号 25038-59-9 是择优注册号(PR);注册档案记录中也引用了交替注册(AR)中的三个注册号和许多删去的注册号(DR)。在注册档案中检索择优注册号以给出一个行号,接下来用这个行号在 CAPlus 档案中寻找,以检索 PR 记录、AR 记录和所有 DR 记录的参考资料。单独检索 PR,或 PR 加上三个 AR,并不保证检索完全。

[c] 注册商标:Phillips 石油公司(RYTON® PPS);DuPont(Elvanol®,Kevlar®,Kapton®)。

如果知道重复结构单元的端基,就可用合适的自由基名称加上希腊字母“α-”和“ω-”来命名。在称为索引名的聚合物 CAS 择优名称中,端基的表述加在聚合物的名称后面。如果结构是按照上面的规则排序的,那么 α-端基是接在重复结构单元左端的端基。首先引用它,不管字母顺序如何[1a]。例子见表 9。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

表 9 带端基的重复结构单元的例子

例号	重复结构单元	CAS 聚合物名称[a]	IUPAC 聚合物名称
1	$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$	α-hydro-ω-hydroxypoly(oxy-1,2-ethanediyl)	α-hydro-ω-hydroxypoly (oxyethylene)
2	$Cl-(CH_2)_n-CCl_3$	α-chloro-ω-(trichloromethyl)poly(methylene)	α-chloro-ω-(trichloromethyl)poly(methylene)
3	$Cl_3C-(CF_2-CH_2)_n-Cl$	α-(trichloromethyl)-ω-chloropoly(1,1-difluoro-1,2-ethanediyl)	α-(trichloromethyl)-ω-chloropoly(1,1-difluoroethylene)

[a] 这里给出了 CAS 未倒置的名称以便与 IUPAC 名称比较。聚合物的 CAS 索引名均倒置,如:poly(oxy-1,2-ethanediyl),α-hydro-ω-hydroxy-。

参考文献:

[1] CAS:Index Guide,Appendix IV (? 1998).Chemical Abstracts Service,2540 Olentangy River Road,P.O.Box 3012,Columbus,OH 43210;(a) Section 222-Description of CAS Polymer Indexing Rules;(b) Section 138-Description of Ring Seniority;(c) Section 294-Illustrative List of Substituent Prefixes.

[2] IUPAC."Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers".Pure Appl Chem,1976,48,373—385.重印为 Chapter 5 in "Compendium of Macromolecular Nomenclature" (The Purple Book).Blackwell Scientific Publications,Oxford,1991.

[3] ACS."A Structure-Based Nomenclature for Linear Polymers".Macromolecules 1968,1,193—198.

[4] IUPAC."Nomenclature of Regular Double-Strand (Ladder and Spiro) Oragnic Polymers".Pure Appl Chem,1993,65,1561—1580.

[5] 这些规则标上字母只是为了在本注释中讨论时条理清晰,它们在 CAS 或 IUPAC 中并不一致。

[6] Panico R,Powell W H,Richer J-C."A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (recommendations 1993)".Blackwell Scientific Publications,Oxford,1993,[ISBN 0-63203-488-2];see section R-0.1.6.1.

[7] Donaldson N,Powell W H,Rowlett R J,White R W,Yorka K V."Chemical Abstracts Index Names for Chemical Substances in the Ninth Collective Period (1972—1976)".J Chem Doc,1974,14,3—15.

[8] 在 294 节中给出的一些化合物或"络合物"的名称(见参考文献 1c),是用于代用命名中的双自由基,而不是重复结构单元的亚单元的顺序。例如,—NHCONH—结构命名为(carbonyldiimino);这将用在如(carbonyldiimino)diacetic acid 那样的名称中。这个名称与重复结构单元中亚单元—NH—C(=O)—NH—顺序的命名毫无关系。因此,注意使用 294 节中名称的注意事项。

* 通讯地址:CR&DD,Barley Mill Plaza P-14/1288,E.I.du Pont de Nemours and Co.(Inc.),P.O.Box 80014,Wilmington,DE 19880-0014.

获美国化学会 *Polymer Preprints* 许可重印。

** 通讯地址:中国科学院化学研究所,分子科学中心,工程塑料国家重点实验室,北京 100080。

欧洲聚合物联合会举办"弹性体 2001"培训班

由欧洲一流科学家讲授有关弹性体和橡胶材料系列课程

时间:2001 年 6 月 4～8 日 地点:意大利 Gargnano (BC)

报名通讯处:Elastomers 2001 c/o Mrs.Elisa Taburoni

Dept.of Chemistry & Chemical Industry University of Pisa

Via Risorgimento,35 56126-PISA (Italy)

Fax +39—050—918320 or 918260

注册费:400 欧元 网址:http://www.elastomers2001.org

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk