

乙烯基单体的结构与聚合类型之间的关系

于 翔,袁冠英,李玘璇,迟长龙*,李 玥

(河南工程学院 材料与化学工程学院,郑州 450007)

摘要:连锁(链式)聚合反应是制备高分子化合物的一类重要反应,也是《高分子化学》课程学习的一项重要知识内容。在讲授连锁聚合反应中,乙烯基单体对聚合类型的选择性一直是高分子化学教学过程中的一个重点及难点问题。本文从取代基的诱导效应、共轭效应及取代基常数三个方面定性、定量地讨论了取代基电子效应的方向和强度,并以偏二氯乙烯与偏二氟乙烯、丙烯酸甲酯与醋酸乙烯酯为例分析了两组单体对聚合类型存在差异性的原因,以期帮助学生理解乙烯基单体对聚合类型的选择性。

关键词:单体结构;聚合类型;电子效应;取代基常数

连锁(链式)聚合反应是制备高分子化合物的一类重要反应,也是《高分子化学》课程学习的一项重要知识内容。在讲解连锁聚合反应的时候,首先遇到的问题就是单体对聚合类型的选择性问题。对于羰基化合物和杂环化合物,由于碳-杂原子的电负性不同,因此通常只能发生离子聚合。但是对于乙烯基单体,由于碳碳 π 键兼有均裂和异裂的倾向,所以对聚合机理的选择性比较复杂。例如,氯乙烯只能进行自由基聚合,硝基乙烯只能进行阴离子聚合,异丁烯只能进行阳离子聚合,丙烯腈可以进行自由基聚合和阴离子聚合,而苯乙烯却能按上述三种机理进行聚合。上述烯类单体对于聚合类型的选择性主要源于取代基的电子效应,即诱导效应和共轭效应。一般来讲,带有供电子基团的烯类单体有利于进行阳离子聚合;带有吸电子基团的烯类单体有利于进行自由基聚合和(或)阴离子聚合,若吸电性较弱,则只能进行自由基聚合,若吸电性过强,则只能进行阴离子聚合;带有共轭体系的烯类单体能同时按上述三种机理进行聚合^[1]。然而在实际教学过程中,若简单地按上述规律进行讲解,不仅不能使学生很好地掌握这一知识点,反而会使学生产生各种各样的困惑和疑问。例如氟原子的电负性大于氯原子的,为什么偏二氯乙烯能进行阴离子聚合而偏二氟乙烯却不能;再如烷基乙烯基醚中氧的电负性明显大于碳的,为什么说烷氧基是供电基团而只能进行阳离子聚合。产生上述种种问题的根本原因在于学生在学习过程中没有很好地理解取代基的电子效应所致。

本文从取代基的诱导效应、共轭效应及取代基常数三个方面定性、定量地讨论了取代基电子效应的方向和强度,以期帮助学生理解乙烯基单体对聚合类型的选择性。

1 取代基的诱导效应和共轭效应

取代基的电子效应决定了烯类单体对聚合类型的选择性。具体地讲,是取代基的诱导效应和共轭效应的综合作用将改变双键上电子云密度的分布,影响到活性种的稳定性,产生了对自由基、阴离子和阳离子聚合的选择性。因此使学生理解诱导效应和共轭效应,对掌握烯类单体对聚合类型的选择性这一知识点至关重要。

1.1 取代基的诱导效应

诱导效应(inductive effect)是一种因分子中原子或基团的极性(电负性)不同而引起成键电子云沿着原子链向某个方向移动的效应。

诱导效应通常以氢原子为标准进行比较,当取代基的电负性比氢原子大时表现为吸电子的诱导效应,用 $-I$ 表示;当取代基的电负性比氢原子小时表现为给电子的诱导效应,用 $+I$ 表示^[2]。

诱导效应的强弱可以通过计算基团的电负性值、诱导效应指数,或测量其偶极矩、酸或碱的解离常数来估量不同基团的诱导效应大小。表 1 列出了一些常见基团的诱导效应指数 I 。

表 1 一些基团的电负性和诱导效应指数 I ^[3~5]
Table 1 The Index (I) of Electronegativity and Induction Effect of some substituent groups^[3~5]

基团	X_G	I	基团	X_G	I
—F	3.9800	0.3314	—NO ₂	3.1734	0.5793
—Cl	3.1600	0.1368	—OCOCH ₃	3.2572	0.2425
—OCH ₃	3.1844	0.1838	—COOCH ₃	3.0124	0.1878
—CN	2.6725	0.1691	—COCH ₃	2.7086	0.1310
—N(CH ₃) ₂	2.7892	0.0638	—COOCH ₂ CH ₃	3.0132	0.1968
=O	3.4400	0.5208	—Br	2.9600	0.0992
=NR	2.8519	0.2966	—I	2.6600	0.0409
—N ⁺ (CH ₃) ₃	6.4371	0.5665	≡N	3.0400	0.5294
—C(CH ₃) ₃	2.4516	—0.0191	—O [—]	3.2680	—0.3380

注:表中数值负值表示供电子诱导效应,正值表示吸电子诱导效应。

从表 1 可以看出:(1)同一周期中,从左到右取代基的 $-I$ 效应增加,例如 $-F>-OR>-NR_2>-CR_3$;(2)同一主族中,自上而下取代基的 $-I$ 效应减弱,例如 $-F>-Cl>-Br>-I$;(3)与碳原子直接相连的基团不饱和程度越大,则其 $-I$ 效应越强,例如 $=O>-OR, \equiv N>=NR>-NR_2$;(4)中心原子带有正电荷的比不带正电荷的同类基团的 $-I$ 效应强(如 $-N^+R_3>-NR_2$),而中心原子带有负电荷的比同类不带负电荷的基团的 $+I$ 效应强(如 $-O^->-OR$)。

一些常见基团的诱导效应顺序如下:

吸电子基团: $NO_2>CN>F>Cl>Br>I>C \equiv C>OCH_3>OH>C_6H_5>C=C>H$

供电子基团: $(CH_3)_3C>(CH_3)_2CH>CH_3CH_2>CH_3>H$

1.2 取代基的共轭效应

共轭效应(conjugated effect),又称离域效应,是指共轭体系中由于原子间的相互影响而使体系内的 π 电子(或 p 电子)分布发生变化的一种电子效应。凡共轭体系上的取代基能降低体系的 π 电子云密度,则这些基团有吸电子共轭效应,用 $-C$ 表示;凡共轭体系上的取代基能增高共轭体系的 π 电子云密度,则这些基团有给电子共轭效应,用 $+C$ 表示^[2]。

根据参与共轭的原子数与电子数的关系,共轭体系(用符号 π_n^m 表示, m 表示电子数, n 表示参与共轭的原子数)有等电子共轭($m=n$)、富电子共轭($m>n$)、缺电子共轭($m<n$)之分。一般来说,对于富电子共轭都属于供电子共轭(如氯乙烯),对于缺电子共轭(如烯丙基正离子)和电负性大于碳的原子参与的等电子共轭(如丙烯腈)一般都属于吸电子共轭^[6],图 1 为三种共轭体系的示意图。

共轭效应的强弱和方向可以通过计算基团的共轭效应参数或测量其偶极矩来初步判断,表 2 为一些常见基团的共轭效应参数 R_C 。

从表 2 中数据可以看出如下规律:(1)同一周期中,随中心原子的原子序数增大,原子的电负性越大,越不容易失电子,所以基团的 $+C$ 效应减弱,如 $-NR_2>-OR>-F$;(2)同一主族中,随中心原子的原子

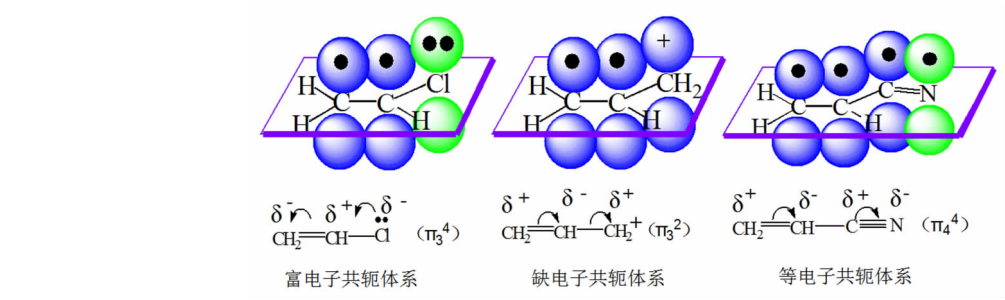


图 1 共轭体系示意图

Figure 1 The schematic diagrams of conjugative systems

表 2 一些基团的共轭效应参数 R_C [7]

Table 2 The parameters (R_C) of conjugative systems of some substituent groups [7]			
基团	R_C	基团	R_C
—F	—0.265	—OCCOCH ₃	—0.180
—Cl	—0.150	—COCG ₃	+0.200
—OCH ₃	—0.450	—COOCH ₃	+0.220
—CN	+0.235	—COOCH ₂ CH ₃	+0.215
—Br	—0.160	—O [—]	—0.775
—I	—0.150	—N(CH ₃) ₂	—0.630
—OH	—0.495	—SH	—0.195
—NO ₂	+0.265		

注：表中数值负值表示供电子共轭效应，正值表示吸电子共轭效应。

序数增大,原子半径越大, p 轨道与双键中的 π 轨道重叠越困难,电子离域程度小,所以基团的 +C 效应减小,如—F>—Cl,—OH>SH;(3)中心原子带负电荷的基团的+C 效应更强,如—O[—]>—OR。

2 取代基常数

取代基的电子效应是决定烯类单体对聚合类型选择性的主要因素。它的方向及强度由取代基的诱导效应和共轭效应共同决定。然而取代基的共轭效应和诱导效应方向有的一致,有的却不一致。例如丙烯腈中氰基的共轭效应和诱导效应都是吸电子的,因此总的电子效应是吸电性的,而对于氯乙烯和甲基乙烯基醚,从诱导效应上看取代基 Cl 和 OCH₃ 都是吸电性的,从共轭效应上看都属于供电性的(均为富电子共轭体系 π_3^4),但总的电子效应却一个是吸电性的,一个是供电性的,导致聚合机理产生很大的差别,一个只能进行自由基聚合,一个只能进行阳离子聚合。

从上面的分析可知,对于诱导效应和共轭效应方向相反的烯类单体,其聚合类型的选择性关键在于如何判断取代基的电子效应方向及强度。通常来讲,表征苯环上取代基电子效应有两类重要的参数:一类是 Hammett 取代基常数,一类是电子自旋离域效应。在实际教学中,可引入 Hammett 取代基常数来帮助学生判断取代基电子效应的方向及相对强弱。表 3 列出了几种常见乙烯基单体的 Hammett 取代基常数,从表中可以看出,在诱导效应和共轭效应这两种作用下,不同单体所表现出的电子效应相差较大。当两种效应方向相同时,取代基的电子效应会被加强,如丙烯酸甲酯($\delta=0.45$)、丙烯腈($\delta=0.66$)等不仅能进行自由基聚合,还能进行阴离子聚合,而硝基乙烯($\delta=0.78$)的这两种效应都较强,所以只能进行阴离子聚合;而当这两种效应相反时,则会使占主导作用的那种效应减弱,如氯乙烯($\delta=0.23$)中占主导作用的是吸电子诱导效应,但由于供电子共轭效应的存在,使得取代基的吸电子效应会被减弱,所以只能进行自由基聚合,甲基乙烯基醚($\delta=-0.27$)情况则正好相反。

表 3 乙烯基单体的取代基常数 δ ^[8]

Table 3 The constants of substituent groups of vinyl monomers^[8]

单体名称	结构式	取代基常数 δ	聚合类型
氟乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	0.06	自由基聚合
1,1-二氟乙烯 *	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	0.12	自由基聚合
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	0.23	自由基聚合
醋酸乙烯酯	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	0.31	自由基聚合
1,1-二氯乙烯 *	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	0.46	自由基、阴离子聚合
丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	0.45	自由基、阴离子聚合
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	0.66	自由基、阴离子聚合
硝基乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	0.78	阴离子聚合
α -氰基丙烯酸乙酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$	1.15	阴离子聚合
1,1-二氰基乙烯 *	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$	1.32	阴离子聚合
甲基乙烯基醚	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$	-0.27	阳离子聚合
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-0.17	配位聚合
异丁烯 *	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-0.34	阳离子聚合

注:带 * 号的部分为按单个取代基效应的两倍计算得到。

3 几种常见乙烯基单体对聚合类型选择性的问题分析

问题 1:为什么偏二氯乙烯能进行阴离子聚合,而偏二氟乙烯却不能?

在实际教学中经常有学生会产生这样的疑问:氟原子的电负性大于氯原子,为什么偏二氯乙烯能进行阴离子聚合,而偏二氟乙烯却不能。产生上述疑问的原因是学生只考虑了取代基的诱导效应,而忽略了共轭效应。在氯乙烯和氟乙烯中,氯原子和氟原子与碳碳双键均形成了四电子三中心的供电子 $p-\pi$ 共轭体系,但氟原子以 $2p$ 轨道与碳原子的 $2p$ 轨道交盖,由于 p 轨道的形状、大小、能量与碳的 $2p$ 轨道接近,轨道重叠多,所以导致 p 电子的离域越易,供电共轭作用越强。这种效应对取代基电子效应的影响从取代基常数上看越发明显,氯乙烯的取代基常数为 0.23,而氟乙烯的仅有 0.06。若不考虑基团的相互作用效应,用单个取代基效应的两倍估算偏二氯乙烯和偏二氟乙烯的电子效应,偏二氯乙烯的取代基常数可达到 0.46,而偏二氟乙烯的仅有 0.12,这也就解释了偏二氯乙烯能进行阴离子聚合,而偏二氟乙烯却不能。

问题 2:醋酸乙烯酯为什么不能进行阴离子聚合?

在实际教学中,另一个使学生产生困惑的是丙烯酸甲酯与醋酸乙烯酯对聚合类型选择性的不同。如果从能够发生阴离子聚合的单体结构上看,丙烯酸甲酯具有吸电子基团,并且能够形成 $\pi-\pi$ 共轭,因此能够进行阴离子聚合。但常常有学生会问,醋酸乙烯酯也带有酯基,为什么不能进行阴离子聚合?若单纯从醋酸乙烯酯不能形成 $\pi-\pi$ 共轭来解释的话,学生又会问,偏二氯乙烯也不存在 $\pi-\pi$ 共轭但为什么也能进行阴离子聚合呢。对于上述问题如果仅用是否具有 $\pi-\pi$ 共轭来解释显然是不合适的,而应从单体的结构和电子效应的强度来理解。在丙烯酸甲酯结构中,酯基中的羰基直接与碳碳双键相连构成 π_4^4 吸电子共轭体系,虽然酯基上的单键氧与羰基可形成富电子 $p-\pi$ 共轭,使羰基的吸电子能力有所下降,但对乙烯基影响不大,加之酯基的吸电子诱导效应,使其取代基常数可达 0.45(与偏二氯乙烯相当),因此可进行阴离子聚合。而在醋酸乙烯酯中,酯基中的单键氧原子与碳碳双键直接相连形成了四电子三中心的供电子共轭效应,削弱了酯基诱导效应导致的吸电子作用,使其取代基常数变小($\delta=0.31$),因此只能进行自由基聚合^[9,10]。

在上述分析中,取代基常数的引入虽然不能从数值上完全界定乙烯基单体对聚合类型的选择性,但可从一单体的取代基常数和聚合类型判断另一单体的聚合类型。例如已知醋酸乙烯酯的取代基常数为0.31,只能自由基聚合,则取代基常数小于0.31的单体也只能进行自由基聚合;再如丙烯酸甲酯的取代基常数为0.45,可进行阴离子聚合,则取代基常数大于0.45的单体也可进行阴离子聚合。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第四版). 北京: 化学工业出版社, 2007: 60~63.
- [2] 邢其毅. 基础有机化学.上册(第三版). 北京: 高等教育出版社, 2005: 243~246.
- [3] 蒋明谦, 戴萃辰. 化学学报, 1962, 28(5): 275~330.
- [4] 戴益民, 聂长明. 南华大学学报(自然科学版), 2007, 21(2): 64~67
- [5] 聂长明. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(2): 176~180.
- [6] 陈益, 孙夕礼. 化学教育, 2016, 5: 3~7.
- [7] 聂长明, 夏良树. 有机化学, 2000, 20(2): 237~242.
- [8] 曹晨忠. 有机化学中的取代基效应. 北京: 科学出版社, 2003: 69~82.
- [9] 王国建. 高分子通报, 2015, 5: 93~97.
- [10] 李福枝, 石璞, 肖细梅, 等. 化学工程与装备, 2011, 8: 3~4+6.

Relationship between Structure of Vinyl Monomers and Types of Polymerization

YU Xiang, YUAN Guan-ying, LI Qi-xuan, CHI Chang-long*, LI Yue

(*Department of Material and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China*)

Abstract: Chain polymerization is an important reaction to prepare polymer compounds, and is also an important knowledge in the course of polymer chemistry. In the course of teaching chain polymerization, the selectivity of vinyl monomers on polymerisation types has always been a key and difficult problem in process of polymer chemistry teaching. In this paper, the direction and intensity of the substituent electron effect are discussed qualitatively and quantitatively from three aspects: the induction effect, the conjugation effect and the substituent radical constant, then the reasons for the difference in polymerization types between the two groups of monomers were analyzed by using vinylidene chloride and vinylidene fluoride, methyl acrylate and vinyl acetate as examples, in order to help students understand the selectivity of the vinyl monomers on the type of polymerization.

Key words: Monomer structure; Types of polymerization; Electronic effects; Substituent constant