

有机化学知识在分子化学教学中的应用

何冰晶*, 蒋华江, 王庆丰, 刘维均
(台州学院 医药化工学院, 临海 317000)

摘要:《高分子化学》是研究聚合反应机理和聚合方法的一门科学,是高分子材料专业的一门重要专业基础课,它与前期所学课程《有机化学》课程有着非常紧密的联系。有机化学知识在分子化学中的应用有利于调动学生的学习积极性,加深对教学难点的理解,以便提高教学质量,达到更好的教学效果。本文结合分子化学和有机化学的课堂教学实践,就有机化学知识在辅助分子化学教学过程中的应用提出了一些实例和自己的体会。

关键词: 教学; 高分子化学; 有机化学; 应用

《高分子化学》是高分子材料专业的一门重要专业基础课,是研究聚合物的结构、合成原理及其化学反应的一门科学,它以无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四大化学为基础,同时也为后继的专业课程打下必要的理论基础。目前国内使用较广泛的教材是浙江大学潘祖仁教授主编的《高分子化学》(第四版)^[1],该教材以聚合反应的机理和动力学作主线,在内容上更强调基础理论,并配以较多的聚合物品种以及高分子学科发展的前沿成果,内容丰富,逻辑性强。但在实际教学过程中,许多学生反映这门课程所涉及的许多内容较难掌握,一定程度上影响了学习兴趣。的确,《高分子化学》这门课程内容多,概念多,理论新,讲授难度较大;如何改革教学方法来提高学生的学习积极性和兴趣,是值得我们深入思考的课题。

作者在讲授《高分子化学》以及《有机化学》^[2]两门课程中,深刻体会到两者之间的密切联系和相辅相成。高分子化学是在有机化学的基础上发展并分离出来的一门学科,与有机有着千丝万缕的联系,虽然高化与有机相比有其独特而复杂的物质结构、性质和反应机理,但是不可否认高分子反应与有机小分子反应具有高度的相似性,或者可以说是以后者为基础。高分子化学学习中牵涉到众多各类的反应以及一些反应机理,如果能结合已学的有机化学知识,不仅能使学生更加容易理解和接受,而且可以起到温故而知新的教学效果,使学生了解到理论知识学习的价值^[3,4]。本文根据自己多年来的教学实践,就有机化学与高分子化学之间的联系和前者对后者的辅助教学作用提出了一些实例和自己的体会。

1 缩聚反应的副反应

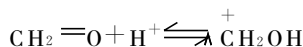
在教材第二章缩聚和逐步聚合中,讲到缩聚反应中的副反应主要有消除、环化、化学降解和链交换反应。(1)消除反应中官能团的分解脱除将危及聚合反应的顺利进行,其中最典型的是脱羧反应。在该部分讲解时可以用提问的方式让学生回顾有机羧酸部分脱羧的内容,让学生回答在什么情况下、何种结构容易发生脱羧反应?(2)环化反应使聚合反应无法进行,而环化与开环是两个逆反应。容易成环的原因也是在有机化学中提及的知识点:若能形成五、六元环化合物则比较稳定,故容易生成。(3)高分子链的化学降解使得聚合度降低。例如,在聚酯和聚酰胺的合成反应中,聚合物分子链中具有一定化学反应能力的酯基或酰胺基比较容易与体系中可能存在的水、醇、羧酸和胺等化合物发生反应。而其本质就是有机化学中学到的羧酸类衍生物的水解、醇解、酸解和胺解反应;(4)链交换反应使分散度变窄,它是发生于两个大分子链之间的副反应。如聚酯与聚酰胺共热,可进行链交换,形成嵌段共聚物聚酯-聚酰胺,其本质就是酯交换和酰胺化反应。

作者简介:何冰晶(1975—),女,博士,副教授,从事高分子化学和有机化学的教学及科研工作,E-mail:icehbj@tzc.edu.cn.

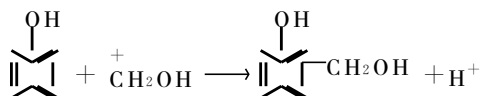
2 酚醛树脂酸碱催化反应机理的理解

在潘祖仁教材中 2.17 中介绍了酚醛树脂,这是世界上最早研制成功并商品化的合成树脂和塑料,其反应可以在酸或碱催化下进行。其实对于该知识点的理解,可以让学生复习有机化学中酚一章中“与羰基化合物的缩合反应”,能够更好地帮助学生理解和把握其催化机理。因羟基是邻对位定位基,使得苯环上邻、对位上的氢原子特别活泼,可与羰基化合物(醛或酮)发生缩合反应。在这些反应中,不论是酸或碱的催化,都是首先生成邻位或对位的羟甲基酚。

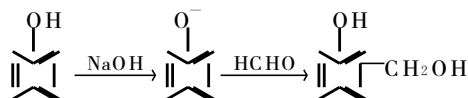
当酸催化时,甲醛先与质子结合:



由于 CH_2^+OH 比甲醛具有更强的亲电性,容易进攻苯环的邻位或对位,发生以下的亲电取代反应:



当碱催化时,苯酚成为苯氧负离子, $-\text{O}^-$ 的定位效应比 $-\text{OH}$ 更强,故苯氧负离子向苯环供电子能力更强,使得邻、对位更加活泼,更加有利于甲醛的进攻。



由此可见,酸催化在于获得更强的亲电试剂有利于苯环上的亲电取代反应的发生,而碱催化在于提高苯环的亲核性,有利于亲电试剂的进攻。通过对已有知识的复习,加深了对有机反应的理解,同时也学习了新的知识,两者相互参照,温故而知新。

3 自由基的稳定性

自由基聚合是高化的重要内容,牵涉到聚合机理、聚合动力学研究等众多方面,而在该章节的教学中自由基的形成、反应及消亡是贯彻整个章节的主线。也就是说,如果我们搞清楚了自由基的形成、自由基的稳定性及反应性、影响自由基形成及反应性的因素就可以学好该部分的内容。而在前期的有机化学中已经学过了小分子自由基的反应,而相关部分知识同样可引申应用到高分子自由基聚合的学习当中去。

例如,教材讲到自由基聚合中的链转移反应时,提到“链自由基向大分子转移一般发生在叔碳氢原子或氯原子上,使得叔碳原子带上独电子,进一步引发单体聚合,就形成支链”。当在课堂中问及学生为什么反应发生在叔碳上? 学生就比较茫然。其实利用在有机中学到知识就可以回答这个问题。在有机化学中讲到自由基的稳定性次序是:叔碳自由基 > 仲碳自由基 > 伯碳自由基,这是由于超共轭效应所致。高分子主链结构上含有仲碳和叔碳,若夺取其上相应的氢,则分别形成仲碳自由基和叔碳自由基,由于叔碳自由基要比仲碳自由基更稳定,也就是说在竞争反应中更容易形成,故一般链转移反应往往夺取的是叔碳原子上的氢原子。而氯原子为什么也容易脱去呢? 这是因为与 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能相比较, $\text{C}-\text{Cl}$ 和 $\text{C}-\text{Br}$ 键的键能较低,键容易断裂。故四氯化碳和四溴化碳的链转移常数较大,常用作调节聚合的溶剂。

又如,烯丙基的自阻聚作用,理解该知识点的关键点在于理解烯丙基自由基的高度稳定性。有机化学中提及当自由基的碳原子上连接有苯基($\text{X}=\text{Ph}$)等具有 π 键的取代基时,便会产生 $p-\pi$ 共轭效应,从而使自由基更稳定。自由基越稳定,就越容易形成。丙烯双键邻位的 αH 活泼,易失去形成有着 $p-\pi$ 共轭效应、稳定的烯丙基自由基,而越稳定的自由基其反应活性则越低,不能再引发链的增长,因此只能与其它自由基结合,使链终止,从而起到了自阻聚的作用

4 电子效应(共轭效应和诱导效应)和位阻效应

有机化学中电子效应和位阻效应是非常重要的内容,涉及化合物及中间体的稳定性、反应机理的选

择、反应历程等众多方面。而这两方面效应同样在分子化学中有着非常重要的体现。

例如,单体对于聚合机理的选择性就与分子结构中的电子效应(共轭效应和诱导效应)密切相关。带吸电子取代基的单体有利于阴离子聚合,带推电子取代基的单体有利于阳离子聚合,而带有共轭体系的烯类单体,由于电子云的流动性大,易诱导极化,故可进行阴离子、阳离子和自由基聚合。此外,单体中取代基的位阻效应对于聚合动力学有着显著的影响:一般1,1-双取代烯类单体易聚合,而1,2-二取代烯类由于位阻效应一般难以均聚或只能形成二聚体。又如,共聚合中单体和自由基的活性均受到取代基的共轭效应、极性效应和位阻效应的影响,只不过影响程度不一而已。而且,在二元共聚合中,表征共聚单体共轭效应和极性效应量度的 Q, e 值可以为我们简单并且直观地选择共聚单体提供指导。

5 嵌段共聚物的制备

潘版《高分子化学》中6.2.4讲到利用活性阴离子聚合,相继加入不同活性的单体进行聚合,就可以制得嵌段共聚物。又提及该法制备嵌段共聚物的关键在于单体加料的先后次序,并非所有活性聚合物都能引发另一种单体聚合, pK_a 值大的单体形成阴离子后,能引发 pK_a 值小的单体;反之,则不能。

对于这部分内容很多学生不是很理解,其实这通过酸碱理论就可以明了。化合物的 pK_a 值越大,即表明该化合物的酸性弱,根据共轭酸碱理论,其共轭碱即相应的负离子的碱性(亲核性)就大;反之, pK_a 值小的化合物其酸性大,而相应的负离子的碱性就弱。阴离子聚合其本质就是强碱性负离子(强亲核试剂)去进攻双键发生亲核加成,产生另一个负离子进行链传递的反应。根据有机酸碱反应理论,要使反应向正方向进行,应是强酸转变成弱酸,或是强碱转变成弱碱。因此, pK_a 大的单体一旦形成负离子,其碱性较强可作为强的亲核试剂去进攻 pK_a 值小的单体,打开双键发生亲核加成,形成碱性相对较弱的负离子;反过来就不行了。根据酸碱理论就可以用 pK_a 值大小来指导嵌段共聚中单体的加料次序。

除了以上提及的,实际上高分子化学中牵涉到有机化学相关知识的部分还有很多。例如,开环聚合中环状单体的开环能力实际便关联了有机化学中脂环烃这一章中的环张力和稳定性的部分;缩聚反应中便关联了有机化学中各类官能团的相互反应和转化的知识,如酯化、酰胺化等;聚合物反应很大一部分实际所应用的就是有机中低分子化合物的许多反应,如氢化、卤化、硝化、磺化、醚化、酯化、水解、醇解、缩醛化、烷基化、氯甲基化等。此外,有机化学实验的实验操作技能和实验基础知识的掌握对于后续的高分子化学等专业实验的顺利进行有着很大的影响。

6 结束语

有机化学的基本理论知识渗透到高分子化学知识体系的方方面面,若能在高分子化学的授课当中,及时引导学生回顾有机化学中的相关知识点,并过渡到要学的新知识上且加以阐述和拓展,让学生在理解原理的基础上领悟相关知识。这种教学方法将有利唤醒学生已学习知识的记忆,调动学习积极性及引导他们将已学知识引申到新知识点,将所学的知识串联起来,在互动的过程中活跃课堂气氛,加深印象,以达到最佳的教学效果。

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.
- [2] 徐寿昌. 有机化学. 第二版. 北京:高等教育出版社,2006.
- [3] 王小龙,何乃普,王九思. 高分子通报,2009,(11):62~65.
- [4] 王家喜. 化学试剂,2009,(04):307~309.

Application of Organic Chemistry Knowledges in the Polymer Chemistry Teaching

HE Bing-jing^{*}, JIANG Hua-jiang, WANG Qing-feng, LIU Wei-jun

(School of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University, Linhai 317000, China)

Abstract: Polymer chemistry is a science of researching on polymerization mechanism and methods, and is one of the most important specialized courses for the students majoring in polymer materials. Polymer chemistry is closely related to previous course “Organic Chemistry”. The application of organic chemistry knowledge in polymer chemistry can mobilize the enthusiasm of learning and promote the comprehension to the teaching difficulties in order to improve the quality of teaching and acquire the better efficiency of learning. In this paper, based on teaching practice of Polymer Chemistry and Organic Chemistry, some examples and opinions about the application of organic chemistry knowledges in the polymer chemistry teaching are put forward.

Key words: Teaching; Polymer chemistry; Organic chemistry; Application