

能量最低原理在分子化学教学中的应用探索

何冰晶¹, 王庆丰, 刘维均, 武承林
(台州学院医药化工学院, 临海 317000)

摘要:能量最低原理是自然界最普遍的规律之一, 分子化学中的许多现象都可以用它来加以解释。本文从聚合反应方向、自由基稳定性、聚合中的重排反应等几个方面阐述了能量最低原理在分子化学中的具体体现, 对用能量最低原理来解释分子化学反应的规律和现象进行了初步探索。实践证明, 在分子化学教学中应用能量最低原理来讲解一些问题, 会起到事半功倍的效果。

关键词:能量最低原理; 分子化学; 教学; 应用

引言

能量最低原理是自然界一个普遍的规律, 即“能量越低越稳定”和所有的变化都是从高能态变为低能稳定状态”, 原子中电子排布如此, 化学反应也是如此。在有机化学反应中, 反应物、过渡态和产物的能量高低(稳定性大小)决定着该反应进行的方向和速度^[1]。而分子化学中单体聚合成高聚物从本质上讲都是有机化学反应的应用, 仔细分析教材可以发现能量最低原理同样贯穿于分子化学的始终^[2]。只要抓住这条红线, 分子化学理论、规律和现象就能得到一致的解释。本文试图探讨能量最低原理与分子化学的关系, 研究在分子化学教学中如何运用能量最低原理, 使教师对问题解释得更清楚, 更为有理有据, 使学生对知识理解掌握融会贯通, 教给学生分析问题和解决问题的思维方法和创新能力, 这对培养创新型人才, 进一步提高分子化学的教学质量大有益处^[3~4]。

1 能量最低原理在分子化学中的应用

1.1 聚合反应朝着能量最低的方向进行

观察大多数的有机化学反应, 会发现反应进行的方向总是从高能态或较高能态的反应物转变为低能态稳定的产物。从热力学角度讲, 反应体系总是朝着焓减少的方向进行。这种反应前后的能量差越大, 反应的可能性就越大, 因此说烯烃 π 键储存的内能就是聚合反应发生的内在因素。在一般聚合温度下和定容变化时, 焓的变化就近似等于反应前后键能的变化。只有形成新键放出的能量大于断键所需的能量时, 聚合反应才能进行, 这种放出的能量就是聚合热。单体越不稳定, 或聚合物越稳定, 聚合热也越大, 反应就越容易发生。当聚合物稳定性相近时, 我们只要比较单体的稳定性(内能)高低就能判断聚合反应能否发生以及反应的活性大小。从这原理出发, 就很容易解释为什么共轭体系的烯烃(丁二烯、丙烯腈等)比乙烯聚合困难, 而活性低的乙炔却容易聚合成聚乙炔。原因在于共轭烯烃单体由于 π - π 共轭使得体系已经处于低能量稳定状态, 而乙炔聚合之所以容易进行是因聚乙炔具有大 π 共轭体系非常稳定, 因此反应易进行。

这里要强调的是, 即使是不稳定的反应物体系相对于活性中间体来说仍算是个稳定体系, 我们只是在相对稳定状态下来比较何者更稳定些。另外, 要想通过反应建立新的更加稳定的体系, 必须首先要“否定”旧的稳定体系, 如通过光照、加热或加催化剂使单体分子从外界取得足够的动能(活化能)实现分子间的有效碰撞, 在有效碰撞过程中使分子动能转变为分子的势能, 势能的升高激发了分子内部的矛盾, 拉伸

收稿: 2011-03-15; 修回: 2011-05-05;

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

松弛了旧键,使新键充分靠近,当体系的势能达到马鞍形顶峰时,稳定的反应体系已变成了一个最不稳定的过渡状态,然后它释放出能量变成更稳定的产物体系。从表面上看这个过程与系统欲保持稳定状态是相矛盾的,但它却是变成更稳定体系所必须经历的过程,因此说,化学反应进程就是从稳定-不稳定-更稳定的否定之否定的过程。

1.2 聚合竞争反应朝着活化能低的方向进行

高聚物形成反应就本质上讲是有机化学反应,由于在同样的反应条件下可以形成多个稳定性(能量)不同的过渡状态(T·S),这样就造成了反应机理、反应方向和反应活性之间的竞争反应,根据过渡态理论和(ammond 假说,一个有机反应的方向和速度取决于所形成的过渡状态(T·S)或活性中间体的能量高低(即稳定性的)。T·S 或活性中间体能量越低,则反应所需的活化能也越低,在同等条件下,则越容易形成并优先发生反应,反应总是朝着活化能低的途径方向进行。活化能是影响反应速度的内在因素,活化能的高低主要取决于过渡态能量高低,或者说近似取决于活性中间体能量的高低,而活性中间体的能量高低我们可以通过活性中间体的结构来估计。这样我们就能把问题简单化了,只要比较竞争反应中可能形成的各个活性中间体的稳定性大小(即内能大小)就能决定竞争反应的方向和速度。

用这种稳定性理论就很容易解释和理解为什么在自由基聚合链增长的竞争反应中,主要以头-尾形式连接这个问题^[3]。如图 1 所示。

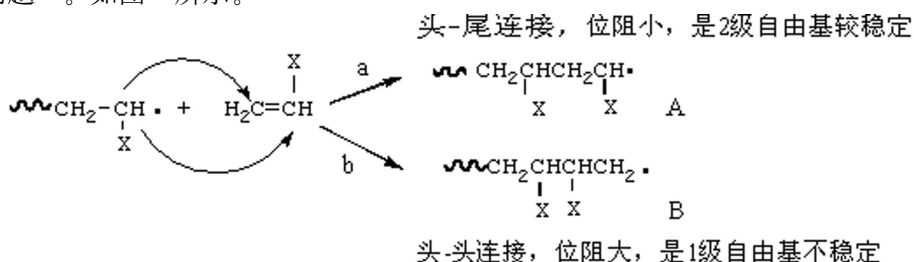


图 1 不同连接方式所形成活性中间体的稳定性

Figure 1 Stability of reactive intermediates with different connecting types

自由基聚合反应存在两个竞争反应,到底反应朝哪个方向进行取决于链增长步骤,在这步骤里,自由基进攻双键有两种方式,按 a 方式(头-尾)聚合可得到能量较低的活性中间体 A,而按 b 方式(头-头)聚合则得到能量较高的自由基 B,根据过渡态理论 a 方式反应是活化能较小的路线,在同等条件下优先形成并决定了链增长反应的方向。

至于为什么 a 方式所形成的中间产物 A 比中间产物 B 稳定呢?这主要是由电性效应和位阻效应所引起的。由于前者空间位阻小,又是 2 级自由基,存在 p-σ、p-p 或 p-π 共轭,是较稳定的体系;而后者空间位阻大且是 1 级自由基,稳定性差。

例如,潘祖仁第四版教材《高分子化学》^[2]中关于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。”那为什么反应易发生在叔碳上?如何解释或理解这一现象呢?其实利用能量最低原理就很容易回答这个问题。高分子主链结构上含有仲氢和叔氢,若夺取相应的氢,则形成仲碳自由基和叔碳自由基,由于超共轭效应,叔碳自由基要比仲碳自由基能量更低,也就是说形成叔碳自由基的活化能更低些,因此在竞争反应中能量更低的自由基优先形成,故一般链转移反应往往夺取的是叔氢原子。而氯原子为什么也容易脱去?是因为比起 C-H 键,C-Cl 和 C-Br 键的键能较低,键容易断裂,反应更容易进行。又如,在教材第九章中涉及到聚丙烯的氯化,往往是叔氢原子被氯原子所取代,这也是有机中提及的叔氢原子较仲氢原子等活泼,因而容易被取代,在竞争反应中更占优先。

此外,需要强调的是越稳定的活性中间体越容易形成,但任何事物都存在量变到质变的规律,当在自由基结构连有烯基或苯基等具有 π 键的取代基时,由于共轭效应使得自由基异常稳定,但特别稳

定的自由基却往往失去了进攻引发的能力,它一旦形成就使反应失活终止,这就是阻聚的原理。例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\cdot$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}\cdot$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}\cdot$ 都是很稳定的自由基,都可作为阻聚剂使用。这个理论也容易解释为什么烯丙基单体进行自由基聚合只能得到聚合度很低的低分子量产物,原因在于烯丙基自由基的 $p-\pi$ 共轭效应使得自由基比较稳定,反应活性很低。

1.3 开环聚合反应与成环反应

脂环化合物开环聚合反应的难易取决于聚合热,它是脂环的张力能在开环聚合时释放出的热量。聚合热越大,开环聚合反应越易进行,而聚合热相当于环张力能,而环张力能的大小又是与脂环中碳键的变形程度有关,而键变形程度大小又与环大小和有无取代基有关。从热力学角度分析容易开环聚合的程度可简化为 $3,4>8>7,5$ 。其中在小环中环丙烷键角张力最大,是最不稳定的,表现出易开环加成反应;环丁烷次之,环戊烷最稳定,因内角最接近于饱和碳 sp^3 的键角,角张力最小;环己烷以上的脂环虽然内角向外扩张也应该是不稳定的,但由于环己烷六个碳不在同平面,仍能保持正常的键角,因此也是稳定的。也就是说五、六元环是能量最低稳定的体系,根据能量最低原理,处于高张力状态的三、四元环迫切希望开环加成形成正常的键角,释放出能量形成稳定的化合物。这就解释了为什么三元环四元环等张力环易开环聚合。

另外,我们从能量高低这个角度去分析也就能理解为什么在同等条件下分子内反应要比分子间反应容易? 这是因为分子内反应往往能形成稳定的五、六元环。聚酰亚胺合成就是利用了聚酰胺酸很容易进行分子内脱水形成稳定五元环而得到。

在制造合成纤维维尼纶时用甲醛与聚乙烯醇进行缩醛反应,也是利用其能形成稳定的环状结构。因此,总的反应规律是产物越稳定,反应更易进行,当能形成稳定的五、六元环时,则更易进行。

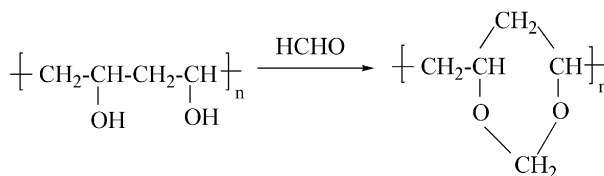


图 2 甲醛与聚乙烯醇的缩醛化反应

Figure 2 Acetalization reaction of formaldehyde and polyvinyl alcohol

1.4 阳离子聚合中的重排反应

在阳离子聚合的增长过程中往往伴有分子内重排、转移、异构化等副反应,究其本质也是反应的体系寻求能量比较低的稳定状态。例如 3-甲基-1-丁烯的阳离子聚合物含有以下两种结构,这是重排的结果。

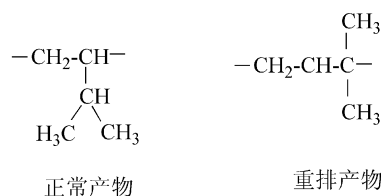


图 3 3-甲基-1-丁烯阳离子聚合物的链结构

Figure 3 Chain structure of 3-methyl-1-butene cationic polymer

若再进一步深入分析重排产物的形成过程,有机反应中碳正离子的重排往往是邻近 H 或是 CH_3 的重排,增长链 1 中从结构上看两种重排都有可能发生,那么在这个例子中碳正离子究竟是发生 H 重排还是 CH_3 重排呢? 根据能量最低原理,哪种重排能够得到能量最低、结构更稳定的碳正离子,重排就往那个方向进行。从图 4 可以看到,碳正离子通过 H 重排可得到更加稳定的叔碳正离子,而甲基重排仍只能得到的是仲碳正离子,故增长链 2 的结构更易在聚合物中出现。

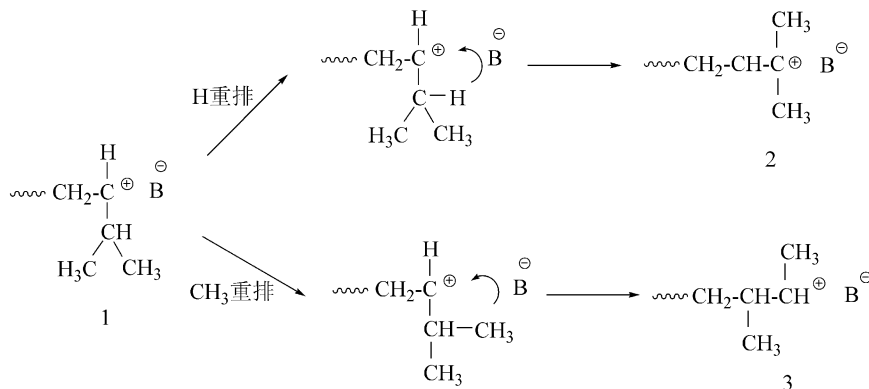


图 4 阳离子聚合中碳正离子的重排反应

Figure 4 Rearrangement reaction of carbonium ion in cationic polymerization

2 结束语

能量最低原理渗透到高分子化学知识体系的许多方面,若能在高分子化学的授课当中,引导学生利用能量最低原理去理解和解释高化学习中遇到的一些规律和反应,可将纷繁复杂的现象归结到一点上,使高分子化学有关知识的学习变得有理可循,简单清楚,可达到较好的教学效果。

参考文献:

- [1] 徐寿昌. 有机化学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [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.

Exploration and Application of the Lowest Energy Principle in Polymer Chemistry Teaching

HE Bing-jing^{*}, WANG Qing-feng, LIU Wei-jun, WU Cheng-lin

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

Abstract: The Lowest Energy Principle is one of the most common rules in nature, which can be used to explain many phenomena of polymer chemistry. In this paper, some concrete embodiment of the Lowest Energy Principle in polymer chemistry has been expatiated from polymerization direction, stability of free radicals and rearrangement reaction of polymerization etc., and the application of the lowest energy principle in explaining laws and phenomena of polymer chemistry reaction has been preliminary explored. Practice has proved that explaining some concepts and reactions in polymer chemistry teaching by using the lowest energy principle can make things more easy.

Key words: Lowest Energy Principle; Polymer chemistry; Teaching; Application