

环张力驱动环醚单体开环聚合的 DFT 验证

刘俊骅, 凌 君*

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 高分子化学教学中, 在向学生讲授环状单体开环聚合驱动力时, 单体的环张力是决定其能否进行开环聚合的一个非常重要的热力学因素, 但有时并非是根本因素。在部分教材上提及顺式-和反式-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷(I)、顺式-和反式-7,9-二氧杂双环[4.3.0]壬烷(II)两对顺反异构体时, 都认为它们是由于反式异构体环张力大而易于开环聚合。本文通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)方法分别计算了它们发生开环聚合的 Gibbs 自由能变化, 发现前者 I 单体两个异构体能量非常接近, 不存在环张力大小的区别, 而反式异构体开环产物在能量上更加稳定, 利于开环过程。后者 II 单体则确实是因为反式环状单体的环张力比顺式异构体高, 从而有利于开环聚合。本文希望通过这两个实例的 DFT 计算, 阐明这两种不同的机理, 并且向学生们介绍量子化学计算方法。

关键词: 开环聚合; 单体环张力; 热力学因素; 密度泛函理论

1 环状单体开环的驱动力

环状单体的开环聚合需要考虑热力学和动力学两大因素。热力学决定了单体是否能够进行开环聚合, 而动力学决定了聚合速率的快慢。从热力学能量变化的角度来看, 环状单体开环能力可以通过环张力进行初步判断^[1]。我们在讲解 Odian 主编的经典教材《Principle of Polymerization》^[2]第七章开环聚合以及潘才元主编的经典教材《高分子化学》第七章开环聚合反应时^[3], 涉及到一个环张力对开环聚合热力学驱动力影响的例子, 即顺-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷(*c-I*)和反-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷(*t-I*), 其结构如图 1 所示, 它们结构上唯一的区别是 1 号位和 6 号位上碳碳单键的方向不同。

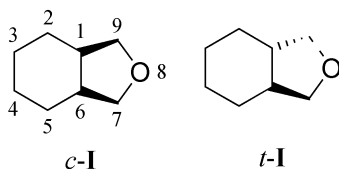


图 1 顺/反-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷的分子构型

Figure 1 Molecular structures of *cis*- and *trans*-8-oxabicyclo[4.3.0]-nonane

尽管它们的结构非常相似, 但是在聚合实验报道中发现 *c-I* 不能发生开环聚合反应, 而 *t-I* 则可以开环聚合^[2~3]。两教材认为是 *c-I* 结构几乎没有环张力而不聚合, 作为对比, 反式异构体 *t-I* 中的四氢呋喃环处于扭曲构型, 存在较大的环张力而使其具有开环能力。但是目前尚无确实的证据来支持或反对这个结论。

密度泛函理论(DFT)^[4]是当前一种常用的量子化学计算方法, 具有精度高、计算速度快等优点, 可以用来理论计算获取实验中无法或难以得到的证据, 或从理论上对实验结果进行机理验证和数据补充^[5~12]。对于酸催化的环醚开环过程一般采用“活化单体机理”, 经历一个单体质子化的中间体(见图 2)^[13]。本文运用 B3LYP/6-31G* 方法优化异构体分子、质子化中间体和开环产物的结构与能量(298K、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.014

收稿: 2013-12-19; 修回: 2014-09-27;

基金项目: 本研究受国家自然科学基金项目(21174122)和浙江省自然科学基金项目(Y4110115)资助;

作者简介: 凌君(1975—), 男, 副教授, 从事稀土催化开环聚合和分子模拟研究;

* 通讯联系人, E-mail: lingjun@zju.edu.cn; Tel: 0571-87953739.

$1.03 \times 10^5 \text{ Pa}$), 对比验证上述关于环张力的结论。所有计算使用 Gaussian 03 程序包完成^[14]。

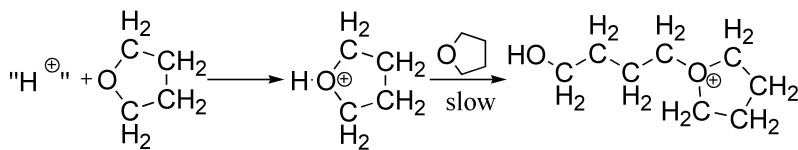


图 2 强酸引发的 THF 聚合机理

Figure 2 Mechanism of THF polymerization by a strong acid

2 顺/反-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷开环驱动力

I 异构体开环前后和中间体的优化结构如图 3 和表 1 所示, 计算发现反式异构体 *t-I* 并不如教材中所说的存在扭曲的四氢呋喃环, 顺式和反式异构体 *c-I* 和 *t-I* 的焓、熵和 Gibbs 自由能几乎没有差异, 不存在反式异构体比顺式异构体更大的环张力。分析两者的质子化中间体和开环后对应的二醇的 Gibbs 自由能, 发现反式中间体 *t-i-I* 和二醇 *tp-I* 的 Gibbs 自由能分别比对应的顺式异构体 *c-i-I*、*cp-I* 低 0.90 kcal/mol 和 1.81 kcal/mol, 说明两种异构体的开环过程的确存在能量差异, 但只是因为反式异构体开环的产物比顺式产物在能量上更稳定而利于开环过程, 与实验结果相符。由此, 教材中提出的反式异构体因为环张力大的解释有误, 应予以更正。值得说明的是, 尽管上述开环反应应用的是 H_2O 引发的, 但与醇 ROH 引发或聚醚 PnOH 引发的反应没有定性上的差异, 所以上述开环机理的讨论同样适用于 I 异构体的开环聚合情况。

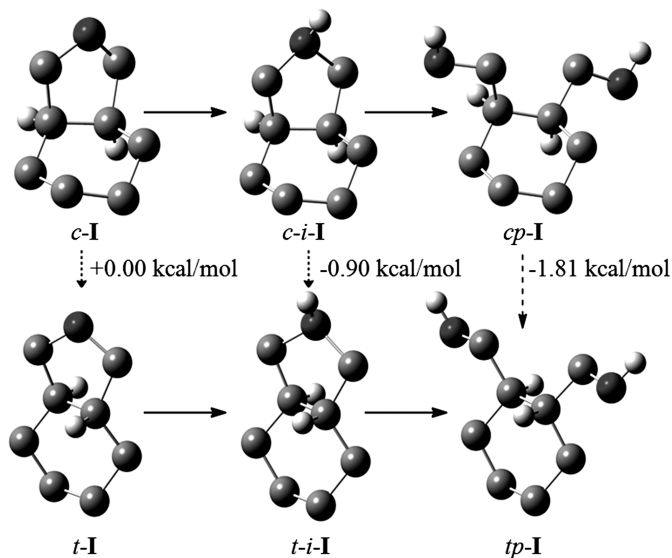


图 3 DFT 计算得到顺式(*c-I*)和反式(*t-I*)-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷、及其对应的开环中间体(*c-i-I* 和 *t-i-I*)、开环二醇产物(*cp-I* 和 *tp-I*)的能量对比。ΔG 在 25℃ 和 1 大气压下计算。图中部分氢原子没有显示

Figure 3 DFT results of *cis*-(*c-I*)- and *trans*-(*t-I*)-8-oxabicyclo[4.3.0]nonane, their ring opening intermediates (*c-i-I* and *t-i-I*) and products (*cp-I* and *tp-I*) Gibbs energy changes (ΔG) are calculated at 25℃ and 1 atm.

Some hydrogen atoms are omitted for clarity

3 顺/反-7,9-二氧杂双环[4.3.0]壬烷开环驱动力

在教学过程中遇到的另外一对异构体顺/反-7,9-二氧杂双环[4.3.0]壬烷(II)与顺/反-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷(I)在结构上相似, 也存在反式异构体 *c-II* 能开环而顺式异构体 *t-II* 不能开环的情况^[15], 结构如图 4 所示。我们按照上述方法计算了它们各自开环前后分子的优化结构和能量变化(见图 5、表 1),

分析开环聚合活性差异的原因。

表 1 顺/反-I 和顺/反-II 及其开环反应中间体和产物的能量差

Table 1 Summary of energy differences of *cis*- and *trans*-isomers of I and II, and their intermediates and products in ring opening reactions

顺反异构体比较	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$\Delta S(\text{cal/mol/K})$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
<i>c-I</i> → <i>t-I</i>	−0.02	−0.06	+0.00
<i>c-i-I</i> → <i>t-i-I</i>	−0.99	−0.28	−0.90
<i>cp-I</i> → <i>tp-I</i>	−1.54	+0.91	−1.81
<i>c-II</i> → <i>t-II</i>	+2.82	−0.59	+3.00
<i>c-i-II</i> → <i>t-i-II</i>	+2.31	−0.08	+2.34
<i>cp-II</i> → <i>tp-II</i>	−0.46	+0.69	−0.55

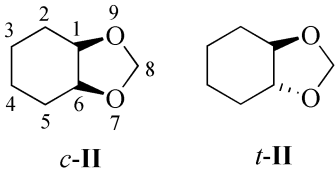


图 4 顺/反-7,9-氧杂双环[4.3.0]壬烷的分子构型

Figure 4 Molecular structures of *cis*- and *trans*-7,9-dioxabicyclo[4.3.0]-nonane

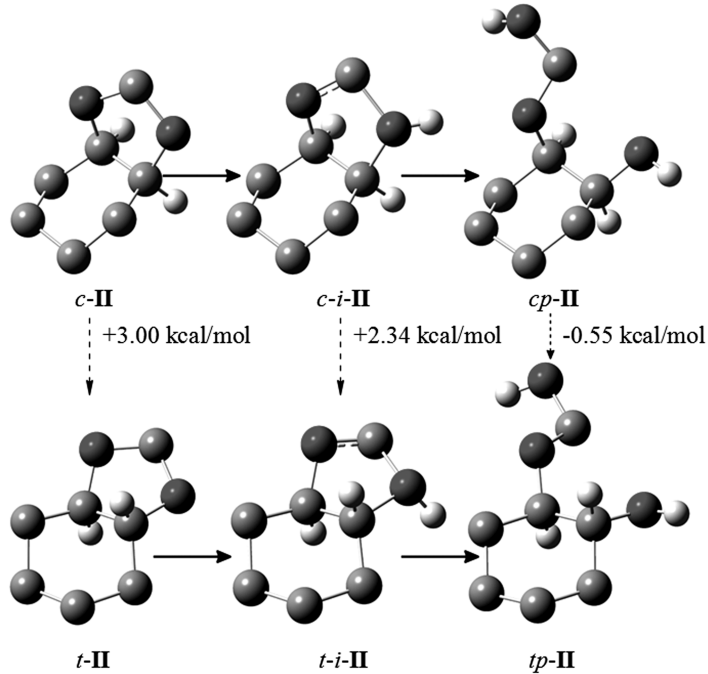


图 5 顺/反-7,9-氧杂双环[4.3.0]壬烷开环时的 Gibbs 自由能差,图中部分氢原子没有显示

Figure 5 ΔG of ring opening reactions of *cis*- and *trans*-7,9-dioxabicyclo[4.3.0]-nonane, some hydrogen atoms are omitted for clarity

从表 1 中的数据可以看到,在这对异构体中,反式异构体 *t-II* 的能量比顺式 *c-II* 高 3.00kcal/mol,说明反式构型分子中存在较大的环张力。更加地,开环产物反式二醇 *tp-II* 的能量比顺式二醇 *cp-II* 低 0.55kcal/mol,因此反式异构体 *t-II* 的开环过程能够比顺式异构体 *c-II* 具有更大的 Gibbs 自由能变化 (3.55kcal/mol),所以反式更容易进行开环聚合。

4 结 论

从上述对两个对环醚单体开环反应机理进行验证的例子,可知在热力学上环状单体由于存在环张力而导致开环聚合并不是一个充分条件,无法用于描述所有的情况。顺/反-8-氧杂双环[4.3.0]壬烷这个例子表明,开环难易差别的原因是产物的能量差异。而在顺/反-7,9-二氧杂双环[4.3.0]壬烷的例子中,环张力的大小导致了开环难易的差别。

5 结 束 语

在教学过程中,我们在对经典理论充分肯定的同时,也需要时常提醒学生对经典理论抱有辩证接受的思想。刚接触高分子领域的学生还未受到专业知识的束缚,有时候对某一个细小问题的质疑,会带来很多深入的讨论与理解。对科学问题的探究不能只看表面只凭经验而要充分的证据。

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] Odian G G. Principles of polymerization. Wiley. com, 2007.
- [3] 潘才元. 高分子化学(第 2 版). 合肥:中国科学技术出版社, 2012.
- [4] Kohn W, Sham L J. Phys Rev, 1965, 140(4A): A1133~A1138.
- [5] Ling J, Shen J G, Hogen-Esch T E. Polymer, 2009, 50(15): 3575~3581.
- [6] Liu J Z, Ling J, Li X, Shen Z Q. J Mol Catal A: Chem, 2009, 300(1): 59~64.
- [7] Barros N, Mountford P, Guillaume S M, Maron L. Chem Eur J, 2008, 14(18): 5507~5518.
- [8] Lin C Y, Coote M L, Gennaro A, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 2008, 130(38): 12762~12774.
- [9] Ling J, Liu J Z, Shen Z Q, Hogen-Esch T E. J Polym Sci Pol Chem, 2011, 49(9): 2081~2089.
- [10] Shi F T, Ling J, Lu J M, Han B Y, Liu L, Hogen-Esch T E. Polymer, 2012, 53(1): 94~105.
- [11] Darensbourg D J, Yeung A D. Macromolecules, 2013, 46(1): 83~95.
- [12] Guillaume S M, Annunziata L, del Rosal I, Iftner C, Maron L, et al. Polym Chem-Uk, 2013, 4(10): 3077~3087.
- [13] Penczek S, Cypryk M, Duda A, Kubisa P, Słomkowski S. Prog Polym Sci, 2007, 32(2): 247~282.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Gaussian Inc, Wallingford 2004.
- [15] Kops J, Spanggaard H. Makromol Chem, 1975, 176(2): 299~313.

A DFT Study on Ring Opening Polymerization Driven by Ring Strain of Cyclic Ethers

LIU Jun-hua, LING Jun*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In the ring-opening polymerization chapter of the course *Polymer Chemistry*, students are told that ring strain is a driving force and an important thermodynamic parameter to determine whether a cyclic monomer can be polymerized or not. However, it is not always the truth. Some textbooks use two cis- and trans-isomers as examples, which are *cis*- and *trans*-8-oxabicyclo[4.3.0]-nonane (I) and *cis*- and *trans*-7,9-dioxabicyclo[4.3.0]-nonane (II), and consider ring-strain as the only reason why *trans*-isomer is easier than the corresponding *cis*-one in both cases. In this work, we calculate the changes of Gibbs free energy of two ring-opening reactions with density functional theory (DFT). The Gibbs energies of *cis*- and *trans*-isomers I are very close to each other without difference in ring strain. Instead, the product of *trans*-isomer after ring opening reaction is more stable than that of *cis*-isomer by 1.81 kcal/mol of ΔG . In contrary, the ring of *trans*-II is easier to be opened than that of *cis*-II because of higher ring strain by 3.00 kcal/mol of ΔG . The above two different mechanisms are to be explained in class. DFT calculation are to be introduced as well.

Key words: Ring-opening polymerization; Ring-strain of cyclic monomer; Thermodynamic parameter; Density functional theory