

关注有机物结构 破解高分子考点

山东省滕州市第一中学西校 (277500) 柴勇

有机高分子的结构是化学命题的一大热点,它们大都以合成纤维、橡胶和塑料为背景,和生产实际相结合.现将其考查知识和常见题型解析总结,希望对同学们的学习有所帮助.

一、高分子化合物的合成及其单位的判断方法

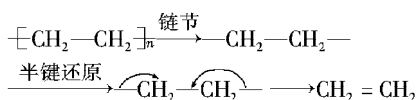
1. 合成高分子化合物的基本反应类型——加聚反应和缩聚反应

加聚反应包括 C=C 的加聚、共轭双键的加聚(如 1,3-丁二烯、异戊二烯)、不同单体间加聚(如 1,3-丁二烯和苯乙烯).缩聚反应包括酚醛缩聚(如苯酚和甲醛缩聚生成酚醛树脂)、聚酯类(由二元羧酸和二元醇通过酯化而缩聚成的高分子化合物)、聚酰胺类(由氨基酸或二元羧酸和二元胺通过缩聚反应而生成的高分子化合物).因此,按组成和结构,可以把高聚物分为加聚高分子化合物和缩聚高分子化合物.从组成来说,加聚物结构单元的组成和单体一样,也就是与对应单体所含的原子相同,因为加聚时无小分子析出.而缩聚物结构单元的组成和单体的组成不同,也就是比对应单体所含原子少,因为在缩聚反应过程中有小分子析出.从结构上看,加聚物的主链结构中不含官能团(碳碳双键除外),如 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 等.而缩聚物的主链上含有各种官能团,如锦纶 $[-HN(CH_2)_5CO-]_n$ 中含有一 CO—NH—,即肽键(官能团).

2. 高聚物单体的判断方法

首先,判断高聚物是加聚反应产物还是缩聚反应产物.加聚反应产物的结构特点是:主链全部是碳原子,且碳原子数是偶数;缩聚反应产物有官能团失去氢原子或羟基后留下的其它原子,主链中除碳原子外往往有氧原子或氮原子等(酚醛数字除外).

加聚产物的单体判断一半键还原法:将高聚物链结两端的半个键分别向中间靠拢,聚成双键.若两个半键中间有其它碳原子和双键,使两个半键无法组成一个双键,应将双键断裂,再进行半键组合.其规律是“见双键,四个碳,无双键,两个碳,划线断开,半键闭合,单、双键互换”.例如:

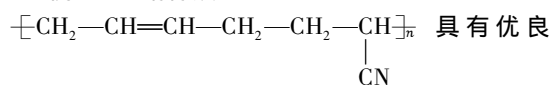


缩聚产物一般是由—OH 与—COOH,或—NH₂ 与—COOH,或—OH 与—OH 经脱水后形成的.反推

单体时,只要根据反应原理,把—H 或—OH 加在原失去的位置即可得单体.一般规律是:凡链节是—NH—R—CO—或—O—R—CO—结构的高聚物,其合成单体必为一种,在羰基(—CO—)上加—OH,亚氨基(—NH—)或(—O—)上加—H 既得单体;凡链节中间(不在两端)含有一COO—(酯基)结构的高聚物,其合成单体必为两种,从—CO—O—中间断开,在羰基(—CO—)上加—OH,(—O—)上加—H 既得单体.

二、试题分析

例 1 丁腈橡胶



的耐油、耐高温性能,合成丁腈橡胶的原料是:

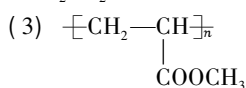
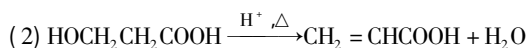
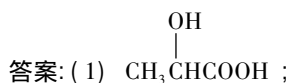
- ① $CH_2=CH-CH=CH_2$; ② $CH_3-C\equiv C-CH_3$; ③ $CH_2=CH-CN$; ④ $CH_3-CH=CH-CN$; ⑤ $CH_3-CH=CH_2$; ⑥ $CH_3-CH=CH-CH_3$.

A. ③⑥ B. ②③ C. ①③ D. ④⑤

解析 由丁腈橡胶的链节知其为加聚产物,利用半键还原法可知单体为①③.答案: C.

例 2 (1) 1 mol 丙酮(CH_3COOH)在镍催化剂作用下加 1 mol 氢气转化变成乳酸,乳酸的结构简式是____.(2) 与乳酸具有相同官能团的乳酸的同分异构体 A 在酸性条件下,加热失水生成 B,由 A 生成 B 的化学反应方程式是____.(3) B 的甲酯可以聚合,聚合物的结构简式是_____.

解析 醛、酮、羰基可以与 H₂ 加成为羟基,而羧基不能.官能团相同,则物质 A 中也有一 COOH 和—OH.故 A 为 CH₂OHCH₂COOH,则 B 为 CH₂=CHCOOH. B 的甲酯聚和为加聚反应.



(收稿日期: 2013-02-19)