

高中有机高分子化合物的合成

江苏省南通第一中学

226001

曹晓云

合成高分子有机化合物的方法——聚合反应，即由相对分子质量小的化合物分子结合成相对分子质量很大的高分子化合物的反应。高分子化合物反应类型颇多，然而高中阶段只涉及两大类高分子化学反应——加成聚合反应和缩合聚合反应，现就其进行详细而全面的阐述，望各位同仁给予批评指正。

一、加成聚合反应(加聚反应)

含有碳碳双键(或者碳碳叁键)的相对分子质量小的化合物分子在一定条件下，互相结合成相对分子质量很大的高分子，这样的反应既属于加成反应又属于聚合反应，所以叫做加成聚合反应，简称加聚反应。加成聚合反应是由一种单体

聚合而成的均聚物，其结构呈线型，相对分子质量是单体单元的整数倍。 n 值一定时，有确定的分子组成和相对分子质量，聚合物的平均相对分子质量 = 链节的相对分子质量 $\times n$ 。即： $M = n \times M_0$ (M 为聚合物相对分子质量； n 为聚合度； M_0 为单体相对分子质量) 类似的物质很多的，乙烯、丙烯、丙烯腈、乙炔等等含双键或三键的不饱和烃及其衍生物。

1. 加聚反应的特点

(1) 单体必须是含有双键、叁键等不饱和键的化合物。例如：烯、二烯、炔、醛等含不饱和键的化合物。

(2) 发生加聚反应的过程中，没有副产物产生，

► 三、几种代表物的“立体结构”与“线面结构”判断

依据几种代表物的立体空间构型以及碳碳单键的可旋转性，就可以很容易的判断复杂有机物的空间构型，特别是组合结构的物质判断。组合结构就是将前面的四种类型的基团按一定方式连接成某种有机物。组合结构分子中原子的位置关系。如

$\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ，如图 6 所示分析。

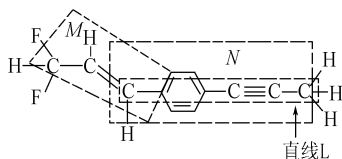


图 6

其中可能共平面的原子最多有 20 个 ($M + N$)，最少有 14 个 (N)，肯定共直线的原子最多有 6 个 (L)。

例 1 (双选) 下列有机物分子中，所有原子一定在同一平面内的是 ()。

解析 选项 B 中 $-\text{CH}_3$ 的三个氢原子与苯环肯

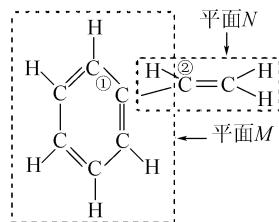
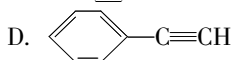
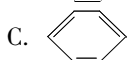
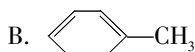
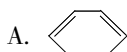


图 7

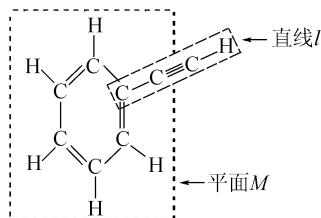


图 8

定不在同一平面内；对于选项 C 如图 7 所示，当平面 M 与平面 N 重合时，所有原子可能在同一平面内，但由于①号与②号碳之间的碳碳键可以旋转，使得平面 M 与平面 N 交于①号与②号碳的碳碳键所决定的直线，所以肯定在同一平面内的有苯环上的 6 个碳原子以及 5 个氢原子和②号碳原子，可能在同一平面内的原子个数最多为 16 个；对于选项 D 如图 8 所示，无论碳碳键怎样旋转，直线 l 一定在平面 M 内。答案选 A、D。

(收稿日期：2016-04-15)

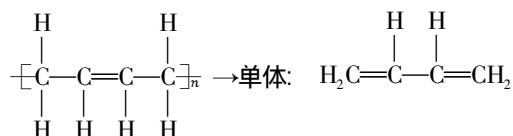
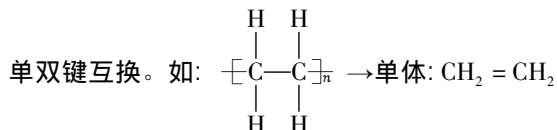
聚合物链节的化学组成跟单体的化学组成相同。聚合物相对分子质量为单体相对分子质量的整数倍。

2. 由加聚聚合物推断单体的方法

(1) 凡链节的主链上只有两个碳原子(无其它原子)的高聚物,其合成单体必为一种,将两半链闭合即可。

(2) 凡链节主链上只有四个碳原子(无其它原子)且链节无双键的高聚物,其单体必为两种。在正中间画线断开,然后将四个半键闭合即可。

(3) 凡链节主链上只有碳原子并存在碳碳双键结构的高聚物,其规律是“见双键,四个碳,无双键,两个碳”画线断开,然后将半键闭合,即将



二、缩合聚合反应(缩聚反应)

许多相同或不同的单体相互反应生成高分子化合物的同时还生成小分子(如水、氨、氯化氢等)的反应叫缩聚反应。氨基酸合成蛋白质的反应就是缩聚反应。缩合聚合反应是高分子化学合成的重点,其能顺利进行要求具备:合成高聚物的单体分子至少含有两个官能团,它可能是由一种单体缩合聚合反应得到的均聚物,也可能由两种或两种以上的单体聚合得到的共聚物。缩聚物的结构呈线型,在进行缩合聚合反应时,一般还伴随着小分子副产物的生成。因此,缩聚物的相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍。在进行缩聚反应时,由一种单体进行的缩聚反应生成的小分子的物质的量应为 $(n-1)$;由两种单体进行缩聚反应生成的小分子的物质的量应为 $(2n-1)$ 。类似的物质很多的乳酸、苯酚与甲醛、尿素与甲醛、甲醛和三聚氰胺、尼龙-1010、涤纶(PET)等等都含有两个或两个以上官能团的有机化合物。

1. 缩聚反应的特点

(1) 缩聚反应的单体往往是具有双官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-X$ 及活泼氢原子

等)或多官能团的小分子。

(2) 缩聚反应生成聚合物的同时,还有小分子副产物(如 H_2O 、 NH_3 、 HCl 等)生成。

(3) 所得聚合物链节的化学组成与单体的化学组成不同。

(4) 缩聚物结构式要在方括号外侧写出链节余下的端基原子或原子团(这与加聚物不同,而加聚物的端基不确定,通常用横线“-”表示)。

2. 由缩聚聚合物推断单体的方法

(1) 凡链节是 $[-\text{HN}-\text{R}-\text{CO}-]_n$ 结构的高聚物,其合成单体必为一种。在亚氨基上加氢,在羰基上加羟基,即得高聚物单体。

(2) 凡链节中间(不在端上)含有肽键结构的高聚物,从肽键中间断开,两侧为不对称结构的,其单体必为两种。在亚氨基上加氢,羰基上加羟基即得高聚物单体。

(3) 凡链节中间(不在端上)含有(酯基)结构的高聚物,其单体必为两种,从酯基中间断开,羰基上加羟基,氧原子上加氢原子即得高聚物单体。

有机高分子化合物是由缩聚反应生成的,可分为酯类、酰胺类、酚醛树脂类等等。若分子中含

有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$,它的单体为碳氧单键断裂,将酯

键中的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 恢复为羧基,将 $-\text{O}-$ 恢复为羟基。

基。如: $\text{H}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} -\text{O}(\text{CH}_2)_2 \right]_n \text{H}$ 单

体为 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; 若高

分子中含有 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ || \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$,它的单体为将酰胺键中

的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 恢复为羧基,将 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 恢复为氨基。

如 $\text{H}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right]_n \text{H}$ 它的单体为 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 。酚醛树脂类是苯酚和醛缩聚而成。在反向推理即可得到其单体。

(收稿日期:2016-05-27)