

巴比耶聚合——一个逐步聚合教学新案例

孙晓丽¹, 武翔², 甘莉¹, 万文明^{1,*}

¹ 福建师范大学环境与资源学院, 聚合物资源绿色循环利用教育部工程研究中心, 福州 350007

² 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007

摘要: 在分子化学的本科教学中, 几乎都使用缩聚作为逐步聚合的教学案例, 虽然这基于缩聚与逐步聚合二者之间密切的联系, 但容易让学生混淆这两个聚合概念, 不利于二者的区分。为此本文提出了一个可以作为逐步聚合教学的新案例——巴比耶聚合。有别于本科教学中基于缩合反应的逐步聚合, 巴比耶聚合是一种基于加成反应的聚合方法, 具有逐步特征。通过引入巴比耶聚合作为逐步聚合的教学新案例, 可以加深学生对逐步聚合的理解, 避免将逐步聚合等同于缩聚, 有助于学生更好地对缩聚和逐步聚合概念进行区分。

关键词: 高分子化学; 逐步聚合; 巴比耶反应; 巴比耶聚合

中图分类号: G64; O6

Barbier Polymerization: A New Teaching Case for Step-Growth Polymerization

Xiaoli Sun¹, Xiang Wu², Li Gan¹, Wenming Wan^{1,*}

¹ Engineering Research Center of Polymer Green Recycling of Ministry of Education, College of Environmental and Resource Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China.

² College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China.

Abstract: In the teaching of undergraduate Polymer Chemistry courses, polycondensation is commonly used as a teaching case of step-growth polymerization. While there is a close relationship between polycondensation and step-growth polymerization, this approach may cause confusion between these two polymerization concepts. This article proposes a new teaching case for step-growth polymerization, *i.e.*, Barbier polymerization. Unlike traditional step-growth polymerization cases based on condensation reaction, Barbier polymerization is based on addition reaction and exhibits the characteristics of step-growth polymerization. The introduction of Barbier polymerization as a new teaching case for step-growth polymerization can help students understand step-growth polymerization in depth and avoid confusions in the basic polymerization concepts of polycondensation and step-growth polymerization.

Key Words: Polymer Chemistry; Step-Growth Polymerization; Barbier Reaction; Barbier Polymerization

1 引言

1920年, 德国科学家H. Staudinger发表了里程碑式的论文“论聚合”^[1], 开创性地提出了高分子概念, 随即高分子学科得到了快速发展。高分子化学是高分子学科的基础核心课程, 并向化学类和材料类专业学生广泛开设。课程教学内容以逐步聚合和链式聚合两大类聚合反应为主线展开。其中,

收稿: 2024-06-25; 录用: 2024-09-18; 网络发表: 2025-03-07

*通讯作者, Email: wanwenming@fjnu.edu.cn

基金资助: 教学改革研究项目(1202201008); 自然科学基金(22271286, 21971236)

逐步聚合在分子化学的发展中有着重要的地位，是分子化学课程教学的重点和难点之一，是一些重要分子材料的制备方法。最早的逐步聚合产物可以追溯到1907年的酚醛树脂，这是世界上首个研制成功的合成分子。在分子科学建立以后，W. H. Carothers成功地以分子己二胺与己二酸缩聚而成聚酰胺(即尼龙-66)^[2]。在分子化学课程中，关于逐步聚合的讲述也多由二元酸和二元醇的缩聚为例子展开。但是，仅以缩聚为例的逐步聚合教学，容易让学生混淆缩聚与逐步聚合，造成逐步聚合即为缩聚的假象。其次，二元酸和二元醇的缩聚案例虽然经典，但毕竟是百年前的聚合反应，在一定程度上不能满足分子学科快速发展的现状和人才培养过程中引入新科研进展的要求^[3]。因此，在分子化学课程的本科教学中，很有必要引入以加成反应为基元反应的逐步聚合教学新案例，融合近年来的新科研进展，通过古今中外相结合的案例，加深学生对逐步聚合概念的理解，对学生掌握好逐步聚合概念及相关内容具有重要的价值。如何针对性地在分子化学课程的本科教学中引入逐步聚合新案例是分子教学的挑战。

巴比耶聚合具有典型的加成反应特征，是基于巴比耶反应开发的一个逐步聚合方法。巴比耶反应是卤代烃在镁、钢、锌等金属或其盐的作用下，对羰基化合物进行亲核加成生成醇类化合物的反应，是P. Barbier (V. Grignard的导师，并指导其开发了格氏试剂)在1899年报道的一个有机人名反应，催生了诺贝尔奖反应(格氏反应)的诞生^[4]。2017年，万文明成功地将巴比耶反应引入到聚合反应设计中，通过引入刚性及位阻官能团、一锅法、无水无氧、原位反应等措施来抑制巴比耶反应过程中潜在的环化反应、水解反应、脱金属反应等副反应，从而将古老的巴比耶反应开发成一个新逐步聚合方法——巴比耶聚合^[5]。巴比耶聚合，是通过单体中的卤代烃与羰基两种官能团之间连续不断的加成反应实现新品种醇类聚合物的制备，属于基于加成反应的逐步聚合。近年来，万文明基于单体分子设计，成功地实现了一系列包括AB型、A₂+B₂型、AB₂型和A₂+B型在内的逐步聚合模式(其中A和B分别代表参与巴比耶聚合的各类型单官能团)，实现了醇类聚合物的拓扑结构和非共轭发光性质调控，为分子化学课程的本科教学贡献了基于加成反应的逐步聚合教学实例。将基于加成反应且具有古今中外相结合特色的巴比耶聚合作为逐步聚合机理讲述的一个新案例，不仅可以避免在逐步聚合机理的教学过程中将逐步聚合与缩聚进行混淆，还能拓展学生开发新聚合反应的思路。

2 教学设计与目标

在分子化学课程的本科教学中，基本上都将缩聚和逐步聚合放在同一章进行讲解。这主要是基于两者的密切联系，缩聚通常都是逐步聚合机理，逐步聚合也较多地以缩聚的形式进行。虽然这样讲解可以提高教学效率，但不利于初学的本科生理清缩聚和逐步聚合。按单体-聚合物组成结构变化分类，聚合反应可分为缩聚、加聚和开环聚合；而按聚合机理分类，聚合反应可分为逐步聚合和链式聚合。所以，缩聚和逐步聚合属于不同的类别，二者本质不同，不能混淆。基于此，本教学论文旨在设计一个基于加成反应的逐步聚合教学新案例，将近年来新发展起来的巴比耶聚合方法引入到分子化学课程的本科教学中，通过基于具有不同的官能度的单体分子设计，讲解AB型、A₂+B₂型、AB₂型和A₂+B型的巴比耶聚合，完善和丰富逐步聚合的教学内容，加深学生对逐步聚合的理解，避免将逐步聚合等同于缩聚，帮助学生更好地对缩聚和逐步聚合概念进行区分，并拓展学生开发新聚合反应的思路。

3 教学案例实施

3.1 巴比耶聚合原理

不同于卤代烃与镁生成格氏试剂后，再与羰基进行亲核加成的分步格氏反应，巴比耶反应是一锅法，具有反应条件温和，且耐受活泼氢(可在水相中进行)的优点。巴比耶反应也被广泛理解为格氏反应的一锅法形式(后续也以格氏试剂机理进行讨论)^[4]。基于巴比耶反应开发的巴比耶聚合与巴比耶反应具有一致的化学反应机理，即卤代烃在金属试剂(如镁)存在下与羰基进行亲核加成反应。不

同之处在于，巴比耶反应是单官能团之间的小分子反应，巴比耶聚合是多官能团之间的逐步聚合反应，通过连续不断地亲核加成反应实现醇类聚合物的制备(以AB型为例)，如图1所示^[5]。

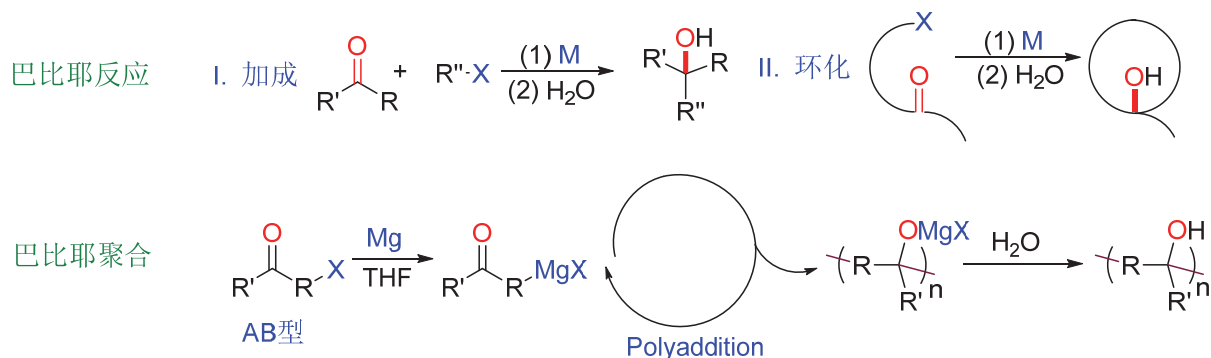


图1 基于巴比耶反应开发的巴比耶聚合(以AB型为例)

3.2 AB型巴比耶聚合

3.2.1 线型聚合物

在以有机卤代物和酮基官能团为代表的AB型巴比耶聚合中^[5]，AB型单体的一个分子中同时含有有机卤化物和酮基两种官能团。首先，AB型单体与镁生成格氏试剂，此时AB型单体的一个分子中同时含有有机卤化镁和酮基两个官能团。然后，有机卤化镁会与酮基官能团进行亲核加成。为了避免聚合物合成过程中不必要的环化，AB型单体选择含有刚性苯基的单体。

这里以4-氯二苯甲酮为例去说明AB型巴比耶聚合的逐步聚合特性。在80℃，四氢呋喃作溶剂的条件下，镁与一分子的4-氯二苯甲酮中的氯反应生成格氏试剂，生成的格氏试剂进攻另一分子中的酮基，从而生成二聚体。二聚体中仍然具有格氏试剂部分，它可以与单体进行亲核加成生成三聚体，也可以进攻另一分子的二聚体生成四聚体(图2)。在巴比耶聚合过程中，无论是几聚体，每个分子都含有有机卤化镁和酮基官能团，都可以相互进行亲核加成。如此循环下去，聚合逐步进行，分子量不断提高，得到线型聚合物。

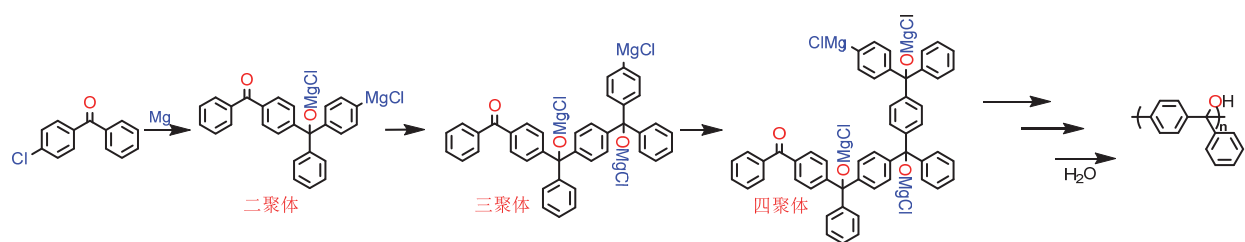


图2 AB型巴比耶聚合反应机理

3.2.2 超支化聚合物

通常来说，AB型逐步聚合只能得到线型聚合物。但是在巴比耶聚合过程中，单官能团的酯可以与格氏试剂进行两次的亲核加成反应。首先，第一次的格氏试剂亲核加成反应将酯基转化为酮；接着，原位生产的酮与格氏试剂随即发生第二次的亲核加成反应。在此过程中，单官能团酯基与两份的格氏试剂发生了两次亲核加成，也就实现了酯基的“单官能团双官能度化”。因此，从官能团的角度，同时含有有机卤代物和酯基官能团的单体是AB型单体。但是从官能度的角度，在巴比耶逐步聚合中，一个分子中同时含有有机卤化物和酯基官能团的AB型单体等同于AB₂型单体，可以得到超支化聚合物。

这里以4-溴苯甲酸甲酯为例,说明“单官能团双官能度化”策略下,AB型巴比耶聚合可以制备超支化聚合物^[6]。如下图3所示,镁与4-溴苯甲酸甲酯在80 °C,四氢呋喃作溶剂的条件下,反应生成格氏试剂。然后,生成的两份格氏试剂可进攻另一分子的酯基,从而生成寡聚物。每个寡聚物分子中都含有有机卤化镁和酯基官能团,可以持续不断地进行亲核加成反应,从而得到超支化聚合物。因此,此单官能团双官能度化的例子,可以作为特殊的AB型单体制备超支化聚合物的教学案例。在逐步聚合的教学中,官能度是一个很重要的概念,“单官能团双官能度化”可以理解为:单官能团的酯基在巴比耶聚合条件下具有了两个官能度。从而可以将表现的AB型巴比耶聚合转化为实质上的“AB₂”型聚合模式,最终实现超支化聚合。这个例子有助于学生更好地理解官能团与官能度的概念区别。

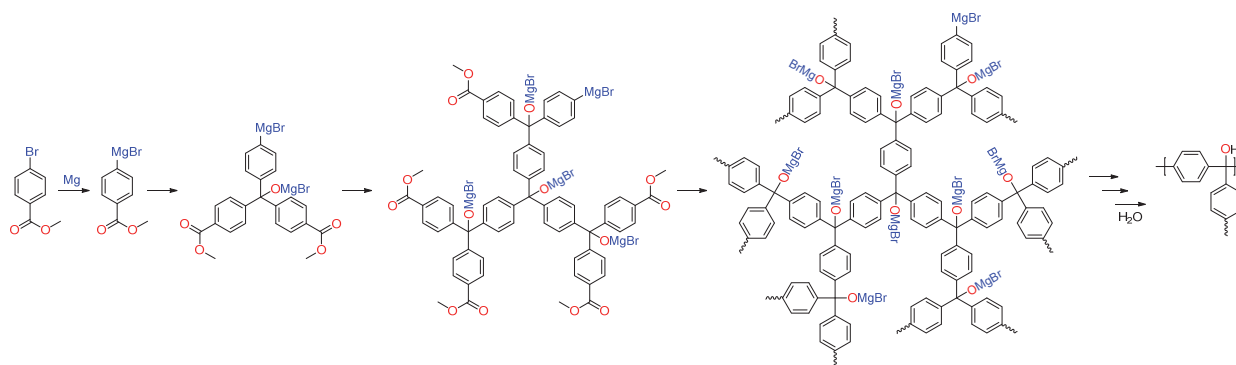


图3 AB型超支化聚合反应机理

3.3 A₂+B₂型巴比耶聚合

在A₂+B₂型巴比耶聚合中^[5],选择了二元卤代物与二元酮基化合物,即一个单体含有两个卤原子,另一个单体含有两个酮基官能团(图4)。根据巴比耶聚合机理,当二元卤代物与镁形成格氏试剂后,二元有机卤代镁化合物会连续不断地对二元酮基化合物进行加成反应。这种类型的巴比耶聚合过程类似于高分子化学教材中的二元酸与二元醇的缩聚反应。第一步加成反应形成二聚体,二聚体中的有机卤代镁与酮基可与二元有机卤代镁化合物或二元酮基化合物进行加成,形成三聚体。一分子的二聚体也可以与另一分子的二聚体发生亲核加成反应,从而形成四聚体。从逐步聚合的角度来看,单体之间形成了2-2官能度的聚合体系,符合逐步聚合特性,形成线型聚合物,可以作为线型聚合的教学案例。

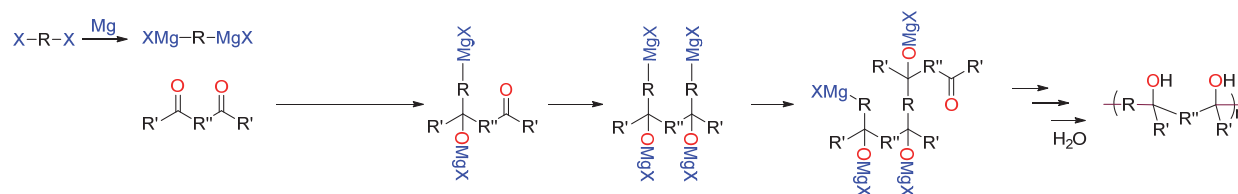


图4 A₂+B₂型巴比耶聚合反应机理

3.4 AB₂型巴比耶聚合

在AB₂型巴比耶聚合反应过程中^[7],以4,4'-二氯二苯甲酮为例(图5),AB₂型单体的分子结构中含有两份的有机卤原子和一份的酮基官能团。在80 °C,四氢呋喃溶剂条件下,镁与一分子的4,4'-二氯二苯甲酮中的两个氯反应生成二元格氏试剂。然后,生成的格氏试剂进攻另一分子中的酮基,从而生成二聚体。二聚体中仍然具有格氏试剂部分,它可以与单体中的酮基进行亲核加成生成三聚体,

同时也可以进攻另一分子的二聚体中的酮基生成四聚体。在巴比耶聚合的过程中，无论是几聚体，每个分子都含有有机卤化镁和酮基官能团，都可以相互进行加成。如此循环下去，聚合逐步进行，分子量不断提高，最终得到超支化聚合物。

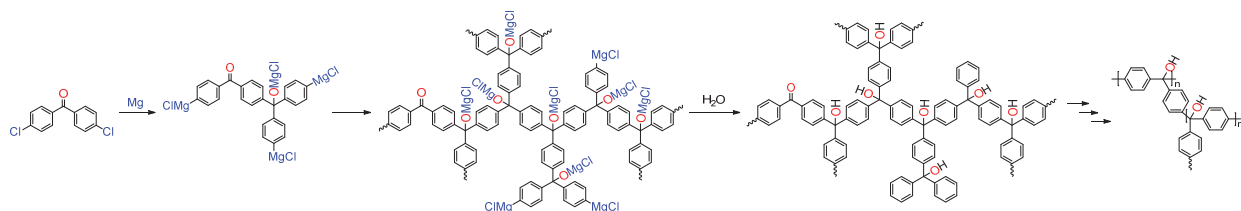


图5 AB₂型巴比耶聚合反应机理

3.5 A₂+B型巴比耶聚合

按照逐步聚合原理，A₂+B型分子设计，只能得到小分子化合物。但是，在巴比耶聚合过程中，单官能团的酯可以与格氏试剂进行两次的亲核加成反应。从官能团的角度，二元有机卤代物和酯组成了A₂+B型单体组合。但是从官能度的角度，在巴比耶逐步聚合中，通过“单官能团双官能度化”策略，此时的A₂+B型单体组合等同于A₂+B₂型单体组合，可以得到线型聚合物。在A₂+B型巴比耶聚合的过程中^[8,9]，以对二溴苯和苯甲酸甲酯为例(图6)，二溴苯首先与镁反应生成格氏试剂，再与苯甲酸甲酯发生亲核加成反应，生成分子中同时含有酮基和有机卤化镁的AB型中间体。最后，经上述AB型巴比耶聚合机理，通过逐步聚合，得到线型聚合物。

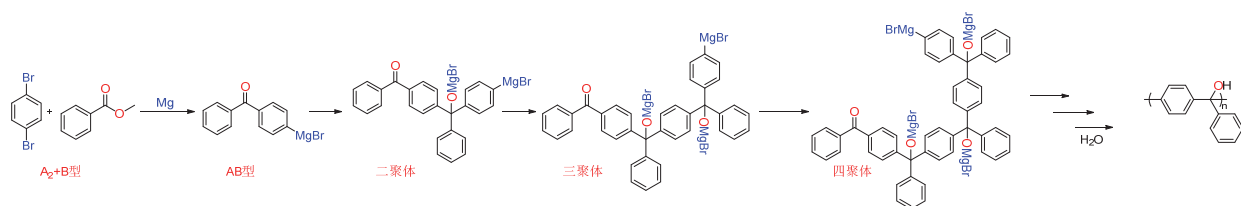


图6 A₂+B型巴比耶聚合反应机理

4 结语

本教学论文提出了一种基于加成反应的逐步聚合教学新案例，将近年来新发展起来的巴比耶聚合方法学引入到高分子化学课程的本科教学中，旨在解决当前高分子化学的本科教学中，将缩聚和逐步聚合放在同一章进行讲解，容易将缩聚和逐步聚合概念混淆的问题。逐步聚合的教学很重视官能度的概念。“单官能团双官能度化”的例子有助于学生更好地理解官能团与官能度的概念区别。同时，巴比耶聚合也具有丰富的单体官能度分子设计，AB型、A₂+B₂型、AB₂型和A₂+B型的巴比耶聚合可以实现线型聚合和超支化聚合，完善和丰富了逐步聚合的教学内容，可以加深学生对逐步聚合的理解，避免将逐步聚合等同于缩聚，帮助学生更好地对缩聚和逐步聚合概念进行区分，并拓展学生开发新聚合反应的思路。

参 考 文 献

- [1] Staudinger, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53* (6), 1073.
- [2] Papaspyrides, C. D.; Vouyiouka, S. N.; Bletsos, I. V. *Polymer* **2006**, *47* (4), 1020.
- [3] 何贤哲, 于莹, 陶磊. *大学化学*, **2023**, *38* (8), 225.

- [4] Molle, G.; Bauer, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (12), 3481.
- [5] Sun, X. L.; Liu, D. M.; Tian, D.; Zhang, X. Y.; Wu, W.; Wan, W. M. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1210.
- [6] Sheng, Y. J.; Su, M.; Xiao, H.; Shi, Q. X.; Sun, X. L.; Zhang, R.; Bao, H.; Wan, W. M. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28* (48), e202201194.
- [7] Jing, Y. N.; Li, S. S.; Su, M.; Bao, H.; Wan, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (42), 16839.
- [8] Shi, Q. X.; Xiao, H.; Sheng, Y. J.; Li, D. S.; Su, M.; Sun, X. L.; Bao, H. L.; Wan, W. M. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (31), 4524.
- [9] Li, S. S.; Jing, Y. N.; Bao, H.; Wan, W. M. *Cell. Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1* (7), 100116.