

中学常见含氮有机物的不饱和度及其应用

王永森

严红艳

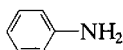
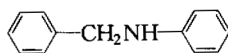
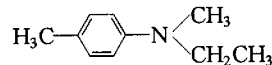
(北京市苹果园中学, 100041) (北京市第九中学, 100041)

所谓不饱和度(又称缺氢指数、双键等价数)指的是有机物分子与碳原子数相等的开链烷烃相比较,每减少2个氢原子,则有机物的不饱和度增加1,不饱和度用 Ω 表示。换言之,不饱和度指的是在某一化合物结构中环与双键的总数目(叁键当作2个双键看待)。

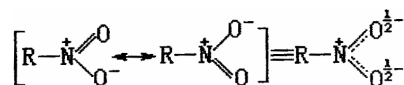
不饱和度能够提供非常有价值的结构信息,因此在推断有机物结构过程中有着独到的作用,自然在解决有机推断题目时也具有无可替代的作用。由于有机化学理论及有机化学工业的飞速发展,新的理论、生产工艺、材料不断涌现,这给命题者提供了很大的素材选择空间,因此多种有机物结构的推断(包括含氮有机物)便屡次出现在高考题或高考模拟题中。值得关注的是,中学化学中含氮有机物也是相当常见的,例如:蛋白质、核酸、激素、抗生素和生物碱等。因此在结构推断中,含氮有机物就显得尤为重要,下面仅就中学常见含氮有机物的不饱和度及其应用谈一些浅见:

1 中学常见含氮有机物的不饱和度

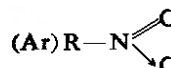
1.1 胺 胺可以看作氨的烃基衍生物,无论是伯胺、仲胺,还是叔胺,氮的成键方式相同,如右图所示,因此氨基部分的不饱和度均为0。例如:

苯胺 $\Omega=4$ N-苯基苄胺 $\Omega=8$ N, 4-二甲基-N-乙基苯胺 $\Omega=4$

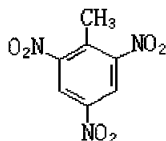
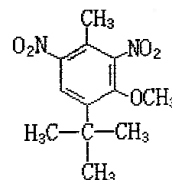
1.2 硝基化合物 按烃基的不同,可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物。硝基的结构是对称的,两个氧原子与氮原子之间的距离相等,都是0.121nm,硝基是两个相等的路易斯结构的共振杂化体,可用下式表示:



硝基化合物中碳原子是和氮原子相连接的,其结构也可表示为:



因其存在 $\text{N}=\text{O}$,配位键不计,硝基的不饱和度为1。例如:

硝基乙烷 $\Omega=1$ 2, 4, 6-三硝基甲苯 $\Omega=7$ 麝香 $\Omega=6$

1.3 腈 可以看作氢氰酸 HCN 的氢原子被烃基取代而形成的化合物,通式为 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$,由于碳氮之间形成叁键,其不饱和度为2。例如:丙烯腈($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$)的不饱和度为3。

2 等电子原理与中学常见含氮有机物的不饱和度的关系

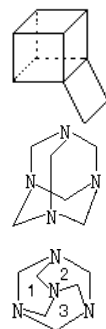
2.1 等电子原理 1919年美国物理化学家Irving Langmuir提出:原子数相同,电子数相同的分子,结构相同,物理性质相近,称之为等电子原理。相应的物质,互称为等电子体。例如: CO 与 N_2 、 CO_2 与 N_2O 互为等电子体。1924年Grimm提出:在分子中,下列4个系列中的基团互换,则构型不变。4个系列是: $-\text{CH}_3$ 、 $-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}_2$ 、 $-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{H}$ 、 $-\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}$; >CH_2 、 $\text{>}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}$ 、 $\text{>}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$ 或 $=\text{CH}_2$ 、 $=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H}$ 、 $=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$; >CH 、 $\text{>}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ 或 $\equiv\text{CH}$ 、 $\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ 或 >CH 、 $\text{>}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$; $=\text{C}=\text{O}$ 、 $=\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\text{O}$; Grimm所提的构型相同不包括氢。目前等电子原理的定义是:重原子数相同、电子数相同的分子和离子,重原子的构型往往相同。重原子是指原子序数 ≥ 4 (Be)的原子。

2.2 关系 在上述常见含氮有机物中, 硝基化合物与亚硝酸酯[(Ar)R—O—N=O]互为同分异构体, 且同分异构体的不饱和度相同, 而亚硝酸酯中 N 的成键方式与胺、腈的类似 (即 >N 与 -NH_2 、 >NH ($=\text{NH}$)、 >N ($=\text{N}$) 类似), 那么, 硝基化合物中 N 的成键方式 (配位键不计) 则最终与胺、腈的 N 的成键方式“等效”。根据等电子原理, -N 与 -CH 互为等电子体, 即每个 -N 可看作 1 个三级碳原子, 若有机物的化学式为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w$, 则 z 个 -N 相当于 z 个 -CH , 此化合物的不饱和度为:

$$\Omega = \frac{2(x+z)+2-y-z}{2} = \frac{2x+2+z-y}{2} = x+1 - \frac{y-z}{2} \quad \text{即: } \Omega = \text{C 数} + 1 - \frac{\text{H 数} - \text{N 数}}{2}$$

若给出某含氮有机物的不饱和度, 求分子式时, $\text{H 数} = 2\text{C 数} + \text{N 数} + 2 - 2\Omega$ 。需要说明的是, 此法并不包括铵盐。

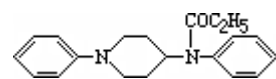
2.3 三、四级碳原子法与等电子体原理 在计算多环烃中环数时, 如果计算出其中的三、四级碳原子的数目, 就可以正确求出分子中环的数目, 其计算公式为: $r = 1 + t/2 + q$, 其中 r 为环数, t 为三级碳- CH 原子数, q 为四级碳原子数。例如: 右上图中 $t=6$, $q=2$, 所以 $r = 1 + 6/2 + 2 = 6$, 共有 6 个环。若要求出的六亚甲基四胺 (结构简式如右中图所示) 的不饱和度 (即环数), 除采用分子式法外, 还可采用俯视图法: 俯视三维立体图式并改写为包含在一个多边形内的平面图式, 数一下多边形被分成的块数, 则其 $\Omega = 3$ (如右下图所示)。根据等电子体原理, -N 与 -CH 互为等电子体, 即每个 -N 可看作 1 个三级碳原子, $t=4$, $q=0$, 所以 $r = 1 + 4/2 + 0 = 3$, 即 $\Omega = 3$ 。



3 应用

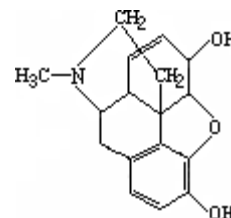
3.1 用不饱和度求分子式

例 1: 据报道, 2002 年 10 月 26 日, 俄罗斯特种部队在解救歌剧院人质时, 使用的气体中可能有非致命武器芬太尼, 芬太尼的结构简式如右图所示, 它是一种医疗上速效强力镇痛药, 其分子式为_____。



解析: 由结构简式可以很快确定分子中碳原子数为 20, 氮原子数为 2, 氧原子数为 1, $\Omega = 2 \times 4$ (苯环) + 1 (六元环) + 1 (羰基) = 10, 则分子中氢原子数为: $2 \times 20 + 2 + 2 - 2 \times 10 = 24$, 故分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ 。

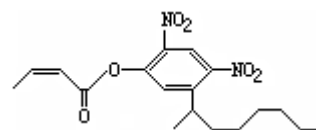
例 2: 鸦片的主要作用成分是吗啡, 其结构简式如图所示, 则其分子式为_____。海洛因是吗啡与某羧酸酯化后的二羧酸酯, 其相对分子质量比吗啡的大 84, 该羧酸是_____。



解析: 由结构简式可确定分子中碳原子数为 17, 氮原子数为 1, 氧原子数为 3, $\Omega = 4$ (苯环) + 4 (环) + 1 (C=C) = 9, 则分子中氢原子数为: $2 \times 17 + 1 + 2 - 2 \times 9 =$

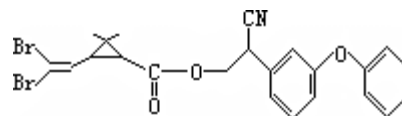
19, 故分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 。又根据酯化的特点, 确定该羧酸是乙酸。

例 3: 杀虫剂“阿乐丹”的结构简式如图所示, 则其分子式为_____。



解析: 由结构简式可确定分子中碳原子数为 18, 氮原子数为 2, 氧原子数为 6, $\Omega = 4$ (苯环) + 2 (硝基) + 1 (C=C) + 1 (羰基) = 8, 则分子中氢原子数为: $2 \times 18 + 2 + 2 - 2 \times 8 = 24$, 故分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ 。

例 4: 我国是一个农业大国, 各种化学农药应有尽有。拟除虫菊酯是一类高效、低毒、对昆虫有强烈触杀作用的杀虫剂, 该杀虫剂中含有对光稳定的溴氰菊酯 (结构如右图所示)。其分子式为_____。



解析: 由结构简式可确定分子中碳原子数为 23, 氮原子数为 1, 氧原子数为 3, 溴原子数为 2, $\Omega = 2 \times 4$ (苯环) + 1 (环) + 2 (C≡N) + 1 (C=C) + 1 (羰基) = 13, 则分子中氢原子数为: $2 \times 23 + 1 + 2 - 2 \times 13 - 2$ (溴原子) = 21, 故分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{NO}_3$ 。

3.2 用不饱和度推导有机物

例 5: 某有机化合物爆炸后的气体中, 各组份的体积分数如下: CO_2 41.38%, H_2O (气) 34.48%, N_2 20.69%, O_2 3.45%。设爆炸时, 并没有掺入空气, 试推算该化合物的:

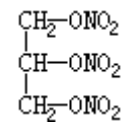
①最简式_____。②分子式 (分子中共有 20 个原子)_____。③结构简式_____。

解析: 首先将所给数据列出, 求物质的量之比和最简整数比:

	CO ₂	H ₂ O (气)	N ₂	O ₂
体积比 (即物质的量之比)	41.38	34.48	20.69	3.45
除以 3.45	11.99	9.99	5.99	1.00
近似最简整数比	12	10	6	1

将 CO₂ 和 H₂O 中氧原子剥离, 改成各个原子的物质的量之比:

	C	H	N	O
原子的物质的量之比	12	2×10=20	2×6=12	12×2+10+2=36
最简比	3	5	3	9



得最简式 C₃H₅N₃O₉。题设分子中有 20 个原子, 所以分子式也为 C₃H₅N₃O₉。分子的 $\Omega=3+1-\frac{5-3}{2}=3$, 推测

有 3 个—NO₂, 结构简式如右图所示, 即甘油三硝酸酯。

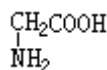
3.3 利用不饱和度计算分子中的结构单元

例 6: 下面是一个四肽, 它可以看作是 4 个氨基酸缩合掉 3 个分子水而得。

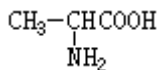
式中, R₁、R₂、R₃、 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{R}_1 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{R}_3 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{R}_4 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ R₄ 可能是相同的或不相同的烃

基, 或有取代基的烃基。— $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH}$ —称为肽键。今有一个

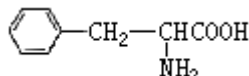
“多肽”, 其分子式为 C₅₅H₇₀O₁₉N₁₀, 已知将它彻底水解后只得到下列四种氨基酸:



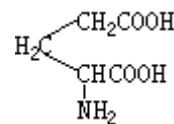
甘氨酸(C₂H₅NO₂)



丙氨酸(C₃H₇NO₂)



苯丙氨酸(C₉H₁₁NO₂)



谷氨酸(C₅H₉NO₄)

问: ①该多肽是_____ (填汉字) 肽; ②该多肽水解后有_____ (填数字) 个谷氨酸; ③该多肽水解后有_____ (填数字) 个苯丙氨酸。

解析: 根据提示, 多个氨基酸缩合成一条肽链时, 氨基酸数目就决定是多少肽, 上述四种氨基酸中每个分子中只有 1 个氨基, 而缩合时氮原子并不减少, 因此多肽中有多少氮原子就为多少肽, 故①为十肽; 按照上述四肽的表达式, 肽链一端为氨基, 一端为羧基, 若形成该十肽的每个氨基酸分子中只有 1 个羧基, 则此十肽应有 11 个氧原子 (9 个肽键和 1 个羧基), 所多的氧原子是因为谷氨酸有 2 个羧基所引起的, 每多 2 个氧原子就有 1 个谷氨酸, 则水解后谷氨酸有 (19-11)/2=4 个。

③解法 A: 根据此多肽有 55 个碳原子, 4 个谷氨酸就已经有 20 个碳原子, 剩余的 35 个来自甘氨酸、丙氨酸和苯丙氨酸, 因苯丙氨酸中含有较多的碳原子 (9 个), 可采用试商法: 35 ÷ 9=3 余 8, 即苯丙氨酸为 3 个, 剩余 8 个碳原子恰好由 2 个丙氨酸和 1 个甘氨酸组成。

解法 B: 根据氨基酸缩合形成多肽时只脱水, 并不影响不饱和部位, 则缩合成一条肽链时, 形成多肽的氨基酸的不饱和度之和等于多肽的不饱和度, 那么, 形成该十肽的十个氨基酸的不饱和度之和就等于该十肽的不饱和度。设该多肽中苯丙氨酸的数目为 x 个, 则 5x 为苯丙氨酸的不饱和度, 4×2 为谷氨酸的不饱和度, (10-4-x)×1 为甘氨酸和丙氨酸的不饱和度, 列方程:

$$5x+4\times 2+(10-4-x)\times 1=55+1-\frac{70-10}{2}, \text{ 解出 } x=3, \text{ 即该多肽中的苯丙氨酸为 } 3 \text{ 个。}$$

解法 A 具有一定的偶然性, 而解法 B 用不饱和度计算则准确无误, 而且具有普适性。

参考文献

- [1] 邢其毅,徐瑞秋,周政,裴伟伟.基础有机化学.第二版,北京:高等教育出版社,1994: 635~638
- [2] 严宣申.化学原理选讲:基础知识规律揭示.海口:南方出版社,2001: 132~133
- [3] 高锦章,陆泉芳.桥环化合物环数的计算与命名.化学教育,2003,24 (7~8): 71~72
- [4] 侯建辉,陈立红.理综下的有机化学复习.中学化学教学参考,2003,1~2: 90~91