

从插入和替换原子的视角推衍物质的分子结构

张媚羽

(新疆乌鲁木齐市第四十一中学, 新疆乌鲁木齐 830091)

摘要: 以烃分子、碳酸分子、某些无机分子为母体插入或替换氧族、氮族原子或原子团推衍出一系列化合物为视角, 阐述了物质分子结构和相互联系, 以期对学生认识分子结构和性质以及预测新物质有一定帮助。

关键词: 插入; 替换; 推衍; 分子结构

文章编号: 1005-6629(2016)11-0085-05

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

化学物质种类繁多、零散, 学生仅仅靠物质名称和化学式记住不同的物质是较困难的。分子中插入或替换原子、原子团从结构上使不同的物质发生了一定的关联, 从某分子结构出发通过插入或替换原子、原子团就能将许多不同类物质串在一条线上或制成一张网, 有利于学生理解分子结构和记忆不同类别的物质, 有助于学生对物质的结构和性质有新的认识, 也有助于预测、发现新物质。

1 烃分子中插入或替换原子、原子团

1.1 烃分子中插入氧族原子、原子团

在烃分子中的碳碳单键和碳氢单键中插入氧

原子^[1]、硫原子、硒原子、碲原子、-O-O-、-S-S-、-Se-Se-、-Te-Te- 等, 得到新的化合物。需要说明的是, 得到的某些过氧化物、过硫化合物、过碲化合物以及通过替换原子得到的硫醛、硫酮、硒醛、硒酮等, 有的亚稳定、不稳定, 甚至很活泼, 有的可能还未被合成出来, 目前只是理论上的推测, 是否真实存在还需实验的有力证明。

以乙烷分子为例(见图1), 在其分子中的C-H、C-C处分别插入O、-CO-、-COO- 变为乙醇、甲醚、丙醛、丙酮、丙酸、乙酸甲酯, 将含氧衍生物中的氧原子换成硫原子、硒原子、碲原子, 又衍生出一系列有机化合物。

都值得大陆地区学习和借鉴, 而大陆地区则在考查内容的丰富性、信息呈现多样性、内容选择性上有显著的特点。唐代诗人温庭筠《送渤海王子归国》诗云: “疆理虽重海, 车书本一家。盛勋归故国, 佳句在中华。”大陆地区和台湾地区血脉相连, 同根同源, 只有相互交流, 相互借鉴, 相互交融, 取长补短, 方能实现中华民族的伟大复兴。

参考文献:

- [1] 杨李娜. 台湾的大学入学考试中“学科能力测验”述评[J]. 理工高教研究, 2003, (4): 6~9.
- [2] 杨明生, 李梅, 赵以胜. 我国大陆普通高中化学课程标准与我国台湾课程纲要比较研究[J]. 化学教育, 2012, (2): 9~11.
- [3] 杨明生, 方礁, 张纯瑞. 我国大陆与我国台湾地区高中化学课程中元素化合物部分内容比较研究[J]. 化学教育,

2012, (7): 9~18.

[4] 杨明生, 毛龙, 邓庆菊, 方平. 中国大陆与中国台湾普通高中有机化学课程内容比较研究[J]. 化学教育, 2013, (7): 16~20.

[5] 蔡天津. 2014年台湾大学入学学科能力测验化学试卷分析及启示[J]. 化学教与学, 2014, (9): 78~81.

[6] 肖巧玲, 叶永谦. 我国台湾学科能力测验中自然科学选择题的设置及评价[J]. 化学教育, 2015, (9): 29~33.

[7] 大学入学考试中心. 学科能力测验 [EB/OL][2014-9-30]. <http://www.ceec.edu.tw/AbilityExam/AbilityExamProfile.htm>.

[8] 大学入学考试中心. 指定科目考试 [EB/OL][2014-9-30]. <http://www.ceec.edu.tw/AppointExam/AppointExamProfile.htm>.

[9] 教育部考试中心. 2015 高考理科试题分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2015: 381.

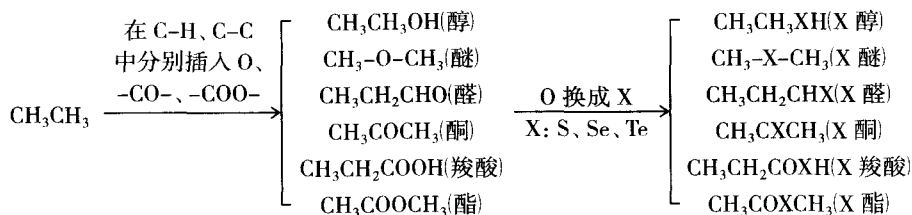


图1 乙烷分子中插入氧原子或含氧原子团以及替换氧得到一系列有机化合物

在苯分子中的 C-H 处插入 X(O、S、Se) 变为苯酚、硫酚、硒酚(见图 2)。

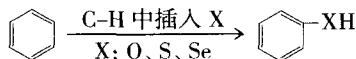


图2 苯分子中的 C-H 处插入氧族原子得到一系列酚

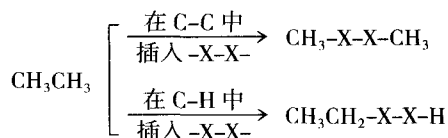
在环丁二烯的 C-C 处插入 O、S 或将环戊二烯分子中的“CH₂”换成 O、S, 可得到呋喃、噻吩(见图 3)。



注: 插入 O 为呋喃, 插入 S 为噻吩

图3 环丁二烯分子中插入 O、S 得到呋喃、噻吩

以乙烷分子为例, 在乙烷分子中 C-C、C-H 处分别插入 -X-X- (-O-O-、-S-S-、-Se-Se-、-Te-Te-), 得到二甲基过氧化物(CH₃OOCH₃)、过氧乙烷(CH₃CH₂OOH)、二甲二硫醚(CH₃-S-S-CH₃) 等(见图 4)。



注: -X-X- 是 -O-O-、-S-S-、-Se-Se-、-Te-Te-

图4 乙烷分子中插入 -X-X- 得到一系列化合物

再如, 二苯基二碲(C₆H₅-Te-Te-C₆H₅) 看作是在联苯分子中插入了 -Te-Te-。

1.2 烃分子中插入或替换成氮原子、含氮原子团

以乙烷分子为例, 其分子中的一个氢原子被 -NO₂ 取代得到 CH₃CH₂NO₂(硝基乙烷)、被 -NH₂ 取代得到 CH₃CH₂NH₂(乙胺)、被 -CN 取代得到 CH₃CH₂CN(丙腈)。

以乙烷分子为例, 在分子中的 C-C 处插入 -NH- 形成二甲胺、插入 -HN-NH- 形成 1, 2-二甲基胍、插入 -N=N- 形成偶氮类化合物。

在环丁二烯的 C-C 处插入 -NH- 形成吡咯,

将苯分子中的“CH”替换成 N 得到吡啶(见图 5)。

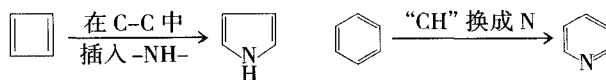


图5 环丁二烯中插入 -NH- 形成吡咯、苯分子中的“CH”换成 N 得到吡啶

将正四面体烷顶角的碳原子换成氮原子, 可衍变出氮 4(分子式为 N₄), 若把氮原子换成磷原子得到白磷(P₄) 的分子结构(见图 6)。C、N、P 原子都是 sp³ 杂化, 每个 C 原子周围 4 个 σ 键, 每个 N 或 P 原子周围 3 个 σ 键, 1 个孤电子对。NH₃ 分子中键角 107°, N₄ 分子中的键角应为 60°, 氮原子半径小, 键长短, 键张力必然很大, 所以 N₄ 分子根本不稳定, 很难合成得到。四面体烷也是由于键角小与键张力太大, 根本不稳定, 现在能合成的也仅仅是几个取代衍生物而已, 如四叔丁基正四面体烷、四(三甲基硅基)正四面体烷、四硝基正四面体烷等。

若立方烷顶角的碳原子换成氮原子, 衍变出八氮立方烷(分子式为 N₈)。把氮原子换成磷原子又衍变出八磷立方烷(暂时这样命名, 分子式为 P₈) (见图 7)。C、N、P 原子都是 sp³ 杂化, 每个 C 原子周围 4 个 σ 键, 每个 N 或 P 原子周围 3 个 σ 键, 1 个孤电子对。值得注意的是, 目前 N₈ 只是理论推测、可能存在的假想单质, 还未被合成。即便以后合成出 N₈, 其物质也极不稳定, 有强的活性。从结构看, 分子内键角小、键长短、键张力太大, 易断键, 分子易破裂。或许未来因分子极不稳定有特殊作用。

2 由碳酸分子衍生出一系列有机化合物

以碳酸分子的结构式为母体, 氨基替代羟基得到尿素; 硫原子替代尿素分子中的氧原子得到硫脲; 卤素原子替代羟基得到碳酰卤^[2]; 硫原子替代碳酰卤分子中的氧原子可得到新物质(预测); 烃基替代碳酸分子中的氢原子便得到碳酸酯(见图 8)。

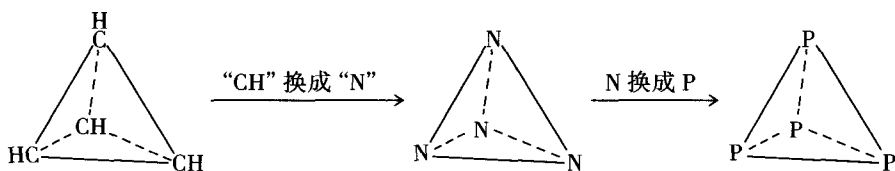


图6 正四面体烷替换原子得到氮4和白磷

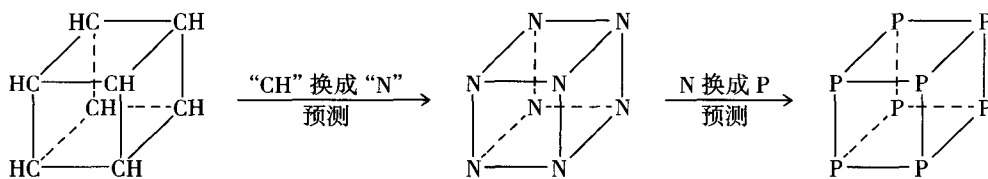


图7 立方烷替换原子得到八氮立方烷和八磷立方烷

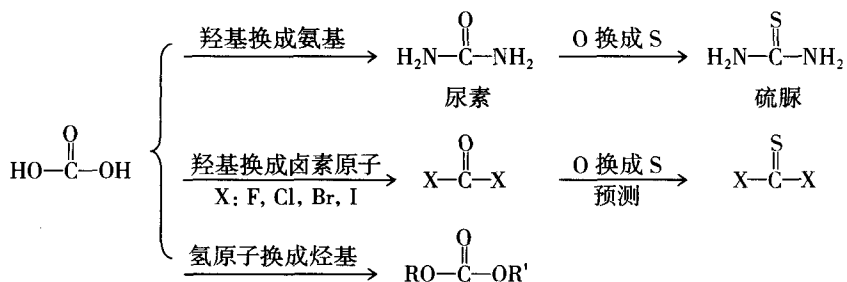


图8 碳酸分子的羟基被氨基、卤素原子替换以及氢原子被烃基替换得到一系列衍生物

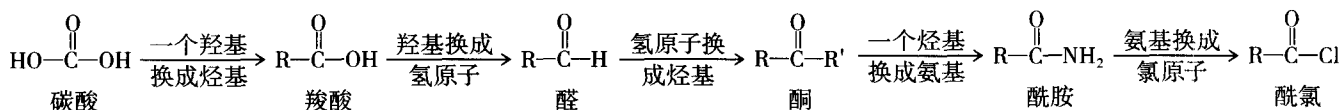


图9 替代原子团或原子由碳酸衍变成羧酸、醛、酮、酰胺、酰氯

以碳酸的结构式为母体,将分子中的一个羟基替换成烃基就衍变成羧酸,羧酸中的羟基换成氢原子就衍变成醛,醛基中的氢原子换成烃基衍变成酮,酮中的一个烃基换成氨基衍变成酰胺,氨基再换成氯原子衍变成了酰氯(见图9)。

以碳酸结构式为母体,将碳原子换成硫原子得到亚硫酸的结构式,再以亚硫酸的结构式为模板,根据 H_2SO_4 比 H_2SO_3 多一个氧原子、 H_2SO_4 中S的化合价+6、电子对的偏移,可推出硫酸分子的结构式。亚硫酸结构式中的一个羟基换成烃基变为亚磺酸,两个羟基都换成烃基变为亚砷。硫酸结构式中的一个羟基换成烃基变为磺酸,两个羟基都换成烃基变为砷(见图10)。

3 由碳酸分子衍变出其他无机含氧酸

以碳酸结构式为母体,将碳原子换成氮原子得到虚拟态结构式,以虚拟态结构式为基础,根据 HNO_3 比虚拟态少一个H、氮的化合价是+5、电

子对的偏移,推出硝酸分子的结构式;根据 HNO_2 比虚拟态少一个H和一个O、氮的化合价是+3、电子对的偏移,推出亚硝酸分子的结构式(见图11)。

以碳酸结构式为母体,将碳原子换成磷原子得到虚拟态结构式,再以虚拟态结构式为基础, H_3PO_4 比虚拟态多一个H和一个O,根据磷的化合价是+5、电子对的偏移以及磷原子最外层5个电子,可推出磷酸分子的结构式;根据 H_3PO_3 比虚拟态多一个H、分子中磷的化合价是+3、电子对的偏移,推出亚磷酸分子有两种互变异构体^[3,4],以(B)为主;根据次磷酸比虚拟态少一个O、多一个H、次磷酸中磷的化合价为+1以及电子对的偏移,推出次磷酸分子也有两种互变异构体^[5],以(D)为主(见图12)。

碳酸是无机化合物和有机化合物的连接节点。

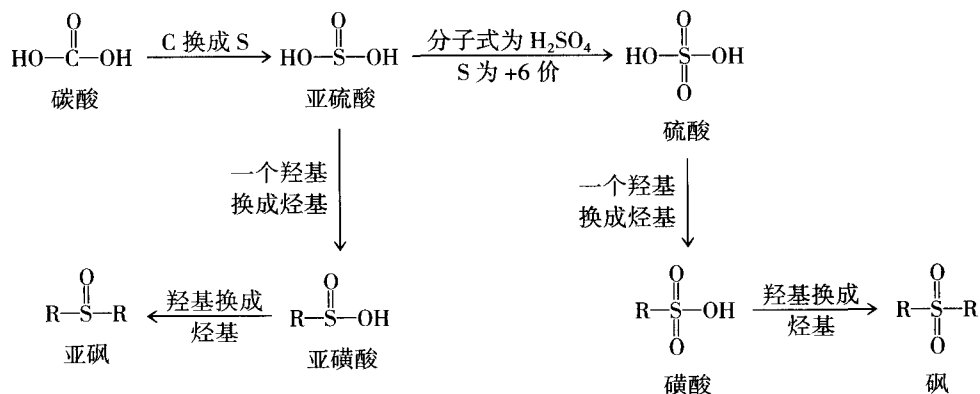


图 10 由碳酸结构式推导出亚硫酸、亚磺酸、亚砷、磺酸、磺酸、砷

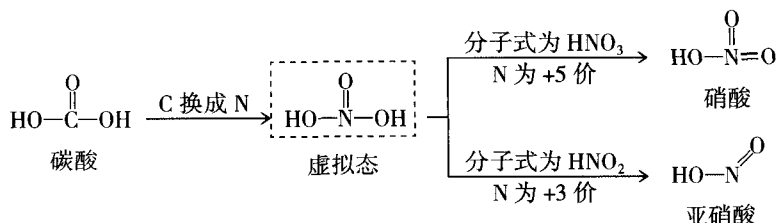


图 11 碳酸结构式中的碳原子换成氮原子推导出硝酸分子和亚硝酸分子的结构式

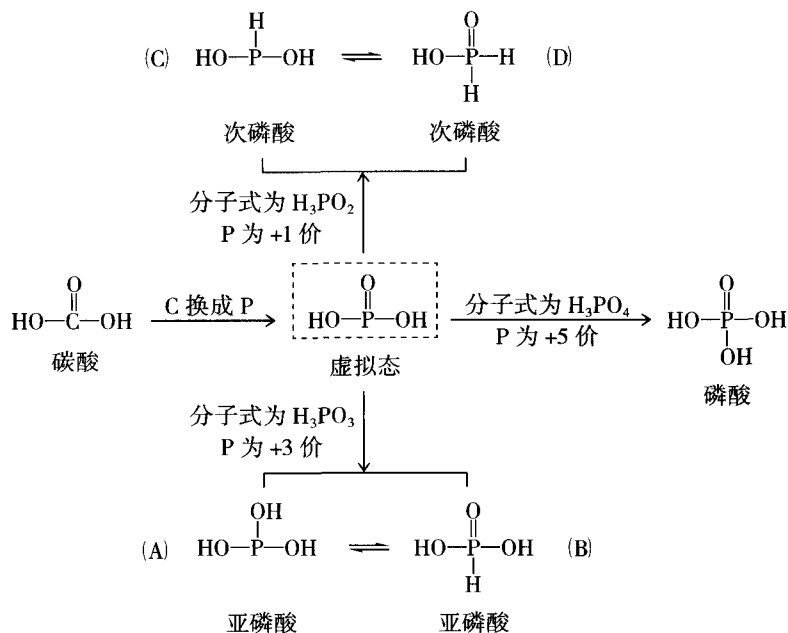


图 12 碳酸结构式中的碳原子换成磷原子推导出磷酸、亚磷酸、次磷酸

4 无机分子中插入或替换原子

甲烷分子中插入 4 个氧原子得到原碳酸, 脱去一个水分子得到碳酸; 甲硅烷分子中插入 4 个氧原子得到原硅酸, 脱去一个水分子得到硅酸。

氨分子中插入 3 个氧原子, 再脱去一个水分子得到亚硝酸。磷化氢分子中插入 3 个氧原子得到亚磷酸分子结构式^[6], 如图 13 所示。

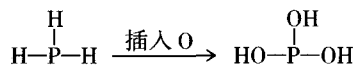


图 13 磷化氢分子中插入氧原子得到亚磷酸

硫化氢分子中插入 2 个氧原子得到次硫酸^[7] (H_2SO_2)。

卤化氢分子中插入氧原子得到次卤酸(HXO)。氰化氢分子中插入氧原子得到正氰酸

(HOCN)。

氰化氢分子中插入硫原子得到硫氰酸(HSCN)。

在氯分子中插入1个氧原子得到次氯酸的酸酐—氧化二氯(Cl_2O)^[8]。

在氟分子中插入1个氧原子得到二氟化氧(OF_2)^[9]。

硫酸钠中的一个氧原子替换成硫原子得到硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

把石墨烯中的碳原子部分换成(或都换成)氮原子,可得到新物质掺氮石墨烯^[10]。石墨烯中的碳原子是 sp^2 杂化,新物质中的氮原子也是 sp^2 杂化(见图14)。

石墨烯掺氮,改变了石墨烯的电子结构且提高了自由载流子密度。此外,掺氮作用能在石墨烯的碳网格中引入含氮官能团,这些官能团能成为吸附金属粒子的活性位,从而增强金属与石墨烯的相互作用。这些使得掺氮石墨烯性能在石墨烯的基础上得到极大的提高,从而得到广泛的应用,特别是作为锂离子电池、锂空电池和超级电容器电极材料以及燃料电池氧还原催化剂等新能源材料的使用^[11]。

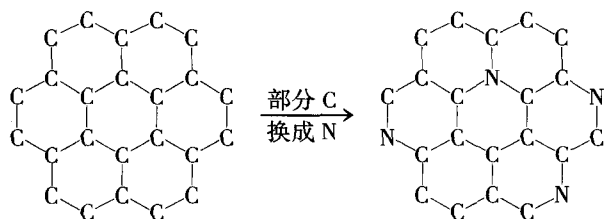


图14 石墨烯中的碳原子换成氮原子得到新物质

将 C_{60} 中的碳原子换成氮原子,衍生出 N_{60} , C_{60} 中的碳原子是 sp^2 杂化, N_{60} 中的氮原子也是 sp^2 杂化,但每个氮原子未杂化的p轨道上是孤电子对,所以 N_{60} 中全部是 σ 键,无 π 键(见图15)。科学家用计算机模拟后确认,60个N原子

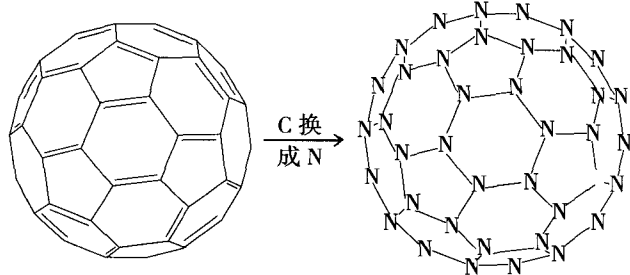


图15 C_{60} 中的碳原子换成氮原子衍生出 N_{60}

可结合成 N_{60} 分子。一定条件下 N_{60} 中积累的巨大能量会在一瞬间释放出来,是未来的火箭燃料。“6个 N_{10} 分子在超高压条件下有可能合成足球形状的 N_{60} 分子”^[12]。

5 结语

以烃分子为母体插入或替换氧族原子、氮族原子得到主要的两大类有机化合物,即含氮族原子有机化合物和含氧族原子有机化合物,可对有机化合物进行新的分类、理解、复习和整理。由碳酸分子为母体通过替换原子或原子团衍生出许多有机化合物和衍变出部分无机含氧酸,形成了结构上的线索和网络关系,使学生对物质结构感知深刻,便于理解和记忆。同时碳酸分子从结构上为有机化合物和无机化合物架起了桥梁。另外在简单的部分无机分子中插入氧族原子也可得到较复杂、较陌生的无机化合物,使学生对它们的结构也有了新的认识。总之,从插入和替换原子、原子团的视角推衍物质分子结构,使不同的物质结构产生一定的联系,便于对物质结构的理解、记忆和迁移,为学习物质性质奠定了基础,是学习和研究物质结构的一种方法,也是发现新物质的一种思路。

参考文献:

- [1] 张媚羽. 用插氧原子的方法书写同分异构体的研究[J]. 化学教学, 2015, (8): 83~85.
- [2] 纳慕尔杜邦公司. 中国. CN1212029A. 1999.
- [3][5] 贡长生主编. 现代磷化工技术和应用(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 2, 11.
- [4] 曾昭琼主编. 有机化学(下册)(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 494.
- [6] 陈经涛, 田安祥, 张静等. 关于亚磷酸结构的讨论[J]. 化学世界, 2008, (12): 763~765.
- [7] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册)(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 461.
- [8][9][英] 格林伍德, 厄恩肖. 李学同等译. 元素化学(中册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 677~679, 365.
- [10][11] 陈旭, 何大平, 木士春. 掺氮石墨烯的研究[J]. 化学进展, 2013, 25(8): 1292~1293, 1297.
- [12] 邢晓玲, 赵省向, 肖川. 全氮与多氮高能材料结构与能量性能分析及展望[J]. 化工新型材料, 2015, 43(10): 242.