

不饱和度在有机化学解题中的妙用

魏海霞, 陈迪妹

(温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

文章编号: 1005-6629(2010)05-0006-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

化学新课程强调以人为本, 充分体现“科学源于生活, 服务生活, 创造新生活”的理念, 近年来高考化学试卷中对这一理念有充分体现, 出现了与日化产品、药物、环境等的相关试题, 如2009年江苏卷具有显著抗癌活性的10-羟基喜树碱、用于治疗高血压的药物多沙唑嗪盐酸盐, 浙江卷的可用于制作“香水”的天然化合物a-damascone等, 其结构均较复杂, 用常规思维来解决这类问题, 十分繁琐, 而且难免会出现遗漏、差错。

不饱和度揭示了有机物组成与结构的隐性关系

和各类有机物间的内在联系, 是推断有机物分子可能结构的一种新思维, 其优点是推理严谨, 可防遗漏。笔者在教学中发现不饱和度概念易学易懂, 在求较为复杂的分子式及分子结构、同系物、同分异构体的判断等方面时, 若能运用不饱和度将有事半功倍之功效, 减轻学生学习负担。在现有文献中, 中学对不饱和度的研究公式较多, 推导复杂, 本文将关于不饱和度的学习作一系统归纳, 并推出一应用十分广泛的简化公式, 与大家分享。

1 不饱和度的概念

易得到关系式 $0.17: (100+0.17) = \frac{74}{56} x: (50+x)$,

从而解得 $x=0.06(g)$ 。显然, 这比常规解法要简便得多^[6]。这幅图能大大减少在语言陈述的情况下所需的信息搜索量, 还有助于以迅速的感知判断代替困难的逻辑推理, 这是一种能减少心理加工复杂程度的有效策略。信息加工理论的主要倡导者Simon从80年代后期起着手研究图示在问题解决中的作用, 实际上就是运用了符号转换策略。

4 符号转换学习策略的价值

4.1 利用优势智力学习, 能让每个学生成为成功的学习者

在传统学习中, 知识的释义往往只局限于运用语言或数字符号的策略, 这样一来, 许多不擅长语言或数理智力的学生就会造成学习困难。利用符号转换, 把弱项智力的符号形式转换成强项智力符号, 能让学生利用强项智力来学习本来需要运用弱项智力学习的内容。当学生能依靠自己的优势智力去完成某一学习任务时总会取得最佳的学习效果, 从而减少学习的挫折感, 使每个学生都能成为成功的学习者。

4.2 利用多元智力学习, 能让每个学生成为有效的学习者

通过知识符号的转换, 有助于充分调动学生多方面的智力活动, 从不同的角度去建构知识, 为更

好地进行知识学习打通各种渠道, 提高学习活动的质量。同时, 在多元的知识符号呈现中, 学生有更多的机会寻找到与个人生活及经验相对应的个人建构方式与途径, 为自己提供丰富的、可选择的学习机会, 帮助自己开辟有效的学习途径。

任何一种知识符号都能转换成另一种知识符号形式, 目前, 我们缺少的是去挖掘和发现。只要具有符号转换这种策略意识, 每个人都能找到最适合自己的学习方式, 从而有效地提高自己的学习效果。

参考文献:

- [1][美]加德纳. 智力的重构[M]. 霍力岩等译. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.50-56.
- [2][美]Joe L.Kincheloc. 多元智力再思考[M]. 霍力岩等译. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.211~212.
- [3][美]哈维·席尔瓦等. 多元智力与学习风格[M]. 张玲译. 北京: 教育科学出版社, 2003.6.
- [4]蔡亚萍. 以多元智力理论为基础的化学教学策略[J]. 化学教学, 2007, (8): 13-15.
- [5]Thomas Armstrong. 经营多元智慧—开发以学生为中心的教学[M]. 李平译. 台湾: 远流出版社, 1997.61.
- [6][美]玛扎诺等. 有效课堂: 提高学生成绩的实用策略[M]. 张立新译. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.90.
- [7] 刘知新. 化学学习论[M]. 南宁: 广西教育出版社, 1996.122~124.

不饱和度又称缺氢指数或者环加双键指数,是有机物分子不饱和程度的量化标志,即有机物分子中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,用希腊字母 Ω 表示。

2 不饱和度的计算

2.1 根据有机物的化学式计算

常用的计算公式:

$$\text{烃}(\text{C}_n\text{H}_m): \Omega = \frac{2n+2-m}{2};$$

$$\text{卤代烃}(\text{C}_n\text{H}_m\text{X}_z): \Omega = \frac{2n+2-m-z}{2};$$

$$\text{含氧衍生物}(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_z): \Omega = \frac{2n+2-m}{2};$$

$$\text{含氮衍生物}(\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_z): \Omega = \frac{2(n+z)+2-m-z}{2};$$

公式繁多,现简化如下:

将有机物的化学式转化为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_a(\text{NH})_b$ 则, $\Omega = x + 1 - y/2$ 。

此公式使用范围极广,可囊括几乎所有有机物,无需分类讨论,硅与碳等效,卤素与氢等效,硫与氧等效。通过转化,O、N可视而不见。学生已学过元素周期律,同族元素性质相似的概念已根深蒂固,价键规律也有一定了解,此公式使用简便,利于学生掌握。

例子: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2$ 可转化为 C_{10}H_6 ,则 $\Omega = 10 + 1 - 6/2 = 8$

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}_3$ 可转化为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2(\text{NH})_3$,则 $\Omega = 20 + 1 - 28/2 = 7$

C_{60} 中y、a、b均为0, $\Omega = 60 + 1 = 61$

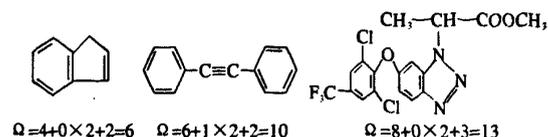
2.2 非立体平面有机物分子,可以根据结构计算

$\Omega = \text{双键数} + \text{叁键数} \times 2 + \text{环数}$

备注:双键包含碳碳、碳氮、氮氮、碳氧双键;叁键包含碳碳、碳氮叁键;环数等于将环状分子剪成开链分子时,剪开碳碳键的次数,环包含含N、O、S等的杂环。

如苯: $\Omega = 6 + 1 - 6/2 = 3 + 0 \times 2 + 1 = 4$,即苯可看成三个双键和一个环的结构形式。

例子:



2.3 立体封闭有机物分子(多面体或笼状结

构)不饱和度的计算,其成环的不饱和度比面数少1

例子:



立方烷面数为6, $\Omega = 5$ 降冰片烷面数为3, $\Omega = 2$ 棱晶烷面数为5, $\Omega = 4$

3 不饱和度的应用

3.1 分子的不饱和度 Ω 与分子结构的关系:

- ①若 $\Omega = 0$,说明分子是饱和链状结构
- ②若 $\Omega = 1$,说明分子中有一个双键或一个环;
- ③若 $\Omega = 2$,说明分子中有两个双键或一个三键;或一个双键和一个环;或两个环;余类推;
- ④若 $\Omega \geq 4$,说明分子中很可能有苯环。

3.2 辅助推导化学式,思路如下:

结构简式—计算不饱和度—计算H原子数—确定分子式

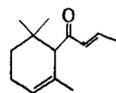
例1:(2008海南卷第20题)1 mol X能与足量碳酸氢钠溶液反应放出44.8 L CO_2 (标准状况),则X的分子式是:()

- A. $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_4$ B. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ C. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ D. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

答案: D

解析:能与碳酸氢钠反应的有机物一般为羧基,1 mol X放出 CO_2 为2 mol,说明含2个羧基,其不饱和度至少为2,口算可得A、B、C的不饱和度均为1,D为2,可快速求解选项为D。

例2:(2009浙江卷第11题)一种从植物中提取的天然化合物a-damascone,可用于制作“香水”,其结构如下图,有关该化合物的下列说法不正确的是()



- A. 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$
B. 该化合物可发生聚合反应
C. 1 mol该化合物完全燃烧消耗19 mol

D. 与溴的溶液反应生成的产物经水解、稀硝酸化后可用溶液检验

答案: C

解析:

A项,可快速判断出该分子为 $\text{C}_{13}\text{H}_y\text{O}$;根据不饱和度公式,该分子含3个双键一个环, $\Omega = 4 = 13 + 1 - y/2$, $y = 20$,正确;

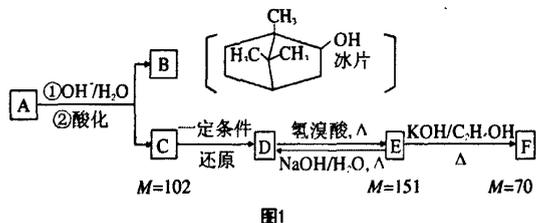
B项,由于分子可存在碳碳双键,故可以发生加聚反应,正确;

C项,根据A项可转化为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}(\text{H}_2\text{O})$ 13个碳应

消耗13个O₂, 18个H消耗4.5个O₂, 共为17.5, 故错;

D项, 碳碳双键可以与Br₂发生加成发生, 然后水解酸化, 即可得Br⁻, 再用AgNO₃可以检验, 正确。

例3(2009天津卷第8题)请仔细阅读以下转化关系(见图1所示):



A是从蛇床子果实中提取的一种中草药有效成分, 是由碳、氢、氧元素组成的酯类化合物;

B称作冰片, 可用于医药和制香精、樟脑等;

C的核磁共振氢谱显示其分子中含有4种氢原子;

D中只含一个氧原子, 与Na反应放出H₂;

F为烃。

请回答:

(1) B的分子式为_____。

(4) F的分子式为_____。

化合物H是F的同系物, 相对分子质量为56, 写出H所有可能的结构: _____。

(节选自部分内容, 以下相同)

解析:

(1) 从图中可快速看出, B中有10个C, 一个O, 为面数为3的闭合笼状结构, 故 $\Omega=2$, 分子式为C₁₀H₁₈O, $\Omega=2=10+1-y/2$, $y=18$, 确定分子式为C₁₀H₁₈O

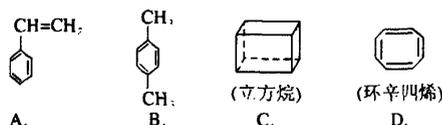
(2) F为烃, E-F为消去反应, $70/14=5$, F为戊烯, 分子式为C₅H₁₀

H是F的同系物, 相对分子质量为56, $56/14=4$, 为丁烯, 所有同分异构体为1-丁烯, 2-丁烯(存在顺反异构)和甲基丙烯四种。

3.3 辅助推断有机物的结构与性质, 思路如下:

分子式—计算不饱和度—预测官能团及数量—确定结构—推测性质

例4: 有一环状化合物C₈H₈, 它不能使溴的CCl₄溶液褪色; 它的分子中碳环上的1个氢原子被氯取代后的有机生成物只有一种。这种环状化合物可能是()

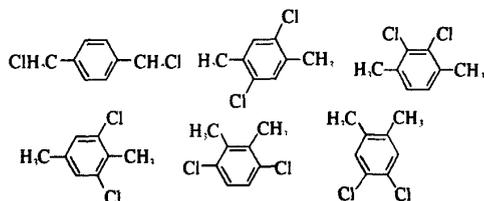


答案: C

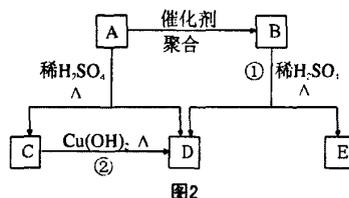
解析: 不能使溴的CCl₄溶液褪色, 可排除AD; C₈H₈中 $\Omega=8+1-8/2=5$, B中 $\Omega=4$, 排除, 即得正确答案为C。

例5(2008年四川卷第29题) (3) ①芳香化合物E的分子式是C₈H₈Cl₂。E的苯环上的一溴取代物只有一种, 则E的所有可能的结构简式是_____。

解析: 根据公式C_xH_yO_z(NH)_n, 则 $\Omega=x+1-y/2$, 卤素原子与H等效, C₈H₈Cl₂可转化为C₈H₁₀, $\Omega=8+1-10/2=4$, 又为芳香化合物, 说明只含一个苯环, 其余均饱和, 故结构即可迎刃而解。答案如下:



例6(2009全国卷II第30题) 化合物A相对分子质量为86, 碳的质量分数为55.8%, 氢为7.0%, 其余为氧。A的相关反应如下图(图2)所示:



已知R-CH=CHOH(烯醇)不稳定, 很快转化为R-CH₂CHO。

根据以上信息回答下列问题:

(1) A的分子式为_____;

(5) A有多种同分异构体, 写出四个同时满足(i) 能发生水解反应 (ii) 能使溴的四氯化碳溶液褪色两个条件的同分异构体的结构简式: _____、_____、_____、_____;

(6) A的另一种同分异构体, 其分子中所有碳原子在一条直线上, 它的结构简式为_____。

解析:

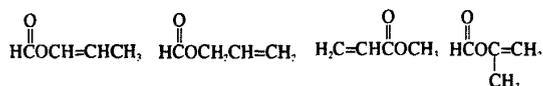
(1) $(86 \times 55.8\% \div 12) : (86 \times 7\% \div 1) : (86 \times 37.2\% \div 16) = 4:6:2$

A的分子式为C₄H₆O₂。

(5)(i)能发生水解反应: 只含C、H、O元素, 为酯类;

(ii) 能使溴的四氯化碳溶液褪色: 含碳碳双键或三键;

$C_4H_6O_2$ 中 $\Omega=4+1-6/2=2$, 则含一个碳碳双键, 一个酯键, 答案如下:



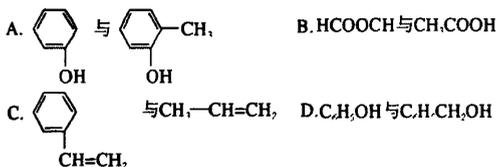
(6) 其分子中所有碳原子在一条直线上: 含碳碳叁键

$C_4H_6O_2$ 中 $\Omega=2$, 则只含一个碳碳叁键, 答案为: $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$

3.4 同分异构体、同系物的判断

同系物结构相似(同类物质), 不饱和度相同; 同分异构体分子式相同, 不饱和度相同, 根据这条规律, 可快速判断, 不必花大力气数H原子个数, 写分子式。

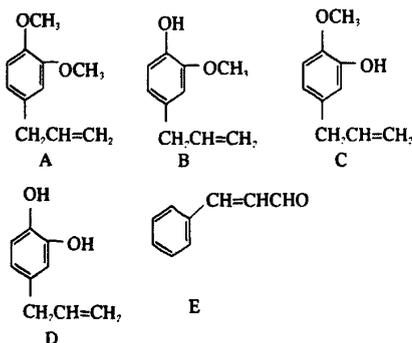
例7: 下列各对物质中, 互为同系物的是()



答案: A

解析: 同系物为同类物质可排除B、D; C中不饱和度分别为4和1, 排除, 可得A为正确答案。

例8. A、B、C、D、E 五种芳香化合物都是某些植物挥发油中的主要成分, 有的是药物, 有的是香料。它们的结构简式如下所示:



请回答下列问题:

(1) 这五种化合物中, 互为同分异构体的是

答案: B、C

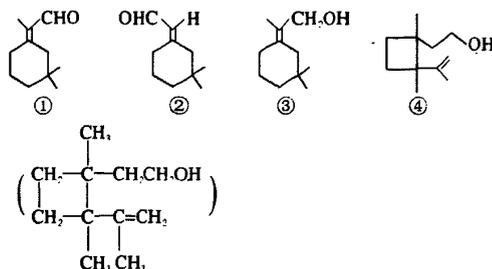
解析: 分子中均含苯环外, 可看苯环外的结构:

A中5个C, $\Omega=1$;

B中4个C, $\Omega=1$; C中4个C, $\Omega=1$; B、C为同分异构体;

D中3个C, $\Omega=1$; E中3个C, $\Omega=2$; 非同分异构体。

例9. 人们使用四百万只象鼻虫和它们的215磅粪物, 历经30年多时间弄清了棉子象鼻虫的四种信息素的组成, 它们的结构可表示如下(括号内表示④的结构简式)



以上四种信息素中互为同分异构体的是

- A. ①和② B. ①和③
C. ③和④ D. ②和④

答案: C

解析: ①中 $\Omega=2+1=3$; ②中 $\Omega=2+1=3$; ①比②多一个甲基;

③中 $\Omega=1+1=2$ ④ $\Omega=1+1=2$, 为同分异构体, 答案为C。

不饱和度还可运用于有机反应的判断、共用电子对的数目及有机物面数的确定等, 在这些方面运用不饱和度不甚简便, 本文不再赘述。总之, 从近几年高考卷中可以看出, 不饱和度发挥了重要作用, 若在教学中运用好不饱和度, 定有成效。

参考文献:

- [1] 郑大贵. 利用不饱和度计算桥环化合物的环数[J]. 大学化学 1993, (6): 47~51.
- [2] 丁敬敏, 丁漪. 有机化合物分子不饱和度的计算[J]. 化学教育 1998, (1): 38~41.
- [3] 胡恩前. 不饱和度在有机化学中的应用[J]. 高等函授学报(自然科学版), 2002, (8): 29~30.
- [4] 沈国强. 巧用不饱和度, 化解有机难题[J]. 河北理科教学研究 2008, (5): 24~29.
- [5] 刘杰, 辛万香. 名师视点高中化学—有机化学[M]. 长春: 东北师范大学出版社, 2002: 212~216.