

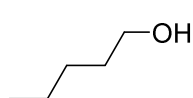
Ekvivalent dvojných vazeb - stupeň nenasycenosti molekuly

Bohumil Dolenský, Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha, verze 2015-1

Stupeň nenasycenosti sloučeniny se nejčastěji vyjadřuje ekvivalentem dvojných vazeb (DBE, double bond equivalent, nebo UN, unsaturation number). Hodnota DBE organické sloučeniny udává minimální počet „redukčních operací“ nezbytných k převedení molekuly dané sloučeniny na nasycenou a necyklickou. Je-li známa struktura molekuly, lze DBE vypočítat jako součet počtu dvojných vazeb, počtu cyklů a dvojnásobku počtu trojných vazeb.

$$\text{DBE} = \text{počet dvojných vazeb} + \text{počet cyklů} + 2 \cdot \text{počet trojných vazeb}$$

Příklady:



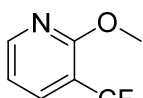
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
DBE = 0



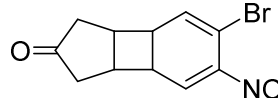
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
DBE = 1



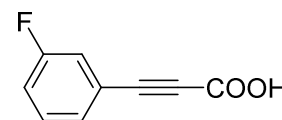
$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$
DBE = 2



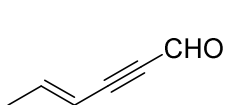
$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$
DBE = 4



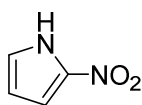
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$
DBE = 7



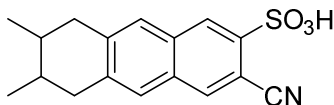
$\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_2\text{O}_2$
DBE = 7



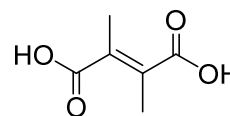
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
DBE = 4



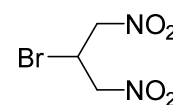
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
DBE = 5



$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$
DBE = 12



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$
DBE = 3



$\text{C}_3\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_4$
DBE = 4

Pro strukturální analýzu je zásadní výpočet stupně nenasycenosti ze sumárního vzorce, který je obvykle získán z hmotnostní spektrometrie nebo odhadnut z empirického vzorce získaného z elementární analýzy. Výpočet DBE ze sumárního vzorce vyplývá z vaznosti prvků, které molekula sloučeniny obsahuje. Vaznost v tomto případě znamená maximální počet jednoduchých vazeb, kterých je daný prvek v daném oxidačním stavu schopen teoreticky vytvořit. V molekulách stabilních organických sloučenin je vaznost některých prvků jednoznačná (např.: vodík, lithium, fluor, chlor, brom a jod jsou jednovazné, kyslík dvouvazný, uhlík čtyřvazný). Některé prvky však mohou mít různou vaznost (např.: dusík je trojvazný či pětivazný, síra je dvouvazná, čtyřvazná či šestivazná) a výpočet DBE pak vede k několika možným hodnotám.

Výpočet DBE ze sumárního vzorce

Výpočet DBE ze sumárního vzorce lze odvodit úvahou o nerozvětvené (acyklické) a zcela nasycené molekule:

1. Vaznost a počet vícevazných prvků daného vzorce udává maximální počet vazeb, kterých se mohou účastnit. Je-li sumární vzorec $C_7H_6F_3NO$ správný a dusík je trojvazný, pak je maximální počet vazeb vícevazných prvků.

$$4 \cdot 7_C + 3 \cdot 1_N + 2 \cdot 1_O = 33$$

2. V nasycené acyklické struktuře jsou všechny vícevazné prvky vzájemně zřetězeny právě jednou vazbou. Každý z vícevazných prvků je tedy součástí dvou vazeb, s výjimkou krajních prvků (jinak by vznikla monocyklická struktura). Počet možných vazeb je tedy menší o dvojnásobek počtu vícevazných prvků plus jedna vazba prvního a jedna vazba posledního prvku řetězce.

$$33 - 2 \cdot (7_C + 1_N + 1_O - 1) = 33 - 16 = 17$$

3. Výpočet počtu možných vazeb lze zjednodušit spojením předchozích dvou kroků tím, že se vaznost těchto prvků rovnou sníží o dvě, a počet se navýší o dvě za krajní prvky. Tím se čísla zmenší a zcela vypadnou dvouvazné prvky.

$$2 \cdot 7_C + 1 \cdot 1_N + 0 \cdot 1_O + 2 = 17$$

4. Počet možných vazeb je nutné dále snížit o počet jednovazných prvků, které musí být k vícevazným prvkům vázány. Jelikož se na vzniku normální kovalentní vazby podílejí vždy dva prvky, je polovina z tohoto rozdílu rovna DBE sloučeniny daného sumárního vzorce.

$$DBE = (17 - 9) / 2 = 4$$

5. Obsahuje-li sloučenina prvky mající více možných vazností, je důležité uvážit všechny možnosti. Uvážíme-li dusík jako pětivazný pak pro výše uvedený sumární vzorec je $DBE = 5$.

$$DBE = (2 \cdot 7_C + 3 \cdot 1_N + 2 - 6_H - 3_F) / 2 = 5$$