



高考改革

浅析有限制条件同分异构体引入的意义及解题策略

徐文华

(安徽省濉溪中学 235100)

摘要 限制条件同分异构体的书写及其数目确定是目前各地高考考查有机化学的重要考点之一,该类题型由于限制条件多,思维容量大,陌生度高,考生往往会顾此失彼,失分率较高。本文主要就引入限制条件同分异构体对高考考查同分异构体带来的转变及如何解答这类试题作了具体分析。

关键词 限制条件同分异构体 分类归纳 解题策略 化学高考

近几年各地高考逐渐摒弃了纯粹由有机物分子式书写同分异构体的题型,取而代之的是限制条件下的同分异构体的书写。从教学实践及高考试卷评析来看,该题型是考生最常见的易错点和失分点之一,如何突破该类题型,这是值得大家关注的问题。

1 限制条件同分异构体题型引入对高考有关同分异构体考查带来的转变

1.1 考查方式的转变

以前高考化学单科考试考查同分异构体的书写题型,基本上都是纯粹由分子式书写同分异构体,只考虑满足价键数前提下的穷举和图形变换,考查方式基本上出现在选择题中。有关同分异构体数目判断的试题常采用换元法、排列组合法、立体几何法、分类讨论法等数学方法,由此引发对此类解题方法的研究越来越深入。但研究越深入,就会越接近数学而越远离化学的能力考查要求,从而人为地增加了学生学习化学的负担。在实行新课改之后,特别是实行理科综合测试后,化学试题的题量大大减少,还要尽可能多地考查化学学科的主干知识。因此,有机化学主干知识的考查一般只出现在第II卷中的一大题(有的省市出现在选做题中),有关同分异构体的考查不再是以前纯粹同分异构体的书写,取而代之的是限制条件下的同分异构体的书写。这种考查方式的转变,能突显同分异构体书写的化学味,催生了对同分异构体书写的多元化考查。

1.2 考查内容的转变

实行新课改之前对同分异构体的考查多是给出分子式确定同分异构体数目,考查内容主要涉及有机物结构的变化(碳架异构、位置异构、官能团异构),一般不涉及有机物性质。而限制条件同分异构体书写试题常常附加若干限制条件,使得原本只

考查有机物结构的试题增加了考查有机物性质的内容,特别是新增知识点——手性碳原子、核磁共振氢谱等。这样,考查有机化学内容的综合性得以加强,较好地体现新课改理科综合测试卷中有机化学测试的要求。

1.3 考查能力的转变

由于多条件限制(性质、结构等),使得限制条件同分异构体书写对相关有机物知识的理解和掌握提出了较高的要求,由原本侧重考查考生数学思维能力的考查方式转变为对考生多元化能力的考查,不仅考查了考生同分异构体书写的有序性和综合性,同时考查考生综合处理信息及空间想象能力,更好地考查了考生思维的全面性、缜密性、深刻性和发散性。这就要求学生克服思维障碍,理清相关知识点,掌握良好的解题方法。

2 限制条件同分异构体常见限制条件分类归纳

限制条件的本质是强化结构与性质的联系,书写限制条件同分异构体的前提必须能从限制条件出发找出特征结构基团或其结构特点。现将常见限制条件归纳如表1。

3 限制条件同分异构体的解题策略

目前限制条件下的同分异构体的书写大都在苯的衍生物范围内,涉及到的异构体类型一般为侧链碳链异构、苯环上位置异构、官能团异构。官能团异构又涉及到:芳香醇、酚和芳香醚的转化;芳香醛、酮和烯醇的转化;芳香酸、芳香酯和羟基醛的转化等。

书写此类限制条件同分异构体时,一般的流程为:先在苯环上进行基团定位→再考虑取代基的碳链异构→接着考虑取代基在苯环上的位置异构→最后考虑官能团异构。

具体书写方法为:首先要明确题给已知(或在

框图中间接给出)有机物的结构简式,列出苯环侧链的重要参数(不饱和度、碳原子数、氧原子数及氮原子数);然后抓住题给限制性条件(性质、结构等,从性质联想结构),找出特征结构基团(烃

基、官能团)或结构特点;最后正确运用基团的拆分与组合思想,按照有序性和等效性组装新物质(根据侧链参数结合限制条件),从而准确写出有关同分异构体的结构简式或确定同分异构体的数目。

表1 限制条件同分异构体常见限制条件分类归纳

	常见限制条件	有机物分子中的官能团或结构特征
性质方面的限制	与金属钠反应放出 H ₂	含羟基(醇、酚或羧酸)
	能发生银镜反应或与新制 Cu(OH) ₂ 悬浊液反应产生砖红色沉淀	含 -CHO 或甲酸某酯等
	与 NaOH 水溶液反应	含酚羟基、羧基、酯基、卤原子等
	与 NaHCO ₃ 、Na ₂ CO ₃ 溶液反应放出 CO ₂	含 -COOH
	与 FeCl ₃ 溶液发生显色反应或与浓溴水反应生成白色沉淀	含酚羟基
	能发生水解反应	含酯基、卤原子等
	卤代烃或醇发生消去反应	含 β-H 原子
	结构方面的限制	属于芳香醛、甲酸酯、酚酯、α-氨基酸
苯环上只有 1 种不同环境的氢原子		2 个相同的取代基,且在苯环的对位;或 3 个相同的取代基,且在苯环的 1、3、5 位
苯环上有 2 种不同环境的氢原子		2 个不同的取代基,且在苯环的对位;或 3 个相同的取代基,且 2 个相同,结构对称
一氯代物只有 1 种		结构中心对称
二取代苯		苯环上含 2 个侧链
核磁共振氢谱有 4 个峰		有 4 种等效氢原子

4 限制条件同分异构体的解题方法

4.1 对称分析法

[例 1] 有机物 A 的结构简式如图 1 所示, A 的同分异构体有多种,同时满足下列性质的同分异构体共有___种(不包括立体异构)。

- ① 能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应;
- ② 能发生银镜反应;
- ③ 苯环上只有 1 种不同环境的氢原子;
- ④ 苯环上所连烃基含 4 个碳原子。

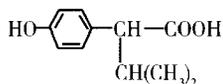


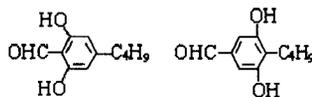
图 1

[解析] 第一步:先根据题给有机物 A 的结构简式列出 A 侧链的重要参数:不饱和度=1, C 原子数=5, O 原子数=3。

第二步:解读题给限制条件①、②、④可知该苯环侧链含有酚羟基、-CHO 两种官能团以及 -C₄H₉, 根据侧链参数结合限制条件可以确定侧链由 1 个 -CHO、2 个酚羟基和 1 个 -C₄H₉ 构成, 万方数据

根据限制条件③知苯环上 4 个取代基高度对称。

第三步:组装新物质,根据对称性原则及取代基在苯环上的位置异构,其同分异构体结构简式分别如下:



由于 -C₄H₉ 又有 4 种同分异构体,故符合上述限制条件的 A 的同分异构体共有 8 种。

4.2 插入分析法

[例 2] 有机物 B 的结构简式如图 2 所示, B 的同分异构体有多种,同时符合下列条件的同分异构体共有___种(不包括立体异构)。

- ① 属于芳香族化合物且苯环上的一氯代物只有 2 种;
- ② 能发生水解反应;
- ③ 能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应。

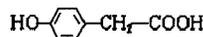
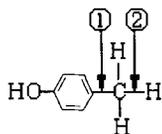


图 2

[解析] 第一步: 先根据题给有机物 B 的结构简式列出 B 侧链的重要参数: 不饱和度=1, C 原子数=2, O 原子数=3。

第二步: 根据题给限制条件②、③知该侧链含有酚羟基、-COO- 两种官能团, 根据限制条件①知苯环上 2 个侧链处于对位。考虑侧链的重要参数及题设限制条件, 把 -COO- 作为插入基构建部分结构如下:



第三步: 组装新物质, 把 -COO- 从 2 种不同方向有序插入上述有机物结构式中的①处有正插(-COO-)、倒插(-OOC-) 2 种, 插入②处仅有倒插(-OOC-) 1 种(因为正插时形成了羧基, 不符合题设条件), 故符合条件的 B 的同分异构体有 3 种。

4.3 定位分析法

[例 3] 有机物 C 的结构简式如图 3 所示, C 的同分异构体有多种, 同时符合下列条件的同分异构体共有___种(不包括立体异构)。

- ① 苯的衍生物, 且苯环上的一取代物只有 2 种;
- ② 与 Na_2CO_3 溶液反应放出 CO_2 气体;
- ③ 水解后的产物才能与 FeCl_3 溶液发生显色反应。

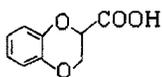


图 3

[解析] 第一步: 先根据题给有机物 C 的结构简式列出 C 侧链的重要参数: 不饱和度=2, C 原子数=3, O 原子数=4。

第二步: 根据题给限制条件②、③知该侧链含有 -COOH、-COO- (为酚酯基) 2 种官能团, 根据限制条件①知苯环上 2 个侧链处于对位。结合侧链的重要参数及题设限制条件, 可以采用定位分析法进行组装。

第三步: 组装新物质, 先在苯环上定下一个基团, 如先定位 -COOH (也可先定酚酯基, 也可先定 -CH₃), 所得有机物结构为 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOCCH}_3$,

再根据碳链异构, 将 -CH₂- 移位有 $\text{HOOCCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOCCH}_3$, 最后根据官能团位置异构有 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ 。故符合条件的 C 的同分异构体有 3 种。

4.4 讨论分析法

[例 4] 有机物 D 的结构简式如图 4 所示, D 的同分异构体有多种, 同时符合下列条件的同分异构体共有___种(不包括立体异构)。

- ① 含有苯环, 且苯环上取代基不超过 3 个;
- ② 含有 -NH₂;
- ③ 苯环上一氯代物只有 2 种。

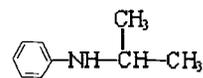
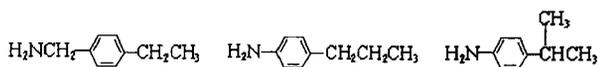


图 4

[解析] 第一步: 先根据题给有机物 D 的结构简式列出 D 侧链的重要参数: 不饱和度=0, C 原子数=3, N 原子数=1。

第二步: 根据题给限制条件③苯环上一氯代物只有 2 种, 结合限制条件①, 若苯环上有 2 个取代基, 则只能是对位的; 若苯环上有 3 个取代基, 则只能是 1 个 -CH₂NH₂ 和 2 个 -CH₃, 且是处于邻位或处于间位。

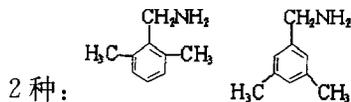
第三步: 组装新物质, 若苯环上有 2 个取代基, 则其同分异构体有 3 种:



后 2 种同分异构体中的 -CH₃ 和 -NH₂ 位置调换, 又有 2 种:



故苯环上有 2 个取代基的 D 的同分异构体共有 5 种。若苯环上有 3 个取代基, 其同分异构体有



2 种: 故符合条件的 D 的同分异构体有 7 种。

总之, 这类试题的解决, 必须快速解读限制条件, 从性质联想结构, 把握有序性, 抓住对称性, 掌握技巧性。关注“不饱和度”、“等效氢原子”、“氧原子在官能团中的分配”等问题, 就能迅速组装成题目中限制条件的同分异构体。