

同分异构体限定条件的解读与应用

夏时君¹, 吴孙富²

(1. 深圳市新安中学高中部, 广东深圳 518101; 2. 当阳市第二高级中学, 湖北当阳 444100)

摘要: 限定条件同分异构体的书写是近年化学高考的热点, 同分异构体的限定条件可从性质、结构、数量三个方面进行解读。在正确解读同分异构体限定条件的前提下, 可根据物质的性质、结构及有关数量间的相关性和匹配性, 先确定同分异构体结构中的重要基团, 然后将这些基团进行合理组装即可得出符合题意的同分异构体。

关键词: 同分异构体; 分子结构; 有机化学教学

文章编号: 1005-6629(2015)5-0082-05

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

限定条件同分异构体的书写既可以考查学生对有机官能团结构及性质的熟练程度, 又可考查学生的空间想象能力以及对有关数据的判断处理能力, 成了近年的高考热点和教研热点。黄爱民、徐文华、朱建兵等老师对书写同分异构体的限定条件进行了归类分析, 指出了书写限定条件同分异构体的重要意义, 举例说明了书写限定条件同分异构体的教学策略^[1, 2, 3]。笔者将从性质、结构及有关数量三个角度来解读有关限定条件的信息含义, 举例说明书写同分异构体的基本步骤和方法。希望对提高学生阅读理解、吸收、整合、应用化学信息的能力起到有益的作用。

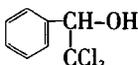
1 从性质角度解读限定信息, 书写同分异构体

限定条件同分异构考查突显同分异构考查的化学味, 强化结构与性质的联系, 强调思维和方法的多元化。利用性质信息与结构特点的相关性和匹配性, 通过性质信息推导出结构碎片, 继而形成有机物结构。在性质信息解读时要求从官能团性质的共性和特性入手, 缩小范围, 比较分析、从多个层面综合反映物质的结构信息。常见的性质信息表征为: 典型反应、特殊反应和反应类型等形式, 解读如表 1。

表 1 有机限定性质信息的结构解读

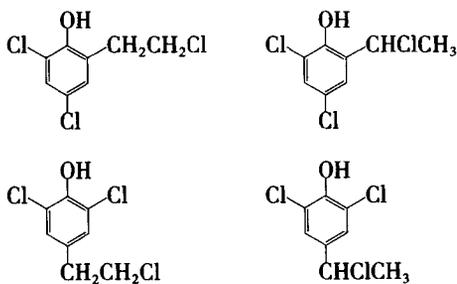
性质信息	结构解读	备注
能与溴水反应	$>C=C<$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CHO$ 、 $-OH$ (酚)	溴水与苯及同系物不反应, 但会因萃取而出现分层褪色。 Br_2 溶于饱和醇, 不出现褪色或分层现象
能使 $KMnO_4(H^+)$ 褪色	$>C=C<$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OH$ (醇或酚)、 $-CHO$ 及苯的同系物	相对于溴水, $KMnO_4(H^+)$ 还能氧化部分苯的同系物和饱和醇
能与 H_2 反应	$>C=C<$ 、 $-C\equiv C-$ 、  、 $-CHO$ 、 $-CO-$	羧基、酯基不能与 H_2 发生加成反应
催化氧化产物能发生银镜反应	$-CH_2OH$ (即伯醇)	伯醇催化氧化生成醛, 仲醇催化氧化生成酮, 叔醇一般不能被催化氧化
能发生银镜反应	$-CHO$	包括醛、甲酸及甲酸酯、葡萄糖、麦芽糖等
与新制的 $Cu(OH)_2$ 悬浊液反应	$-CHO$ 及 $-COOH$	包括醛、甲酸、甲酸酯、葡萄糖、麦芽糖(砖红色沉淀)和羧酸(中和反应)等
能发生水解反应	$-X$ (卤代烃)、 $-COOR$ 、二糖或多糖、 $-CONH-$ (多肽及蛋白质)	能同时发生水解反应和银镜反应, 可能是甲酸酯; 水解产物能使 $FeCl_3$ 显紫色可能是苯酯
能发生消去反应	$-OH$ (醇)、 $-X$ (卤代烃)	存在 $\beta-H$
能与 Na 反应	$-OH$	可用于鉴定醇
能与 $NaOH$ 反应	$-COOH$ 、 $-OH$ (酚)、 $-COOR$ 和 $-X$ (卤代烃)	针对其溶液呈酸性或水解有酸性物质生成的化合物。注意: 醇是中性, 不与 $NaOH$ 反应

能与 Na ₂ CO ₃ 反应	-COOH、-OH(酚)	酸性强弱: CH ₃ COOH > H ₂ CO ₃ >  > HCO ₃ ⁻
能与 NaHCO ₃ 反应	-COOH	羧酸
几个颜色反应	淀粉遇 I ₂ 变蓝紫色; 蛋白质遇浓 HNO ₃ 变黄; 酚遇 FeCl ₃ 显紫色	

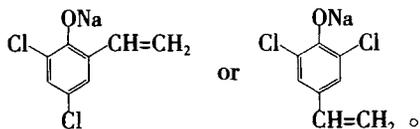
案例 1 (2014 年重庆卷)  的同分

异构体 L 有如下特征: ①遇 FeCl₃ 溶液显色, ②与足量饱和溴水反应未见白色沉淀产生, ③与 NaOH 的乙醇溶液共热反应, 试写出 L 在反应③所得有机物的可能结构简式为_____。(只写一种)

解析: 第一步, 列出苯环侧链的重要参数: $\Omega=0$ (Ω 为不饱和度, 下同), $N(C)=2$ (N 为原子个数, 下同), $N(O)=1$, $N(Cl)=3$ 。第二步, 解读限定信息, 找出对应基团。①说明有酚羟基; ②说明酚羟基的邻位对位都有取代基; ③说明 Cl 相连碳原子的邻位碳上存在 β -H。第三步, 应用拼接、插入和换位等方法, 组装新物质。答案 L 可能是:



故 L 在 NaOH 的乙醇溶液共热, 所得有机物的可能结构简式是:



2 从结构角度解读限定信息, 书写同分异构体

有机限定条件除了关注性质信息外, 结构信息出现的频率也很高。结构信息包括: 几何构型、结构对称、连接顺序和相对位置等。常见具体表征形式主要包括: 类属信息、同分异构信息及核磁共振氢谱信息。

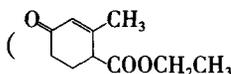
2.1 有机类属信息解读

限定条件中的类属信息有: 有机类属、支链类型、数目位置等。其一般限定考查范围、强调信息解读、追求思维的有序性、有限性和有效性。解读如表 2。

表 2 有机限定类属信息的结构解读

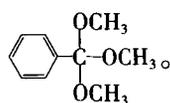
信息分类	结构解读
表明有机物种类	如芳香醛(官能团是醛基, 也含有苯环)、甲酸酯(官能团是酯基, 是甲酸某酯)、酚酯(官能团是酯基, 是某酸苯酯)
表明取代基位置及数目	如: α -氨基酸(取代基氨基在 α 位), 苯环上有二个取代基(位置可能邻、间、对; 取代基可能相同或不同)。苯环上有三个取代基(位置可能是邻、偏、均, 取代基可能相同、不同或部分不同)
表明部分结构碎片	如结构中有 $-\text{COOCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ (分析价键、不饱和度、碳原子数、氧原子数等重要参数)

案例 2 (2014 年安徽卷) TMOB 是 H

() 的同分异构体, 具有下列结

构特征: ①核磁共振氢谱除苯环吸收峰外仅有 1 个吸收峰; ②存在甲氧基 ($\text{CH}_3\text{O}-$)。TMOB 的结构简式是_____。

解析: 第一步, 列出同分异构的重要参数: $\Omega=4$, $N(C)=10$, $N(O)=3$ 。第二步, 解读限定信息, 找出对应基团。①说明分子存在对称性或同一个碳上连几个相同基团; ②说明有甲氧基 ($-\text{OCH}_3$), 且可组成 3 个 $-\text{OCH}_3$ 。第三步, 组装结构碎片, 形

成有机结构。答案为: 。

2.2 同分异构信息解读

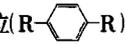
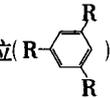
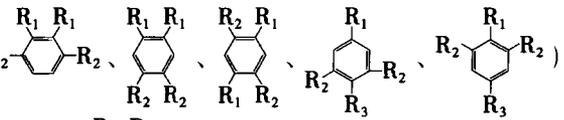
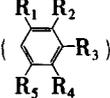
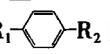
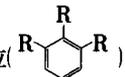
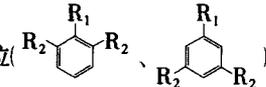
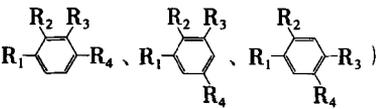
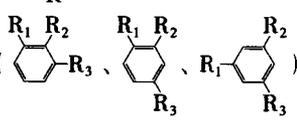
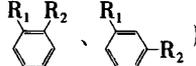
有机限定条件信息常存在同分异构信息, 如苯环上的一卤代物有多种, 从本质上来看, 其反映有机结构中等效氢的相关信息。解读时首先要关注研究范围, 如卤代发生的限定位置可能在苯环、苯环的侧链或其他部位; 其次要关注有机结构的对称性和侧链数目。如芳香化合物中苯环上一溴代物数量少时, 则有可能是结构高度对称, 苯环上氢多为等效; 或苯环上取代基数目多, 导致能取代的氢原子数目少。解读有序过程为: ①侧链取代基数目由少到多, 侧链碳链由长到短, 由整到散, 由中到边。②侧链取代基类型分相同和不同两种

测量评价

情况。③对比苯环上剩余氢原子数与一氯代物同分异构数目,推测有机结构的对称性。如二取代物中一溴代物只有一种的情况,由于苯环上只有4个氢,说明4个氢都是等效的,要求苯环必须要有2

个面对称,并且要求侧链二取代基相同。④结合结构对称性,变换侧链取代基位置关系,如二取代基有邻、间、对位置关系;三取代基有邻、偏、均位置关系等。解读如表3。

表3 有机限定同分异构信息的结构解读

苯环一卤取代物信息	信息解读
苯环上的一卤代物只有1种	① 2个相同的取代基,且处于苯环的对位() ② 3个相同取代基,且处于苯环的1,3,5位() ③ 4个取代基存在对称结构() ④ 5个取代基,苯环上只有一个氢原子()
苯环上的一卤代物有2种	① 2个相同取代基处于邻位() ② 2个不同取代基处于对位() ③ 3个相同取代基处于1,2,3位() ④ 3个取代基中,2个取代基相同处于轴对称位() ⑤ 4个不同取代基无对称结构()
苯环上的一卤代物有3种	① 只有1个取代基() ② 2个相同取代基处于间位() ③ 3个不同取代基无对称性()
苯环上的一卤代物有4种	① 2个不同取代基,无对称性,处于邻位或间位()

案例3 (2014年浙江卷)写出同时符合下列条件的B($\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NO}_2$)的所有同分异构体的结构简式_____。①分子中含有羧基;② $^1\text{H-NMR}$ 谱显示分子中含有苯环,且苯环上有两种不同化学环境的氢原子。

解析:第一步,列出苯环侧链的重要参数: $\Omega=1$, $N(\text{C})=2$, $N(\text{O})=2$, $N(\text{N})=1$ 。第二步,解读限定信息,找出对应基团。①说明含有 $-\text{COOH}$;②如何解读苯环上只有2种氢原子,这是关键。若

苯环有二个不同侧链,则两个基团必须处于对位,对位基团为 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{COOH}$,或是 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 。若有三个侧链,则必有两个相同侧链处于对称位置,显然不存在。若有4个取代基,必然要求结构不能有对称结构,显然也不存在。第三步,应用拼接、换位等方法组装新物质。答案为:



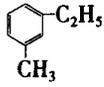
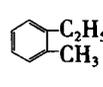
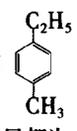
2.3 核磁共振氢谱的信息解读

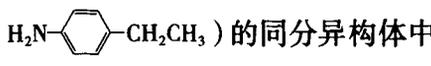
限定条件中核磁共振氢谱重点关注氢原子的

种类和数量与结构的关系。核磁共振氢谱有几个峰,说明结构中有几种H原子(即等效氢),具体表现于氢原子连比的个数;峰面积之比代表各种对应H原子个数比(即连比数值)。解读核磁共振

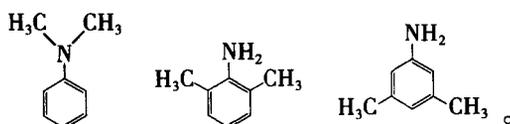
氢谱信息时,在了解H总数条件下,关注连比数和连比值渗透出有机结构的对称性和所含基团信息。核磁共振氢谱信息解读如表4。

表4 有机限定核磁共振氢谱信息的结构解读

H原子数	数值解读	H原子数	数值解读
1	基团种类较多,如-CHO、-OH、-COOH 无对称结构的芳香化合物中苯环上的氢,如  、  苯环上就存在4种H,且数目都为1个。一般这种信息对应基团种类较多,不具有对称性,故常用于结构的检验	2	-CH ₂ -、CH ₂ =C<或有对称结构芳香化合物的苯环上的H等,如  苯环上就存在2种H,且数目都为2个
3	1个-CH ₃	4	2个对称的-CH ₂ -或CH ₄
6	可能是2个对称-CH ₃ ,或同一碳上连2个-CH ₃	其他	略

案例4 (2014年全国课标I卷)化合物F()的同分异构体中含有苯环的还有多种,其中核磁共振氢谱中有4组峰,且面积比为6:2:2:1的是_____ (写出其中一种的结构简式)。

解析:第一步,列出F苯环侧链的重要参数: $\Omega=0$, $N(C)=2$, $N(N)=1$ 。第二步,解读限定信息,找出对应基团。同分异构中 $N(H)=11$,核磁共振氢谱峰面积之比6:2:2:1,可判断4种H个数分别为6个、2个、2个、1个。其中6个相同的H可能是2个-CH₃处于对称位置,或2个-CH₃与同一个原子相连。2个H可能源于-CH₂-或处于对称位置上的2个H。第三步,组装结构,形成有机物。答案为:



3 从定量角度解读限定信息,书写同分异构体

有机化学方程式是有机化学的“语言”,有机化学方程式用结构式和反应条件来表示有机物之间的物质变化和数量关系。数据信息也是同分异构的重要限定条件之一,依据数据信息亦可以对反应类型、结构特点、基团类型及基团数量做出初步判断。在分析数据关系时,要善于利用有机反应中的原子守恒、电子守恒、质子守恒等关系。有关的数据信息及其解读如表5。

表5 有机限定数量关系的结构解读

反应信息	数量关系	数量关系解读
与Br ₂ 反应	加成: $>C=C<-X_2$, $-C\equiv C--2X_2$; 氧化: $-CHO\sim Br_2$; 取代: 苯酚 $\sim 3Br_2$	加成1mol的 $\Omega=1$ 的化学键和取代1mol H消耗的Br ₂ 都是1mol
与H ₂ 反应	$>C=C<-H_2$, $-C\equiv C--2H_2$,  $\sim 3H_2$	加成1mol的 $\Omega=1$ 的化学键消耗的H ₂ 为1mol
与Na反应	$2-OH\sim 2Na\sim H_2$	伯、仲、叔醇,数量关系都是: $2-OH\sim H_2$
与NaOH反应	$-COOH\sim NaOH$, $R-X\sim NaOH$, $-COOR\sim NaOH$;  $\sim NaOH$	① 1mol R-X或-COOR水解均消耗1mol NaOH ② 1mol  (苯酯结构)水解消耗2mol NaOH
与Na ₂ CO ₃ 反应	$2-COOH\sim Na_2CO_3\sim CO_2$ (备注: 针对当酸过量,CO ₃ ²⁻ 完全转化为CO ₂ 的情况), $-OH(\text{酚})\sim Na_2CO_3\sim HCO_3^-$	根据质子转移的守恒关系,可确立数量关系
与NaHCO ₃ 反应	$-COOH\sim NaHCO_3\sim CO_2$	同上
银镜反应	$-CHO\sim 2Ag$	甲醛含有2-CHO,故HCHO $\sim 4Ag$
与Cu(OH) ₂ 反应	$-CHO\sim 2Cu(OH)_2\sim Cu_2O$, $2-COOH\sim Cu(OH)_2$ (中和)	甲醛含有2-CHO,故HCHO $\sim 4Cu(OH)_2\sim 2Cu_2O$

电解质溶液中粒子浓度大小比较

张红卫

(江苏省石庄高级中学, 江苏如皋 226531)

摘要: 联系教学实际, 从定性、定量两个角度认识电离平衡与水解平衡, 从外因、内因两个角度认识影响平衡移动的因素。对三个守恒定律的来龙去脉、注意事项进行阐述, 突出电解质溶液中粒子浓度大小比较所需的主干知识。介绍并分析了快速处理问题的解题策略。

关键词: 电解质; 粒子; 浓度大小; 解题策略

文章编号: 1005-6629(2015)5-0086-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

粒子浓度大小比较是电解质溶液的教学重点、考试热点, 它涉及弱电解质的电离、溶液的酸碱性、盐类的水解等知识点。因综合性强, 也就成了学生学习的难点。

本文在系统性理清主干知识的基础上, 介绍解题策略, 让学生看到什么问题, 就用什么方法, 见招拆招, 以便学生能快速解决问题。

1 从定性到定量, 认识两个基本理论

1.1 电离理论

弱电解质(弱酸、弱碱)在水溶液中的电离程度很小, 主要以分子形态存在。

如 25℃时, 在 0.1 mol/L 的 CH_3COOH 溶液中, 其电离平衡常数 $K_a=1.76 \times 10^{-5}$, 电离度 $\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})=1.33\%$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=1.33 \times 10^{-3}$ mol/L。结合图 1,

能更形象地说明弱电解质在水溶液中的电离是微弱的。

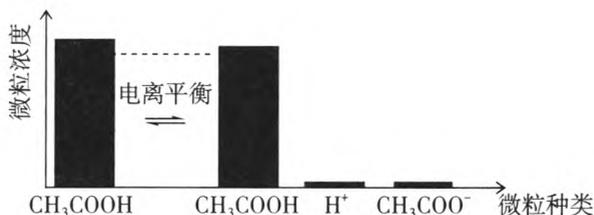
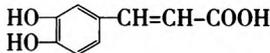


图 1 醋酸电离过程中各微粒浓度变化示意图

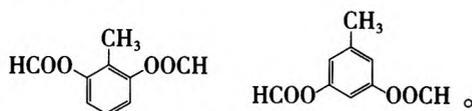
当然, 水作为一种极弱的电解质, 其电离程度就更微弱了(通常最弱)。在 25℃时, $K_w=1.0 \times 10^{-14}$, 电离度 $\alpha(\text{H}_2\text{O})=1.8 \times 10^{-7} \%$, $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)=1.0 \times 10^{-7}$ mol/L。

所以, CH_3COOH 溶液中粒子浓度大小为: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

案例 5 (2014 年广东百校联考) 化合物 I 有如下特点: ①与化合物 II  互为同分异构体; ②遇 FeCl_3 溶液不显色; ③ 1mol 化合物 I 与足量银氨溶液反应生成 4mol Ag; ④ 1mol 化合物 I 与足量 NaOH 溶液反应消耗 4mol NaOH; ⑤核磁共振氢谱有 4 组峰, 且峰面积之比为 3:2:2:1, 写出化合物 I 所有可能的结构简式: _____。

解析: 第一步, 列出苯环侧链重要参数: $\Omega=2$, $N(\text{C})=3$, $N(\text{O})=4$ 。第二步, 解读限定信息, 找出对应基团: ②说明不含酚羟基; ③说明有 2 个 $-\text{CHO}$; ④能与 NaOH 溶液反应的含氧基团有: $-\text{OH}$ (酚羟基)、 $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ 。综合分析数据信息只能是 2mol 甲酸酚酯结构才会消耗 4mol

NaOH; ⑤表明 8 个 H 有 4 种, 个数分别是 3 个、2 个、2 个和 1 个, 说明结构中有 1 个 $-\text{CH}_3$, 结构对称性好。第三步, 通过拼接、插入和换位等方法组装成新物质。答案为:



参考文献:

- [1] 黄爱民. 对同分异构体书写时限制条件的分析 [J]. 中学化学教学参考, 2011, (10): 60~61.
- [2] 徐文华. 浅析有限制条件同分异构体引入的意义及解题策略 [J]. 化学教育, 2012, (11): 54~56.
- [3] 朱建兵, 袁春仙, 王秋霞. 有限制条件的同分异构体书写策略 [J]. 化学教学, 2012, (8): 62~64.