

限定条件下单苯环有机物的 同分异构体的书写与判断策略

湖南省耒阳市第二中学 421800 周伟华

限定条件下有机物的同分异构体书写与判断是高考的热点问题,尤以单苯环的有机物最为常见,学生遇到这类问题经常会感到困惑、无助和无序。限定条件下有机物的同分异构体书写与判断是“落实证据推理与模型认知”的核心素养重要载体。

本文以 2017 年全国卷 I、卷 II、卷 III 选考题中的有机物同分异构体书写为例,介绍“列参数、解读限定条件、组装碎片消参数”的书写与判断策略,帮助学生搭建认知模型,提升思维品质,从而有序、有效帮助学生解决上述问题。

一、知识储备

1. 不饱和度与有机物物质类别

不饱和度又称缺氢指数,是有机物分子不饱和程度的量化标志,用希腊字母 Ω 表示。

(1) 根据分子式计算不饱和度 Ω

规定烷烃的不饱和度是 0,计算时,可进行适当的替换,将 X(卤素原子)以 H 代替;O、S(氧、硫原子)等直接忽略不予考虑;N、P(氮、磷原子)以“CH”原子团代替,得到分子式,设为 C_nH_m (称为相当的烃):将该分子式 C_nH_m 跟同碳数的烷烃的分子式 C_nH_{2n+2} 相比较,每少 2 个氢原子,则有机物的不饱和度增加 1,即 $\Omega = 1$ 。

(2) 侧链结构计算侧链不饱和度 Ω (见表 1)

表 1

| 侧链结构 数量均为 1 | 比同碳烷烃 基少 H 原子数 | 不饱和 度 Ω |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| 含双键,如硝基、碳碳双键、碳氧双键、酯基、醛基、羧基等 | 2 | 1 |
| 含叁键,碳碳叁键、 碳氮叁键等 | 4 | 2 |
| 含环,饱和单环 | 2 | 1 |

侧链环状结构不饱和度等于开环时,断键的数目;

(3) 侧链的不饱和度 Ω 与侧链结构的关系(见表 2)

表 2

| 侧链的 不饱和度 | 侧链结构 |
|--------------|---------------------------------------|
| $\Omega = 0$ | 侧链是饱和链状结构 |
| $\Omega = 1$ | 侧链中有一个双键或一个环 |
| $\Omega = 2$ | 侧链中有两个双键或一个三键; 或一个双键和一个环; 或两个环; |
| $\Omega = 3$ | 侧链一个三键和 1 个双键; 三个双键 |

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,其优点是推断严谨,可防遗漏。

2. 性质与官能团

高考中主要考查带有限定性条件下的有机物同分异构体的书写,结合限定条件和官能团的性质,可以判断有机物中可能的结构或官能团。如由能发生银镜反应,说明结构中含有醛基或含有甲酸酯结构,如“与 $FeCl_3$ 发生显色反应”,说明结构中肯定含有酚羟基。又如“只有一种化学环境氢”,说明有机物结构高度对称。

3. 不同化学环境氢的判断与烷基的同分异构体的数目

通常判断“等效氢”可以依据以下三条原则:

- ① 同一碳原子上的氢原子是等效的;
- ② 同一碳原子上所连的甲基是等效的;
- ③ 处于对称位置上的氢原子是等效的。

烯烃同一碳原子上的氢原子不一定等效,所

以中学出题回避了丙烯、苯乙烯之类物质的等效氢个数问题。

烷烃失去一个氢原子形成的烷基,有几种不同化学环境氢原子,就有多少种烷基。

不同烷基的同分异构体的数目(见表 3)。

表 3

| 烷烃 | 氢原子种数 | 烷基类型 | 烷基同分异构体的数目 |
|----|-------|------|------------|
| 甲烷 | 1 | 甲基 | 1 |
| 乙烷 | 1 | 乙基 | 1 |
| 丙烷 | 2 | 丙基 | 2 |
| 丁烷 | 4 | 丁基 | 4 |
| 戊烷 | 8 | 戊基 | 8 |

核磁共振氢谱图信息解读:

①氢原子的种类数等于峰的组数

②峰的面积比等于不同氢原子的个数比

峰的面积比出现数字 6,可以考虑结构中含有两个等效的甲基,峰面积比中出现数字 3,可以考虑结构中含有甲基、峰面积比中出现数字 1,可以考虑醛基或羧基中的氢原子等情况。

4. 苯环上有不同取代基时同分异构体的数目判断

先确定取代基类型(组合),抓住含苯环有机物结构的对称性,固定一个或几个取代基,再移动另一个取代基,并依次类推,有序组装分子结构。

苯环上有不同取代基时同分异构体的数目判断(见表 4)。

表 4

| 苯环上取代基的个数 | 类型 | 同分异构体的数目 |
|-----------|-------|----------|
| 1 | X | 1 |
| 2 | X\X | 3 |
| | X\Y | 3 |
| | X\X\X | 3 |
| 3 | X\Y\Y | 6 |
| | X\Y\Z | 10 |

二、书写与判断策略

1. 列出侧链参数

数出除氢原子以外其他原子个数、不饱和度 Ω 。

2. 解读限定条件

从限制条件出发可以得出结构碎片,如侧链

的基团、官能团或结构特点,同时结合侧链参数,确定侧链结构碎片的数量,不要遗忘饱和碳原子等。

3. 组装碎片消参数

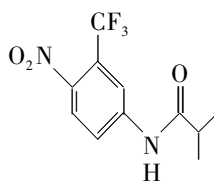
将这些特定的官能团、羟基及饱和的碳原子,灵活应用拼接、插入、取代等组装手法,正确组装即可写出有关同分异构体的结构或确定同分异构体的种数。

三、解题示范

例 1 [2017 年全国卷 III 题 36 节选改编]

H 是 G 的同分异构体,其苯环上的取代基与 G 的相同但位置不同,则 H 可能的结构有____种。

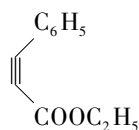
已知 G 分子的结构简式为:



解析 由限定条件 H 是 G 的同分异构体,其苯环上的取代基与 G 的相同但位置不同,可知 G 、 H 为苯环的三元取代结构中的 $X\ Y\ Z$ 型, G 、 H 一共 10 种结构,减去 G 自身这一结构,同分异构体共 9 种。

例 2 [2017 年全国卷 I 题 36 节选改编]

已知 F 的结构简式为:



芳香化合物 X 是 F 的同分异构体, X 能与饱和碳酸氢钠溶液反应放出 CO_2 ,其核磁共振氢谱显示有 4 种不同化学环境的氢,峰面积比为 6:2:1:1,写出 2 种符合要求的 X 的结构简式_____。

解析 ①观察结构,列出侧链参数

含有一个碳碳叁键和一个酯基,故 $\Omega = 3$,数得碳原子 5 个,氧原子 2 个

②阅读题干,解读限定条件,组装结构碎片消参数

有机芳香化合物 X 是 F 的同分异构体,说明含有苯环结构

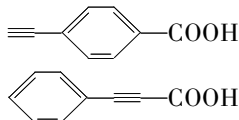
X 能与饱和碳酸氢钠溶液反应放出 CO_2 ,说

明含有 -COOH, 此时用掉了一个不饱和度, 2 个氧原子, 1 个碳原子; 剩余 $\Omega = 2 - 4$ 个碳原子

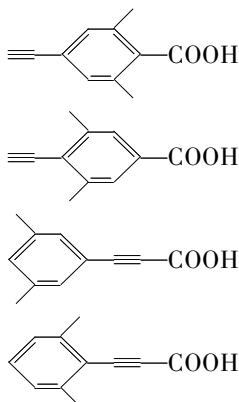
核磁共振氢谱显示有 4 种不同化学环境的氢, 峰面积比为 6:2:1:1, 此处峰面积比中的数字 6, 说明侧链结构中有两个等效的甲基, 此时剩余 2 个碳, 结合侧链剩余的不饱和度, 推测出剩余的结构碎片含有碳碳叁键。

③ 组装策略:

首先安排 -COOH 和碳碳叁键的位置, 然后将两个甲基拼接到苯环对称位置的碳上。



结合题目要求的核磁共振氢谱数据, 不难得出符合题意的答案有:

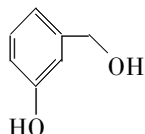


亦可以根据分子的空间结构对称性越高, 分子中含不同化学环境的氢的数目越少, 先写出对称性高的分子结构, 再筛选出符合题目核磁共振氢谱数据要求的分子结构。

答案: 略。

例 3 [2017 年全国卷 I 题 36 节选改编]

已知 D 分子:



L 是 D 的同分异构体, 可与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 1 mol 的 L 可与 2 mol 的 Na_2CO_3 反应, L 共有 _____ 种; 其中核磁共振氢谱为四组峰, 峰面积比为 3:2:2:1 的结构简式为 _____、_____。

解析 ① 列出侧链参数 $\Omega = 0$, 1 个碳原子, 2

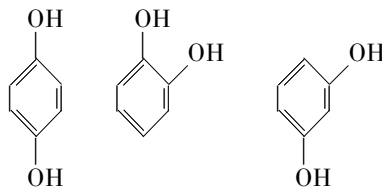
个氧原子

② 解读限定条件

可与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 说明含有酚羟基

1 mol 的 L 可与 2 mol 的 Na_2CO_3 结合, 不饱和度 $\Omega = 0$, 说明 L 含有 2 个酚羟基;

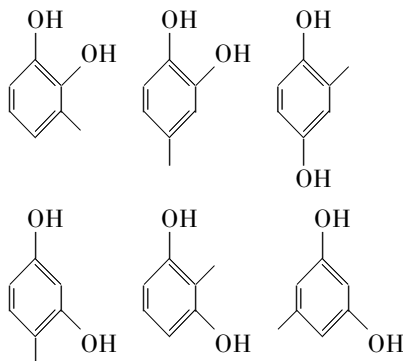
说明 L 的结构碎片包含以下结构:



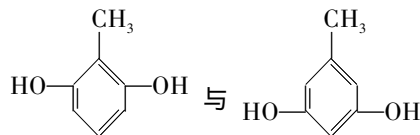
③ 组装碎片消参数

$\Omega = 0$, 剩余的碳原子为饱和碳原子, 侧链剩余结构碎片应该为甲基; L 为苯环的三元取代中的 X₁Y₁Y₁ 型, 一共 6 种。

即在上述结构的基础上拼接上一个甲基, 可以得 6 种不同结构的 L。



由有机物的对称性以及不同化学环境氢原子的判断方法可知, 符合题意的是:



“列参数、解读限定条件、组装碎片消参数”的书写与判断策略, 能帮助学生搭建认知模型, 进行有序思考, 培养“证据推理与模型认知”的核心素养, 能解决带单苯环有机物的同分异构体书写问题, 也能有效、有序解决限定条件下其他常见有机物的同分异构体书写问题。

(收稿日期: 2018 - 03 - 10)