

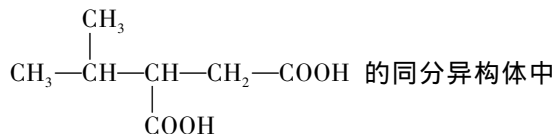
# 例谈同分异构的有序思维之美

浙江省杭州外国语学校 310023 林 洪 陈贵新

同分异构体是高中有机化学课程基本的核心概念之一,在中学化学学科 100 个关键词中,重要程度排在第 44 位,其理解及应用贯穿于有机化学学习的始终。同分异构体数目判断问题知识覆盖面广、综合程度深、思维灵活度大,主要考查考生的思维与建构能力,一直是竞赛考查的热点和难点。本文选取近三年浙江省化学竞赛中的有关同分异构题进行有序思维赏析,体味在探究与思考过程中的化学有序思维之美,以期抛砖引玉!

## 一、合理建模,先整后散

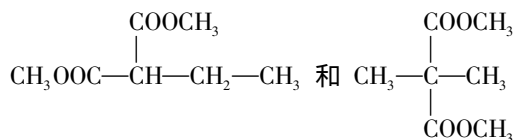
例 1 (2016 年第 24 题(3)节选)



含有两个  $-\text{COOCH}_3$  基团的化合物共有( )种(不考虑手性异构)。

赏析 本题去掉两个  $-\text{COOCH}_3$  基团中所含 4 个 C 后,剩下了 3 个 C,实际考查了丙烷二取代物有几种。3 个 C 只能形成直链骨架,按照对称性将 3 个 C 编号:  $\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}$ 。

1. 先由整,二取代发生在同一个碳原子上,可分别位于 1 号位和 2 号位上,具体如下:



2. 再由散,二取代发生在不同的碳原子上,可以 1,2 取代和 1,1 取代两种,具体如下:

►  $x + y = n(\text{NaOH})$

由得失电子守恒可知:  $3x + y = 4n(\text{O}_2)$

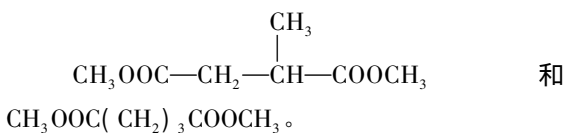
代入数据解得:  $x = 0.9 \quad y = 1.3$

即  $\text{NO} \quad 0.9 \text{ mol}; \text{NO}_2 \quad 1.3 \text{ mol}$

由得失电子守恒可知:

$2n(\text{CuSO}_4) = 3x + y = 4n(\text{O}_2)$

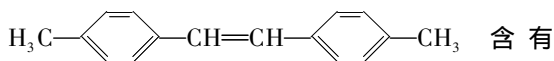
答案:  $\text{NO} \quad 0.9 \text{ mol}; \text{NO}_2 \quad 1.3 \text{ mol}; 2 \text{ mol}$



综上,本题同分异构体共有 4 种,只要合理建模,先整后散有序取代,题目并不是很难。

## 二、含量分组,先多后少

例 2 (2015 年第 22 题节选) 与

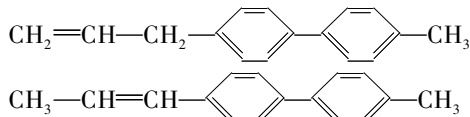


含有相同种类和数目的官能团(包括苯环)、且苯环上取代基位置和数量也相同的同分异构体有 \_\_\_ 种(不包括原化合物,不考虑立体异构)。

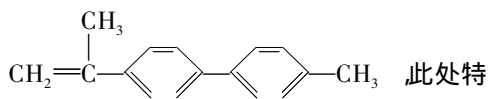
赏析 此题中除了 2 个苯环外,还有 4 个碳原子,按题意要求两个苯环均取代在对位,碳原子数分成三组,即左边、中间、右边,双键只能位于碳原子数  $\geq 2$  这一组中,按三组碳原子数逐渐从大到小有序排列分析如下。

1. 碳原子数  $4 = 3 + 0 + 1$ , 3 个碳原子主链可以是一条直线,也可以出现有支链情况。

(1) 左边 3 个碳原子是直链,按照官能团位置异构,有如下 2 种



(2) 左边 3 个碳原子有支链,按官能团异构,有如下结构。

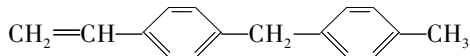


启示:物质组成类计算题重视通过化学计算凸显思维过程、理解反应过程,最终达到鼓励、促进学生积极思维、持续思维、深度思维、发散思维,发展思维的目的,需要指导学生从情景中快速获取反应信息,明确整体计算目标,提升计算思维品质,利用守恒规律进行解答。

(收稿日期:2018-02-10)

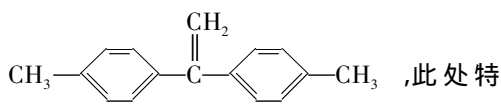
别注意  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2)=\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  ,由碳键立体结构旋转可知实际是重复书写。

2. 碳原子数  $4 = 2 + 1 + 1$  ,只能以下结构。



3. 碳原子数  $4 = 2 + 0 + 2$  ,双键可出现在左边 2 个碳原子中也可以出现在右边 ,但结果相同 ,具体如下:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

4. 碳原子数  $4 = 1 + 2 + 1$  ,此处应排除和题干中相同的一个 ,另一个为



综合以上 ,可知本题答案应有 6 种。

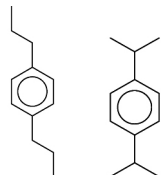
### 三、由简入繁 ,层层推进

例 3 (2014 年第 6 题) 某分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  的取代芳香烃 ,其苯环上一氯取代物只有一种的同分异构体有(不考虑立体异构) ( )。

A. 13 种 B. 15 种 C. 16 种 D. 19 种

赏析 该题开放性较大 ,既考查了学生的空间想像能力 ,但又是有条件的想像。首先一定要从最简单的结构入手 ,层层深入有序推算谨防遗漏 ,最后得到答案。由不饱和度计算可知 , $\Omega = (12 \times 2 + 2 - 18) / 2 = 4$  ,可知此芳香烃结构为苯环外加 6 个饱和碳原子作为取代基 ,因为苯环上一氯取代物只有一种 ,所以可知结构肯定高度对称 ,苯环上的 6 个碳原子有序排列是关键。遵循先“整”后“散”原则进行。一元取代基有 3 种取代产物与题意不符 ,从二元取代依次向五元取代展开分析 ,苯环上基团遵循邻、间、对有序取代。

1. 苯环上二元取代 ,侧链 2 个 ,碳原子数  $6 = 3 + 3$  ,即为两个相同的丙基或异丙基处于对位 ,具体如下。

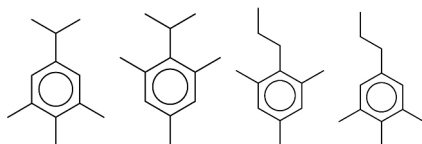
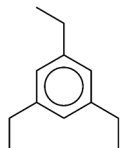


2. 苯环上三元取代 ,侧链 3 个 ,碳原子数  $6 = 2 + 2 + 2$  ,即为三个乙基均匀分散于苯环周围 ,具体如下。

3. 苯环上四元取代 ,侧链 4 个 ,碳原子数分布

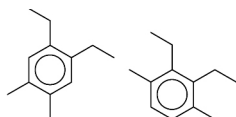
要分成两种情况

(1) 碳原子数  $6 = 3 + 1 + 1 + 1$  ,即 1 个丙基或异丙基和三个甲基分布苯环周围。此种情况只能丙基或异丙基和 1 个甲基处于对位 ,另 2 个甲基分处于 2 个侧链两侧 ,具体如下。

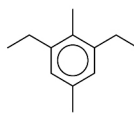


(2) 碳原子数  $6 = 2 + 2 + 1 + 1$  ,即 2 个乙基和 2 个甲基分布在苯环周围 ,此种情况就要复杂的多 ,我们可以先让两个乙基分占苯环的邻、间、对位 ,然后再让 2 个甲基的位置分别处于剩下空位的邻、间、对位 ,然后按照题意进行筛选 ,以防漏写或者重复情况发生。

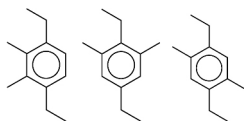
① 2 个乙基处于邻位 2 个甲基处于邻位或者对位 ,具体如下。



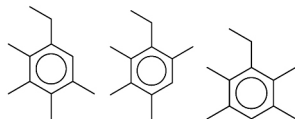
② 2 个乙基处于间位 2 个甲基只能处于对位 ,具体如下。



③ 2 个乙基处于对位 2 个甲基可处于邻、间、对位。具体如下。



4. 苯环上五元取代 ,侧链 5 个 ,碳原子数  $6 = 2 + 1 + 1 + 1 + 1$  ,苯环上有 1 个空位 ,此位置可以和乙基处于邻、间、对位 ,具体如下。



综合以上 ,可知本题的答案为 C、16 种。很多学生在解题过程中不注意优化思维的层次性与严谨性 ,只是采用随机尝试凑数 ,短时间内就无法书写符合题意的同分异构体 ,答案很容易出现疏漏或重复。解答本题的过程有利于学生探究能力和创新能力的提高 ,拓展他们的思维能力与灵活变通能力 ,深深体会化学有序思维之美。

(收稿日期:2018-02-10)