

满足限定条件的同分异构体的书写方法与技巧

江苏省西亭高级中学

226301 张文俊

一、题型设置的价值与类型

1. 题型设置的类型

纵观近年来各地的化学高考试卷,本类题型经常设置为以下两种类型:

(1) 根据题设所给限定条件书写符合要求的同分异构体的结构简式。

(2) 不要求直接写出符合要求的同分异构体的结构简式,而是判定满足所给条件要求的同分异构体的可能种数。

2. 题型设置的价值

高考题型设置类型不再是通过碳链异构、位置异构、官能团类别异构三个维度下的图形对称变换来一一列举,而是框定限定条件以期弱化数学思想来回归化学的本真,着眼于有机物结构与性质的关系,侧重于化学方法和技巧的使用,从而更大幅度地考查了学生的化学思想和化学基本素养。

二、题型突破的思路与方法

1. 解题必备的基础知识

(1) 了解常见官能团的性质:性质信息是本类问题的一个基本点,考生必须能由题设所给信息快速匹配出具有相关性质的官能团或结构片段。为此,必须熟悉典型有机物以及常见官能团的性质。

(2) 掌握常见的官能团类别异构:要想对官能团转换灵活自如,考生还需熟悉常见的类别异构。如酚类与芳香醇以及芳香醚的异构,羧酸与酯类以及羟基醛的异构等,详见表1。

表1

组成通式 (n 代表碳原子数)	有机物的类别
$C_n H_{2n}$: ($n \geq 3$)	烯烃和环烷烃
$C_n H_{2n-2}$: ($n \geq 3$)	二烯烃和炔烃
$C_n H_{2n+2} O$: ($n \geq 2$)	饱和一元醇和饱和一元醚
$C_n H_{2n} O$: ($n \geq 2$)	饱和一元醛、烯醇和环氧烷; ($n \geq 3$) 饱和一元酮
$C_n H_{2n} O_2$: ($n \geq 2$)	饱和一元羧酸、饱和一元羧酸 一元醇酯
$C_n H_{2n+1} O_2 N$: ($n \geq 2$)	氨基酸、硝基化合物和亚硝酸酯
$C_n H_{2n-6} O$: ($n \geq 7$)	酚、芳香醇和芳香醚

2. 限定条件的总结梳理

题中列举的限定条件整理、归纳于表2:

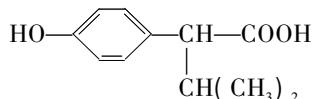
表2

	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 $-CHO$ (醛、甲酸及甲酸某酯等)
	与 $NaOH$ 水溶液反应	含酚羟基、羧基、酯基、卤原子等
	与 $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_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
结构方面的限制	卤代烃或醇发生消去反应	含 $\beta-H$ 原子
	属于芳香醛、甲酸酯、酚酯、 α -氨基酸	含苯环和醛基、甲酸某酯、芳环和酚酯基、氨基在 α 位
	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	

3. 常用的方法与技巧

(1) 对称法

例1 某有机物 M 的结构简式为:

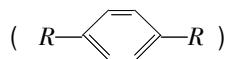


写出这一有机物满足下列限定条件的一种同分异构体 ____。①核磁共振氢谱($H-NMR$)显示分子中含有一个苯环,且该苯环上的氢原子峰只有一个;②与 $Ag(NH_3)_2OH$ 溶液反应时试管内壁有银镜产生;③滴入三氯化铁溶液显紫色;④苯环上连接的烃基共含四个碳原子。

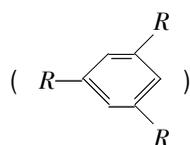
解析 步骤1 观察该物质结构,得出以下信息:苯环侧链上共含有五个碳原子,三个氧原子,不饱和度为1;步骤2 根据限定条件,得出结构特征“ $H-NMR$ 谱显示分子中含有苯环,且苯环上的氢原子只有一个峰”说明整体结构对称,“与

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液反应时试管内壁有银镜产生”说明结构中含有一CHO,“滴入三氯化铁溶液显紫色”说明结构中存在酚羟基(-OH)。与步骤1 所得信息对比,不饱和度为1 得出有且只有一个-CHO,总共有三个氧原子、不饱和度又要为1 得出含有两个酚羟基,四个碳的烃基为饱和烃基即为丁基;步骤3:尝试构造对称结构,组装合适的结构简式:

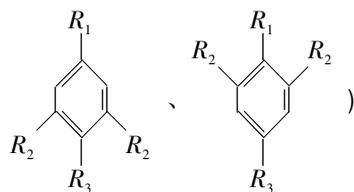
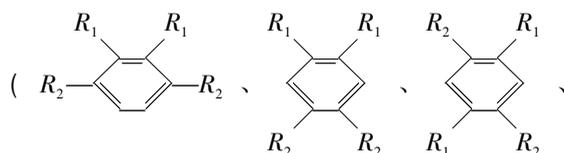
含有两个及两个以上取代基的苯环的对称性规则:①2 个相同的取代基,且处于苯环的对位



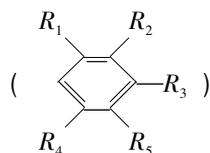
②3 个相同取代基,且处于苯环的1,3,5 位



③ 4 个取代基存在对称结构

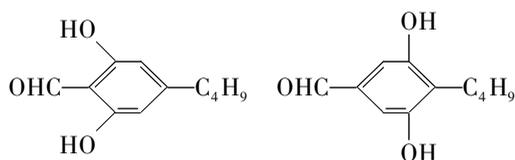


④5 个取代基,苯环上只有一个氢原子



本题属于四个取代基两个相同的情形。

放入取代基,得到适合题设条件的同分异构体结构简式:



其中丁基又含4 种异构体。所以适合要求的同分异构体共有 $2 \times 4 = 8$ 种,任选一种填入即可。

点评 相当部分学生思维障碍在于对对称性原则缺乏了解,特别是对含苯环结构的空想能力欠缺。教师若能在复习过程中加强引导与训练,学生解题能力将会有大幅度的提高。

(2) 插入法

例 2 某化合物结构简式为:



该物质满足下列限定条件的同分异构体共有____种。①苯环上含有两个取代基;②在酸性条件下发生水解,生成的一种产物与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液反应时试管内壁有银镜产生。

解析 步骤1 观察该物质结构,得出以下信息:侧链含二个碳原子,三个氧原子,不饱和度为1;步骤2 根据限定条件,分析结构特征“在酸性条件下发生水解”说明结构中存在酯基,“生成的一种产物与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液反应时试管内壁有银镜产生”说明产物结构中存在醛基HCOO-。继续与步骤1 所得信息对比,不饱和度为1 说明该有机物结构中含有甲酸酯。酯基用掉两个氧原子,还只剩下一个氧原子且不饱和度为0 故应以羟基形式出现;步骤3 插入原子或原子团,筛选合适的同分异构体。

基本规则:①取出官能团中某一部分,通常烯烃取出双键,醇、醚、酚取出氧原子,醛和酮取出羰基,羧酸和酯取出“-COO-”结构;②写出去掉前述原子或原子团的剩余碳链的碳链异构体;③结合对称性,将①中原子或结构插入②中所得碳链。依照上述规则,去掉官能团所得碳链结构为甲苯结构,将酯基取作“-COO-”,羟基取作氧原子。对照图1 所示甲苯结构,-COO-可以插入到①②③ 三个位置,氧原子可以插入到④⑤ 两个位置,得到 $2 \times 3 = 6$ 个适合限定条件要求的同分异构体。还可以把-COO-插入到位置⑤,氧原子插入到①②③ 三个位置,又得到 $1 \times 3 = 3$ 个满足限定条件的同分异构体。故总共得到9 种适合限定条件要求的同分异构体。

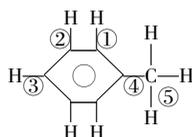
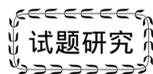


图1





铜及其化合物考点探究

江西省赣州市赣县中学 341100 徐琴英

一、铜的化学性质(见表1)

表1

反应物	化学方程式
非金属	(1) 潮湿的空气中: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (碱式碳酸铜 绿色) (2) $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CuO}$ (黑色固体)
	Cl_2 $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{CuCl}_2$ (棕黄色烟)
氧化性酸	浓硫酸 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
	浓硝酸 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
	稀硝酸 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
盐	AgNO_3 、 $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$
	FeCl_3 $\text{Cu} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$

表2

方案	现象或产物
①将铁片置于 CuSO_4 溶液中	铁片上有亮红色物质析出
②将铁丝和铜丝分别在氯气中燃烧	产物分别为 FeCl_3 和 CuCl_2
③将铁片和铜片分别放入稀硫酸中	产物分别为 CuSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
④将铁片和铜片分别放入热浓硫酸中	铁片上有气泡,铜片上不产生气泡
⑤将铁片和铜片同时插入盛有稀硫酸的烧杯中,并用导线连接	铁片溶解,铜片有气泡产生

例1 某研究小组为了比较铁和铜金属活动性强弱,设计了如下一些方案,并将实验结果记录在表2中。

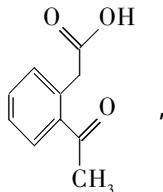
能根据以上各种现象或产物证明铁的金属活性比铜强的方案一共有()。

- A. 2种 B. 3种 C. 4种 D. 5种

解析 ①铁能置换出铜,证明铁比铜活泼;②不能证明;③不能证明;④铁能置换出稀硫酸中

► (3) 巧用手性碳

例3 某化合物结构简式为:



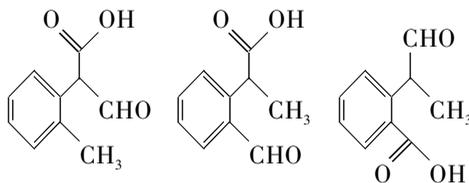
该有机物满足下列限定条件的同分异构体共有 种。

①苯环上有两个取代基;②与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 溶液反应时试管内壁有银镜产生;③与 Na_2CO_3 溶液反应产生气体,通入澄清石灰水中有浑浊产生;④分子中有一个手性碳原子。

解析 步骤1 观察该物质结构,得出以下信息:苯环侧链上有四个碳原子,三个氧原子,不饱和度为2。步骤2,根据限定条件,分析结构特征“与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 反应时试管内壁有银镜产生”说明结构中含有醛基,“与 Na_2CO_3 溶液反应产生气体,通入澄清石灰水中有浑浊产生”说明结构中含有羧基,醛

基和羧基不饱和度为2,所以分子结构中有且只有一个醛基和一个羧基。步骤3,含手性碳原子。

所谓手性碳原子就是连有四个不同的原子或原子团的碳原子。结构中含有一个手性碳原子,连在这个碳原子上的基团可能是醛基、羧基、苯环以及剩余原子可能组合成的基团。侧链已经用掉三个碳原子,三个氧原子,还剩下一个碳原子和氢原子,可以组合成一个甲基及氢原子。而“苯环上必须有两个取代基”,因此手性碳原子上必须连一个氢原子。所以得到结构:



又考虑到苯环上的两个取代基存在邻、间、对三种位置异构,故最终满足限定条件的同分异构体总数为 $3 \times 3 = 9$ 种。(收稿日期:2016-03-10)