

介绍一种迅速判断多原子羧酸和酯的同分异构体数目的技巧

黑龙江省大庆市第六中学 163111 刘忠毅
黑龙江省大庆市第八中学 163314 郭新宇

1. 技巧的由来

在一节同分异构体专题训练课上,笔者让学

生书写 $C_n H_{2n} O_2$ 中具有“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ”结构的同分异构体,从 $n=2$ 练起,当学生写到 $n=4$ 时开始

出错,当 $n=5$ 时就没有全写对的了。笔者组织学生理顺思路,利用化学中的加减法和代换法,将

$C_5 H_{10} O_2$ 具有“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ”结构的同分异构体书写在黑板上见表 1。

表 1

情况	名称	$C_5 H_{10} O_2$ 分子中的碳原子总数	“成酯”的酸中的碳原子数目	“成酯”的酸同分异构体数目	“成酯”的醇中碳原子数目	“成酯”的醇的同分异构体数目	$C_5 H_{10} O_2$ 的同分异构体数目
1	戊酸	5	5	4	0	0	4
2	丁酸甲酯	5	4	2	1	1	2
3	丙酸乙酯	5	3	1	2	1	2
4	乙酸丙酯	5	2	1	3	2	2
5	甲酸丁酯	5	1	1	4	4	4

通过学生观察,得出同分异构体总数(14种),这时有学生说:“老师我发现这些同分异构体数目有对称性:第 1 种情况和第 5 种情况同分异构体数目都是 4,第 2 种情况和第 4 种情况同分异构体数目都是 2,第 3 种情况同分异构体数目是 2,5 组数据呈中心对称”笔者接着问: $C_6 H_{12} O_2$

具有“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ”结构的有序的同分异构体数目是否也具有对称性呢?经过练习, $C_6 H_{12} O_2$ 具

有“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ”结构的有序的同分异构体数目也具有对称性。经过思考、讨论,学生们得出技巧:如果判断多原子羧酸和酯的同分异构体数目,利用有序同分异构体数目的对称性,只需要判断前几种情况就行了,这样就会为解这类题赢得了一些时间。

2. 技巧是什么

该技巧就是利用化学中的加减法和代换法书写有序排列的同分异构体,并利用有序排列的同

分异构体数目的对称性,减少一半其他同分异构体的书写,快速判断同分异构体总数的方法。

化学中的加减法就是将数字赋予化学意义的一种方法,用数字代表含有该数字数目的一类分子、原子、质子、电子、共价键等。

如果用等式($4=4+0,4=3+1,4=2+2,4=$

$1+3$)代表 $C_4 H_8 O_2$ 具有“ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ”结构的同分异构体,将数字赋予化学意义:等式左边的 4 代表分子中的碳原子数总数,等式右边第 1 位数代表的是酸或成酯的酸中的碳原子数,等式右边第 2 位数代表的是成酯的醇中的碳原子数,它们分别代表丁酸、丙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸丙酯。

代换法即卤素等原子或原子团取代烃分子中氢原子的可能情况的快速判断方法。

以芳香族化合物 $C_{10} H_{14}$ 苯环上有四个支链的同分异构体数目判断为例,分析:除去苯环上的 6 个碳原子数,4 个支链只能都是甲基,4 个甲基分布在苯环上的可能情况和苯环上两个空位情况是

等效的,苯环上两个空位有邻位、间位、对位 3 种情况,所以四甲基苯的同分异构体数目也是 3 种,即本题利用了空位代替占位的方法。

3. 使用技巧的方法

(1) 首先列表分析有几种情况,情况数量和分子中碳原子数相同。

(2) 利用化学中的加减法写出正确有序的情况分析表:先写出与分子式含有相同碳原子数的酸,再依次写酯的名称,成酯的酸中碳原子数呈递减排列,成酯的醇中碳原子数呈递增排列,成酯的酸和醇提供的碳原子数相加等于该分子中的碳原子数总数。

(3) 利用代换法快速判断酸和醇的同分异构体数目:利用羧基取代相应烷烃($C_n H_{2n+2}$)中的氢原子,得到含碳原子数($n+1$)个的成酯的羧酸同分异构体数目,利用羟基取代相应烷烃($C_n H_{2n+2}$)中的氢原子,得到含碳原子数 n 个成酯的醇同分异构体数目。

(4) 酯的同分异构体数目:等于成酯的酸分子同分异构体数和形成同种酯的醇的同分异构体数

的乘积。

该技巧判断 $C_n H_{2n} O_2$ 具有“ $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-O- \end{matrix}$ ”结构的同分异构体数目的优点为:① n 是奇数时分析到前($\frac{n+1}{2}$)种情况,将前($\frac{n-1}{2}$)种同分异构体

数目扩大 2 倍,再加上第($\frac{n+1}{2}$)种情况的同分异构体数目,得到同分异构体总数。② n 是偶数时我们只需要判断其中的前 $\frac{n}{2}$ 种情况,将前 $\frac{n}{2}$ 种同分异构体数目扩大 2 倍得到同分异构体总数。

例 1 快速判断 $C_7 H_{14} O_2$ 具有“ $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-O- \end{matrix}$ ”结构的同分异构体数目。

答案:62 种。

解析 应该有 7 种情况,我们只需要分析前($\frac{7+1}{2}=4$)种情况,将前 3 种情况扩大 2 倍,再加上第 4 种情况,即为总同分异构体数目 62 种,见表 2。

表 2

情况	名称	$C_7 H_{14} O_2$ 分子中的碳原子总数	“成酯”的酸中的碳原子数目	“成酯”的酸同分异构体数目	“成酯”的醇中碳原子数目	“成酯”的醇的同分异构体数目	$C_7 H_{14} O_2$ 的同分异构体数目
1	庚酸	7	7	17	0	0	17
2	己酸甲酯	7	6	8	1	1	8
3	戊酸乙酯	7	5	4	2	1	4
4	丁酸丙酯	7	4	2	3	2	4

例 2 (2013 年全国新课标 I 卷·12 题)分子式为 $C_5 H_{10} O_2$ 的有机物在酸性条件下可水解为酸和醇,若不考虑立体异构,这些醇和酸重新组合可形成的酯共有()。

A. 15 种 B. 28 种 C. 32 种 D. 40 种

分析 列表 3,酸的同分异构体有 5 种,醇的同分异构体有 8 种,重新组合可形成的酯共有 40 种。

表 3

情况	名称	$C_5 H_{10} O_2$ 分子中的碳原子总数	“成酯”的酸中的碳原子数目	“成酯”的酸同分异构体数目	“成酯”的醇中碳原子数目	“成酯”醇同分异构体数目
1	丁酸甲酯	5	4	2	1	1
2	丙酸乙酯	5	3	1	2	1
3	乙酸丙酯	5	2	1	3	2
4	甲酸丁酯	5	1	1	4	4
酸或醇同分异构体合计				5		8

例 3 (2009 年 11 月黑龙江省一摸)判断乙烷的所有氯代产物总数。

分析 化学中的加减法:乙烷中有 6 个氢原子,等式左边的数字代表可以被取代的氢原子数,

等式右边第一位数代表剩余的氢原子数,等式右边第二位数代表被取代的氢原子数,有如下等式关系: $6=5+1$; $6=4+2$; $6=3+3$; $6=2+4$; $6=1+5$; 利用代换法:一氯代乙烷和五氯代乙烷、二

乙酸为何难加成

江西省峡江县峡江中学 331409 李双全 陈 曦

乙醛、乙酸分子中均含有碳氧双键(羰基),为何乙醛易发生加成而乙酸却难以加成呢?这是由于两者结构上的差异所致,乙醛分子中羰基中的碳原子为 sp^2 杂化与其他三个原子构成 σ 键,碳原子未参与杂化的 p 轨道与氧原子的另一个 p 轨道平行重叠形成 π 键。因此,分子中的碳氧双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。由于氧原子的电负性比碳原子大,羰基中 π 电子云偏向氧原子一侧,使羰基碳原子带有部分正电荷,而氧原子则带有部分负电荷,因而羰基是一个较强的极性基团。一般说来,带负电荷的氧比带正电荷的碳较为稳定,因而碳正电中心反应性能大于氧负电性中心。当含羰基的化合物醛、酮发生加成反应时,首先是试剂中带负电荷的部分如 CN^- 、 SO_3H^- 、 R^- 或带有未共用电子对的集团或分子进攻加到羰基的碳原子上,形成氧带负电荷的中间体,然后试剂中带正电荷部分加到带负电荷的氧上。这种由亲核试剂进攻而引起的加成反应叫做亲核加成反应。

乙酸分子中,羰基碳原子也为 sp^2 杂化,三个轨道分别与羰基的氧原子、羟基的氧原子和一个甲基碳原子形成三个 σ 键,这三个 σ 键在同一平面上,所以羧基是平面结构,键角大约为 120° ;碳原子上的一个未参与杂化的 p 轨道与羰基氧原子的 p 轨道构成了 π 键。另外,羧基中羟基氧原子上有一对处于 p 轨道未共用的电子,可与碳氧双键中的 π 键侧面交盖形成 p- π 共轭体系,从而降低了羰基碳的正电性,故不利于发生类似醛酮羰

基上的亲核加成反应。p- π 共轭体系使得羧基不是羰基和羟基的简单加合,所以羧基中既不存在典型的羰基也不存在典型的羟基而是两者互相影响的统一体。

另一方面,羧基中羰基上的碳原子为缺电子的,它要向羟基中的氧原子吸电子,使氢氧键中的电子云比一般的醇羟基更靠近氧原子,即 O-H 键有较强的极性,使氢原子较容易成为质子而分离出来,羧酸更容易呈现出酸性。羧酸离解后生成羧酸根负离子,在羧酸根负离子中每个氧原子都提供一个 p 轨道,它们和羰基碳的 p 轨道发生重叠,从而组成包括三个原子(O-C-O)但一共有四个 π 电子的三中心的 π 分子轨道,过剩的一个负电荷则平均分配在两个氧原子上。因此,这两个氧原子是处于同等的地位,由于 π 电子的离域,从而使羧酸根负离子更为稳定。用 X 射线衍射测定甲酸钠表明,在甲酸钠负离子中,两个 C-O 键的键长相等,都是 127 pm。这说明在羧酸根负离子中由于 π 电子的离域而发生了键长平均化,所以没有一般碳氧双键和单键的差别,从而使羧酸根负离子更为稳定。

羧基中的羰基在一般情况下无酸碱催化时不发生醛、酮中羰基所特有的亲核加成反应。例如醛、酮中羰基很容易通过催化氢化或用化学还原剂进行还原,但羧基在 200°C 以下,难于被化学还原剂和催化氢化还原,除非用强还原剂如 $LiAlH_4$ 才可使羧基直接还原为醇。

(收稿日期:2014-01-02)

► 氯代乙烷和四氯代乙烷同分异构体数目一样多,全氯代产物即六氯代乙烷只有 1 种,只需要分析一氯代乙烷、二氯代乙烷和三氯代乙烷即可,节省了时间;一氯代乙烷只有 1 种,二氯代乙烷有 2 种(1+1,2+0 分别代表 1,2-二氯代乙烷和 1,1-

1-二氯代乙烷),三氯代乙烷有 2 种(3+0,1+2 分别代表 1,1,1-三氯代乙烷和 1,1,2-三氯代乙烷),共有同分异构体数目 $1 \times 2 + 2 \times 2 + 2 + 1 = 9$ 种。答案:9 种

(收稿日期:2014-03-15)