

化学竞赛中分子对称性试题的解题方法

方钰锭

(华中师范大学化学教育研究所, 湖北武汉 430079)

摘要: 利用对称性原理探讨分子的结构和性质, 具有十分重要的意义。本文结合近几年全国化学竞赛试题阐述了该类典型赛题的解题方法。

关键词: 分子对称性; 化学竞赛; 解题方法

文章编号: 1005-6629(2011)06-0050-02

中图分类号: G632.479

文献标识码: B

对称性原理, 是人们认识分子的重要途径, 是了解分子结构和性质的重要方法, 对称性概念和有关原理能简明表达分子构型, 指导化学的合成工作, 能有效考察竞赛选手的空间想象能力、分析解决问题的能力 and 创新能力, 成为近年来竞赛的经典赛点。因此, 研究分子对称性竞赛试题的解题方法, 十分必要。

1 旋转法

借助一条直线, 使分子旋转一定角度后仍得到分子的等价图形, 这条直线就是旋转轴。旋转一定角度后等同部分相互变换, 若使物体等同部分发生变换的最小角度为 α , 则根据 $360^\circ / \alpha = n$, 则此旋转轴叫做 n 重旋转轴, n 为整数。

例(2010年全国化学竞赛初赛试题第3题) 早在19世纪就用金属硼化物和碳反应得到了碳化硼。它是迄今已知的除金刚石和氮化硼外最硬的固体。1930年确定了它的理想化学式。如图1所示, 是2007年发表



图1 碳化硼的晶胞简图

的一篇研究论文给出的碳化硼的晶胞简图。

(1) 该图给出了晶胞中的所有原子, 除“三原子”(中心原子和与其相连的2个原子)外, 晶胞的

其余原子都是 B_{12} 多面体中的1个原子, B_{12} 多面体的其他原子都不在晶胞内, 均未画出。图中原子旁的短棍表示该原子与其他原子相连。若上述“三原子”都是碳原子, 写出碳化硼的化学式。

(2) 该图有什么旋转轴? 有无对称中心和镜面? 若有, 指出个数及它们在图中的位置(未指出位置不得分)。

(3) 该晶胞的形状属于国际晶体学联合会在1983年定义的布拉维系七种晶胞中的哪一种?

解析: (1) 由题意, 图中所画的3个碳原子和12个B原子均位于晶胞内, 故碳化硼化学式为 B_4C 或 CB_4 。

(2) 第一步: 识图。正确识图是关键。有的选手误将此图看成三原子所在的直线穿过晶胞的对角线, 而穿过上下两端的各3个B原子围成三角形的中心的直线与晶胞的另一对角线重合, 从而找出错误的旋转轴。实际上, 该图显示的是穿过三原子的直线同时也穿过上下两端的各3个B原子围成的中心。

第二步: 析图。中心原子以上的6个B原子中, 最上端的3个B和靠近中心原子的3个B原子的取向是一致的, 且三个B原子的取向互成 120° ; 中心原子以下的6个B原子中, 最下端的3个B和靠近中心原子的3个B原子的取向也是一致的, 且三个B原子的取

此时停止收集, 将导管移出水面, 并将锥形瓶放入冷水中。将饮料瓶口在水下用瓶盖拧紧后, 从水中取出, 正方在桌面上, 然后打开瓶盖, 用带导管的单孔橡皮塞塞紧, 将导管的另一端伸入盛有2 mL稀的高锰酸钾溶液的试管中, 缓缓挤压塑料饮料瓶, 使气体缓缓冒出, 观察高锰酸钾溶液颜色变化(如图2所示)。

上述实验完毕后, 点燃酒精灯, 将铜丝烧红, 将导管口靠近并对准铜丝及火焰, 挤压塑料饮料瓶, 使气体

喷出, 观察火焰颜色, 火焰呈绿色。

3 实验结果与讨论

改进实验的优点有:

- (1) 收集的气体量大。
- (2) 反应物不会汽化逸出、转化率高。
- (3) 反应迅速, 实验耗时短。

实验也存在不足: 1,2-二氯乙烷毒性比溴乙烷大, 产物氯乙烯的毒性也比乙烯大, 因此在实验时要注意。

向也互成 120° ，但中心原子上下两部分的 B 原子的取向正好相反。

第三步：旋转。以过三原子的直线为轴，将该图形旋转 120° 后刚好能得到等价的图形，故有一根 3 重旋转轴。中心碳原子即为对称中心，过三原子的直线和任意一个 B 原子，总共可以形成三个平面，每个平面都是镜面，这三个镜面的面间角为 60° 交线是 3 重旋转轴。过中心原子能作 3 条分别与 3 个镜面垂直的直线，以其中的任意一条直线为轴，将该图形旋转 180° 后能得到等价图形，所以有 3 根 2 重旋转轴。

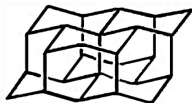
(3) 易知该晶胞属于菱方晶胞。

2 连线法

连线法用来寻找分子的对称中心。如果分子中存在某一点 A，将分子中的任一原子至 A 点连一直线，并延长至等距离时能找到另一个相同的原子，则 A 点就是该分子的对称中心。值得注意的是，对称中心上可以有原子，也可以没有原子。

例 (2007 年全国初赛试题第 1 题 (4) 至 (8))

2003 年 5 月报道，在石油中发现了一种新的烷烃分子，因其结构类似于金刚石，被称为“分子钻石”，若能合成，有可能用做合成纳米材料的理想模板。该分子的结构简图如图所示：



(4) 该分子的分子式为_____；

(5) 该分子有无对称中心？

(6) 该分子有几种不同级的碳原子？

(7) 该分子有无手性碳原子？

(8) 该分子有无手性？

分析：该分子中有 26 个碳原子，可分为上下 2 层，各 13 个碳原子，分别构成三个 6 元环，每层有 3 个 2° 碳、9 个 3° 碳、1 个 4° 碳共 3 种不同级的碳原子。取两个 4° 碳原子连线的中点为 A 点，从分子中的任一碳原子至 A 点连一直线，并延长至等距离时均能找到另一个等价的碳原子，所以两个 4° 碳原子连线的中点 A 就是该分子的对称中心。对于 18 个 3° 碳原子而言，每个都连接 3 个不同的碳原子和一个氢原子，故属手性碳原子。含有手性碳原子的分子不一定是手性分子，所有手性分子内部均不含有对称中心、镜面、旋转反映轴、旋转反演轴等对称元素，由于该分子含有对称中心，因而不是手性分子。

答案：(4) $C_{26}H_{30}$ ；(5) 有；(6) 3 种；(7) 有；(8) 无。

3 镜像法

若借助一个平面，将分子中各点移至该平面另一侧等距离处后能够得到各等价点，则该平面称为分子

的镜面。镜面反映是只能想象不可能真正实现的对称操作。

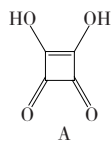
例 (2009 年全国初赛第 8 题 8-1) 化合物 A 是一种重要化工产品，用于生产染料、光电材料及治疗疣的药物等。A 由第一、第二周期元素组成，白色晶体，摩尔质量 $114.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔点 293°C ，酸常数 $\text{p}K_{a1}=1.5$ ， $\text{p}K_{a2}=3.4$ ；酸根离子 A^{2-} 中同种化学键是等长的，存在一根四重旋转轴。

(1) 画出 A 的结构简式。

(2) 为什么 A^{2-} 离子中同种化学键是等长的？

(3) A^{2-} 离子有几个镜面？

解析：(1) 本题的关键是先推导出 A 的结构。根据：“A 由第一、第二周期元素组成”、“ $\text{p}K_{a1}=1.5$ ， $\text{p}K_{a2}=3.4$ ”可推出 A 是含有 C、H、O 三种元素的二元酸， A^{2-} 存在一根四重旋转轴，说明 A^{2-} 可以划分为 4 个等同的部分，是一个至少含有 4 个氧原子的环状结构，这四个等同的氧原子必然分别连接在 4 个碳原子上，而且不可能以 $-\text{COOH}$ 形式出现，这样得出 C_4O_4 ，其式量已经为 112，题给摩尔质量为 $114.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，得出 A 化学式为 $C_4H_2O_4$ ，其不饱和度为 4，一个环占不饱和度为 1，2 个羰基可占不饱和度为 2，根据碳原子 4 价，推出在羰基碳原子上不会再有碳碳双键，那么在两个连有羟基的碳原子之间必然形成一个双键，故 A 结构式可画为：其二元酸的两个 K_{a1} 及 K_{a2} 来源于烯醇式上的 $p-\pi$ 共轭，使两个 $-\text{OH}$ 上的 H 电离。



(2) A^{2-} 环内的 π 电子数为 2，符合休克尔 $4n+2$ 规则，具有芳香性，因而 π 电子是离域的，故同种化学键等长。

(3) 由于离域 π 键的存在，使得 A^{2-} 为对称的正方形，碳氧键与正方形的对角线重合，过正方形的一条对角线且与该正方形所在面垂直作一平面，将分子中各点移至该平面另一侧等距离处后能够得到个点对应等价点，故该平面为该分子的镜面，同理过正方形的另一条对角线也能形成一个镜面，另外过正方形 2 个相对边的中点且与该正方形所在面垂直的 2 个平面也是该分子的镜面，还存在一个平面，就是分子碳环所在平面，故 A^{2-} 共有 5 个镜面。

参考文献：

- [1] 周公度. 结构化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.
- [2] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学教研室. 无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.