



# 同分异构体的有序书写

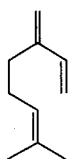
◇ 安徽 黎绍亮

同分异构体在全国每年的高考化学试题中重现率为 100%，一直是高考有机化学试题考查的重点，也是难点内容。考生对其解答分为 3 种情况：(1) 书写同分异构体结构简式的简答题可以胡乱填写几个(有正确的、也有错误的)；或者能写出正确结构简式中的大多数，但一般很难答全。(2) 对于正确结构简式的个数判断类的选择题，往往出现误选或蒙对(不明原因)。(3) 对于正确结构简式的个数判断类简答题，常常回答不正确。出现这些现象的根本原因在运用了分散思维，而不能做到同分异构体的有序书写。

## 1 利用链状碳架对称轴位置异构进行有序书写

链状碳架大多有碳架对称轴，因此可以根据对称轴进行取代基位置异同判定。比如  $C_5H_{12}$  有 3 种烷烃：① 戊烷(直链碳架)，② 2-甲基丁烷，③ 2,2-二甲基丙烷(后 2 种可看成以甲基为取代基的支链碳架形式，其甲基的取代位置都只有 1 种)；若链状碳架不具有对应的碳架对称轴，可直接确定取代基不同位置。

**例 1** (2011 年上海卷)  $\beta$ -月桂烯的结构如右所示，1 分子该物质与 2 分子溴发生加成反应的产物(只考虑位置异构)理论上最多有( )。



A 2 种； B 3 种； C 4 种； D 6 种

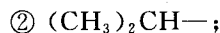
**解析** 首先对  $\beta$ -月桂烯进行对称轴分析，显然 1 分子该物质与 2 分子溴发生加成反应的产物(只考虑位置异构)不涉及碳架对称轴。再分析 3 个碳碳双键的特点，其中 2 个碳碳双键中间通过 1 个碳碳单键连接(属于共轭结构)，在与 1 分子溴发生加成反应的产物(只考虑位置异构)有 3 种(类似 1,2 加成 2 种和 1,4 加成 1 种)，此时另一分子溴与余下的碳碳双键发生加成反应，共有同分异构体 3 种；该物质间通过碳碳单键连接的这 2 个碳碳双键还可直接与 2 分子溴发生加成反应，又有 1 种结构。故而共有 4 种

同分异构体。

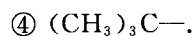
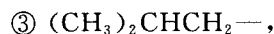
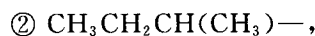
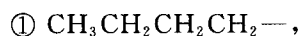
## 2 利用饱和烷基异构体进行有序书写

借助链状碳架对称轴位置异构，可以推知饱和烷基  $[C_nH_{2n+1}-]$  也有自己的同分异构现象，若能够充分利用这些具体的异构体，可以有效解决与其有关的多类同分异构体的有序书写。

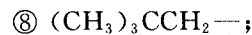
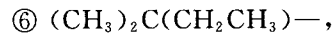
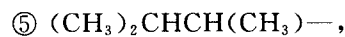
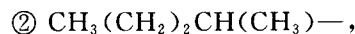
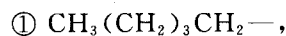
1) 已知  $C_3H_7-$  有 2 种同分异构体(只有 1 种直链碳架和对应的 2 种烷基)：



2) 已知  $C_4H_9-$  有 4 种同分异构体(直链碳架和支链碳架各有 2 种烷基)：



3) 已知  $C_5H_{11}-$  有 8 种同分异构体：



利用这些烷基异构体可以解决饱和一元卤代烃( $C_nH_{2n+1}X$ )、饱和一元醇( $C_nH_{2n+1}OH$ )、饱和一元醛( $C_mH_{2m}O$  可以转化为  $C_{m-1}H_{2(m-1)+1}CHO$ ，等价理解为  $C_nH_{2n+1}CHO$ ，其中  $n=m-1$ )和饱和一元羧酸( $C_mH_{2m}O_2$  可以转化为  $C_{m-1}H_{2(m-1)+1}COOH$ ，等价理解为  $C_nH_{2n+1}COOH$ ，其中  $n=m-1$ )；还可以分断碳架，解决单烯烃、单炔烃、饱和烷基醚、饱和一元醇、饱和一元羧酸与饱和一元醇形成的酯。

**例 2** 某有机物的分子式为  $C_5H_{12}O$ ，其同分异构体中既能以铜作为催化剂被氧化，且对应氧化产物能发生银镜反应的共有(不考虑立体异构)( )。

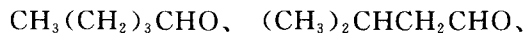
A 3 种； B 4 种； C 7 种； D 8 种

**解析**  $C_5H_{12}O$  可以是饱和一元醇，也可以是饱和烷基组成的醚。但是要符合物质被铜作催化剂氧化，只能是饱和一元醇。此时解法有 2 种：

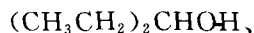
**方法 1** 借助饱和烷基  $C_5H_{11}-$  有 8 种同分异构体，可以知道  $C_5H_{11}OH$  有 8 种同分异构体，逐一对应，则  $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ 、 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ 、 $(CH_3)_3CCH_2OH$  能以



铜作为催化剂被氧化成对应的氧化产物



它们均属于醛,含有醛基,能发生银镜反应;



能被铜作催化剂氧化成对应的酮,但是这些氧化产物不能发生银镜反应; $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OH}$ 不能被铜作催化剂氧化。

**方法 2** 可以理解  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  能被铜作催化剂氧化,且对应氧化产物能发生银镜反应的只能是醛,直接寻找醛的同分异构体,即找  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$  的同分异构体. 根据饱和烷烃基  $\text{C}_4\text{H}_9$ —有 4 种同分异构体,则符合该题意的同分异构体有 4 种.

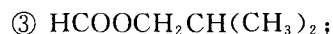
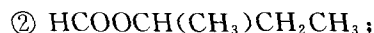
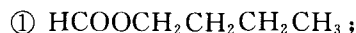
**例 3** 请写出符合化学式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  的所有属于酯类的同分异构体(不考虑立体异构),并指出其中不能发生银镜反应的酯有\_\_\_\_\_种.



解析

首先对  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  提取出  $-\text{COO}$  (酯基结构),对剩下的 4 个碳进行有序分配:

(1)  $4+0$ : 必然是甲酸某酯,则 4 个碳的饱和烷基有 4 种,即酯对应的结构简式分别为



这些均能发生酯化反应.

(2)  $3+1$ : 3 个碳的饱和烷基有正丙基和异丙基 2 种,1 个碳的饱和烷基只有甲基 1 种,故可分别连接在  $-\text{COO}$  中  $\text{C}-\text{O}$  单键的碳原子上或氧原子上,即酯对应的结构简式分别为



这 4 种酯均不能发生银镜反应.

(3)  $2+2$ : 2 个碳的饱和烷基只有 1 种,即酯对应的结构简式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . 该酯也不能发生银镜反应.

综合分析, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  的所有属于酯类的同分异构体有 9 种;其中共有 5 种酯不能发生银镜反应.

### 3 利用苯环碳架取代基位置异构进行有序书写

根据苯环的结构特点和可能对称轴,如果它含有 2 个或 2 个以上取代基,则有其固定的同分异构特点.

1) 苯环上有 2 个取代基:

不论取代基是相同(如 2 个甲基)还是不同(如 1 个甲基和 1 个氯原子)都有且仅有邻位、间位和对位 3 种位置.

2) 苯环上有 3 个取代基:

(1) 取代基 3 个都相同,则有且仅有连位、均位和偏位 3 种位置,即有 3 种同分异构体;

(2) 取代基有 2 个相同,一个不同,共有 6 种情况,即有 6 种同分异构体. 可从 3 种二甲基苯的苯环上能被取代的位置为例分析:邻二甲苯有 2 种不同位置,间二甲苯有 3 种不同位置、对二甲苯有 1 种不同位置.

(3) 取代基 3 个都不同,此类问题较复杂,高中阶段暂不予讨论.

3) 苯环上有 4 个取代基:

(1) 取代基 4 个都相同,可以通过空余两位来理解(即相当于苯环上有 2 个相同取代基,借助数学知识枚举法理解),共有 3 种同分异构体;

(2) 取代基有 3 个相同,1 个不同,共有 6 种情况,即有 6 种同分异构体. 可从 3 种三甲基苯的苯环上能被取代的位置为例分析:连三甲苯有 2 种不同位置,均三甲苯有 1 种不同位置、偏三甲苯有 3 种不同位置.

(3) 其他情况问题较复杂,中学阶段暂不予讨论.



**例 4** 写出 2 种同时符合下列条件的 E ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CHO}$ ) 的同分异构体的结构简式:\_\_\_\_\_.

① 属于芳香醛;② 苯环上有 2 种不同环境的氢原子.



符合苯环上有 2 种不同环境 H 原子的结构,对称程度应较高. 根据题意,结构简式中肯定含有醛基,则:

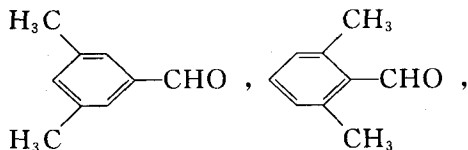
(1) 如果结构简式的苯环上只有 1 个侧链,则有 3 种不同环境的氢原子,不合题意;

(2) 如果结构简式的苯环上有 2 个侧链取代基(已知其中 1 种是醛基,则另 1 种只能是烃基),即苯环上连接 2 个不同取代基. 当苯环上有 2 种不同环境的氢原子,则 2 个取代基只能处于对位位置. 因此符合题意的只能是  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ ;

(3) 如果结构简式的苯环上有 3 个侧链取代基,已知其中 1 种是醛基,根据分子式判断另 2 种只能是甲基. 先确定 2 个相同甲基的位置:① 2 个相同甲基处于对位或邻位,不论醛基处于什么位置,该位置连



接醛基后,苯环剩下的3个位置氢原子环境均不同,即不合题意;②2个相同甲基处于间位,则只有2种结构符合题意,即



另2种结构不符合题意(略)。

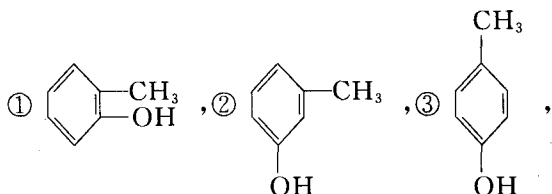
#### 4 利用常见官能团类别异构有序进行书写

官能团异构,是同分异构体的主要考查形式之一,中学阶段最重要的是2类:

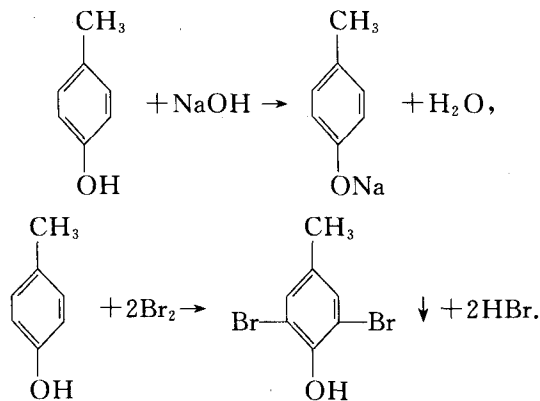
1) 芳香族化合物内部的醇、酚、醚同分异构现象

**例5** 2种有机化合物A和B互为同分异构体,分子式为 $C_7H_8O$ 。A能与氢溴酸反应,生成物的分子式为 $C_7H_7Br$ ,而B不能与氢溴酸反应;A不溶于氢氧化钠溶液,而B能溶于氢氧化钠溶液;B能使适量溴水褪色并产生白色沉淀,而A不能。B的一溴代物有3种。写出A、B的结构简式、名称及有关反应的化学方程式。

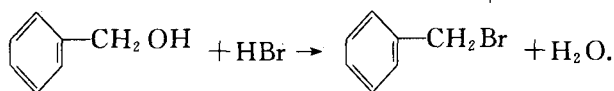
**解析** 根据物质的分子式为 $C_7H_8O$ ,且能溶于氢氧化钠溶液、使适量溴水褪色并产生白色沉淀,则该物质属于酚类,对应的结构简式有:



而B的一溴代物有3种,则只能是③(因为结构①和②均有5种一溴代物),即B为对甲基苯酚。其发生的化学方程式为:



根据物质A分子式为 $C_7H_8O$ ,能与氢溴酸反应,生成物的分子式为 $C_7H_7Br$ ,则说明A为苯甲醇,其结构简式为 ,其对应的化学方程式为:



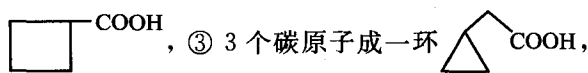
2) 含有  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$  结构的羧酸和酯类异构现象

**例6** (2011年福建理综第31题(2)改编)

甲( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ )的同分异构体有多种,写出其中不含甲基结构的羧酸的结构简式:\_\_\_\_\_。

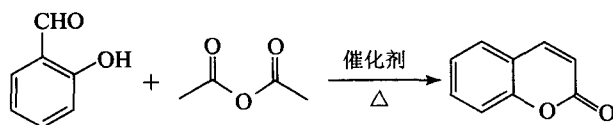
**解析** 根据题意,羧基官能团必然放在碳架端头,又由于不能含有甲基,因此(1)链状结构(不包含环状结构):保留碳碳双键,则也只能在直链末端(若有支链则会有甲基),故符合题意的结构简式可以是①  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ;

(2) 环状结构:② 4个碳原子成一环

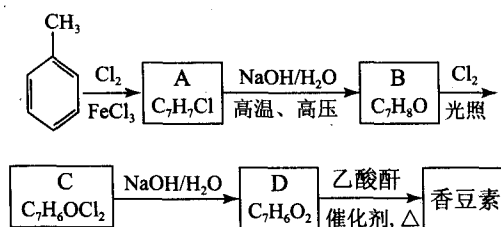


#### 5 利用题给条件进行整合类有序书写

**例7** (2011年新课标卷)香豆素是一种天然香料,存在于黑香豆、兰花等植物中。工业上常用水杨醛与乙酸酐在催化剂存在下加热反应制得:



以下是由甲苯为原料生产香豆素的一种合成路线(部分反应条件及副产物已略去)



已知以下信息:

- ① A中有5种不同化学环境的氢
- ② B可与 $\text{FeCl}_3$ 溶液发生显色反应
- ③ 同1个碳原子上连有2个羟基通常不稳定,易脱水形成羰基。

请回答下列问题:

- (1) 香豆素的分子式为\_\_\_\_\_;
- (2) 由甲苯生成A的反应类型为\_\_\_\_\_;A的化学名称为\_\_\_\_\_
- (3) 由B生成C的化学反应方程式为\_\_\_\_\_;
- (4) B的同分异构体中含有苯环的还有\_\_\_\_\_



种,其中在核磁共振氢谱中只出现 4 组峰的有 \_\_\_\_\_ 种;

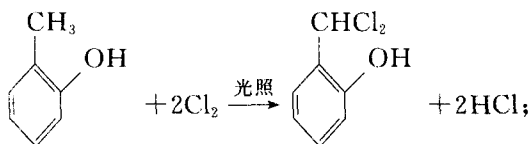
(5) D 的同分异构体中含有苯环的还有 \_\_\_\_\_ 种,其中: a. 既能发生银镜反应,又能发生水解反应的是 \_\_\_\_\_ (写结构简式); b. 能够与饱和碳酸氢钠溶液反应放出 CO<sub>2</sub> 的是 \_\_\_\_\_ (写结构简式).



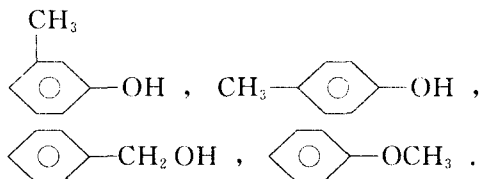
**解析** (1) 依据碳原子最外层有 4 个电子,则必形成四键(单键指 1 个键,双键指 2 个键,三键指 3 个键),故可以写出该化合物的分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>;

(2) 根据反应条件 Cl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub> 知反应为苯环上的氢被氯取代,又因为 A 中有 5 种不同化学环境的氢,所以是邻位或间位取代,但由 D 和香豆素的结构知 A 应为邻位取代产物 2-氯甲苯(或邻氯甲苯);

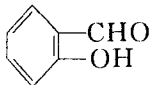
(3) B 可与 FeCl<sub>3</sub> 溶液发生显色反应,说明 B 中含有酚羟基;光照条件下苯环侧链甲基上的氢原子被取代,且取代了 2 个氢原子,B 生成 C 的化学方程式为

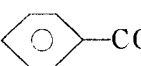
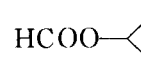
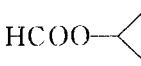
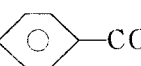


(4) 分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O 且含有苯环的,除了邻甲基苯酚之外,还有间甲基苯酚、对甲基苯酚、苯甲醇和苯甲醚,结构简式分别为:



其中在核磁共振氢谱中只出现 4 组峰(即符合题意)的是对甲基苯酚和苯甲醚共 2 种.

(5) D 的结构简式是 , 若不改变取代基的种类,羟基和醛基可以是对位或是间位;若只有 1 个取代基,可以是羧基或酯基,结构简式为:

、. 其中既能发生银镜反应,又能发生水解反应的是 ; 能够与饱和碳酸氢钠溶液反应放出 CO<sub>2</sub> 的是 .

(作者单位:安徽省阜阳市第二中学)

# 糖类、油脂、蛋白质 考点探析

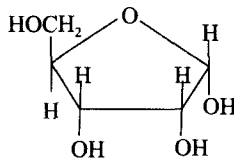


◇ 山东 王新方

糖类、油脂是人体内的能量基础,蛋白质是生命的基石,是人体必需的营养物质.本部分内容主要是与烃及烃的衍生物结合命题.

## 1 考查糖类相关概念和性质

**例 1** 核酸有 2 种:含核糖的是核糖核酸(RNA),含脱氧核糖的是脱氧核糖核酸(DNA),人们的基因组通过从细胞核里的 DNA 向蛋白质的合成机制发出生产蛋白质的指令运作,这些指令通过 mRNA 传送.核糖是合成核酸的原料,常见的 2 种核糖结构简式为: D-核糖(结构如右图)、戊醛糖 CH<sub>2</sub>OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO. 下列关于核糖的叙述不正确的是( ).



- A 戊醛糖和 D-核糖互为同分异构体;
- B 它们都能发生酯化反应;
- C 戊醛糖属于单糖;
- D 由戊醛糖→脱氧核糖(CH<sub>2</sub>OH—CHOH—CHOH—CH<sub>2</sub>—CHO)可看成是一个氧化过程

**解析** 选项 A 它们的分子式相同,都为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,但结构不同,故互为同分异构体;选项 B 分子结构中都含有羟基,能发生酯化反应;选项 C 戊醛糖不能再水解,属于单糖;选项 D 戊醛糖(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)→脱氧核糖(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>),少了一个氧原子,应为还原过程. 答案 D.

**例 2** 青苹果汁遇碘溶液显蓝色,熟苹果能还原银氨溶液,这说明( ).

- A 青苹果中只含淀粉不含糖类;
- B 熟苹果中只含糖类不含淀粉;
- C 苹果转熟时淀粉水解为单糖;
- D 苹果转熟时单糖聚合成淀粉

**解析** 青苹果汁遇碘溶液显蓝色说明青苹果中含有淀粉,淀粉也属于糖类;熟苹果能还原银氨溶液说明熟苹果中含有还原性的单糖;苹果转熟时淀粉水解为还原性的单糖. 答案 C.