同分异构体问题的思维策略

■周　永

同分异构现象是有机化学的重要基础知识，贯穿于有机化学的全部，是历年高考的重要测试点，近几年高考命题亦是如此，且命题测试点分布比较均匀，从同分异构体的概念到同分异构体的书写、列举、性质的比较等方面几乎都涉及过，这一考点仍是今后高考命题的热点．如何才能做好同分异构体的习题呢？

一、明确考纲要求

1．内容要点：

(1)同分异构体的概念、辨认同分异构体．

(2)会推导并书写烃、卤代烃、二卤代烃及其他烃的衍生物的同分异构体的结构简式．

(3)同分异构体概念的应用．

2．能力要求：

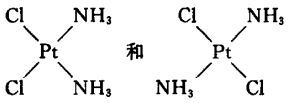
(1)了解有机物数目众多和异构现象普遍存在的本质原因．碳原子彼此连接的可能形式．

(2)理解同分异构的概念，能够辨认和列举同分异构体．

二、准确理解概念的内涵和外延

1．同分异构体具有相同的分子式、相同的最简式、相同的式量和相同的元素组成．

理解：(1)化学式相同是前提条件，但不能说相对分子质量相同，结构不同的化合物就是同分异构体．如相对分子质量相同的 A. CO、N_2、C_2H_4，B. C_8H_{18}、C_7H_{14}、$C_7H_{16}N$ 均不属于同分异构体．(2)同分异构体各元素具有相同的质量分数，但质量分数相同的化合物并不一定是同分异构体，例如乙烯和丙烯、甲醛和乙酸、乙醛和乙酸乙酯等．(3)结构不同指的是：a. 碳链骨架不同，如：正丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和异丁烷 $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ b. 官能团在碳链上的位置不同，如：1—丁烯 $CH_2{=}CHCH_2CH_3$ 和 2—丁烯 $CH_3CH{=}CHCH_3$ c. 官能团的种类不同．如：$CH_3CH_2CH_2OH$ 与 $CH_3CH(OH)CH_3$，$HO-CH_2CHO$ 与 CH_3COOH．(4)同分异构体也存在于无机物和有机物之间，无机物内部(了解即可)．如：尿素和氰酸铵互为同分异构体；无机物 $Pt(NH_3)_2Cl_2$ 的平面结构有两种．



互为同分异构体．

2．同分异构体的性质：结构决定性质，正是由于同分异构体之间结构的差异，导致了性质的差异．

理解：(1)熔、沸点的高低与支链的多少有关，在同类异构体中一般支链越多的结构造成物质的熔沸点越低．如熔沸点：正丁烷>异丁烷(正丁烷的熔点－138.4℃，沸点－0.5℃，异丁烷的熔点－159.6℃，沸点－11.7℃)．(2)化学性质出现差异：a. 相同官能团的同分异构体．如：1—戊醇能发生消去反应生成烯烃，而其同分异构体 2,2—二甲基丙醇则不能发生消去反应；b. 不同官能团的同分异构体．$HO-CH_2CHO$ 能被催化氧化成乙二醛或乙二酸，而 CH_3COOH 则不能被催化氧化．

三、分析典型试题，优化解题思维

1．关于同分异构体的书写．

例1　某化合物 A 的分子式为 $C_5H_{11}Cl$ 分析数据表明，分子中有 2 个 $-CH_3$，2 个 $-CH_2-$，1 个和 1 个 $-Cl$，它可能的结构只有四种，请写出这四种可能的结构简式．

解析：(1)先写出含 5 个碳原子的直链碳架，找出不同位置碳，然后确定氯原子的位置，就可写出两种：

$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$　$CH_3-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

(2)缩短主链：以四个碳原子为主链，一个甲基作支链，写出碳架结构式，根据题目要求，此时氯原子的位置只能放在端位碳原子上，改变甲基的位置又可以写出两种．

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2Cl$　$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2Cl$

2．同分异构体种数的确定．

已知同分异构体的种数，确定有机物的分子式或结构式：

例2　某烃的一种同分异构体只有一种一氯代物，该烃的分子式可能是(　　)．

A. C_3H_8　B. C_4H_{10}　C. C_5H_{12}　D. C_6H_{14}

解析：由题意可知，某烃的一种同分异构体只有一种一氯代物，说明该烃分子中等性氢原子只有一种，因为 10 个碳原子之内的烷烃中等性氢只有一种的有：甲烷、乙烷、新戊烷、2,2,3,3—四甲基丁烷，对照四个选项，答案应为 C．

3．同分异构体的判断．

这类题目一般是给出有机物的结构简式，或题干中给出信息，因此，首先应检查分子式是否相同，然后再看结构，此时应注意原子的空间排列形状和连接顺序，并注意不同官能团间的同分异构．

例3　在抗击非典型肺炎期间，过乙酸(过氧乙酸)曾被广泛用作消毒剂．已知硫酸和过氧硫酸的结构简式如下：

硫酸：$H-O-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-O-H$　过硫酸 $H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{O}}-O-O-H$

请从以下几个分子式中选择出过氧乙酸的同分异构体．

① $HOCH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$　② $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OOH$

③ $HOOC-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$　④ $H\overset{\overset{O}{\|}}{O}COCH_3$

解析：根据题中信息，硫酸→过硫酸，只是在硫酸的分子结构中的 S—O—H 中增加了一个氧原子，即 S—O—O—H，乙酸→过氧乙酸亦应如此即 $CH_3COOH \rightarrow CH_3COOOH$(②的结构)，比较上述四个结构，②为过氧乙酸．①或④与②分子式相同，但结构不同，所以和过氧乙酸是同分异构体，而③与②的分子式不相同，故不属于同分异构体．

作者单位：江苏省运河中学

万方数据