

关于同分异构体的知识解读

四川外语学院重庆第二外国语学校 400065 张明敏

一、基本定义 概念解读

1. 基本定义

同分异构: 化合物的分子式相同, 但结构不同, 则称为同分异构现象, 具有该种现象的化合物称之为同分异构体。

2. 概念理解

对于同分异构体概念的理解可以从性质、相对分子质量、组成元素和结构特征四个方面来理解, 具体情形如下:

(1) 对于同分异构体, 虽然具有相同的分子式, 但是同分异构体之间的性质并不相同, 因此不是同一种物质。

(2) 在相对分子质量方面, 由于同分异构体具有相同的分子式, 则相对分子质量相同, 但并不能反过来理解上述概念, 并不能说具有相同相对分子质量的化合物一定为同分异构体, 即相对分子质量相同, 化合物不一定为同分异构体。如甲酸和乙醇的分子式分别为 CH_2O_2 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 相对分子质量同为 46。

(3) 同分异构体的分子式相同意味着其组成元素以及各元素的原子个数是相同的, 即实验式相同, 元素的质量分数相同, 但并不能说具有相同实验式的化合物, 就一定是同分异构体, 即实验式相同, 化合物不一定是同分异构体。如乙炔、苯的实验式同为 CH , 但并不是同分异构体。

(4) 从结构上理解, 主要指碳原子的连接方式、顺序不同以及具有的官能团不同, 或具有相同的官能团, 但官能团的位置不同。

二、知识储备 重点归纳

在解题中准确推断和书写同分异构体除了需要理解基本概念, 最为重要的是储备相关的基础知识, 如常见官能团异构类别(见表 1)。

三、异构书写 策略总结

1. 烷烃类

烷烃类同分异构体的书写是最为简单的一种, 最为基本的方法是主链减碳法, 即将主链上的

表 1

组成通式 (n 为 C 原子个数)	有机物类别
C_nH_{2n} ($n \geq 3$)	烯烃和环烷烃
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 3$)	二烯烃和炔烃
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ($n \geq 2$)	饱和的一元醇和饱和的一元醚
$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ($n \geq 2$)	饱和的一元羧酸、饱和的一元醇酯
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}_2\text{N}$ ($n \geq 2$)	氨基酸、亚硝酸酯
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$ ($n \geq 7$)	酚、芳香类

碳原子逐一取下来作为支链, 然后按照书写原则分别书写, 可将其概括为: 逐级减碳、移动构体。具体使用规则是: 首先考虑主链的长度, 位置由中心向一边靠拢, 支链从整体向散状分布, 并且之间的关系从相连向间隔排布。

2. 烃的取代物类

书写烃的取代物涉及到一元取代、二元取代等, 以一元取代物为例, 书写时主要是查找氢原子的种类, 从中找出具有等效状态的氢原子。一般需要注意以下情形: ①同一碳原子上的氢原子是等效状态; ②若同一碳原子上连有甲基, 则甲基上的氢原子是等效状态; ③碳原子处于关于镜面对称的位置, 则其上的氢原子是等效状态。而对于二元取代, 可以采用“固定一个取代基, 移动另一个取代基”的策略。

3. 烃的衍生物类

对于烃的衍生物同分异构体的书写可以按照如下顺序: 首先结合分子式来确定官能团异构的种类, 然后写出不同官能团所对应的烃的同分异构体, 最后在其异构体上分别按照一定的顺次连接或者插入官能团, 如果存在对称结构则采用从中间到一端的顺序, 如不对称则从一端顺次向另一端书写。

4. 官能团类别异构

在书写官能团异构时, 除了需要考虑官能团的位置, 还需要考虑官能团的类别。官能团类别异构指的是分子式相同, 官能团的类型不同造成

的异构现象。烷烃之外,大多数的有机化合物都存在与之相对应的官能团类别的异构体,互为官能团类别异构的有机物均不属于同一种物质。

例1 已知一化合物的分子式为 $C_3H_4Cl_2$,其结构含有有一个碳碳双键,则其同分异构体(不考虑立体异构)共有()。

- A. 3种 B. 4种
C. 5种 D. 6种

解析 这里的一Cl相当于一H,因此可以将其分子式 $C_3H_4Cl_2$ 看作 C_3H_6 。则上述化合物是由丙炔衍变而来,丙烯的结构简式为 $CH_2=CHCH_3$,则化合物的两个氯原子位于同一碳原子的结构有2种,位于相邻碳原子上的结构有2种,不相邻碳原子上的结构有1种,因此符合结构条件的共有5种,正确答案为C。

四、数目确定,方法总结

1. 基元法

具体思路是根据题意来确定官能团,然后由烃基和一种官能团确定一种物质来分析结构。以烷基为例,指物质有几种结构的烷基就含有几种同分异构体,常见的乙基($-C_2H_5$)有1种结构,丙基($-C_3H_7$)有2种结构,丁基($-C_4H_9$)有4种结构,戊基($-C_5H_{11}$)有8种结构。以此推断可知 C_2H_5COOH 和 C_2H_5OH 分别有1种结构, C_4H_9-OH 、 C_4H_9-CHO 有4种结构, $C_5H_{11}OH$ 有8种同分异构体。

2. 等效法

等效法包括等效转化法和等效氢法,使用等效法可以有效分析同分异构体的结构。

等效转化法常用于已知烃的 m 元取代物的数目,用以判断烃的 n 元取代物数目,需要满足的条件是烃的 m 元取代物 + n 元取代物 = 烃分子中的氢原子数。如 $C_6H_4Cl_2$ 有3种同分异构体,分析 $C_6H_2Cl_4$ 时只需将 H 转换为 Cl,将 Cl 转换为 H,可知其同样有3种同分异构体。

而使用等效氢判断遵循一定的规律,即同一碳原子上的氢原子互为等效,同一碳原子上的甲基氢原子互为等效,对称位置上的碳原子上的氢原子互为等效。存在几种等效氢就有几种卤代物,如甲烷中4个氢原子等效,苯环上的6个氢原子互为等效。

3. 定一移二法

常用于二元取代物的同分异构体数目判断,计算时将其中一个取代基的位置进行固定,然后逐一移动另一个取代基的位置,从而确定数目。

4. 排列组合法

该方法结合数学上的排列组合进行的,一般用于计算具有3种或3种以上取代基的同分异构体数目,计算时考虑邻位、邻间位、间位三种情形。以3种基团 $-X$ 、 $-Y$ 、 $-Z$ 为例,邻位有 XYZ 、 XZY 、 ZXY 三种情形,邻间位有 $XY-Z$ 、 $XZ-Y$ 、 $YX-Z$ 、 $YZ-X$ 、 $ZX-Y$ 、 $ZY-X$,六种情形,间位有 $X-Y-Z$,只一种情形。

5. 不饱和度计算法

不饱和度计算法,即利用物质的不饱和度来推导同分异构体的一种方法,利用该方法可以初步确定分子的大体结构,通常与上述方法结合使用。推导时首先计算物质的不饱和度: $\Omega = (2n_4 - n_1 + n_3) / 2 + 1$,其中 n_4 代表碳原子的个数, n_1 代表氢原子的和卤原子的总个数, n_3 代表三价原子数。①如果 $\Omega = 0$,表示不饱和度为0,说明化合物分子是饱和的链状结构;②如果 $\Omega = 1$,表示不饱和度为1,说明化合物分子中具有一个碳碳双键或者存在一个环;③如果 $\Omega = 2$,表示不饱和度为2,说明化合物分子中具有两个碳碳双键或者一个碳碳三键,或者一个碳碳双键和一个环,或者两个环。如果 $\Omega \geq 4$ 表示不饱和度为4,说明化合物分子中可能具有一个苯环。

例2 已知分子式为 $C_5H_{12}O$ 的化合物可以和金属钠反应放出氢气,则该种化合物的同分异构体(不考虑立体异构)有()种。

- A. 5种 B. 6种
C. 7种 D. 8种

解析 分子式为 $C_5H_{12}O$,可以与钠反应放出氢气则化合物应为醇类,可将其看作是“ $-OH$ ”取代了 C_5H_{12} 分子上的一个H,首先可以写出 C_5H_{12} 有3种同分异构体,然后对每一种情形采用基元法、考虑等效氢进行结构讨论。其中,正戊烷有3种不同的氢原子,异戊烷中4种不同的氢原子,新戊烷有1种氢原子,因此共有8种同分异构体,正确答案为D。

(收稿日期:2018-03-20)