

分类例析“同分异构体”试题

河南 冯存良

同分异构体在高考化学中的再现率高,常常出现在选择题以及考查有机化学基础的选做题中,占10分左右,应当引起学生的注意。高考中考查同分异构体的常见题型有:一是判断两种或两种以上的物质是否互为同分异构体;二是判断同分异构体的数目;三是限定范围书写或补写有机物的同分异构体。

题型一:同分异构体的判断

【例1】(2013·上海卷)氰酸铵(NH_4OCN)与尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ ()

- A. 都是共价化合物 B. 都是离子化合物
C. 互为同分异构体 D. 互为同素异形体

【解析】氰酸铵是离子化合物,尿素是共价化合物,A、B两项不正确;二者的分子式相同,结构不同,互为同分异构体,C项正确,D项错误。

【答案】C

【应对策略】学生在理解同分异构体的概念时,要注意以下几点。

1. 必须紧紧抓住分子式相同这一前提。分子式相同的化合物,其组成元素、最简式、相对分子质量一定相同,这三者必须同时具备,缺一不可。如:① CH_3CH_3 与 HCHO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与 HCOOH 都是相对分子质量相等、结构不同的化合物,它们彼此不能互称为同分异构体;②最简式相同、结构不同的化合物,不一定互为同分异构体。如 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 和 C_6H_6 的最简式都是 CH ,淀粉和纤维素的最简式都是 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$,但分子式不同,因此它们彼此不能互称为同分异构体。

2. 要紧紧抓住结构不同这一核心。对此要

从两个方面来考虑:①原子或原子团的连接顺序;②原子的空间位置。结构不同是指:①碳链骨架不同,称为碳链异构;②官能团在碳链上的位置不同,称为位置异构;③官能团种类不同,称为类别异构或官能团异构;④分子中原子或原子团排列不同,空间结构不同,称为空间异构。

题型二:判断同分异构体的数目

【例2】(2014·新课标全国卷I)下列化合物中同分异构体数目最少的是()

- A. 戊烷 B. 戊醇
C. 戊烯 D. 乙酸乙酯

【解析】A项,戊烷有正戊烷、异戊烷和新戊烷3种同分异构体;B项,戊醇在戊烷的3种骨架结构上羟基的位置不同,有8种醇类异构体,另外戊醇还有多种醚类异构体;C项,戊烯的烯类异构体主链可以含5或4个碳原子,再结合双键位置可得出5种同分异构体,另外戊烯还存在环戊烷这种同分异构体;D项,乙酸乙酯的异构体中甲酸酯有2种,丙酸酯有1种,羧酸有2种,另外还有羟基醛、酮等多种异构体。

【答案】A

【应对策略】确定同分异构体数目的方法主要有以下几种。

1. 等效氢法。

在确定同分异构体之前,要先找出有机物结构式的对称面,判断“等效氢”,从而确定同分异构体的数目。有机物的一元取代物数目的确定,实质上是处于不同位置的氢原子数目的确定,可用等效氢法判断。

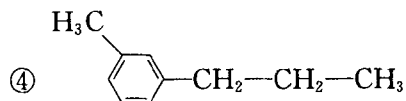
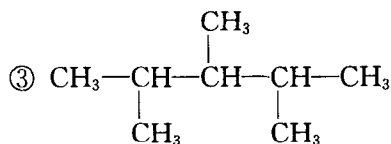
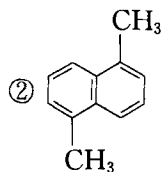
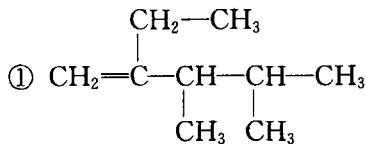
判断“等效氢”的三条原则:

(1)同一碳原子上的氢原子是等效的,如 CH_4 中的 4 个氢原子等效。

(2)同一碳原子所连甲基上的氢原子是等效的,如新戊烷中的 4 个甲基上的 12 个氢原子等效。

(3)处于对称位置上的氢原子是等效的,如 CH_3CH_3 中的 6 个氢原子等效,苯中的 6 个氢原子等效,2,2,3,3-四甲基丁烷中的 18 个氢原子等效。

【例 3】下列有机物的一氯取代物的同分异构体数目相等的是()



- A. ①和② B. ②和③
C. ③和④ D. ①和④

【解析】有机物的一氯取代物的同分异构体数目取决于氢原子的种类,可根据“等效氢法”判断。①式含有 7 种氢原子,所以其一氯取代物有 7 种;②式和③式都含有 4 种氢原子,所以二者的一氯取代物都是 4 种;④式含有 8 种氢原子,所以其一氯取代物有 8 种。

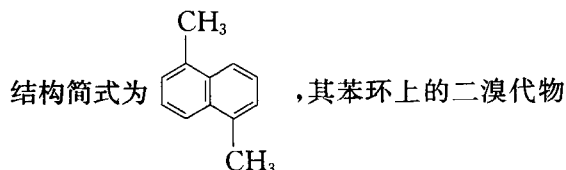
【答案】B

2. 换位思考法。

学生要学会对有机物分子中的不同原子或基团进行换位思考。如,乙烷分子中共有 6 个氢原子,若有 1 个氢原子被氯原子取代,所得一

氯乙烷只有 1 种结构,那么五氯乙烷有多少种结构?假设把五氯乙烷分子中的氯原子看成氢原子,把氢原子看成氯原子,其情况跟一氯乙烷完全相同,故五氯乙烷也只有 1 种结构。同理,二氯乙烷有两种结构,则四氯乙烷也有两种结构。

【例 4】已知分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ 的物质 M 的



有 9 种同分异构体,由此推断 M 苯环上的四溴代物的同分异构体的数目有()

- A. 4 种 B. 9 种 C. 12 种 D. 6 种

【解析】M 中苯环上有 6 个氢原子可被取代,苯环上的四溴代物可以看成苯环六溴代物的 2 个溴原子被 2 个氢原子取代,故 M 在苯环上的四溴代物与二溴代物的同分异构体数目相同,即为 9 种。

【答案】B

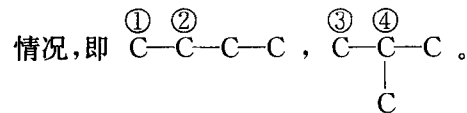
3. 基团位移法。

先将给定有机物的碳链展开,然后确定该有机物具有的基团,并将该基团在碳链的不同位置进行移动,得到不同的有机物。需要注意的是,移动基团时要避免重复。此方法适合烯、炔、醇、醛、酮等的分析,比等效氢法更直观。

【例 5】分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 且可与金属钠反应放出氢气的有机化合物有(不考虑立体异构)()

- A. 4 种 B. 6 种 C. 7 种 D. 8 种

【解析】能与钠反应放出氢气的 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 是醇,其组成可以表示为 $\text{C}_4\text{H}_9-\text{OH}$,要确定其同分异构体的数目,可先写出 C_4H_{10} 的碳链异构体,再连接 $-\text{OH}$ 。 $-\text{OH}$ 的位置有 4 种



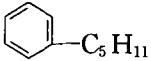
【答案】A

4. 基团连接法。

将有机物看成由基团连接而成,由基团的异构体数目可推断有机物的异构体数目。如丁基有 4 种异构体,丁醇、戊醛、戊酸(分别看成丁基与羟基、醛基、羧基连接而成)的醇类、醛类、羧酸类异构体也分别有 4 种。

【例 6】分子式为 $C_{11}H_{16}$ 的单取代芳烃,其可能的结构有()

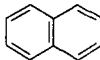
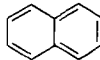
- A. 3 种 B. 4 种 C. 6 种 D. 8 种

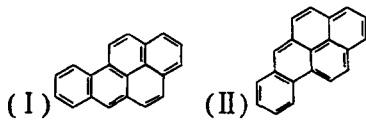
【解析】 $C_{11}H_{16}$ 符合苯的同系物的通式 C_nH_{2n-6} ,且为单取代芳烃,所以其结构简式应为  $-C_5H_{11}$,而 $-C_5H_{11}$ 有 8 种结构,故 D 项正确。

【答案】D

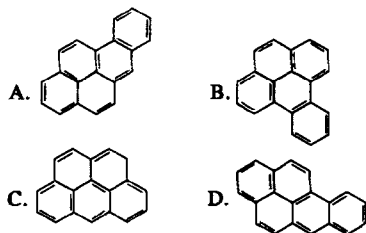
5. 轴线移动法。

要确定两个稠环芳香烃(多个苯环并在一起)是否互为同分异构体,可以画一根轴线,再通过平移或翻转来判断两者是否互为同分异构体。

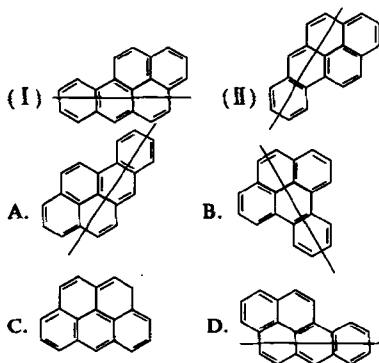
【例 7】萘分子的结构式可以表示为  或 ,两者是等同的。苯并[α]芘是强致癌物质(存在于烟囱灰、煤焦油、燃烧烟草的烟雾和内燃机的尾气中)。它的分子由五个苯环合并而成,其结构式可表示为(I)或(II)式,这两者也是等同的。



现有结构式 A、B、C、D,其中:与(I)(II)式等同的结构式是_____;与(I)(II)式互为同分异构体的是_____。

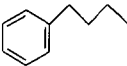


【解析】C 式中右上角的环不是苯环,因其中有 1 个碳原子连接 2 个氢原子。通过连在一条线上的 3 个苯环画一条轴线(如下图),再移动或翻转便可看出 A、D 式与(I)(II)式等同。B 式与(I)(II)式的结构不同,B 式是(I)(II)式的同分异构体。



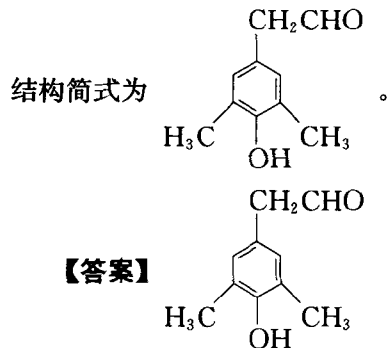
【答案】(1)AD (2)B

题型三:限定范围书写或补写同分异构体

【例 8】(2014·上海卷)写出一种满足下列条件 A( COOH)的同分异构体的结构简式:_____。

(1)能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应;(2)能发生银镜反应;(3)分子中有 5 种不同化学环境的氢原子。

【解析】(1)能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应,说明分子中含有酚羟基;(2)能发生银镜反应,说明分子中含有醛基;(3)分子中有 5 种不同化学环境的氢原子。则可能对应的同分异构体的



【答案】

【应对策略】烷烃及烃的衍生物的同分异构体的推导规律总结如下。

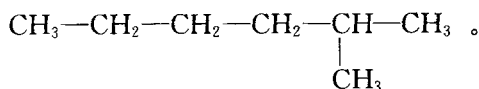
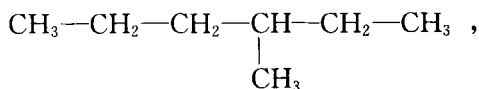
1. 烷烃的同分异构体的推导规律。

烷烃的同分异构体的推导规律可归纳为以下口诀：成直线，一条链；摘一碳，挂中间，一边排，不到端；摘两碳，成乙基，一边排，只到三；摘两碳，二甲基，同邻间。

下面以 C_7H_{16} 为例来详细地讲解此规律。

(1) 成直线，一条链。把所有的碳原子都写在一条直线上，为一种同分异构体。即 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 。

(2) 摘一碳，挂中间，一边排，不到端。把其中一个碳原子看成取代基——甲基（摘一碳），这时主链上变成了六个碳原子，甲基从主链中间的碳原子开始连接（挂），向着一个方向移动（一边排），防止出现重复的同分异构体，注意端位的碳原子不能再连接甲基（不到端）。即

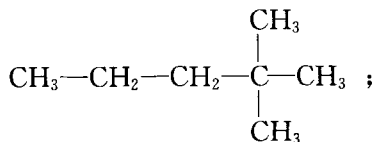
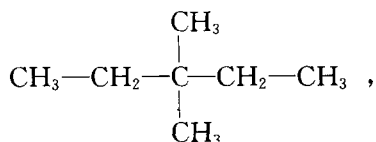


(3) 摘两碳，成乙基，一边排，只到三。把两个碳原子看成取代基——乙基（摘两碳），这时主链上变成了五个碳原子，乙基从主链中间的碳原子开始连接（挂），向着一个方向移动（一边排），注意乙基只能连接到 3 号碳上（只到三），连接到 2 号碳上时，乙基会转化成主链碳。即 $CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH_3$ 。



(4) 摘两碳，二甲基，同邻间。把两个碳原子看成两个甲基（摘两碳，二甲基），这时主链上变成了五个碳原子，两个甲基在主链碳原子上的连接方式（同邻间）有以下三种。

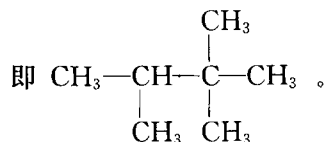
① 连接在相同的碳原子上：



② 连接在相邻的碳原子上： $CH_3-CH-\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$ ；

③ 连接在相间的碳原子上： $CH_3-\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-\underset{\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$ 。

(5) 依次类推，若摘去三个碳，则三个碳原子可以看成取代基有：正、异丙基；一个乙基和一个甲基；三个甲基。取代基在主链上的连接方式与上面介绍的方法类似，



由上述烷烃的同分异构体的推导规律可以得出 C_7H_{16} 有 9 种同分异构体。

2. 烃的衍生物——卤代烃、醇、醛、酸的同分异构体的推导规律。

烃的衍生物可以看成是烃分子中的氢原子被其他原子或原子团取代后生成的化合物。其结构简式可以表示为 $R-X$ （卤代烃）、 $R-OH$ （醇）、 $R-CHO$ （醛）、 $R-COOH$ （羧酸）等，这几种烃的衍生物的同分异构体的推导方法是一样的（不考虑官能团异构）。

(1) 先把衍生物改写成烃基与官能团连接的形式，即 $R-M$ ， R 表示烃基， M 表示官能团。

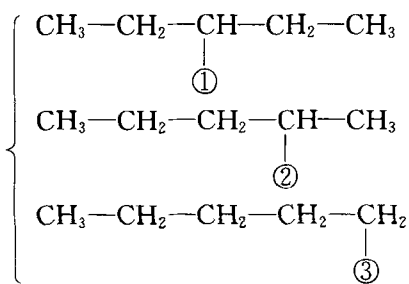
(2) 找衍生物的同分异构体实际上就是找烃基 R 的同分异构体，而要想找出烃基的同分异构体，就必须先找出其对应烃的所有同分异构体，然后便可确定烃失去一个氢原子形成烃基的同分异构体。

(3) 烃的衍生物的同分异构体数目就等于烃基 R 的同分异构体数目（只包括碳链异构，不包括官能团异构）。

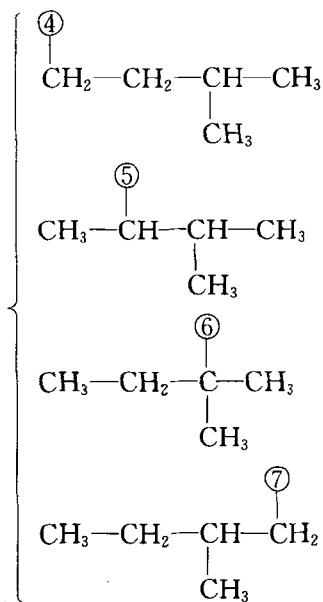
下面以己醛($C_6H_{12}O$)为例来详细地讲解上述推导方法。

先把 $C_6H_{12}O$ 改写成 $C_5H_{11}-CHO$, 找己醛的醛类同分异构体实际上就是找戊基($C_5H_{11}-$)的同分异构体, 从戊烷的三种同分异构体(正戊烷、异戊烷、新戊烷)出发, 便可找出其失去一个氢原子形成的戊基的同分异构体。

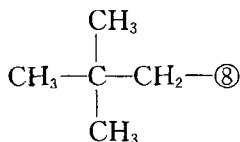
正戊烷可形成的戊基有 3 种:



异戊烷可形成的戊基有 4 种:



新戊烷可形成的戊基只有 1 种:

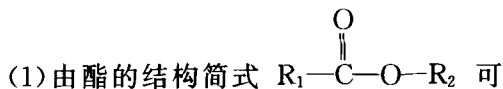


综上所述, 己醛的醛类同分异构体有 8 种。

同理, 也可以推出 $C_5H_{11}Cl$ 、 $C_5H_{11}OH$ 、 $C_5H_{11}COOH$ 的同分异构体也为 8 种(只包括碳链异构, 不包括官能团异构)。

3. 烃的衍生物——酯的酯类同分异构体的推导规律。

酯是由酸和醇发生酯化反应得到的, 酯的酯类同分异构体数目是由酸和醇的同分异构体共同决定的。其推导规律如下:



以找出生成该酯对应的酸 $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 和醇 $R_2-\text{OH}$ 。

(2) 找出酸和醇的同分异构体, 假设同分异构体数目分别为 a 、 b 。

(3) 该酯的酯类同分异构体数目为 $a \times b$ 。

下面以找出 $C_6H_{12}O_2$ 的所有酯类同分异构体为例来详细地讲解上述规律。

第一步, 把 $C_6H_{12}O_2$ 改写成酯的形式, 有以下几种: $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$ 。

第二步, 找出生成上述几种酯的对应酸和醇的数目, 如下表。

酯	酸的数目	醇的数目
$\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$	1	8
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	1	4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$	1	2
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	2	1
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$	4	1

第三步, 由上表知, 这几种酯的酯类同分异构体的数目分别是: 8 种 $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$, 4 种 $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$, 2 种 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_3\text{H}_7$, 2 种 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, 4 种 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$, 从而得出 $C_6H_{12}O_2$ 的所有酯类的同分异构体数目为 $8+4+2+2+4=20$ (种)。