

一个取代基的位置不变,再将另一个取代基的位置进行由邻到间的方式进行排布,以确定不会漏写同分异构体,如书写⑦→⑧的过程中,保持第一个甲基的位置不变,移动了第二个甲基。在苯环上排布多个支链时,则是将两个或多个取代基进行“邻、间、对”的位置排布。

2. 位置异构

位置异构是属于官能团或取代基在碳链中的位置不同产生的同分异构现象。

在书写位置异构时,若只有一个官能团或取代基,首先应按分子组成写出所有可能的碳链结构,再将官能团/取代基在碳链上进行由边到心排布,以确定所有的同分异构体。若分子中同时存在两个或多个取代基时,还应按照“由邻到间,定一移二”的规则排布两个或多个取代基。

例 2 丁醇的同分异构体的书写。

分析 丁烷的碳链异构有

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$,
将—OH 在两种碳链上排布可得:

答案:① $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 、

② $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

③ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ ④ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$ 。

3. 官能团异构

官能团异构的一般考查内容为分子中可能存在的不同的碳链和官能团组合。首先应该考虑分子可能存在的碳链结构,再根据题设条件确定有多少种官能团,最后是将每种官能团在不同碳链中进行排布,得出所有的同分异构体。官能团异构属于碳链异构和位置异构的复合考查,难度较大。官能团异构结合特定题设条件的考查,属于目前高考命题中有机化学考查部分的重点、难点内容。

例 3 写出分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的所有醛和酮的同分异构体。

分析 该物质的可能的碳链结构为

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、

$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, 将

醛基和羰基分别在三种不同的碳链上排布,可得:

醛类: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、

$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ 、

$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CHO}$;

酮类: $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$;

故分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的所有醛和酮的同分异构体共有 7 种。

二、高考中同分异构体的考查方式

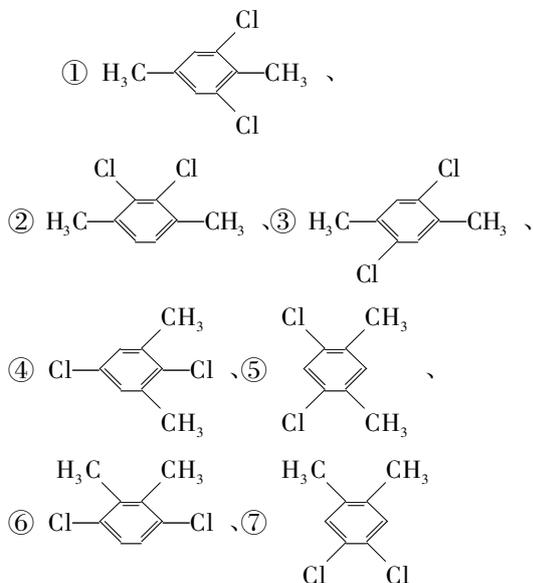
从近年全国卷命题的情况来看,同分异构体的考查方向多侧重于多官能团的位置异构考查,考生需结合题目信息确定物质的分子式和官能团,再书写出符合题意的所有同分异构体。其中芳香族化合物的考查是比较常见的考查内容,原因在于芳香族化合物在苯环上取代的可能性相对固定,有利于分子量稍大的物质的结构考查。

例 4 [2016·全国卷Ⅲ题 38(5)]芳香化合

物 F 是  的同分异构体,其分子中只有两种不同化学环境的氢,数目比为 3:1,写出其中 3 种的结构简式_____。

分析 包括苯环及侧链上的碳,分子内共有 8 个氢原子,若要形成数目比为 3:1 的两种化学环境的氢原子,显然应该有两个对称的—CH₃ 和两个对称的—H,则两个—Cl 也应该对称排布才能使苯环连接的两个—CH₃ 和两个—H 对称排

布。将两个甲基排在苯环进行对位排布可得①、②、③,两个甲基间位排布可得④、⑤,两个甲基排邻位排布可得⑥、⑦,即符合题意的同分异构体为:



例 5 [2015 · 全国卷 II 题 38 (5)] D ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 的同分异构体中能同时满足下列条件的共有 ____ 种 (不含立体异构):

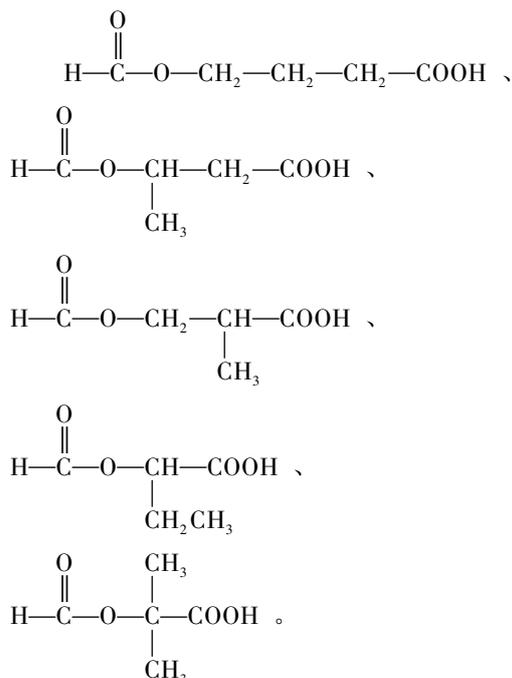
① 能与饱和 NaHCO_3 溶液反应产生气体; ② 既能发生银镜反应,又能发生皂化反应。

其中核磁共振氢谱显示为 3 组峰,且峰面积比为 6:1:1 的是 ____ (写结构简式)。

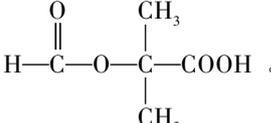
分析 D 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$,由条件①可知 D 的同分异构体必定存在 $-\text{COOH}$;由条件②可知 D 的同分异构体可能同时存在醛基 ($-\text{CHO}$) 和酯基

($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 或仅存在酯基 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (该基团同时具备醛基和酯基的特征)。结合条件①中判断存在的 $-\text{COOH}$ 已使用 2 个氧原子,则条件②说明无法同时存在醛基和酯基 (这种情况需 3 个氧原子),而应存在同时具备醛基和酯基性质

的酯基 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 。将两个官能团按位置异构的方式在碳链上排列,可得 D 的同分异构体如下:

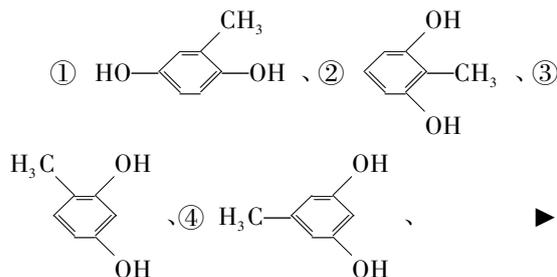


其中核磁共振氢谱显示为 3 组峰,且峰面积

比为 6:1:1 的是 

例 6 [2017 · 全国卷 II 题 36 (6)] L 是 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 的同分异构体,可与 FeCl_3 溶液发生显色反应,1 mol 的 L 可与 2 mol 的 Na_2CO_3 反应, L 共有 ____ 种,其中核磁共振氢谱为四组峰,峰面积比为 3:2:2:1 的结构简式为 ____、____。

分析 由 L 可与 FeCl_3 溶液发生显色反应可知 L 含有酚羟基 $-\text{OH}$ (即同时确定 L 含有苯环结构);由 L 的分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 及 1 mol 的 L 可与 2 mol 的 Na_2CO_3 反应可知, L 含有 2 个酚羟基 $-\text{OH}$ 。将两个 $-\text{OH}$ 排在苯环进行对位排布可得①,两个 $-\text{OH}$ 间位排布可得②、③、④,两个 $-\text{OH}$ 邻位排布可得⑤⑥,即符合题意的同分异构体为:



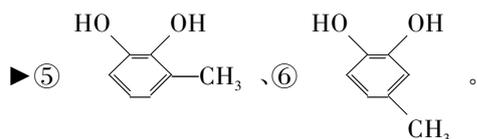
构性观下的《物质结构与性质》模块命题考点透视

山东省邹平县第一中学 256200 周建国
山东省北镇中学 256600 刘树领

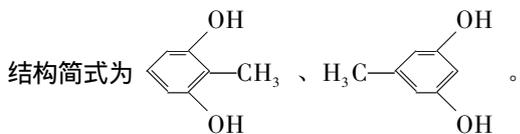
在突出化学核心素养教学及立德树人命题指导下,使得学科观念、学科思想在命题中更加显现出来,尤其是宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知等学科素养包含的“结构决定性质,性质体现结构”的构性观,就是化学的最基本观念之一,其中性质属于宏观层面的、结构属于微观层次的,性质表现出来的规律、特征均可从微观角度去探析建构模型,从结构角度可以分析与预测性质的可能性,进而通过实验来证实,使得实验具有方向性、目的性。《物质结构与性质》模块只有一道 15 分值的综合简答大题,设置 9 至 11 个空,但在体现构性观学科思想方面具有得天独厚的优势。

一、考查核外电子排布规律及其相关化学符号
构性观的基点是原子。只有掌握原子结构的

有关知识,才能理解原子是如何转变为离子、又通过何种作用力来构成分子、原子团,因而加强对原子结构的重点考查才是形成构性观的基础。原子结构的特点主要以核外电子的排布、运动为重点,原子核外电子排布时遵循能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则及特例,并通过构造原理(或能级顺序图)非常直观形象地表示出电子排布的先后顺序,这就从本质上理解了原子核外每个电子层电子数为何最多为 $2n^2$ 个(n 为电子层数或能层数)、最外层不超过 8 个、次外层不超过 18 个、倒数第三层不超过 32 个的排布规律,进一步理解了原子结构示意图、核外电子排布式、价电子排布式、轨道表达式、电子式等化学符号的书写与不同含义,对于理解元素周期表周期、族的划分及元素位置

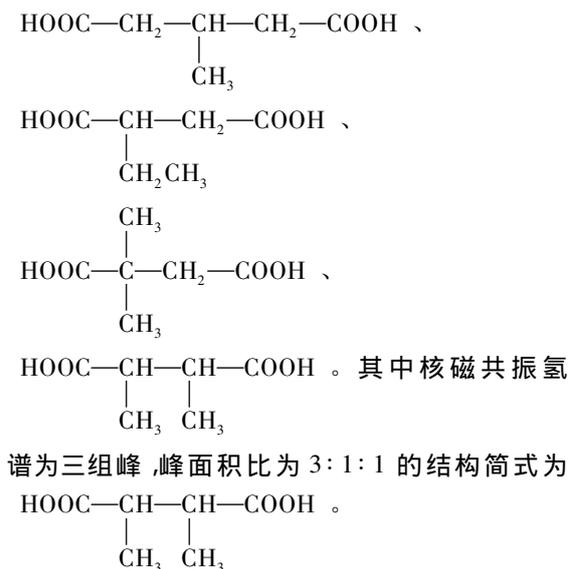
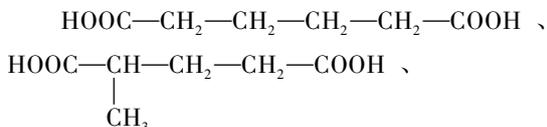


其中核磁共振氢谱为四组峰,峰面积比为 3:2:2:1 的



例 7 [2018·全国卷 II 题 36(6) 改编] F 分子式为 $C_6H_{10}O_4$ 。7.30 g 的 F 与足量饱和 $NaHCO_3$ 反应可释放出 2.24 L CO_2 (标准状况)。 F 的可能结构共有 _____ 种(不考虑立体异构),其中核磁共振氢谱为三组峰,峰面积比为 3:1:1 的结构简式为_____。

分析 由题意可知, F 的分子式为 $C_6H_{10}O_4$ 。7.30 g 的 F 为 0.05 mol,与足量饱和 $NaHCO_3$ 反应可释放出 0.1 mol CO_2 (标准状况),即 F 中含有 2 个 $-COOH$,即符合题意的同分异构体为:



考生要想突破同分异构体的考点,需掌握好同分异构体书写的基本技巧,从碳链异构到位置异构到官能团异构,扎实掌握好书写规律。同时,扎实练习,熟练掌握书写技巧,才能在高考中又快又好取得这部分的分值。

(收稿日期:2018-09-29)