

利用“不饱和度”书写同分异构体

江苏省苏州市吴江汾湖高级中学 215211 金 茹

《考试大纲》对同分异构体的书写有以下要求:理解同分异构体的概念,能够识别结构式(结构简式)中各原子的连接次序和方式;能够辨认和列举异构体。从历年的高考命题来看,同分异构体的识别、辨认、种类的确定以及结构简式的书写一直是命题的热点。

一、全国 I 卷近几年高考同分异构体的考查

年份	2011	2012	2013	2014	2015	
选择题	题 8 同分异构体数	题 10 同分异构体数	题 12 同分异构体书写	题 12 同分异构体书写	没有考查	
选做题	题 38 同分异构体的书写、卤代烃的水解、苯与酚的性质、反应类型的判断。	题 38 以合成尼泊金丁酯考查物质名称、反应方程式、反应类型、分子式、结构简式、同分异构体等。	题 38 以查尔酮类化合物为目标产物,考查有机物命名、组成、反应类型、方程式书写等。	题 38 以席夫碱类化合物为背景考查反应类型、反应条件、方程式书写、同分异构体书写。	题 38 乙炔的命名有机反应类型、酯的水解反应、同分异构体书写、有机合成路线等知识。	

二、不饱和度及计算方法

1. 不饱和度

又称缺氢指数或者环加双键指数:是有机物分子不饱和程度的量化标志,用希腊字母 Ω 表示。

2. 计算方法

$$\text{不饱和度}(\Omega) = (2n_4 - n_1 + n_3) / 2 + 1$$

注: n_4 表示 C 原子数, n_1 表示 H 原子和卤原子总数, n_3 表示三价原子数亦就是 N 原子数。

3. 分子的不饱和度(Ω)与分子结构的关系

(1) 若 $\Omega = 0$, 说明分子是饱和链状结构;

(2) 若 $\Omega = 1$, 说明分子中有一个双键或一个环;

(3) 若 $\Omega = 2$, 说明分子中有两个双键或一个三键; 或一个双键和一个环; 或两个环; 余类推;

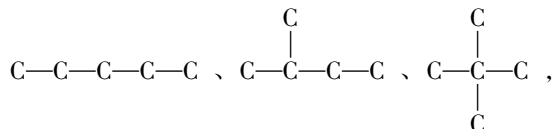
(4) 若 $\Omega \geq 4$, 说明分子中很可能有苯环。

三、经典考题解析

考题 1 (2012 年新课标全国理综, 题 10) 分子式为 $C_5H_{12}O$ 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. 5 种 B. 6 种
C. 7 种 D. 8 种

解析 本题可用例举法, 题目中 $C_5H_{12}O$ 的 $\Omega = 0$, 说明说明分子是饱和链状结构, 而与钠反应放出 H_2 可知含有 $-OH$ 。该有机物是醇, 可表示为 $C_5H_{11}OH$, 由于 $C_5H_{11}-$ 有 3 种碳架结构,



再结合 $-OH$ 的取代位置取代即可, 符合题意的同分异构体有 8 种。

答案: D

变式 1 分子式为 $C_5H_{12}O$ 的醇与和它相对分子质量相等的一元羧酸进行酯化反应, 生成的酯共有(不考虑立体异构) ()。

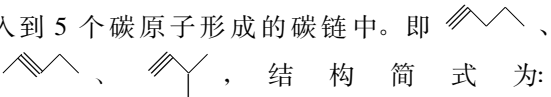
- A. 15 种 B. 16 种 C. 17 种 D. 18 种

解析 分子式为 $C_5H_{12}O$ 的醇可能结构有 8 种; 和它相对分子质量相同的一元羧酸为丁酸, 有 2 种结构, 故生成的酯为 16 种。

故选 B。

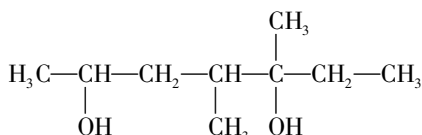
考题 2 (2015 年课标全国卷 I, 题 38) (5) 写出与 $A(C_2H_2)$ 具有相同官能团的异戊二烯的所有同分异构体式: _____ (写结构简式)。

解析 本题可用插入法, 由异戊二烯分子式为 C_5H_8 可得 $\Omega = 2$, 说明分子只有一个三键。由于分子

中只有一个碳碳叁键和5个碳原子,可将碳碳叁键插入到5个碳原子形成的碳链中。即 

结构简式为:
 $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ 。

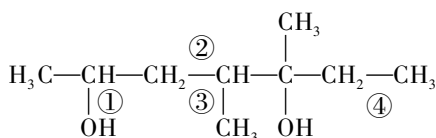
变式2 某有机物与 H_2 按 1:1 物质的量比加成后生成的产物结构为:



则该有机物可能的结构有(已知碳碳双键上连有羟基结构不稳定,不考虑其存在) ()。

A. 3种 B. 4种 C. 5种 D. 6种

解析 本题可用插入法,即在该有机物分子结构中插入双键。该有机物与 H_2 按 1:1 物质的量比发生加成反应,说明有机物中存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键或 $\text{C}=\text{O}$ 双键,根据加成原理采取逆推法还原 $\text{C}=\text{C}$ 双键或 $\text{C}=\text{O}$,有机物分子中相邻原子上均带氢原子的碳原子间是存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键或 $\text{C}=\text{O}$ 双键,故上述产物中



①、②、③、④所示的位置可以存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键或 $\text{C}=\text{O}$ 双键,故该有机物有 4 种结构。

答案: B

考题3 (2010年新课标全国理综) 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 的同分异构体共有(不考虑立体异构) ()。

A. 3种 B. 4种 C. 5种 D. 6种

解析 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 可得 $\Omega=0$,说明说明分子是饱和链状结构。本题可采用“定一议二”法,先在一个碳原子上固定一个氯原子,再去安排另一个氯原子的位置,也就是先找出一氯代物的个数,再去判断二氯代物的个数。一氯代物

为: $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 。则其二氯代物有 4 种。

答案: B。

变式3 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ 的有机物与 NaHCO_3 溶液反应时,生成 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$; 而与金属钠反应时生成 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{Na}_2$ 。则该有机物的同分异构体有____种。(不考虑立体异构)

A. 10 B. 11 C. 12 D. 13

解析 有机物分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$,可 NaHCO_3 溶液反应时,生成 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$; 而与金属钠反应时生成 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{Na}_2$,说明该有机物分子中含有 1 个 $-\text{COOH}$ 、1 个 $-\text{OH}$,该有机物可以看作, C_4H_{10} 中 2 个 H 原子,分别被 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 代替。

①若 C_4H_{10} 为正丁烷: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 个 H 原子分别被 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 代替,都取代同一碳原子上 2 个 H 原子,有 2 种,取代不同 C 原子的 2 个 H 原子,有 6 种,相应的同分异构体有 8 种;

②若 C_4H_{10} 为异丁烷: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, 2 个 H 原子分别被 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 代替,都取代同一碳原子上 2 个 H 原子,有 1 种,取代不同 C 原子的 2 个 H 原子,有 3 种,相应的同分异构体有 4 种; 故该有机物的可能的结构有 $8+4=12$ 种。

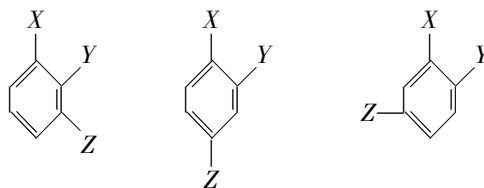
答案: C。

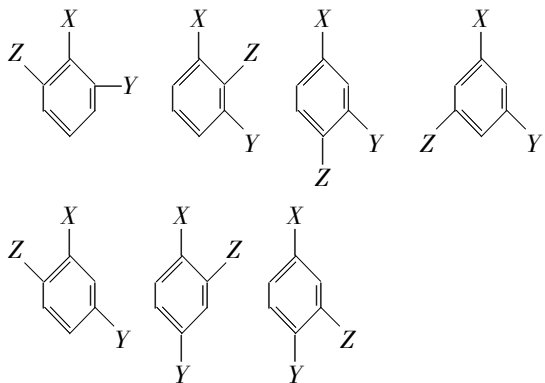
考题4 (2014年课标全国卷 I, 题 38) (4) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ 的同分异构体中含有苯环的有____种(不考虑立体异构)。其中核磁共振氢谱中有 4 组峰,且面积比为 6:2:2:1 的是____。(写出其中的一种的结构简式)。

解析 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ 可得 $\Omega=4$,说明分子有很强的不饱和性,分子中含有苯环。

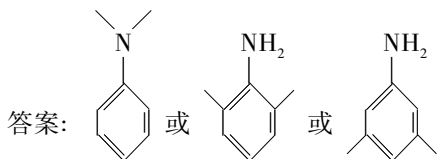
苯环上取代基数与同分异构体的个数之间关系: 苯环上有二个取代基: 3 种; 苯环有三个取代基:

- ①三个相同的取代基: 3 种,
- ②二个相同的取代基: 6 种,
- ③三个不相同的取代基: 10 种。

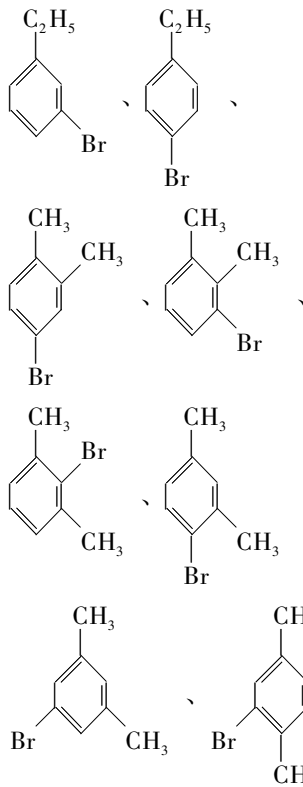
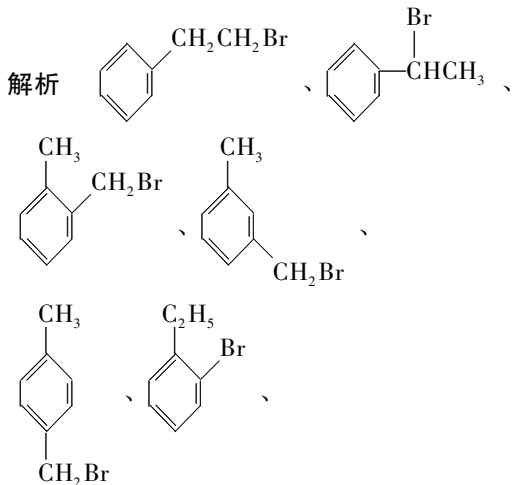




乙苯: 苯环上连着一个乙基。二甲苯: 苯环上连着两个甲基, 两个甲基的位置包括邻、间、对三种, 共计4种。乙苯上有一个氨基, 包括直接连接在乙基的两个碳原子上的2种, 分别在2,3,4三个位置的3种, 共计5种。邻二甲苯, 氨基直接连接在甲基上, 以及连接在3,4号碳原子上的2种, 共计3种。间二甲苯, 氨基直接在甲基上的1种, 2,4,5三个碳原子上的3种, 共计4种。对二甲苯, 氨基直接在甲基上的1种, 2,3两个碳原子上的2种, 共计3种。以上共计15种。还有可能就是氮原子位于两个碳原子之间, 在乙基和苯环之间的一种, 在乙基的两个碳原子之间, 以及邻间对三种的甲基和苯环之间, 这种可能共计5种, 算上上述的15种, 共计20种。



变式4 (2013年全国大纲改编, 30) (3) 写出 C_8H_9Br 含有苯环可能的结构简式有____种。



四、同分异构体书写汇总

1. 烃及其衍生物同分异构体

(1) 例举法

通过题意明确官能团→碳链异构→官能团位置异构。

(2) 基元法

通过题意明确官能团→由烃基和一个官能团构成物质; 同分异构体的数目等于烃基的种类数;

(3) 插入法

先根据限定条件官能团种类→碳链异构→再将剩下的官能团插入; 适合官能团有双键、三键、醚、酮。

(4) 定一议二法

对于二元取代的同分异构体的判断, 可固定一个取代基, 在移动另外一个取代基, 以确定同分异构体数目。

2. 芳香族化合物同分异构体

苯环二个取代基: 3种; 苯环三个取代基:

- ①三个相同的取代基 3种;
- ②二个相同的取代基 6种;
- ③三个不相同的取代基 10种。

(收稿日期: 2016-02-13)