

化难为易确定有机物同分异构体数目

河北省迁安市第二中学 064400 李敬侠

2015 年高考全国新课标 I 卷有机化学部分对同分异构体的考查只有第 38 题(5), 具体为炔烃同分异构体的书写。而 2014 年高考全国新课标卷 I 有机化学部分对同分异构体的考查包括第 7 题和第 38 题(4), 都是有机物同分异构体数目的确定, 相对于 2015 年考题要复杂得多。第 7 题包括确定一定数目碳原子的烷、烯、醇、酯的同分异构体数目, 第 38 题有机物中除含 C、H 两种元素外, 还有氮元素, 覆盖面广, 结构复杂, 种类繁多, 一些有机物的常见同分异构体数目都在十种以上, 尤其 38 题有 19 种同分异构体更是超乎学生的想象。在有限的时间准确确定如此多种同分异构体数目, 显然, 按照常规思维方法已不能满足高考的需要。掌握快速、准确的确定同分异构体数目的思维方法是考生的迫切需求。

在《有机化学基础》这本书中学生接触到从烷到酯十类有机物。这些有机物中除烷烃外, 当

碳原子达到一定数目后, 都至少存在碳链异构、官能团种类异构和官能团位置异构三种异构体。如果出现只要求确定同分异构体数目的试题, 逐个去写必然花费大量的时间, 而且一般写不全, 哪怕只差一种, 也会功亏一篑。笔者根据多年教学总结和吸收他人经验, 认为这十类物质的同分异构体数目的确定, 只需熟练掌握烷烃和苯的同系物两类物质的同分异构体数目的确定方法, 正确判断分子中 C—H 键和 C—C 键的种类以及分子的对称性, 外加下面的规律, 即可快速准确得到满足一定条件的同分异构体数目。

1. 烯烃、炔烃同分异构体数目的确定

方法: 去氢成不饱和键。

规律: 若烷烃相邻两个碳原子上至少有一个氢原子, 则可同时分别去一个氢原子形成碳碳双键; 若烷烃相邻两个碳原子上至少有两个氢原子, 则可同时分别去两个氢原子形成碳碳叁键。

► D. 图中的所有反应均不属于置换反应

解析 由图中物质之间的相互转化关系可知, 物质 X 是二氧化碳, 二氧化碳中虽含有碳元素, 但是其性质和无机物相似, 把它归入无机物, A 错误; 反应②是由氢氧化钙生成碳酸钙的反应, 可以由氢氧化钙与可溶性的碳酸盐反应, 也可由氢氧化钙与二氧化碳反应, B 错误; 向氢氧化钙溶液中加入氧化钙, 若原氢氧化钙溶液为不饱和溶液, 加入氧化钙时, 氧化钙与水反应生成氢氧化钙, 溶剂质量减少, 溶质质量增加, 溶质质量分数增大, 若原氢氧化钙溶液为饱和溶液, 加入氧化钙, 氧化钙能与水反应生成氢氧化钙, 恢复到原温度, 仍然是同一温度下的饱和溶液, 则溶质的质量分数不变, C 错误; 图中的反应中没有一种单质与一种化合物反应生成另一种单质与另一种化合物的反应, 均不属于置换反应, D 正确。答案 D

例 8 (2015 年河南) A、B、C、D 分别为氧化铁、盐酸、氢氧化钙、碳酸钙中的一种。它们之间的反应或转化关系如图 8(部分物质和反应条件

已略去)。则化学方程式:

①____, ②____。A 在生产或生活中的一种用途是____。

解析 A、B、C、D 分别为氧化铁、盐酸、氢氧化钙、碳酸钙中的一种, D 会转化成铁, 所以 D 是氧化铁, C 会与铁和氧化铁反应, 所以 C 是盐酸, A 会转化成 B, 所以 A 是氢氧化钙, B 是碳酸钙, 经过验证, 推导正确, 所以 A 是氢氧化钙, B 是碳酸钙, C 是盐酸, D 是氧化铁, 反应①是氢氧化钙和二氧化碳反应生成碳酸钙沉淀和水, 反应②是氧化铁和盐酸反应生成氯化铁和水; A 是氢氧化钙, 可以用来改良酸性土壤或用作建筑材料等。

答案: ① $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

② $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

改良酸性土壤(或用作建筑材料等)

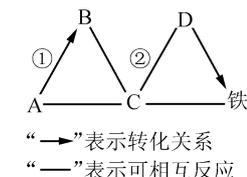


图 8

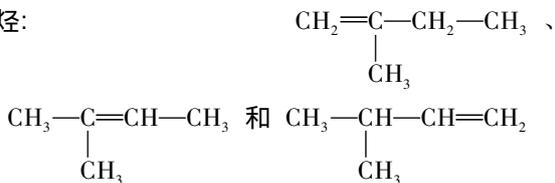
(收稿日期: 2015-11-15)

例如分子式为 C_5H_{10} 的为烯烃的同分异构体数目:首先分析 C_5H_{12} 的烷烃的三种同分异构体分子结构特点:

(1) 在 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (正戊烷) 中有①、②两种碳碳键且相邻两个碳原子上至少有一个氢原子,当这两种相邻碳原子上分别同时去掉一个氢原子,即得到如下两种烯烃: $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ 和 $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ 。

(2) 在 $CH_3-\overset{\textcircled{1}}{CH}-\overset{\textcircled{2}}{CH_2}-\overset{\textcircled{3}}{CH_3}$ (异戊烷) 中

有①、②、③三种碳碳键且相邻两个碳原子上至少有一个氢原子,按照上述方法会得到如下三种烯烃:



(3) 在 $CH_3-\overset{\textcircled{1}}{C}(\overset{\textcircled{2}}{CH_3})-\overset{\textcircled{3}}{CH_3}$ (新戊烷) 中仅有一类

碳碳键且中心碳原子上无氢原子,所以不存在对应的烯烃。故分子式为 C_5H_{10} 的单烯烃共有如上 5 种同分异构体。

按照前述分析方法,分子式为 C_5H_8 为炔烃的同分异构体数目的确定如下:

(1) 以正戊烷为基础,有两类碳碳键且相邻两个碳原子上至少有两个氢原子,所以对应如下两种炔烃: $CH \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ 和 $CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_3$ 。

(2) 以异戊烷为基础,有三类碳碳键,但只有③两侧碳原子满足分别至少有两个氢原子,所以只对应一种炔烃: $CH_3-\overset{\textcircled{1}}{CH}-C \equiv CH$ 。

(3) 以新戊烷为基础,中心碳原子上无氢原子,所以不存在对应的炔烃。故分子式为 C_5H_8 的炔烃共有如上 3 种同分异构体,即 2015 年高考全国新课标 I 卷第 38 题(5) 的标准答案。

2. 卤代烃、醇、醛、羧酸同类同分异构体数目

的确定

方法:取代法。

规律:卤代烃、醇、醛、羧酸分别可以看作 $-X$ 、 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$ 取代烷烃分子上的一个氢原子,因此对应烷烃分子有几种不同位置的氢原子,则其同类别的同分异构体数目就是几。

例如:根据前面所写戊烷的三种结构简式可知 C_5H_{12} 共有 8 种不同位置的氢原子,所以分子式为 $C_5H_{11}X$ 的卤代烃、 $C_5H_{12}O$ 的醇、 $C_6H_{12}O$ 的醛、 $C_6H_{12}O_2$ 的羧酸均为 8 种同分异构体。

3. 醚、酮、酯同类同分异构体数目的确定

方法:插入法。

规律 I:写出相同碳原子数的烷烃的各种同分异构体,判断 C—C 键的种类,插入 $-O-$,即可得醚的同分异构体数目。

例如:(1) 以正戊烷为基础,如在①间插入 $-O-$,可得醚 $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; 在②间插入 $-O-$,可得醚 $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$;

(2) 以异戊烷为基础,在①间插入 $-O-$,可得醚 $CH_3-O-\overset{\textcircled{1}}{CH}-CH_2-CH_3$; 在②间插入 $-O-$,可得醚 $CH_3-\overset{\textcircled{1}}{CH}-O-CH_2-CH_3$; 在③间

插入 $-O-$,可得醚 $CH_3-\overset{\textcircled{1}}{CH}-CH_2-O-CH_3$ 。

(3) 以新戊烷为基础,在①间插入 $-O-$,可

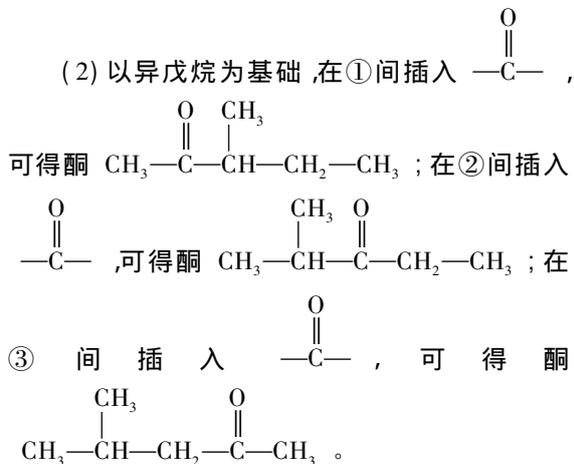
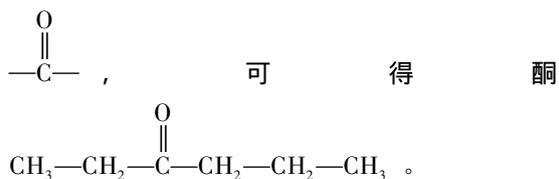
得醚 $CH_3-O-\overset{\textcircled{1}}{C}(\overset{\textcircled{2}}{CH_3})-\overset{\textcircled{3}}{CH_3}$ 。故分子式为 $C_5H_{12}O$

的醚共有如上 6 种同分异构体。

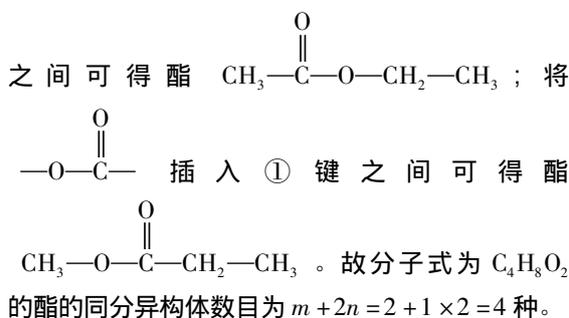
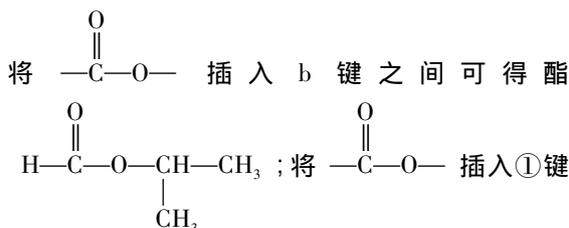
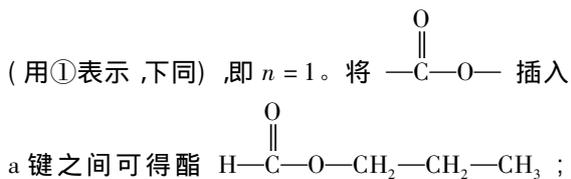
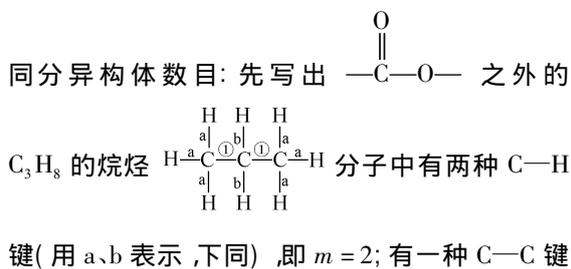
规律 II:写出比酮少一个碳原子的烷烃的各种同分异构体,判断 C—C 键的种类,插入

$\overset{O}{\parallel}C-$,即可得酮的同分异构体数目。例如:(1)

以正戊烷为基础,在①间插入 $\overset{O}{\parallel}C-$,可得酮 $CH_3-\overset{O}{\parallel}C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; 在②间插入

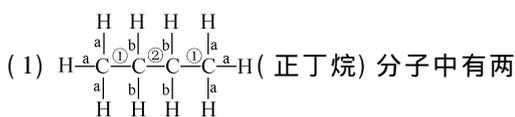


规律III: 写出比酯少一个碳原子的烷烃的同分异构体, 判断分子中 C—H 键有 m 种及 C—C 键有 n 种, 则其对应酯的种类为 $m+2n$; 若分子主链上为奇数个碳碳键且分子左右对称, 则其酯的种类为 $m+2n-1$ 。例如: 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的酯的

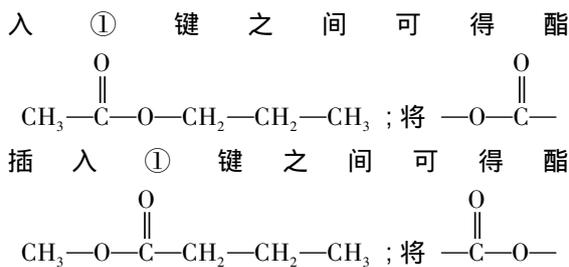
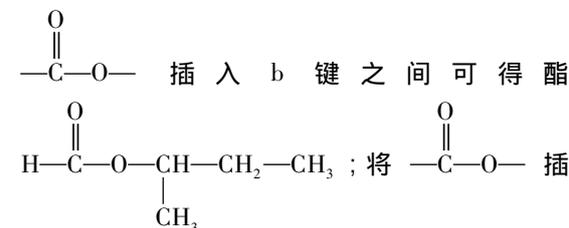
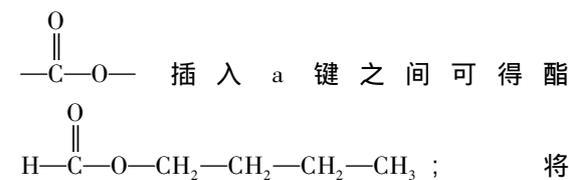


再如: 分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的酯的同分异构体数

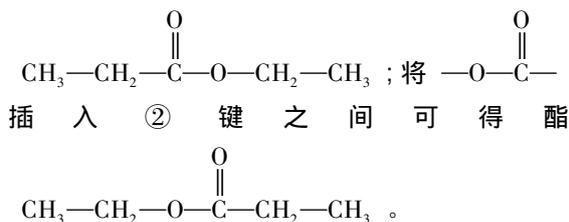
目: 先写出除 —C(=O)—O— 之外的 C_4H_{10} 的烷烃的同分异构体:



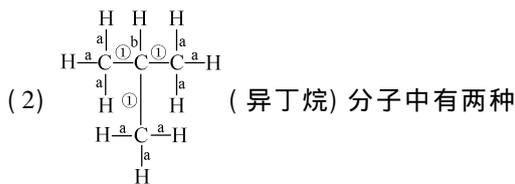
种 C—H 键(用 a、b 表示, 下同), 即 $m=2$; 有两种 C—C 键(用①②表示, 下同), 即 $n=2$ 。将



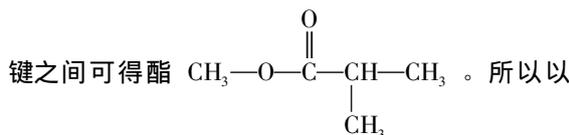
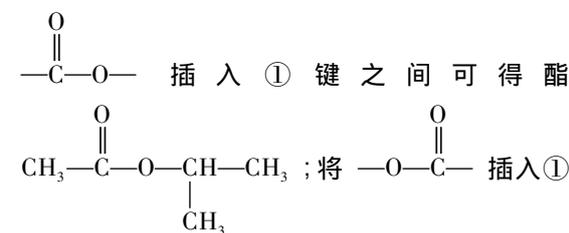
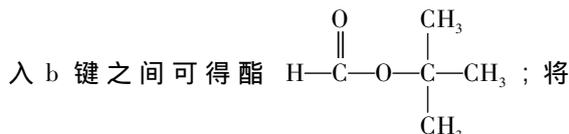
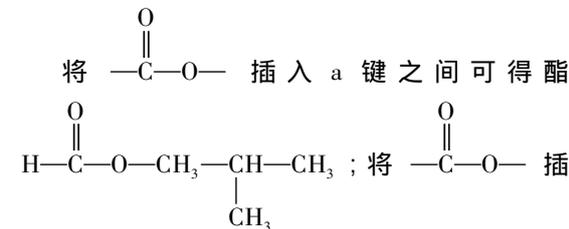
插入 ② 键 之 间 可 得 酯



很显然,所得后两种酯重复,所以以正丁烷为基础插入酯基得 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的酯有如上 5 种同分异构体,即 $m + 2n - 1 = 2 + 2 \times 2 - 1 = 5$ 种。



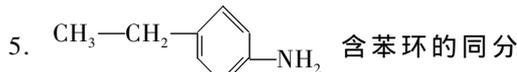
C—H 键(用 a、b 表示,下面),即 $m = 2$; 有一种 C—C 键(用 ① 表示,下同),即 $n = 1$ 。



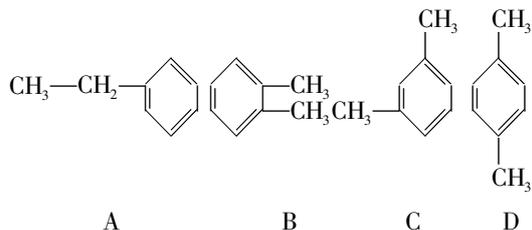
异丁烷为基础插入酯基得 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的酯有如上 4 种同分异构体,即 $m + 2n = 2 + 2 \times 1 = 4$ 种。运用插入法可得分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的酯的同分异构体共 9 种。

综合应用上述三种方法,快速解决 2014 年高考试题如下:

1. 戊烷的同分异构体数目: 3 种。
2. 戊醇的同分异构体数目: $8(\text{醇}) + 6(\text{醚}) = 14$ 种。
3. 戊烯的同分异构体数目: $5(\text{烯}) + 4(\text{环烷}) = 9$ 种。
4. 乙酸乙酯的常见同分异构体数目: $2(\text{羧酸}) + (4 - 1)(\text{酯除乙酸乙酯}) + 5(\text{羟醛}) = 10$ 种。



异构体数目: 先写出 C_8H_{10} 含苯环的同分异构体:



(1) 若分子中含有一 NH_2 , 则相当于用 $-\text{NH}_2$ 取代 C_8H_{10} 上的氢原子, 四种苯的同系物 A、B、C、D 中不同位置氢原子数目分别为 5、3、4、2, 共 14 种;

(2) 若分子中含有一 $-\text{NH}-$, 则相当于 $-\text{NH}-$ 插入 C—C 键(不包括苯环)之间, 四种苯的同系物 A、B、C、D 中 C—C 键的种类分别为 2、1、1、1, 共 5 种;

(3) 若分子中含有 $-\text{N}-$, 即 3 个原子团取代 NH_3 分子中的 3 个氢原子, 而 C_8H_{10} 按照题意只能构成 2 个 $-\text{CH}_3$ 和 1 个 , 则只有一种结构。

故除去原物质共有 19 种同分异构体。

请读者用上述方法思考:

(1) 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 的含苯环的同分异构体共有多少种? (19 种)

(2) 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ 的羧酸、酯的同分异构体分别有多少种? (8、20 种)。

(收稿日期: 2015 - 07 - 15)