

高考重点与难点突破

——同分异构体的判断与书写

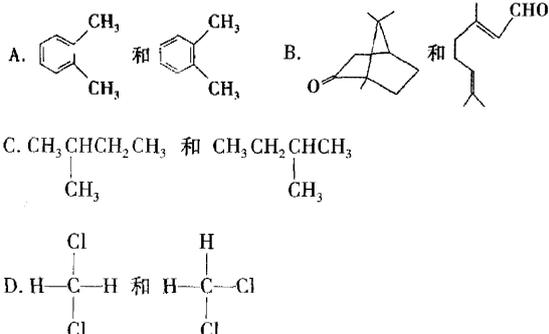
山东省沂南县第一中学 276300 马天罡

通过研究近几年的高考题发现,高考对同分异构体的考查一直是情有独钟,它是全国各省市高考命题的重点和难点。高考对它的考查主要有两种方式:同分异构体的判断和书写。高考命题的载体基本上分为两类:一种是烃(烷烃、烯烃与芳香烃),考查角度为烃的一卤取代和二卤取代;二是烃的含氧衍生物(醇、醛、羧酸、酯)等,往往带有一定的限定条件(如已知它能与钠反应产生氢气或核磁共振氢谱的信号强度比等)。下面我们分类重点分析与突破。

一、同分异构体的判断

判断有机物是否互为同分异构体,前提要理解同分异构体的概念。“同分”指的是分子式相同,结构不同,而不是相对分子质量相同。相对分子质量相同而结构不同的化合物不一定互为同分异构体,如 CH_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。“结构不同”指的是碳链骨架不同,或官能团在碳链上的位置不同,或官能团的种类不同。特别注意的是:淀粉和纤维素虽然分子式都为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,但由于 n 值不同,它们不互为同分异构体。

例1 下列各组有机物互为同分异构体的是()。



解析 A项,都是苯环,两个甲基都位于邻位上,因此A项中两结构简式表示的是同一物质,A错误;B项,是用键线式表示有机物的结构,每个拐点表示一个碳原子,且每个碳原子均满足“碳四价”原则,故二者的分子式均为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$,但结构不同,二者互为同分异构体,B正确;C项,甲基所在的位置为对称位置,属于同一物质,C错误;D

项,由于甲烷分子是正四面体结构,故它们表示的是同种物质,D错误。答案:B。

点评 本题容易出错的地方有两项:A项,不把苯环当苯环,当成了单双键交替的结构。还有D项,没有把它们与甲烷的结构进行联想类比,看成了氯原子在“对与邻”两种不同的位置上,从而看成了两种不同的结构。

二、同分异构体的书写

1. 烷烃同分异构体的写法

烷烃同分异构体的书写属于书写同分异构体中最简单的一种。书写烷烃同分异构体的基本方法——“主链减碳法”。在书写时要注意下面三点:(1)书写步骤:先写最长的碳链,然后逐个减少碳原子,把减少的碳原子作为取代基连在剩余的碳链上。(2)具体方法“成直链,一条线;摘一碳,挂中间;往边排,不到端;摘两碳,成乙基;二甲基,同邻间;不重复,要写全”。(3)书写口诀“主链由长到短;支链由整到散;位置由心到边;排布按同邻间;最后用氢补足碳四键”。

例2 1 mol 某烷烃完全燃烧消耗 11 mol O_2 , 其主链上含有 5 个碳原子的同分异构体(不考虑立体异构)有()。

A. 4 种 B. 5 种 C. 6 种 D. 7 种

解析 设该烷烃的分子式为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$,则 $m + (2m + 2) / 4 = 11$,解得 $m = 7$,所以该烷烃的分子式为 C_7H_{16} ,主链上有 5 个碳原子,剩下的 2 个碳原子可以作为一个乙基连在主链上,这样的同分异构体有 1 种,也可以作为 2 个甲基连在主链上,这样的同分异构体有 4 种,所以该烷烃的同分异构体共有 5 种。答案:B。

点评 解答本题时应注意以下三点:(1)作支链的任何取代基都不能连在主链的端点上。(2)作为支链的乙基不能连在主链的 2 号位碳原子上。(3)把一个乙基拆成两个甲基时,要考虑“对、邻、间”还要注意在主链上的“对称”情况,不能重复。

2. 烃的一元取代物同分异构体的写法

在书写烃的一元取代物时,要学会识别有机

物中氢原子的种类,即学会寻找“等效氢”:

要注意几种情况:连在同一个碳原子上的氢原子是等效的;连在同一个碳原子上的甲基上的氢原子是等效的;处于对称位置或镜面对称位置的碳原子上连接的氢原子是等效的。对不等效的氢原子取代,有几种不等效氢原子,其一元取代物就有几种。

例 3 分子式为 C_4H_9Cl 的同分异构体共有(不考虑立体异构)()。

- A. 2 种 B. 3 种 C. 4 种 D. 5 种

解析 C_4H_9Cl 符合烷烃通式 C_nH_{2n+2} , 可以看成 C_4H_{10} 中的一个 H 被 Cl 取代, C_4H_{10} 有两种同分异构: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和 $(CH_3)_3CH$; $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 的一氯代物有两种: $CH_3CHClCH_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_3CH$ 的一氯代物也有两种: $(CH_3)_2CHCH_2Cl$ 、 $(CH_3)_3CCl$ 2 种 + 2 种 = 4 种。答案: C

点评 解答本题时注意两点: (1) 先研究出它的母体属于哪种类别。它符合烷烃的通式 C_nH_{2n+2} (把一个 Cl 相当于一个 H), 因此, 它的母体属于烷烃, 即 C_4H_{10} ; 然后写出 C_4H_{10} 所有的同分异构体, 最后再找出氢原子的种类, 有几种不同类型的氢原子就有几种一氯代物。(2) 书写大致顺序是: 先写碳链异构, 后写官能团的位置异构。

3. 二元取代物同分异构体的写法

书写二元取代物的主要技巧有“定一移一”: 对于二元取代物的同分异构体的写法, 可固定一个取代基位置, 再移动另一个取代, 以确定同分异构体数目。若烃分子中有 a 个可被取代的氢原子, 当 $m+n=a$ 时, 则 m 元取代物的同分异构体种数与 n 元取代物的同分异构体种数相同。如二氯苯有三种同分异构体, 则四氯苯也有三种同分异构体; 同理, 可判断二溴萘与六溴萘的同分异构体种数相同, 三溴萘与五溴萘的同分异构体种数相同。

例 4 含有一个碳碳双键的分子式为 $C_3H_4Cl_2$ 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 在这里(一个 Cl 相当于一个 H), 故把 $C_3H_4Cl_2$ 看成 C_3H_6 。因此, 它可以看成丙炔衍变而来的, 其中的 2 个 H 原子被 2 个 Cl 取代。丙烯结构简式为 $CH_2=CHCH_3$, 两个氯原子位于同一个碳原子上的结构有 2 种, 位于相邻碳原子上的结构有 2

种, 位于不相邻碳原子上的结构只有 1 种, 故符合条件的结构共有 2 种 + 2 种 + 1 种 = 5 种。答案: C。

点评 解答本题时注意三点: (1) 先确定出它的母体的类别是什么? 要结合通式进行判断。(2) 再写出母体所有的同分异构体(丙烯只有一种结构, 不存在碳链和官能团位置异构)(3) 最后考虑两个氢原子的相对位置, 有几种不同情况的相对位置, 就有几种二氯代物。

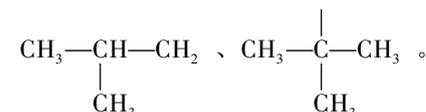
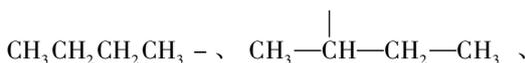
4. 烃的含氧衍生物的同分异构体的写法

烃的含氧衍生物的同分异构体的写法: 往往先采取主链减碳法写出所有的相应碳架, 再让官能团分别在碳架上移动, 从而写出同分异构体。要注意常见烃基的异构体的数目:

(1) $-C_3H_7$ (丙基) 为两种, 结构简式分别为 $CH_3CH_2CH_2-$ 和 $-CH-CH_3$ 。



(2) $-C_4H_9$ (丁基) 为四种, 结构简式分别为



(3) $-C_5H_{11}$ (戊基): 8 种

例 5 分子是为 $C_5H_{12}O$ 且可与金属钠反应放出氢气的有机物有(不考虑立体异构)()。

- A. 5 种 B. 6 种 C. 7 种 D. 8 种

解析 $C_5H_{12}O$ 符合通式 $C_nH_{2n+2}O$, 属于饱和一元醇和醚, 但由限定条件可知, 它属于饱和一元醇。书写它的同分异构体时, 可看成戊烷的一个氢原子被一个羟基取代。戊烷的同分异构体有(3 种), 然后用一个羟基取代这些同分异构体中的不等效氢原子。正戊烷中不等效氢原子有 3 种, 异戊烷有 4 种, 新戊烷有 1 种, 因此符合题意的 $C_5H_{12}O$ 共有 3 种 + 4 种 + 1 种 = 8 种。答案: D。

点评 解答本题的注意两点: (1) 先由分子式确定通式, 再由通式确定有机物的种类(要结合题中的限定条件)。(2) 确定母体“戊烷”后, 写出它的碳链异构, 再用羟基进行取代, 属于官能团位置异构。

(收稿日期: 2014-12-26)