同分异构体题型归纳与解法点拨

黑龙江省大庆市铁人中学　(163411)　王福才
黑龙江省大庆市第五十六中学　(163813)　卢国锋

同分异构体是有机物种类繁多的重要因素之一,同时也是考查思维的敏捷性、严密性、整体性和创造性重要载体,因此成为高考必考的热点问题. 本文跟踪新形势下同分异构体考查视角的变化,总结归纳新的题型提高学生的观察分析和空间思维能力.

一、无机同分异构体

1. 同分异构体判断型

例 1　无机化学中也存在同分异构体,互为同分异构体的一组无机物是(　　).

A. NH_4CNO 与尿素 $CO(NH_2)_2$

B. H_2O 与 D_2O

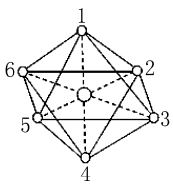
C. $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ 与 $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

D. $Si(OH)_4$ 与 H_4SiO_4

解法点拨　同分异构体的研究对象是化合物,内涵是分子式相同结构不同. H_2O 与 D_2O 的分子式不同,$Si(OH)_4$ 与 H_4SiO_4 分子式和结构都相同,尿素 $CO(NH_2)_2$ 属于有机物. 正确答案(C).

2. 空间结构推断型

例 2　已知 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 的立体结构如图,其中数字处的小圆圈表示 NH_3 分子,且各相邻的 NH_3 分子间的距离相等,Co^{3+} 离子位于八面体的中心. 若其中有两个 NH_3 分子分别被 Cl^- 和 H_2O 取代,所形成的 $[Co(NH_3)_2Cl_2(H_2O)_2]^{3+}$ 的几何异构体种数为(不考虑光学异构)



A. 3 种　　B. 4 种　　C. 5 种　　D. 6 种

解法点拨　$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 呈正八面体结构,有六个顶点,四个 NH_3 分子呈正方形,Co 原子在正方形中心,另外两个 NH_3 分子分别在正方形正上方和正下方,组成正八面体. 两个 NH_3 分子分别被 Cl^- 和 H_2O 取代,存在三种不同的离子和分子,两种离子和分子有两种位置即相邻和相对,第一种情况以 Co 原子为对称中心,相同的离子或分子分别位于①④、②⑤、③⑥,只有一种结构. 第二种情况只有一种离子或分子处于对位,其它两对相同离子或分子处于邻位,有三种几何异构体. 第三种情况所有相同的离子或分子都相邻,只有一种结构. 正确答案(C).

二、有机同分异构体

1. 思维定势型

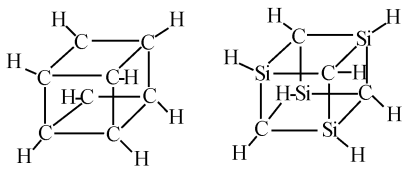
例 3　化学式为 C_7H_{16} 的烷烃中,在结构式中含有 3 个甲基的同分异构体数目是(　　).

A. 2　　B. 3　　C. 4　　D. 5

解法点拨　从"3 个甲基"考虑,碳链两端有两个甲基,余下的甲基取代己烷碳链上的氢,其实乙基、丙基等烃基中照样含有甲基的,可以用乙基取代戊烷碳链上的氢,有 2 - 甲基己烷、3 - 甲基己烷、3 - 乙基戊烷三种同分异构体. 正确答案(B).

2. 结构差异型

例 4　已知化合物 $A(C_4Si_4H_8)$ 与立方烷 (C_8H_8) 的分子结构相似,如下图:



立方烷　　化合物 A

则 $C_4Si_4H_8$ 的二氯代物的同分异构体数目为(　　).

A. 3　　B. 4　　C. 5　　D. 6

解法点拨　立方烷 (C_8H_8) 二氯代物有三种,如果取代同一面的氢原子,有 2 种不同的结构,分别是相邻边的氢原子和面对角线上的氢原子. 如果取代体对角线上的氢原子,有 1 种结构.

但 $C_4Si_4H_8$ 与立方烷的差异在于同一面不全是碳原子,还含有硅原子,所以取代同一面的氢原子有 3 种不同的结构,共计是四种同分异构体. 正确答案(B).

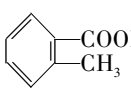
3. 技巧型

例 5　已知乙苯的结构简式为 $C_6H_5-C_2H_5$,其一氯代物的同分异构体有 5 种. 不用试写可知,它与 3mol H_2 发生反应后的一氯代物同分异构体数是(　　).

A. 5　　B. 6　　C. 7　　D. 8

解法点拨　乙苯和氢气的加成产物是乙基环己烷,即加成后和乙基相连的碳原子上含有 1 个氢原子,所以其一氯代物比乙苯多出 1 种. 正确答案(B).

4. 拆分重组型

例 6　邻甲基苯甲酸  有多种同

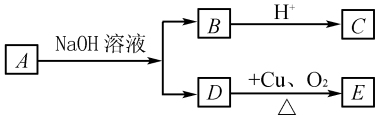
分异构体，其中属于酯类的含有苯环的同分异构体有（　　）.

A.6种　　B.2种　　C.4种　　D.5种

解法点拨　将邻甲基苯甲酸中的羧基 $-COOH$ 写成酯基 $-OOCH$ 的形式（也可以根据题目要求拆成 $-OH$ 与 $-CHO$），写出 $-OOCH$、$-CH_3$ 在苯环上的邻、间、对3种同分异构体，再将两支链合写成1个，符合题意的有：$-COOCH_3$、$-OOCCH_3$、$-CH_2OOCH$ 分别连在苯环上3种同分异构体，即共6种同分异构体. 正确答案（A）.

5. 烃基型

例7　某有机物 A 的化学式为 $C_6H_{12}O_2$，已知 $A\sim E$ 有如下转化关系，且 D 不与 Na_2CO_3 溶液反应，C、E 均能发生银镜反应，则 A 的结构可能有（　　）.



A.2种　　B.3种　　C.4种　　D.5种

解法点拨　$C_6H_{12}O_2$ 水解生成 C 为甲酸，$C_6H_{12}O_2+H_2O\xlongequal{}HCOOH+D$　D 为 $C_5H_{12}O$ 的醇能氧化成醛，结构为 $C_4H_9CH_2OH$，C_4H_9——为丁基，丁基有四种. 正确答案（C）.

6. 先分后构型

例8　根据下表中有机物的分子式排列规律，判断空格中有机物的同分异构体数目是（　　）.

1	2	3	4	5	6
CH_4O	$C_2H_4O_2$		$C_4H_8O_2$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{12}O_2$

A.2　　B.3　　C.4　　D.5

解法点拨　观察表格中有机物的分子式的排布规律确定空格内的分子式，后根据书写同分异构体的方法确定同分异构体的数量. C原子数从左到右依次递增1，O原子随着序数的变化而变化，其规律是序数为奇数时为1，序数为偶数时为2，H原子间隙一个序数增加4，从而推出第3个有机物分子式为 C_3H_8O，3个碳原子没有碳链异构，羟基位置异构得到正丙醇和异丙醇，官能团异构得到甲乙醚，共三种同分异构体. 正确答案（B）.

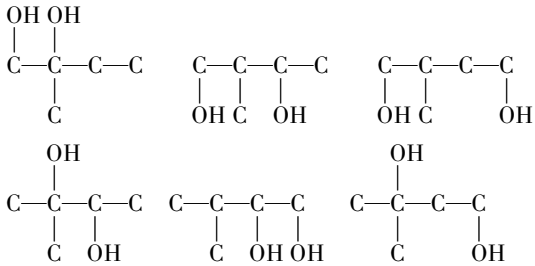
7. 条件限定型

例9　分子式为 $C_5H_{12}O_2$ 二元醇有多种同分异构体，其中主链上碳原子数为3的同分异构体的数目为 m，主链上碳原子数为4的同分异构体数目为 n，下列各组数据中，m 和 n 均正确的是（不包括1个碳原子上连接2个羟基的化合物）（　　）.

A. $m=1$，$n=6$　　B. $m=1$，$n=7$

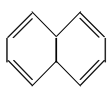
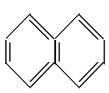
C. $m=2$，$n=6$　　D. $m=2$，$n=7$

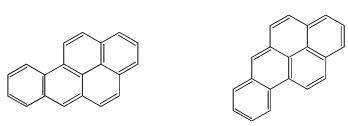
解法点拨　对于多官能团的同分异构体的书写常采用“定一动一”的方法，要注意官能团对碳链的特殊要求，即不包括1个碳原子上连接2个羟基的化合物. $C_5H_{12}O_2$ 二元醇主链上碳原子数为3的同分异构体为：$CH_2OHCH(C_2H_5)$ CH_2OH、$CH_2OHCH(CH_3)_2CH_2OH$ 两种，主链上碳原子数为4的同分异构体为（只包括碳链和官能团）以下六种



正确答案（C）.

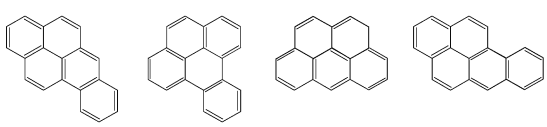
10. 信息型

例10　萘分子的结构可以表示为  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、燃烧的烟雾和内燃机的尾气中）. 它的分子由5个苯环并合而成，其结构式可以表示为（Ⅰ）或（Ⅱ）式：



（Ⅰ）　　（Ⅱ）

这两者也是等同的. 现有结构式A、B、C、D.



A　　B　　C　　D

其中：与（Ⅰ）、（Ⅱ）式等同的结构式是（　）；与（Ⅰ）、（Ⅱ）式同分异构体的是（　）. 解法点拨：以（Ⅰ）式为基准，图形从纸面上取出向右翻转180度后再贴回纸面即得D式，将D式翻转再顺时针旋转45度即得A式. 因此，A、D都与（Ⅰ）、（Ⅱ）式等同. 也可以（Ⅱ）式为基准，将（Ⅱ）式翻转再顺时针旋转45°即得A式，（Ⅱ）式在纸面上反时针旋转135度即得D式. 从分子组成来看，（Ⅰ）式是 $C_{20}H_{12}$，B式也是 $C_{20}H_{12}$，而C式是 $C_{19}H_{12}$，所以B是Ⅰ、Ⅱ的同分异构体，而C式不是. 正确答案（1）AD；（2）B.

（收稿日期：2014－05－12）