

同分异构体的书写方法

山东省沂南第一中学 276300 范后堂

一、同分异构体的类型

同分异构体主要分为三类: 碳链异构、官能团位置异构、类别异构。其中, 常见有机物的类别异构见表 1。

表 1

分子通式	类别异构
C_nH_{2n+2}	无
C_nH_{2n}	单烯烃、环烷烃
C_nH_{2n-2}	炔烃、二烯烃、环烯烃
$C_nH_{2n+2}O$	饱和一元醇、烷基醚
$C_nH_{2n-6}O$	酚、芳香醇、芳香醚、烷(基)苯(基)醚
$C_nH_{2n}O$	饱和一元醛、酮、烯醇、环醇、环醚等
$C_nH_{2n}O_2$	饱和一元羧酸、饱和羧酸酯、羟基醛、羟基酮等
$C_nH_{2n+1}NO_2$	硝基化合物、氨基酸

对于含有官能团的单烯烃、炔烃、醇、酸等, 它们同时具备碳链异构、官能团位置异构、类别异构, 书写时要考虑顺序。一般是: 碳链异构→官能团位置异构→类别异构。

二、同分异构体的书写的主要方法

下面就同分异构体的书写出现的几种情况, 结合典型例题进行分析, 旨在挖掘解题方法。

1. “一元或多元”取代物的写法

例 1 某化合物的分子式为 $C_5H_{11}Cl$, 分析数据表明: 分子中有 2 个 $-CH_3$ 、2 个 $-CH_2-$ 、1 个 $-CH$ 和 1 个 $-Cl$, 它的可能的结构有几种()。

A. 2 B. 3 C. 4 D. 5

解析 本题可看成是 1 个氯原子取代了 C_5H_{12} 中的 1 个氢原子。先写出 C_5H_{12} 的 3 种同分异构体, 然后让 1 个氯原子取代其中的 1 个氢原子(注意: 对称氢为等效氢原子), 符合条件的有: 正戊烷中产生 2 种, 异戊烷中能产生 2 种(注意: 等效甲基上的氢为等效氢原子), 新戊烷中没有符合条件的。故答案为 C。

解题提醒 (1) 一元取代物, 有几种不同位置的氢原子就有几种一元取代物。

(2) 要明确氢原子种类(等效氢): 同一碳上

►化 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 又被酸性的 $KMnO_4$ 溶液氧化。从整体来讲, 羟氨所失去的电子全部转化到 $KMnO_4$ 中, 所以解答本题时只需考虑始终态。已知羟氨中的 N 为 -1 价, 假设羟氨被氧化成的氧化产物中 N 的化合价为 x , 又已知 $KMnO_4$ 中的 Mn 为 $+7$ 价, 与 Fe^{2+} 反应后变为 $+2$, 根据得失电子守恒得, $[x - (-1)] \times 50.00 \text{ mL} \times 0.10 \text{ mol/L} = (7 - 2) \times 50.00 \text{ mL} \times 0.04 \text{ mol/L}$, 经计算得: $x = 1$, 因此羟氨被氧化为 N_2O 。

3. 根据得失电子守恒, 求气体体积

例 4 将 6.4 g Cu 和一定质量的浓 HNO_3 充分混合, 待 Cu 被反应完时, 可收集到 4.48 L 的气体(标准状况下)。如果想把收集到这些气体的集气瓶倒立在水中, 那么需要充入多少升的 O_2 (标准状况下) 才能使得瓶子被水充满?

思路点拨 此题目中的氧化还原反应分多步

进行, 若想采用常规方法解答, 需先求出 NO 、 NO_2 的物质的量, 然后根据:



求得 $n(O_2)$, 进而求得其体积, 由此可以看出常规方法解题比较麻烦。通过对本题进行仔细分析可以发现中间过程并没有消耗电子, 因此, 解答本题时, 只需找出始终状态, 然后建立两者间存在的等量关系即可。根据题目可知: Cu 所失电子数 = 起还原作用 HNO_3 所得电子数 = NO 、 NO_2 消耗的 O_2 所得电子数, 将中间步骤省去可得: Cu 所失电子数 = O_2 所得电子数。又因为 $2 \times n(Cu) = 4 \times n(O_2)$, 所以 $n(O_2) = 6.4 \text{ g} / 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 / 4 = 0.05 \text{ mol}$, $V(O_2) = 0.05 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.12 \text{ L}$, 因此, 若想将气瓶中充满水, 需要通入 1.12 L 的标准状况下的氧气。

(收稿日期: 2017-05-20)

的氢原子等效,同一碳上所连甲基上的氢原子等效,对称位置上氢原子等效。

(2) 书写“二元取代物”,按照“邻、间、对”来写,就是两个氯在同一个碳原子上为“对”,相邻的碳原子上为“邻”,不相邻的碳原子上为“间”。二元取代物的写法也可先固定一个取代基的位置,移动另一个,看有几种可能,然后再固定一个取代基于另一不同位置,依次移动,注意有无前后重复。

2. 基元法

例2 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)。

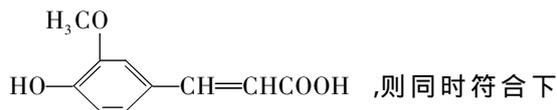
- A. 5 种 B. 6 种 C. 7 种 D. 8 种

解析 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应为醇,而不是醚,它可以看成是“—OH”取代了 C_5H_{12} 分子中 1 个氢原子,先写出 C_5H_{12} 的 3 种同分异构体的结构简式,然后依据每种结构中有几种不同的氢(注意等效氢原子),正戊烷中有 3 种不同的氢原子;异戊烷中有 4 种不同的氢原子;新戊烷有 1 种氢原子。故答案为 D。

知识拓展:例 2 用到了“基元法”,即每种烷基有几种结构,则含有此烷基的物质就有几种同分异构体:乙基(— C_2H_5) 有 1 种结构,故 C_2H_5COOH 和 C_2H_5OH 分别是 1 种;丙基(— C_3H_7) 有 2 种结构,故 C_3H_7OH 和 C_3H_7COOH 分别有 2 种同分异构体;丁基(— C_4H_9) 有 4 种结构,故 $C_4H_9—OH$ 、 $C_4H_9—CHO$ 、 $C_4H_9—COOH$ 分别有 4 种同分异构体,由此类推:戊基(— C_5H_{11}) 有 8 种结构,故戊醇 $C_5H_{11}OH$ 有 8 种同分异构体,己醛 [$C_5H_{12}-CHO$] 有 8 种同分异构体,己酸 [$C_5H_{12}-COOH$] 也有 8 种。

3. 限定条件的同分异构体的写法

例 3 已知阿魏酸的结构简式为



,则同时符合下列条件的阿魏酸的同分异构体的数目为()

① 苯环上有两个取代基,且苯环上的一溴代物只有 2 种

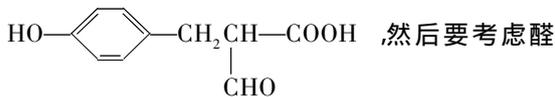
② 能发生银镜反应

③ 与碳酸氢钠溶液反应可生成使澄清石灰水变浑浊的气体

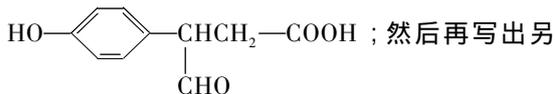
④ 与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应

- A. 2 B. 3 C. 4 D. 5

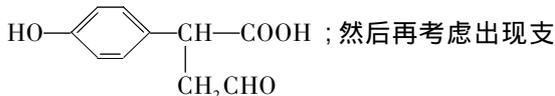
解析 根据条件①,则 2 个取代基处于对位;根据条件②,则含有醛基;根据条件③,则含有羧基;根据条件④,则含有酚羟基。另外,除了苯环外,1 个醛基的不饱和度正好和结构中的羧基相同。先写出符合条件的 1 种,如



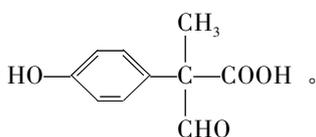
基的位置可以移动,即



一种(看成是主链减少一个碳原子),如



链(— CH_3)的情况,写出最后一种



解题总结 (1) 学生大多数能根据条件写出其中的几种,但很容易出现写不全的情况。主要原因是在书写时,思维比较混乱,没有方法,没有按照一定的书写顺序进行书写(主链由长到短,支链由整到散)。

(2) 常出现限制条件(即官能团的性质)的情况见表 2。

表 2

常见限制性条件	有机分子的官能团或结构特征
与 Na_2CO_3 反应放出 CO_2	含 —COOH
能与金属钠反应产生 H_2	含 —OH 或 —COOH
能与 NaOH 溶液反应	含酚 —OH 或 —COOH 或 —COOR 或 —X
能发生银镜反应[或与 $Cu(OH)_2$ 反应]	含 —CHO(包括 HCOOR)
与 $FeCl_3$ 发生显色反应	含酚 —OH
能发生水解反应	含 —COOR 或 —X 或蛋白质或双糖、多糖

(收稿日期:2017-05-10)