



3 烯烃同分异构体的书写

烯烃存在位置异构和类别异构,相同碳原子数的单烯烃与单环环烷烃互为同分异构体.属于烯烃的同分异构体的书写方法:相当于在烷烃的碳链中确定好主链的位置编号后,让碳碳双键“坐”上去.属于环烷烃的同分异构体的书写方法:根据环碳原子个数分成几个大类,然后根据支链的位置关系分成几个小类.

例 3 写出 C_5H_{10} 的各种同分异构体(立体异构除外).

解析 1) 官能团 ($C=C$) 位置异构.

主链	主链的结构及 $C=C$ 的位置	分类讨论同分异构体数	数目
5	$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & & & & \\ C & -C & -C & -C & -C \\ & & & & \vdots \\ & & & & C \end{array}$ 1 2(4 5); 2 3(3 A);	1 2 (4 5) $CH_2-CH-CH-CH=CH_3$	2
		2 3 (3 A) $CH_2-CH-CH=CH-CH_3$	
4	$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ & & & \\ C & -C & -C & -C \end{array}$ 1 2(3 A); 2 3;	在 2 号碳上 $\begin{array}{c} -CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH=CH_2 \end{array}$	3
		在 3 号碳上 $\begin{array}{c} -CH_3 \\ \\ CH_3-CH_2-C=CH_2 \end{array}$	
		2 3 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C=CH-CH_3 \end{array}$	

2) 官能团类别异构(环烷烃).

环碳原子数	分类讨论标准	同分异构体	数目
5	1 个 5 元环	$\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \quad \quad \\ CH_2-CH \end{array}$	1
4	1 个 4 元环 1 个 $-CH_3$	$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	1
3	2 个 C 作为 1 个乙基连接在环上	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_2 \end{array}$	1
	2 个 C 作为 2 个甲基连接在环上相同的 C 上	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_3 \end{array}$	1
	2 个 C 作为 2 个甲基连接在环上不同的 C 上	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ CH_3-CH \end{array}$	1

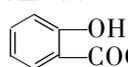
所以, C_5H_{10} 的属于烯烃的同分异构体数目为 5 种,属于环烷烃的同分异构体数目为 5 种. C_5H_{10} 的同分异构体共有 10 种.

点评 在书写 C_5H_{10} 的主链为 4 个碳原子的烯烃时,先讨论碳碳双键的位置,有 2 种: 1、2(3、

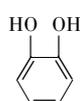
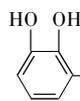
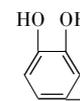
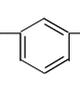
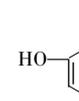
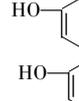
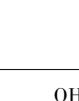
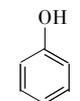
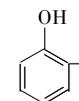
4); 2、3. 然后对第 1 种情况进行讨论: ①甲基连接 2 号位置; ②甲基连接 3 号位置. 形象地说,就是“每走一步路,都要确定标准,分类讨论”.

4 芳香族化合物的同分异构体的书写

含有 1 个苯环的芳香族化合物的同分异构体的数目的判断: 苯环上有 1 个取代基时,由于苯环结构的对称性,只有 1 种; 苯环上有 2 个取代基时,有邻、间、对 3 种; 苯环上有 3 个取代基时,可以分为 2 个步骤: 先连上 2 个取代基,分别对邻、间、对 3 种情况中苯环的碳原子种类进行讨论,然后再连上第 3 个取代基. 此外,如果取代基的结构比较复杂时,需要再按照取代基的同分异构体进行分类讨论.

例 4 (2012 年四川卷) 已知 N 的结构简式为 , 分子中无 $-O-O-$, 醛基与苯环直接相连的 N 的同分异构体共有 _____ 种.

解析 可以分为 2 个步骤讨论: 1) 先在苯环上连接 2 个 $-OH$, 得到邻、间、对苯二酚三种同分异构体; 2) 分别对邻、间、对苯二酚中苯环上的氢原子种类进行讨论,然后再在苯环上连接 1 个 $-CHO$. 邻苯二酚中苯环上的氢原子有 2 种,间苯二酚中苯环上的氢原子有 3 种,对苯二酚中苯环上的氢原子有 1 种,所以,符合条件的 N 的同分异构体共有 6 种,具体分析如下表.

苯环上连接 2 个 $-OH$	苯环上氢原子种类	苯环上再连接 1 个 $-CHO$	同分异构体种类
	2	 	2
	3	  	3
	1		1

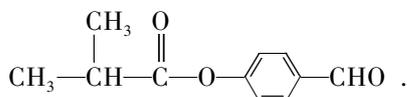
点评 当苯环上连接 3 或 3 个以上取代基时,为了将问题简化,需要先在苯环上连接 2 个取代



基,然后连接第3个取代基,再连接第4个取代基……分别讨论每一步得到的各种同分异构体中氢原子种类,从而确定同分异构体的总数.

5 有机物同分异构体的书写综合型习题

例5 (2013年新课标卷) 已知有机物I的结构简式为:



I的同系物J比I相对分子质量小14,J的同分异构体中能同时满足如下条件:

① 苯环上只有2个取代基; ② 既能发生银镜反应,又能和饱和 NaHCO_3 溶液反应放出 CO_2 , 共有 _____ 种(不考虑立体异构). J的一个同分异构体发生银镜反应并酸化后核磁共振氢谱为3组峰,且峰面积比为2:2:1,写出J的这种同分异构体的结构简式 _____.

解析 J是I的同系物,相对分子质量小14,说明J比I少 CH_2 . J既能发生银镜反应,又能和饱和 NaHCO_3 溶液反应放出 CO_2 ,说明J的官能团是 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CHO}$. 分类讨论: 1) 2个官能团羧基、醛基连在同1个取代基上,苯环上的2个取代基只有1

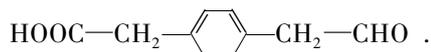
种情况: $-\text{CH}_2-\overset{\text{CHO}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$.

2) 2个官能团羧基、醛基分别连在2个不同的取代基上,设2个取代基中除官能团外的部分分别用 R_1 、 R_2 来表示,除2个官能团羧基、醛基中分别含有1个碳原子外, R_1 、 R_2 中含有的碳原子总数为2,根据 R_1 、 R_2 中含有的碳原子个数分类讨论:

碳原子数	$-\text{R}_1-\text{COOH}$	$-\text{R}_2-\text{CHO}$	种类
0+2	$-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ CHO $ \text{CH}-\text{CH}_3$	2
1+1	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$-\text{CH}_2-\text{CHO}$	1
2+0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ COOH $ \text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CHO}$	2

3) 苯环上2个取代基的位置关系有3种: 邻、间、对,所以J的同分异构体共有 $(1+2+1+2) \times 3$ 种,即18种. J的一个同分异构体发生银镜反应并酸化后核磁共振氢谱为3组峰,且峰面积比为2:2:1. 这个同分异构体发生银镜反应并酸化后所得产物中含2个羧基,核磁共振氢谱为3组峰,可以推断该物质中的3

种氢原子分别为: 苯环上有1种氢原子、羧基上的氢原子为1种、2个取代基中除羧基外的部分中的氢原子为1种. 结构式为:



点评 本题为限制条件书写同分异构体题型,这类习题信息量大、综合性强,需要有合理的讨论标准及步骤. 先根据提给信息得出结论: J有2个官能团: 羧基 ($-\text{COOH}$) 和醛基 ($-\text{CHO}$). 然后根据2个官能团连接在同一个取代基和不同的取代基分类讨论,最后结合苯环上2个取代基的位置关系有3种进行讨论. 所以,这类型习题的讨论步骤是: 先分析题给信息判断官能团的种类,然后对取代基及其在苯环上的连接情况进行讨论.

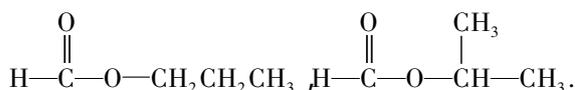
例6 (2014年新课标卷) 下列化合物中同分异构体数目最少的是().

- A 戊烷; B 戊醇;
- C 戊烯; D 乙酸乙酯

解析 戊烷的同分异构体有正戊烷、异戊烷、新戊烷3种; 戊醇的同分异构体为8种(见例3). 戊烯的同分异构体共有10种(见例2). 乙酸乙酯属于酯的同分异构体: 设其结构简式为

$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$, 其中 R_1 、 R_2 为烷基. 根据 R_1 、 R_2 中的碳原子总数可以分为2类:

1) 0+3, 有2种:



2) 2+1, 有1种: $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$, 乙酸乙酯属于酸的同分异构体: 可以看作是丙烷中的1个氢原子被羧基取代, 丙烷分子中有2种氢原子, 所以, 其取代产物有2种: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOH}$, 所以, 乙酸乙酯的同分异构体有5种. 答案为A.

点评 本题涉及烷烃、烯烃、醇、酯同分异构体的书写, 综合性很强, 考生要想在短时间内完成此题, 需要熟练掌握各类型有机物同分异构体的写法, 而前提是要有清晰的思路, 找对答题的线索, 灵活运用分类讨论思想.

(作者单位: 山西省中阳县第一中学)