

## 专题：同分异构体系列：一元二元取代产物

### 基本概念和知识要点

一、同分异构现象：化合物具有相同分子式，但具有不同结构式的现象。具有同分异构现象的化合物互称为同分异构体。

同分异构现象在有机化合物中广泛存在，既存在于同类有机物中，又存在于某些不同类有机物中，如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ； $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{HCOOCH}_3$ 。

同分异构现象在某些无机化合物中也存在，如： $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  与  $\text{NH}_4\text{OCN}$ 、 $\text{HOCN}$ （氰酸）和  $\text{HNCO}$ （异氰酸）。

化合物的分子组成、分子结构越简单，同分异构现象越弱。

二、中学有机化学中主要涉及的同分异构现象有：(中学化学中同分异构体主要掌握前三种)

1. 碳链异构：由于 C 原子空间排列不同而引起的。如： $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$
2. 位置异构：由于官能团的位置不同而引起的。如： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
3. 官能团异构：由于官能团不同而引起的。如： $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$  和  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2$ ；这样的异构主要有：烯烃和环烷烃；炔烃和二烯烃；醇和醚；醛和酮；羧酸和酯；氨基酸和硝基化合物。
4. 顺反异构：高中仅烯烃中可能存在，且  $\text{C}=\text{C}$  同一碳原子所连的两个基团要不同。
5. 对映异构：

### 书写方法

具有官能团的有机物，一般按碳链异构→位置异构→官能团异构的顺序书写。

#### 一、碳链异构

烷烃名称	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	戊烷	己烷	庚烷
化学式	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$
同分异构体种数	0	0	0	2	3	5	9

#### 二、位置异构

(一)、烃的一元取代物的异构：一元取代物数目等于 H 原子的种类数；

#### 方法：取代等效氢法（对称法）、烃基转换法

【取代等效氢法】有机物分子中位置等同的氢叫等效氢，分子中等效氢原子有如下情况：

- ①分子中同一个碳原子上连接的氢原子等效。
- ②同一个碳原子上所连接的甲基上的氢原子等效。
- ③分子中处于镜面对称位置（相当于平面镜成像时，物与像的关系）上的氢原子是等效的。

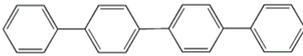
【小结】(1) 分子结构越对称，一卤代物越少，分子结构越不对称，一卤代物越多。

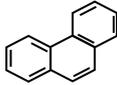
(2) 烃基转换（基元法）：例如丁基有 4 种同分异构体，丁醇、戊醛、戊酸都有 4 种同分异构体。

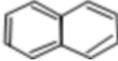
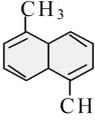
#### 基础必备：

烷	碳链	烷基	烷的一元取代物
$\text{CH}_4$	1 种	$-\text{CH}_3$	1 种
$\text{C}_2\text{H}_6$	1 种	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1 种
$\text{C}_3\text{H}_8$	1 种	$-\text{C}_3\text{H}_7$	2 种
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	2 种	$-\text{C}_4\text{H}_9$	4 种
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	3 种	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	8 种

#### 经典考题：

1. 四联苯  的一氯代物有 ( )
- A. 3 种      B. 4 种      **C. 5 种**      D. 6 种

2. 菲的结构简式为 ，它与硝酸反应，可能生成的一硝基取代物有
- A. 4 种      **B. 5 种**      C. 6 种      D. 10 种

3. 萘的  一氯代物有 ( )  
A. 1 种      B. 2 种      C. 3 种      D. 4 种
4.  苯环上一氯代物有 ( )  
A. 1 种      B. 2 种      C. 3 种      D. 4 种
5. 进行一氯取代反应后, 只能生成三种沸点不同的产物的烷烃是 ( )  
A.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$       B.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$   
C.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$       D.  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$
6. 化学式为  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  的物质中, 能与 Na 反应的同分异构体共有 ( )  
A. 2 种      B. 3 种      C. 4 种      D. 5 种
7. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  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
8. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  的同分异构体共有 (不考虑立体异构)  
A. 6 种      B. 7 种      C. 8 种      D. 9 种
9. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  且可发生银镜反应的有机化合物有 (不考虑立体异构) ( )  
A. 2 种      B. 3 种      C. 4 种      D. 5 种
10. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  并能与饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应放出气体的有机物有(不含量立体异构)( )  
A. 3 种      B. 4 种      C. 5 种      D. 6 种

(二)、烃的二元(或三元、多元)取代物的异构, 二元取代物数目可按“定一移一, 定过不移”法判断。

**【有序法(定一移一)】:** 先写出碳架异构, 再在各碳架上依次先定一个官能团, 接着在此基础上移动第二个官能团, 依此类推, 即定一移一

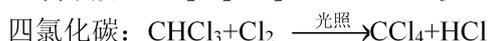
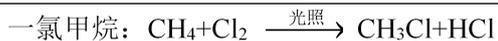
**基础必备:**

烷	烷的二氯取代物	烷的三氯取代物
$\text{CH}_4$	1 种	1 种
$\text{C}_2\text{H}_6$	2 种	2 种
$\text{C}_3\text{H}_8$	4 种	5 种
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	9 种	

**换元法**

烃分子中若有  $m+n$  个氢原子, 其中  $m$  个氢原子被取代的产物数目与  $n$  个氢原子被同一原子或原子团取代的产物数目相等。

从数学角度思维可使用排列组合的方法:  $\text{C}_6^2 = \text{C}_6^{6-2}$  (因为  $\text{C}_m^n = \text{C}_m^{m-n}$ )



**注意:** 烷烃与  $\text{Cl}_2$  制取不了纯净的卤代烃, 在四种有机产物中, 只有  $\text{CH}_3\text{Cl}$  为气体, 其它为液体。

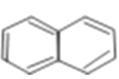
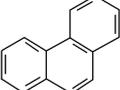
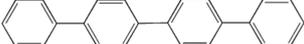
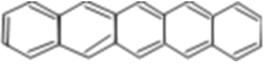
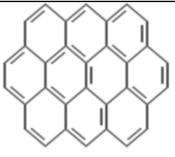
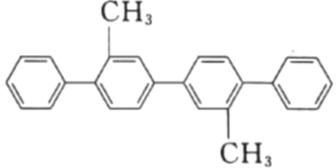
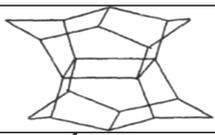
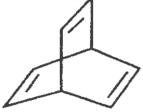
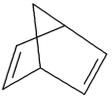
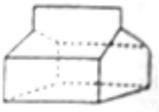
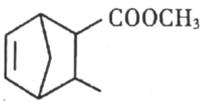
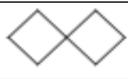
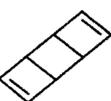
**经典考题:**

1. 目前冰箱中使用的致冷剂是氟里昂(二氯二氟甲烷), 根据结构可推出氟里昂的同分异构体有几种 ( )  
A. 不存在同分异构体      B. 2 种      C. 3 种      D. 4 种

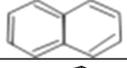
2. 甲烷在光照条件下与氯气混合, 最多可产生几种物质 ( )  
A. 2 种      B. 4 种       C. 5 种      D. 6 种
3. 乙烷在光照条件下与氯气混合, 最多可产生几种物质 ( )  
A. 6 种      B. 7 种      C. 9 种       D. 10 种
4. 分子式为  $C_3H_6Cl_2$  的同分异构体共有 ( )  
A. 3 种       B. 4 种      C. 5 种      D. 6 种
5. 分子式为  $C_3H_2Cl_6$  的同分异构体共有 ( )  
A. 3 种       B. 4 种      C. 5 种      D. 6 种
6. 分子式为  $C_4H_8Cl_2$  的有机物共有 (不含立体异构)  
A. 7 种      B. 8 种       C. 9 种      D. 10 种
7. 分子式为  $C_4H_2Cl_8$  的有机物共有 (不含立体异构)  
A. 7 种      B. 8 种       C. 9 种      D. 10 种
8. 分子式为  $C_3H_6ClBr$  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
9. 分子式为  $C_4H_8ClBr$  的有机物共有(不含立体异构)  
A. 15 种      B. 14 种      C. 13 种       D. 12 种
10. 分子式为  $C_4H_9OCl$ , 且能与钠反应产生氢气的有机物可能的同分异构体(不考虑立体异构)数目为( )  
A. 9      B. 10      C. 11       D. 12
11. 一氟二氯丙烷是“蒙特利尔议定书”中控制使用的氟氯代烃之一, 该物质的同分异构体有(不考虑立体异构)  
A. 7 种      B. 8 种       C. 9 种      D. 10 种

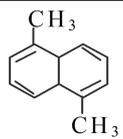
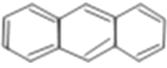
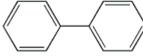
## 小专题：一元二元取代产物复习

表一：

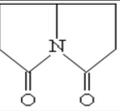
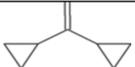
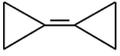
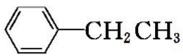
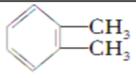
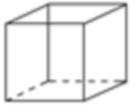
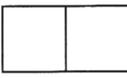
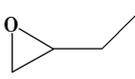
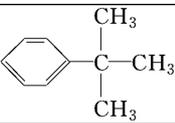
物质	一氯代物	物质	一氯代物
	2		5
	3		5
	1		4
	4		7
	3		5
	2		3
	4		9
	4		2
	2		

表二：

物质	一氯代物	二氯代物	一氯一溴代物
CH <sub>4</sub>	1	1	1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	2	2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	4	5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4	9	12
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	8	21	
	2	10	14
 (金刚烷)	2	6	8

	苯环上一氯代物 3	苯环上二氯代物 9	
	3	15	
	3	12	

表三:

物质	一氯代物	二氯代物	物质	一氯代物	二氯代物
	1	3		1	2
	3	6		2	9
	1	2		3	8
	3	9		1	4
	5	15		3	10
	1	3		1	1
	2	7		2	4
	3	8		2	4
	3	10		3	6
	4	9		5	11
	1	3			