

《卤代烃》专题复习教学设计

江苏省江阴长泾中学

袁君亚

【设计思想】

卤代烃作为有机合成变化中的“桥梁”是合成其它衍生物的中间体，即是由单官能团向多官能团转变的中间体，也是许多有机合成的起始原料；还是“醇→醛→酸→酯”的变化主线。从不同的角度对所学知识进行分析，通过卤代烃性质及转化关系的复习，让学生对以往所学的知识有更深层次的理解，通过对典型例题的分析让学生对卤代烃的“桥梁”作用有更清晰的认识，进一步深化有机化学中“结构决定性质”这一化学思想，培养学生综合运用题给信息解决实际问题的能力。

【教学目标】

1. 通过分析卤代烃的化学性质，体会卤原子的引入对分子性质的影响。
2. 通过对卤代烃取代反应和消去反应的深入理解，体会有机反应中“条件”对反应的影响。
3. 通过体会卤代烃在有机转化中“桥梁”的作用，培养研究有机化学的方法和思想。

【教学过程】

[锐问睿学]

Q1：溴原子的引入对溴乙烷的性质有何影响？

Q2：如何检验溴乙烷中含有溴元素？

Q3：通过哪些反应可以引入卤原子呢？

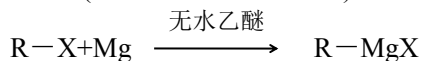
Q4：卤代烃在有机合成中有哪些应用？

[情景展示]

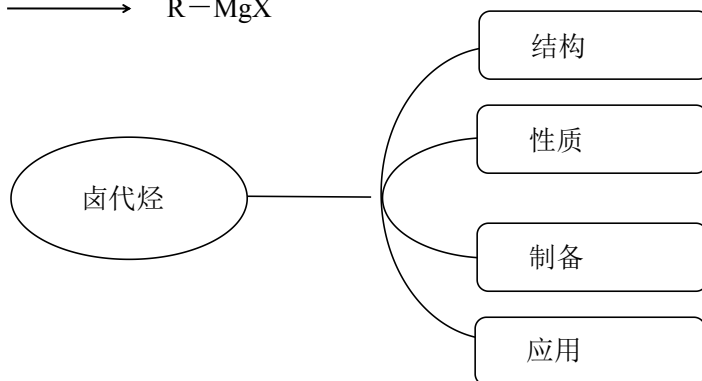
1921年，法国化学家格林尼亚发现格林试剂，获得诺贝尔化学奖，在化学史上留下了“浪子回头金不换”的佳话。

资料卡：

卤代烃(常用氯代烷或溴代烷)乙醚溶液中加入镁，得到烷基卤化镁，俗称格林雅试剂，简称格林试剂。

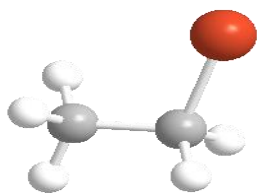


[导图展学]



[我思我学]

Q1：溴原子的引入对溴乙烷的性质有何影响？



分析溴乙烷分子结构特征：

①可看成 C_2H_5-Br

② $C-Br$ 键极性较强

③官能团是 $-Br$

相同条件下密度大于乙烷大

分子间的作用力增强，熔沸点

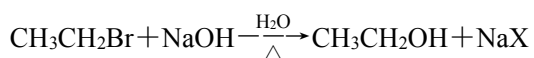
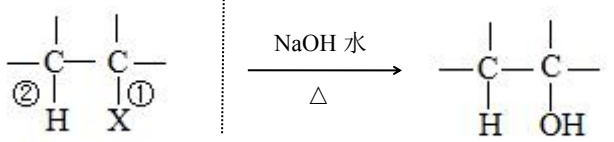
不溶于水，易溶于有机溶剂

溴乙烷是极性分子

溴原子电负性大，吸引电子能力强， $C-Br$ 键易断裂

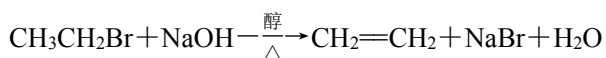
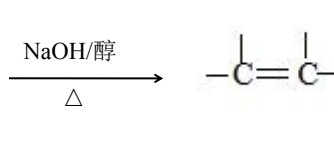
水解反应

断裂①



消去反应

断裂①②



对水解反应的理解

1.水解反应用哪个装置更合适？为什么？

长导管冷凝回流，水浴加热受热均匀，温度易于控制，减少溴乙烷挥发。

2.把“ $-Br$ ”替换成“ $-I$ ”，能否发生反应？哪个更容易进行？

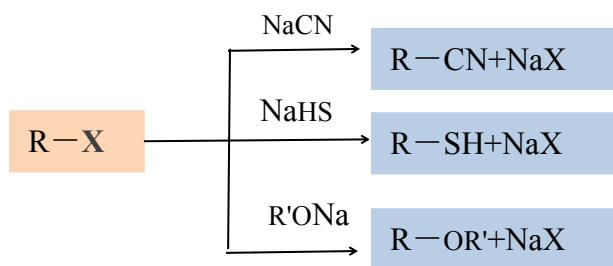
$C-I$ 键更易断裂，反应更易发生。

3. 在溴乙烷的取代反应中，为什么是“ $-OH$ ”取代了“ $-Br$ ”？如果把 $NaOH$ 换成 $NaCN$ 、 $NaHS$ 、 NH_3 ，所得产物是什么？

卤代烃碱性条件下的水解实质是带负电的原子团取代了卤代烃中的卤原子。

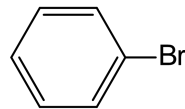
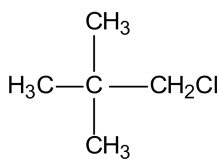
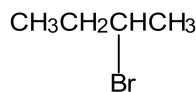


提示：溴乙烷的沸点为 $38.4^\circ C$



对消去反应的理解

1. CH_3Cl 、

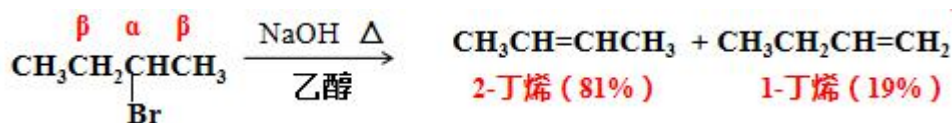


能发生

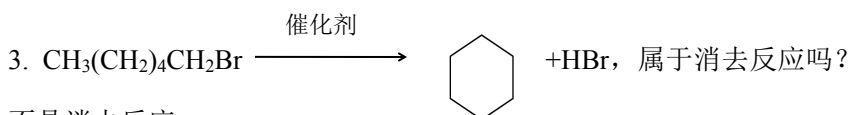
消去反应吗？

2. 满足什么条件才有可能发生消去反应？

与卤原子（或—OH）相连的碳原子相邻的碳原子上有氢。

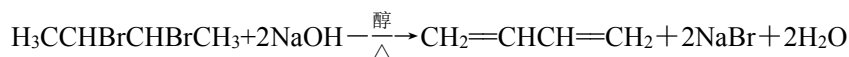


卤代烃脱卤化氢时，总是脱去含氢较少的 β 碳原子上的氢，此称为 saytzeff 规则。

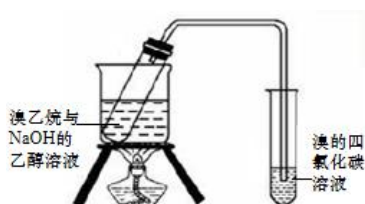


不是消去反应。

4. $\text{H}_3\text{CCHBrCHBrCH}_3$ 发生消去反应的产物可能是什么？



5. 溴乙烷与 NaOH 的乙醇溶液共热，实验装置如图所示：



(1) 乙醇的作用是什么？

乙醇作溶剂，使溴乙烷充分溶解。

(2) 如何证明溴乙烷发生了消去反应还是取代反应？

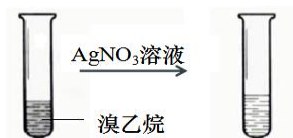
溴的四氯化碳溶液褪色，说明产物为乙烯，则溴乙烷发生的是消去反应。

(3) 试管中溴的四氯化碳溶液换成酸性高锰酸钾溶液可以说明上面的问题吗？

不可以。因为反应器中挥发出的乙醇也能使酸性高锰酸钾溶液褪色。

Q2: 如何检验溴乙烷中含有溴元素?

方案 1



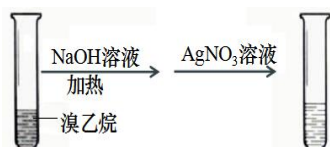
现象

无明显变化

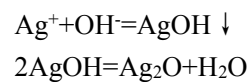
结论

溴乙烷不是电解质，不能电离出 Br^-

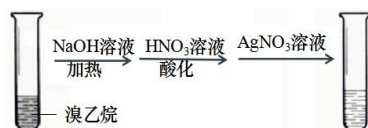
方案 2



产生黑褐色沉淀

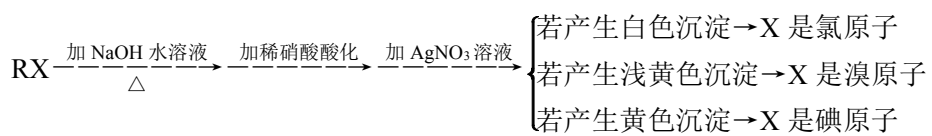


方案 3

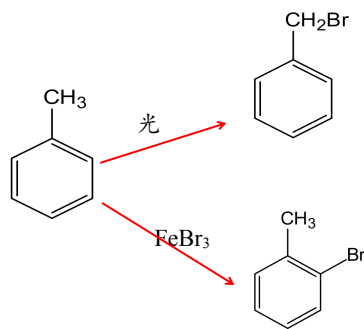
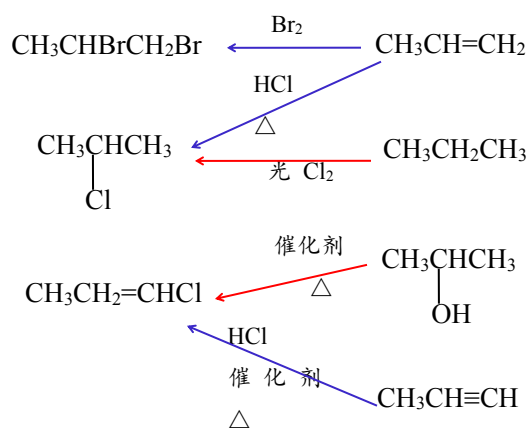


产生淡黄色沉淀

卤代烃(RX)中卤素原子的检验方法

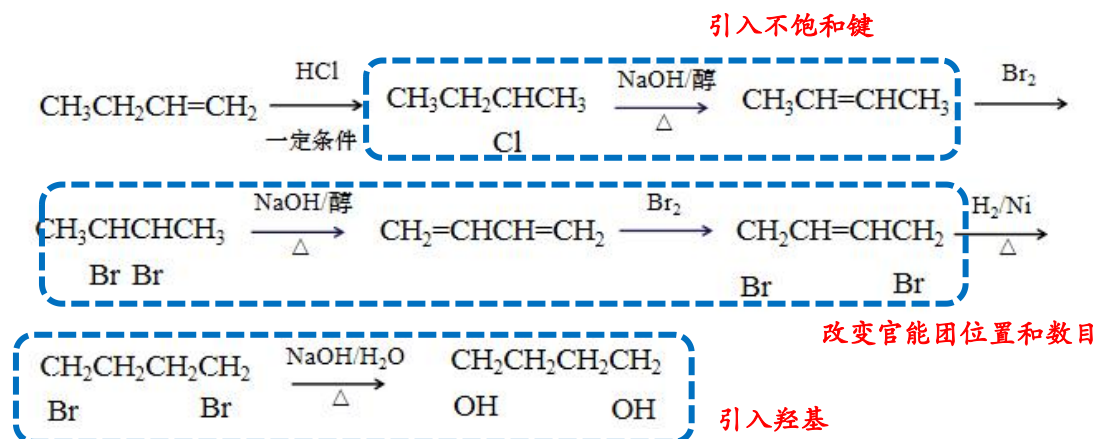


Q3: 通过哪些方法可以得到卤代烃?

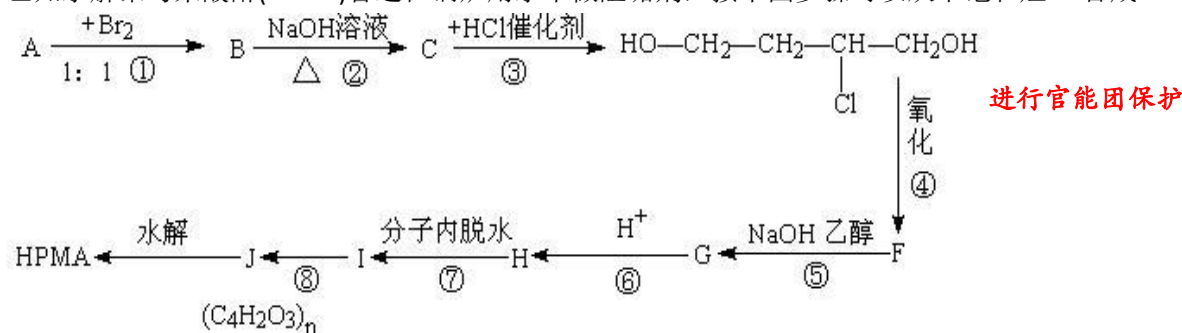


Q4: 卤代烃在有机合成中有哪些应用?

【思考与交流】以 1-丁烯($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)为主要原料制 1, 4-丁二醇($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 两端有 OH)。

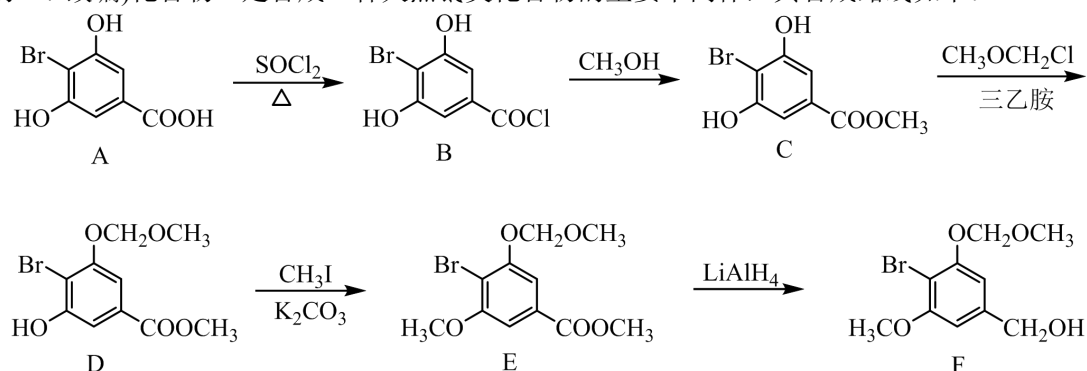


已知水解聚马来酸酐(HPMA)普遍在锅炉用水中做阻垢剂, 按下图步骤可以从不饱和烃 A 合成 HPMA。

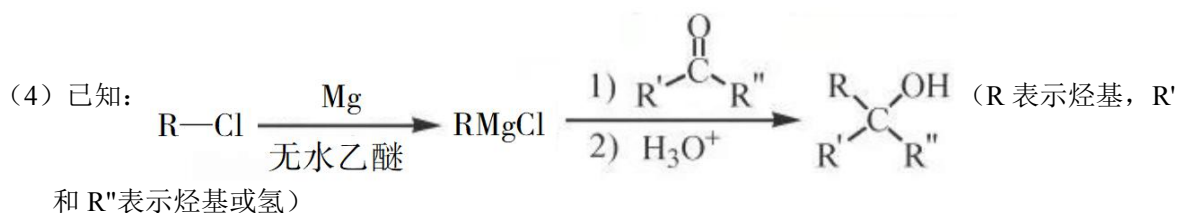


[精练深学]

(2019·江苏·17 改编)化合物 F 是合成一种天然茛类化合物的重要中间体, 其合成路线如下:



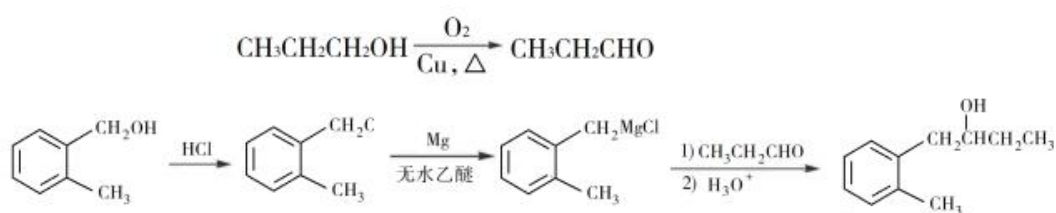
- (1) A→B 的反应类型为 ▲。
- (2) C→D 的反应中 K₂CO₃ 的作用: ▲。
- (3) 1mol F 与 NaOH 溶液发生反应, 最多能消耗 ▲ mol NaOH。



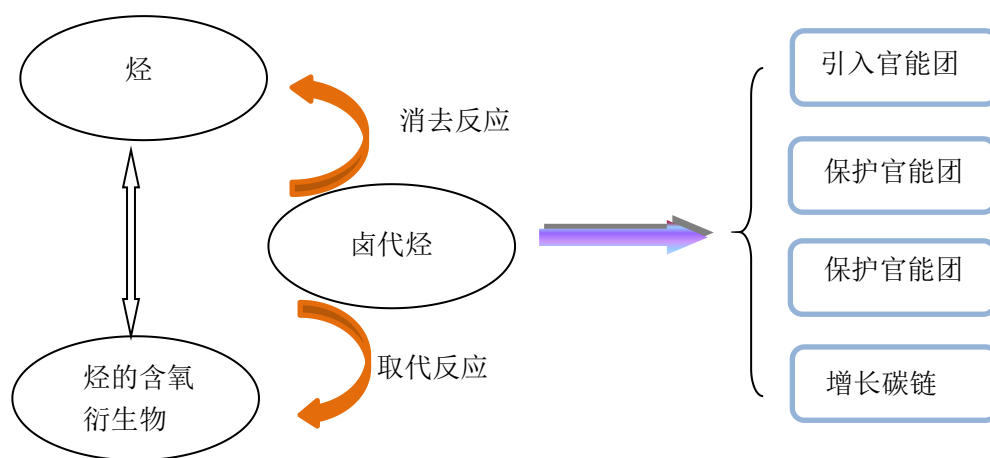
写出以  和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料制备  的合成路线

流程图（无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干）。

答案：（1）取代反应（2）消耗反应生成的HI，有利于反应正向进行（3）2
（4）



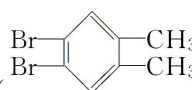
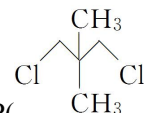
[慧思会学]



【教学反思】

以问题为导向，让学生自主建构知识，让学生在问题解决中就学会知识的应用，让学和用实现统一，做到“一课一清”，避免过于关注知识的堆砌，知识点简单再现，突出化学学科的基本知识、主干知识，更多把重心放在在这些知识的应用能力，更多注重学生的化学科学素养的培养。

作业：

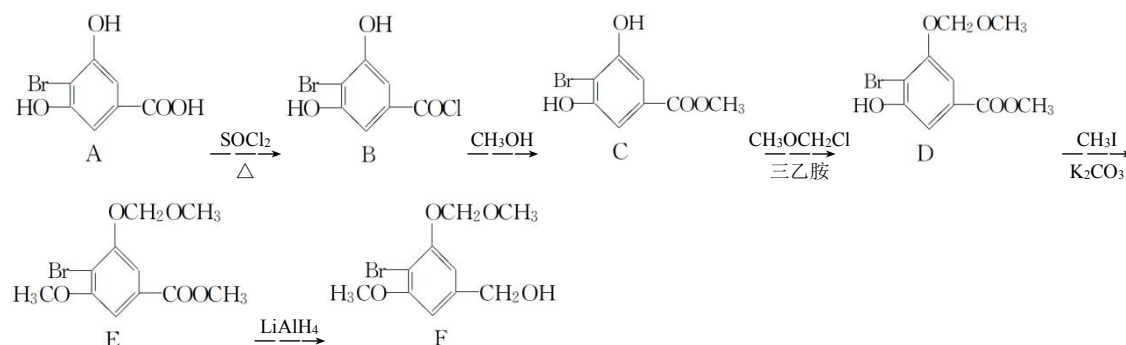
1. 有两种有机物 Q()与 P()，下列有关它们的说法中正确的是

- A. 二者的核磁共振氢谱中均只出现两种峰且峰面积之比为 3 : 1
 B. 二者在 NaOH 醇溶液中均可发生消去反应
 C. 一定条件下，二者在 NaOH 溶液中均可发生取代反应
 D. Q 的一氯代物只有 1 种，P 的一溴代物有 2 种

答案 AC

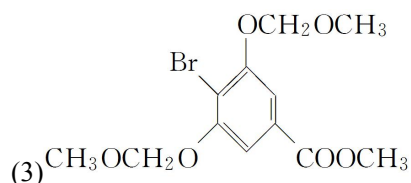
解析 Q 中两个甲基上有 6 个等效氢原子，苯环上有 2 个等效氢原子，峰面积之比应为 3 : 1，A 项正确；Q 中苯环上的卤素原子无法发生消去反应，P 中与卤素原子相连碳原子的邻位碳原子上缺少氢原子，无法发生消去反应，B 项错误；在适当条件下，卤素原子均可被—OH 取代，C 项正确；Q 中苯环上的氢原子、甲基上的氢原子均可被氯原子取代，其一氯代物有 2 种，D 项错误。

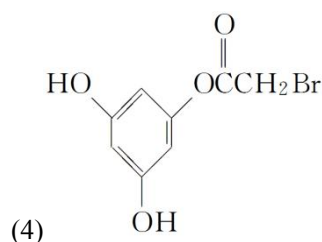
1. 化合物 F 是合成一种天然茛类化合物的重要中间体，其合成路线如下：



- (1) A 中含氧官能团的名称为_____和_____。
 (2) A → B 的反应类型为_____。
 (3) C → D 的反应中有副产物 X (分子式为 C₁₂H₁₅O₆Br) 生成，写出 X 的结构简式：_____。
 (4) C 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式：_____。
 ① 能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应；
 ② 碱性水解后酸化，含苯环的产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1 : 1。

答案 (1)(酚)羟基 羧基 (2)取代反应



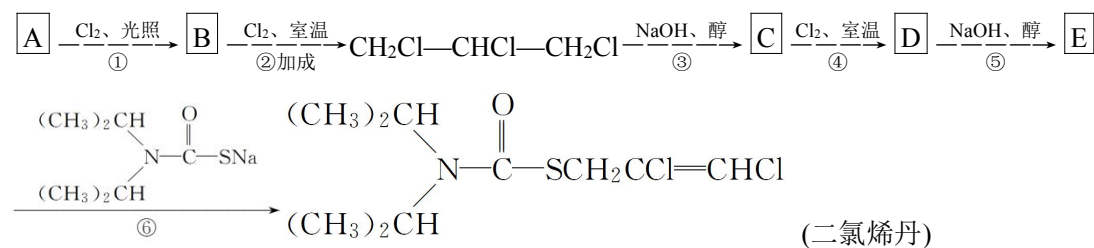


解析 (1)A 中含氧官能团的名称为(酚)羟基和羧基。(2)A→B 为羧基中的羟基被氯原子取代。(3)C→D 为—CH₂OCH₃取代 1 个酚羟基上的 H 原子, C 中有 2 个酚羟基, 二者均可以与—CH₂OCH₃发生取代

反应, 结合 X 的分子式, 可以得出 X 的结构简式为 。(4)能与 FeCl₃ 溶液

发生显色反应, 说明含有酚羟基。 在碱性条件下水解之后酸化得 ,
 中不同化学环境的氢原子数目比为 1:1。

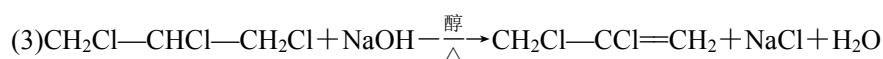
3. 已知二氯烯丹是一种播前除草剂, 其合成路线如下:



D 在反应⑤中所生成的 E, 其结构只有一种。

- (1)写出下列反应的反应类型: 反应①是_____,
 反应③是_____, 反应⑥是_____。
- (2)写出下列物质的结构简式: A_____,
 E_____。
- (3)写出反应③的化学方程式: _____。

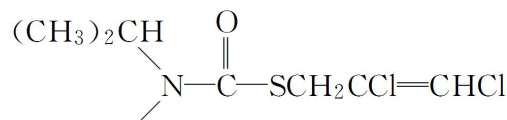
答案 (1)取代反应 消去反应 取代反应



解析 此题的突破口在于 B 与氯气加成得到

$\text{CH}_2\text{Cl—CHCl—CH}_2\text{Cl}$ ，从而逆向推出 B 为 $\text{CH}_2\text{Cl—CH=CH}_2$ 、A 为 $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ 。

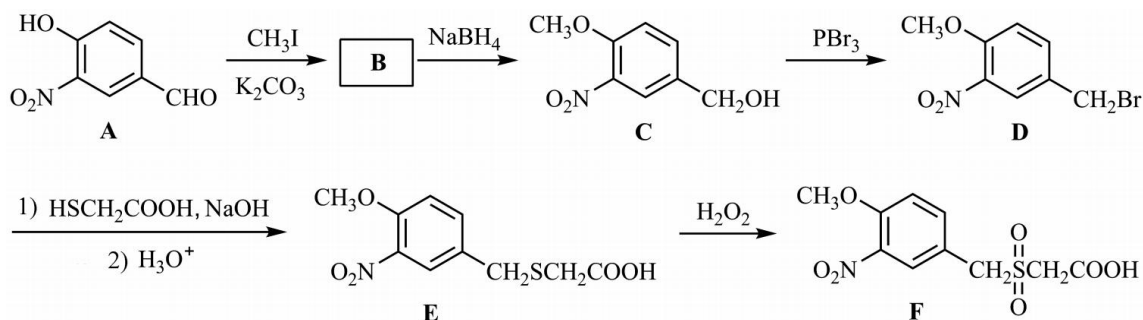
$\text{CH}_2\text{Cl—CHCl—CH}_2\text{Cl}$ 通过反应③得到 C，难以判断 $\text{CH}_2\text{Cl—CHCl—CH}_2\text{Cl}$ 消去哪个氯？消去几个氯？



此时可以从合成路线的另一端开始逆推。由反应⑥E 与 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (二氯烯丹) 发生取代反应而得到二氯烯丹可推知，E 为

$\text{CH}_2\text{Cl—CCl=CHCl}$ ，D 的消去产物 E 只有一种结构，所以 D 应该是一种对称结构，D 为 $\text{CH}_2\text{Cl—CCl}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ ，再进一步联系反应③，可推知 C 为 $\text{CH}_2\text{Cl—CCl=CH}_2$ 。

4. 化合物 F 是合成某种抗肿瘤药物的重要中间体，其合成路线如下：



(1) A 中的含氧官能团名称为硝基、_____和_____。

(2) B 的结构简式为_____。

(3) C→D 的反应类型为_____。

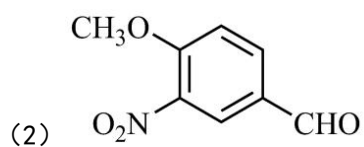
(4) C 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式_____。

①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应。

②能发生水解反应，水解产物之一是 α -氨基酸，另一产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1：1 且含苯环。

(5) 写出以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 为原料制备 的合成路线流程图（无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干）。

答案 (1) 醛基 (酚) 羟基



(3) 取代反应

