

卤代烃学习中值得关注的问题

北京市十一学校 100039 李 军

【问题 1】课本上提到的常用到的卤代烃有哪些？

涂改液主要含有二氯乙烷、三氯乙烷和四氯乙烷等对眼睛有刺激作用的卤代烃；制冷剂所使用的氟利昂即氯氟碳化合物很容易液化是很好的制冷剂，但氯的存在会导致臭氧层空洞；合成高分子塑料和纤维等，如聚四氟乙烯用于不粘锅、聚氯

乙烯用做塑料管。农药如“六六六”已经禁止生产。四氯化碳是实验室常见的溶剂和萃取剂。

【问题 2】卤代烃的物理性质有哪些？

常温下，卤代烃中除了（ CH_3Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ）为气体外，大多数为液体或固体（15 个碳以上的为固体）；卤代烃是非电解质，不溶于水；卤代烃的沸点和密度大于相应的烃（一氯代

▷ 超过 3d 电子，故使其核吸引能显著地超过 3d 电子，致使总的结果 $E_{4s} > E_{3d}$ 。

还需要说明的是，构造原理所表述的电子随核电荷数递增电子填入轨道，是一种形象的说法，是一种思维模式，事实上单独地考察一个多电子原子的电子在原子核外排布时并没有先后填入的次序。

三、对核外电子排布的误解

很多教师认为，电子总数相等的不同微粒，其核外电子排布也是一样的。其实不一定。

影响能量的因素主要有两个：原子核对电子的吸引力和电子之间的排斥力，这是两个相反的因素，经常是其中一个居主导地位，另一个居次要地位。当原子核对电子的吸引力居主导地位时，电子填入能层数较小的轨道会使整个原子的能量较低；当电子的排斥力居主导时，情况相反。如 Ca 和 Ti^{2+} ，电子总数都等于 20，但 Ca 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ，而 Ti^{2+} 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ ，可理解为： Ti^{2+} 核电荷数（+22）比 Ca 原子核电荷（+20）大，核对电子的引力占主导地位，电子填入能层数较小的 3d 轨道，整个原子的能量较低。Ni 和 Cu^+ 都有 28 个电子，但 Cu^+ 比 Ni 的核电荷大，所以 Cu^+ 的价电子全部填入 3d 轨道，核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，而 Ni 却有两个电子填入 4s 轨道，核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ 。即当核电荷对电子的吸引力居主导地位时，电子填

入比较弥散的 3d 轨道可以使内层电子受原子核更大的吸引，从而引起整个原子的能量下降。反之，填入 4s 轨道可引起整个原子的能量下降。

四、对电子层数与原子半径大小关系的误解

原子半径不仅和原子核外电子层数有关，而且与核内质子数、核外电子数有关。我们通常比较的是同一周期内随原子序数的增加半径减小，或同一主族元素的原子半径随层数增加而增大。但层数少且核电荷数小的原子，核外电子受的力较弱，半径可能比较大；而层数比较多的，核电荷数较大的原子，核外电子受的力比较大，有可能半径比较小。例如，Li 的原子半径为 152pm，而层数更多的 Al 为 143pm；Na 的原子半径为 186pm，而层数更多的 Fe 为 124pm。

五、对“半满规则”的误解

电子在不同能级间的跃迁要考虑电子组态的能量差和其他能级电子的屏蔽作用。如第六周期的 W，由于 4f 电子的屏蔽作用，使 E_{6s} 和 E_{5d} 的差较大，故从 6s 跃迁至 5d 比较困难，所以电子排布式应为： $[\text{Xe}]4f^{14}5d^4 6s^2$ ，而不是 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^5 6s^1$ 。

笔者认为，对原子结构的教学应抓住“原子是一个整体，原子核外电子排布的核心原则是要使原子体系的总能量处于最低状态”这一核心。不能将原子核外电子的排布归纳为几个规律或原则，还要考虑原子核对核外电子吸引力的强弱、电子的穿透效应以及电子与电子之间的屏蔽效应等。

（收稿日期：2014-02-27）

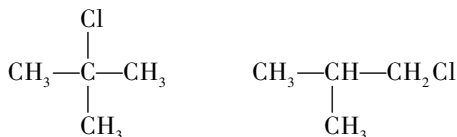
烃的相对密度均小于 1, 溴代烃和碘代烃的相对密度大于 1; 同系物的密度随碳原子数目的增大而减小, 同系物的沸点随碳原子数目的增加而升高。

【问题 3】卤代烃亲核取代和消去反应影响因素有哪些?

卤代烃的亲核取代和消去反应是一对竞争反应, 影响反应的因素主要有底物结构 (β -H 的个数, 因为消去反应是碱试剂进攻 H^+)、试剂的碱性或亲核性 (碱性强容易发生消去反应; 亲核性强容易发生取代反应)、温度 (消去反应的过渡态需要拉长 C-H 键, 升高温度可提高消去反应的产率)、溶剂极性 (极性大的溶剂对单分子有力如 E_1 和 S_N1 , 而对双分子 E_2 和 S_N2 反应不利, 因为后者的过渡态或中间体电荷分布比底物电荷分布更分散, 而且 E_2 过渡态比 S_N2 过渡态的电荷更分散, 故 E_2 更有利)。

【问题 4】卤代烃的命名应注意什么?

当烷基和卤素原子处于链两端相同位置时, 应该使较优的卤素原子编号较大。

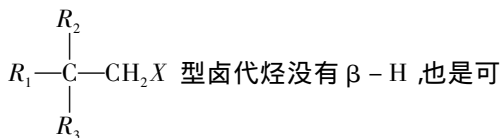


2-甲基-2-氯丙烷 2-甲基-1-氯丙烷

当烷基和卤代基处于不同位置时, 根据较优基团后列出的原则, 卤原子应后列出。

【问题 5】无 β -H 的卤代烃不能发生消去反应吗?

根据消去反应所涉及的机理可分为单分子消去反应 (E_1)、双分子消去反应 (E_2) 和单分子共轭消去反应 (E_{1cb})。



以发生消去反应的。首先生成一级碳正离子立即发生重排, 重排后烷基增多, 使碳正离子稳定性提高, 然后再从碳正离子的 β 位上消去氢离子, 生成稳定的产物。

【问题 6】卤代烃水解反应中 NaOH 是什么作用?

卤代烃的水解是亲核取代反应无论是 S_N1 还是 S_N2 , 碱性试剂都是直接的亲核试剂, 因此氢氧化钠是反应物。

【问题 7】什么是卤代烃的还原反应, 卤代烃的还原反应有哪些?

在卤代烃的还原中, 常见的还原剂有锌粉、氢化铝锂、有机锡氢化物、氢气等。锌粉只能使相邻的二卤代物脱去卤原子生成烯烃, 且烯烃一般无异构化。

如 1,3-二氯丙烷, 在锌的作用下可得环丙烷。

氢化铝锂是一种比较常用的还原剂, 其还原能力很强, 但选择性差。在 LiAlH_4 中, H^- 离子作为强的亲核试剂, 对反应底物的氯离子进行取代。

有机锡氢化物如三正丁基氢化锡选择性高, 并有效保持产物的构型, 在多卤代烃方面是好的有机还原试剂。

Pd 催化下的氢气还原卤代烃表现在加氢脱卤上。

【问题 7】氯苯容易和氢氧化钠溶液发生取代反应吗?

氯苯极难与氢氧化钠溶液发生反应, 因为 $p-\pi$ 共轭, 使氯原子与苯环结合得相当牢固, 氯原子只有在相当剧烈的条件下, 才能与氢氧化钠溶液反应。

【问题 8】卤代烃的密度有什么递变性吗?

密度主要取决于晶体结构、分子对称性, 相同质量下, 分子所占有的体积的大小及相互接触的紧密程度影响卤代烃的密度。因此对于结构相似的氯代烃可以比较密度, 因为卤原子的密度较大, 所以当卤原子含量越高时, 一般密度越大。如氯丙烷的密度比氯丁烷大。

【问题 9】1-溴丁烷的制备应注意哪些问题?

实验室用正丁醇和氢溴酸通过亲核取代来制备溴丁烷, 而溴化氢主要利用溴化钠和浓硫酸制备, 这样可以减少溴化氢的挥发。浓硫酸同时还是反应的催化剂和脱水剂。该反应需要在加热的条件下进行, 为了减少正丁醇的挥发, 需要用到冷凝回流装置。该过程的主要副反应是, 浓硫酸和醇的氧化还原、醚化反应及生成烯烃的反应。

(收稿日期: 2014-02-06)