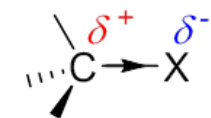
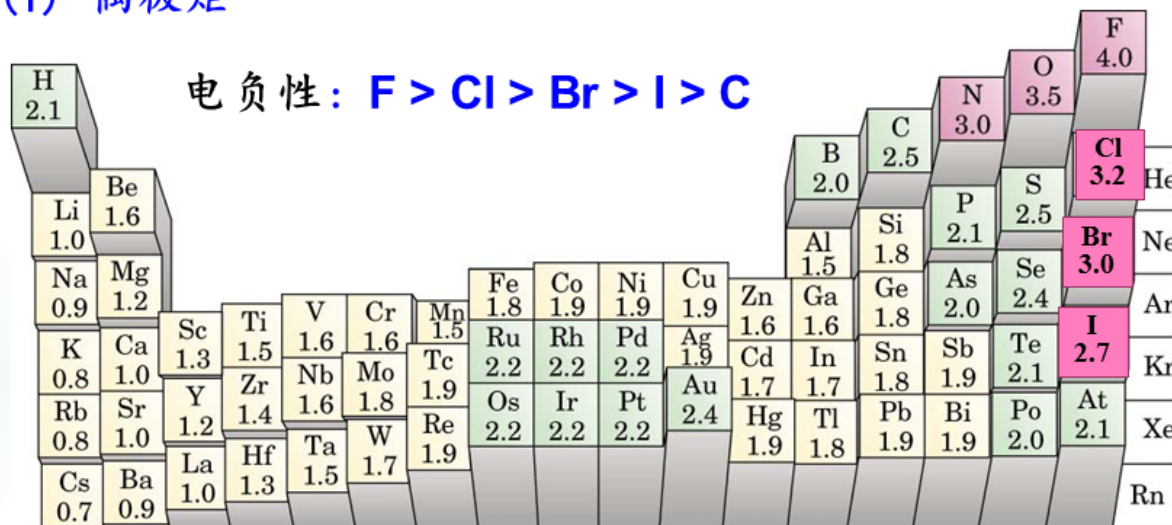


8. 卤代烃

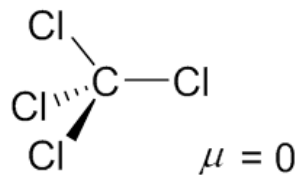
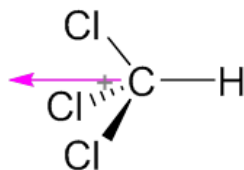
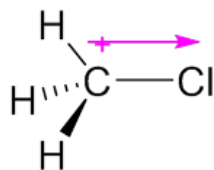
8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

8.3.1 物理性质

(1) 偶极矩



极性共价键

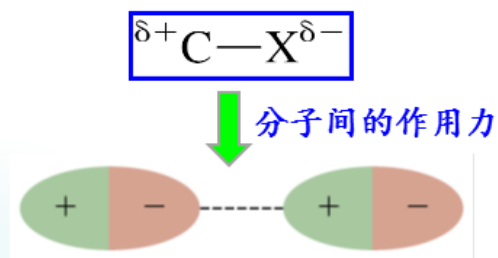


8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

(2) 沸点

由于C-X键具有极性，增加了分子间的作用力，故沸点较相应烷烃的高。



例如：

CH_3CH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$
沸点： $-88.6\text{ }^\circ\text{C}$	$-37.7\text{ }^\circ\text{C}$	$12.3\text{ }^\circ\text{C}$	$38.4\text{ }^\circ\text{C}$	$72.3\text{ }^\circ\text{C}$

烃基相同而卤原子不同的卤代烃： $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$



8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

(3) 密度、溶解度及其他

相对密度： R-F 和 R-Cl 的小于1， R-Br 和 R-I 的**大于1**；

含两个 Cl 或以上的卤代烃**大于1**；

在同系列中，卤代烷的相对密度随碳原子数的增加而下降。

溶解度：卤代烃均不溶于水。

毒性：卤代烃的蒸气有毒，应该尽量避免吸入。

稳定性：纯粹的卤代烃是无色的，但是碘代烷容易分解，久置后逐渐带有棕红色，溴代烷久置后常呈现淡黄色。

可燃性：多卤代烃一般难燃或者不燃。

8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

8.3.2 光谱性质

(1) 红外光谱

$$\sigma = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

C—F: 1410~1000 cm⁻¹

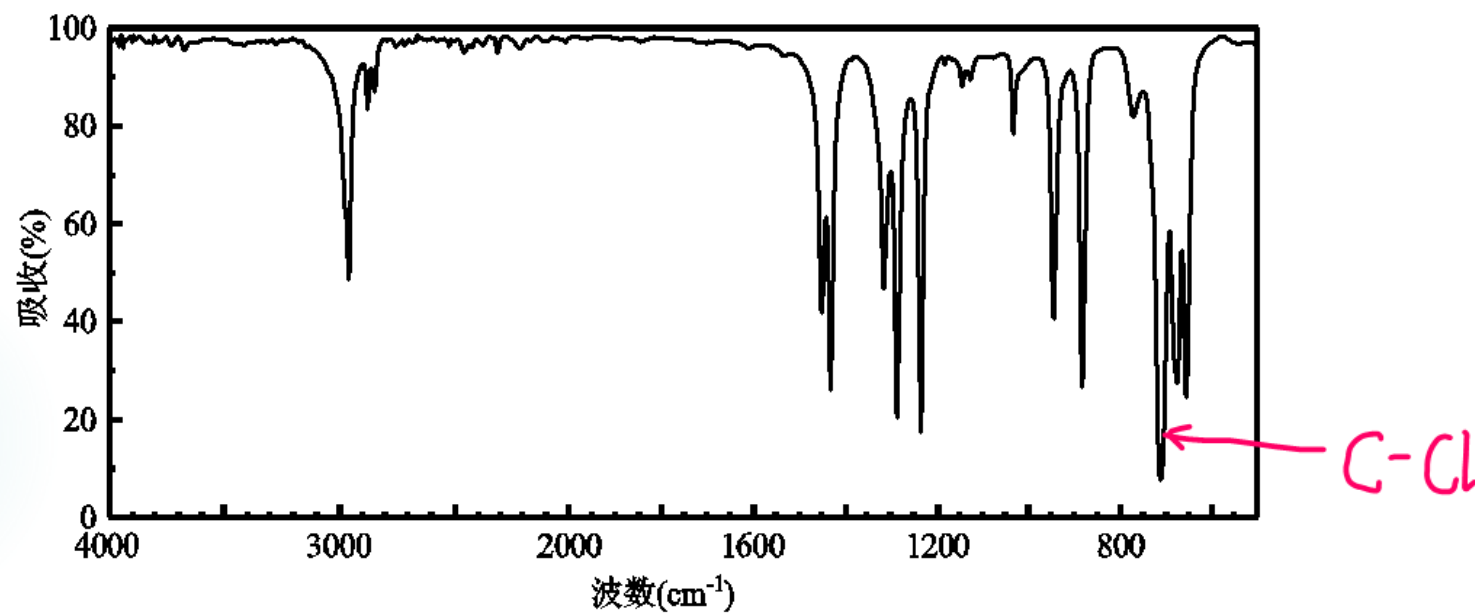
C—Cl: 800~600 cm⁻¹

C—Br: 600~500 cm⁻¹

C—I: 约500 cm⁻¹

8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

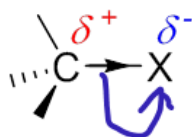


二氯乙烷的红外谱图

8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

(2) 核磁共振氢谱



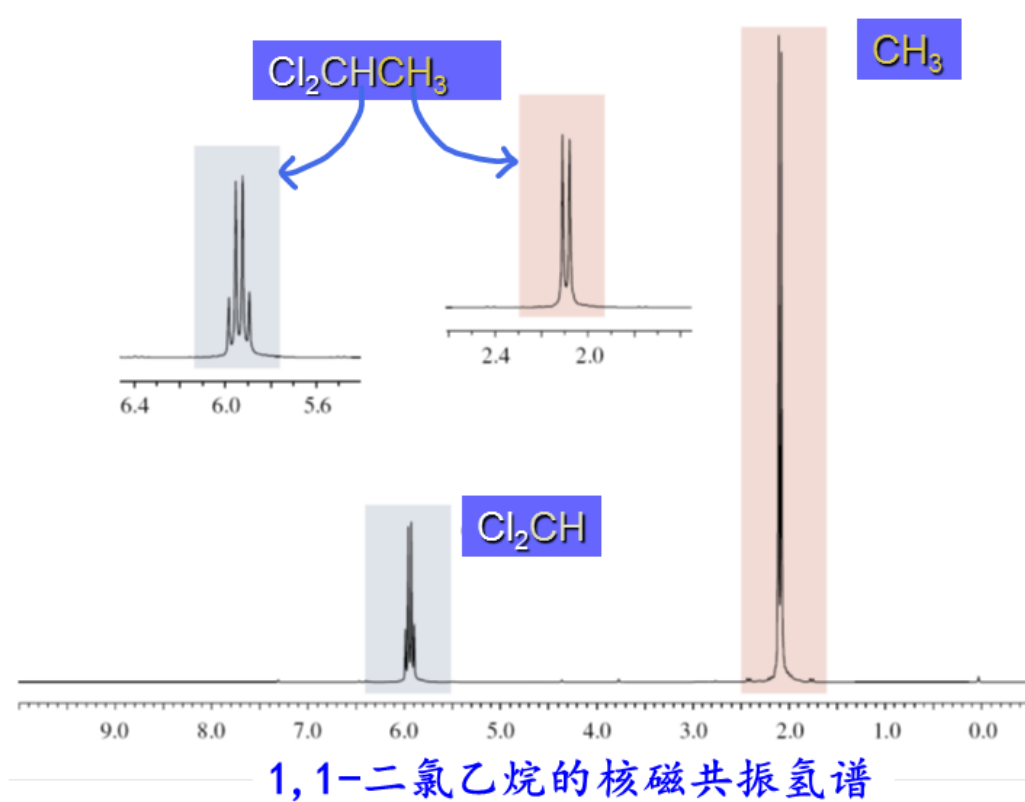
H的电子云密度**越小**，化学位移**越大**

X	F	Cl	Br	I
电负性	4.0	3.2	3.0	2.7
基团	<u>H</u> C-F	<u>H</u> C-Cl	<u>H</u> C-Br	<u>H</u> C-I
化学位移	4.0 ~ 4.5	3.0 ~ 4.0	2.5 ~ 4.0	2.0 ~ 4.0

随卤素原子电负性的增加，与卤原子直接相邻的碳原子上H的化学位移值增加。

8. 卤代烃

8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质



8. 卤代烃

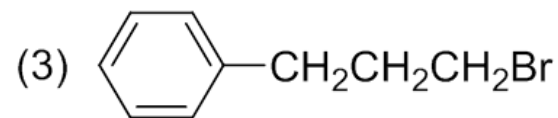
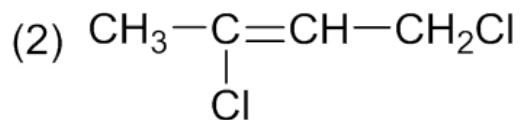
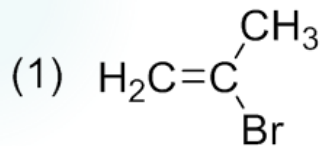
8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

根据 ^1H NMR信息, 写出下列卤代烃的结构式:

(1) 分子式: $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$; ^1H NMR: 2.32 (3H, s), 5.35 (1H, s), 5.54 (1H, s)

(2) 分子式: $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$; ^1H NMR: 2.18 (3H, s), 4.16 (2H, d, $J = 7 \text{ Hz}$),
5.71 (1H, t, $J = 7 \text{ Hz}$)

(3) 分子式: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$; ^1H NMR: 2.15 (2H, m), 2.75 (2H, t, $J = 7 \text{ Hz}$),
3.38 (2H, t, $J = 7 \text{ Hz}$), 7.22 (5H, m)。



单选题 2分

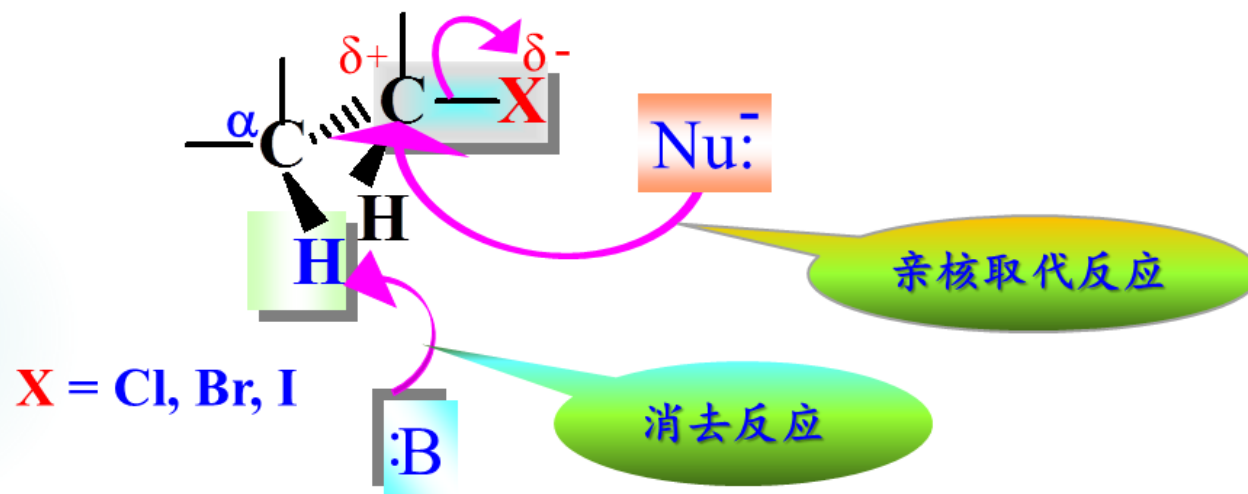
化合物A的分子式为 C_4H_9Br ，它的 1H NMR谱图数据: δ 1.04 (二重峰, 6H); δ 1.93 (多重峰, 1H); δ 3.33 (二重峰, 2H)。A的结构式是 ()。

- A** $H_3C-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2Br$
- B** $H_3C-H_2C-CH_2-CH_2Br$
- C** $H_3C-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-Br$
- D** $H_3C-\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}}-Br$

8. 卤代烃

一卤代烷烃的主要反应性质：

- (1) 极性的 $C_{sp^3}-X$ 键倾向发生异裂
- (2) $\alpha-C$ 的 $C-H$ 键受 $C-X$ 键影响也易发生异裂



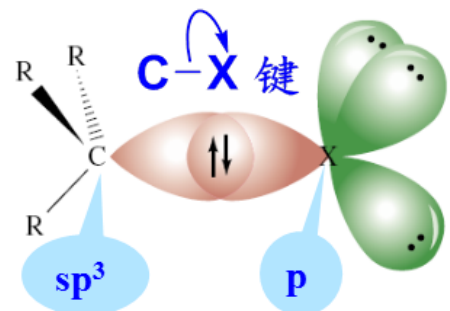
注：卤代烃的官能团是X，与C-X键相邻的碳原子标记为 $\alpha-C$ 。

8. 卤代烃

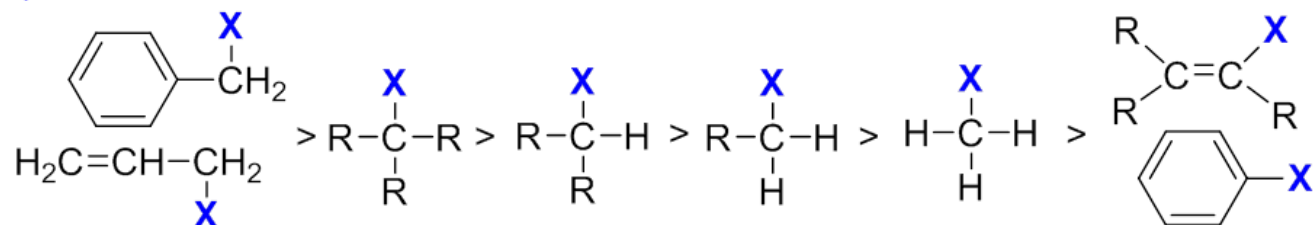
8.4 卤代烃的亲核取代反应

8.4.1 亲核取代反应概述

(1) 基本反应



卤代烃的活性次序： $\text{R-I} > \text{R-Br} > \text{R-Cl} > \text{R-F}$



亲核试剂 (nucleophile, Nu): 带有负电荷或中性含未共用电子对的进攻试剂。

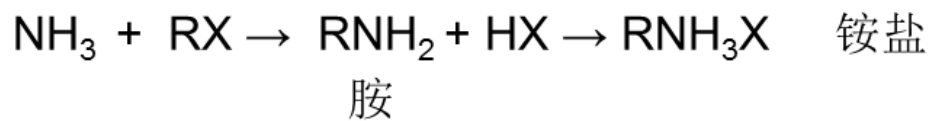
离去基团 (leaving group, L): 反应中被取代并以X⁻形式离去的卤离子。

亲核取代反应 (nucleophilic substitution, S_N): 由亲核试剂进攻引起的取代反应。

8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

亲核取代反应的多样性:

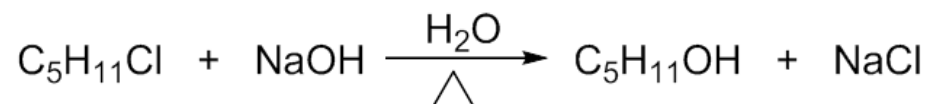


8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

(2) 典型实例

1. 水解反应

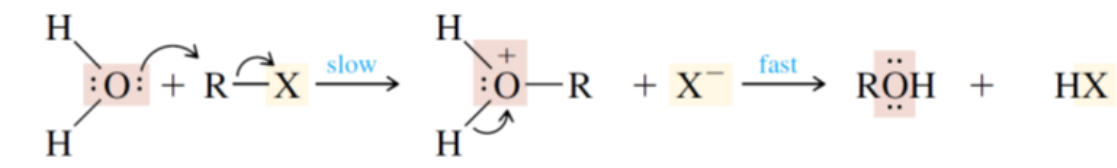


卤代烃与强碱的水溶液共热水解，卤原子被羟基(-OH)取代生成醇。



C-X键活性越高，亲核试剂的碱性就可以越弱——避免发生消去副反应。

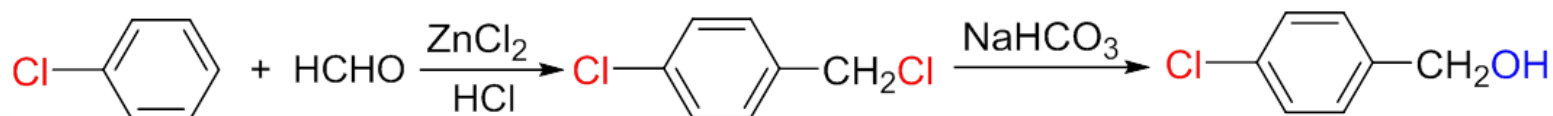
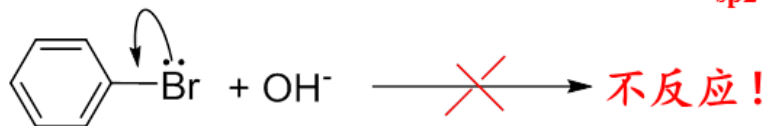
中性的H₂O作为亲核试剂，反应过程：



8. 卤代烃

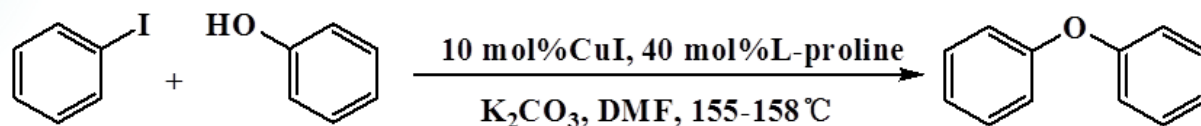
8.4 卤代烃的亲核取代反应

具有p- π 共轭效应的卤代芳烃或卤代乙烯， $C_{sp^2}-X$ 键一般不反应。



比较不同C-X键的反应活性

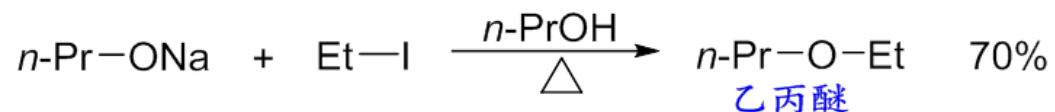
低活性的 $C_{sp^2}-X$ 键，需要催化剂才能反应，如乌尔曼反应（Ullmann reaction）：



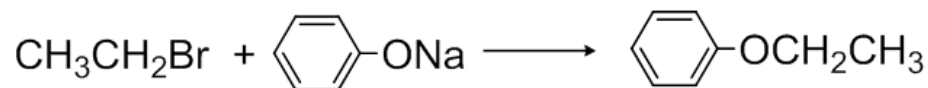
8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

2. 与醇钠作用

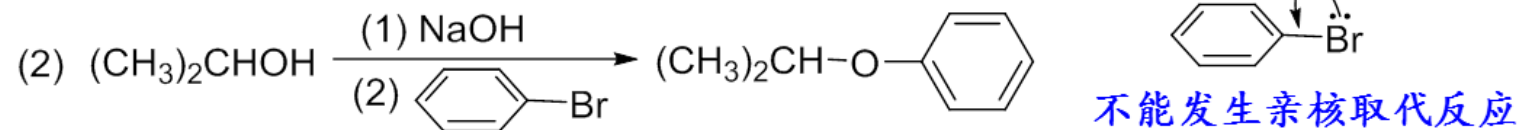
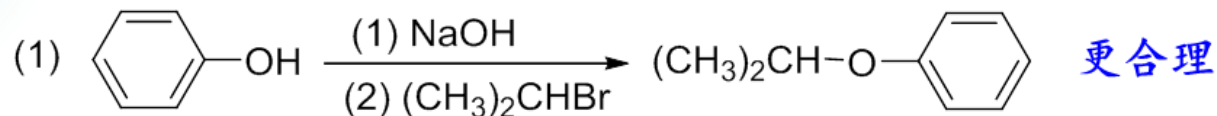


在无水条件下，卤代烃与醇钠在相应醇溶液中反应，是制备醚、特别是混合醚的常用方法，称为**威廉森 (Williamson) 合成**，例如：



注意点：通常适用于伯卤代烃，仲卤代烃产率较低，叔卤代烃则主要生成烯烃。

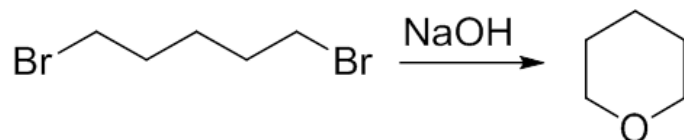
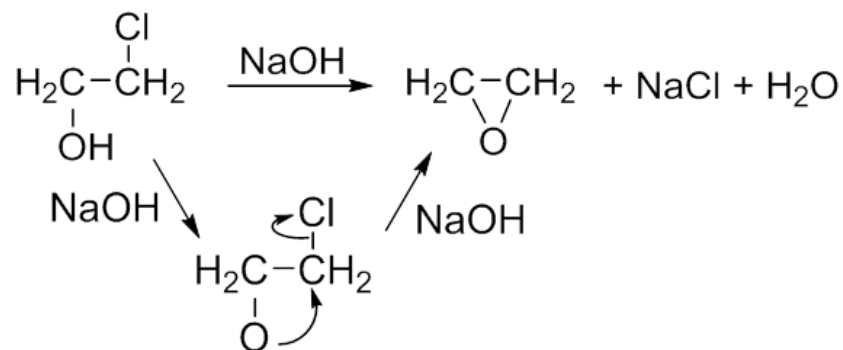
练习：合成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 的路线中哪一个更合理？



8. 卤代烃

8.4 卤代烃的亲核取代反应

如果底物本身含有亲核试剂和离去基团的部分，则可发生分子内的亲核取代反应。



若可以形成五元/六元环，则分子内反应常会优于分子间的反应。

反应过程：

