

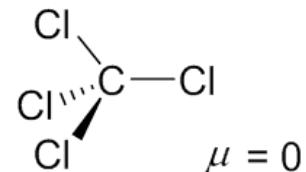
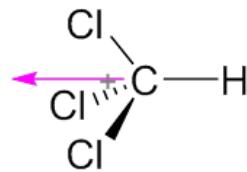
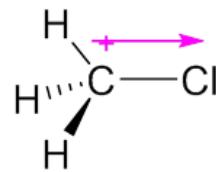
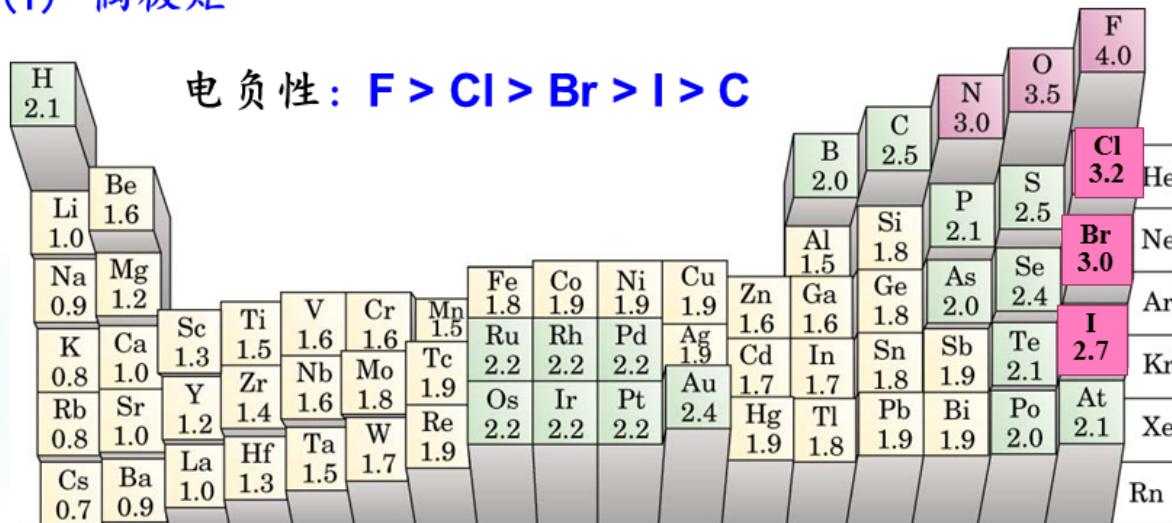
8. 卤代烃

### 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



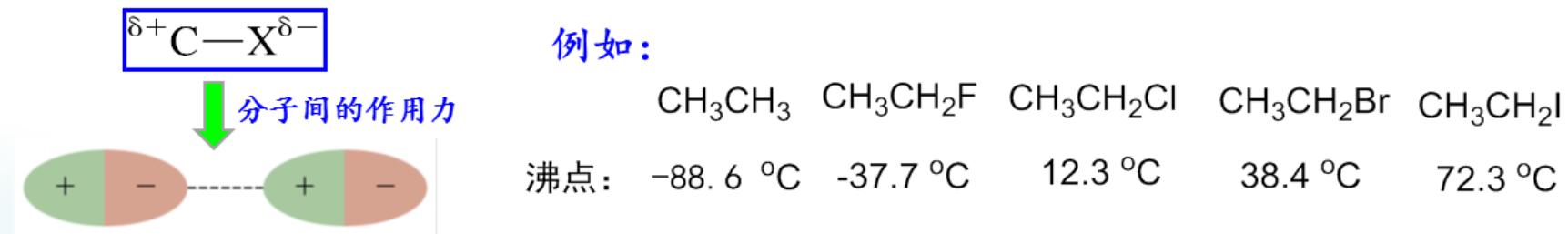
## 极性共价键

## 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。



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:  $1410 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$

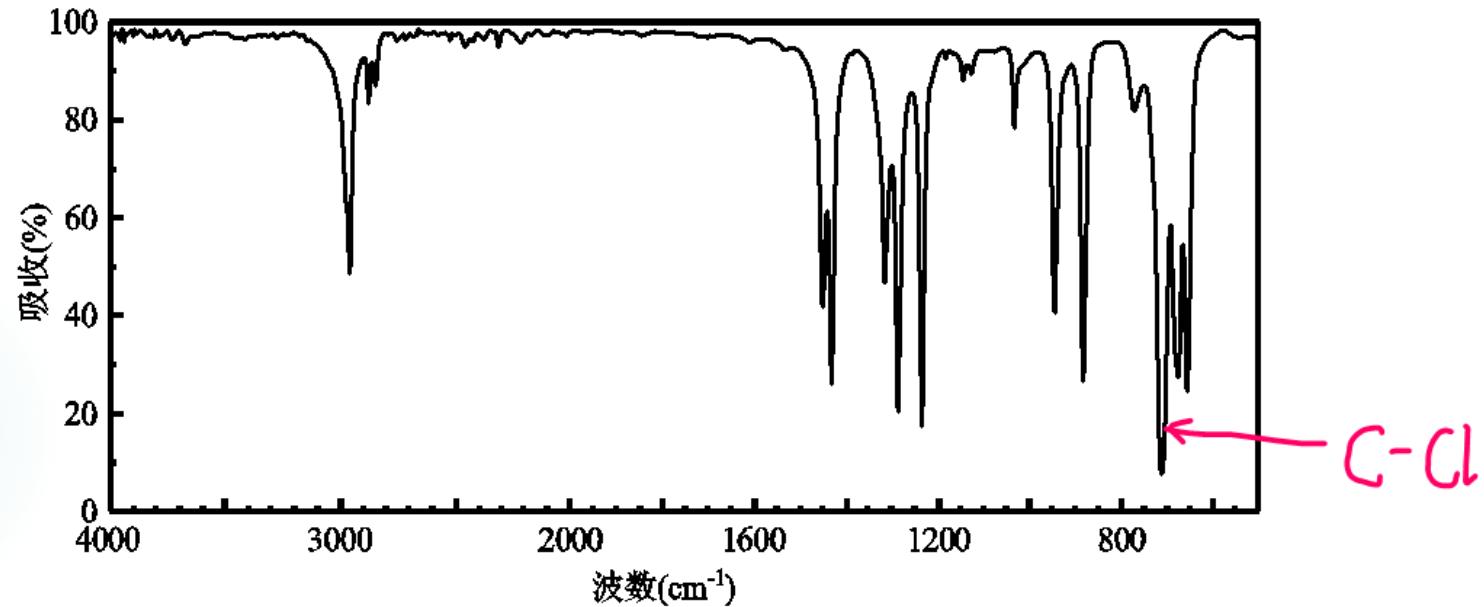
C—Cl:  $800 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$

C—Br:  $600 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$

C—I: 约  $500 \text{ cm}^{-1}$

## 8. 卤代烃

### 8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

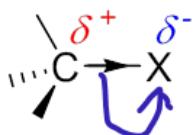


二氯乙烷的红外谱图

## 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



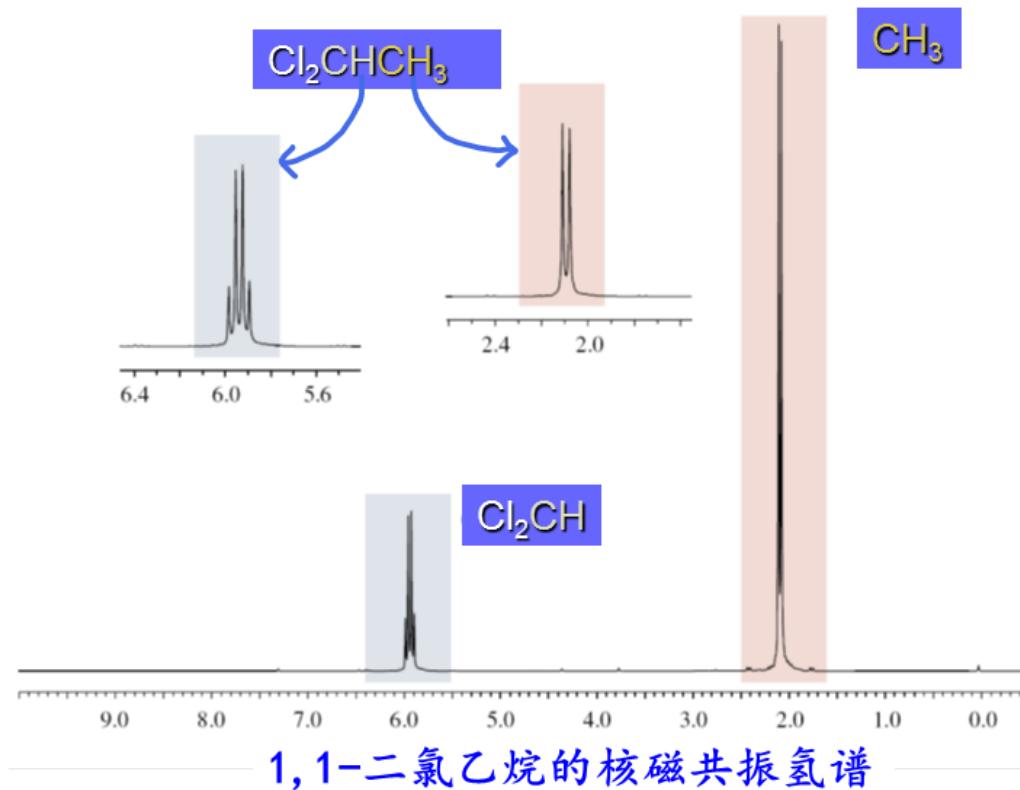
H的电子云密度越小，化学位移越大

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

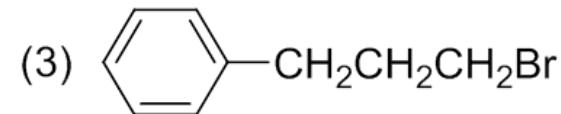
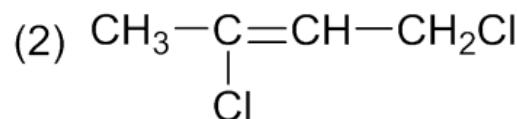
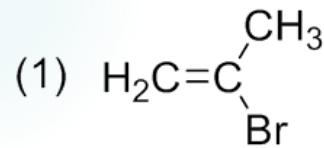


## 8. 卤代烃

### 8.3 卤代烃的物理性质和光谱性质

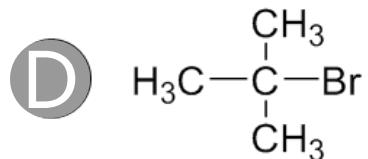
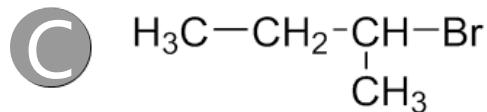
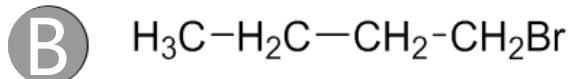
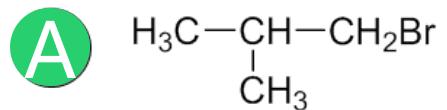
根据 $^1\text{H}\text{NMR}$ 信息，写出下列卤代烃的结构式：

- (1) 分子式： $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ;  $^1\text{H}\text{NMR}$ : 2.32 (3H, s), 5.35 (1H, s), 5.54 (1H, s)
- (2) 分子式： $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H}\text{NMR}$ : 2.18 (3H, s), 4.16 (2H, d,  $J = 7$  Hz),  
5.71 (1H, t,  $J = 7$  Hz)
- (3) 分子式： $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ ;  $^1\text{H}\text{NMR}$ : 2.15 (2H, m), 2.75 (2H, t,  $J = 7$  Hz),  
3.38 (2H, t,  $J = 7$  Hz), 7.22 (5H, m)。



单选题 2分

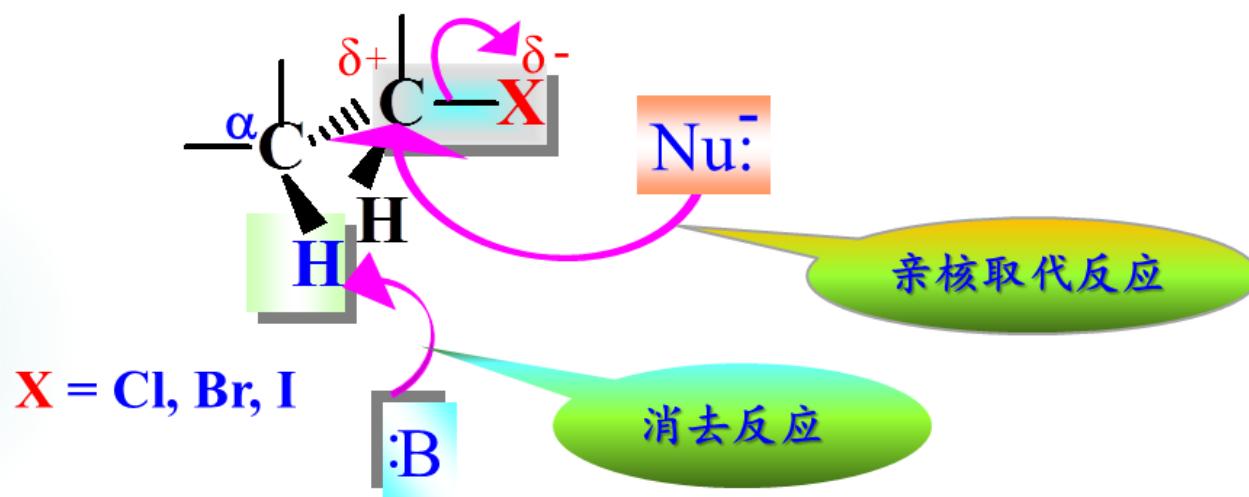
化合物A的分子式为 $C_4H_9Br$ ，它的 $^1H$  NMR谱图数据:  $\delta$  1.04 (二重峰, 6H);  $\delta$  1.93 (多重峰, 1H);  $\delta$  3.33 (二重峰, 2H)。A的结构式是( )。



## 8. 卤代烃

一卤代烷烃的主要反应性质：

- (1) 极性的C<sub>sp3</sub>-X键倾向发生异裂
- (2) α-C的C-H键受C-X键影响也易发生异裂



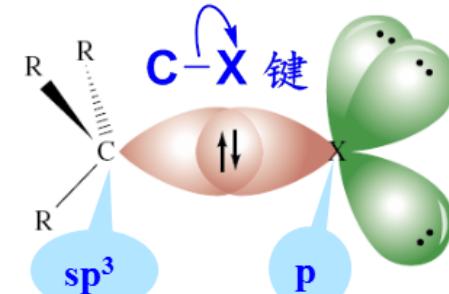
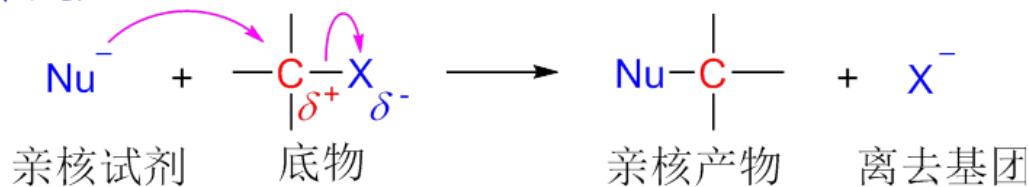
注：卤代烃的官能团是X，与C-X键相邻的碳原子标记为α-C。

## 8. 卤代烃

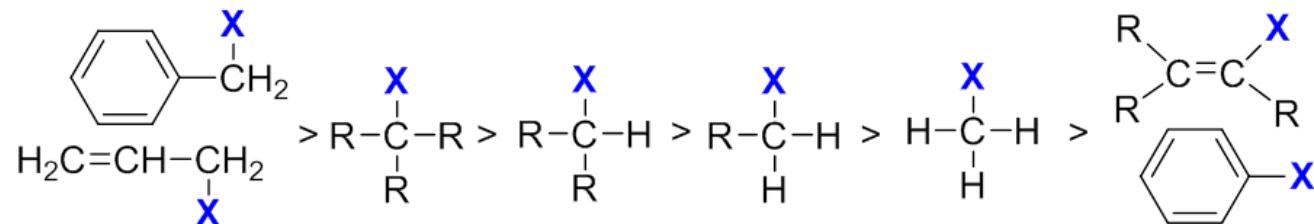
### 8.4 卤代烃的亲核取代反应

#### 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。

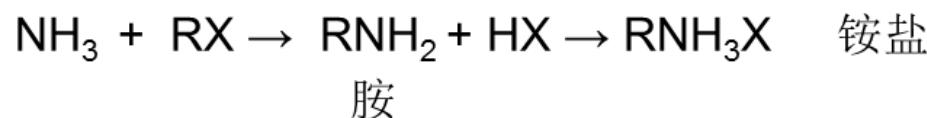
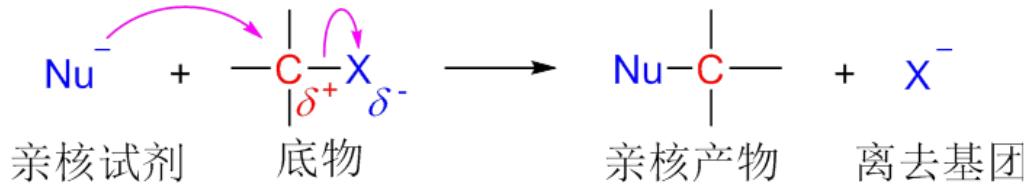
离去基团 (leaving group, L) : 反应中被取代并以  $\text{X}^-$  形式离去的卤离子。

亲核取代反应 (nucleophilic substitution,  $\text{S}_{\text{N}}$ ) : 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：

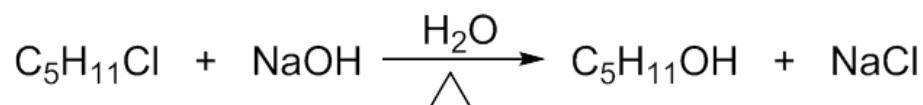


## 8. 卤代烃

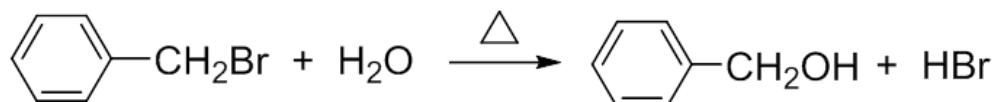
### 8.4 卤代烃的亲核取代反应

#### (2) 典型实例

##### 1. 水解反应

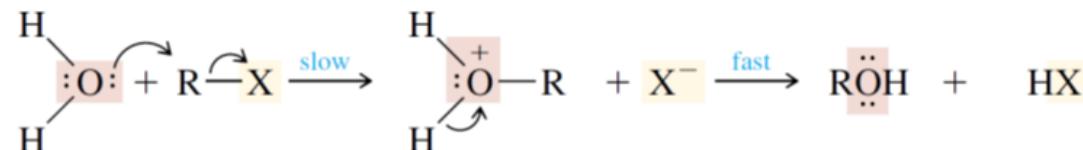


卤代烃与强碱的水溶液共热水解，卤原子被羟基(-OH)取代生成醇。



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。

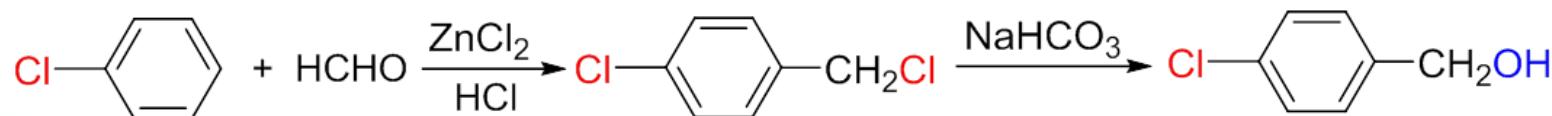
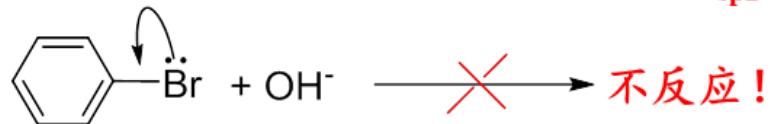
中性的 $\text{H}_2\text{O}$ 作为亲核试剂，反应过程：



## 8. 卤代烃

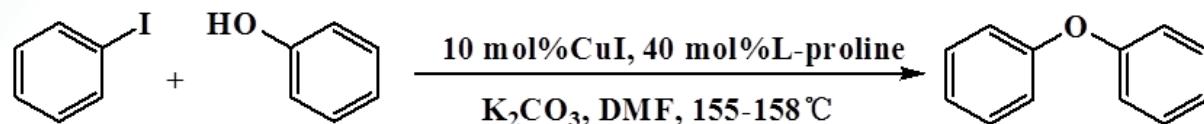
### 8.4 卤代烃的亲核取代反应

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

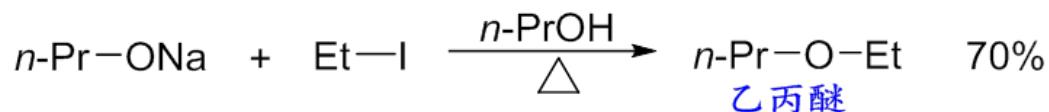
低活性的 $C_{sp^2}-X$ 键，需要催化剂才能反应，如乌尔曼反应（Ullmann reaction）：



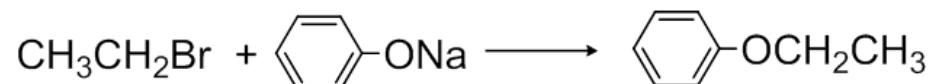
## 8. 卤代烃

### 8.4 卤代烃的亲核取代反应

#### 2. 与醇钠作用

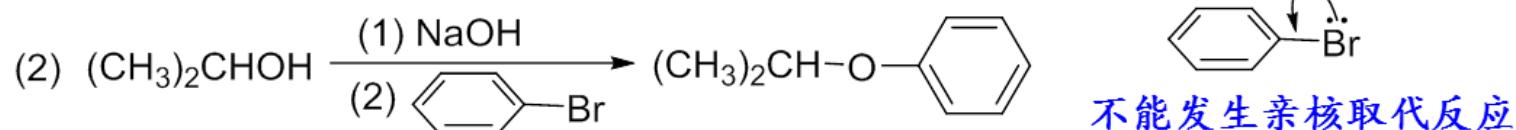
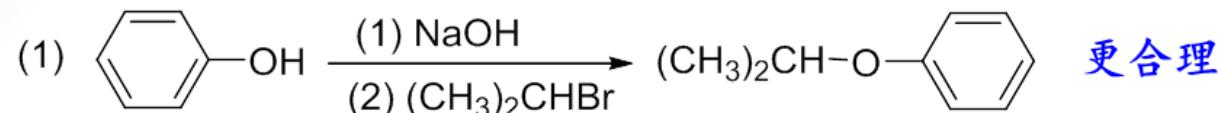


在无水条件下，卤代烃与醇钠在相应醇溶液中反应，是制备醚、特别是混合醚的常用方法，称为威廉森(Williamson)合成，例如：



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。

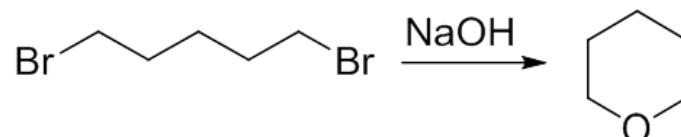
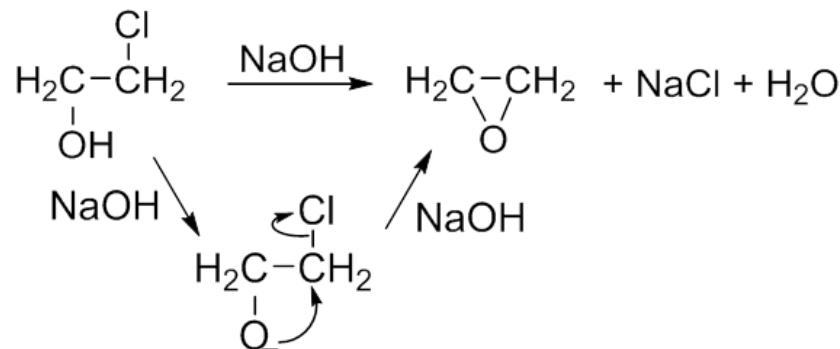
练习：合成  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  的路线中哪一个更合理？



## 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：

