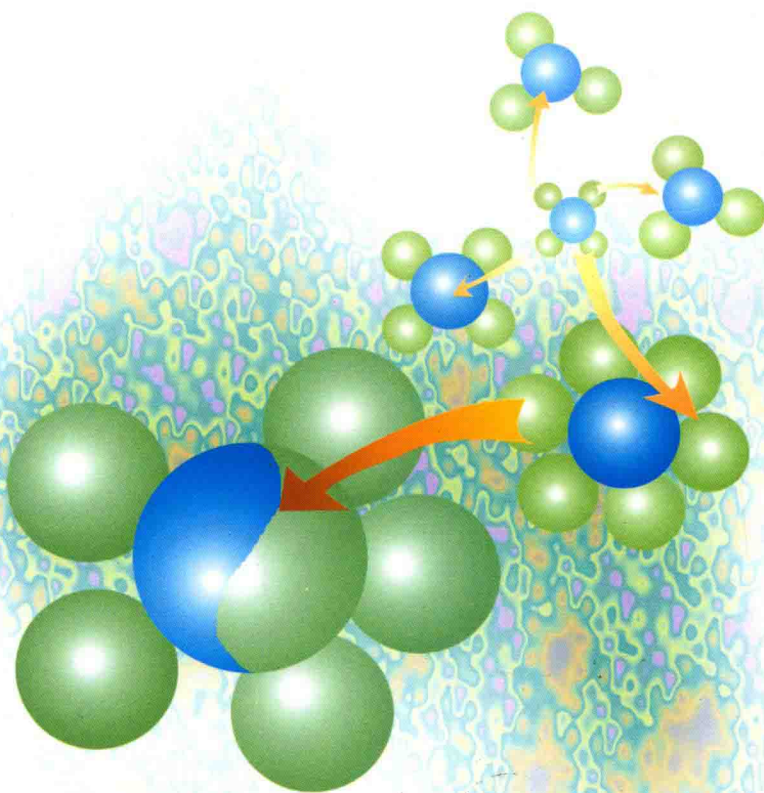


· 高等学校专业教材 ·

精细有机合成

· 王 建 新 主 编 ·



 中国轻工业出版社

高等学校专业教材

精细有机合成

王建新 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

精细有机合成/王建新主编. —北京: 中国轻工业出版社,
2007. 4

高等学校专业教材

ISBN 978-7-5019-2621-3

I. 精… II. 王… III. 精细化工: 有机化工-有机合成-高等学校-教材
IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 15630 号

责任编辑: 劳国强 王 淳 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔 云
版式设计: 刘 静 责任校对: 方 敏 责任监印: 胡 兵

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京市卫顺印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2007 年 4 月第 1 版第 6 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 18.25

字 数: 422 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-2621-3/TQ·184 定价: 36.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

E-mail: club@chlip.com.cn

• 如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换 •

70221J4C106ZBW

前 言

随着科学技术的不断发展,化学工业产品发生了结构性的变化,精细化工产品越来越受到重视,产值的比重逐年提高,精细化学品工业已作为一个部门从化学工业中分化出来。轻工业的许多行业都与精细化学品的研究和应用有关,如表面活性剂、食品添加剂、纺织助剂、印刷油墨、感光材料、化妆品、香料香精、染料颜料等,因此轻工系统的院校开设精细化学品合成方面的课程,以加强在专业学科基础理论方面的教学,对于拓宽学生专业面,加深学生对精细化工的了解,是十分必要的。

精细化工产品的范围十分广泛,涉及行业有几十个,以60~80学时数为限的《精细有机合成》教材很难一一介绍各行业的精细化学品的合成。本书作为轻工系统工科院校的化学工程和工艺专业基础课教材,以精细化学品的合成化学为主,辅以合成工艺,并系统介绍精细有机合成其余各个处理环节的方法。从属各行业一些特殊化学品的合成工艺,可根据学校专业方向的不同,作适当的补充和调节。在此不尽数罗列。

参加本书编写的同志如下:无锡轻工大学刘学明(第二章,精细有机合成的基本反应);郑州轻工业学院陈丽英(第三章,有机金属化合物的反应;第十章,有机合成中的分离和提取);无锡轻工大学蒋平平(第四章,碳负离子型延伸碳链反应;第八章,精细有机合成中的溶剂效应与催化;第十一章,精细化工新产品的研制开发);齐齐哈尔轻工业学院邓启刚(第五章,碳正离子型缩合—延伸碳链反应);无锡轻工大学刘湘(第六章,立体异构型化学品的合成);无锡轻工大学孙培冬(第七章中计算机与有机合成设计部分);无锡轻工大学刘松琴(第九章,有机合成特殊技术);无锡轻工大学王建新(第一章,绪言;第七章,有机合成的设计),并统筹全书。

由于编者水平有限,错误和缺点在所难免,恳求广大读者批评指正。

编 者

1999.8

目 录

第一章 绪言	(1)
1.1 精细有机合成的范畴	(1)
1.2 精细有机合成的特点	(1)
1.3 精细有机合成的原料来源	(2)
1.4 精细有机合成在国民经济中的作用	(3)
主要参考文献	(4)
第二章 精细有机合成的基本反应	(5)
2.1 概述	(5)
2.2 磺化/硫酸化反应	(5)
2.2.1 概述	(5)
2.2.2 磺化/硫酸化试剂	(6)
2.2.3 磺化/硫酸化反应原理与副反应	(7)
2.2.4 影响磺化/硫酸化反应的因素	(9)
2.2.5 工业磺化/硫酸化反应	(13)
2.3 硝化和亚硝化反应	(14)
2.3.1 概述	(14)
2.3.2 硝化反应原理与副反应	(15)
2.3.3 硝化方法	(16)
2.3.4 影响硝化反应的因素	(19)
2.3.5 亚硝化	(21)
2.4 卤化反应	(23)
2.4.1 概述	(23)
2.4.2 卤化剂	(23)
2.4.3 芳环上的取代氯化反应	(24)
2.4.4 脂肪烃及芳环侧链的取代氯化	(26)
2.4.5 置换氯化	(27)
2.4.6 加成氯化 and 溴化	(29)
2.4.7 氟化、溴化和碘化	(29)
2.5 氧化反应	(30)
2.5.1 概述	(30)
2.5.2 液相空气氧化	(31)
2.5.3 气相空气氧化	(32)
2.5.4 化学氧化	(35)
2.5.5 电解氧化	(36)

2.6 氢化和还原反应	(36)
2.6.1 概述	(36)
2.6.2 催化氢化	(37)
2.6.3 化学还原反应	(41)
2.7 氨解和胺化反应	(43)
2.7.1 概述	(43)
2.7.2 羟基化合物的氨解	(43)
2.7.3 加成胺化	(45)
2.7.4 取代氨解	(46)
2.7.5 直接氨化	(47)
2.8 酰化和酯化反应	(49)
2.8.1 概述	(49)
2.8.2 <i>N</i> -酰化反应	(49)
2.8.3 酯化反应	(53)
2.9 水解反应	(59)
2.9.1 概述	(59)
2.9.2 脂链上卤基的水解	(59)
2.9.3 芳环上卤基的水解	(61)
2.9.4 芳环上磺基、硝基和氨基的水解	(63)
2.9.5 酯的水解	(64)
2.9.6 碳水化合物水解	(65)
主要参考文献	(66)
综合性例题	(66)
习题	(68)
第三章 有机金属化合物的反应	(71)
3.1 一般原理	(71)
3.1.1 有机金属化合物的分类	(71)
3.1.2 有机金属化合物的一般制法	(71)
3.2 有机镁化合物	(72)
3.2.1 格氏试剂的结构	(72)
3.2.2 格氏试剂的制备	(73)
3.2.3 格氏反应	(73)
3.3 有机锂化合物	(77)
3.3.1 结构和反应性	(77)
3.3.2 有机锂化合物的制备	(77)
3.3.3 有机锂化合物在有机合成中的应用	(78)
3.4 有机锌和有机镉化合物	(79)
3.4.1 结构,反应性和制备	(79)
3.4.2 有机锌和有机镉化合物在有机合成中的应用	(80)

3.5 有机铜化合物	(81)
3.5.1 结构和反应性	(81)
3.5.2 有机铜化合物的制备	(81)
3.5.3 有机铜化合物在有机合成中的应用	(83)
3.6 过渡金属羰基化合物	(85)
3.6.1 结构与类型	(85)
3.6.2 羰基化合物的制备	(86)
3.6.3 过渡金属羰基化合物的反应及其应用	(87)
3.7 其它金属有机化合物	(89)
3.7.1 有机铝化合物	(89)
3.7.2 过渡金属 π -络合物	(90)
3.7.3 合成材料中应用的金属有机化合物	(91)
3.7.4 金属有机聚合物	(92)
主要参考文献	(93)
习题	(93)
第四章 碳负离子型延伸碳链反应	(95)
4.1 碳负离子化学基本原理	(95)
4.1.1 形成碳负离子的内在条件	(95)
4.1.2 形成碳负离子的外界条件	(96)
4.2 C-烷基化反应	(97)
4.2.1 活泼亚甲基化合物的碳烷基化作用	(98)
4.2.2 影响活泼亚甲基化合物烷基化的因素	(99)
4.2.3 含一个羰基的化合物和腈的 α -碳烷基化	(100)
4.3 酰基化反应	(102)
4.4 缩合反应	(102)
4.4.1 Knoevenagel 反应	(103)
4.4.2 Claisen 反应	(104)
4.4.3 Stob 反应	(106)
4.4.4 Dickmann 缩合	(106)
4.4.5 Thorpe 反应	(107)
4.4.6 Darzens 反应	(107)
4.4.7 Perkin 反应	(108)
4.4.8 羟醛缩合	(108)
4.4.9 酯与醛酮缩合反应	(110)
4.5 Micheal 反应	(111)
4.6 Wittig 反应	(112)
主要参考文献	(114)
习题	(115)
第五章 碳正离子型缩合-延伸碳链反应	(117)

5.1 基本原理及碳正离子的来源	(117)
5.2 Fricdel - Crafts 烷基化反应	(119)
5.2.1 烷基化剂与催化剂	(119)
5.2.2 Fricdel - Crafts 烷基化反应历程及特点	(123)
5.2.3 Fricdel - Crafts 烷基化反应应用举例	(127)
5.3 Fricdel - Crafts 酰化反应	(132)
5.3.1 反应历程	(133)
5.3.2 影响因素	(134)
5.4 醛酮的缩合	(139)
5.4.1 醛酮自身缩合	(139)
5.4.2 交叉缩合	(140)
5.4.3 醛酮与酰氯或酸酐的缩合	(141)
5.4.4 与 α -甲基吡啶及类似化合物的反应	(142)
5.5 Mannich 反应	(143)
5.5.1 反应机理及反应物结构	(143)
5.5.2 Mannich 反应在有机合成中的应用	(145)
5.6 烯烃的自身缩合	(147)
5.6.1 反应历程	(148)
5.6.2 合成实例	(148)
5.7 其它类型的碳正离子型缩合反应	(149)
5.7.1 Prins 反应	(149)
5.7.2 Hoesch 反应	(151)
5.7.3 Gattermann 反应	(152)
5.7.4 Vilsmeier 反应	(153)
5.7.5 Rieche 反应	(154)
5.7.6 Duff 反应	(154)
主要参考文献	(155)
习题	(155)
第六章 立体异构型化学品的合成	(157)
6.1 引言	(157)
6.2 顺反异构型化合物的合成	(157)
6.2.1 顺反异构型烯烃的合成	(158)
6.2.2 顺反异构型环状化合物的合成	(159)
6.3 光学活性化合物的合成	(160)
6.3.1 概论	(160)
6.3.2 由手性反应物开始的不对称合成	(162)
6.3.3 在手性助剂作用下的不对称合成	(163)
6.3.4 手性试剂用于不对称合成	(166)
6.3.5 不对称催化反应	(168)

主要参考文献	(172)
习题	(172)
第七章 有机合成的设计	(173)
7.1 有机合成设计的两种思考方法	(173)
7.2 逆向合成分析的常用符号和术语	(176)
7.2.1 有关官能团方面的转换	(176)
7.2.2 有关碳链部分的逆向分析	(178)
7.3 切断与合成子	(179)
7.4 有机合成设计中的策略	(181)
7.4.1 官能团的保护	(181)
7.4.2 导向基团的使用	(184)
7.5 合成路线的选择	(185)
7.6 有机合成设计示例	(187)
7.6.1 增白剂巴松	(187)
7.6.2 红没药醇	(188)
7.6.3 聚阳离子-14	(189)
7.6.4 季铵盐-62	(190)
7.7 计算机与有机合成设计	(190)
7.7.1 图形	(191)
7.7.2 结构辨认	(192)
7.7.3 合成策略选择	(192)
7.7.4 反应的选择与评价	(192)
7.7.5 化学反应数据库	(192)
主要参考文献	(193)
习题	(194)
第八章 精细有机合成中的溶剂效应与催化	(196)
8.1 溶剂的分类和性质	(196)
8.2 精细有机合成中的溶剂效应	(197)
8.2.1 溶剂和溶质之间的相互作用力	(197)
8.2.2 离子化及离解作用	(197)
8.2.3 偶极非质子溶剂与离子或分子的作用	(198)
8.2.4 溶剂对反应速度的影响	(199)
8.3 溶剂对反应产物结构及立体化学的影响	(202)
8.4 有机反应对溶剂的要求	(203)
8.5 精细有机合成与催化	(203)
8.6 均相催化作用	(204)
8.6.1 均相酸碱催化作用	(204)
8.6.2 均相络合催化作用	(205)
8.6.3 金属络合物催化剂及催化作用	(205)

8.7 多相催化作用	(206)
8.7.1 固体催化剂的作用	(206)
8.7.2 固体催化剂的特性	(207)
8.7.3 固体催化剂的组成	(208)
8.7.4 固体催化剂制备	(209)
8.8 相转移催化	(210)
8.8.1 相转移催化原理及相转移催化剂	(210)
8.8.2 相转移催化反应条件选择	(212)
8.8.3 相转移催化在精细有机合成中的应用	(213)
主要参考文献	(216)
习题	(216)
第九章 有机合成特殊技术	(218)
9.1 有机光化学合成	(218)
9.1.1 光化学反应的原理和方法	(218)
9.1.2 光量子效率	(221)
9.1.3 光化学反应的主要影响因素	(222)
9.1.4 工业光有机合成	(223)
9.2 有机电化学合成	(224)
9.2.1 有机电化学合成反应类别及过程	(224)
9.2.2 电极界面(双电层)的结构及有机电化学的研究方法	(226)
9.2.3 有机电化学合成技术及主要影响因素	(228)
9.2.4 间接电解有机合成	(230)
9.2.5 电有机合成的优缺点	(231)
9.2.6 工业电有机合成	(231)
主要参考文献	(232)
第十章 有机合成中的分离和提取	(233)
10.1 精细有机合成中分离和提取的重要性	(233)
10.2 提取	(233)
10.2.1 基本原理	(234)
10.2.2 影响因素	(235)
10.2.3 提取方法	(236)
10.2.4 提取操作中常出现的问题	(237)
10.3 蒸馏	(238)
10.3.1 概述	(238)
10.3.2 基本原理	(238)
10.3.3 基本类型	(240)
10.4 分馏	(250)
10.4.1 基本原理	(250)
10.4.2 分馏的效率	(250)

10.4.3 分馏柱的类型	(252)
10.5 结晶, 升华纯化	(253)
10.5.1 结晶	(253)
10.5.2 升华	(257)
10.6 其它分离提纯方法	(258)
10.6.1 层析法	(259)
10.6.2 膜分离	(262)
10.6.3 超临界流体萃取	(263)
10.6.4 泡沫吸附分离	(264)
主要参考文献	(265)
第十一章 精细化工新产品的研制开发	(267)
11.1 新产品开发的基础工作	(267)
11.1.1 选题	(267)
11.1.2 精细化工信息收集	(268)
11.2 精细化工产品预测和技术合成方案调查	(269)
11.2.1 精细化工产品的市场预测	(269)
11.2.2 精细化工产品技术方案及供求动向调查	(274)
11.3 精细化工产品研究方法	(275)
11.3.1 产品小试	(275)
11.3.2 中试放大	(276)
11.3.3 生产性试验	(277)
11.4 精细化工产品的发展规律	(279)
主要参考文献	(280)

第一章 绪 言

1.1 精细有机合成的范畴

自然界为人类的生存提供了大量的物质财富,例如煤、石油、天然气以及无穷无尽的动植物资源,它们中包含了大量的有机化合物,正是这些物质养育了人类,带来了人类社会的现代文明和繁荣。

天然存在的有机化合物数量虽然很多,但种类有限,而且大多以复杂的形式混合存在,难以满足现代科学技术、工农业生产以及人们日常生活的需要。目前,人类所需的绝大部分有机化合物纯品,几乎都依靠人工进行制备。人们根据有机化合物分子的结构,利用价廉易得的原料,加工制取所需有机化合物的工作,称为有机合成。

有机合成对社会发展有不可估量的意义。以石油化工为基础而发展起来的大规模合成工业称为大化工,它包括原油的裂解、分馏;烷烃的脱氢、重整;乙烯的聚合以及许多生产量非常大且结构比较简单的通用中间体的合成等。那些以大化工生产的中间体为起始物再进行深加工,生产批量较小、纯度或质量要求较高、附加值较高的有机化学品的合成称为精细化学品合成,即精细有机合成。

精细有机合成最早以医药、染料、香料、农药等行业为主。随着科学技术的发展,它的范围不断扩大,涉及的行业已包括医药、兽药、农药、染料、涂料、有机颜料、油墨、香料、乳化剂、洗涤剂、化妆品、食品添加剂、饲料添加剂、塑料添加剂、石油添加剂、高分子改性剂、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、燃料添加剂、阻燃剂、生化材料等。由此可见,精细有机合成的范围相当广泛。

1.2 精细有机合成的特点

有机精细化学品的生产,从总体来说,与大化工的生产有许多不同,它是由化学合成,剂型加工和商品化三部分组成。在这三者中,化学合成是后两者的基础,是从根本上提高精细化工水平的必要条件,因此本书仅涉及精细化学品生产的第一部分即精细有机合成方面;后两部分的内容,可参考其它有关专业书籍。

精细有机合成具备以下特点:

(1) 小批量,多品种 精细化学品一般的年产量为几吨至几百吨,有些小品种仅以公斤计。为了满足多方面的需要,它们不可能像大化工产品那样大批量生产,而是有针对性地生产各种具有特殊功能的专用化学品,如表面活性剂,现已有五千多个具有明确化学结构的品种;有不同化学结构的染料品种也有五千多个。不断开发新的精细化学品是精细有机合成的一个特点。

(2) 高技术密集度 精细有机化学品合成的高技术密集度主要体现在整个生产流程

长,涉及的单元反应和单元操作多,中间体和终产物质量要求高。从原料的选择到最终产品的检验,中间需要多学科的理论知识和专业技能,如多步合成、分离纯化、分析检测等,因此精细化学品合成的技术垄断性强,大部分精细化学品的合成均受专利保护。

(3) 高附加值 附加值是指在产品产值中扣除原材料、税金、设备和厂房折旧后剩余部分的价值。大部分精细化工产品附加值很高,有些产品的利润率甚至可达200%~300%。在这些产品的生产中,原材料的费用、动力和劳动力的消耗都占次要地位。精细化工产品利润高的原因,很大程度上来源于它的高技术含量和技术垄断。

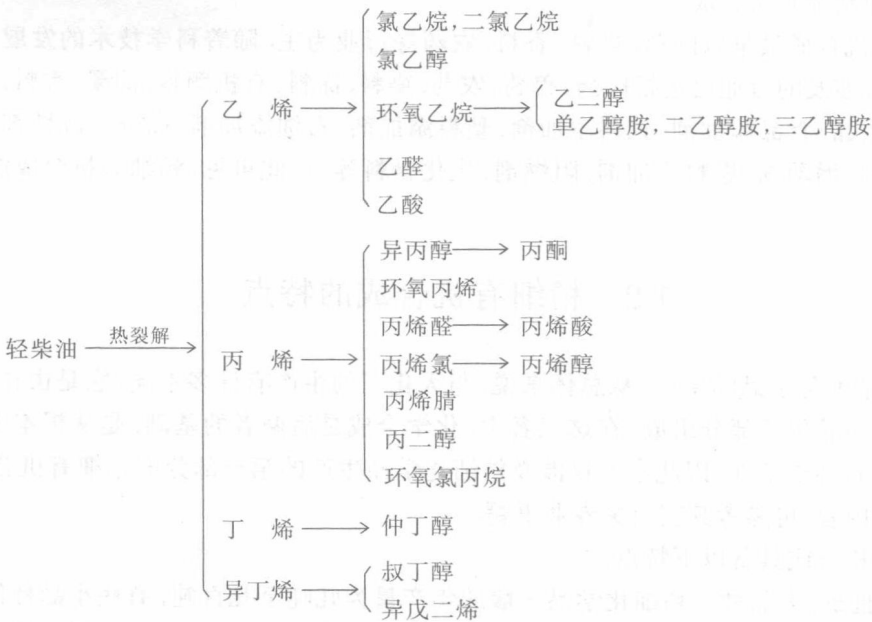
1.3 精细有机合成的原料来源

粗细有机合成的原料主要是来自石油、煤、天然气和农副产品的初级制品,或将这些初级产品经简单反应而制得的制品。常用原料简要叙述如下:

1. 石油加工

石油中含有几万种化合物,以烷烃和少量芳烃类碳氢化合物为主,另有一些含氮和含硫化合物。石油加工是将原油经过常压和减压精馏,首先分割为若干馏分;然后取适当馏程的馏分,再进一步加工为各种基本化工原料和石油制品。常用精细化工原料主要由以下两种方法制得:

(1) 热裂解 热裂解是将直馏汽油、轻柴油、减压柴油等原料加热至750~800℃,将其裂解为低碳烯烃和二烯烃等化工原料。

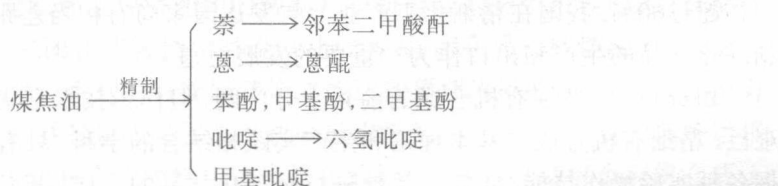


(2) 催化重整 催化重整是将原料油和直馏汽油在催化剂作用下,重整成为苯、甲苯和二甲苯等芳烃。



2. 煤加工

煤在炼焦炉内在隔绝空气下进行高温炼焦(1000~1200℃), 除得到焦炭外, 还可得到粗苯和煤焦油。煤焦油经精制后, 可得下列精细化工原料:

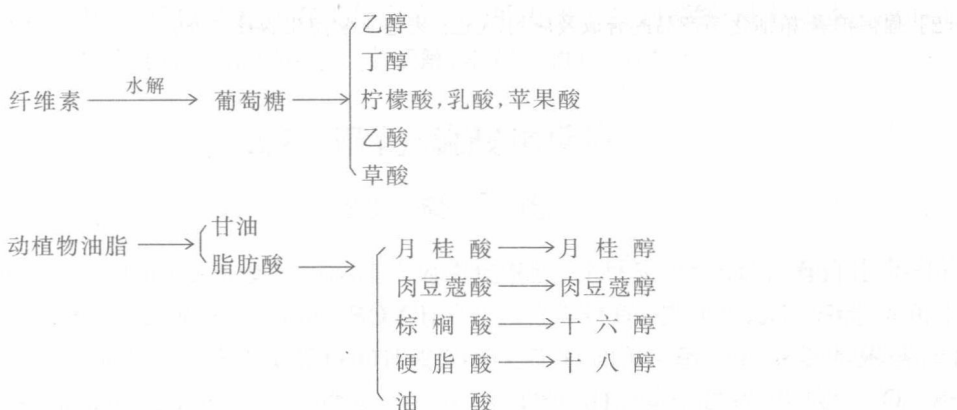


3. 天然气的利用

天然气是贮存于地下的可燃性气体, 它的主要成分是甲烷, 可直接用于制取各种氯代甲烷(二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳)、甲醇、甲醛等精细化工原料。

4. 农副产品的利用

农副产品中的纤维素和动植物油脂经发酵或水解后可提供许多廉价的精细化工原料。



1.4 精细有机合成在国民经济中的作用

自20世纪70年代末以来, 一场以高技术为中心的新技术革命已在世界各地展开, 在高新

技术发展的同时,对推动各国的社会经济起着极其重要的作用,如已确定为21世纪高技术领域的新材料技术、能源技术、激光技术、航天技术、生物技术、信息技术和自动化技术等,都与精细化工产品有密切的关系。精细化学品的作用有以下几方面:

(1) 是终产品中必不可少的关键成分 如治疗前列腺炎的前列腺素,低糖、低热量的二肽类甜味剂天冬甜素等,这些关键成分的合成成功,可开发出许多升级换代的系列产品,从而满足市场的需要,带动相关产业的发展。

(2) 可增加或赋予各种材料以特殊的性质 例如,可促进高分子化合物交联的交联剂DMDPB及其衍生物,塑料工业中的稳定剂和增塑剂邻苯二甲酸酯类,能感应极微红外线的感光剂福氏蓝等,这些成分的加入,可大大地提高产品的品质。

(3) 能促进技术的发展 例如印刷行业中的热敏和光敏染料,人造皮肤中的聚脑酰胺类物质,电子液晶显示器中的新型液晶显示剂,细胞培养中的激动素和促进素等,对于该专业技术的发展起到了及其重要的作用。

(4) 可促进国家经济和技术的发展 从世界各国化学工业发展的趋势来看,精细化工的产值在整个化工系统中所占比例越来越大,发达国家早已达到50%,并在20世纪末或21世纪初超过60%。我国在精细化工产业上与发达国家尚有相当差距,然而我国已有许多企业以精细化学品的生产和出口作为一重要的发展之道。

由此可见,精细有机合成的前景十分广阔,但作为技术密集型的领域来说,任务还相当艰巨。精细有机合成是基本理论和生产实践相结合的学科,只有灵活运用基本知识,熟练掌握各种实验操作技能,才能有效地进行精细化学品的合成、开发和应用,为发展我国的精细化工产业作出贡献。

主要参考文献

[1] 殷宗泰.精细化工概论.北京:化学工业出版社,1984

[2] 程侣柏等.精细化工产品的合成及应用.大连:大连工学院出版社,1987

第二章 精细有机合成的基本反应

2.1 概 述

精细有机化工产品繁多,更新又快,涉及范围广,从脂肪族、芳香族到杂环化合物无所不含。其合成过程中运用的反应方式、种类较多,从取代、加成、消除到重排反应几乎都有。但是,从有机合成的角度来看,任何一种精细有机化学品都可以看成是一个或多个基本有机反应的产物,都不外乎是一些单元反应的排列与组合的结果。如同化工单元操作是化工生产的最基本要素一样,精细有机合成基本反应也是精细有机化学品合成的基础。通过这些基本反应和有机合成技术,才能实现各种各样精细有机化学品的生产。

向有机物分子中引入官能团和实现官能团的转换是有机合成的一个重要内容。在某些情况下,使分子中某些部位官能团化或转换相对说来比较容易;而在另一些情况下,官能团化则几乎是不可能的,只能通过一系列的官能团转换才能达到预期的目的。常常许多精细有机化学品的合成需要这种技巧,并且这也是提高有机合成水平的一个方面。掌握和熟练运用各种基本反应才是提高官能团化和官能团转化这一技巧的捷径,同时也是每个有机合成工作者所必须具有的基本素质。

在精细有机化工中,常见的基本反应有:磺化/硫酸化、硝化和亚硝化、卤化、氧化、氢化和还原、羟基化、酰化与酯化、氨解和氨化、水解等。本章将着重介绍这些基本反应的原理、应用范围和目的、影响反应的各种内外在因素,探讨工业上如何实施这些主反应,以及怎样减少或避免副产物的生成,并辅以一定的精细化工生产的实例和习题。关于这些反应的细节和机理方面的主要内容,可以从经典有机化学或有关的专著中找到答案;对于某些反应的工业实施细节可以从专业课或参考书中进一步了解,本章不再详细讨论。

2.2 磺化/硫酸化反应

2.2.1 概 述

向有机物分子中引入 SO_3 基团的反应称为磺化/硫酸化反应。磺化是在有机化合物分子中引入磺基($-\text{SO}_3\text{H}$)或磺酰卤基(如 $-\text{SO}_2\text{Cl}$)的任何化学过程,既可生成 $\text{C}-\text{S}$ 键,亦可生成 $\text{N}-\text{S}$ 键,分别得到磺酸化合物(RSO_2OH 或 ArSO_2OH)和 $\text{N}-$ 磺酸盐或氨基磺酸盐(如 RNHSO_3Na)。硫酸化是在有机化合物分子中引入 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 的化学过程,生成 $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ 键,得到的产物是硫酸烷酯(ROSO_3H)或盐。这实际上是根据反应产物结构不同而区分成磺化和硫酸化,本质应属同一类反应。

引入 SO_3 基团的方法主要有以下几种:

- 有机物分子与 SO_3 或含 SO_3 的化合物作用;
- 有机物分子与含 SO_2 的化合物作用;

- 通过缩合与聚合的方法;
- 含硫的有机化合物氧化。

其中较常用的方法是第一种,本节磺化/硫酸化反应就是指这种方法,对于其它方法可以参考其它章节。

能够进行磺化/硫酸化反应的有机物很多,可以是脂肪族的烷烃、卤代烃、环氧烃、烯烃、脂肪酸酯、羟基化合物如醇、醇醚等;也可以是芳香族的苯环、萘环、蒽醌及其取代物;杂环化合物如呋喃、噻吩、吡啶等也能进行这一反应。不同的有机物可以得到不同结构和性能的磺化/硫酸化产物,在精细化工中分别具有不同的用途。

有机物分子中引入 SO_3 基团可以增加产物的水溶性、酸性及表面活性。按照HLB值(亲水亲油平衡值)理论,磺酸和硫酸基团属于亲水基团,向有机物中引入 SO_3 基团,即引入亲水基团,使得产物的HLB值增大,亲水性增强,即水溶性增加,例如,阴离子表面活性剂中很大一部分就是这样引入亲水基的,其中可以直接引入:



也可以间接引入: $\text{RCOCl} + \text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \longrightarrow \text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

有机物中引入磺酸基或硫酸酯基后也会显示一定的酸性,染料中酸性染料正是利用了这一点。这一类染料大多数有一个或多个磺酸基团,能溶于水,色泽鲜艳,色谱齐全,是最早发展起来的一种染料。

在精细化工生产中还借助磺化/硫酸化反应实现官能团转换如转变成羟基、氨基、氯基、硝基、氰基等,从而制得一系列有机中间体和精细化工产品。

在精细有机合成中利用硫酸酯的可水解性,为使某些反应易于进行,先在芳环上引入磺酸基,在完成特定反应后,再将磺酸基水解掉。磺化反应常用于芳环上位置选择性的反应,磺基作为导向基团。

磺化/硫酸化反应广泛用来合成表面活性剂、水溶性染料、食用香料和某些药物。磺化/硫酸化产品的产量极大,除可作为洗涤剂、乳化剂、渗透剂、润湿剂、分散剂、离子交换树脂外,也是染料、医药、农药工业的重要中间体,磺化/硫酸化基本反应在精细有机合成工业中占有十分重要的地位。

2.2.2 磺化/硫酸化试剂

磺化/硫酸化反应可用的试剂较多,现将工业上常用的几种作以介绍(如表2-1所示)。

(1) 三氧化硫 三氧化硫在气态时以单体形式存在,结构是以硫为中心的等边三角形,硫原子倾向于 π 键键合,具有很强的亲电性,进行磺化/硫酸化反应时活性高,释放热量较大。液态三氧化硫过于活泼,容易发生氧化、焦化等副反应,往往需要加入惰性溶剂稀释,常用的溶剂有液态二氧化硫、低沸点卤代烷和石蜡等,目前主要用于芳香族化合物的磺化。气态三氧化硫非常活泼,可与有机物等摩尔瞬间磺化/硫酸化,工业生产中常采用低浓度 SO_3 /干燥空气作磺化/硫酸化试剂,反应可定量进行。目前工业上,特别是表面活性剂工业中, SO_3 /干燥空气磺化/硫酸化试剂主要由两种方法制得:①以燃硫所得 SO_2 /空气经转化而得到;②用干燥空气从稳定的液态 SO_3 或65%发烟硫酸中气提 SO_3 而得到 SO_3 /干燥空气。

(2) 硫酸和发烟硫酸 硫酸是工业上常用的无机酸,一般有两种规格,即92%~93%的绿矾油和98%~100%的一水合物,活泼性相对较低,主要用于芳香族化合物的磺化。如果有