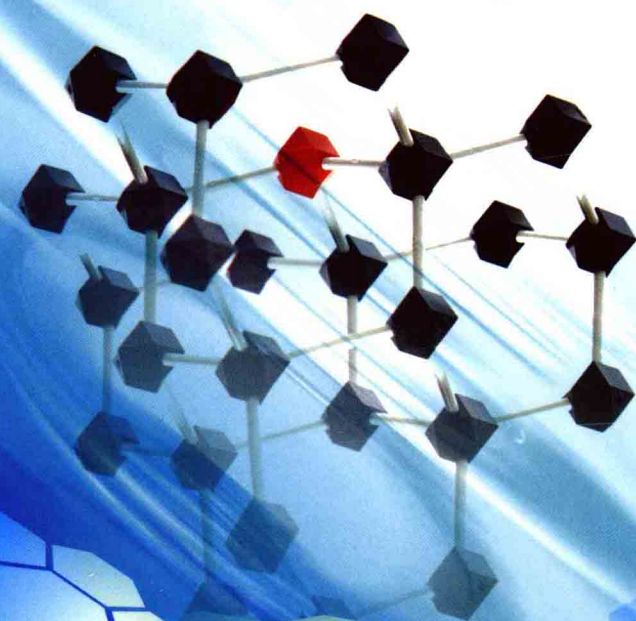


教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会
推荐“十一五”特色教材

轻化工产品合成原理与应用

QINGHUAGONG CHANPIN HECHENG YUANLI YU YINGYONG

● 辛 忠 主编



化学工业出版社

教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会
推荐“十一五”特色教材

轻化工产品合成原理与应用

辛 忠 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是为高等学校轻化工程专业编写的教材。本书根据基团化反应的原理及轻化工产品生产的特点,分别从轻化工合成反应理论基础、磺化反应、硝化反应、卤化反应、还原反应、氨解反应、烷基化反应、酰化反应、羟基化反应、酯化反应、重氮化与偶合等基本反应着手,由浅入深地对各基元反应历程、各种相关的化学基础理论及其生产工艺、重要设备以及来自生产第一线的典型产品生产工艺实例进行了合理的说明。

本书可作为高等学校轻化工程专业的专业课教材,也可作为有机合成专业、应用化学专业的选修或必修课教材,也是从事精细化工产品研究和生产的专业技术人员的必备参考书。

图书在版编目(CIP)数据

轻化工产品合成原理与应用/辛忠主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 6

教育部高等学校轻化工程专业教学指导分委员会推荐
“十一五”特色教材

ISBN 978-7-122-03240-9

I. 轻… II. 辛… III. 轻工业-化工产品-化学合成-高等学校-教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 103610 号

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 李 玥

责任校对: 周梦华

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 337 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是为高等学校轻化工程专业编写的教材。轻化工产品具有较高的经济效益和迅速增长的需求,是我国正在迅速增长的化学工业领域之一。为了适应国民经济和现代科学技术的高速发展,满足人民对物质、文化生活水平不断提高的要求,1998年,华东理工大学率先建立了轻化工程专业,为发展我国轻化工行业培养专门高级人才迈出重要一步。

本书是在2003年原讲义的基础上,结合实际讲授情况以及轻化2000、2001级同学们的教学反馈意见和建议,2007年又经专家多次讨论,确立了以添加剂化学与工程为研究方向,为适应轻化工程和添加剂化学与工程发展的要求,经本次修改而成。

任何一本基础学科的教材,都是从大量的材料中不断地筛选,抓住共性和特点,根据自身的教学经验和应用对象、范围编写而成。因为轻化工产品涉及的内容特别丰富,包括几十个门类,涉及数以万计的品种,应用领域也十分广泛。因此,取舍是一件很不容易的工作。但就其轻化工产品的合成过程来分析,则不外乎十几个基本的合成单元反应,所以本书根据基团化反应的原理及轻化工产品生产的特点,将内容选定为轻化工合成反应理论、磺化、硝化、卤化、还原、氨基化、烷基化、酰化、羟基化、酯化、重氮化与偶合等基本反应,包括绪论共12章,详细论述各基元反应历程、各种相关的化学基础理论及其生产工艺、重要设备,并列有较多来自生产一线的典型产品生产工艺实例。

本书可作为高等学校轻化工程专业的专业教材,也可作为有机合成专业、应用化学专业的选修或必修教材,也是从事精细化工产品研究和生产的专业技术人员的必备参考书。

本书是在博士生和硕士生的大力协助下由辛忠主编完成的,陆馨对本书第3、4、5章作了精心的修改,参加修编的有孟鑫、李娟、颜敏涯、李海容和王江波等,俞喜菊、李春、徐赟姬、唐仕东、吴雪、张于蓝、李永荣、李琳等也对本书提出许多有益的意见,曾丽娜、陈花在讲义打印、排版过程中做了大量工作,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,谬误之处敬请读者批评指正。

辛 忠

2008年5月于华东理工大学

目 录

第1章 绪论	1	3.4 磺化方法	44
1.1 轻化工程概念	1	3.4.1 磺化方法	44
1.2 轻化工程专业的历史	1	3.4.2 硫酸化方法	48
1.3 轻化工程范畴	2	3.5 磺化产物的分离方法	50
1.4 轻化工生产特点	2	3.6 烯烃用三氧化硫的取代磺化	50
1.5 轻化工合成原理的研究范围	3	3.7 烯烃与亚硫酸盐的加成磺化	51
思考题	3	3.8 链烷烃的磺氧化与磺氯化	51
第2章 轻化工合成反应的理论基础	4	3.9 脂肪醇的硫酸化	52
2.1 脂肪族亲核取代反应	4	3.10 不饱和油脂和脂肪酸酯的硫酸化	52
2.1.1 反应动力学与历程	4	思考题	52
2.1.2 影响反应的因素	6	第4章 硝化反应	54
2.2 芳香族亲电取代反应	9	4.1 硝化剂	54
2.2.1 苯的一元亲电取代反应	9	4.2 硝化反应过程	55
2.2.2 苯的二元亲电取代反应	15	4.2.1 硝化剂中的活泼质点	55
2.2.3 苯的多元亲电取代反应	22	4.2.2 硝化反应历程	56
2.2.4 稠环化合物的亲电取代反应	23	4.3 影响因素	56
2.2.5 其他类型的亲电取代反应	26	4.3.1 被硝化物的结构	56
2.3 芳香族亲核取代反应	26	4.3.2 硝化剂	56
2.3.1 反应动力学与历程	27	4.3.3 温度	57
2.3.2 对非氢的亲核置换反应	29	4.3.4 搅拌	57
2.4 自由基反应	29	4.3.5 硝酸比	57
2.4.1 反应历程	30	4.3.6 酸油比	57
2.4.2 生成C—X键的反应	32	4.3.7 硝化副反应	57
2.4.3 生成C—N键的反应	34	4.4 混酸硝化	58
2.4.4 生成C—O键的反应	34	4.4.1 混酸的硝化能力	58
2.4.5 生成C—S键的反应	36	4.4.2 混酸硝化反应器	60
思考题	36	4.4.3 硝化产物的分离与废酸处理	61
第3章 磺化反应	37	4.4.4 混酸硝化实例	61
3.1 磺化剂	37	4.5 有机溶剂中的硝化法	64
3.1.1 三氧化硫	37	4.6 稀硝酸硝化	64
3.1.2 硫酸和发烟硫酸	37	4.6.1 反应历程	64
3.1.3 氯磺酸	37	4.6.2 反应实例	65
3.1.4 其他	38	4.7 置换硝化法	65
3.2 磺化反应历程	38	4.7.1 磺酸基的置换硝化	65
3.2.1 磺化反应历程	38	4.7.2 重氮基的置换硝化	65
3.2.2 硫酸化反应历程	40	4.8 亚硝化反应	66
3.3 磺化反应的影响因素	41	4.8.1 酚类的亚硝化	66
3.3.1 被磺化物的结构	41	4.8.2 芳仲胺及叔胺的亚硝化	67
3.3.2 磺化温度	42	思考题	67
3.3.3 磺化剂的浓度和用量	42	第5章 卤化反应	68
3.3.4 辅助剂	43	5.1 芳环上的取代氯化	68

5.1.1 反应历程和催化剂	68	7.2.1 醇类的氨解	100
5.1.2 影响因素	69	7.2.2 酚类的氨解	101
5.1.3 反应实例	72	7.2.3 亚硫酸盐存在下的氨解	102
5.2 芳烃的侧链氯化	73	7.2.4 环氧烷类的氨解	103
5.2.1 反应历程	73	7.3 羰基化合物的氨解	103
5.2.2 影响因素	74	7.3.1 氢化氨解	103
5.2.3 反应实例	74	7.3.2 酰胺的霍夫曼重排反应	104
5.3 烷烃的取代卤化	75	7.4 磺基的氨解	105
5.3.1 卤化动力学	75	7.5 硝基的氨解	105
5.3.2 工业实例	76	7.6 芳氨基化	106
5.4 加成卤化	76	7.6.1 芳族卤化物的芳氨基化	106
5.4.1 卤素对双键的加成卤化	76	7.6.2 芳族羟基化合物的芳氨基化	106
5.4.2 卤化氢对双键的加成卤化	77	7.6.3 氨基化合物的芳氨基化	106
5.4.3 其他卤化物对双键的加成	78	7.7 直接氨解	107
5.5 置换卤化	79	7.7.1 用羟胺为胺化剂的直接氨解	107
5.5.1 卤素置换羟基	79	7.7.2 用氨的催化氨解	107
5.5.2 卤素置换芳环上硝基	80	思考题	108
5.5.3 氯置换磺酸基	80		
5.5.4 卤素置换重氮基	81		
5.6 氟化、溴化、碘化	82	第8章 烷基化反应	109
5.6.1 氟化	82	8.1 C-烷基化反应	109
5.6.2 溴化	83	8.1.1 C-烷基化剂	109
5.6.3 碘化	84	8.1.2 催化剂	110
思考题	85	8.1.3 C-烷基化反应历程	113
		8.1.4 用烯烃的 C-烷基化	115
第6章 还原反应	86	8.1.5 用卤烷的 C-烷基化	117
6.1 化学还原	86	8.1.6 用醇、醛和酮的 C-烷基化	117
6.1.1 铁粉还原	86	8.2 N-烷基化反应	119
6.1.2 锌粉还原	88	8.2.1 N-烷基化剂	119
6.1.3 钠或钠汞齐	89	8.2.2 用醇或醚的 N-烷基化	119
6.1.4 硫化碱还原	89	8.2.3 用卤烷的 N-烷基化	121
6.1.5 用含氧硫化物的还原	91	8.2.4 用酯的 N-烷基化	122
6.1.6 金属复氢化合物还原	92	8.2.5 用环氧乙烷的 N-烷基化	123
6.2 催化加氢还原	92	8.2.6 用烯烃的 N-烷基化	124
6.2.1 催化加氢还原方法	92	8.2.7 用醛或酮的 N-烷基化	124
6.2.2 非均相加氢催化剂	93	8.2.8 N-烷基胺类混合物的分离	125
6.2.3 影响因素	94	8.2.9 N-烷基胺类混合物的分析	126
6.2.4 催化加氢工业实例	95	8.3 O-烷基化反应	126
6.3 电化学还原	96	8.3.1 用卤烷的 O-烷基化	126
思考题	96	8.3.2 用酯的 O-烷基化	127
第7章 氨解反应	97	8.3.3 醇或酚直接脱水成醚	127
7.1 卤素的氨解	97	8.3.4 用环氧乙烷的 O-烷基化	128
7.1.1 反应历程	97	思考题	128
7.1.2 影响因素	98		
7.1.3 芳香族卤素衍生物的氨解	99	第9章 酰化反应	130
7.1.4 脂肪族卤素衍生物的氨解	100	9.1 N-酰化反应	130
7.2 羟基化合物的氨解	100	9.1.1 N-酰化反应历程	130
		9.1.2 用羧酸的 N-酰化	131

9.1.3 用羧酸酐的 <i>N</i> -酰化	133
9.1.4 用酰氯的 <i>N</i> -酰化	134
9.1.5 用其他酰化剂的 <i>N</i> -酰化	137
9.1.6 <i>N</i> -酰化反应终点控制	137
9.1.7 酰基的水解	138
9.2 <i>C</i> -酰化反应	138
9.2.1 <i>C</i> -酰化反应历程	138
9.2.2 影响因素	139
9.2.3 用酰氯的 <i>C</i> -酰化	142
9.2.4 用羧酸酐的 <i>C</i> -酰化	142
9.2.5 用其他酰化剂的 <i>C</i> -酰化	143
思考题	143
第 10 章 羟基化反应	145
10.1 羟基化反应	145
10.1.1 芳磺酸盐的碱熔	145
10.1.2 卤代化合物的水解	148
10.1.3 芳伯胺的水解	150
10.1.4 重氮盐的水解	151
10.1.5 硝基化合物的水解	151
10.1.6 异丙苯过氧化氢的酸解	152
10.1.7 环己烷的氧化-脱氢	154
10.1.8 芳羧酸的氧化-脱羧	154
10.1.9 芳环上直接羟基化	155
10.1.10 其他	155
10.2 烷氧基化反应	156
10.2.1 氯原子置换成烷氧基	156
10.2.2 硝基置换成烷氧基	158
10.2.3 重氮基置换成烷氧基	159
10.3 芳氧基化反应	159
思考题	160

第 11 章 酯化反应	161
11.1 羧酸法	161
11.1.1 影响因素	162
11.1.2 乙酸乙酯	164
11.2 羧酸酐法	165
11.3 酰氯法	166
11.4 酯交换法	167
11.4.1 醇解	167
11.4.2 酸解	168
11.4.3 互换	168
11.5 烯酮法	169
11.6 腈的醇解	169
思考题	170

第 12 章 重氮化与偶合	171
12.1 重氮化	171
12.1.1 重氮化方法	171
12.1.2 重氮化反应的影响因素	173
12.1.3 重氮化合物的性质	175
12.1.4 重氮化反应的重点控制	176
12.2 偶合反应	177
12.2.1 偶合反应的定位规则	177
12.2.2 偶合反应的影响因素	180
12.2.3 偶合反应终点控制	186
12.3 重氮化偶合反应设备的腐蚀与防护	186
12.3.1 重氮化设备的腐蚀与防护	186
12.3.2 偶合设备的腐蚀及防护	192
思考题	193

参考文献	195
-------------------	-----

第 1 章 绪 论

1.1 轻化工程概念

轻化工程是轻化学品生产工业过程的简称。主要研究对象是轻化学品的结构设计、制备方法、生产过程及控制的规律和应用。相对于基础化学工业（三酸两碱）和石油化工及化肥工业，轻化工程主要是以专用化学品或精细化学品的生产过程为研究对象，轻化工产品包括精细化学品和专用化学品，凡是具有特殊功能，研究开发工业规律、制造及应用技术密集度高，配方技术左右着产品性能，附加价值高、收益大、批量小、品种多的商品称为精细化学品。专用化学品其多数产品的品种多、更新快、应用领域特殊、规模小、利润高。它的范围随着社会科学技术的进步、生产和消费水平的提高而不断扩大。

轻化工化学品的发展，开始是以制皂、油漆、添加剂、染料等为代表，以后随着石油化工的兴起、合成材料的发展，使抗氧化剂、稳定剂、增塑剂和使合成材料具有各种特性的添加剂得到较大的发展。例如，橡胶工业的发展，开发了防老剂、促进剂；由于人们对食品质量要求的提高，从一般改善食品的色、香、味、防腐等为主的食品添加剂，发展到以强化食品营养并举的食品添加剂；满足合成材料加工需求的抗氧化剂，长期置于室外材料用紫外线吸收剂；日化产品的表面活性剂，油田用破乳剂，与环境保护对污水治理要求提高相适应而发展的高效高分子絮凝剂。目前，轻化学品发展的趋势，一方面是对原有轻化学品提高质量，改进性能，降低成本；同时还要围绕能源和资源的综合利用和可持续发展，开发出新技术、新工艺、新产品。大力研究和开发了技术密集度更高、附加价值更大、具有特殊功能的轻化学品。例如，为提高聚合物加工稳定性的新一代环保型抗氧化剂、高效紫外线吸收剂、金属钝化剂、新型聚烯烃反应催化剂；能代油的煤油浆或煤水浆用的添加剂；各种高强度轻质量的复合材料、功能性高分子、合成材料；以及木材、混凝土补强用的树脂，有机半导体，人造血液等。

轻化工产品具有较高的经济效益，表现为投资效率高、利润率及附加价值率高。轻化学品以其特定功能和专用性质，对于增进工、农业发展和提高、丰富人民生活发挥着重大作用，已成为国民经济和人们的物质生产生活中不可缺少的一个组成部分，在整个国民经济发展中起着越来越重要的作用。

1.2 轻化工程专业的历史

“轻化工程”专业是 1998 年教育部本科专业目录调整后国内首次出现的高校工科类本科专业名称。该专业是由属教育部或轻工系统的制浆造纸工程、皮革工程和原属纺织系统的染整工程这三个工科专业合并而成。该专业所对应的制浆造纸、纺织染整、皮革等行业是国民经济中地位较为重要的基础工业和原材料工业，不仅为新中国的建设提供了大量的资本和人民日常生活的必需品，在经济全球化的今天，也成为中国在世界上最有竞争力的优势行业。行业对技术人员需求大，缺口大。该专业的三个原专业在其 1960~1980 年间办学定位是面向行业办学。所以轻化工程这个新的本科专业仍然保留了面向行业的专业特色，并以此在专业内部形成一个共同教学平台基础上四个专业方向的格局，即原有的三个专业转化的制浆造

纸方向、皮革方向、染整方向，加上专业目录调整后的日用化工方向。

我国改革开放的 20 年间（1978～1998 年），轻化工程的三个方向所在的学科——制浆造纸工程、皮革化学与工程、纺织化学与染整工程，于 1981 年《中华人民共和国学位条例》实施之初即获得硕士学位授予权，在 1981～1986 年国务院学位委员会学科评议组的三次会议上亦获批具有博士学位授予权，使得轻化工程专业的三个方向所在的学科成为在我国学位制度实施早期已形成专业教学层次齐全、人才培养体系完善的工学类专业学科。在此期间，具有轻化工程三个原本科专业学士学位授予权的高校已发展到 26 所，研究生培养阶段具有硕士学位授予权的高校则达到 15 所，具有博士学位授予权的高校达到 4 所。

1999 年以来，以新一次的高校专业目录调整和高校扩大招生、国家对高校的全面教学工作评估为标志，我国的高等教育进入到快速发展和教学质量全面评估阶段。轻化工程本科阶段招生和在校学生人数增长了近一倍，招生的高校增至 39 所，与前三个时期的差别在于，这新增的 10 所高校招生时多数为原有高校开设的新专业，其中不乏全国重点大学，如华东理工大学等。而在前三个时期多数为新开办高校，开办之初即设立轻化工程的三个本科专业中之一。新获得研究生教育阶段博士和硕士授予权的院校也分别增至 10 所和 22 所。

1.3 轻化工程范畴

对轻化工行业的分类，并无一致的统一标准，主要是按功能与用途来划分。一种轻化产品在应用领域还很小时，往往合并在其他行业里，当它发展到相当规模时，才加以分类统计。国外尚无明确的轻化工产品定义，仍沿用精细化学品或专用化学品。各国的分类也不尽相同，如日本把抗氧剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、发泡剂、抗静电剂等都归在塑料添加剂一类内。而美国则把抗氧剂、阻燃剂和紫外线吸收剂都分别作为一类加以统计。日本的轻化工产品主要是：染料、有机颜料、涂料、黏合剂、香料、化妆品、表面活性剂、合成洗涤剂及肥皂、印刷用油墨、增塑剂、稳定剂、橡胶助剂、感光材料、催化剂、试剂、高分子凝聚剂、石油添加剂、食品添加剂、兽药和饲料添加剂、纸浆和纸化学品、金属表面处理剂、塑料助剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业杀菌防霉剂、脂肪酸、稀土金属化合物、有机电子化学品、功能高分子等。这只是日本轻化工的归类，它不是一项通用准则，各个国家可视本国经济体制、生产和生活水平而进行轻化工分类。我国目前高校中，轻化工程专业是 1989 年全国高校专业调查时，由印染助剂、造纸、皮革三个专业合并而成，目前希望将添加剂化学工程发展为新的方向。

1.4 轻化工生产特点

由于轻化工的含义，决定了轻化工生产的特点，它的生产全过程不同于一般化学品，由化学合成、剂型、商品化三个生产部分组成，由于其产品专用性能，就导致轻化工必然是高技术密集度的产业。对轻化工产品的生产特点可归结为以下四点。

（1）多品种，小批量，更新快 轻化工产品本身用量相对来说不是很大，因此对产品质量要求较高，对每一个具体品种来说年产量不可能很大，从几百千克到几吨、上千吨的也有。由于产品必须具有特定功能，因而它又是多品种的。随着轻化化学品的应用领域不断扩大和商品的更新换代，专用品种和定制品种越来越多。不断地开发新品种和提高开发新品种的能力是轻化工发展的总趋势，因此多品种、小批量、更新快不仅是轻化工生产的一个特征，也是评价轻化工发展水平的一个重要标志。

（2）制造过程为间歇化过程 轻化工产品由于化学结构复杂、用量少、反应步骤多，常

是间歇式操作，整个制备过程环节较多，过程复杂，涉及单元反应较多，技术要求也高，当然最终产品的价值也越大。

(3) 技术密集，垄断性强，竞争激烈 技术密集是轻化工的另一特点，因为在实际应用中轻化学品是以商品综合功能出现的，这就需要在化学合成中筛选不同化学结构，在剂型上充分发挥其自身功能与其他配合物的协同作用，在商品化上又有一个复配过程以更高发挥产品优良性能。以上这些过程是相互联系又相互制约的，这就形成轻化学品技术密集度的一个重要因素。其次，由于技术开发的成功率低、时间长，造成研究开发投资较高。因此，它一方面要求情报密集、信息快，以适应市场的需要和占领市场；同时又反映在轻化工生产中技术保密性强，专利垄断性强，竞争剧烈。

(4) 投资少，效益好，附加值高 由于轻化产品批量较少、技术要求高，所以一般对固定资产投入相对较少，主要依靠其高技术和特定功能来获取高额回报，产品的附加值高。但同时由于存在高利润，人们又会加紧研究开发此类更新或替代产品，以获取高效益，这样就加剧了这一领域的竞争。如此循环，促进轻化产品不断更新，迅速发展。

1.5 轻化工合成原理的研究范围

鉴于“轻化工产业”范围的广泛性，涉及产品的复杂性和应用领域的多样性，除“三酸两碱”等重要基础化工原料外，几乎可以涉及所有化工材料领域，因此，要规划和选择有针对性的一门基础原理教材，并非易事。由于轻化工产品的品种多、更新快，主要有有机脂肪族、芳香族和杂环化合物等，许多大类分子和工业、农业、建筑、石化、航空、医药、食品等多重主要领域，所以本教材仅以有机化合物合成工艺的共性，即有机基团反应为中心，着重介绍各种常用有机化合物的基团组装反应的基本原理和应用范围，重点介绍轻化工产品经常涉及的有机合成基元反应，主要有碘化、硝化、卤化、羟基化、氨基化、烷基化、酰基化、酯化、重氮化与偶合等内容。注意探讨反应过程的影响因素，并结合最终的专业应用实例，来探索轻化工合成反应原理及应用。

思 考 题

1. 轻化工的基本特点是什么？
2. 轻化工在社会经济发展中的作用如何？

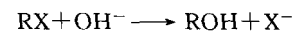
第2章 轻化工合成反应的理论基础

2.1 脂肪族亲核取代反应

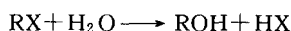
脂肪族亲核取代反应的研究较为深入。最具代表性的是卤代烷与许多亲核试剂发生的亲核取代反应，生成相应的醇、醚、腈、胺等化合物。卤代烷中卤素的电负性很强，因此C—X键的电子对偏向卤素，使碳原子上带有部分正电荷，所以容易遭到带有一对电子的亲核试剂的进攻，反应完成后卤素带着一对电子离开。反应的通式为：



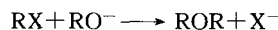
此反应是亲核试剂（ Nu^- ）对带有正电荷的碳（ R^+ ）进行攻击，因此称为亲核取代反应，以 S_N 表示。卤代烷（ R-X ）是受攻击的对象，称为底物； Nu^- 是亲核试剂或称进入基团； X^- 为反应中离开的基团，称为离去基团。常见的卤代烷亲核取代反应有：



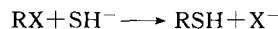
醇



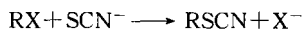
醇



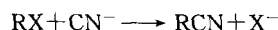
醚



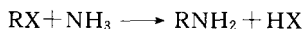
硫醇



硫氰化物



腈



胺

2.1.1 反应动力学与历程

卤代烷的水解反应研究较多。卤代烷可在碱的水溶液中按式(2-2)生成醇：



通过各种亲核试剂对卤代烷进攻反应的动力学测定，表明存在着两类不同类型的反应，一种是双分子的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应：

$$\text{反应速率} = k_2 [\text{RX}] [\text{Nu}^-] \quad (2-3)$$

另一种是单分子的 $\text{S}_\text{N}1$ 反应：

$$\text{反应速率} = k_1 [\text{RX}] \quad (2-4)$$

式中， k_1 及 k_2 分别为反应的速率常数。

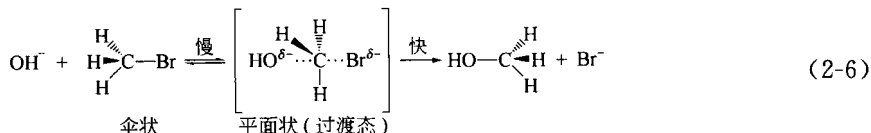
2.1.1.1 $\text{S}_\text{N}2$ 反应

$\text{S}_\text{N}2$ 是双分子反应，即反应速率取决于两个反应物的浓度，例如卤代烷中的溴甲烷、溴乙烷以及异溴丙烷在碱性水溶液中的水解即属于此类反应。反应遵循二级动力学，形成中间过渡态是反应的控制步骤。 $\text{S}_\text{N}2$ 反应历程可用一般式表示为：

4 轻化工产品合成原理与应用



例如，溴甲烷用羟基离子水解的反应：



反应是同步过程，亲核试剂从反应物离去基团的背面向与它连接的碳原子进攻，先与碳原子形成较弱的键；与此同时，离去基团与碳原子的键有所减弱，两者与碳原子成直线状，碳原子上另外三个键逐渐由伞状变成平面状，所需要消耗的能量即活化能，所以这一过程进行较慢，是控制反应速率的一步。当反应进行到最高能量状态（即过渡态）时，离去基团与碳原子之间的键发生断裂。碳原子上另外三个键由平面向另一边偏转，正如大风将雨伞由里向外翻转，这时就会释放能量，生成反应产物，这一过程进行得很快。 S_N2 反应过程的能量变化如图 2-1 所示。当反应物形成过渡状态时，需要吸收能量 ΔE ，处在能量最高点，因此形成过渡态的过程是最慢的一步，控制着整个反应的速率。过渡态一旦形成，随即释放能量，形成产物，这一过程进行得很快。反应物与产物之间的能量差为 $\Delta E'$ 。由于控制反应的一步是双分子反应，需要两个反应物分子碰撞，因此这种反应是双分子亲核取代反应。

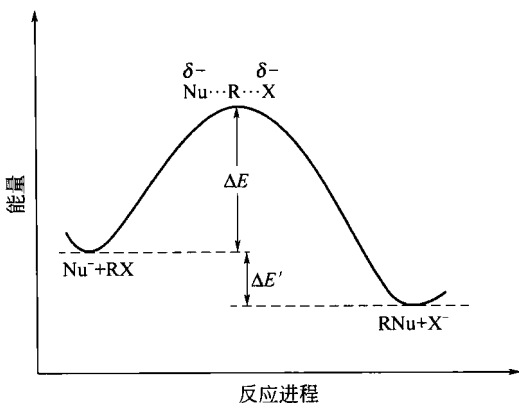


图 2-1 S_N2 反应能量变化

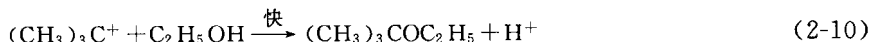
2.1.1.2 S_N1 反应

S_N1 反应是反应速率仅与单一反应物分子浓度有关，遵从一级动力学过程。反应物离解成碳正离子 (R^+) 的过程为反应的控制步骤。 S_N1 反应历程可用一般式表示为：



叔丁基溴水解生成叔丁醇的反应属于此类反应 [式(2-9)，式(2-10)]，即反应速率仅取决于叔丁基溴的浓度，而不受 OH^- 浓度的影响，为一级动力学过程。这种反应动力学表明反应是分步进行的，卤代烷反应物首先离解成碳正离子与带负电荷的离去基团，这种离解过程需要消耗能量，是控制反应速率的慢的一步，离解生成的碳正离子立即与亲核试剂反应，这一过程的反应速率极快，是快的一步。

叔丁基溴的醇解反应：



$C-X$ 离解需消耗能量，当能量达到最高点时，即相当于第一个过渡态 $R_3C \cdots X$ （见图 2-2）， $C-X$ 离解生成碳正离子中间体，能量降低。当碳正离子与亲核试剂碰撞形成新的键

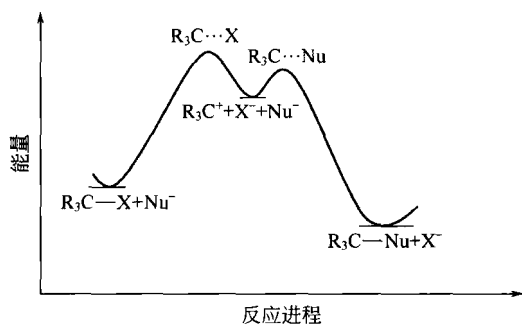


图 2-2 S_N1 反应能量变化

时, 又需要能量, 形成第二过渡态 $R_3C \cdots Nu$, 当键一旦形成, 就释放出能量得到产物。碳正离子是上述反应过程的中间体, 它的碳上只有六个电子, 反应活性很高, 所以在反应中只能暂时存在, 一般不能分离得到。由于控制反应速率的一步是单分子, 因此这种反应是单分子亲核取代反应。

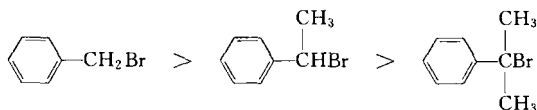
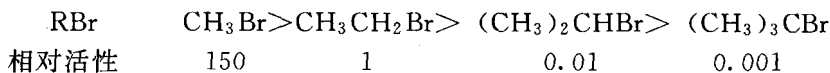
为了验证 S_N1 或 S_N2 反应的动力学过程, 可以通过添加亲核性较高的试剂如叠氮阴离子 N_3^- , 观察其对反应速率的影响。如果反应速率有所提高, 说明 N_3^- 导致 Nu^-

浓度 $[Nu^-]$ 提高, 反应历程属于 S_N2 型。如果反应速率不受 N_3^- 影响, 则反应历程属于 S_N1 型。

2.1.2 影响反应的因素

2.1.2.1 烷基结构

卤代烷的烷基结构对取代反应速率的影响非常明显。通常影响反应速率的因素有: 电子效应和空间效应。电子效应是指基团的吸电子或给电子的能力对相连接原子或基团所产生的影响。在卤代烷的 S_N2 反应中, 溴甲烷的反应速率最大; 当甲基上的氢 (α -位上的氢) 逐步被甲基取代, 反应速率随之变小, 显然是空间效应在起主要作用, 而不是电子效应。因为对于双分子反应, 必须由两个分子碰撞才能发生反应, 所以反应速率的差别直接和取代基大小有关, 而与它的吸电子或给电子的能力关系较小。随着连有卤素的碳原子上所接的取代基数目的增加, S_N2 取代反应的活性就降低。这些取代可以是脂肪族的、芳香族的, 或两者都有。下列溴代烷与 I^- 发生 S_N2 取代反应的相对活性次序是:



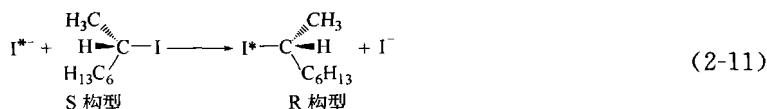
由以上列举的 S_N2 取代反应的相对活性, 可知 RX 的活性由高到底的次序是: CH_3X 、伯卤烷、仲卤烷、叔卤烷。此外, 在空间效应保持相同的条件下, 还能观察到反应的电子效应, 但是这种电子效应相对而言是比较小的。

在卤代烷的 S_N1 反应中, 碳正离子的发生是控制反应速率的一步, 因此可以预计卤代烷的反应活性主要取决于生成的碳正离子的稳定程度。例如叔卤代烷, 与离去基团相连碳原子背面的空间障碍较大, 不能发生 S_N2 反应, 而容易按 S_N1 历程进行反应, 这是由于其碳正离子稳定性较大。因为叔碳正离子上有较多的 $C-H$ 键与碳正离子的空轨道发生超共轭作用, 结果使碳正离子上的正电荷分散而稳定, 因而叔碳正离子最稳定, 仲碳正离子次之, 伯碳正离子的共轭效应最少, 所以稳定性最差。此外, 烯丙基及苄基型卤代物, 在卤素的 α 碳上带有双键或苯环, 其中活动的 π 电子可以与碳正离子的空轨道共轭, 使体系比较稳定, 卤素也容易带着一对电子离去, 所以烯丙基及苄基型卤代物都特别稳定, 卤素都是特别活泼的。 S_N1 取代反应中 RX 的活性由高到底的次序是: 烯丙基 $>$ 苄基型卤代物 $>$ 叔卤烷 $>$ 仲卤烷 $>$ 伯卤烷 $>$ CH_3X 。

2.1.2.2 立体构型和重排

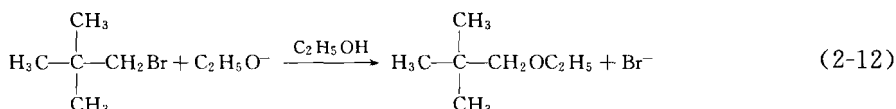
S_N2 亲核取代反应是亲核试剂对离去基团所连接的碳原子的背面进攻, 如将含手性碳原

子的 2-碘辛烷与同位素碘离子 (I^{*-}) 在丙酮中进行交换反应, 在同样的反应条件下, 发现消旋化速率是交换反应速率的二倍。消旋这一事实说明不对称碳原子的结构发生了变化:

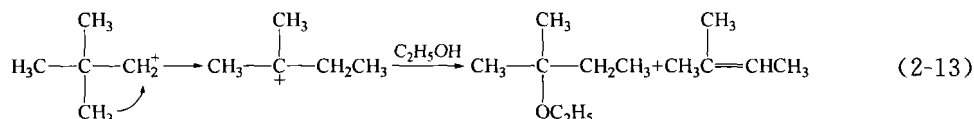


式中, 反应物是 S 构型, 经 S_N2 反应后, 构型完全转化 R 构型, 旋光方向相反, R 构型的反应产物可以与 S 构型的反应物形成 R、S 外消旋物, 旋光正好抵消, 所以当交换反应进行到一半时, 旋光已经消失, 因此消旋化速率是交换反应的历程; 从构型的完全转化, 说明了亲核试剂是从离去基团所连接的碳原子的背面进攻。绝大多数亲核取代反应属于 S_N2 反应历程。

一般认为 S_N1 亲核取代反应是通过形成碳正离子完成的, 由于碳正离子是三角形的平面结构, 带正电荷的碳原子上有一个空的 p 轨道, 如碳原子上连接有三个不同的基团又保持在同一平面上, 与亲核试剂反应时, 在平面的两边均可进攻, 而且机会均等, 所以可以反应生成构型转化和构型保持的两种化合物, 得到的是消旋混合物。在许多反应中, 构型转化与构型保持几乎相等, 但在某些反应中, 构型转化会占多数, 这可能是由于亲核试剂进攻时, 离去基团还未离去, 阻碍了亲核试剂的进攻, 只能从背面进攻, 导致构型转化占多数。这种立体化学的证据, 即反应生成的是消旋混合物, 可以证实 S_N1 反应是经过碳正离子中间体的过程。碳正离子的另一个特征是能够发生重排, 形成更加稳定的碳正离子。例如新戊基溴代烷在乙醇中与 $C_2H_5O^-$ 作用, S_N2 反应得到醚:



此反应中没有重排物。但如果新戊基溴代烷在乙醇中进行反应, 就能生成两个产物, 即醚和烯, 碳架发生了变化, 但显然是在通过 S_N1 反应历程时, 首先生成的伯碳正离子, 由于稳定性较差, 立即发生重排, 成为比较稳定的叔碳正离子, 再进而完成取代或消除反应:



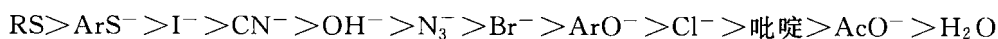
叔碳正离子与醇发生反应生成醚, 进行消除反应便生成烯。消除和重排均是碳正离子的特征性质, 也可用来证实 S_N1 反应历程是经过碳正离子中间体的过程。

2.1.2.3 进入基团

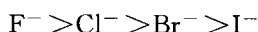
亲核试剂能提供一对电子, 与底物的碳原子成键。进入基团的给电子能力强, 成键就快, 表示其亲核性强。通常进入基团的碱性越强, 亲核能力也越强。在很多情况下, 碱性与亲核性是一致的, 但有时并不完全一致, 因为碱性是一个质子的亲和能力, 而亲核性是一个碱在过渡态对碳原子的亲和能力。亲核试剂的亲核能力取决于两个因素: 碱性和可极化性。这两个因素, 有时碱性是主要的, 有时则是可极化性是主要的。一般而言, 周期表中第三、第四周期元素的亲核性强, 第二周期元素的碱性强。

碱性强弱与溶液的关系很大, 因此亲核性亦受溶剂的影响, 但是可极化性很少受溶剂的影响。 I^- 、 SH^- 、 SCN^- 是可极化性很高而碱性很弱的试剂, 这些离子在质子溶剂中, 由于碱性很弱, 被质子溶剂化较少; 在偶极溶剂中, 也很少被溶剂化, 所以这些离子在质子溶剂与偶极溶剂中的亲核性均高。 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 的体积较小, 电荷比较集中, 所以显得碱性很强而可极化性较低, 这些离子在质子溶剂中与质子形成氢键的力量强, 也就是溶剂化作用大, 在反应时需要耗去溶剂化的能量, 所以反应性降低; 但在偶极溶剂中, 这些离子不被溶

剂分子包围，就显出碱性，所以反应性就高。因此在质子溶剂中，一些常见的亲核试剂的亲核性由高到低的顺序是：



但在偶极溶剂中，有些试剂的顺序是相反的：

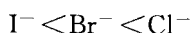


应该指出：这些离子的亲核性顺序不是固定不变的，如在水或醇中， $I^- > Br^- > Cl^-$ ；在丙酮中，三者比较接近；而在二甲基甲酰胺中， $Cl^- > Br^- > I^-$ 。在 S_N2 反应中，由于亲核试剂参加决定反应速率的一步，会影响反应速率，因此选用溶剂非常重要，尽管偶极溶剂对 S_N2 反应比质子溶解更为有利，但由于质子溶剂便宜，而且方便易得，所以仍是目前大量使用的溶剂。

在 S_N1 反应中，亲核试剂与碳正离子的反应不是反应速率的控制步骤，因此亲核试剂对反应速率影响不大。由于碳正离子的反应性很高，不论亲核试剂的亲核能力是大或小，均能发生反应。

2.1.2.4 离去基团

在亲核取代反应中发生 $C-X$ 键断裂， X 带有一对电子离开，称为离去基团。凡是 $C-X$ 键弱，则 X 容易离去，否则就不易离去。 $C-X$ 键的强弱，主要取决于 X 的电负性，也就是碱性。离去基团的碱性越弱，形成的负离子越稳定，越容易被进入基团取代，这样的离子基团就是好的离去基团。 HI 、 HBr 、 HCl 酸类均是强酸，其中的氢很容易以质子形式离去，所以 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 是强酸的共轭碱，都是弱碱，十分稳定，因此均是好的离去基团。碘代烷、溴代烷、氯代烷均能很容易进行亲核取代，如按离去基团的碱性大小排列有下列次序：



因此卤代烷的反应活性次序为：



氟氢酸是比较弱的碱，氢不易以质子形式离去，这是由于氟离子的外层电子比较集中，且离核较近，控制较牢，使氟离子的碱性较强，所以 RF 中的氟不是好的离去基团，不太容易进行反应。

除卤代烷中的卤素外，硫酸酯及磺酸酯（例如硫酸二甲酯、甲磺酸酯、苯磺酸酯、对甲苯磺酸酯等）中的酸根均是好的离去基团。

OH^- 、 OR^- 、 NH_2^- 、 NHR^- 等基团，因碱性强，一般不易被置换，所以是不好的离去基团。当用醇制备卤代烷时，因卤离子不易置换醇中的 OH 基，所以需用硫酸或氯化锌等为催化剂，使形成 ROH_2^+ 或 $R-\overset{+}{O}-H$ ，以降低离去基团的碱性，因而容易接受一

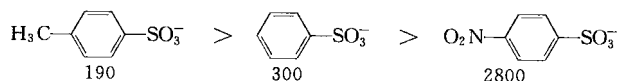


对电子离去。

不论 S_N2 反应或 S_N1 反应，变换离去基团肯定会影响这两类反应的速率，其影响基本相同。不同的离去基团在亲核取代反应中的相对活性如下：

X	$-F$	$-Cl$	$-Br$	$-\overset{+}{O}H_3$	$-I$
相对活性	10^{-2}	1	50	50	150

几个苯磺基团的相对活性如下：



2.1.2.5 溶剂效应

亲核取代反应中，质子可以与反应中生成的负离子，尤其是与由氧与氮形成的负离子通

过氢键溶剂化,使负电荷得到分散,负离子变得稳定,因此有利于离解反应,有利于反应按 S_N1 进行。例如在溶剂化能力较小的醇中,许多反应处在 S_N2 或 S_N2 与 S_N1 的边缘;而在甲酸溶剂中,有利于按 S_N1 反应进行。当在质子溶剂中进行 S_N2 反应时,亲核试剂可以被溶剂分子包围,因此必须消耗能量,先除掉亲核试剂周围的部分溶剂分子,才能使试剂与底物接触发生反应。

偶极溶剂由于其偶极正端埋于分子内部,负离子很难溶剂化,故亲核试剂一般不会受偶极溶剂分子的包围,所以 S_N2 反应在偶极溶剂中进行比在质子溶剂中快。

增加溶剂的极性能够加速卤代烷的离解,对 S_N1 反应有利,使由原来极性较小的底物变为极性较大的过渡态,即在反应过程中极性增大:



溶剂可以与过渡态形成偶极-偶极键。底物在形成过渡态时需消耗能量,此能量可以由形成偶极-偶极键时所释放的能量提供。因此溶剂的极性大,溶剂化的力量也大,离解就很容易。对于 S_N2 反应,增加溶剂的极性,反应并不有利,因为按 S_N2 历程在形成过渡态时,原来电荷比较集中的亲核试剂变成电荷比较分散的过渡态:



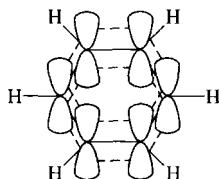
亲核试剂 Nu^- 的一部分电荷 R 传给了 X,因此上述过渡态的负电荷比较分散,不如原先的亲核试剂集中,因而过渡态的极性不如亲核试剂大,所以增加溶剂的极性,反而使极性大的亲核试剂溶剂化,不利于形成过渡态。 S_N1 或 S_N2 反应方式在一定程度上可用溶剂在性质上的差异来判断。

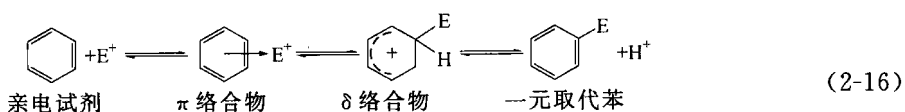
2.2 芳香族亲电取代反应

芳香族化合物是有机合成的重要组成部分。一般可包括苯衍生的芳香化合物、稠环芳香化合物、稠环非芳香化合物和杂环芳香化合物四大类。在芳香化合物的有机合成反应中,以取代反应最为重要,通过取代反应,可以从简单的芳香化合物合成各式各样较为复杂的芳香化合物。最简单的芳香化合物是苯,苯环上的氢可以通过取代成为其他原子或取代基;用不同的苯衍生物进行芳环上的取代反应,就能制备许多芳香衍生物。芳环上取代反应从历程上区分,包括亲电、亲核及自由基取代,其中以亲电取代最为常见和重要。

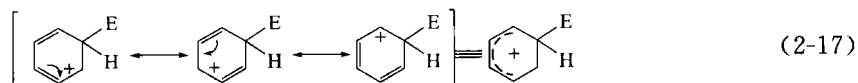
2.2.1 苯的一元亲电取代反应

苯分子的 π 电子集中在分子平面的上下两边(结构如下),和烯烃有些相似,不易受亲核试剂的进攻,而易受亲电试剂的进攻,这是苯类芳香族化合物的重要特征,例如芳烃和无机酸类 HCl、HBr 和 HF 等形成络合物,表明芳烃具有广义的碱性。这是因为苯与亲电试剂接近时,苯的 π 电子首先和试剂能形成 π 络合物,但这种结合是可逆的;然后试剂与苯环上的一个碳原子相连接,此时碳原子便由原先的 sp^2 杂化重新杂化成 sp^3 ,并由于试剂结合成 σ 键,成为带有正电荷的环状中间体,即威兰特(Wheland)中间体,又称为碳正离子中间体和 σ 络合物。由于中间体正离子环中出现了一个 sp^3 杂化的碳离子,破坏了原先的环型共轭体系,因而丧失了芳香性,但只要再失去一个质子重新成为苯环时,又恢复了芳香性,而结果是苯环上的氢被亲电试剂所取代,成为一元取代苯,反应过程可表示如下:

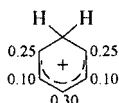




式中， σ 络合物的共振结构式可用下式表示：

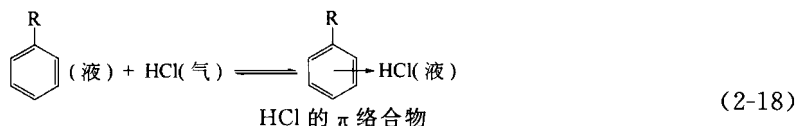


以上式子都表示环中 6 个碳原子全在同一平面上，所以 5 个 sp^2 杂化的碳原子的 p 轨道仍能相互重叠，正电荷可以分散在这些碳原子上，但主要是分散在与 sp^3 杂化的碳原子相邻的两个碳原子和与之相对的一个碳原子上，而与 sp^3 杂化的碳原子成间位的碳原子上电子密度较大。质子化的苯经核磁共振测定，它的正电荷分布如下：



2.2.1.1 π 络合物

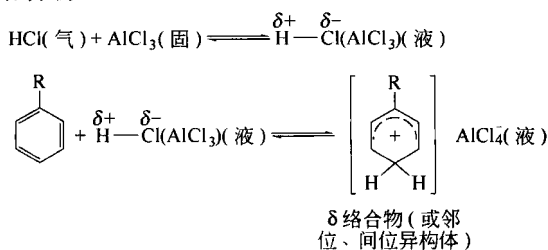
具有离域 π 轨道能芳烃与亲电能力较弱的试剂如 HCl 、 HBr 等相互作用形成一种不稳定的过渡态称为 π 络合物。反应如下：



例如甲苯和氯化氢在 -78°C 就能生成 1 : 1 的络合物，这一反应又是很易逆转。当芳环上有给电子取代基时，平衡向右转移，给电子取代基数目越多，平衡右移越大；当芳环上有吸电子取代基时，平衡向左移动。

2.2.1.2 σ 络合物

芳烃化合物与具有缺电子轨道的化合物如路易斯 (Lewis) 酸 AlCl_3 反应时，生成另一种过渡态物质，称为 σ 络合物：



无水 AlCl_3 于 -78°C 时在甲苯中是几乎不溶解的，但如有 HCl 存在， AlCl_3 就会溶于甲苯，形成一绿色透明溶液。如有足够量的 HCl ，则溶解的 AlCl_3 量同用于生成络合物的 HCl 量符合 $\text{ArH} : \text{HCl} : \text{AlCl}_3$ 比例。这种溶解过程也可逆向进行，当减压除去 HCl 后，已溶解的 AlCl_3 又会重新沉淀出来。除了碱性很弱的苯以外，其他烷基苯（如乙苯、二甲苯、三甲苯等）均能形成这类 σ 络合物。

π 络合物和 σ 络合物确实存在，有些稳定的 σ 络合物可以制备，并能在低温条件下分离出来：

