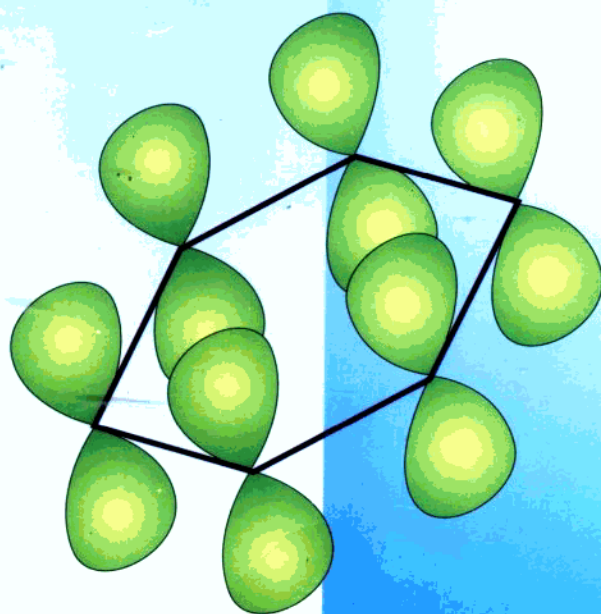




中 等 专 业 学 校 教 材

# 有机合成单元过程

河北化工学校 田铁牛 主编



化学工业出版社

中等专业学校教材

# 有机合成单元过程

河北化工学校 田铁牛 主编

化学工业出版社  
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

有机合成单元过程/田铁牛主编. —北京:化学工业出版社, 1999.7

中等专业学校教材

ISBN 7-5025-2504-1

I. 有… II. 田… III. 有机合成-专业学校-教材  
IV. 0621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 21000 号

---

中等专业学校教材

**有机合成单元过程**

河北化工学校 田铁牛 主编

责任编辑:何曙宽

责任校对:陈 静

封面设计:田彦文

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 401 千字

1999 年 7 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-2504-1/G·671

定 价: 25.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

## 前 言

本书是根据全国化工中专教学指导委员会 1996 年 5 月制定的全日制普通化工中专等专业学校《有机合成单元过程教学大纲》，为化工中专精细化工专业教学编写的教材。

《有机合成单元过程》以有机合成为中心，按单元反应分类，介绍有机化学品合成中常见单元过程的基本原理和应用，分析其影响因素，结合工业实例讨论单元过程的一般技术。全书共分十四章，包括单元反应的理论基础、磺化、硝化、卤化、羟基化、酰化、烷基化、还原、氨基化及芳胺基化、氧化、重氮化和重氮盐转化、缩合、有机合成反应新技术及合成路线设计方法介绍。其中绪论、第一、二、三、四、五、六、七及十三、十四章由河北化工学校田铁牛编写；第八、九、十、十一、十二章由天津化工学校米建国编写。全书由河北化工学校田铁牛主编，北京市化工学校潘茂椿主审。

在本书的编写过程中，河北化工学校张雪梅，天津化工学校林瑞廷、韩玉伟作出了宝贵的贡献，特别是林瑞廷、韩玉伟两位老师在第九、十、十一、十二章的编写中作了大量的工作。谨此表示诚挚的感谢。

1998 年 12 月全国化工中专教学指导委员会在北京召开《有机合成单元过程》审稿会。参加审稿会的有北京市化工学校潘茂椿、录华、朱宝轩，吉林化工学校李雨铭，常州化工学校李耀中、陈群，上海化工学校周健，天津化工学校米建国、林瑞廷，河北化工学校田铁牛。在审稿中，主、参审提出了许多宝贵意见，编者谨向潘茂椿及其他审稿老师表示衷心的感谢。

本书的编写和出版得到了河北化工学校领导、广州市化工学校关贤广校长、北京市化工学校潘茂椿副校长及有关同志和老师的支持和协助，特在此表示感谢。

由于编者水平有限，且时间仓促，书中不妥之处甚至缺点错误，恳请使用此书的教师及广大读者批评指正。

编者

1999 年 4 月

## 内 容 介 绍

本书从精细化学品合成的共性出发,按有机合成的单元反应分类,介绍精细化学品生产中常见的单元反应。在介绍其基本理论的基础上,重点讨论反应过程的影响因素。结合工业实例讨论单元过程的一般技术;还简要介绍有机合成路线设计方法的一般知识,对有机合成新工艺、新技术也作了适当介绍。全书共分十四章:单元反应的理论基础,磺化,硝化,卤化,羟基化,烷基化,酰化,还原,氨基化和芳胺基化,氧化,重氮化和重氮盐转化,缩合,有机合成反应新技术介绍,有机合成路线设计方法介绍等。每章配有复习思考题。

本书可供化工中专精细化工及相关工艺专业作教材,也可供职业技术学院师生及从事精细有机合成生产的技术人员学习参考。

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 绪论                             | 1  |
| 一、有机合成及其发展                     | 1  |
| 二、有机合成单元过程                     | 2  |
| 三、《有机合成单元过程》课程的性质、任务、主要内容和学习方法 | 4  |
| 复习思考题                          | 4  |
| 第一章 单元反应的理论基础                  | 6  |
| 第一节 脂肪族取代反应                    | 6  |
| 一、亲核取代反应                       | 6  |
| 二、亲电取代反应                       | 10 |
| 第二节 芳香族取代反应                    | 12 |
| 一、芳香族亲电取代反应                    | 12 |
| 二、芳香族亲核取代反应                    | 16 |
| 第三节 自由基反应                      | 18 |
| 一、自由基反应和自由基的形成                 | 18 |
| 二、自由基反应的分类                     | 20 |
| 复习思考题                          | 21 |
| 第二章 磺化                         | 22 |
| 第一节 磺化原理                       | 22 |
| 一、磺化的目的及用途                     | 22 |
| 二、磺化剂                          | 22 |
| 三、磺化反应历程和动力学特征                 | 24 |
| 四、磺化反应的影响因素                    | 26 |
| 第二节 磺化方法                       | 29 |
| 一、过量硫酸磺化法                      | 29 |
| 二、三氧化硫磺化法                      | 30 |
| 三、氯磺酸磺化法                       | 32 |
| 四、其他磺化方法                       | 33 |
| 第三节 磺化产物的分离                    | 34 |
| 一、稀释酸析法                        | 34 |
| 二、直接盐析法                        | 34 |
| 三、中和盐析法                        | 34 |
| 四、脱硫酸钙法                        | 34 |
| 五、萃取分离法                        | 35 |
| 第四节 磺化反应的应用实例                  | 35 |
| 一、2-萘磺酸的合成                     | 35 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 二、十二烷基苯磺酸钠的合成 .....   | 36 |
| 三、对乙酰氨基苯磺酰氯的合成 .....  | 38 |
| 复习思考题 .....           | 40 |
| <b>第三章 硝化</b> .....   | 41 |
| 第一节 硝化原理 .....        | 41 |
| 一、硝化剂 .....           | 41 |
| 二、硝化反应历程和反应动力学 .....  | 43 |
| 三、影响硝化反应的因素 .....     | 46 |
| 第二节 混酸硝化 .....        | 49 |
| 一、混酸的硝化能力 .....       | 49 |
| 二、混酸配制 .....          | 51 |
| 三、硝化操作与硝化设备 .....     | 52 |
| 四、硝化产物的分离 .....       | 53 |
| 第三节 其他硝化方法 .....      | 55 |
| 一、硝酸硝化 .....          | 55 |
| 二、在溶剂中的均相硝化 .....     | 56 |
| 三、取代硝化 .....          | 57 |
| 第四节 硝化反应应用实例 .....    | 57 |
| 一、硝基苯的合成 .....        | 57 |
| 二、1-硝基萘醌的合成 .....     | 59 |
| 三、邻硝基苯酚的合成 .....      | 59 |
| 第五节 亚硝化 .....         | 60 |
| 一、酚类的亚硝化 .....        | 60 |
| 二、芳仲胺与芳叔胺的亚硝化 .....   | 60 |
| 复习思考题 .....           | 61 |
| <b>第四章 卤化</b> .....   | 62 |
| 第一节 加成卤化 .....        | 62 |
| 一、卤素与不饱和烃的加成 .....    | 62 |
| 二、卤化氢与不饱和烃的加成 .....   | 63 |
| 三、其他卤化物与不饱和烃的加成 ..... | 64 |
| 第二节 取代卤化 .....        | 66 |
| 一、芳环上的取代卤化 .....      | 66 |
| 二、芳环的侧链取代卤化 .....     | 70 |
| 三、脂肪烃的取代卤化 .....      | 71 |
| 第三节 置换卤化 .....        | 73 |
| 一、置换羟基 .....          | 73 |
| 二、置换硝基 .....          | 74 |
| 三、置换磺酸基 .....         | 74 |
| 四、置换重氮基 .....         | 75 |
| 五、卤交换反应 .....         | 76 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第四节 卤化反应应用实例 .....     | 76  |
| 一、氯苯的合成 .....          | 76  |
| 二、3-氯丙烯的合成 .....       | 78  |
| 三、氯乙酸的合成 .....         | 79  |
| 四、2,4-二氟苯胺的合成 .....    | 80  |
| 五、十溴联苯醚的合成 .....       | 80  |
| 复习思考题 .....            | 80  |
| <b>第五章 羟基化</b> .....   | 82  |
| 第一节 芳磺酸盐的碱熔 .....      | 82  |
| 一、碱熔反应及其影响因素 .....     | 82  |
| 二、碱熔方法及设备 .....        | 84  |
| 三、碱熔生产实例 .....         | 85  |
| 第二节 其他化合物的羟基化 .....    | 88  |
| 一、卤化物的水解 .....         | 89  |
| 二、芳伯胺的水解 .....         | 91  |
| 三、硝基化合物的水解 .....       | 92  |
| 四、重氮盐的水解 .....         | 92  |
| 第三节 苯酚的合成 .....        | 93  |
| 一、苯酚的工业合成方法 .....      | 93  |
| 二、异丙苯过氧化氢的酸解 .....     | 93  |
| 三、异丙苯氧化-酸解的工艺过程 .....  | 94  |
| 复习思考题 .....            | 95  |
| <b>第六章 烷基化</b> .....   | 96  |
| 第一节 芳环上的C-烷基化 .....    | 96  |
| 一、芳环上C-烷基化反应及其特点 ..... | 96  |
| 二、C-烷基化的催化剂 .....      | 98  |
| 三、C-烷基化方法 .....        | 100 |
| 四、C-烷基化的应用实例 .....     | 104 |
| 第二节 N-烷基化 .....        | 106 |
| 一、烷基化剂及N-烷基化反应类型 ..... | 106 |
| 二、N-烷基化方法 .....        | 107 |
| 三、N-烷基化产物的分离 .....     | 113 |
| 第三节 O-烷基化和O-芳基化 .....  | 114 |
| 一、O-烷基化 .....          | 114 |
| 二、O-芳基化 .....          | 117 |
| 复习思考题 .....            | 118 |
| <b>第七章 酰化</b> .....    | 119 |
| 第一节 C-酰化 .....         | 119 |
| 一、C-酰化反应的影响因素 .....    | 120 |
| 二、C-酰化方法 .....         | 122 |



|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 三、2,4-二羟基二苯甲酮的合成 .....        | 125 |
| 第二节 <i>N</i> -酰化 .....        | 126 |
| 一、 <i>N</i> -酰化反应及其影响因素 ..... | 126 |
| 二、 <i>N</i> -酰化方法 .....       | 127 |
| 三、 <i>N</i> -酰化反应终点的控制 .....  | 131 |
| 四、酰基的水解 .....                 | 131 |
| 第三节 <i>O</i> -酰化 .....        | 132 |
| 一、羧酸法 .....                   | 132 |
| 二、其他 <i>O</i> -酰化法 .....      | 133 |
| 三、典型酯化过程及酯化反应装置 .....         | 136 |
| 复习思考题 .....                   | 139 |
| <b>第八章 还原</b> .....           | 140 |
| 第一节 催化加氢还原 .....              | 140 |
| 一、催化加氢还原的基本过程 .....           | 140 |
| 二、催化剂 .....                   | 141 |
| 三、催化加氢还原的影响因素 .....           | 143 |
| 四、加氢还原的方法 .....               | 144 |
| 五、加氢还原的应用实例 .....             | 147 |
| 第二节 化学还原 .....                | 148 |
| 一、在电解质溶液中用铁屑还原 .....          | 149 |
| 二、用含硫化合物还原 .....              | 150 |
| 三、用锌粉还原 .....                 | 151 |
| 四、用金属复氢化物还原 .....             | 152 |
| 第三节 电解还原 .....                | 153 |
| 一、电解反应的全过程 .....              | 153 |
| 二、影响电解还原反应的因素 .....           | 154 |
| 三、电解还原的应用实例 .....             | 154 |
| 复习思考题 .....                   | 155 |
| <b>第九章 氨基化及芳胺基化</b> .....     | 156 |
| 第一节 氨基化 .....                 | 156 |
| 一、胺化剂 .....                   | 156 |
| 二、氨基化反应的影响因素 .....            | 157 |
| 三、卤化物的氨基化 .....               | 158 |
| 四、羟基化合物的氨基化 .....             | 160 |
| 五、羧基化合物的氨基化 .....             | 162 |
| 六、磺酸基和硝基化合物的氨基化 .....         | 163 |
| 七、芳环上氢的直接氨基化 .....            | 164 |
| 第二节 芳胺基化 .....                | 165 |
| 一、芳香族卤化物的芳胺基化 .....           | 165 |
| 二、芳香族羟基物的芳胺基化 .....           | 165 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 三、芳胺的芳胺基化·····                | 166 |
| 四、芳环上磺酸基的芳胺基化·····            | 166 |
| 复习思考题·····                    | 166 |
| <b>第十章 氧化</b> ·····           | 168 |
| 第一节 催化氧化·····                 | 168 |
| 一、液相空气氧化过程·····               | 168 |
| 二、气相空气氧化过程·····               | 173 |
| 三、氧化反应的安全技术·····              | 176 |
| 第二节 化学氧化·····                 | 176 |
| 一、用高锰酸钾的氧化·····               | 176 |
| 二、用重铬酸盐的氧化·····               | 177 |
| 三、用硝酸的氧化·····                 | 178 |
| 四、用二氧化锰的氧化·····               | 178 |
| 五、用过氧化氢的氧化·····               | 179 |
| 第三节 电解氧化·····                 | 180 |
| 复习思考题·····                    | 181 |
| <b>第十一章 重氮化和重氮盐转化</b> ·····   | 182 |
| 第一节 重氮化反应·····                | 182 |
| 一、重氮化反应及其应用·····              | 182 |
| 二、重氮化反应历程·····                | 183 |
| 三、重氮化反应的影响因素·····             | 183 |
| 四、重氮化的操作方法·····               | 184 |
| 第二节 偶合反应·····                 | 186 |
| 一、偶合反应及其影响因素·····             | 186 |
| 二、偶合反应应用实例·····               | 187 |
| 第三节 重氮盐的转化·····               | 189 |
| 一、重氮盐的置换·····                 | 189 |
| 二、重氮盐的还原·····                 | 191 |
| 复习思考题·····                    | 191 |
| <b>第十二章 缩合</b> ·····          | 193 |
| 第一节 醛酮缩合·····                 | 193 |
| 一、醛醛缩合·····                   | 193 |
| 二、酮酮缩合·····                   | 195 |
| 三、氨基甲基化·····                  | 196 |
| 四、醛酮与醇的缩合·····                | 197 |
| 第二节 羧酸及其衍生物的缩合·····           | 198 |
| 一、酯的缩合·····                   | 198 |
| 二、酮酯缩合·····                   | 200 |
| 三、诺文葛尔 (Knoevenagel) 反应 ····· | 201 |
| 四、珀金 (Perkin) 反应 ·····        | 201 |

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 五、达村斯 (Darzens) 缩合 .....                                     | 202 |
| 第三节 烯键参加的缩合 .....                                            | 203 |
| 一、普林斯 (Prins) 缩合 .....                                       | 203 |
| 二、狄尔斯-阿德耳 (Diels-Alder) 缩合 .....                             | 204 |
| 第四节 成环缩合 .....                                               | 206 |
| 一、形成六员碳环的缩合 .....                                            | 206 |
| 二、形成杂环的缩合 .....                                              | 207 |
| 复习思考题 .....                                                  | 209 |
| <b>第十三章 有机合成反应新技术介绍</b> .....                                | 210 |
| 第一节 相转移催化反应 .....                                            | 210 |
| 一、相转移催化的基本原理 .....                                           | 210 |
| 二、相转移催化剂 .....                                               | 211 |
| 三、相转移催化反应在有机合成中的应用 .....                                     | 211 |
| 第二节 电解有机合成 .....                                             | 212 |
| 一、电解有机合成的基本原理 .....                                          | 213 |
| 二、电解有机合成的装置 .....                                            | 214 |
| 三、电解有机合成的实例 .....                                            | 216 |
| 第三节 光有机合成 .....                                              | 216 |
| 一、光有机合成的基本原理 .....                                           | 216 |
| 二、紫外光和汞灯 .....                                               | 218 |
| 三、光有机合成的实例——SAS 的生产 .....                                    | 218 |
| 第四节 生物化工技术 .....                                             | 220 |
| 一、发酵 .....                                                   | 220 |
| 二、酶 .....                                                    | 222 |
| 三、生物化工技术的特点及应用条件 .....                                       | 224 |
| 复习思考题 .....                                                  | 226 |
| <b>第十四章 有机合成路线设计方法介绍</b> .....                               | 227 |
| 第一节 逆向合成原理 .....                                             | 227 |
| 一、逆向合成的概念 .....                                              | 227 |
| 二、常用术语 .....                                                 | 227 |
| 三、逆向合成的方法与步骤 .....                                           | 229 |
| 第二节 典型化合物的逆向切断 .....                                         | 233 |
| 一、醇的逆向切断 .....                                               | 233 |
| 二、 $\beta$ -羟基羰基化合物和 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羰基化合物的逆向切断 ..... | 236 |
| 三、1,4-二羰基化合物的逆向切断 .....                                      | 237 |
| 第三节 导向基和保护基 .....                                            | 238 |
| 一、导向基及其应用 .....                                              | 238 |
| 二、保护基及其应用 .....                                              | 241 |
| 第四节 合成路线的评价标准 .....                                          | 244 |
| 一、反应步数和总收率 .....                                             | 244 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 二、原料、反应试剂及中间体.....   | 244 |
| 三、安全生产与环境保护.....     | 245 |
| 第五节 精细化学品的合成实例.....  | 246 |
| 一、除草剂敌稗的合成.....      | 246 |
| 二、抗氧剂 1010 的合成 ..... | 247 |
| 三、酸性染料酸性橙的合成.....    | 248 |
| 复习思考题.....           | 249 |
| 主要参考书目.....          | 251 |

# 绪 论

## 一、有机合成及其发展

有机合成是依据具有某种性能分子的结构,利用化学的方法,将单质、简单的无机物或有机物合成为结构比较复杂、性能比较优越的有机物的过程。有机合成在工业生产上为人们提供了各种各样的有机化学品,如医药、农药、染料、感光材料等精细化学品。在科学研究上也有重要的作用,如验证和研究化合物的结构和性质,合成新的化合物和特种材料。

有机合成的发展可以追溯至 19 世纪中叶。那时,钢铁工业的发展带动了炼焦工业的发展。从炼焦工业副产品煤焦油中提取出多种芳香烃,如苯、二甲苯、萘、蒽、苯酚等。以煤焦油及其提出物为原料,相继合成了各种染料、香料、糖精、炸药等。1828 年,德国化学家维勒(Wohler)用无机物以人工方法合成了尿素,视为有机合成的开端。1845 年,德国化学家柯尔贝(Kolbe H)合成了醋酸。1854 年法国化学家柏赛罗(Berthelot M)合成了油脂。1856 年,柏琴(Perkin)以工业苯胺为原料合成了苯胺紫,即第一个人工合成染料。1892 年,威尔伦(Willelan)发明了用石灰与焦炭生产电石的技术,这为化学工业提供了重要的乙炔原料,在此基础上以乙炔为原料,合成乙醛、醋酸、氯乙烯、丙烯腈等产品以及合成树脂、合成纤维、合成橡胶相继问世。

进入 20 世纪,以石油、天然气为原料的石油化学工业得到迅速发展。到 60 年代末,有机化工产品已有 80%~90%是以石油、天然气为原料来合成的,目前,合成树脂、合成纤维、合成橡胶几乎全部来自石油化工。化工原料的转换,带来了化工生产的变革和精细化工的发展。有机合成开始向工艺现代化、装置大型化、自动化和多功能方向发展。基本有机合成、天然化合物合成、元素有机物合成以及高分子化合物合成成为现代有机合成的主要发展方面。今天,有机合成已成为合成新型化合物和特殊材料的主要手段之一,是现代化学工业的重要化学合成技术。

随着科学技术的进步和新兴产业的崛起,有机合成不断引入新的技术,形成了电有机合成,光有机合成、相转移催化有机合成和生物化学合成等新的合成技术。例如,20 世纪 60 年代初提出的相转移催化合成(简称 PTC),首次用于有机合成就显示出特殊的优越性,并迅速得到广泛应用。

为了保护人们生存的环境,在有机合成中为减少废料产生并全部处理废料的清洁生产已成为工业生态的重要课题。催化合成技术使有机化学品的清洁生产得以实现。例如,由  $\beta$ -甲基萘生产维生素 K<sub>3</sub> 的中间体  $\beta$ -甲基萘醌,当以 CrO 为氧化剂生产时,收率为 50%~60%,每吨产品将产生 18t 铬的固体残渣,造成极大的环境污染和资源浪费;而当采用 Pd 催化法,以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂时,收率为 55%~60%,副产物是水,废物很少。

甲醇羰基合成醋酸,原料广泛、成本低廉,早已受到人们重视。但早期的合成方法条件苛刻、腐蚀严重,未能广泛工业化。1968 年美国孟山都公司开发成功了甲醇以铑为催化剂,在 3MPa、175℃ 下合成醋酸的新工艺。此法条件缓和,甲醇选择性高达 99% 以上,是现代催化合成技术工业应用的一个成功例子。甲醇低压羰基合成醋酸开辟了碳一化学的新领域。

生物技术是当前产业革命的最新技术之一,生物技术在有机合成上的应用是令人振奋的。

用生物催化合成的有机产品正逐年增加（见表1）。

表1 用生物催化反应开发的有机产品

| 产 品      | 原 料        | 工业化年份 | 产 品   | 原 料    | 工业化年份 |
|----------|------------|-------|-------|--------|-------|
| L-氨基酸    | 乙酰基-DL-氨基酸 | 1969  | L-丙氨酸 | L-天冬氨酸 | 1982  |
| L-天冬氨酸   | 反丁烯二酸      | 1973  | 丙烯酰胺  | 丙烯腈    | 1985  |
| 6-氨基青霉素酸 | 青霉素 G      | 1973  | 乙醇    | 糖蜜     | 早已工业化 |
| 高果糖谷物糖浆  | 葡萄糖        | 1974  | 葡萄糖   | 淀粉     | 开发中   |
| L-顺丁烯二酸  | 反丁烯二酸      | 1974  | 脂肪酸   | 植物油和脂肪 | 开发中   |
| 低乳糖牛乳    | 牛乳         | 1977  | 环氧化物  | 烯烃     | 开发中   |

有机合成与分离过程的结合，不仅促进了化学反应，而且使反应混合物得到分离，简化了生产工艺。如以固体酸为催化剂，采用反应-精馏技术合成乙酸乙酯、甲基叔丁基醚等产品。

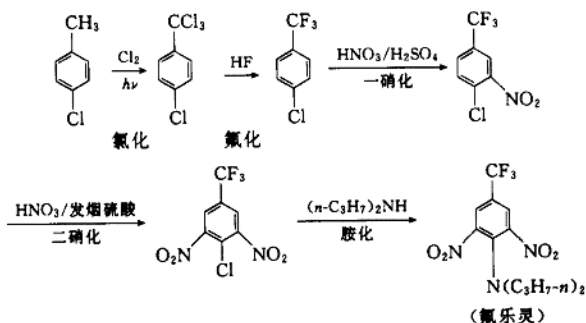
总之，有机合成对高转化率、高选择性、反应条件温和、操作安全、分离简单的追求，推动着有机合成不断引入新的技术。

## 二、有机合成单元过程

### 1. 有机合成单元过程的概念

现代有机合成生产工艺是各种类型的单元反应和化工单元操作的科学组合和综合应用。掌握和应用各类单元反应，对于有机合成生产来说十分重要。最早提出单元过程这一名称的是美国化学家格罗金斯（Groggins P H）。第一次世界大战后，有机化学工业在美国兴起，为研究化学反应过程，需要将其按具有的共同特点分类。1928年格罗金斯提出了单元过程（Unit Process）的名称，把化学反应按其共同特点划分为硝化、胺化、卤化、磺化等若干类别。这种分类便于掌握有机合成所涉及的单元反应的一般规律和特点，反映了有机合成的一般方法。例如卤化、磺化、硝化等单元反应是将新取代基引入芳环，以便进一步制取所需的化合物；而羟基化、还原、重氮化、*N*-酰化和氨解等则是将芳环上原有取代基进一步转化，得到目的产物；改变原化合物的碳架，建立新的结构分子，则有烷基化、*C*-酰化、氧化、缩合等单元反应。这些单元反应工业化实施的一般方法即为有机合成的单元过程。

一个精细化学品的生产，往往是一个或若干个单元过程的应用。例如，芽前高效除草剂——氟乐灵的合成，是由氯化、氟化、硝化、胺化等单元过程及过滤、洗涤、干燥等物理过程所组成。其合成反应如下：



由此可见，精细化学品是以比较简单的通用化学品为起始原料，采用复杂的生产工序，进行深度加工，制成高纯度、高利润率、具有特定用途的化学品。有机合成是生产精细化学品的重要化学过程。

本教材将按此分类方法介绍和讨论有机合成中重要的单元过程。

## 2. 有机合成的反应试剂

在有机合成中,一种有机物可看作是底物或称作用物,无机物或另一种有机物则视为反应试剂。有机合成反应通常是在反应试剂作用下,有机物分子发生共价键断裂,然后与试剂成键,生成新的化合物。

反应试剂有极性试剂和自由基试剂。其中极性试剂又分为亲电试剂和亲核试剂。

亲电试剂是能够从底物上取走一对电子形成共价键的试剂,主要有:正离子,如  $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{R}^+$ 、 $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ 、 $\text{ArN}_2^+$ 、 $\text{R}_4\text{N}^+$ 等;含有可极化和已经极化共价键的分子,如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{RCOCl}$ 、 $\text{CO}_2$ 等;含有可接受共用电子对的分子(未饱和价电子层原子的分子),如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 等;羰基的双键;酸类、卤代烃中的烷基;氧化剂,如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等。

亲核试剂是能够将一对电子供给底物以形成共价键的试剂,主要有:负离子,如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{ArO}^-$ 、 $\text{NaSO}_3^-$ 、 $\text{NaS}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 等;极性分子中偶极的负端,如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{RR}'\text{NH}$ 、 $\text{ArNH}_2$ 和  $\text{NH}_2\text{OH}$ 等;烯烃双键和芳环;还原剂,如  $\text{Fe}^{2+}$ 、金属等;碱类、金属有机化合物中的烷基,如  $\text{RMgX}$ 、 $\text{RC}\equiv\text{CM}$ 等。

## 3. 有机合成单元过程的影响因素

影响有机合成反应的因素既有化学因素,又有物理因素。化学因素包括:参与反应的分子中原子的结合状态,键的性质,立体异构现象,功能基团的活性,各种原子和功能基团之间的相互影响和物理性质等。物理因素包括:反应物的浓度及配料比,温度,时间,溶剂,催化剂,物料纯度,反应介质的 pH 值,反应的终点控制,反应设备及其传热等因素。

质量作用定律描述了浓度与反应速度之间的关系。增加反应物浓度,有助于加快反应速度,提高设备生产能力,减少溶剂用量。增加反应物浓度必须考虑原料的单耗与回收问题,特别是对于复杂反应。配料比是反应物的浓度关系,选择适宜的配料比对于抑制副反应,提高产品收率是十分重要的。

温度对化学平衡、反应方向和反应速度都有影响。对于绝大多数反应来说,反应温度越高,反应速度越快。通常,温度每升高  $10^\circ\text{C}$ ,反应速度大约增加 2~4 倍,甚至更高。阿累尼乌斯定律描述了均相反应温度与速度之间的函数关系。在工业上,不仅要考虑温度对化学热力学和动力学的影响,而且还要考虑到设备、操作等方面的因素。

有机合成中还常常使用溶剂。一个合适的溶剂不仅可以溶解反应物,而且可以和反应物发生各种相互作用,影响反应历程、反应方向和立体化学。选择适宜的溶剂,可显著地加快主反应,有效地抑制副反应。溶剂一般分为质子性溶剂和非质子性溶剂。质子性溶剂如水、酸、醇等含有易取代的氢原子,可与分子或离子发生氢键结合,产生溶剂化作用。非质子性溶剂不含有易取代的氢原子,主要靠偶极或范德华力的相互作用产生溶剂化作用。这一类溶剂有醚类如乙醚、四氢呋喃、二噁烷等,苯类如苯、甲苯、氯苯、硝基苯等,卤代烃类如氯仿、二氯乙烷、四氯化碳等,还有正己烷、环己烷等。在实际中,也常使用混合溶剂。

## 4. 转化率、产率和收率

衡量有机合成单元反应的量度指标是转化率、产率和收率。

转化率是反应程度的指标,它是某种反应物转化掉的量占投入该反应物的量的百分数,常以符号  $X_A$  表示。

$$X_A = \frac{\text{转化掉的反应物 A 的量}}{\text{投入反应器中反应物 A 的量}} \times 100\%$$

一个化学反应以不同的反应物为基准进行计算, 所得的转化率不同。所以转化率的计算必须指明是何种反应物的转化率, 若未指明, 则是主要反应物或是限量反应物的转化率。

有机化合物的反应比较复杂, 除生成目的产物的主反应外, 还可能发生一些副反应, 生成一些副产物。反应按化学反应方程式计算的产物的量为理论产量。由于副反应的发生, 主反应所生成的目的产物的产量是低于其理论产量的。其一产物的实际产量占按某一反应物参加反应的总量计算所得该产物的理论产量的百分数为该产物的产率。常以符号  $Y_P$  表示。

$$Y_P = \frac{\text{产物 P 的实际产量}}{\text{以参加反应的某反应物的总量计产物 P 的理论产量}} \times 100\%$$

目的产物的产率称为主产率, 副产物的产率称为副产率。主产率是某反应物参加主反应的量占该反应物总反应量的百分数。主、副产率之和等于 1。产率是反应质量的指标。主产率越高, 说明某反应物参加主反应的量越多, 目的产物的产量也越大。

收率是化学反应的经济指标, 它包括理论收率和质量收率两种。理论收率是指生成目的产物的物质的量占投入反应物的物质的量的百分数, 以符号  $Z_P$  表示。

$$Z_P = \frac{\text{按某反应物计生成目的产物的物质的量}}{\text{投入某反应物的物质的量}} \times 100\%$$

转化率  $X$ 、产率  $Y$  与理论收率  $Z$  三者的关系是:

$$Z = X \cdot Y$$

工业上还常常使用质量收率, 它反映了反应物经过预处理, 化学反应和后处理之后所得目的产物的总收率, 常以符号  $Z_m$  表示:

$$Z_m = \frac{\text{所得目的产物的质量}}{\text{输入某反应物的质量}} \times 100\%$$

### 三、《有机合成单元过程》课程的性质、任务、主要内容和学习方法

《有机合成单元过程》是精细化工专业学生必修的一门专业课。课程的主要内容包括单元反应的理论基础, 重要的单元反应过程如碘化、硝化、卤化、烷基化、酰基化、羟基化、氨基化和芳胺化、重氮化、氧化、还原、缩合等单元反应, 典型产品的合成及有关工艺计算, 同时还介绍有机合成路线设计的有关知识, 对于有机合成的新工艺、新技术也作适当介绍。通过本课的学习, 可使学生获得有机合成单元过程的基础知识、基本理论, 以便为今后从事有机合成技术工作, 实施常规工艺和常规管理, 参与开发新产品奠定基础。

有机合成单元过程是有机合成理论与化学工程的结合, 是人们长期生产和科学实验的总结, 反映了有机合成的一般规律和方法。它的学习应理论联系实际, 运用有机化学、物理化学、化工原理等先修课所学知识, 进一步学习有机合成单元过程的基本知识和基本理论。学习中要注意反应物的化学结构、官能团的性质以及反应物的浓度、配比等物理因素对合成反应的影响; 特别注意单元过程的实施和应用; 注意掌握和运用单元过程的一般规律、特点和反应技术, 分析和解决有机合成中的实际问题。该课程的教学宜循序渐进, 紧密结合生产实际及科学实验, 若能通过实验或采用多媒体教学手段, 对于增加学生的兴趣、提高教学效果是十分有益的。

### 复习思考题

1. 有机合成在化学工业上有什么意义?



2. 何谓有机合成的单元过程?
3. 影响有机合成的化学因素主要有哪些?
4. 反应物浓度及温度对合成反应有何影响?
5. 反应试剂在有机合成反应中有何作用? 常用的极性反应试剂有哪些?
6. 何谓转化率、产率、收率, 三者有何关系?
7. 《有机合成单元过程》研究的主要内容是什么?