

高等学校教学用书

精细有机合成化学与工艺学 学习指导

唐培堃 编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教学用书

精细有机合成化学与工艺学

学 习 指 导

唐培堃·编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

精细有机合成化学与工艺学学习指导 / 唐培堃编.
北京: 化学工业出版社, 2003.12
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-5023-2

I. 精… II. 唐… III. 精细化工-有机合成-高等学校-教学参考资料 IV. TQ202

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 108630 号

高等学校教学用书
精细有机合成化学与工艺学
学 习 指 导

唐培堃 编

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 林 媛

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 14¼ 字数 297 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5023-2/G·1332

定 价: 20.00 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

内 容 提 要

本书是面向 21 世纪课程教材《精细有机合成化学与工艺学》的配套教学参考书。

全书共分三个部分。

第一部分“内容精要和习题”，概述了教材中第 1 章至第 14 章的内容要点，在每章的内容精要之后，附有一定数量的习题。第 2 章的习题较少，因为以后各章的习题常常涉及前面几章的内容。

第二部分“习题解答”，因为是开卷答题，所以把习题和解答分开编排，以利于学习者自己答题。开卷习题和解答的目的主要是帮助学生综合运用所学知识，对课程教材的主要内容有更深刻的理解，从而巩固所学基础知识。

第三部分“对于授课、学习和考试的建议”，仅供任课教师参考。

本书可作为高等院校化工、精细化工等相关专业的教学参考书。

前 言

《精细有机合成化学与工艺学》一书出版后，不少学校的任课教师来函询问有关教学大纲、习题解答和考试等方面的问题。为此我根据多年从事此课程教学和主编教材的体会，编写了这本与《精细有机合成化学与工艺学》课程教材配套的学习指导参考书。

全书共分三个部分。

第一部分“内容精要和习题”，概述了《精细有机合成化学与工艺学》教材第1章至第14章的主要内容，并且标题号与教材基本相对应。在每章的内容精要之后还附有一定数量的习题。第2章习题较少，因为以后各章的习题常常涉及前面几章的内容。

第二部分“习题解答”，因为是开卷答题，所以把习题和解答分开编排，以利于学习者自己答题。开卷习题和解答的目的主要是培养学生综合运用所学知识，对课程教材的内容有更深刻的理解，从而巩固所学基础知识。

第三部分“对授课、学习和考试的建议”，这是个人不成熟的建议，仅供任课教师参考。

本书的“内容精要”部分由唐清编写，其余部分由唐培堃编写，全书由唐培堃统稿。由于初次编写这类书籍，经验不足，而且时间仓促，限于编者水平，书中难免有疏漏、不妥和错误之处，敬请读者，特别是任课教师批评指正。

唐培堃

于天津大学北五村

2003年11月

目 录

第一部分 内容精要和习题	1	习题	91
1 绪论	1	14 环合	94
习题	1	习题	98
2 精细有机合成基础	2	第二部分 习题解答	100
习题	12	1 绪论	100
3 卤化	13	2 精细有机合成基础	101
习题	20	3 卤化	104
4 磺化和硫酸化	25	4 磺化和硫酸化	117
习题	31	5 硝化和亚硝化	128
5 硝化和亚硝化	35	6 还原	137
习题	39	7 氧化	147
6 还原	42	8 重氮化和重氮盐的反应	154
习题	48	9 氨基化	161
7 氧化	52	10 烃化	166
习题	55	11 酰化	175
8 重氮化和重氮盐的反应	58	12 水解	184
习题	61	13 缩合	192
9 氨基化	62	14 环合	203
习题	65	第三部分 对于授课、学习和考试的	
10 烃化	67	建议	215
习题	73	1 授课	215
11 酰化	76	2 学习	215
习题	82	3 考试	216
12 水解	84	附录 《精细有机合成化学与工艺学》	
习题	86	授课重点 (供参考)	218
13 缩合	88		

第一部分 内容精要和习题

1 绪 论

精细化工是生产精细化学品的工业的统称。

精细化工可细分为几十个行业，其范畴相当广。

精细化工的主要特点：小批量、多品种、高技术密集型、高附加值。

精细化工的高经济效益使它在整个化学工业中的比重不断提高，在国民经济中的地位日益重要。

精细有机合成的原料资源是煤、石油、天然气和动植物。

本书以单元反应为体系，分章讨论有关各单元反应的理论基础和工艺学基础。

习 题

1-1 写出以下基本化工原料主要来自哪种资源：

(1) 甲烷；(2) 一氧化碳；(3) 乙炔；(4) 乙烯；(5) $C_{18}\sim C_{30}$ 直链烷烃；(6) $C_{12}\sim C_{18}$ 直链脂肪酸；(7) 苯；(8) 萘。

2 精细有机合成基础

2.1 芳香族亲电取代的定位规律

2.1.1 反应历程

绝大多数是按照经过 σ 配合物中间体的两步历程进行的。

第一步是亲电试剂 E^+ 进攻芳环，先生成 π 配合物，接着 E^+ 与芳环上某一个碳原子形成 σ 键，生成 σ 配合物中间体。

第二步是 σ 配合物中间体脱落一个 H^+ ，生成取代产物。

2.1.2 苯环上已有取代基的定位规律

在进行亲电取代反应时，可以把苯环上已有取代基 Z 按其定位效应，大致分为两类。

第一类定位基，亦称邻、对位定位基，可使苯环活化（卤原子例外）。主要有：

$-O^-$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NHCOCH_3$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2F$ 等。

第二类定位基，亦称间位定位基，可使苯环钝化，主要有：

$-N^+(CH_3)_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COCH_3$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NH_3^+$ 、 $-CCl_3$ 等。

上述两类取代基的次序是按它们的定位能力由强到弱排列的。

2.1.3 苯环上取代定位规律

2.1.3.1 已有取代基的电子效应

(1) Z 只具有供电诱导效应 $+I$ 使苯环活化，并且是邻、对位定位，例如各种烷基。

(2) Z 中与苯环相连的原子 A 具有未共有电子对，其未共有电子对与苯环形成供电共轭效应 $+T$ 时， Z 是邻、对位定位。当 A 是氮或氧时， $|+T| > |-I|$ ， Z 使苯环活化，例如 $-O^-$ 、 $-NR_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NH$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-NHCOR$ 、 $-OCOR$ 等。当 A 是卤素时， $|+T| < |-I|$ ，使苯环稍稍钝化。

(3) Z 具有吸电诱导效应 $-I$ ，而且 A 没有未共有电子对时， Z 使苯环钝化，而且是间位定位，例如 $-NR_3^+$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CHO$ 、 $-COR$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CCl_3$ 和 $-NH_3^+$ 等。

2.1.3.2 已有取代基的空间效应

Z 的电子效应不大时, Z 体积增大, 邻位异构产物的生成比例减少。但 Z 的电子效应相差较大时, 则电子效应的差别起主要作用。

2.1.3.3 亲电试剂 E⁺ 的电子效应

E⁺ 越活泼, 定位选择性越差。E⁺ 活泼性低时, 定位选择性好。

2.1.3.4 亲电试剂 E⁺ 的空间效应

E⁺ 体积大, 邻位异构产物的生成比例减少。

2.1.3.5 新取代基 E 的空间效应

E 空间位阻大时, 邻位异构产物的生成比例减少。

2.1.3.6 反应的可逆性

对于不可逆反应, 各异构产物的生成比例主要取决于各异构的 σ 配合物中间体的相对稳定性。

对于可逆反应, 各异构产物的生成比例主要取决于各异构产物之间的空间位阻和平衡关系。

2.1.3.7 反应条件的影响

(1) 温度 升高温度定位选择性差, 温度还会影响反应的可逆性。

(2) 催化剂 会改变亲电试剂的电子效应、空间效应或反应历程而影响定位。

(3) 介质 介质的酸碱度、溶剂的类型也会影响定位。

2.1.4 苯环上已有两个取代基时的定位规律

2.1.4.1 两个已有取代基的定位作用一致

(1) 两个取代基属于同一类型, 并处于间位时。

(2) 两个取代基属于不同类型, 并处于邻、对位时。

2.1.4.2 两个已有取代基的定位作用不一致

(1) 两个取代基属于不同类型, 并处于间位时, 新取代基进入第一类取代基的邻、对位。

(2) 两个取代基属于同一类型, 并处于邻、对位时, 新取代基进入的位置取决于定位能力较强的取代基。

2.1.5 萘环的取代定位规律

2.1.5.1 α 位比 β 位活泼, 而且都比苯活泼

2.1.5.2 萘环上已有一个取代基时的定位规律

(1) 已有取代基是第一类的, 新取代基进入已有取代基的同环, 而且是邻、对位。

(2) 已有取代基是第二类的, 新取代基进入没有取代基的另一个苯环, 而且主要是 α 位。

2.1.6 蒽醌环的取代定位规律

α 位比 β 位活泼, 但比苯环和萘环的活性低得多。

用发烟硫酸磺化时, 如有汞盐, 磺酸基主要进入 α 位; 如无汞盐, 磺酸基主要进

入 β 位。

蒽醌的两个边环是隔离的，在一个边环引入磺酸基或硝基后，对另一个边环的钝化作用不大，常同时生成一定数量的二取代物。

蒽醌环上已有一个取代基，再引入第二个取代基时，其定位规律与萘环的定位规律基本相同。

2.2 化学反应的计量学

在完成化学反应时，要计算反应物的摩尔比、过量百分数、转化率、单程转化率、总转化率、选择性、理论收率、总收率、质量收率和原料消耗定额等数据，计算公式见教材。

2.3 化学反应器

化学反应器在结构上和材料上的基本要求是：传质、传热、操作方式、机械强度和耐腐蚀性等。

2.3.1 间歇操作和连续操作

间歇操作主要用于产量小、多品种的精炼化工产品的生产。

连续操作主要用于大规模生产。

2.3.2 间歇操作反应器

(1) 液相(均相或非均相) 槽式。

(2) 液-固相 槽式、转鼓球磨反应器等。

(3) 气-液相(气-液-固三相) 槽式、塔式；鼓泡或喷射环流。

(4) 气-固相 特殊结构，要求能将固体粉碎或切碎。

2.3.3 液相连续反应器

2.3.3.1 理想混合型反应器

槽式。槽内各处物料的组成和温度都相同，而且等于出口处物料的组成和温度。为了减少反向混合作用的不利影响，常采用多槽串联法。

2.3.3.2 理想置换型反应器

管式。在进口处，原料浓度高、反应速率快、热效应大；在出口处，原料浓度已很低、反应速率慢、热效应小。主要用于热效应不大、对反应温度不太敏感或高压操作的连续过程。热效应大时，可采用槽式-管式串联法。

2.3.4 气-液相连续反应器

(1) 塔式、多塔串联 鼓泡、喷射环流；并流、逆流。

(2) 多槽串联 鼓泡、喷射环流。

(3) 降膜反应器 单管、多管；并流、逆流。

2.3.5 气-固相接触催化连续反应器

2.3.5.1 绝热固定床反应器

绝热固定床反应器结构简单，用于对温度变化不太敏感、热效应不大的反应过程。热效应小时可用单层绝热固定床。热效应较大时，要用多层绝热固定床，层间换热。

2.3.5.2 列管式固定床反应器

列管式固定床反应器结构复杂，造价高，适用于热效应大、对温度比较敏感、要求转化率高、选择性好、必须使用粒状催化剂、催化剂使用寿命长的反应过程。延管长有热点。

2.3.5.3 流化床反应器

流化床反应器结构简单、造价低、传热好，床层温度均匀，温度差可控制在1~3℃范围内，便于催化剂的再生与更换。但有反混作用，只能用粉状催化剂，催化剂易磨损流失。

2.3.6 气-固-液三相连续反应器

2.3.6.1 固定床反应器

大颗粒催化剂，鼓泡型、淋液型、单层、多层；主要用于气-固-液三相非均相催化氢化反应。

2.3.6.2 悬浮床反应器

悬浮床反应器亦称泥浆型反应器，粉状催化剂，搅拌槽式、鼓泡塔式。也可悬浮床-固定床串联。

2.4 精细有机合成中的溶剂效应

2.4.1 溶剂的分类

- (1) 质子传递溶剂 能提供质子形成氢键。
- (2) 非质子传递溶剂 不能提供质子形成氢键。
- (3) 极性溶剂 介电常数 $\epsilon > 15 \sim 20$ ；或偶极矩 $\mu > 2.5D$ ①。
- (4) 非极性溶剂 $\epsilon < 15 \sim 20$ ；或 $\mu < 2.5D$ ①。

属于质子传递极性溶剂的主要有水、甲酸、甲醇、乙醇、正丁醇、乙二醇及其单甲醚和单乙醚等。

属于质子传递非极性溶剂的主要有乙酸、戊醇、乙二醇单丁醚等。

属于非质子传递极性溶剂的主要有二甲基亚砷、环丁砷、乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺、硝基苯、*N*-甲基吡咯烷酮、乙醚、丙酮等。

属于非质子传递非极性溶剂的主要有烃类、卤代烃、醚类、酯类、吡啶、二硫化

① $1D = 3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。

碳等。

2.4.2 “相似相溶”原则

溶质易溶于化学结构相似的溶剂，不易溶于化学结构完全不同的溶剂。

2.4.3 电子对受体 (EPA) 溶剂和电子对给体 (EPD) 溶剂

电子对受体有一个缺电子部位或酸性部位。最重要的电子对受体基团有羟基、氨基、羧基和未取代的酰胺，它们都是氢键给体，例如水、醇、酚和羧酸等。含有这些基团的质子传递溶剂可以通过氢键使具有电子对给体性的溶质分子或负离子溶剂化。

电子对给体有一个富电子部位或碱性部位。最重要的电子对给体有水、醇、酚、醚、羧酸和双取代酰胺等分子中的氧原子，以及胺类和杂环化合物分子中的氮原子。上述氧原子或氮原子都具有未共有电子对，又是氢键受体，它们可以使具有电子对受体性的溶质分子或正离子溶剂化。

原则上，大部分溶剂是两性的，但许多溶剂只突出一种性质，亦称“专一性溶剂化”。许多负离子的亲核置换反应是在电子对给体溶剂中进行的，例如 *N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、环丁砷、*N*-甲基吡咯烷酮等。

2.4.4 溶剂极性对反应速率的影响

2.4.4.1 Houghes-Ingold 规则

当从起始反应物变为活化配合物时：

- (1) 对于电荷密度增加的反应，溶剂极性增加，使反应速率（反应速度）加快；
- (2) 对于电荷密度减小的反应，溶剂极性增加，使反应速率减慢；
- (3) 对于电荷密度变化不大的反应，溶剂极性的改变对反应速率影响不大。

上述规则虽然有一定的局限性，但对于许多偶极型过渡态反应还是可以应用上述规则预测其溶剂效应，例如亲电取代、亲核取代、 β 消除、不饱和体系的亲电加成等。

2.4.4.2 溶剂对亲电取代反应的影响

例如苯绕蒽酮的一溴化等，基本符合 Houghes-Ingold 规则。

2.4.4.3 溶剂对亲核取代反应的影响

有六种反应类型（见教材表 2-6），基本符合 Houghes-Ingold 规则。

2.4.4.4 硬软酸碱原则 (HSAB) 与溶剂效应的关系

硬酸和硬碱指的是由电负性高的小原子或小分子所构成的酸或碱。

软酸和软碱指的是由电负性低的大原子或大分子所构成的酸和碱。

通常，硬酸容易和硬碱结合，软酸容易和软碱结合。

氢键缔合作用被认为是软硬的作用，所以各种卤素负离子在质子传递溶剂中被专一性溶剂化的倾向是 $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ ，这时各种卤素负离子的亲核反应活性次序是 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ 。

非质子传递极性溶剂对于负离子是较软的溶剂，各种卤素负离子在这类溶剂中的溶剂化程度的次序是 $I^- > Br^- > Cl^-$ ，这时各种卤素负离子的亲核反应活性次序是 $I^- <$

$\text{Br}^- < \text{Cl}^-$ ，这是未溶剂化的“裸”的卤素负离子的真正亲核反应活性次序。 F^- 在非质子传递极性溶剂中是强亲核试剂。

2.4.5 有机反应中溶剂的使用和选择

除了考虑溶剂对反应速率、反应历程、反应方向和立体化学的影响以外，还应考虑溶剂的化学稳定性、对反应物的溶解性、易回收、较安全、毒性小、价廉、供应方便等因素。

2.5 气-固相接触催化

最常用的催化理论是活性中心理论、活化配合物学说和多位（活化配合物）学说。催化剂的表面只有一小部分特定的部位能起催化作用，这些部位叫做“活性中心”，反应物分子的特定基团在活性中心发生化学吸附，形成活化配合物，后者再与另一个或另一种未被吸附的反应物分子相作用，生成目的产物。或者两个反应物分子分别被两个相邻的活性中心吸附，分别生成活化配合物，然后两者相作用生成目的产物。由于活性中心的特殊性，一种优良的催化剂可以只对某一个具体反应具有良好的催化作用，即对目的反应具有良好的选择性。

2.5.1 催化剂的活性和寿命

2.5.1.1 催化剂的活性

催化剂的活性通常用单位体积（或单位质量）催化剂在指定反应条件下，在单位时间内所得到的目的产物的质量来表示，又称催化剂的负荷。有时用在指定气体时空速度下，反应物的转化率或目的产物的收率来表示。

2.5.1.2 催化剂的寿命

催化剂的寿命指的是催化剂在工业反应器中使用的总时间。

催化剂使用一定时间后活性下降，需要活化再生，这个使用时间称作催化剂的活化周期。

流化床催化剂的消耗量用每生产1吨产品所消耗的催化剂的质量来表示。

2.5.2 催化剂的组成

(1) 催化活性物质 指对目的反应具有良好活性的成分。它通常是熟知的一种成分或二到三种成分。

(2) 助催化剂 指本身没有催化活性或催化活性很小，但能提高催化活性物质的活性、选择性或稳定性的成分。它常常是多组分的，而且调变范围广。

(3) 载体 是催化活性物质和助催化剂的支持物、黏结体或分散体。分为高比表面型（多孔型）和低比表面型（表面型）两类。

2.5.3 催化剂的毒物、中毒和再生

(1) 催化剂的毒物 指能使催化剂活性或选择性下降的微量外来物质。

(2) 催化剂的中毒 指微量外来物质使催化剂活性或选择性下降的现象。它通常是使催化活性中心发生了某种作用, 催化剂暂时中毒时可设法活化再生。

(3) 催化剂中毒的预防和再生 控制反应原料中毒物的最高允许含量以防中毒。再生通常是将空气、水蒸气或氢气在一定温度下通过催化剂表面, 以除去积炭、焦油物或硫化物等毒物。

2.5.4 催化剂的制备

优良催化剂应具备的性能是: 活性高、选择性好、对毒物和热稳定、寿命长、易再生、机械强度和导热性好, 具有合适的宏观结构, 制造简便、价廉。

催化剂的制备方法主要有干混热分解法、共沉淀法、浸渍法、涂布法和还原法。

2.6 相转移催化

2.6.1 相转移催化的基本原理

以季铵盐相转移催化剂 Q^+X^- 为例, 其作用原理是: 季铵正离子 Q^+ 在水相与亲核试剂二元盐 M^+Y^- 中的负离子 Y^- 形成离子对 Q^+Y^- , 从水相转移到有机相, 与有机相中的反应物 $R-X$ 发生亲核取代反应, 生成目的产物 $R-Y$, 并重新生成 Q^+ , 回到水相, 完成催化循环。因为 $R-X$ 和 M^+Y^- 都可以是多种类型的化合物, 所以相转移催化可用于多种类型的反应。

1mol 有机反应物只需用 0.005~0.100mol 季铵盐。

所用有机溶剂一般是非水溶性非质子传递溶剂, 例如二氯乙烷、氯仿、石油醚、苯、甲苯、氯苯、苯甲醚和乙酸乙酯等。

要求在无水状态下进行固-液相转移催化时, 要用高介电常数的非质子传递极性溶剂, 例如 *N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和环丁砷等。

2.6.2 相转移催化剂

相转移催化剂必须具备的条件是: 用量少、效率高、制备不太难、价格可接受、毒性小、可用于多种反应。

大多数相转移催化反应要求将负离子转移到有机相, 最常用的相转移催化剂是季铵盐和叔胺。

另一类工业化的负离子相转移催化剂是开链聚醚, 主要是聚乙二醇的单烷基醚, 它们价廉易得、使用方便、废液易处理, 但只适用于无水状态。

冠醚的催化效果非常好, 但制造困难, 价格太贵, 主要用于实验室研究工作。冠醚还可以将某些中性分子 (例如 $K^+MnO_4^-$ 和 $Ar-N_2^+-BF_4^-$ 等) 从固相转移到有机相。

某些烷基芳磺酸可以将芳重氮正离子从水相转移到有机相。

2.6.3 液-固-液三相相转移催化

将季铵盐、季磷盐、开链聚醚或冠醚化学结合到高聚物上, 得到既不溶于水又不溶

于一般有机溶剂的固态相转移催化剂，反应后可定量回收。

2.6.4 相转移催化的应用

相转移催化可用于负离子的亲核取代反应、二氯卡宾的生成、O-烃化、O-酰化、N-烃化、N-酰化、C-烃化、S-烃化、S-酰化以及氧化、过氧化、还原、重氮盐的偶合等反应。

2.7 均相配位催化

2.7.1 过渡金属化学

(1) 过渡金属元素的特点 都具有在能量特征上和几何形状上适于成键的 1 个 s 轨道、3 个 p 轨道和 5 个 d 轨道。在一定条件下可以和 9 个配位体成键。

过渡金属元素主要有铜组的 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni；银组的 Mo、Ru、Rh、Pd、Ag；金属的 W、Re、Ir、Pt 等。

(2) 18 电子规则 当过渡金属原子的 9 个成键轨道是充满的，要先从 18 电子配合物上解配下来一个给电子配位体，生成 16 电子配合物，后者再与其他配位体配位。

(3) 配位体 与中心原子或中心离子成键的化合物或基团称配位体，成键时配位体可以提供一个或多个电子。

2.7.2 均相配位催化剂

均相配位催化剂由特定的过渡金属原子和特定的配位体构成，在均相配位催化剂分子中，参加反应的主要是中心过渡金属原子，而各种配位体只起调整催化剂的活性、选择性和稳定性的作用。

对于烯烃的加氢、加成、齐聚以及一氧化碳的羰基合成等反应，所用催化剂是过渡金属的低价配合物，并用“软的”或“可极化的”配位体使配合物稳定。这类配位体主要有：一氧化碳、胺类、膦类，以及较大的卤素负离子和 CN^- 等。

对于氧化反应，所用催化剂是过渡金属的高价正离子，通常用“硬的”或“不可极化的”配位体使其稳定。这类配位体主要有：水、醇、胺、氢氧化物或羧酸的负离子等。

2.7.3 均相配位催化的基本反应

2.7.3.1 配位与解配

配位 是配位体以简单的共价键或配位键与过渡金属原子结合的反应。

解配 是配位的逆反应。

2.7.3.2 插入和消除

插入 是过渡金属原子上的一个配位体转移到另一个具有双键的配位体的 β 位上，亦称配位体的转移。

消除 是一个配位体的 β -氢（或其他基团）转移到过渡金属原子的空配位上，同

时该配位体与过渡金属原子之间的键断裂，使该配位体从过渡金属原子上消除下来，成为具有双键的化合物。

2.7.3.3 氧化和还原

配位催化剂中的过渡金属原子通过失电子（氧化）或得电子（还原）在两个比较稳定的价态之间循环，例如 $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ 、 $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ 、 $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ 和 $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ 等。

2.7.3.4 氧化加成和还原消除

氧化加成 是一个分子断裂成两个配位体并同时配位到一个过渡金属原子上。

还原消除 是氧化加成的逆反应，即两个配位体同时从过渡金属原子上解配下来，结合成一个分子。

2.7.4 均相配位催化的优点

均相配位催化的优点是选择性好、活性高、设计和研究催化体系时有较好的预见性。

2.7.5 均相配位催化的局限性

催化剂中贵金属的回收、温度不宜过高、常需特种耐腐蚀材料、羰基合成需高压操作等问题，限制了它的广泛应用。

2.7.6 均相配位催化剂的载体化

- (1) 浸渍在多孔性载体上；
- (2) 化学结合到无机载体上；
- (3) 化学结合到有机高聚物载体上。

2.7.7 均相配位催化的工业应用

目前，已有二十几个采用均相配位催化的重要工业过程。其中主要有：双键的加氢、烯烃的齐聚和共聚、烯烃和二烯烃的加成、烯烃的氧化以及用一氧化碳的羰基合成等。

2.8 电解有机合成

2.8.1 电解过程的基本反应

电化学反应是在电极和电解液的界面发生的。

在阳极，有机反应物 ($\text{R}-\text{H}$) 发生失电子反应（氧化），转变成正离子基 $[\text{R}-\text{H}]^+$ ，正离子基在阳极界面或在电解液中可进一步发生氧化、还原、歧化、偶联、与亲核试剂或碱的反应等基本反应，生成单电荷离子、双电荷离子和自由基。

在阴极，有机反应物发生得电子反应（还原），转变成负离子基 $[\text{R}-\text{H}]^-$ ，负离子基在阴极界面或在电解液中可进一步发生氧化、还原、歧化、偶联、与亲电试剂反应等基本反应，生成单电荷离子、双电荷离子和自由基。

上述离子基、单电荷离子、双电荷离子和自由基还可以进一步（与其他质点）发生各种各样的反应而生成目的产物。

2.8.2 电解过程的反应顺序

起始反应物在电解槽中所经历的电化学反应 (E) 和化学反应 (C) 的顺序, 即反应历程。

2.8.3 电解反应的全过程

电解反应的全过程包括: 反应质点从电解液中扩散到电极表面, 吸附在电极表面, 发生电化学反应 (E) 生成中间产物 I, I 从电极表面脱吸附, I 扩散到电解液中, I 在电解液中发生化学反应 (C) 生成中间产物 II, II 再经过…E 或 C…最后生成目的产物的全过程。

2.8.4 电极界面 (双电层) 的结构

(1) 电荷转移层 (接触吸附层) 离电极最近、最薄, 电势梯度非常大 (约 $10^7\text{V}/\text{cm}$), 反应质点在这一层呈有序排列, 并发生电子转移作用生成中间产物 I。

(2) 扩散双电层 (静吸附层) 各种质点只有较弱的有序定向。

(3) 扩散层 由起始反应物和生成物的浓度梯度造成, 通常是电解反应的控制步骤, 扩散层应尽可能薄。

2.8.5 电解有机合成特有的影响因素

(1) 电极电势 电极和电解液之间界面上的电势差。反应电极电势是能使特定电化学反应开始发生的最低电极电势。工作电极电势是为了使电化学反应能以适当速度进行的电极电势。阳极工作电极电势一般在 $0\sim+3\text{V}$; 阴极工作电极电势一般在 $-3\sim 0\text{V}$ 。

(2) 槽电压 包括阳极工作电势、阴极工作电极电势以及电解液、液体接界、隔膜和导线等所有欧姆电阻损失 ($\sum IR$) 的总和。

(3) 电解质 其基本作用是使电流能够通过电解液。对于阳极氧化反应, 电解质的负离子的氧化电势必须高于有机反应物的氧化电势。对于阴极还原反应, 电解质中的正离子的还原电势 (负值) 必须低于有机反应物的还原电势 (负值)。

(4) 溶剂 当水对于有机反应物的溶解度太小时, 要用高介电常数的极性有机溶剂或水-有机溶剂的混合液。

溶剂在工作电极电势下必须是电化学惰性的。

(5) 隔膜 隔膜用来将电解槽分隔成阳极室和阴极室。主要采用离子交换膜。

(6) 电极材料 对于阳极氧化反应, 要选用氧超电势高的阳极材料和氢超电势尽可能低的阴极材料。

对于阴极还原反应, 要选用氢超电势高的阴极材料和氧超电势尽可能低的阳极材料。

电化学反应的其他特有的影响因素还有: 单电极电流密度、电解槽的体积电流密度、电流效率、电量效率、单位质量目的产物的电耗和电解槽的设计等。

2.8.6 间接电解有机合成

首先在化学反应器中用可变价金属盐的水溶液将有机反应物氧化或还原成目的产