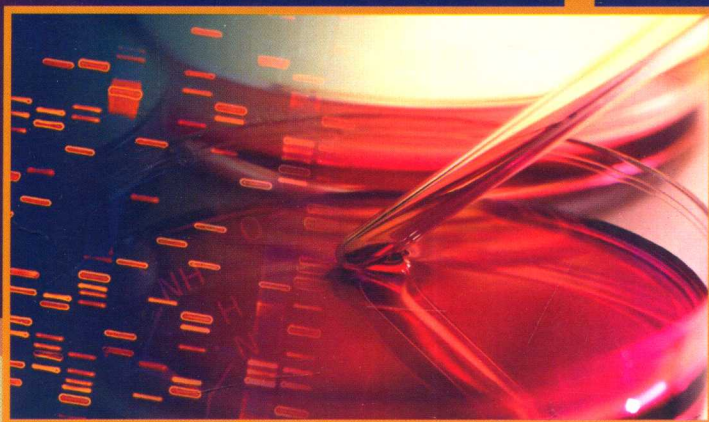


YOUJI HUAXUE

FANYING YU YOUJI CAILIAO YANJIU

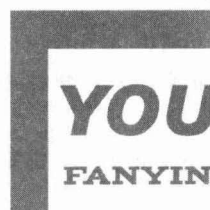


有机化学反应 与有机材料研究

主 编 赵 冰 李永辉 崔 喆
副主编 杨 静 郭俊杰 赵 艳
马丽娜 马学林



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn



YOUJI HUAXUE

FANYING YU YOUJI CAILIAO YANJIU

有机化学反应 与有机材料研究

主 编 赵 冰 李永辉 崔 喆
副主编 杨 静 郭俊杰 赵 艳
马丽娜 马学林 藏 书



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书系统地有机化学反应与有机材料进行研究。全书共分 14 章,主要包括绪论、氧化反应、还原反应、不对称合成反应、官能团保护与反应性转换、重排反应、新型有机反应、有机合成路线的设计、塑料、橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂、功能高分子材料等。

本书可作为高等学校化学、应用化学、材料化学等专业的本科生或研究生的参考用书,也可供专业科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学反应与有机材料研究/赵冰,李永辉,崔喆主编.--北京:中国水利水电出版社,2014.10
ISBN 978-7-5170-2507-8

I. ①有… II. ①赵… ②李… ③崔… III. ①有机化学—化学反应—研究②有机材料—研究 IV. ①O621.25
②TB322

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 214936 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:马静静

书 名	有机化学反应与有机材料研究
作 者	主 编 赵 冰 李永辉 崔 喆 副主编 杨 静 郭俊杰 赵 艳 马丽娜 马学林
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:mchannel@263.net(万水) sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 25 印张 640 千字
版 次	2015 年 4 月第 1 版 2015 年 4 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	87.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

有机化学是有机工业的基础,在相关学科中占有十分重要的地位。有机化学推动和促进着全球经济发展以及人类文明的进步。材料是社会进步的标志,而有机材料是重要的组成部分,内容涉及广阔,与其他学科交叉渗透。目前有机高分子材料发展十分迅猛,占据了材料领域的很大的市场地位。因此,研究有机化学反应和有机材料这个课题非常具有前瞻性和必要性。

随着科学技术的发展,有机化学反应不断研究发展,有机合成路线不断更新,有机化学材料不断改善。有机化学工作者需要提高有机反应的理论素质,掌握更多的有机反应和研究方法,为研究有机材料打下坚实的理论基础。因此,本书有目的地选取了几部分重要的有机反应和有机合成路线做了详细讨论,力求做到理论与实际相结合。

材料科学的发展对人才的培养提出了新的要求,同时,社会的发展使得高分子材料不仅需要培养懂得塑料、橡胶、纤维、涂料、粘接剂等方面的知识和加工技能的专门人才,更需要培养熟悉高分子材料各个领域,甚至高分子材料科学发展前沿的高水平人才。在此前提下,本书又联系当今材料科学发展的现状,以基础有机高分子材料为根本,深入浅出地对有机高分子材料做了进一步探讨。

全书共分 14 章,分为两大部分进行讨论。第一部分是有机化学反应的理论基础,包括绪论、氧化反应、还原反应、不对称加成反应、官能团保护与反应性转换、重排反应、新型有机反应、有机合成路线的设计等;第二部分是对有机材料的探讨,包括塑料、橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂和功能高分子材料。

全书由赵冰、李永辉、崔喆担任主编,杨静、郭俊杰、赵艳、马丽娜、马学林担任副主编,并由赵冰、李永辉、崔喆负责统稿,具体分工如下:

第 5 章~第 7 章:赵冰(齐齐哈尔大学);

第 2 章、第 3 章、第 14 章第 1 节~第 4 节:李永辉(海南医学院);

第 1 章、第 4 章、第 8 章:崔喆(郑州大学);

第 9 章:杨静(河南中医学院);

第 10 章:郭俊杰(天津商业大学);

第 11 章、第 12 章第 4 节~第 5 节:赵艳(云南农业大学);

第 12 章第 1 节~第 3 节、第 13 章:马丽娜(集宁师范学院);

第 14 章第 5 节:马学林(包头师范学院)。

本书结构合理,叙述清晰、简练,加入了大量典型应用实例,为深入理解和应用奠定了坚实的基础。内容上,循序渐进、深入浅出、图文并茂,注重理论与实践相结合,在讲述基本内容的基础上,注意补充了相关的新知识和新技术,并突出了“实际、实用、实践”的“三实”原则。

由于本书涉及范围广,尽管在编写过程中力图正确与完善相结合,限于编者水平有限,书中难免有疏漏,敬请广大读者批评指正。

编 者

2014 年 7 月

目 录

前言	1
第1章 绪论	1
1.1 有机合成反应的发展	1
1.2 有机反应类型	4
第2章 氧化反应	7
2.1 氧化反应概述	7
2.2 空气液相氧化	8
2.3 空气的气固相接触催化氧化	15
2.4 化学氧化	18
2.5 电解氧化	24
2.6 生物催化氧化	26
第3章 还原反应	28
3.1 还原反应概述	28
3.2 催化氢化	29
3.3 化学还原	41
3.4 电解还原反应	48
第4章 不对称合成反应	51
4.1 不对称合成概述	51
4.2 有机合成的选择性	52
4.3 不对称合成的途径	54
4.4 不对称合成反应	62
第5章 官能团保护与反应性转换	78
5.1 羟基的保护	78
5.2 氨基的保护	85
5.3 羧基的保护	89
5.4 羰基的保护	91
5.5 基团的反应性转换	94

第 6 章 重排反应	103
6.1 从碳原子到碳原子的亲核重排反应	103
6.2 从碳原子到杂原子的亲核重排反应	109
6.3 亲电重排反应	114
6.4 芳环上的重排反应	116
6.5 σ 键迁移重排反应	121
第 7 章 新型有机反应	129
7.1 相转移催化合成反应	129
7.2 有机电化学合成反应	133
7.3 有机光化学合成反应	144
7.4 微波辐照有机合成反应	149
7.5 声化学合成反应	154
第 8 章 有机合成路线的设计	161
8.1 逆向合成原理	161
8.2 典型化合物的逆向切断	168
8.3 导向基与保护基	177
8.4 绿色有机合成的途径	183
第 9 章 塑料	188
9.1 通用工程塑料	188
9.2 特种工程塑料	228
9.3 通用热固性塑料	244
第 10 章 橡胶	253
10.1 通用橡胶	253
10.2 特种橡胶	267
10.3 热塑性弹性体	276
第 11 章 合成纤维	283
11.1 通用合成纤维	283
11.2 高性能合成纤维	292
11.3 功能合成纤维	302
第 12 章 涂料	310
12.1 涂料概述	310
12.2 醇酸树脂涂料	315

12.3	丙烯酸涂料·····	317
12.4	聚氨酯涂料·····	319
12.5	其他涂料·····	323
第 13 章	黏合剂 ·····	326
13.1	胶黏剂概述·····	326
13.2	环氧树脂黏合剂·····	331
13.3	聚氨酯黏合剂·····	335
13.4	酚醛树脂黏合剂·····	340
13.5	其他黏合剂·····	341
第 14 章	功能高分子材料 ·····	344
14.1	有机光功能材料·····	344
14.2	电功能高分子材料·····	350
14.3	形状记忆高分子材料·····	356
14.4	医药功能高分子材料·····	363
14.5	其他功能高分子材料·····	373
参考文献 ·····		392

第 1 章 绪 论

1.1 有机合成反应的发展

有机化学是研究有机化合物结构、性质及其相互转变规律的一门学科,是化学中极为重要的一个分支,是有机化学工业的基础。有机化学不仅为生命科学、材料科学和环境科学等相关学科的发展提供了理论基础,而且还促进了化学工业、能源工业和材料工业等的发展。

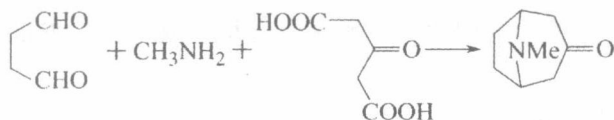
19 世纪初期,“有机化学”这一名词首次被瑞典化学家伯齐利厄斯(J. J. Berzelius)提出,当时许多化学家认为有机化合物只能产生于生物体中。随着科学家不断总结出新的概念、规律和合成方法等,有机化学才逐渐被人们所认识。

自 1828 年德国科学家沃勒(Wöhler)成功地由氰酸铵合成尿素揭开有机合成的帷幕至今,有机合成学科经历了 170 多年的发展历史。有机合成的历史大致可划分为第二次世界大战前的初创期和第二次世界大战之后的辉煌期两个阶段。

1. 有机化学的初创期

这一阶段的有机合成主要是围绕以煤焦油为原料的染料和药物等的合成工业。

1856 年霍夫曼(A. W. Hofmann)发现的苯胺紫,威廉姆斯(G. Williams)发现的菁染料;1890 年费歇尔(Emil H. Fischer)合成的六碳糖的各种异构体以及嘌呤等杂环化合物,费歇尔也因此荣获第二届(1902 年)诺贝尔化学奖;1878 年拜耳(A. Von Baeyer)合成了有机染料——靛蓝,并很快实现了工业化。此后,他又在芳香族化合物的合成方面取得了巨大的成就;尤其值得一提的是 1903 年德国化学家维尔斯泰特(R. Willstätter)经过卤化、氨解、甲基化、消除等二十多步反应,第一次完成了颠茄酮的合成,这是当时有机合成的一项卓越成就。1917 年英国化学家罗宾逊(Robinson)第二次合成了颠茄酮,他采用了全新的、简捷的合成方法,模拟自然界植物体合成莨菪碱的过程而进行的,其合成路线是:



这一合成曾被 Willstätter 称为是“出类拔萃的”合成,可以将它作为这一时期有机合成突飞猛进的发展的反映。与此同时,许多具有生物活性的复杂化合物相继被合成,如血红素和金鸡纳碱等。

以上这些化合物的合成标志着这一时期有机合成的水平,奠定了下一阶段有机合成辉煌发展的基础。

2. 有机化学的辉煌期

二战结束到 20 世纪末是有机合成空前发展的辉煌时期。这一阶段又分为 50、60 年代的

Woodward 艺术期,70、80 年代 Corey 的科学艺术的融合期和 90 年代以来的化学生物学期三个时期。

美国化学家 R. B. Woodward 是艺术期的杰出代表,除 1944 年完成了奎宁的全合成外,他的其他重要杰作还有生物碱如马钱子碱、麦角新碱、利血平;甾体化合物如胆甾醇、皮质酮(1951 年)、黄体酮(1971 年)以及羊毛甾醇(1957 年);抗生素如青霉素、四环素、红霉素以及维生素 B₁₂ 等。其中维生素 B₁₂ 含有 9 个手性碳原子,其可能的异构体数为 512。维生素 B₁₂ 的合成难度是巨大的,近百名科学家历经 15 年才完成了它的全合成。维生素 B₁₂ 全合成的实现,不单是完成了一个高难度分子的合成,而且在此过程中,Woodward 和量子化学家 R. Hofmann 共同发现了重要的分子轨道对称守恒原理。这一原理使有机合成从艺术更多地走向理性。

在完成大量结构复杂的天然分子全合成后,天然产物的全合成超越艺术开始进入科学与艺术的融合期。合成化学家开始总结有机合成的规律和有机合成设计等问题。其中最著名的、影响最大的是 E. J. Corey 提出的反合成分析。他从合成目标分子出发,根据其结构特征和对合成反应的知识进行逻辑分析,并利用经验和推理艺术设计出巧妙的合成路线。运用这种方法 Corey 等人在天然产物的全合成中取得了重大成就。其中包括银杏内酯、大环内酯如红霉素、前列腺素类化合物以及白三烯类化合物的合成。

海葵毒素的合成是 20 世纪 90 年代合成化学家完成的最复杂分子的合成。海葵毒素的结构复杂,含有 129 个碳原子、64 个手性中心和 7 个骨架内双键,可能的异构体数达 2^{71} (2.36×10^{21}) 之多。近年来,合成化学家把合成工作与探寻生命奥秘联系起来,更多地从事生物活性的目标分子的合成,尤其是那些具有高生物活性和有药用前景分子的合成。

3. 有机化学发展新趋势

进入 21 世纪,国际社会关注的焦点开始向社会的可持续发展及其所涉及的生态、资源、经济等方面的问题转变。出于对人类自身的关爱,必然会对化学,尤其是对合成化学提出新的更高的要求。近年来绿色化学、洁净技术、环境友好过程已成为合成化学追求的目标和方向。可见 21 世纪有机合成所关注的不仅仅是合成了什么分子,而是如何合成,其中有机合成的有效性、选择性、经济性、环境影响和反应速率将是有机合成研究的重点。

有机合成的发展趋势可以概括为两点:

- ①合成什么,包括合成在生命、材料学科中具有特定功能的分子和分子聚集体。
- ②如何合成,包括高选择性合成、绿色合成、高效快速合成等。

这是合成化学家主要关注的问题。一般认为有机合成化学的发展大体上可以分为两个方面:

- ①发展新的基元反应和方法。

②发展新的合成策略,合成路线,以便创造新的有机分子或者是实现或改进有各种意义的已知或未知有机化合物的合成。

就发展新的合成策略和合成路线而言,在 21 世纪有机合成主要要求新的合成策略和路线具备以下特点:

①条件温和、合成更易控制。当今的有机合成模拟生命体系酶催化反应条件下的反应。这类高效定向的反应正是合成化学家追求的一种理想境界。

②高合成效率、环境友好及原子经济性。在当今社会,人类追求经济和社会的可持续发展,合成效率的高低直接影响着资源耗费,合成过程是否环境友好,合成反应是否具有原子经济性预

示着对环境破坏的程度大小。

③定向合成和高选择性。定向合成具有特定结构和功能的有机分子是目前最重要的课题之一。

④高的反应活性和收率。反应活性和收率是衡量合成效率的一个重要方面。

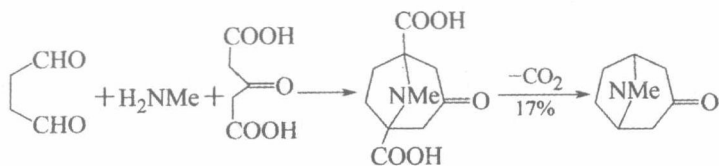
⑤新的理论发现。任何新化合物的出现,都会导致新理论的突破。

在发展新的基元反应和方法方面, Seabach D 认为从大的反应类型上讲,合成反应已很少再有新的发现,当然新的改进和提高还在延续。而过渡金属参与的反应,对映和非对映的选择性反应以及在位的多步连续反应则可望成为以后发现新反应的领域。这以后十几年的发展大致印证了这些预计。

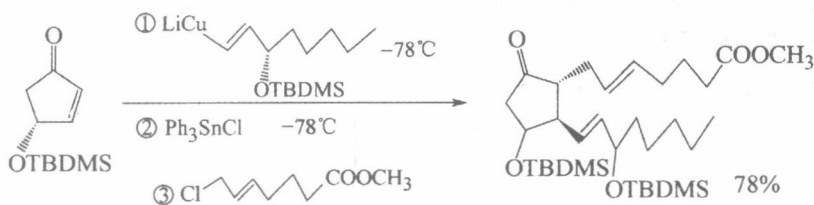
有机合成近年来的发展趋势主要有以下几点。

(1) 多步合成

发现和发展新的多步合成反应,或者称在位的多步连接反应是近年来有机合成方法学另一个主要发展方面。“一个反应瓶”内的多步反应可以从相对简单易得的原料出发,不经中间体的分离,直接获得结构复杂的分子,这显然是更经济、更为环境友好的反应。“一个反应瓶”内的多步反应大致分为两种:a. 串联反应或者叫多米诺反应;b. 多组分反应。实际上 1917 年 Robison 的颠茄酮的合成就是一个早年的“一个反应瓶”的多步反应:



Noyori 的前列腺素的合成是一个典型的串联反应,自此串联反应才成为一个流行的合成反应名称。



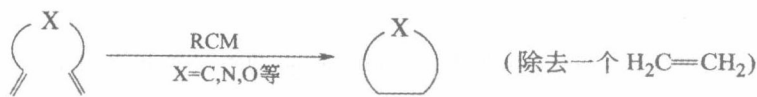
(2) 过渡金属参与的有机合成反应

近年来,过渡金属尤其是钯参与的合成反应占新发展的有机合成反应的绝大部分,例如,烯烃的复分解反应,已经成为形成碳-碳双键的一个非常有效的方法,包括以下三个类型:

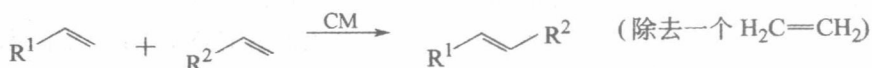
① 开环聚合反应。



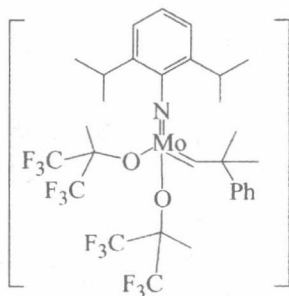
② 关环复分解反应。



③交叉复分解反应。



催化剂主要是钼卡宾化合物。



1993年, Schrock等又一次合成了光学纯烯烃复分解催化剂, 由此也拉开了不对称催化烯烃复分解反应的帷幕。

在现代化学合成中, 催化烯烃复分解反应已经成为常用的化学转化之一, 通过这种重要的反应, 可以方便、有效、快捷地合成一系列小环、中环、大环碳环或杂环分子。

(3) 天然产物新合成路线

天然产物中一些古老的分子用简捷高效的新的合成路线合成成为近年来一种新的趋势, 例如, 奎宁是一种治疗疟疾的经典药物, 2001年, Stork报道了奎宁的立体控制全合成。这一合成是经典之作, 合成过程中没有使用任何新奇的反应, 但却极其简捷、有效。2004年又有人用不同的方法对奎宁合成进行了报道。

尽管以上这几个方面不能完全展示有机合成在最近几十年的巨大进步和成果, 但由此也可以看出有机合成方法学上的突飞猛进和发展趋势。

1.2 有机反应类型

1.2.1 官能团

有机化合物分类的方法主要有两种: 一种按碳骨架分类。根据碳原子的连接方式, 可将有机化合物分为开链化合物和环状化合物。开链化合物是指碳原子相互结合成链状。因为脂肪类化合物具有开链的碳骨架, 所以开链化合物也叫脂肪族化合物。环状化合物可根据成环原子的种类分成碳环化合物和杂环化合物。碳环化合物完全由碳原子组成环骨架, 此类化合物中在结构上可看作是由开链化合物关环而成的碳环化合物, 称为脂环族化合物; 如果此类化合物中都含有由碳原子组成的在同一平面内的闭环共轭体系, 这类碳环化合物称为芳香族化合物, 其中大部分化合物分子中都含有一个或多个苯环。杂环化合物是指成环的原子除了碳原子外, 还有其他元

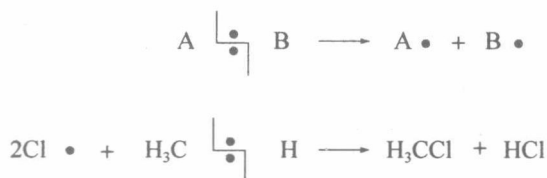
素的原子,如氧、硫、氮等。

另一类分类是按官能团分类。在有机化合物中能体现一类化合物性质的原子或基团,通常称为官能团。一般来说,含有同样官能团的化合物在化学性质上是相近的,便于认识含相同官能团的一类化合物的共性。

1.2.2 有机化合物的反应类型

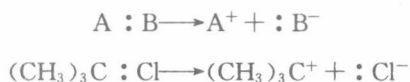
化学反应是旧键断裂及新键的形成过程。有机化合物多为共价键化合物,共价键的断裂有均裂和异裂两种方式。均裂是指形成共价键的一对电子平均分给两个成键原子或基团,生成带有一个单电子的原子或基团,即自由基,这是一种活性中间体;异裂是指形成共价键的一对电子完全被成键原子中的一个原子或基团所占有,而形成正、负离子,这也是活性中间体中的一种。因此,有机化学反应按反应时键的断裂方式,可分为均裂反应和异裂反应,此外,还有不同于均裂和异裂反应的协同反应。

1. 均裂反应

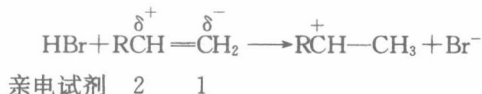


均裂反应是指共价键经过均裂而发生的反应,也称自由基反应。均裂反应一般在光、热或自由基引发剂的作用下进行。这类反应没有明显的溶剂效应,催化剂对反应也没有明显影响。此外,这类反应有一个诱导期,加一些能与自由基偶合的物质,反应可被停止。

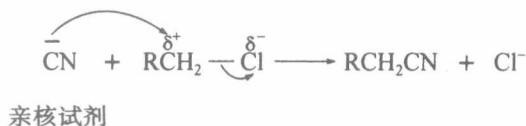
2. 异裂反应



异裂产生的是离子,按异裂进行的反应也称离子反应。该反应往往在酸、碱或极性溶剂催化下进行。根据反应试剂的类型不同,离子型反应又可分为亲电反应与亲核反应。亲电反应是指缺电子的试剂进攻另一化合物电子云密度较高区域引起的反应。例如:

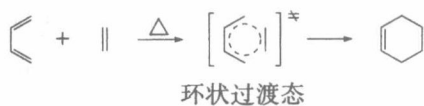


此反应是先由缺电子试剂与具有部分负电荷的碳原子发生作用生成碳正离子,这类试剂称为亲电试剂,与亲电试剂发生的反应称为亲电反应。亲核反应是指富电子试剂进攻另一化合物电子云密度较低区域引起的反应,这类能提供电子的试剂称为亲核试剂。例如:



3. 协同反应

协同反应是指反应过程中旧键的断裂和新键的生成同时进行,不生成自由基或离子型活性中间体。周环反应是在化学反应过程中能形成环状过渡态的协同反应,包括电环化反应、环加成反应、σ迁移反应。协同反应是一种基元反应,可在光或热作用下发生。协同反应往往有一个环状过渡态,如双烯合成反应经过一个六元环过渡态:



第 2 章 氧化反应

2.1 氧化反应概述

2.1.1 氧化反应及其重要性

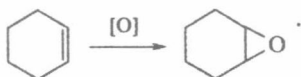
在化工生产中,氧化是一类重要的反应。

从广义上讲,氧化反应是指参与反应的原子或基团失去电子或氧化数增加的反应,一般包括以下几个方面:

- ①氧对底物的加成,如酮转化为酯的反应。
- ②脱氢,如烃变为烯、炔,醇生成醛、酸等反应。
- ③从分子中失去一个电子,如酚的负离子转化成苯氧自由基的反应。

所以利用氧化反应可以制得醇、醛、酮、羧酸、酚、环氧化合物和过氧化物等有机含氧的化合物外,还可以制备某些脱氢产物。氧化反应不涉及形成新的碳卤、碳氢、碳硫键。

增加氧原子:



减少氢原子:



既增加氧原子,又减少氢原子:



从反应时的物态来分,可以将氧化反应分成气相氧化和液相氧化。在操作方式上可以分成化学氧化、电解氧化、生物氧化和催化氧化等。

由于氧化剂和氧化反应的多样性,氧化反应很难用一个简单的通式来表示。有机物的氧化涉及一系列的平行反应和连串反应,对于精细化工产品的生产来说,要求氧化反应按照一定的方向进行并氧化到一定深度,使目的产物具有良好的选择性、收率和质量。

2.1.2 氧化方法及其特点

根据氧化剂和氧化工艺的区别,把氧化反应分为在催化剂存在下用空气进行的催化氧化、化学氧化及电解氧化三种类型。在各种类型的氧化反应中存在如下的一些共同特点。

1. 氧化剂

氧化反应的氧化剂有两类。一类是气态氧,如空气或纯氧。用空气或纯氧氧化时,反应需要

使用催化剂或引发剂,有时还需要采用高温,此类反应称为空气(氧气)催化氧化。其特点是氧化剂来源丰富,价格便宜,无腐蚀性,但是氧化能力较弱,以空气作为氧化剂动力消耗较大,废气排放量大,设备体积大。纯氧氧化剂需要采用空分装置进行氧分离。另一类氧化剂是化学氧化剂,如高锰酸钾、硝酸、双氧水等无机的或有机的含氧化合物。用化学氧化剂进行的氧化反应一般称为化学氧化。其特点是氧化能力强,反应条件温和且不需要催化剂,但其价格比较昂贵,制备也比较困难,一般只用来生产一些小批量、附加价值高的精细化工产品。

2. 强放热反应

所有的氧化反应均是强放热反应,特别是完全氧化反应放热更为剧烈。因此反应过程中要及时移走反应热。使反应平稳进行,防止生产事故的发生。

3. 热力学上有利于氧化反应的进行

氧化反应在热力学上均可看作是不可逆反应,特别是完全氧化反应。

4. 多种反应途径

氧化反应的途径一般不止一种,其副反应很多,因此要选择合适的反应条件,才能得到目的产物。

根据氧化剂和氧化方法的不同分别讨论几种氧化反应。

2.2 空气液相氧化

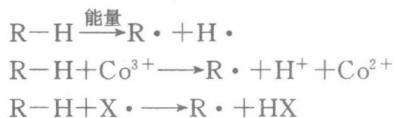
烃类的空气液相氧化在工业上可直接制得有机过氧化氢物、醇、醛、酮、羧酸等一系列产品。另外,有机过氧化氢物的进一步反应还可以制得酚类和环氧化合物等一系列产品。因此,这类反应非常重要。

2.2.1 氧化反应的历程

某些有机物在室温遇到空气会发生缓慢的氧化,这种现象叫做“自动氧化”。在实际生产中,为了提高自动氧化的速度,需要提高反应温度并加入引发剂或催化剂。自动氧化是自由基的链反应,其反应历程包括链的引发、链的传递和链的终止三个步骤。

1. 链的引发

在能量(热能、光辐射和放射线辐射)、可变价金属盐或游离基 $X\cdot$ 的作用下,被氧化物 $R-H$ 发生 $C-H$ 键的均裂而生成游离基 $R\cdot$ 的过程(R 为各种类型的烃基)。例如,

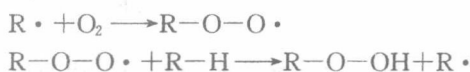


式中, R 可以是各种类型的烃基; $R\cdot$ 的生成给自动氧化反应提供了链传递物。

若无引发剂或催化剂,氧化初期 $R-H$ 键的均裂反应速率缓慢, $R\cdot$ 需要很长时间才能积累一定的量,氧化反应方能以较快速率进行。自由基 $R\cdot$ 的积累时间,称作“诱导期”。诱导期之后,氧化反应加速,此现象称自动氧化反应。链引发是氧化反应的决速步骤,加入引发剂或催化剂,可缩短氧化反应的诱导期。

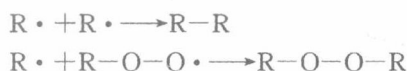
2. 链传递

自由基 $R\cdot$ 与空气中的氧相互作用生成有机过氧化氢物,再生成自由基 $R\cdot$ 的过程。



3. 链终止

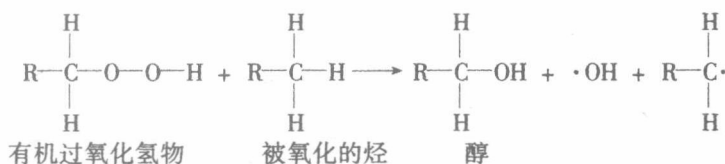
自由基 $R\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 在一定条件下会结合成稳定的产物,从而使自由基消失。也可以加入自由基捕获剂终止反应。例如,



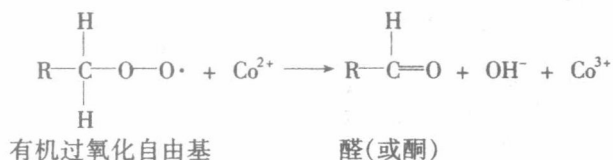
在反应条件下,如果有机过氧化氢物稳定,则为最终产物;若不稳定,则分解产生醇、醛、酮、羧酸等产物。

当被氧化烃为 $R-CH_3$ (伯碳原子)时,在可变价金属作用下,生成醇、醛、羧酸的反应为:

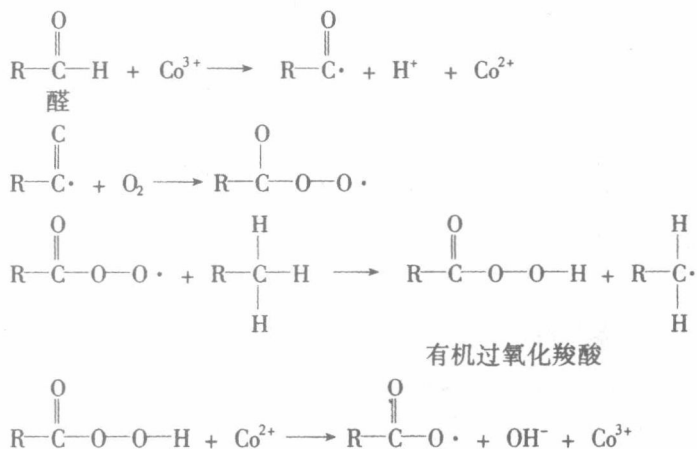
①有机过氧化氢物分解为醇:

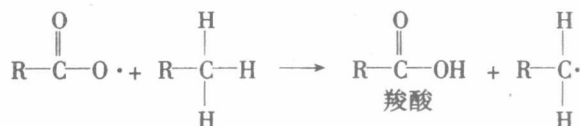


②有机过氧化氢物分解为醛:



③有机过氧化氢物分解为羧酸:





实际上,烃类在自动氧化生成醛、醇、酮、羧酸和羧酸衍生物的反应是十分复杂的。

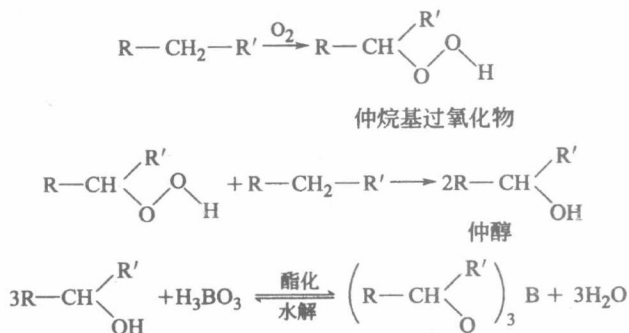
2.2.2 空气液相氧化反应实例

空气液相催化氧化,可以生产多种化工产品,如有机过氧化物、脂肪醇、醛或酮、羧酸等。以下是一些代表性的空气液相催化氧化过程。

1. 直链烷烃氧化生产高级脂肪醇

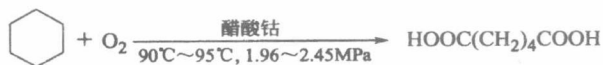
高级脂肪醇是阴离子表面活性剂的重要原料,直链烷烃是高碳数正构烷烃混合物,又称液体石蜡。在 0.1%KMnO₄、硼酸保护剂存在下,直链烷烃在 165~170℃、常压下通空气氧化 3h,烷烃单程转化率为 35%~45%,氧化液处理后,减压蒸馏,回收未反应的烷烃,硼酸烷基酯水解得高级脂肪醇。

氧化过程加入硼酸,目的是仲烷基过氧化物分解为仲醇后,立即与硼酸作用生成硼酸酯,防止仲醇进一步氧化。



2. 环己烷氧化生产己二酸

己二酸是制造许多化工产品的原料,如:聚氨酯泡沫塑料、尼龙 66、涂料、增塑剂等。己二酸生产以环己烷为原料,醋酸做溶剂,环己酮为引发剂,醋酸钴为催化剂,空气为氧化剂,在 1.96~2.45MPa、90~95℃下进行液相催化氧化。



氧化液经回收未反应的环己烷、醋酸及醋酸钴,冷却、结晶,离心分离,重结晶、分离,干燥后得己二酸产品。

3. 甲苯液相氧化生产苯甲酸

苯甲酸是制造食品防腐剂、染料、增塑剂、香料和医药的中间体。甲苯是生产苯甲酸的原料,醋酸钴为催化剂,空气为氧化剂,在 1MPa、150℃~170℃下,进行液相催化氧化生产的。