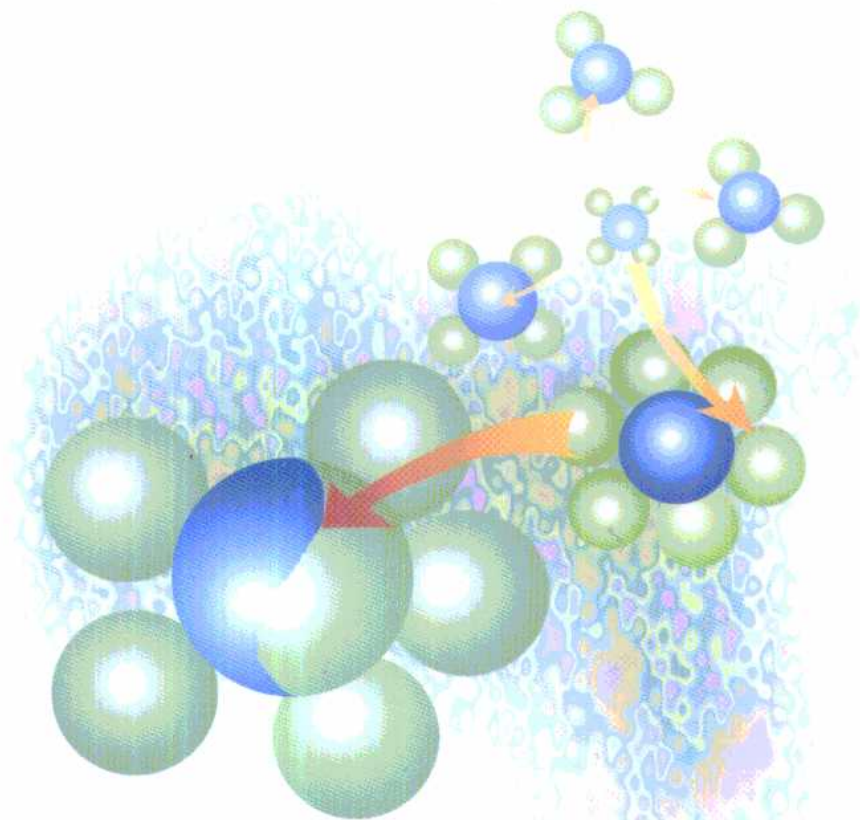


· 高等学校专业教材 ·

精细有机合成

· 王建新 主编 ·



590 TQ2-43
L33

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,
2000.6

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-2621-2

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 狄 莹 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: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000年6月第1版 2000年6月第1次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 18.25

字 数: 422千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2621-2/TQ·184 定价: 36.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

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

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。

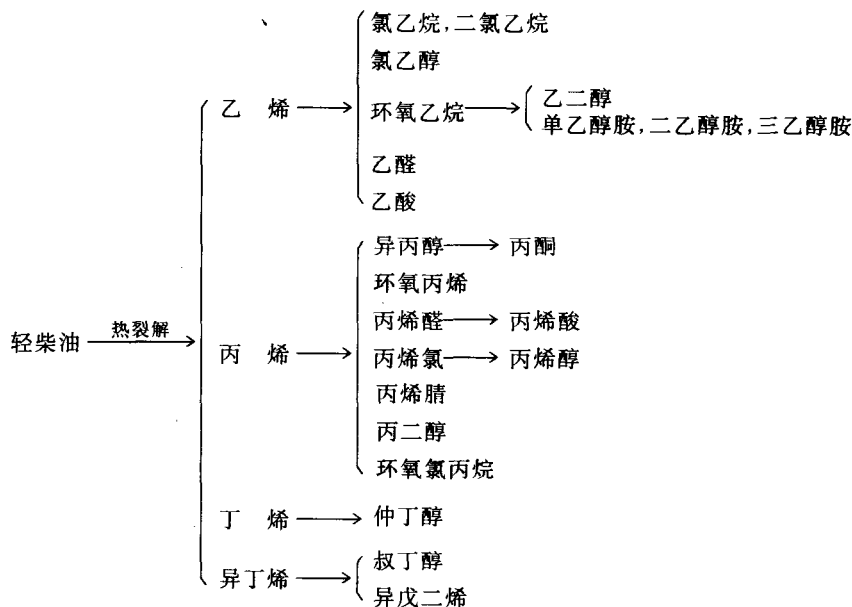
1.3 精细有机合成的原料来源

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:

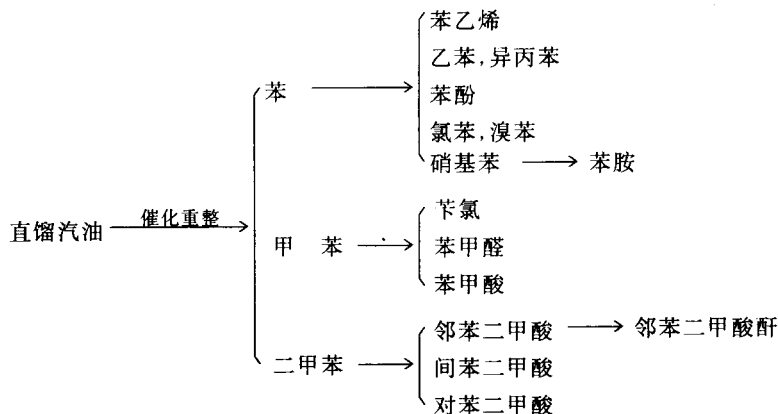
1. 石油加工

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。

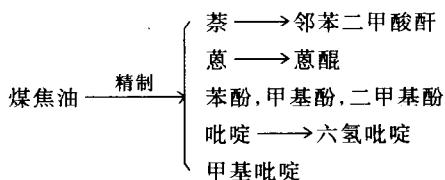


(2) 催化重整 催化重整是将原料油和直馏汽油在催化剂作用下,重整成为苯、甲苯和二甲苯等芳烃。



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:

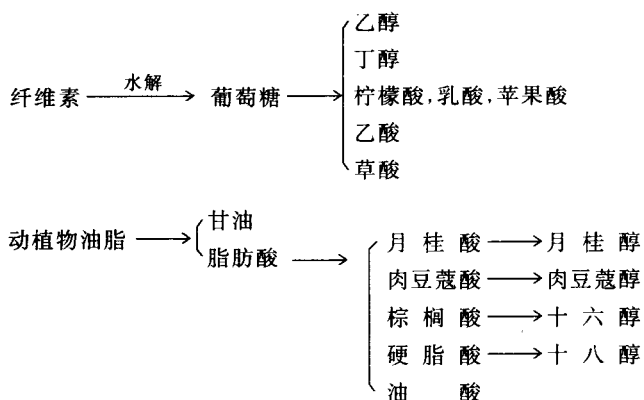


3. 天然气的利用

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重要内容,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 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:

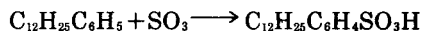
- 有机物分子与 SO_3 或含 SO_3 的化合物作用;
- 有机物分子与含 SO_2 的化合物作用;

- 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SO₃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SO₃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: $RCOCl + HN(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na \longrightarrow RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$

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)。

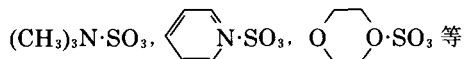
(1) 三氧化硫 三氧化硫在气态时以单体形式存在,结构是以硫为中心的等边三角形,硫原子倾向于π键键合,具有很强的亲电性,进行磺化/硫酸化反应时活性高,释放热量较大。液态三氧化硫过于活泼,容易发生氧化、焦化等副反应,往往需要加入惰性溶剂稀释,常用的溶剂有液态二氧化硫、低沸点卤代烷和石蜡等,目前主要用于芳香族化合物的磺化。气态三氧化硫非常活泼,可与有机物等摩尔瞬间磺化/硫酸化,工业生产中常采用低浓度SO₃/干燥空气作磺化/硫酸化试剂,反应可定量进行。目前工业上,特别是表面活性剂工业中,SO₃/干燥空气磺化/硫酸化试剂主要由两种方法制得:①以燃硫所得SO₂/空气经转化而得到;②用干燥空气从稳定的液态SO₃或65%发烟硫酸中气提SO₃而得到SO₃/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

过量的三氧化硫存在于浓硫酸中就成为发烟硫酸，最普遍使用的工业发烟硫酸的浓度为20%和65%，但也有17%、25%、30%、60%等，在常温下它们都是液体，便于使用，主要用于烷基芳烃的磺化。

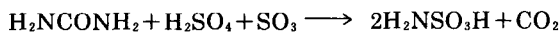
(3) 氯磺酸 氯磺酸可以看作是 $\text{SO}_3 \cdot \text{HCl}$ 络合物。在 -80°C 时凝固， 152°C 沸腾，并离解成 SO_3 和 HCl 。工业上除少数由于定位需要用氯磺酸来引入磺基外，例如由2-萘酚磺化制取2-萘酚-1-磺酸，一般较少采用氯磺酸作磺化/硫酸化试剂，其主要用途是制取芳磺酰氯、醇类的硫酸盐以及进行N-磺化反应。

(4) 三氧化硫有机络合物 三氧化硫能与许多有机物形成络合物，如



这些络合物的稳定性都比发烟硫酸大，其活泼性比发烟硫酸要小，适用于磺化/硫酸化活性较大的有机物，有利于抑制副反应的发生。

(5) 氨基磺酸 氨基磺酸一般是由三氧化硫、硫酸和尿素反应制得的：



它是稳定的不吸湿性固体，在磺化/硫酸化反应中，它类似于三氧化硫叔胺络合物，在高温无水介质中应用，主要用于醇类的硫酸化，并可一步生成铵盐。不足之处是价格太高，反应活性较低，常需加入催化剂。

(6) 其它 其它磺化/硫酸化试剂还有硫酰氯(SO_2Cl_2)、二氧化硫和亚硫酸根离子(如亚硫酸盐)等。硫酰氯主要用于实验室炔烃的磺化；亚硫酸根离子的亲核性也是很强的，可以通过亲核取代进行反应，如亚硫酸钠主要用于卤代烃的磺化；以及通过亲核加成或自由基过程进行反应，如共轭烯烃与亚硫酸氢钠的加成反应、木质素的磺化等。这类反应一般需在水介质中进行；二氧化硫可以直接进行磺氧化和氯磺化反应，主要用于饱和烷烃的直接磺化，这类反应一般需要催化剂。

表 2-1 几种磺化/硫酸化试剂性能比较

试剂	H_2SO_4	HSO_3Cl	发烟硫酸	SO_3
对比项目				
沸点/ $^\circ\text{C}$	290~317	150~152	—	45
在卤代烃中的溶解度	极低	低	部分	混溶
磺化速度	慢	较快	较快	瞬间完成
磺化转化率	达到平衡，不完全	较完全	较完全	定量转化
磺化热效应	反应时要加热	一般	一般	放热量大，需冷却
磺化物粘度	低	一般	一般	特别粘稠
副反应	少	少	少	多，有些情况特高
产生废酸量	大	较少	较少	无
反应器容积	大	大	一般	很小

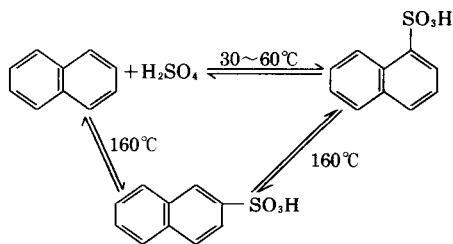
2.2.3 磺化/硫酸化反应原理与副反应

1. 芳香族化合物

芳香族化合物的磺化反应是芳环上的氢原子被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代的反应，是典型的亲电取代反应，主要试剂硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、三氧化硫的进攻质点都是亲电试剂，如

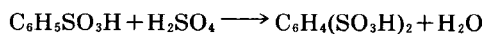
用硫酸或发烟硫酸磺化时,活泼质点主要不是 SO_3 ,而是体积比它大得多的 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 和 H_3SO_4^+ ,首先是亲电质点向芳环发生亲电攻击,生成 σ 络合物 $[\text{ArH}-\text{SO}_3^+]$,然后在碱(例如 HSO_4^-)的存在下脱去质子得到芳磺酸,而生成的 σ 络合物呈中性,稳定性相对较高,脱质子过程成为反应速度的控制阶段,同时由于亲电质点相对较大,因而这类磺化反应受空间位阻的影响较明显。

同一种芳香族化合物,由于选用不同的磺化试剂或反应条件,其产物的结构与异构体的分配率也不同,副产物也不一样。在一定条件下,磺基会从原来的位置转移到其它位置,这种现象称为“磺基的异构化”,这是芳香族化合物磺化的特点之一。例如:

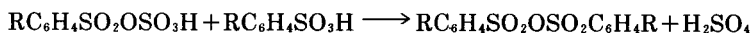


另外芳香族化合物的磺化反应是可逆的,特别是有水存在时更是如此,磺酸与水或不同浓度硫酸在一定温度下会发生脱磺基反应,称之为“磺基的水解”,其难易程度与芳环上的取代基性质有关,苯环上有给电子基团时脱磺基相对容易些,有吸电子基则阻碍脱磺基,这一性质在邻位合成中有应用。

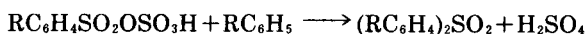
芳香族化合物磺化时,除生成所需要的磺化产物外,一般容易出现的副产物有过磺化物如二磺酸、多磺酸:



特别是多环化合物更是如此;磺酸酐如烷基苯磺化时:



一般这一副反应可以通过水解而加以克服;磺类如:



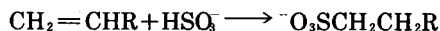
以及氧化产物、烯烃、酸等。

2. 脂肪族化合物

饱和长碳链脂肪酸或酯的磺化,特别是与 SO_3 的反应是在 α 位进行的。例如表面活性剂 α -磺基脂肪酸甲酯钠盐 $[\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3]$ 就是通过这条路线合成的。

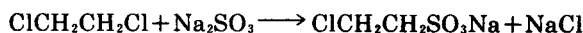


烯烃与不同磺化/硫酸化试剂反应可以得到完全不同的产物。例如:



这是反马尔科夫尼科夫的加成;正构烯烃若与强磺化剂 SO_3 反应则会生成烯烃磺酸盐或羟基磺酸盐;若与硫酸反应则生成仲烷基硫酸盐。双键不在分子末端的烯烃与亚硫酸盐的加成反应一般符合马尔科夫尼科夫规则。

高碳烷烃如 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ 主要通过磺氯化或磺氧化反应进行磺化的。低碳烷烃通过Strecker反应而生成烷基磺酸盐:



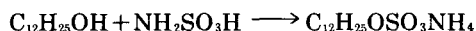
环氧烃、醛类都可以与亚硫酸盐进行加成反应,生成相应的烷基磺酸盐。

3. 磺酸化

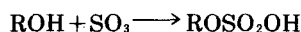
烯烃的硫酸酯化反应是在酸的催化作用下进行的,可以生成单、双酯,一般加成反应是按照马尔科夫尼科夫规则进行的,并且在适当条件下,烯烃碳正离子有可能传递氢离子而快速异构化,因此可以得到不同位置上有硫酸酯基的仲烷基硫酸酯。在酸量不足或有大量水存在时,会发生许多副反应,另外,生成的酯也可能发生水解和醇解生成副产物醇、醚、二烷基硫酸盐、烯烃聚合物等。

含羟基化合物包括醇、醇醚、单甘酯以及像蓖麻油中的羟基脂肪酸酯等均可与磺酸化试剂如硫酸、氯磺酸、氨基磺酸或三氧化硫进行酯化,从热力学特性看,类似于羧基对醇的酯化。羟基化合物结构因素对其平衡转化率影响较大,与硫酸反应是可逆反应,常常会伴随生成烯烃、醚、酮及树脂等副产物。有工业意义者通常是伯醇或其相似物,例如表面活性剂K₁₂、AES、土耳其红油等就是由此反应得到的。

醇与氯磺酸的磺酸化反应是不可逆的,一般在室温下能快速进行,放出氯化氢,伴随有副产物如氯代烷等的生成,这是通用的实验室方法,收率较高。醇与氨基磺酸的磺酸化较缓和,且一步可生成铵盐如:



此反应也是不可逆的,通常需加入催化剂促使反应进行。醇类与三氧化硫的酯化反应几乎瞬间发生,可以看作是酸酐的溶剂分解作用:



反应热效应很大,如不及时移出,会生成许多副产物如仲醇、二烷基醚、烯烃、羧基化合物、树脂等,同时很容易过磺酸化生成硫酸多酯。

在理解了磺化/磺酸化反应原理之后,选择何种磺化/磺酸化试剂、何种有机物与反应条件时,一方面要考虑到主反应的难易,另一方面还需对副反应加以限制。因此,下面将讨论影响这一基本反应的主客观因素。

2.2.4 影响磺化/磺酸化反应的因素

由下例可见,影响磺化反应的因素较多,除有机物结构外,反应温度,磺化剂种类、浓度、用量及反应时间等,均会影响磺化产物的结构和收率。

1. 被磺化/磺酸化物的结构

在影响磺化/磺酸化反应的因素中,有机物本身的结构是至关重要的,同一反应试剂对不同结构有机物的作用活性不一样,反应的难易也不一样。根据磺化/磺酸化反应原理,为使主反应更易进行,减少副反应,对有机物在结构上有一些要求。如芳环的磺化反应,若芳环上有给电子基团时,可使其邻、对位富有电子,有利于 σ 络合物的形成,对反应有利。因此,希望芳环上有给电子基团。已有基团除对磺化/磺酸化反应难易程度有影响外,还对反应产物的结构会有影响,这一点可以用 σ 络合物的相对稳定性加以解释。

对于苯环我们考虑已有取代基对苯环的诱导效应及空间效应而决定磺酸基的位置。一般一类基团(给电子基)如—R、—O⁻、—NR₂、—NHR、—NH₂、—OH、—OR、—NHCOR、—CH₂Cl、—CH₂F、—F、—Cl、—Br、—I等可使苯环活化,磺酸基进入邻、对位;二类基团如—NR₃、—NO₂、—CN、—SO₃H、—CHO、—COR、—COOR、—COOH、—CONH₂、—CCl₃、

—NH₃等可使苯环钝化,即使磺酸基将进入间位。

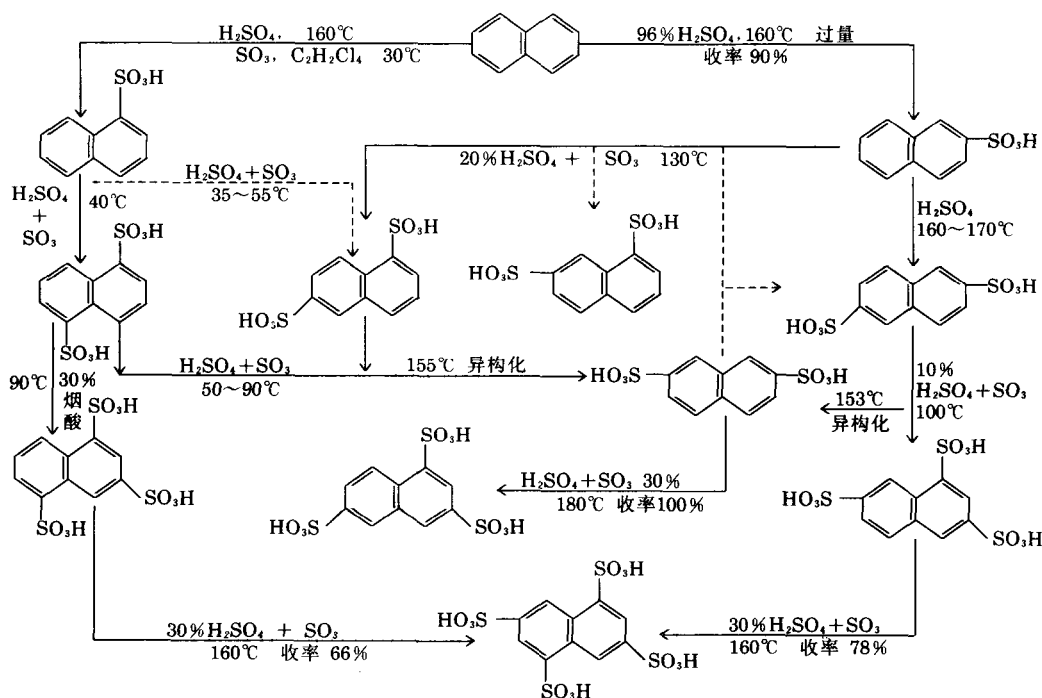


图 2-1 萘在不同条件下磺化时的主要产物(虚线表示副反应)

若苯环上已有两个以上取代基时,则新引入的磺基进入苯环的位置主要决定于已有取代基的类型、定位能力的强弱和相对位置,一般一类取代基的定位能力比二类强得多,若同类基团处于间位或不同类基团处于邻或对位时,两个取代基的定位作用一致,磺酸基进入的位置同只有一个取代基的情况相似。苯环上有处于间位的不同类基团时,磺酸基一般进入一类基团的邻位或对位;若同类基团处于苯环的邻、对位时,定位能力较强者优先决定磺酸基进入的位置,一般定位能力强弱次序为(由强到弱):

一类: $-\text{O}^- > -\text{N}(\text{CH}_3)_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NHCOCH}_3 > -\text{OCOCH}_3 > -\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I} > -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{COOH} > -\text{CH}_2\text{F}$;

二类: $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 > -\text{CF}_3 > -\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{COOCH}_3 > -\text{COCH}_3 > -\text{CONH}_2 > -\text{NH}_3^+ > -\text{CCl}_3$

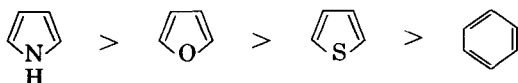
磺酸基进入苯环的位置除受已有基团的影响外,还会受到其它因素的影响如反应温度、磺化试剂种类、浓度、用量等。因此,磺酸基的最终位置是各种因素缩合的结果。

同样,萘环上已有一类基团时,磺酸基主要进入同环,若取代基已在 α 位时,则磺酸基进入其邻、对位并以其中之一为主;若取代基已在 β 位时,则磺酸基进入 α 位,生成1,2-异构体。萘环上已有二类基团时,磺酸基通常进入没有取代基的另一环上,并且主要是 α 位。

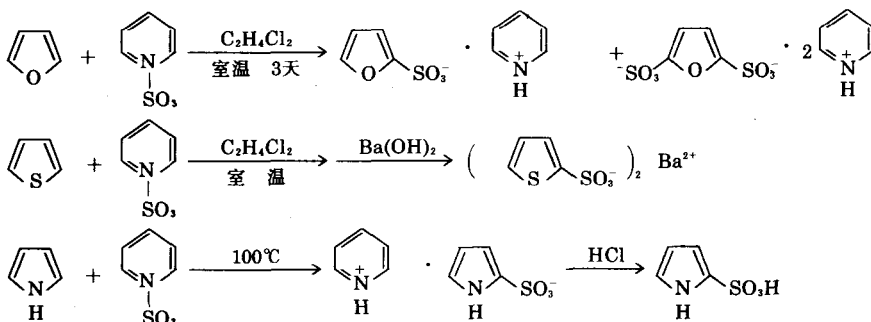
蒽醌环的定位规律与萘环相似,但蒽醌分子中两边环是隔离的,一边引入基团对另一边影响不大,因此一磺化时常伴有相当数量的二磺化物产生。在一个环上引入二类基团时,新的取代基优先进入另一边环。

总之,芳烃的磺化活泼顺序为萘>甲苯>苯>蒽醌。杂环化合物主要根据杂原子的性质而定,对杂环活化者有利于磺化。

呋喃、噻吩、吡咯具有芳香的共轭体系,因此可以发生芳香的亲电取代反应。由于这些环上的杂原子有给电子的共轭效应,能使杂环活化,与苯环比较,反应较易进行,发生亲电取代反应的顺序是:

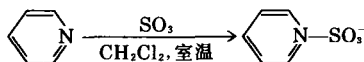


同时遇强酸及氧化剂很容易使环破坏,应避免直接用硫酸进行磺化。常用温和的非质子磺化试剂,如吡啶与SO₃的络合物:



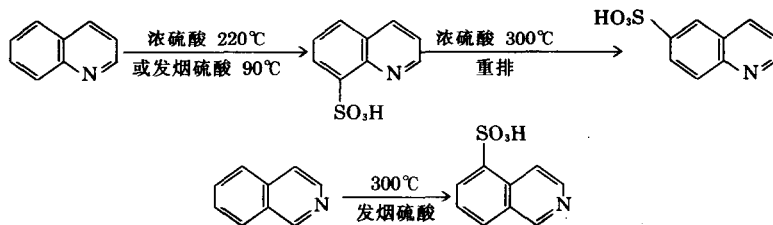
反应首先得到吡啶的磺酸盐,再用无机酸转化为游离的磺酸。相比较噻吩较稳定,可以直接用硫酸磺化,例如,煤焦油中的苯通常含有少量噻吩,可在室温下反复用硫酸提取,由于噻吩比苯容易磺化,磺化的噻吩溶于浓硫酸内,可以与苯分离而提纯苯,然后水解,将磺酸基去掉,可得到噻吩。

吡啶环系与亲电试剂可以在氮上发生反应:

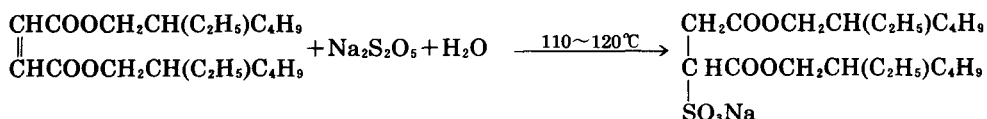


也可以在碳上发生反应,与苯比较,亲电取代反应极不顺利,如用浓硫酸或发烟硫酸磺化,在320℃长时间反应,产率也很低,必须在催化剂硫酸汞存在下,产率才较高。

喹啉与异喹啉在强酸作用下,杂环氮上能接受质子,带正电荷,故在杂环上发生亲电取代反应比较困难,在苯环上可以发生,但反应性比苯、萘慢,一般在C₅与C₈位。



烯烃的结构对磺化/硫酸化也有一定的影响,如烯烃与亚硫酸氢钠的加成反应一般产率只有12%~62%,不能工业应用。若烯烃双键的碳原子上连有吸电子(二类基团)取代基时,磺化/硫酸化反应就容易进行,现已工业化的产品如商品AOT以及低刺激性表面活性剂磺基琥珀酸酯等。



炔烃与亚硫酸氢钠亦可发生类似反应,生成二元磺酸。

必须指出的是,有机物结构只是影响磺化/硫酸化反应重要因素之一,其它外在因素对该反应影响也极大。例如反应试剂不同,温度不一样,即使同一种有机物其反应产物的结构与产率也各不相同。

2. 磺化/硫酸化试剂

以浓硫酸为例,磺化时,每引入一个磺基,同时也会生成一分子水。生成的水必将使浓硫酸浓度降低,随着硫酸浓度的降低,反应速度急剧下降,当酸的浓度降低到一定程度时,反应几乎停止进行,这时的硫酸称为废酸,其浓度通常用含三氧化硫的质量分数表示,称为磺化的 π 值。对于不同化合物的磺化, π 的数值是不同的。容易磺化的物质, π 值较小,难磺化的物质, π 值较大,有时废酸浓度常高于100%硫酸,即 π 值大于81.6,如硝基苯。

当原料酸的浓度确定以后,依照物料平衡原理,可按下式计算出磺化时磺化剂用量:

$$m_x = 80n(100 - w_\pi) / (w_a - w_\pi)$$

式中 m_x ——原料酸的用量(kg);

w_a ——原料酸含 SO_3 质量分数;

w_π ——废酸含 SO_3 质量分数;

n ——引入磺基的个数。

由式可知,在产品质量及收率都无影响的前提下,如果只从磺化剂的用量考虑,可以使用较高浓度的酸,如采用 SO_3 或65%发烟硫酸。一般使用过量硫酸,这主要由于反应水对酸的稀释作用,利用 π 值的概念可以定性说明磺化剂的开始浓度对磺化剂用量的影响。为了保持酸的浓度,以节省酸的用量,工业上常采用共沸去水磺化、分批投料、烘焙磺化等办法,以及用气/液相 SO_3 磺化法。

一般针对有机物可磺化/硫酸化的难易程度来选择磺化/硫酸化试剂及其用量。易反应者,可选用弱反应试剂,即使选用强反应试剂也需加入溶剂、惰性气体加以稀释,从而减少副反应;针对难反应者,可使用强反应试剂,加大用量,并采取较强反应条件,以提高收率。

从萘的磺化例子中可以看出,磺化剂的种类、浓度、用量对产物组成比例影响也很大。在工业磺化/硫酸化反应中,选择磺化/硫酸化试剂,除考虑试剂本身的性能外,还需综合考虑其它因素如反应温度和时间等的影响,针对某一特定体系,只有通过严密而科学地试验,才能确定最佳的磺化/硫酸化试剂及其浓度、用量。

3. 温度和时间

温度是影响磺化反应的主要因素,它不仅影响反应速率而且影响磺酸基引入的位置及产物异构体的比例,见表2-2。

表 2-2

萘磺化温度对生成磺酸异构体的影响(浓硫酸)

单位: %(质量分数)

温度/°C	80	90	100	110.5	124	129	138.5	150	161
α 位	96.5	90.0	83.0	72.6	52.4	44.4	28.4	18.3	18.4
β 位	3.5	10.0	17.0	27.4	47.6	55.6	71.6	81.7	81.6

某些化合物磺化温度过高还将导致氧化缩合及形成砜等副反应。但有的情况则温度高时对反应有利,例如表面活性剂MES(α -磺基脂肪酸甲酯钠盐)生产中,反应温度大于70°C时,有利于分子内重排成 α -磺酸,而在低温下,则引入第二个三氧化硫,并在氢氧化钠的作用下生成二钠盐副产物,降低了MES产品的表面活性。一般反应温度高则速度快,反应时间短。磺化/硫酸化反应时间可以通过终点控制,由于磺化反应是可逆反应,到达反应终点后不

应延长反应时间,否则将使磺化物组成发生变化。

在醇类磺酸化时,副产物烯烃和羰基化合物的生成量随温度升高而增多,这些副产物将会影响表面活性剂的质量。抑制副反应的一项重要措施,就是使反应温度保持在适宜范围内。

4. 添加剂

加入少量试剂,对于某些磺化反应常常有明显的影响,其表现在以下几个方面:

(1) 改变定位 例如用发烟硫酸对蒽醌磺化时,若有少许汞、钡、铈、铊等盐存在时主要生成 α -蒽醌磺酸,而无这些盐时则生成 β -蒽醌磺酸。又如萘在高温磺化时加入10%左右的硫酸钠或S-苄基硫脲,可使 β -萘磺酸的含量提高到95%以上。

(2) 抑制副反应 正如前述,在磺化/硫酸化反应的同时,也产生一定的副反应,这些副反应除选择合适的反应条件外,还可以通过一些添加剂的加入而抑制。如在芳烃磺化时向磺化液中加入无水硫酸钠,以增加 H_2SO_4 的浓度,可以抑制矾的生成;向萘酚磺化物中加入硫酸钠可以抑制硫酸的氧化作用;羟基蒽醌磺化时加入硼酸,使羟基转变为硼酸酯基,也可以抑制氧化副反应。

(3) 催化反应 磺化/硫酸化反应本来无需使用催化剂,但对某些有机物,加入催化剂有时可以降低反应温度,提高收率和加速反应。例如,当吡啶用三氧化硫或发烟硫酸磺化时,加入少量汞可使收率由50%提高到75%;又如,2-氯苯甲醛与亚硫酸钠的磺基置换反应,在加入铜盐催化剂时,可使反应容易进行。

2.2.5 工业磺化/硫酸化反应

考虑到磺化/硫酸化反应的基本原理与副反应以及其影响因素,工业上在决定选择磺化/硫酸化试剂、反应条件及实施工艺时目前主要采用以下方法进行这一基本反应。

1. 液相磺化法

液相磺化是指在过量的硫酸或发烟硫酸中进行磺化的过程。一般需要大大过量的硫酸,硫酸起磺化、脱水及溶剂的作用。根据磺化物的性质、反应温度和引入磺基的位置数目等,工艺上采用不同的加入磺化剂的方法可以减少或避免副产物的生成。例如反应物在反应温度下为液体时,可以先加入被磺化物,再逐渐加入磺化剂,以免生成二磺化物;若为固体,则先加入磺化剂,在低温下加入被磺化物后再升温反应。合成多磺化物时,常采用“分级加酸法”,并在每一磺化阶段都选择最适宜的磺化剂浓度和反应温度,确保磺基进入所需要的位置。这种方法的适用范围广,但生产能力较低。例如磺酸型离子交换树脂的生产中磺基的引入就是采用这种方法,常常需要很多的铸铁锅,而且磺化率也并不高。

2. 气相磺化法

为了克服过量硫酸法用酸量大、废酸多、磺化剂利用率低的缺点,对于挥发性较高的芳烃(苯,甲苯),在较高温度下向硫酸中通入芳烃蒸气进行磺化。反应生成的水,可以与过量的芳烃共沸一起蒸出。这样可以保证磺化剂的浓度不致下降太多,硫酸的利用率可以提高到90%以上,这种方法也称为“共沸去水法”。未转化的过量芳烃经冷凝分离后,可以循环利用。

气相磺化的典型生产实例是苯气相磺化生成苯磺酸及对甲苯磺酸的制取。

3. 烘焙磺化法

芳香族伯胺的磺化大多可以采用“烘焙磺化法”。此法可使硫酸的用量降低到接近理论量,工业上主要采用三种方式:①芳胺和等摩尔的硫酸先制成固态的硫酸盐,然后放在烘盘