



面向 2 1 世纪课程教材

精细有机合成化学 与工艺学

唐培堃 主编



化学工业出版社

教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

精细有机合成化学与工艺学

唐培堃 主编

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/唐培堃主编. —北京: 化学工业出版社, 2001.12

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-5025-3460-1

I. 精… II. 唐… III. 精细化工 有机合成-高等学校-教材 IV. TQ202

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 077352 号

面向 21 世纪课程教材
精细有机合成化学与工艺学

唐培堃 主编

责任编辑: 骆文敏 何 丽

责任校对: 洪雅姝

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) 64918013

<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

三河市宇新装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 28 字数 495 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3460-1/G·926

定 价: 38.00 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

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

——制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；

——组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；

——建设化工专业实验、设计、实习样板基地；

——开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师

在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等)、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力的培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

前 言

本教材是为适应面向 21 世纪化工类高等教育教学内容和课程体系改革而编写的新教材，其主要特点如下。

1. 本教材是在大学无机化学、有机化学、分析化学和物理化学的基础上编写的化工类专业课教材。教材内容采用启发式教学、由浅入深、加强基础、注重培养学生综合运用所学基础知识提高分析问题、解决问题和开发创新的能力。为此在每章之末附有一定数量的思考题与习题。

2. 教材编写中注意结合生产实际，介绍国内外近年来工业生产的最新发展。但在编写过程中发现：对于具体的新工艺，在期刊和专利报道中常常对关键性的技术做了保护性回避措施。编者限于水平，为了避免误导，一般只介绍其基本内容。读者如欲了解其细节，可查阅所附参考文献。另外，为了便于用简单的实例说明问题，有时也选用有可靠数据的传统的生产工艺。

3. 在每章之末附列有一定数量的教学参考书和较多的参考文献，特别是便于找到的国内近期期刊文献，必要时读者可以从这些文献中找到更多的国内外早期文献。

本书由唐培堃主编，并执笔第 1, 2, 3, 5, 6, 8 章；第 4 章由唐培堃和唐清编写；第 7, 13 章由陈立功编写；第 9 章由闫喜龙编写；第 10, 11 章由许正双编写；第 12, 14 章由冯亚青编写。参加部分编写工作的还有张卫红、孟舒献、孟祎、方芳、王东华和泮锋纲等。书稿由大连理工大学教授姚蒙正、程侣柏、王家儒、苗蔚荣和华东理工大学教授祁国珍、田禾审阅，并提出了许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

鉴于精细有机合成涉及面广、品种繁多，理论研究和应用技术发展迅速，文献资料极多。限于作者水平，书中定有疏漏和不妥之处，诚恳欢迎读者批评指正。

唐培堃

于天津大学北五村

2001 年 8 月

内 容 提 要

全书共 14 章。第 1 章绪论。第 2 章精细有机合成基础，综述了有关的理论基础和技术基础。第 3 章至第 14 章按单元反应分章，依次为：卤化、磺化和硫酸化、硝化和亚硝化、还原、氧化、重氮化和重氮盐的反应、氨基化、烃化、酰化、水解、缩合、环合共十二个单元反应，各章均叙述了理论、影响因素和生产工艺，并有若干典型生产实例。每章末附有若干习题、参考书目和大量参考文献。

本书适于作为普通高校精细化工、有机合成、石油化工及相关专业的教材，也可作为成人大学、电视大学的教材。另外，也可供精细化工、有机合成、石油化工等行业的工程技术人员和科研人员参考。

目 录

1 绪论	1
1.1 精细化学品的释义	1
1.2 精细化学品的分类	1
1.3 精细化工的特点	2
1.4 精细化工在国民经济中的作用	3
1.5 精细有机合成的原料资源	3
1.5.1 煤	3
1.5.2 石油	4
1.5.3 天然气	5
1.5.4 动植物原料	5
1.6 本书的编写体系和讨论范围	5
参考文献	6
2 精细有机合成基础	7
2.1 芳香族亲电取代的定位规律	7
2.1.1 反应历程	7
2.1.2 苯环上已有取代基的定位规律	8
2.1.3 苯环上取代定位规律	9
2.1.4 苯环上已有两个取代基时的定位规律	14
2.1.5 萘环的取代定位规律	15
2.1.6 蒽醌环的取代定位规律	16
2.2 化学反应的计量学	17
2.2.1 反应物的摩尔比	17
2.2.2 限制反应物和过量反应物	17
2.2.3 过量百分数	17
2.2.4 转化率	18
2.2.5 选择性	18
2.2.6 理论收率	18
2.2.7 总收率	19
2.2.8 质量收率	19
2.2.9 原料消耗定额	19

2.2.10	单程转化率和总转化率	20
2.3	化学反应器	20
2.3.1	间歇操作和连续操作	21
2.3.2	间歇操作反应器	22
2.3.3	液相连续反应器	23
2.3.4	气-液相连续反应器	25
2.3.5	气-固相接触催化连续反应器	26
2.3.6	气-液-固三相连续反应器	29
2.4	精细有机合成中的溶剂效应	30
2.4.1	溶剂的分类	31
2.4.2	“相似相溶”原则	32
2.4.3	电子对受体 (EPA) 溶剂和电子对给体 (EPD) 溶剂	32
2.4.4	溶剂极性对反应速度的影响	33
2.4.5	有机反应中溶剂的使用和选择	36
2.5	气-固相接触催化	36
2.5.1	催化剂的活性和寿命	37
2.5.2	催化剂的组成	37
2.5.3	催化剂的毒物、中毒和再生	39
2.5.4	催化剂的制备	39
2.6	相转移催化	40
2.6.1	相转移催化的基本原理	41
2.6.2	相转移催化剂	42
2.6.3	液-固-液三相相转移催化	43
2.6.4	相转移催化的应用	43
2.7	均相配位催化	43
2.7.1	过渡金属化学	43
2.7.2	均相配位催化剂	44
2.7.3	均相配位催化的基本反应	45
2.7.4	均相配位催化的优点	47
2.7.5	均相配位催化的局限性	48
2.7.6	均相配位催化剂的载体化	49
2.7.7	均相配位催化的工业应用	49
2.8	电解有机合成	50
2.8.1	电解过程的基本反应	50
2.8.2	电解过程的反应顺序	51

2.8.3	电极反应的全过程	51
2.8.4	电极界面(双电层)的结构	53
2.8.5	电解有机合成特有的影响因素	54
2.8.6	间接电解有机合成	56
2.8.7	电解有机合成的优点	57
2.8.8	电解有机合成的局限性	57
2.8.9	电解有机合成的工业应用	57
	习题	58
	参考书目	59
	参考文献	60
3	卤化	62
3.1	概述	62
3.1.1	卤化剂	62
3.1.2	卤化热力学	63
3.2	芳环上的取代卤化	65
3.2.1	反应历程和催化剂	65
3.2.2	卤化动力学	69
3.2.3	氯化重要实例	73
3.2.4	溴化重要实例	77
3.2.5	碘化重要实例	78
3.3	羰基 α -氢的取代卤化	79
3.3.1	反应历程	79
3.3.2	催化剂	79
3.3.3	被卤化物结构的影响	80
3.3.4	三氯乙醛的制备	80
3.3.5	一氯乙酸的制备	81
3.4	芳环侧链 α -氢的取代卤化	82
3.4.1	反应历程	82
3.4.2	反应动力学	82
3.4.3	主要影响因素	83
3.4.4	反应器	84
3.4.5	重要实例	85
3.5	饱和烃的取代卤化	86
3.5.1	甲烷的氯化制各种氯甲烷	86
3.5.2	一氯甲烷的氯化制多氯甲烷	87

3.5.3 氯化石蜡	87
3.6 烯键 α -氢的取代卤化	88
3.7 卤素对双键的加成卤化	88
3.7.1 亲电加成卤化	89
3.7.2 自由基加成卤化	91
3.8 卤化氢对双键的加成卤化	92
3.8.1 亲电加成卤化	92
3.8.2 自由基加成卤化	93
3.9 置换卤化	94
3.9.1 卤原子置换羟基	94
3.9.2 氟原子置换氯原子	97
3.9.3 卤原子置换重氮基	99
3.9.4 氯原子置换硝基	99
3.10 电解氟化	101
习题	102
参考书目	104
参考文献	104
4 磺化和硫酸化	111
4.1 芳环上的取代磺化	111
4.1.1 过量硫酸磺化法	112
4.1.2 共沸去水磺化法	129
4.1.3 芳伯胺的烘焙磺化法	129
4.1.4 氯磺酸磺化法	132
4.1.5 三氧化硫磺化法	134
4.2 α -烯烃用三氧化硫的取代磺化	138
4.2.1 反应历程	138
4.2.2 磺化和老化的主要反应条件	138
4.2.3 老化液的中和与水解	140
4.3 高碳脂肪酸甲酯用三氧化硫的取代磺化	140
4.3.1 反应历程和动力学	140
4.3.2 磺化和老化的主要反应条件	141
4.4 链烷烃用二氧化硫的磺氧化和磺氯化	141
4.4.1 链烷烃的磺氧化	141
4.4.2 链烷烃的磺氯化	142
4.5 烯烃与亚硫酸盐的加成磺化	142

4.6	亚硫酸盐的置换磺化	143
4.6.1	牛磺酸的制备	143
4.6.2	苯胺-2,5-双磺酸(2-氨基苯-1,4-二磺酸)的制备	144
4.6.3	邻氨基苯磺酸的制备	144
4.7	烯烃的硫酸化	144
4.7.1	高碳 α -烯烃的硫酸化	145
4.7.2	低碳烯烃的硫酸化	145
4.7.3	不饱和脂肪酸酯的硫酸化	146
4.8	脂肪醇的硫酸化	146
4.8.1	高碳脂肪醇的硫酸化	146
4.8.2	低碳脂肪醇的硫酸化	147
4.8.3	羟基不饱和脂肪酸酯的硫酸化	147
4.9	聚氧乙烯醚的硫酸化	147
	习题	148
	参考书目	149
	参考文献	150
5	硝化和亚硝化	156
5.1	概述	156
5.2	硝化反应历程	158
5.2.1	硝化剂中的活泼质点	158
5.2.2	反应历程	158
5.3	混酸硝化	159
5.3.1	混酸硝化动力学	159
5.3.2	混酸的硝化能力	161
5.3.3	混酸硝化的影响因素	164
5.3.4	废酸处理	166
5.3.5	混酸硝化反应器	167
5.3.6	苯一硝化制硝基苯	168
5.3.7	其他生产实例	170
5.4	硫酸介质中的硝化	172
5.4.1	影响因素	172
5.4.2	反应实例	172
5.5	有机溶剂-混酸硝化	173
5.6	在乙酐或乙酸中的硝化	174
5.6.1	葵子麝香	175

5.6.2	5-硝基呋喃-2-丙烯酸	175
5.6.3	2-羟基-3-氰基-4-甲氧甲基-5-硝基-6-甲基吡啶	175
5.6.4	5-硝基茺	175
5.7	稀硝酸硝化	176
5.7.1	反应历程	176
5.7.2	一般反应条件	176
5.7.3	简单的酚类和酚醚的硝化	177
5.8	置换硝化法	178
5.9	亚硝化	179
5.9.1	酚类的亚硝化	179
5.9.2	芳仲胺的亚硝化	179
5.9.3	芳叔胺的亚硝化	180
	习题	180
	参考书目	181
	参考文献	182
6	还原	187
6.1	概述	187
6.1.1	还原反应的分类	187
6.1.2	不同官能团还原难易的比较	187
6.1.3	化学还原剂的种类	188
6.2	铁粉还原	189
6.2.1	反应历程	189
6.2.2	应用范围	189
6.2.3	铁粉还原的主要影响因素	192
6.3	锌粉还原	193
6.3.1	芳磺酰氯还原成芳亚磺酸	194
6.3.2	芳磺酰氯还原成硫酚	194
6.3.3	碳硫双键还原-脱硫成亚甲基	194
6.3.4	羰基的还原成羟基	195
6.3.5	羰基的还原成亚甲基	195
6.3.6	硝基化合物的还原成氧化偶氮、偶氮和氢化偶氮化合物	196
6.4	硫化碱还原	196
6.4.1	硫化碱种类的选择	197
6.4.2	多硝基化合物的部分还原	198

6.4.3	硝基化合物的完全还原	198
6.4.4	对硝基甲苯的还原-氧化制对氨基苯甲醛	199
6.5	亚硫酸盐还原	199
6.6	金属复氢化合物还原	200
6.6.1	四氢铝锂	200
6.6.2	四氢硼钠和四氢硼钾	201
6.7	催化氢化	201
6.7.1	催化氢化的方法	202
6.7.2	气-固-液非均相催化氢化的催化剂	203
6.7.3	气-固-液非均相催化氢化的主要影响因素	205
6.7.4	顺丁烯二酸酐的催化氢化	206
6.7.5	苯的催化氢化	210
6.7.6	硝基苯的催化氢化	211
	习题	215
	参考书目	217
	参考文献	217
7	氧化	223
7.1	空气液相氧化	223
7.1.1	反应历程	224
7.1.2	自动氧化的主要影响因素	225
7.1.3	空气液相氧化反应实例	227
7.2	空气的气-固相接触催化氧化	228
7.2.1	特点	228
7.2.2	醛类的制备	228
7.2.3	羧酸和酸酐的制备	230
7.3	化学氧化法	231
7.3.1	高锰酸钾	232
7.3.2	二氧化锰	233
7.3.3	铬的氧化物及配合物	233
7.3.4	二甲基亚砷	235
7.3.5	硝酸	236
7.3.6	双氧水与有机过氧化物	237
	参考书目	238
	参考文献	238
8	重氮化和重氮盐的反应	241

8.1	概述	241
8.2	重氮化	241
8.2.1	反应历程	241
8.2.2	一般反应条件	242
8.2.3	重氮化方法	243
8.2.4	重氮化设备	246
8.2.5	重氮盐的结构	246
8.3	重氮盐的反应	246
8.3.1	重氮基还原成肼基	246
8.3.2	重氮基被氢置换	248
8.3.3	重氮基被羟基置换——重氮盐的水解	249
8.3.4	重氮基被卤基置换	250
8.3.5	重氮基被氰基置换	254
8.3.6	重氮基被含硫基置换	255
8.3.7	重氮基被含碳基置换	256
8.3.8	重氮盐的偶合反应	257
	习题	258
	参考书目	259
	参考文献	259
9	氨基化	261
9.1	概述	261
9.2	氨基化剂	261
9.2.1	液氨	261
9.2.2	氨水	262
9.3	醇羟基的氨解	263
9.3.1	气-固相接触催化氨解	263
9.3.2	气-固相临氢接触催化胺化氢化	264
9.3.3	液相氨解	266
9.4	羰基化合物的胺化氢化	266
9.5	环氧烷类的加成胺化	267
9.5.1	乙醇胺的制备	267
9.5.2	乙二胺的制备	268
9.6	脂肪族卤素衍生物的氨解	268
9.6.1	从二氯乙烷制乙烯多胺类	268
9.6.2	从氯乙酸制氨基乙酸	269

9.7 芳环上卤基的氨解	269
9.7.1 反应历程	269
9.7.2 催化剂	270
9.7.3 影响因素	271
9.7.4 重要实例	272
9.8 芳环上羟基的氨解	273
9.8.1 苯系酚类的氨解	273
9.8.2 萘酚衍生物的氨解	274
9.8.3 羟基蒽醌的氨解	275
9.9 芳环上磺基的氨解	276
9.10 芳环上硝基的氨解	276
9.11 芳环上氢的直接胺化	277
9.11.1 用羟胺的亲核胺化	277
9.11.2 用羟胺的亲电胺化	277
9.11.3 用氨基钠的胺化	278
9.11.4 用氨的催化胺化	278
习题	278
参考书目	279
参考文献	279
10 烃化	281
10.1 概述	281
10.2 <i>N</i> -烃化	281
10.2.1 用醇类的 <i>N</i> -烷化	281
10.2.2 用卤烷的 <i>N</i> -烷化	283
10.2.3 用酯类的 <i>N</i> -烷化	285
10.2.4 用环氧化合物的 <i>N</i> -烷化	286
10.2.5 用烯烃的 <i>N</i> -烷化	287
10.2.6 用醛或酮的 <i>N</i> -烷化	289
10.2.7 <i>N</i> -芳基化 (芳氨基化)	290
10.3 <i>O</i> -烃化	293
10.3.1 用醇类的 <i>O</i> -烷化	293
10.3.2 用卤烷的 <i>O</i> -烷化	294
10.3.3 用酯类的 <i>O</i> -烷化	296
10.3.4 用环氧烷类的 <i>O</i> -烷化	296
10.3.5 用醛类的 <i>O</i> -烷化	298

10.3.6	用烯烃和炔烃的 <i>O</i> -烷化	299
10.3.7	<i>O</i> -芳基化 (烷氧基化和芳氧基化)	300
10.4	芳环上的 <i>C</i> -烷化	302
10.4.1	烯烃对芳烃的 <i>C</i> -烷化	302
10.4.2	烯烃对芳胺的 <i>C</i> -烷化	305
10.4.3	烯烃对酚类的 <i>C</i> -烷化	307
10.4.4	卤烷对芳环的 <i>C</i> -烷化	308
10.4.5	醇类对芳环的 <i>C</i> -烷化	309
10.4.6	醛对芳环的 <i>C</i> -烷化	311
10.4.7	酮对芳环的 <i>C</i> -烷化	313
	习题	314
	参考书目	315
	参考文献	315
11	酰化	321
11.1	概述	321
11.1.1	酰化剂	322
11.1.2	酰化剂的反应活性	322
11.2	<i>N</i> -酰化	323
11.2.1	反应历程	323
11.2.2	胺类结构的影响	324
11.2.3	用羧酸的 <i>N</i> -酰化	324
11.2.4	用酸酐的 <i>N</i> -酰化	325
11.2.5	用酰氯的 <i>N</i> -酰化	327
11.2.6	用酰胺的 <i>N</i> -酰化	333
11.2.7	用羧酸酯的 <i>N</i> -酰化	334
11.2.8	用双乙烯酮的 <i>N</i> -酰化	335
11.2.9	过渡性 <i>N</i> -酰化和酰氨基的水解	336
11.3	<i>O</i> -酰化 (酯化)	337
11.3.1	用羧酸的酯化	337
11.3.2	用酸酐的酯化	344
11.3.3	用酰氯的酯化	345
11.3.4	用双乙烯酮的酯化	347
11.3.5	用脒或酰胺的酯化	347
11.3.6	酯交换法	348
11.4	<i>C</i> -酰化	349