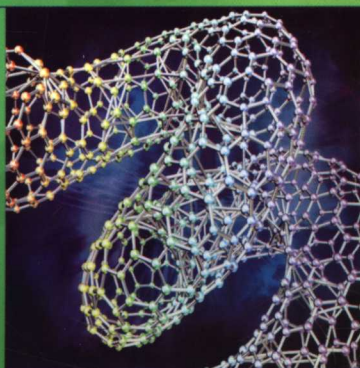
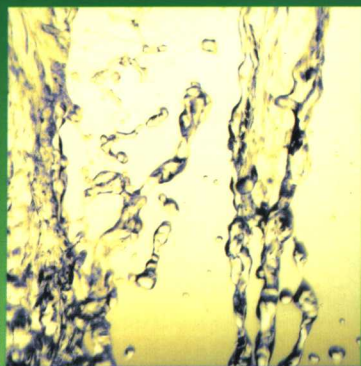




全国高职高专教育“十一五”规划教材



程忠玲 曲志涛 主编

精细有机单元反应



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

全国高职高专教育“十一五”规划教材

精细有机单元反应

程忠玲 曲志涛 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据最新高等职业教育化工技术类专业人才培养目标而编写的,主要介绍了精细化学品合成常用的单元反应及实验方法,详细阐述了各单元反应的基本理论、影响因素、基本方法、基本设备以及工业应用实例、典型产品的实验室合成方法。全书共分13章,主要内容包括绪论、卤化、磺化和硫酸化、硝化和亚硝化、烃化、酰化、还原、氧化、氨解和胺化、重氮化和重氮基转化、水解、缩合、综合实验。本书内容丰富,深度适宜,理论与实践相结合,实用性强,对于精细化工类产品的研究、开发、生产以及设备的选择、使用均有参考价值。

本书适用于应用性、技能型人才培养的各类教育的化工技术类精细化工专业及相关专业,也可供从事化工技术类工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细有机单元反应/程忠玲,曲志涛主编. —北京:
高等教育出版社,2007.5

ISBN 978-7-04-021213-6

I. 精… II. ①程…②曲… III. 精细化工-有机
合成-高等学校:技术学校-教材 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 045680 号

策划编辑	王 冰	责任编辑	刘 佳	封面设计	于 涛	责任绘图	朱 静
版式设计	王艳红	责任校对	刘 莉	责任印制	韩 刚		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京汇林印务有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 15.25
字 数 370 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2007年5月第1版
印 次 2007年5月第1次印刷
定 价 21.70 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有·侵权必究

物料号 21213-00

高等职业教育化学化工类专业系列 教材编审委员会

主 任:曹克广 丁志平

副主任:李居参 张方明 杨宗伟 李奠础

委 员:(以姓氏笔画为序)

马秉骞	于乃臣	邓素萍	牛桂玲	王宝仁	王炳强
王建梅	王桂芝	王焕梅	田立忠	关荐伊	刘爱民
刘振河	刘登辉	曲志涛	孙伟民	伍百奇	许 宁
陈长生	陈 宏	初玉霞	冷士良	冷宝林	吴英绵
张正兢	张荣成	张淑新	陆 英	林 峰	周 波
胡久平	胡伟光	侯文顺	侯 侠	赵连俊	高 琳
耿佃国	索陇宁	徐瑞云	曹国庆	程忠玲	魏培海

前 言

为了适应精细化工企业生产一线所需职业技能型人才的培养需要,我们参与了“高等职业教育技能型人才培养培训工程系列教材”的编写,在编写本书过程中,分别在北京、承德、兰州召开了研讨会,并结合课程教学的基本要求以及编者多年的教学改革与实践的深刻体会,认真总结了现有的高等职业教育精细化工类人才培养模式,明确了以培养精细化工生产一线高等技术应用性专门人才为培养目标,确立了以适应社会发展需要,以培养职业能力为主线,按照实际、实用、实践的原则,作为《精细有机单元反应》教材编写的主干线。从而保证学生具有适度的基础理论知识、较宽的知识面、较强的综合职业能力,以满足社会对高等职业教育人才的需求。

本书考虑到单元反应具有许多共同的特点,按单元反应设章讨论,使教学内容模块化。同时根据高等职业教育的特点,淡化了反应理论,在内容安排上突出重点,分散难点,将必要的反应理论分散在各单元反应中阐述;注重对反应的影响因素的分析,培养综合分析能力和实际运用知识的能力;注重理论与实践相结合,穿插适量的工业应用实例及典型产品的实验室合成方法,突出技能培养,强化操作训练;倡导读者尽量选择三废排放量少、环境污染小的合成方法。本书重点介绍了卤化、磺化和硫酸化、硝化和亚硝化、烃化、酰化、还原、氧化、氨解和胺化、重氮化和重氮基转化、水解、缩合等精细化学品合成常用的单元反应等内容。教学学时约为60学时。

本书由承德石油高等专科学校程忠玲和广东轻工职业技术学院曲志涛主编,并分别编写第三、四、十三章和第一、十一章;连云港职业技术学院桂玉梅担任副主编,并编写了第六、九、十章;参加编写的还有承德石油高等专科学校王尔新(第二、八章),石家庄职业技术学院王爱军(第五、七、十二章)。全书由程忠玲统稿,由淄博职业学院李明顺审定。在编写过程中还得到了教育部高等学校高职高专化工技术类专业教学指导委员会、中国职业技术教育学会教学工作委员会化学教学研究会(高职)、高等教育出版社和各兄弟院校相关同志的大力支持和帮助,并提出了宝贵的意见,在此,编者一并表示衷心的感谢。

由于时间仓促及编者水平有限,书中难免有不当之处,诚恳希望同仁及读者批评指正。

编者

2006年12月

目 录

第一章 绪论	1	二、卤素置换磺基	28
知识目标	1	三、卤素置换重氮基	28
能力目标	1	四、卤素置换硝基	29
第一节 精细化学品及其合成的		五、置换氟化	29
单元反应	1	六、应用实例	30
一、精细化学品在化工产品中的比重	1	本章小结	31
二、精细化学品的定义及分类	2	自测练习	31
三、单元反应	3		
四、精细有机合成路线的评价标准	3	第三章 磺化和硫酸化	32
第二节 精细化学品合成的		知识目标	32
原料来源	6	能力目标	32
一、石油	6	第一节 芳香族磺化的反应理论	32
二、天然气	7	一、磺化剂和磺化历程	32
三、煤	7	二、磺化反应动力学	34
四、油脂	8	三、芳香族磺化的影响因素	34
五、碳水化合物	8	第二节 芳香族磺化方法	38
本章小结	9	一、过量硫酸磺化	38
自测练习	9	二、三氧化硫磺化	40
		三、其他磺化方法	44
第二章 卤化	10	第三节 脂肪族磺化	47
知识目标	10	一、脂肪族的磺化方法	47
能力目标	10	二、应用实例	48
第一节 取代卤化	10	第四节 硫酸化	49
一、芳环上的取代氯化	10	一、脂肪醇的硫酸化	49
二、芳环上的取代溴化和碘化	19	二、烯烃的硫酸化	52
三、脂肪烃和芳烃侧链取代卤化	20	本章小结	53
第二节 加成卤化	23	自测练习	53
一、卤素对不饱和键的加成	24		
二、卤化氢对不饱和键的加成	25	第四章 硝化和亚硝化	55
三、其他卤化剂对不饱和键的加成	26	知识目标	55
四、应用实例	26	能力目标	55
第三节 置换卤化	27	第一节 芳香族硝化的反应理论	55
一、卤素置换烷基	27	一、硝化剂的活性质点	55

二、硝化反应历程	56	本章小结	96
三、工业硝化的方法	56	自测练习	97
四、硝化动力学	57		
五、硝化的影响因素	58		
第二节 混酸硝化	61	第六章 酰化	98
一、混酸的硝化能力	61	知识目标	98
二、配酸工艺	63	能力目标	98
三、硝化操作	64	第一节 C-酰化	98
四、硝化反应器	64	一、Friedel-Crafts 酰化反应	98
五、硝化产物的分离	66	二、Hoesch 反应	102
六、硝化异构产物分离	66	三、Vilsmeier 反应	102
七、废酸处理	67	四、应用实例	103
八、应用实例	67	第二节 N-酰化	104
第三节 其他硝化方法	70	一、N-酰化目的	104
一、硝酸硝化	70	二、N-酰化方法	104
二、在乙醇中硝化	71	三、N-酰化反应终点控制	107
三、间接硝化	71	四、酰胺基的水解	107
第四节 亚硝化	72	五、过渡性 N-酰化	107
一、亚硝化剂	72	六、应用实例	109
二、典型的亚硝化反应	72	第三节 O-酰化(酯化)	110
本章小结	74	一、羧酸法	111
自测练习	74	二、酸酐法	113
		三、酰氯法	114
		四、酯交换法	114
		五、应用实例	116
		本章小结	118
		自测练习	119
第五章 烃化	76		
知识目标	76	第七章 还原	120
能力目标	76	知识目标	120
第一节 C-烃化	76	能力目标	120
一、芳环上的 C-烃化	76	第一节 化学还原	120
二、脂链上的 C-烃化	83	一、电解质溶液中用铁屑还原	120
第二节 N-烃化	85	二、锌粉还原	124
一、N-烃化剂	85	三、含硫化化合物的还原	125
二、N-烷基化方法	86	四、其他化学还原	128
三、N-芳基化方法	89	第二节 催化氢化	129
四、应用实例	89	一、液相催化氢化	129
第三节 O-烃化	90	二、气相催化氢化	134
一、O-烷基化方法	90	第三节 电解还原	136
二、O-芳基化方法	91	一、电解还原过程	136
第四节 相转移烃化	93		
一、相转移催化原理	94		
二、相转移催化在烃化中的应用	94		

二、影响因素	136	二、应用实例	166
三、应用实例	137	第五节 硝基与磺基的氨解	167
本章小结	138	一、硝基的氨解	167
自测练习	139	二、磺基的氨解	167
第八章 氧化	140	第六节 芳环上氢的直接胺化	168
知识目标	140	第七节 胺类化合物的分析与鉴定	169
能力目标	140	本章小结	170
第一节 空气液相氧化	140	自测练习	171
一、烃类自动氧化历程及其产物	140	第十章 重氮化和重氮基转化	172
二、自动氧化的影响因素	142	知识目标	172
三、空气液相氧化反应器	143	能力目标	172
四、空气液相氧化优缺点	144	第一节 芳伯胺重氮化	172
五、应用实例	144	一、重氮化反应	172
第二节 空气的气-固相接触	145	二、重氮盐的结构和性质	173
催化氧化	145	三、重氮化反应的亚硝化学说	173
一、气-固相接触催化氧化的优缺点	146	四、反应影响因素	174
二、催化剂	146	五、重氮化方法	174
三、气-固相接触催化氧化反应器	146	第二节 重氮基转化	176
四、应用实例	148	一、偶合反应	176
第三节 化学氧化	149	二、重氮盐还原成芳肼	178
一、化学氧化法优缺点	149	三、重氮盐还原成芳烃(脱氨基反应)	179
二、化学氧化剂	149	四、重氮基置换为羟基	180
本章小结	153	五、重氮基置换为卤素	181
自测练习	154	六、重氮基置换为氰基	184
第九章 氨解和胺化	155	本章小结	185
知识目标	155	自测练习	186
能力目标	155	第十一章 水解	187
第一节 卤基的氨解	155	知识目标	187
一、芳环上卤基的氨解	155	能力目标	187
二、脂肪族卤基的氨解	159	第一节 卤化物的水解	187
第二节 醇或酚羟基的氨解	161	一、脂链上卤基的水解	187
一、醇羟基的氨解	161	二、芳环上卤基的水解	188
二、酚羟基的氨解	162	第二节 芳磺酸盐的碱性水解	189
第三节 环氧烷类的加成胺化	164	(碱熔)	189
一、反应原理	164	一、碱熔的过程及碱熔剂	189
二、应用实例	164	二、碱熔的影响因素	189
第四节 羰基化合物的胺化氢化	165	三、碱熔方法	190
一、羰基化合物的胺化氢化过程	165	四、应用实例	191

第三节 芳伯胺和重氮盐的水解	192	二、Diels-Alder 反应	205
一、芳伯胺的水解	192	第四节 成环缩合	206
二、重氮盐的水解	193	一、成环缩合反应的特点	206
第四节 烷基芳烃过氧化氢物的		二、形成六元碳环的环合反应	207
水解	194	三、形成杂环的环合反应	208
一、苯酚的生产	194	本章小结	214
二、间(或对)甲酚的生产	195	自测练习	215
本章小结	196		
自测练习	196		
第十二章 缩合	198	第十三章 综合实验	216
知识目标	198	实验一 十二烷基苯磺酸钠的	
能力目标	198	合成	216
第一节 羟醛(醇醛)缩合反应	198	实验二 除草醚的合成	218
一、催化剂	198	实验三 3-吲哚乙酸的合成	219
二、理论解释	199	实验四 苯基偶氮-2-羟基-3-萘	
三、同分子醛、酮自身缩合	199	甲酰苯胺的合成	222
四、异分子醛、酮交叉缩合	199	实验五 苯甲酸钠的合成	223
第二节 醛酮与羧酸及其衍生物的		实验六 肉桂酸的合成	224
缩合	201	实验七 十二烷基二甲基甜菜碱的	
一、Perkin 反应	201	合成	226
二、Knoevenagel-Doebner 反应	202	实验八 邻苯二甲酸二辛酯的合成	227
三、Darzens 反应	202	实验九 2-氨基-1-萘磺酸的	
四、Claisen 反应	203	合成	229
第三节 烯键参加的缩合反应	205	实验十 苯甲醇的合成	230
一、Prins 反应	205	参考文献	233

第一章 绪 论

知识目标:

- 了解精细化学品合成的原料来源、精细化学品的分类;
- 理解精细有机合成单元反应的定义及其类型;
- 掌握精细有机合成路线的评价标准。

能力目标:

- 能利用精细有机合成路线的评价标准对合成设计进行基本的筛选。

因在催化不对称合成方面的杰出贡献而共享 2001 年诺贝尔化学奖的三位获奖者之一、日本名古屋大学教授野依良治博士曾经说过:“有机合成的两大任务:一是实现有价值的已知化合物的高效生产,二是创造新的有价值的物质与材料。”这里有价值的化合物或物质多指精细有机化学品。精细有机合成主要是合成染料、香料、药物、试剂、表面活性剂等产品,其合成品种繁多,分子结构多种多样,但其合成过程所包含的合成反应不外乎十几种基本的单元反应,而且合成路线的设计科学与否及其是否可以工业化生产,需建立一定的评价标准体系。

第一节 精细化学品及其合成的单元反应

一、精细化学品在化工产品中的比重

化学工业与国民经济各个领域以及人类的日常生活密切相关,通常人们按用途、产量的不同将化工产品分为两大类,即通用化学品(heavy chemicals)与精细化学品(fine chemicals)。

通用化学品,就是以天然资源(石油、天然气、煤、矿物、农副产品等)为基本原料,经初级加工得到的大吨位、附加值率低、应用范围广的化工产品。它们是合成许多重要化工产品的中间体,如甲醇、醋酸、硝基苯、苯酚等。

区别于上述通用化学品的精细化学品是以通用化学品为起始原料,经过深度加工的小批量、附加值率高、具有特定功能的化工产品。它可以直接用作最终产品或最终产品的主要成分使用。精细化学品在国民经济各领域中得到了广泛应用,其高附加值率、高经济效益直接影响到一些国家的产业经济、技术经济政策。如,1977—1980 年全球 100 家化工大公司中,销售利润率高于 20% 的只有 5 家,在 15%~20% 之间的也只有 5 家,它们都是生产精细化学品的公司。由此可见,提高化学工业结构中精细化学品的比重,在当今世界资源紧张,尤其是石油、煤炭等不可再生资源不断地大量开采和利用的历史背景下,显得更加重要。发展精细化学品已成为世界各国共

同的趋势,生产精细化学品的工业(简称精细化工)被看作是“朝阳工业”。统计数据显示,美国精细化学品总值占全部化工产品总值的比率 20 世纪 70 年代为 40%,80 年代增至 45%,90 年代超过 53%;日本已达 57%;中国 90 年代只有 25%,2000 年提高到 40%~45%,预计 2010 年将提高到 60%。

我国化学工业的发展规划,对发展精细化学品十分重视。从事精细化学品的研制、生产和应用的单位日益增多。精细化学品的生产用到很多基本生产方法和新方法,它们对增加新品种,开发产品新用途,扩充产品门类,不断提高精细化学品在整个化工产品中的比重,缩小与发达国家的差距等方面均起着很大的作用。



小资料

精细化工发展水平是一个国家和地区化学工业技术水平的重要标志之一,世界各国都致力于提高精细化率。所谓“精细化率”是指精细化工产品销售额占全部化工产品销售额的比例。世界精细化工最发达的要算美国、德国和日本,其产品产量分别居世界第一、二、三位。世界精细化工有名的大化工公司主要是美国杜邦公司、德国拜耳集团及日本住友化学工业公司等。

二、精细化学品的定义及分类

1. 精细化学品的定义

世界各国对精细化学品的定义都有各自的释义,尚无统一、确切、公认的科学定义。目前在精细化工领域,精细化学品一般是指经深度加工的,具有功能性或最终使用性的,品种多、产量少、附加价值高的一大类化工产品。定义释义如下:

“深度加工”,是指精细化学品的生产工艺复杂,技术含量高。精细化工属技术密集型行业,而且行业技术不断地改进、发展,大量工艺配方通过专利保护,甚至造成产品市场的垄断。

“具有功能性”,通常是指精细化学品作为助剂加入产品中通过物理、化学或生物作用,而使产品本身或使用中产生某种功能或效果。如皮革制品中加入光亮剂使得皮革制品外观光泽亮丽。

“最终使用性”,是指精细化学品不需再加工可直接使用,如维生素 B₁₂、维生素 D、维生素 E、维生素 C 均可通过合成获得最终可直接服用的药品。

“品种多、产量少”,每种精细化学品都是针对不同产品或功能,具有一定的使用范围,而且通常用量比例不大,因此不可能大规模生产。加之精细化学品在新品种、新剂型、新配方的开发和创新方面发展较快,新的替代性或改进型品种不断涌现。

“附加价值高”,是指精细化学品技术含量高,产品原料成本低,功效显著,产量有限,其产品的市场定价通常较高,但由于“小剂量具有大作用”的特点,能被市场所接受,因此使得精细化学品本身利润空间大。另外,将某种精细化学品添加到产品中使得产品由于功效的大幅改进或具备其他功能而使其价值大幅提高。

2. 精细化学品的分类

世界上每个国家关于精细化学品的分类均有一些差别,我国原化学工业部 20 世纪 80 年代颁布的《关于精细化工产品的分类的暂行规定和有关事项的通知》中明确规定,中国精细化工产

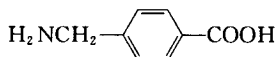
品包括 11 个产品类别,分别是:农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的化学药品(原料药)和日用化学品、(高分子聚合物中的)功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。

以上 11 个类别中每一类别又分为许多小类。以催化剂和各种助剂为例,它又分为催化剂、印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、水处理剂、纤维抽丝用油剂、有机提取剂、高分子聚合物添加剂、机械和冶金用助剂、油品添加剂、炭黑(橡胶制品补强剂、吸附剂)、电子工业专用化学品、纸张用添加剂、其他助剂等 20 个小类。小类又可细分,比如,塑料助剂包括:增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。这些分类并未包含我国精细化学品的所有内容,不包括国家食品药品监督管理局管理的药品、化妆品,轻工业总会所属的香精香料等,这方面工作有待于进一步完善。

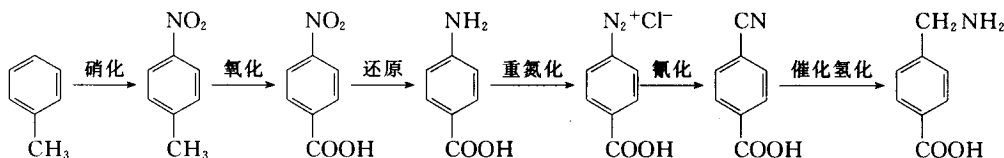
从上述分类规定中我们可以看到,精细化学品的分类主要是根据功能、行业进行分类的,如果从结构组成对精细化学品来区分,又可分为无机精细化学品和有机精细化学品。无机精细化学品的生产相对于有机精细化学品起步较晚、产品较少。本书只介绍有机精细化学品合成所涉及的单元反应。

三、单元反应

有机精细化学品是采用基本有机原料通过精细有机合成获得的。例如,止血药对氨基苯甲酸(又称抗血纤溶芳酸)的合成,其结构为



目前国内药厂采用的合成路线是,用甲苯为基本原料,经硝化、氧化、还原、重氮化、氰化与催化氢化共 6 步反应合成。反应合成路线如下:



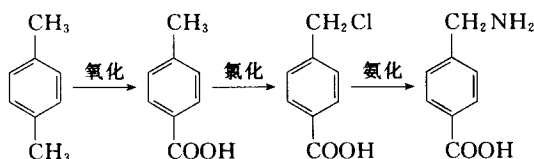
有机精细化学品的合成通常是由若干个基本反应组成。这些基本反应我们称之为单元反应。重要的单元反应有:(1)卤化;(2)磺化和硫酸化;(3)硝化和亚硝化;(4)还原;(5)氨解和胺化;(6)烃化;(7)酰化;(8)氧化;(9)重氮化和重氮基转化;(10)水解;(11)缩合。通过上述单元反应,可以在有机分子上引入诸如:—X(卤素基)、—SO₃H、—NO₂、—NH₂、—OH 等取代基以及可以获得杂环和新的碳环。

合成不同的精细化学品时,可以根据原料的来源以及合成路线的设计需求,主要采用上述几个单元反应,同时配合相应的分离、蒸馏、干燥等化工过程。我们知道,精细化学品的品种成千上万,不可能也没必要逐个介绍其合成过程,考虑到单元反应具有许多共同的特点,按单元反应设章讨论,旨在介绍精细化学品合成的一般原理和特点。在掌握了这些单元反应的一般原理和规律后,我们就可以设计出不同单元反应的组合,设计出相应的合成路线,获得我们的目标产品。

四、精细有机合成路线的评价标准

前面述及止血药对氨基苯甲酸的合成,它是经过 6 步反应实现的,其合成路线的优点是各

步反应容易控制。但存在氰化一步需要使用剧毒的氰化钠,生产过程中劳动保护要求高;催化氢化一步需加压,对反应设备要求高;工艺路线较长;收率低(从对硝基苯甲酸计算,总收率约为25%~30%)的缺点。现在已经设计出另外一条合成路线,反应合成路线如下:



其中原料二甲苯主要来源是炼焦副产物或石油加工所得混合二甲苯,这个原料更易获得,因此这是一条较有发展前途的合成路线。

合成一个精细化学品常常可以有多种路线,采用不同原料,通过不同的工艺途径,那么,如何确定最佳合成路线呢?根据什么原则对合成路线进行评价和选择?这是我们在设计合成路线时必须解决的问题。一般来说,设计合成路线要考虑原料的来源、成本的贵贱、产率的高低、中间体的稳定性及分离的难易程度、设备条件、安全性及环境保护等诸多因素。

1. 合成步数和反应总收率

合成路线中反应步数和反应总收率是评价合成路线的最直接、最主要的标准。从原料和试剂到目标合成物质所需的反应步数之和我们称之为反应总步数,总收率是各步收率的连乘积。为了缩短合成路线、提高总收率,在对合成反应路线的选择上,要求每步单元反应尽可能具有较高的收率,尽可能减少反应步骤。因为每一步反应都有一定的损失,反应步骤增多,则以各步收率乘积计算的总收率必将大大降低,而且各步收率不高时,其总收率降低得更为严重,反应步骤的增多还会导致原料、人力消耗增大、生产周期延长、操作步骤繁杂,甚至会失去了合成的价值。在合成反应的选择上,还要考虑到尽可能避免和控制副反应的发生,因为副反应不但降低收率而且造成分离和提纯方面的困难。

表1-1列出合成步数与总收率的关系,我们可以清楚地看到,即使每步反应收率都较高,经过5步以上的总收率也相当低,因此,在有机合成路线设计上,一般来说超过5步的反应,实际应用价值已不大,需另选其他路线,除非是特殊需要的产品。

表 1-1 合成反应总收率与合成步数的关系

每步的平均收率/(%)	总 收 率/(%)		
	5 步	10 步	15 步
90	59.05	35.4	21.1
70	16.8	2.8	0.5
50	3.1	0.1	0.003

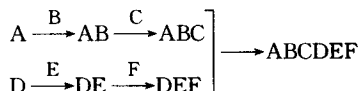
在合成路线设计中,反应的排列方式也直接影响总收率。通常有线性法和收敛法两种排列方式可供采用,线性法是由原料经连续的几步反应获得产物,因此又称为连续法。收敛法是指原料经两个或两个以上反应平行进行,分别获得的产物再进行进一步反应,因此又称为平行法。一般来说,在反应步数相同的情况下,收敛法的总收率高于线性法,因此,尽可能采用收敛法。例如,某化合物 ABCDEF 采用两条路线合成,每步收率均为 90%,结果对比如下:

路线一(线性法):



$$\text{总收率} = (90\%)^5 = 59\%$$

路线二(收敛法):



$$\text{总收率} = (90\%)^3 = 73\%$$

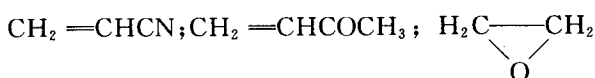
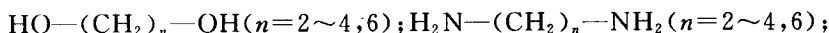
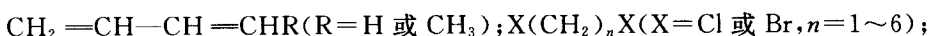
2. 原料和试剂的选择

在有机合成路线设计中,原料的恰当选择非常重要。原料的来源、价格及利用率对最终合成产品的成本影响最为直接,其中原料利用率包括骨架和官能团的利用程度,这主要取决于原料的结构、性质及所进行的反应。通常要求所采用的原料尽可能少一些,结构的利用率尽可能高一些。

原料的供应是随时间和地点的不同而变化的,在设计合成路线时必须对此有所了解,一般可从化工原料和化学试剂手册上查阅。由于有机原料数量很大,较难掌握,因此,对在有机合成上怎样才算原料选择恰当,我们简单地归纳如下,仅供参考。

(1) 一般小分子比大分子容易得到,直链分子比支链分子容易得到。脂肪族单官能团化合物,小于6个碳原子的通常是比较容易得到的,例如小于6个碳原子的醛、酮、羧酸及其衍生物、醇、醚、胺、溴代烷和氯代烷等。至于低级的烃类,如三烯一炔(乙烯、丙烯、丁烯和乙炔)则是基本化工原料。

(2) 脂肪族多官能团化合物比较容易得到,而且在有机合成中常用的有:



(3) 脂环族化合物中环戊烷、环己烷及其单官能团衍生物较易得到,其中常见的为环己烯、环己醇和环己酮。环戊二烯也有工业来源。

(4) 芳香族化合物中苯、甲苯、二甲苯、萘及其直接取代衍生物($-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{COR}$ 等)以及由这些取代基容易转化成的化合物($-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{CHO}$ 及 $-\text{CONH}_2$ 等)均容易得到。

(5) 杂环化合物中含五元环及六元环的杂环化合物及其取代衍生物较易获得。

3. 中间体的分离与稳定性

通常任何一个两步以上的有机合成过程都会有中间体生成,一个理想的中间体应稳定性好且易于纯化。一般来说,一条合成路线中若存在两个或两个以上相继的不稳定中间体,合成就很难成功。因此在选择合成路线时,应尽量少用或不用存在对空气、水气敏感或纯化过程复杂、纯化过程损失量大的中间体的合成路线。例如,有机金属化合物是一类在实验室有机合成中非常有用的合成试剂,它们能发生许多选择性很高的反应,使一些按常规方法难以进行的反应变为易

于实现。但是由于它们在通常条件下很活泼,在工业生产上的应用却并不广泛。

4. 设备条件

在设计有机合成路线时,需尽量避免采用复杂、苛刻的过程装备条件,如高温、高压、低温、高真空或腐蚀严重等,因为上述条件下的反应需要用特殊材质、特殊加工的设备,这样会大大提高投资和生产成本,也给设备管理和维护带来一系列复杂问题。当然对于那些能显著提高收率、缩短反应步骤和时间,或能实现机械化、自动化、连续化,显著提高生产能力以及有利于劳动保护和环境保护的反应,即使设备要求高些、复杂些,也应根据情况予以考虑。

5. 安全生产和环境保护

在许多精细有机合成反应中,常常遇到易燃、易爆和有剧毒的溶剂、原料和中间体。为了确保安全生产和操作人员的人身健康和安,避免国家和人民财产受到不必要的损失,在进行合成路线设计和选择时,应尽量少用或不用易燃、易爆和有剧毒的原料和试剂,同时还要密切关注合成过程中一些中间体的毒性问题。如果必须采用易燃、易爆和有剧毒物质时,则需要提出妥善的安全技术要求,并就劳动保护、安全生产制定相应的技术措施和规定,防止事故的发生,避免不必要的经济损失。而且在操作中,合成操作人员必须严格遵守工艺操作规程、安全防范规定和劳动纪律,按照科学规律,以高度认真负责的态度进行操作,实现安全生产。

化工生产中排放的废气、废水和废渣(亦称“三废”)是污染环境、危害生态的重要因素之一,因此新的合成路线设计和选择时,要优先考虑没有或“三废”排放量少、污染环境不大且容易治理的工艺路线,而对一些“三废”排放量大、危害严重、处理困难的工艺路线应坚决摒弃。在设计合成路线时对反应过程中产生的“三废”的综合利用和处理方法要提出相应的方案,确保不再造成新的环境污染。

第二节 精细化学品合成的原料来源

通过石油、天然气和煤的加工得到的甲烷、乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯等七种物质是精细化学品合成的主要基础原料,尤其是乙烯、丙烯和苯应用最广;从天然动植物得到的油脂以及各种碳水化合物也是合成精细化学品的重要原料,其中,动植物油脂、淀粉、纤维素等应用最广。

一、石油

未经加工的石油称为原油,原油是黄色至黑色的黏稠液体,它的组成成分复杂,而且因产地不同有一定的差别,原油中含有几万种碳氢化合物,还含有一些含硫和含氮化合物。但主要成分是烷烃、环烷烃和少量芳烃。原油一般按沸点的不同可分馏得到不同的馏分,如汽油、煤油、柴油、润滑油等,提供化工原料的石油加工过程主要是热裂解和催化重整。

(一) 热裂解

乙烷、石脑油、直馏汽油、轻柴油、减压柴油等基本原料在 750~800℃ 进行热裂解时,发生 C—C 键断裂、脱氢、缩合、聚合等反应,其主要目的是制取乙烯,同时可得到丙烯、丁二烯以及苯、甲苯和二甲苯等化工原料。

乙烯、丙烯和丁烯都是重要的烯烃,它们是有机合成中的重要基本原料,烯烃在一个国家的

产量往往代表着这个国家化学工业的水平和规模。

(二) 催化重整

催化重整是将沸程为 60~165 °C 的轻汽油馏分或石脑油馏分在 490~525 °C、1~2 MPa 和含铂催化剂的存在下使原料油中的一部分环烷烃和烷烃转化为芳烃的过程。重整的汽油可经分离得到苯、甲苯和二甲苯。

作为有机合成的原料,苯、对二甲苯和邻二甲苯的需要量很大,而甲苯、间二甲苯和 C₉ 芳烃的需要量少,20 世纪 60 年代出现了甲苯脱烷基制苯,甲苯歧化制取苯和二甲苯,二甲苯的异构化及 C₉ 芳烃的烷基转移等芳烃转化工艺。

二、天然气

天然气是在大自然条件下形成的气体,即自然生成,并以一定压力蕴藏在岩石孔隙或裂缝中的混合可燃气体。天然气的主要组成成分是甲烷及其低分子同系物。根据甲烷含量的不同,天然气可分为两种:一种是干天然气,含甲烷的体积分数为 86%~99%;另一种是湿天然气,含甲烷的体积分数为 60%~70%,还含有一定量的乙烷、丙烷、丁烷等气体。

天然气中的甲烷是重要的化工原料,可以经高温裂解或部分氧化裂解制造乙炔、合成气、炭黑、氢氰酸、二硫化碳和氯代甲烷、硝基甲烷、甲醛等。乙烷也是天然气的成分,可用来制备乙烯。

三、煤

煤的主要成分是碳,其次是氢,还有氧、硫和氮等其他元素,它们以结构复杂的芳环、杂环或脂环的化合物存在。煤通过高温干馏、气化或生产电石提供化工原料。

(一) 煤的高温干馏

在隔绝空气的条件下将煤加热到 1 000 °C,生成焦炭、煤焦油及气态分解产物。焦炭用于炼钢;煤焦油是黑色黏稠液体,主要组成成分是萘、蒽、菲等数百种芳烃和杂环化合物,经进一步加工分离可获得重要化工原料;气态分解物主要是苯、甲苯和二甲苯。

炼焦的副产物曾是有机化学工业的主要原料来源,虽然目前大量有机原料已由石油和天然气工业提供,但炼焦副产物所得到的有机原料仍然占有一定的比重,尤其是稠环芳烃,仍离不开煤焦油工业。

(二) 煤的气化

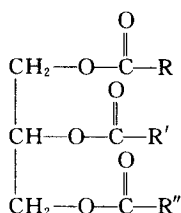
煤在高温、常压或加压条件下与水蒸气、空气或两者的混合物反应,可得到混合气体,它的主要成分是氢、一氧化碳和甲烷等。水煤气是有机合成的重要化工原料,它是指把水蒸气通过焦炭后得到的气体混合物,它的典型组成是含 40% CO(体积分数,下同)、50% H₂、5% CO₂、5% N₂ 和 CH₄。

(三) 生产乙炔

通过制成碳化钙(俗称电石)将煤转化为乙炔,这一方法最大缺点是耗能很大,因而电石的价格较高。同时,利用烃类转化制取乙炔的方法已获成功,而且生产乙烯时还可副产乙炔,所以采用电石乙炔作为化工原料已很少见,许多工业发达国家所用乙炔绝大部分来自石油烃。

四、油脂

油脂广泛存在于动植物中,它的主要成分是高级脂肪酸甘油酯。一般将常温下为液态的称为油,固态或半固态的称为脂。油的分子结构中含有不饱和键,而脂的主要成分是高级饱和脂肪酸的甘油酯。它们的结构通式可表示如下:



其中, R 、 R' 、 R'' 可以相同也可以不同,可以是饱和的也可以是不饱和的。

油脂也是重要的工业原料。油脂在碱性条件下水解称之为皂化,生成高级脂肪酸盐即肥皂;植物油中椰子油、棕榈油是合成表面活性剂的重要原料;豆油、花生油、棉籽油等含十八碳酸,并带有不饱和键,可用来制取饱和与不饱和醇;动物油中牛油和猪油,也是提供以十八碳酸为主的原料来源。

五、碳水化合物

碳水化合物是由碳、氢、氧三种元素组成,而且从形式上看,它们的分子组成一般可表示为 $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$,如葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,表示为 $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$;蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,表示为 $\text{C}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{11}$,所以像是由碳和水组成的化合物。其实不然,碳水化合物分子中的氢和氧不是以水分子的形式存在的,而且有些碳水化合物并不符合 $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$,如鼠李糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。从化学结构上看,碳水化合物是多羟基醛或多羟基酮,或是通过水解能生成多羟基醛或多羟基酮的化合物。

碳水化合物又称为糖类,广泛存在于动植物中,例如纤维素、淀粉、葡萄糖、果糖等。根据结构和性质不同,可以将它们分为单糖、低聚糖和多糖三类。

(1) 单糖 如葡萄糖、果糖,它们是不能水解成更简单的多羟基醛或酮的碳水化合物,一般为无色晶体,有甜味,能溶于水。葡萄糖可以由淀粉或纤维素水解制得,是合成维生素 C 的原料。

(2) 低聚糖 水解后每一分子能生成 2~10 个单糖分子,如蔗糖,水解可生成一分子葡萄糖和一分子果糖,低聚糖一般也是晶体,仍具有甜味,易溶于水。低聚糖也是有机合成的重要的基础原料。例如,玉米心、甘蔗秆、木材等植物废料中均含戊糖的聚合物即戊聚糖,戊聚糖酸性水解、环合即得糠醛,糠醛是重要的有机化工原料,如糠醛与苯酚反应制得酚-醛树脂,糠醛还原可得糠醇,糠醛催化脱羰基后再加氢制四氢呋喃。

(3) 多糖 如淀粉、纤维素,水解后每一分子能生成 10 个以上单糖分子。多糖大多是无定形固体,没有甜味,难溶于水。淀粉和纤维素大量存在于自然界中,淀粉是谷物的主要成分,纤维素在植物组成成分中约占 30%,价廉易得,而且是年年可以再生的原料。它们通过水解均可获得葡萄糖,利用葡萄糖为原料进行发酵处理可制得乙醇、丙醇、丁醇、甘油、甲酸、乙酸、乳酸等一系列产品。通过淀粉、纤维素,还可以制备许多重要的化工产品,如淀粉与脂肪醇在酸催化作用下制得烷基葡萄糖苷,它是一种新型表面活性剂;纤维素与乙酸酐和硫酸作用,生成纤维素二乙酸酯,是制造人造丝、胶片、塑料的重要原料。