

化工工人技术理论培训教材



有机化学反应(二)

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

有机化学反应（二）

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

组织编写

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学反应(二)/化学工业部人事教育司, 化学工业部教育培训中心组织编写. —北京: 化学工业出版社, 1997
化工工人技术理论培训教材
ISBN 7-5025-1842-8

I. 有… II. ①化… ②化… III. 有机化工-化学反应工程-技术培训-教材 IV. TQ203

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 02036 号

化工工人技术理论培训教材

有机化学反应(二)

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

责任编辑: 路金辉

责任校对: 陈 静

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

北京市燕山联营印刷厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6½ 字数 181 千字

1997 年 6 月第 1 版 1997 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-1842-8/G · 478

定 价: 11.50 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换。

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划 and 教学大纲》的要求,组织有关人员编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以“计划和大纲”为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术和现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和划定大纲时,在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种、不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共7册：《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应（一）》、《有机化学反应（二）》、《有机化学反应（三）》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共43册：《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表（一）》、《化工分析仪表（二）》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材6册：《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共11册：《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共20册：《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写作》、《标准化基础知

识》和《化工生产管理知识》。

按照“单元”体系组织编写工人培训教材，尚是一种尝试，由于我们经验不足和教材编审时间的限制，部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意，为此建议：

一、各单位在组织教学过程中，应按不同等级的培训对象，根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求，以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学应与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外，还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况，制订相应的教学方案，确定相应的教学内容，以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中发现教材中存在的问题，可及时与我们联系，也可与教材的编者或出版单位联系，使教材中的问题得到及时更正，以利教学。

本套教材的组织编写，得到全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助，在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

目 录

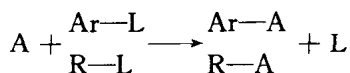
取代反应 (有 023)	1
第一节 脂肪族亲核取代反应	3
第二节 芳香族化合物的取代反应	20
磺化反应 (有 024)	39
第一节 概述	40
第二节 磺化反应机理及影响磺化反应的因素	41
第三节 磺化的方法、磺化物的分离及三废处理	53
第四节 磺化反应的有关计算	64
酯化反应 (有 025)	68
第一节 直接酯化	69
第二节 间接酯化	74
第三节 羧酸盐与卤代烷的酯化	78
第四节 典型实例介绍	79
醚化反应 (有 026)	88
第一节 概述	89
第二节 烷氧基化	89
第三节 O-烷化	93
第四节 芳氧基化	103
腈化反应 (有 027)	105
第一节 概述	106
第二节 腈化反应原理	107
第三节 腈化反应的类型	111
第四节 腈化反应的工艺及操作方法	113
第五节 腈化反应的主要反应设备及典型的腈化反应装置	119
胺化反应 (有 028)	123
第一节 概述	124
第二节 胺化反应原理	125

第三节	胺化反应的类型	131
第四节	胺化反应的工艺及操作方法	134
第五节	胺化反应的主要设备及典型的胺化反应装置	139
硝化反应 (有 029)		143
第一节	概述	144
第二节	芳环的取代定位规律	145
第三节	混酸硝化	147
第四节	硝酸硝化	155
第五节	硝化过程控制及有关计算	156
硝基还原 (有 030)		163
第一节	概述	164
第二节	催化加氢还原	166
第三节	电解质中铁屑还原	183
第四节	硫化碱还原	187
第五节	在强碱介质中用锌粉还原	192
第六节	有关化工计算	195

取代反应
(有 023)

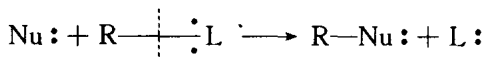
北京化工集团总公司职工大学	高奇志	编
	徐霞	
北京化工集团总公司职工大学	吴培成	审

脂肪族化合物和芳香族化合物中与碳相连的原子或基团，被其他原子或基团取代的化学反应过程称为取代反应，可用下列通式表示：



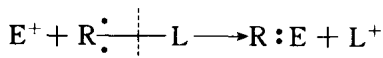
根据 A 和 R—L(Ar—L) 的性质以及反应时 C—L 断裂的方式，可把取代反应分为三类。

(1) 亲核取代反应(S_N)



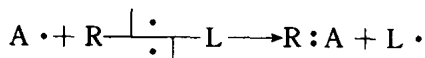
Nu: 代表亲核试剂，R—L(Ar—L 叫底物，为试剂进攻对象。其中被取代基团 L 叫离去基团。它所在的碳原子叫中心碳原子(进行反应的碳原子)。反应中亲核试剂进攻中心碳原子，提供一对电子与之形成新键，而离去基团则带着旧键的电子对从底物上分裂出去。

(2) 亲电取代反应(S_E)



E⁺代表亲电试剂，C—L 键断裂时，L 不带旧键电子对离去。

(3) 游离基取代反应(S_H)



A·和 L·代表游离基。它们是含有未成对独电子的原子或原子团。C—L 断裂时，R 和 L 各带走一个电子。

底物可以是中性分子或正离子，具有吸电子中心。

亲核试剂包括负离子、含未共用电子对的中性分子、具有烯式双键的化合物和芳香化合物，它们都具有给电子能力。

亲电试剂包括正离子、具有非完整电子层的化合物(路易斯酸)。

一个反应是亲核还是亲电，通常选择在碳上的反应为标准，即以试剂取代与碳相连的基团为准。亲核试剂取代碳上的原子或原子团，叫亲核取代。本单元重点讨论脂肪族亲核取代反应、芳香族亲电取代反应和芳香族亲核取代反应。

第一节 脂肪族亲核取代反应

一、影响试剂亲核性的因素

(一) 试剂的亲核性和碱性

某化合物倾向于将自身的未共用电子对或潜在未共用电子对给予底物的中心碳原子并与之结合的能力，叫该化合物的亲核性。具有亲核性的物质叫亲核试剂。一般地说，具有相同亲核原子的负离子的亲核性比中性分子强。亲核试剂都有未共用电子对，故它们都具有碱性。试剂的亲核性和碱性有密切的联系，但二者不能等同。亲核原子为氧的一些试剂，亲核性和碱性一致。

例如： $\text{RO}^- > \text{OH}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$ (亲核性)

同周期元素所生成的同类型的亲核试剂，其亲核性和碱性基本上是按电负性的升高而降低的，因为亲核原子电负性小，有利于提供电子对形成共价键。

例如： $\text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ ； $\text{R}_3\text{C}^- > \text{R}_2\text{N}^- > \text{RO}^- > \text{F}^-$

同族元素所生成的亲核试剂，其亲核性随亲核原子的原子序数的递增而增强。因为原子序数大的原子，其半径大，外层电子受原子核的束缚小易变形，即可极化性大。当其进攻中心碳原子时，其外层电子较容易伸向中心碳原子，因此，降低了活化能，显示出较强的亲核性。

$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$
 $\text{RSe}^- > \text{RS}^- > \text{RO}^-$

碱性顺序与此相反

总之，试剂的亲核性由它的碱性和可极化性决定。有时前者为主，有时后者为主。一般说来，第三、四周期元素所成负离子或中性分子的亲核性较强；第二周期元素所成负离子或中性分子的碱性较强。

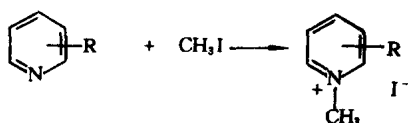
(二) 影响试剂亲核性的因素

1. 试剂的体积 试剂的亲核性是衡量它与中心碳原子相结合的能力，如果中心碳原子周围比较拥挤，亲核试剂的体积越大，则越不利于进攻中心碳原子，亲核性就越弱。

$\text{CH}_3\text{O}^- > \text{RCH}_2\text{O}^- > \text{R}_2\text{CHO}^- > \text{R}_3\text{CO}^-$ (碱性顺序与此相反)

吡啶和各烷基吡啶季铵化速度的差异，充分说明了试剂体积的影

响。



由表 1-1 可见，虽然吡啶的碱性最弱，但它比所有的 2-烷基吡啶的季铵化速度都快。3-甲基吡啶的甲基对氮原子进攻中心碳原子没什么影响，其碱性又比吡啶强，季铵化速度自然就更快了。

2. 溶剂

(1) 溶剂的分类 按照溶剂的极性（通常用介电常数来衡量）和能否形成氢键等性质，把溶剂分为三类。

非质子非（弱）极性溶剂 介电常数小于 15，不给出质子，对溶质的作用很弱。

非质子极性溶剂 介电常数大于 15，分子中的氢与其他原子结合牢固，不易给出质子。

质子溶剂 含有“酸性”氢，较易给出质子，易与质子受体形成氢键。

上述三类常见溶剂的介电常数如表 1-2。

(2) 溶剂的溶剂化作用 溶质与溶剂接触时，相互通过静电力而结合，使溶质改变原来的状态而形成溶液。这就是通常所说的溶剂化。溶剂化的程度与溶剂和组成溶质的正负离子有关。

溶剂使溶质成为溶剂化离子，主要决定于质子溶剂给电子能力和离子的电荷密度（电荷/体积）。质子溶剂给质子能力越强，离子的电荷密度越大，则负离子越容易、正离子越难溶剂化；非质子极性溶剂给电子能力越强，离子的电荷密度越大，则正离子越容易、负离子越难溶剂化。

质子溶剂如水能与溶质的正、负离子作用。其中的羟基像路易斯碱那样能与正离子作用，而羟基中的氢通过氢键能与负离子作用。正负离子均被质子溶剂分子紧密地结合而被溶剂化。当亲核取代反应在

表 1-1 烷基吡啶以碘甲烷季铵化相对速度

烷基吡啶					
相对碱性	1	1.02	1.6	0.3	0.76
相对速度常数	1	300	950	4300	8900

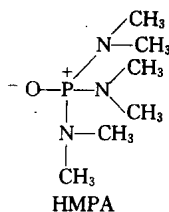
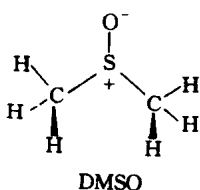
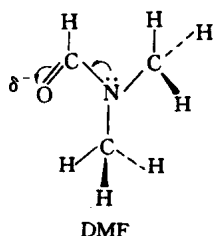
表 1-2 一些溶剂的介电常数 (25°C)

非 质 子 溶 剂			质 子 溶 剂	
非(弱)极性	介电常数 $F \cdot m^{-1}$	极 性	溶 剂	介电常数 $F \cdot m^{-1}$
环己烷	2.01	丙酮	醋酸	6.2(20°C)
二氧六环	2.20	硝基苯	丙酸	20.1
四氯化碳	2.23	硝基甲烷	乙醇	24.3
苯	2.27	二甲基酰胺(DMF)	甲醇	32.6
甲苯	2.40	乙腈	甲酸	56.1
二硫化碳	2.60(20°C)	环丁酮(TMS)	水	78.6
乙醚	4.24	二甲基亚砷(DMSO)		
氯苯	5.63	碳酸二乙酯		
四氢呋喃(THF)	7.60	六甲基磷酸三酰胺(HMPA)		

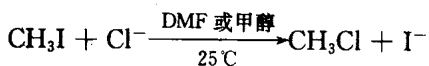
质子溶剂中进行时, 亲核试剂通过氢键形成溶剂化物。结果, 其负电荷分散, 实际体积增大, 亲核性因此而降低。要使亲核试剂与中心碳原子成键, 必须除去亲核试剂周围的溶剂层, 这需要能量。因此使亲核试剂的反应活性降低。负离子的体积越小, 电荷密度越高, 溶剂化程度越大。故有下列溶剂化顺序:



对于非质子极性溶剂如 DMF(二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砜)、TMS(环丁砜)和 HMPA(三甲基磷酸三酰胺)等, 它们不仅能溶解极性的或可极化的有机物, 而且还能溶解许多盐。它们的结构分别为:



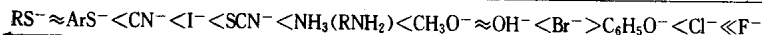
在它们的分子中, 带正电荷的一端被甲基包围着, 空间位阻使负离子或其他路易斯碱难以接近, 又不能与他们形成氢键。亲核试剂在这些溶剂中差不多是裸露的, 其亲核性和反应活性比溶剂化者大得多。例如, 下列反应在 DMF 中比在甲醇中进行快 1.2×10^6 倍。



由于上述溶剂分子中带负电荷的一端暴露在外, 周围的空间阻碍较小, 所以易与正离子作用, 使之溶剂化。

从上面的讨论可以看出, 离子的溶剂化和亲核试剂的亲核性在质子溶剂和非质子溶剂中是不同的。常见亲核试剂的亲核性大概顺序是:

在质子溶剂中, 溶剂化程度增大, 亲核性减弱



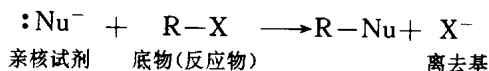
在非质子极性溶剂中, 亲核性减弱

RS^- 、 ArS^- 、 I^- 和 SCN^- 等离子, 无论在质子溶剂还是在非质子极

性溶剂中的亲核性都很强。因为它们的可极化性很高，碱性又弱，在质子溶剂和非质子溶剂中都较少被溶剂化。

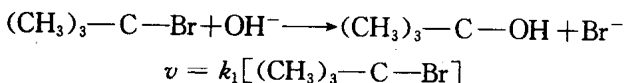
二、脂肪族化合物亲核取代反应历程

脂肪族化合物的取代反应，多数属亲核取代。这类反应的历程有两种极限情况，例如在卤烷的取代反应中，有一个共同的特点：反应都是由试剂中负离子部分 (OH^- 、 CN^- 、 RO^- 等) 或具有未共用电子对的分子 (NH_3)，去进攻卤烷分子中电子云密度较低的碳原子 ($\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{X}}$)，它们供给一对电子与卤烷分子中的碳原子生成共价键，卤原子带着碳卤键上的一对电子生成负离子 (X^-) 离去，这些具有亲核性质的试剂，称为亲核试剂，常用 Nu^- (Nucleophilic) 代表亲核试剂。由亲核试剂引起的取代反应，称为亲核取代反应，常用 S_N 表示 [是取代 (Substitution) 和亲核 (Nucleophilic) 两个词的首字母]。可用通式表示如下：



(一) 单分子亲核取代历程 $\text{S}_\text{N}1$

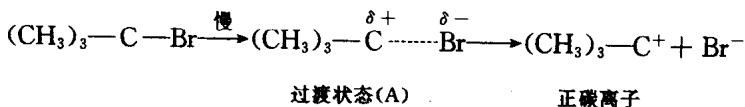
实验证明，叔丁基溴在碱性溶液中的水解速度与它们的浓度成正比，与碱的浓度无关。



式中 k_1 ——一级反应速度常数。

叔丁基溴的水解反应历程分两步进行。

第一步：叔丁基溴在溶剂中，依靠溶剂的作用，首先离解为叔丁基正离子和溴负离子。离解过程中经历了 C-Br 键逐渐拉长，电子云偏向溴，碳原子电子云密度降低，形成过渡状态 (A)，继续反应直至 C-Br 键断裂而形成叔丁基正离子和溴负离子，这是一个慢过程，是起决定作用的一步。



这里生成的叔丁基正离子是一个活性中间体，称为正碳离子。它与过渡态不同，存在的时间比过渡状态要长，能量比过渡状态低（见图 1-1），很容易发生反应。它是一个实体。

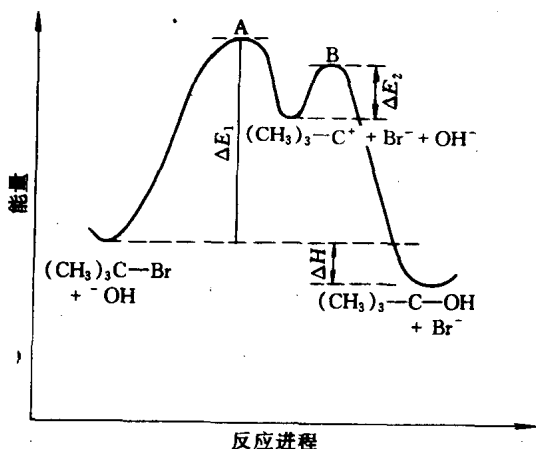


图 1-1 叔丁基溴水解反应的能量曲线

第二步：活性中间体叔丁基正离子通过过渡态(B)，迅速地 OH^- 结合生成水解产物叔丁醇。

对于多步反应来说，生成产物的反应速度主要由速度最慢的一步决定。第一步反应速度是慢的一步，其反应速度仅与叔丁基溴的浓度有关，而与碱的浓度无关，说明决定反应速度的第一步中，发生共价键变化的只有一种分子，所以称为单分子亲核取代反应，以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 表示，“1”代表单分子。

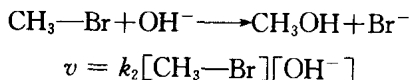
$\text{S}_{\text{N}}1$ 反应过程中能量的变化，可用叔丁基溴水解反应过程中能量变化曲线图说明，见图 1-1。 $\text{C}-\text{Br}$ 键的离解需要吸收能量，达到第一步的活化能 ΔE_1 时，形成一个过渡状态(A) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{Br}^{\delta-}]$ ，这是整个反应过程中能量最高状态，也是整个反应速度最慢的一步。一旦形成过渡状态就要放出能量，趋于稳定，此时分子离解形成一个较稳定的活性中间体叔丁基正离子。此叔丁基正离子迅速地与 OH^- 结合，

形成过渡状态 (B)，这步反应是高活性的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 离子和 OH^- 离子之间的反应，所需活化能 ΔE_2 比 ΔE_1 小得多，因此第二步反应是很快的。通常在能量曲线中， ΔE 是反应物与过渡状态之间的能量差，称为活化能。活化能是决定反应速度的一个重要因素，一般说来， ΔE 愈大，反应愈不容易进行，反应速度愈慢。 ΔH 是反应物与产物之间的能量差，称为反应热。

由此可见，在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应历程中，反应是分两步进行的，反应中存在一个活性中间体正碳离子。两步反应各有一个过渡态，而决定反应速度的是第一步反应的活化能 ΔE_1 。

(二) 双分子亲核取代历程 $\text{S}_{\text{N}}2$

实验证明，溴甲烷的碱性水解反应速度，不仅与溴甲烷的浓度成正比，而且也与碱的浓度成正比。



式中 k_2 ——二级反应速度常数。

双分子亲核取代历程是一步反应历程。反应时，亲核试剂 OH^- 由于带有负电荷，从溴原子的背面，也就是从远离溴原子的方向沿着 $\text{C}-\text{Br}$ 键轴进攻 α 碳原子，在 OH^- 与碳原子之间开始生成化学键的同时， $\text{C}-\text{Br}$ 键逐渐伸长和变形，碳原子上的三个氢原子也逐渐向溴原子一方偏转（即由伞形转变成平面），此时，所有的键之间的距离最远。整个反应要经过一个过渡状态，在过渡状态下， $\text{HO}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{Br}$ 键都是半键合地位于一条直线上，此时，旧键尚未完全断裂，新键尚未完全形成，用 $\text{HO} \cdots \text{C} \cdots \text{Br}$ 表示。而碳原子上的三个氢原子则位于与 $\text{HO} \cdots \text{C} \cdots \text{Br}$ 直线相垂直的平面上。接着 OH^- 继续接近碳原子生成 $\text{HO}-\text{C}$ 键，而溴原子则继续远离碳原子直至 $\text{C}-\text{Br}$ 键断裂，生成溴负离子而离去，碳原子上的三个氢原子也由平面偏向溴原子一边，与 $\text{HO}-\text{C}$ 键距离较远，整个过程与雨伞在大风中翻转相似，称此翻转为瓦尔登 (Walden) 转化。

以溴甲烷水解反应为例， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应历程可表示如下：