



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



面向21世纪课程教材

精细有机合成化学 与工艺学

第二版

唐培堃 冯亚青 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
面向 21 世纪课程教材

精细有机合成化学与工艺学

第二版

唐培堃 冯亚青 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以单元反应为体系,在综述精细有机合成的理论和新技术的基础上分章讨论有关单元反应的理论、影响因素和生产工艺,并有若干典型生产实例。主要单元反应包括: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、缩合和环合。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等学校精细化工、有机合成、石油化工及相关专业的教材,也可供从事有机合成的技术人员和科研人员参考。

为便于教学,本书将配备电子教学课件。

图书在版编目(CIP)数据

精细有机合成化学与工艺学/唐培堃,冯亚青主编.
2版. —北京:化学工业出版社,2006.6
普通高等教育“十一五”国家级规划教材,面向21
世纪课程教材
ISBN 7-5025-8906-6

I. 精… II. ①唐…②冯… 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(2006)第063523号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
面向21世纪课程教材

精细有机合成化学与工艺学

第二版

唐培堃 冯亚青 主编

责任编辑:何丽

文字编辑:林媛

责任校对:陈静

封面设计:潘峰

*

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)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本787mm×1092mm 1/16 印张23¼ 字数605千字

2006年8月第2版 2006年8月北京第5次印刷

ISBN 7-5025-8906-6

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

第一版前言

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 章由阎喜龙编写；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

第二版前言

本书第一版自2002年1月出版至今成为精细化工课程教材中发行量最大的课程教材之一。2004年评为中国石油和化学工业优秀教材一等奖。鉴于近年来精细化工在新技术、新工艺方面发展很快,并在工业生产取得了重大成果,我们对本书第一版做了以下增补修订工作。

1. 在第2章“精细有机合成基础”中增补了“水相/有机相两相催化”、“杂多化合物催化”、“分子筛催化剂”、“固体超强酸催化剂”、“不对称合成催化剂”、“生物催化有机合成”等新技术的基础知识。

2. 第3~14章各单元反应增补了在利用新技术、新工艺方面在工业生产上取得重大进展和发展前景。

3. 介绍近年来我国在精细化工方面的新进展和发展自主知识产权方面取得的新成果。

4. 各章之末增补了直到2005年末的重要的新参考书目和参考文献。

为了避免增加篇幅过多,本书还删减了一些有关传统工艺的叙述。在本书修订的同时,还对与本书配套出版的《精细有机合成化学与工艺学学习指导》一书也做了相应的修订。

另外,为配合本书教学,天津大学化工学院任课教师王世荣还将为教材配备电子教学课件,有需要者请与化学工业出版社或课件制作者联系。

本书由唐培堃和冯亚青主编。第1~6章、第8章由唐培堃修订,第10~12章、第14章由冯亚青修订,第7章、第13章由陈立功修订,第9章由阎喜龙修订。

鉴于近年来精细化工发展很快,文献资料极多,作者水平有限,在修订中难免有疏漏和不妥之处,诚恳读者批评指正。

唐培堃 冯亚青
于天津大学新园村
2006年4月

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外教材的评述、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

目 录

第1章 绪论	1	2.3.6 气-固-液三相连续反应器	24
1.1 精细化学品的释义	1	2.4 精细有机合成中的溶剂效应	25
1.2 精细化学品的分类	1	2.4.1 溶剂的分类	25
1.3 精细化工的特点	2	2.4.2 “相似相溶”原则	26
1.4 精细化工在国民经济中的作用	2	2.4.3 电子对受体 (EPA) 溶剂和电子对 给体 (EPD) 溶剂	26
1.5 精细有机合成的原料资源	3	2.4.4 溶剂极性对反应速率的影响	27
1.5.1 煤	3	2.4.5 有机反应中溶剂的使用和选择	29
1.5.2 石油	3	2.5 气-固相接触催化	30
1.5.3 天然气	4	2.5.1 催化剂的活性和寿命	30
1.5.4 动植物原料	4	2.5.2 催化剂的组成	31
1.6 本书的编写体系和讨论范围	4	2.5.3 催化剂的毒物、中毒和再生	31
习题	4	2.5.4 催化剂的制备	32
参考书目	5	2.6 相转移催化	33
参考文献	5	2.6.1 相转移催化的基本原理	33
第2章 精细有机合成基础	6	2.6.2 相转移催化剂	34
2.1 芳香族亲电取代的定位规律	6	2.6.3 液-固-液三相相转移催化	35
2.1.1 反应历程	6	2.6.4 相转移催化的应用	35
2.1.2 苯环上已有取代基的定位规律	7	2.7 均相配位催化	35
2.1.3 苯环上取代定位规律	8	2.7.1 过渡金属化学	36
2.1.4 苯环上已有两个取代基时的定位 规律	11	2.7.2 均相配位催化剂	36
2.1.5 萘环的取代定位规律	13	2.7.3 均相配位催化的基本反应	37
2.1.6 蒽醌环的取代定位规律	14	2.7.4 均相配位催化的优点	39
2.2 化学反应的计量学	14	2.7.5 均相配位催化的局限性	39
2.2.1 反应物的摩尔比	14	2.7.6 均相配位催化剂的载体化	40
2.2.2 限制反应物和过量反应物	14	2.7.7 均相配位催化的工业应用	40
2.2.3 过量百分数	14	2.8 水相/有机相两相催化	40
2.2.4 转化率	15	2.9 杂多化合物催化	41
2.2.5 选择性	15	2.9.1 杂多酸 (盐) 的组成元素和 命名	41
2.2.6 理论收率	15	2.9.2 杂多化合物的结构	42
2.2.7 总收率	16	2.9.3 杂多化合物的主要物理性质	42
2.2.8 质量收率	16	2.9.4 杂多化合物在酸催化反应中的 应用	43
2.2.9 原料消耗定额	16	2.9.5 杂多酸在氧化-还原反应中的 应用	44
2.2.10 单程转化率和总转化率	16	2.10 分子筛催化剂	44
2.3 化学反应器	17	2.11 固体超强酸催化剂	45
2.3.1 间歇操作和连续操作	17	2.12 不对称合成催化剂	46
2.3.2 间歇操作反应器	18	2.13 生物催化有机合成	47
2.3.3 液相连续反应器	19		
2.3.4 气-液相连续反应器	21		
2.3.5 气-固相接触催化连续反应器	22		

2.14 电解有机合成	47	3.7.1 亲电加成卤化	80
2.14.1 电解过程的基本反应	47	3.7.2 自由基加成卤化	82
2.14.2 电解过程的反应顺序	48	3.8 卤化氢对双键的加成卤化	83
2.14.3 电极反应的全过程	48	3.8.1 亲电加成卤化	83
2.14.4 电极界面(双电层)的结构	49	3.8.2 自由基加成卤化	84
2.14.5 电解有机合成特有的影响因素	50	3.9 置换卤化	84
2.14.6 间接电解有机合成	52	3.9.1 卤原子置换烷基	85
2.14.7 电解有机合成的优点	52	3.9.2 氟原子置换氯原子	87
2.14.8 电解有机合成的局限性	52	3.9.3 卤原子置换重氮基	88
2.14.9 电解有机合成的工业应用	53	3.9.4 氯原子置换硝基	88
2.15 光有机合成	53	3.10 电解氟化	90
2.16 微波促进	54	习题	91
2.17 超临界流体在有机合成中的应用	54	参考书目	93
2.18 液体离子对在有机反应中的应用	55	参考文献	93
2.19 有机合成的其他新方法和新技术	56	第4章 磺化和磺酸化	100
习题	56	4.1 芳环上的取代磺化	100
参考书目	56	4.1.1 过量硫酸磺化法	100
参考文献	57	4.1.2 共沸去水磺化法	113
第3章 卤化	60	4.1.3 芳伯胺的烘焙磺化法	114
3.1 概述	60	4.1.4 氯磺酸磺化法	115
3.1.1 卤化剂	60	4.1.5 三氧化硫磺化法	117
3.1.2 卤化热力学	61	4.2 α -烯烃用三氧化硫的取代磺化	120
3.2 芳环上的取代卤化	62	4.2.1 反应历程	120
3.2.1 反应历程和催化剂	62	4.2.2 磺化和老化的主要反应条件	120
3.2.2 卤化动力学	65	4.2.3 老化液的中和与水解	121
3.2.3 氯化重要实例	68	4.3 高碳脂肪酸甲酯用三氧化硫的取代	
3.2.4 溴化重要实例	71	磺化	121
3.2.5 碘化重要实例	72	4.3.1 反应历程和动力学	121
3.3 羰基 α -氢的取代卤化	73	4.3.2 磺化和老化的主要反应条件	122
3.3.1 反应历程	73	4.4 链烷烃用二氧化硫的磺氧化和磺	
3.3.2 催化剂	73	氯化	122
3.3.3 被卤化物结构的影响	73	4.4.1 链烷烃的磺氧化	122
3.3.4 三氯乙醛的制备	74	4.4.2 链烷烃的磺氯化	123
3.3.5 一氯乙酸的制备	74	4.5 烯烃与亚硫酸盐的加成磺化	123
3.4 芳环侧链 α -氢的取代卤化	75	4.6 亚硫酸盐的置换磺化	124
3.4.1 反应历程	75	4.6.1 牛磺酸的制备	124
3.4.2 反应动力学	76	4.6.2 苯胺-2,5-双磺酸(2-氨基苯-1,4-	
3.4.3 主要影响因素	76	二磺酸)的制备	125
3.4.4 反应器	77	4.6.3 邻氨基苯磺酸的制备	125
3.4.5 重要实例	77	4.7 烯烃的磺酸化	125
3.5 饱和烃的取代卤化	78	4.7.1 高碳 α -烯烃的磺酸化	125
3.5.1 甲烷的氯化制各种氯甲烷	78	4.7.2 低碳烯烃的磺酸化	126
3.5.2 一氯甲烷的氯化制多氯甲烷	79	4.7.3 不饱和脂肪酸酯的磺酸化	126
3.5.3 氯化石蜡	79	4.8 脂肪醇的磺酸化	126
3.6 烯键 α -氢的取代卤化	80	4.8.1 高碳脂肪醇的磺酸化	126
3.7 卤素对双键的加成卤化	80	4.8.2 低碳脂肪醇的磺酸化	127

4.8.3 羟基不饱和脂肪酸酯的硫酸化	127	6.2.1 反应历程	162
4.9 聚氧乙烯醚的硫酸化	128	6.2.2 应用范围	162
习题	128	6.2.3 铁粉还原的主要影响因素	164
参考书目	130	6.3 锌粉还原	165
参考文献	130	6.3.1 芳磺酰氯还原成芳亚磺酸	165
第5章 硝化和亚硝化	135	6.3.2 芳磺酰氯还原成硫酚	165
5.1 概述	135	6.3.3 碳硫双键还原-脱硫成亚甲基	166
5.2 硝化反应历程	136	6.3.4 羰基还原成羟基	166
5.2.1 硝化剂中的活泼质点	136	6.3.5 羰基还原成亚甲基	167
5.2.2 反应历程	137	6.3.6 硝基化合物还原成氧化偶氮、偶氮和氢化偶氮化合物	167
5.3 混酸硝化	137	6.4 硫化碱还原	168
5.3.1 混酸硝化动力学	137	6.4.1 硫化碱种类的选择	168
5.3.2 混酸的硝化能力	138	6.4.2 多硝基化合物的部分还原	169
5.3.3 混酸硝化的影响因素	141	6.4.3 硝基化合物的完全还原	169
5.3.4 废酸处理	143	6.4.4 对硝基甲苯还原-氧化制对氨基苯甲醛	170
5.3.5 混酸硝化反应器	143	6.5 亚硫酸盐还原	170
5.3.6 苯一硝化制硝基苯	144	6.6 金属复氢化合物还原	170
5.3.7 其他生产实例	146	6.6.1 四氢铝锂	171
5.4 硫酸介质中的硝化	147	6.6.2 四氢硼钠和四氢硼钾	171
5.4.1 影响因素	147	6.7 催化氢化	172
5.4.2 生产实例	147	6.7.1 催化氢化的方法	172
5.5 有机溶剂-混酸硝化	148	6.7.2 气-固-液非均相催化氢化的催化剂	173
5.6 在乙醚或乙酸中的硝化	149	6.7.3 气-固-液非均相催化氢化的主要影响因素	174
5.6.1 葵子麝香	149	6.7.4 顺丁烯二酸酐的催化氢化	175
5.6.2 5-硝基呋喃-2-丙烯酸	149	6.7.5 苯的催化氢化	178
5.6.3 2-羟基-3-氰基-4-甲氧甲基-5-硝基-6-甲基吡啶	150	6.7.6 硝基苯的催化氢化	179
5.6.4 5-硝基萘	150	习题	183
5.7 稀硝酸硝化	150	参考书目	185
5.7.1 反应历程	150	参考文献	185
5.7.2 一般反应条件	151	第7章 氧化	190
5.7.3 重要实例	151	7.1 空气液相氧化	190
5.8 置换硝化法	152	7.1.1 反应历程	190
5.9 亚硝化	152	7.1.2 自动氧化的主要影响因素	192
5.9.1 酚类的亚硝化	153	7.1.3 空气液相氧化法的优缺点	193
5.9.2 芳仲胺的亚硝化	153	7.1.4 烷基芳烃的氧化酸解制酚类	193
5.9.3 芳叔胺的亚硝化	154	7.1.5 高碳烷烃的氧化制高碳脂肪仲醇	194
习题	154	7.1.6 环烷烃的氧化制环烷醇/酮混合物	194
参考书目	155	7.1.7 羧酸的制备	195
参考文献	156	7.1.8 芳醛的制备	196
第6章 还原	160	7.2 空气的气-固相接触催化氧化	196
6.1 概述	160		
6.1.1 还原反应的分类	160		
6.1.2 不同官能团还原难易的比较	160		
6.1.3 化学还原剂的种类	161		
6.2 铁粉还原	162		

7.2.1 优点	196	9.6 脂肪族卤素衍生物的氨解	229
7.2.2 醛类的制备	197	9.6.1 从二氯乙烷制亚乙基多胺类	229
7.2.3 羧酸和酸酐的制备	198	9.6.2 从氯乙酸制氨基乙酸	230
7.2.4 氢氧化制腈类	199	9.7 芳环上卤基的氨解	230
7.3 化学氧化法	199	9.7.1 反应历程	230
7.3.1 高锰酸钾和二氧化锰	200	9.7.2 催化剂	231
7.3.2 硝酸	200	9.7.3 影响因素	231
7.3.3 过氧化氢(双氧水)	201	9.7.4 重要实例	232
7.3.4 有机过氧化物	202	9.8 芳环上羟基的氨解	233
习题	203	9.8.1 苯系酚类的氨解	233
参考书目	205	9.8.2 萘酚衍生物的氨解	234
参考文献	205	9.8.3 羟基蒽醌的氨解	235
第8章 重氮化和重氮盐的反应	208	9.9 芳环上磺基的氨解	235
8.1 概述	208	9.10 芳环上硝基的氨解	236
8.2 重氮化	208	9.11 芳环上氢的直接胺化	236
8.2.1 反应历程	208	9.11.1 用胺的亲核胺化	236
8.2.2 一般反应条件	209	9.11.2 用胺的亲电胺化	237
8.2.3 重氮化方法	210	9.11.3 用氨基钠的胺化	237
8.2.4 重氮化设备	212	9.11.4 用氨的催化胺化	237
8.2.5 重氮盐的结构	212	习题	237
8.3 重氮盐的反应	213	参考书目	238
8.3.1 重氨基还原成胍基	213	参考文献	238
8.3.2 重氨基被氢置换——脱氨基 反应	214	第10章 烃化	240
8.3.3 重氨基被羟基置换——重氮盐的 水解	215	10.1 概述	240
8.3.4 重氨基被卤原子置换	216	10.2 N-烃化	240
8.3.5 重氨基被氰基置换	219	10.2.1 用醇类的N-烃化	240
8.3.6 重氨基被含硫基置换	220	10.2.2 用卤烷的N-烃化	242
8.3.7 重氨基被含碳基置换	220	10.2.3 用酯类的N-烃化	243
8.3.8 重氮盐的偶合反应	221	10.2.4 用环氧化合物的N-烃化	244
习题	222	10.2.5 用烯烃的N-烃化	245
参考书目	222	10.2.6 用醛或酮的N-烃化	246
参考文献	222	10.2.7 N-芳基化(芳基化)	247
第9章 氨基化	224	10.3 O-烃化	250
9.1 概述	224	10.3.1 用醇类的O-烃化	250
9.2 氨基化剂	224	10.3.2 用卤烷的O-烃化	250
9.2.1 液氨	224	10.3.3 用酯类的O-烃化	252
9.2.2 氨水	225	10.3.4 用环氧烷类的O-烃化	252
9.3 醇羟基的氨解	225	10.3.5 用醛类的O-烃化	254
9.3.1 气-固相接触催化脱水氨解	226	10.3.6 用烯烃和炔烃的O-烃化	254
9.3.2 气-固相临氢接触催化胺化 氢化	227	10.3.7 O-芳基化(烷氧基化和芳氧 基化)	255
9.3.3 液相氨解	227	10.4 芳环上的C-烃化	256
9.4 羰基化合物的胺化氢化	228	10.4.1 烯烃对芳烃的C-烃化	256
9.5 环氧烷类的加成胺化	228	10.4.2 烯烃对芳胺的C-烃化	259
		10.4.3 烯烃对酚类的C-烃化	260
		10.4.4 卤烷对芳环的C-烃化	261

10.4.5 醇对芳环的 C-烷化	262	12.2.4 蒽醌环上卤基的水解	312
10.4.6 醛对芳环的 C-烷化	263	12.3 芳磺酸及其盐类的水解	313
10.4.7 酮对芳环的 C-烷化	265	12.3.1 芳磺酸的酸性水解	313
习题	266	12.3.2 芳磺酸盐的碱性水解—— 碱熔	313
参考书目	267	12.4 芳环上氨基的水解	316
参考文献	267	12.4.1 氨基的酸性水解	316
第 11 章 酰化	273	12.4.2 氨基的碱性水解	317
11.1 概述	273	12.4.3 氨基用亚硫酸氢钠水解	317
11.1.1 酰化剂	274	12.5 酯类的水解	317
11.1.2 酰化剂的反应活性	274	12.5.1 天然油脂的水解制高碳脂肪酸和 甘油	317
11.2 N-酰化	275	12.5.2 甲酸甲酯的水解制甲酸	318
11.2.1 反应历程	275	12.5.3 乙二酸酯的水解制乙二酸	319
11.2.2 胺类结构的影响	275	12.6 氰基的水解	319
11.2.3 用羧酸的 N-酰化	275	12.6.1 氰基水解成羧基	319
11.2.4 用酸酐的 N-酰化	276	12.6.2 氰基水解(亦称水合)成酰 氨基	319
11.2.5 用酰氯的 N-酰化	278	习题	320
11.2.6 用酰胺的 N-酰化	282	参考书目	321
11.2.7 用羧酸酯的 N-酰化	283	参考文献	321
11.2.8 用双乙烯酮的 N-酰化	284	第 13 章 缩合	323
11.2.9 过渡性 N-酰化和酰氨基的 水解	285	13.1 概述	323
11.3 O-酰化(酯化)	286	13.1.1 脂链中亚甲基和甲基上的氢的 酸性	323
11.3.1 用羧酸的酯化	286	13.1.2 一般反应历程	324
11.3.2 用酸酐的酯化	291	13.2 羟醛缩合反应	324
11.3.3 用酰氯的酯化	292	13.2.1 催化剂	324
11.3.4 用双乙烯酮的酯化	294	13.2.2 一般反应历程	324
11.3.5 用脲或酰胺的酯化	294	13.2.3 醛醛缩合	325
11.3.6 酯交换法	294	13.2.4 酮酮缩合	327
11.4 C-酰化	295	13.2.5 醛酮交叉缩合	328
11.4.1 C-酰化制芳酮	295	13.3 羧酸及其衍生物的缩合	329
11.4.2 C-甲酰化制芳醛	300	13.3.1 Perkin 反应	329
11.4.3 C-酰化制芳酸(C-羧化)	302	13.3.2 Knoevenagel 反应	330
习题	303	13.3.3 酯酯 Claisen 缩合	331
参考书目	304	13.3.4 酮酯 Claisen 缩合	332
参考文献	304	13.3.5 Stobbe 缩合	332
第 12 章 水解	309	13.3.6 Darzens 缩合	333
12.1 脂链上卤基的水解	309	13.3.7 含亚甲基活泼氢化合物与卤烷的 C-烷化反应	333
12.1.1 丙烯的氯化、水解制环氧 丙烷	309	习题	334
12.1.2 丙烯的氯化、水解制 1,2,3-丙三 醇(甘油)	310	参考书目	335
12.1.3 苯氯甲烷衍生物的水解	311	参考文献	335
12.2 芳环上卤基的水解	312	第 14 章 环合	337
12.2.1 氯苯水解制苯酚	312	14.1 概述	337
12.2.2 硝基卤代苯的水解	312		
12.2.3 多氯苯的水解	312		

14.2 形成六元碳环的环合反应	338	14.5.1 咪嗪的制备	346
14.2.1 葱醌及其衍生物的制备	338	14.5.2 吡嗪及其衍生物的制备	347
14.2.2 苯绕葱醌的制备	339	14.5.3 吡唑酮衍生物的制备	348
14.3 形成含一个氧原子的杂环的环合 反应	340	14.5.4 咪唑、苯并咪唑及其衍生物的 制备	348
14.3.1 香豆素的制备	340	14.5.5 噻唑及其衍生物的制备	350
14.3.2 6-甲基香豆素的制备	341	14.6 形成含一个氮原子和一个硫原子的杂 环的环合反应	351
14.3.3 4-羟基香豆素的制备	341	14.6.1 噻唑衍生物的制备	351
14.4 形成含一个氮原子的杂环的环合 反应	341	14.6.2 苯并噻唑衍生物的制备	352
14.4.1 <i>N</i> -甲基-2-吡咯烷酮的制备	341	14.7 嘌呤及其衍生物的制备	353
14.4.2 吡啶及其衍生物的制备	342	14.8 三聚氰酰胺的制备	354
14.4.3 吡啶及 3-甲基吡啶的制备	343	习题	355
14.4.4 喹啉及其衍生物的制备	345	参考书目	356
14.5 形成含两个氮原子的杂环的环合 反应	346	参考文献	356

第 1 章 绪 论

1.1 精细化学品的释义

关于精细化学品的释义，国际上有三种说法。

传统的释义指的是产量小、纯度高的化工产品。美国克林教授提出的释义是先将化学品分为两大类：具有固定熔点或沸点，能以分子式或结构式表示其结构的称为无差别化学品；不具备上述条件的称为差别化学名。然后再进一步分类和释义如下。

(1) **通用化学品** 指大量生产的无差别化学品，例如无机物中的酸、碱、盐，以及有机物中的甲醇、乙醇、乙醛、丙酮、乙酸、氯苯、硝基苯、苯胺和苯酚等。

(2) **准通用化学品** 指较大量生产的差别化学品，例如塑料、合成纤维、合成橡胶等。

(3) **精细化学品** 指小量生产的无差别化学品，例如原料医药、原料农药、原料染料等。

(4) **专用化学品** 指小量生产的差别化学品，例如医药制剂、农药制剂、商品染料等。

上述分类命名法，原则上为欧美各国所接受。

日本的释义指的是具有高附加价值、技术密集型、设备投资少、多品种、小批量生产的化学品。即把克林教授释义的精细化学品和专用化学品统称为精细化学品。

中国原则上采用日本对精细化学品的释义。按照中国国家自然科学技术学科分类标准，精细化工的全称是“精细化学工程”，属化学工程学范畴。

1.2 精细化学品的分类

关于精细化学品的分类，每个国家根据自身的生产体制而略有不同。

欧美将专用化学品按其使用性能分为三大类：①准商用（通用）化学品；②多功能、多用途化学品；③最终用途化学品或直接上市化学品。每一大类又分为许多小类。

“联合国经济合作及发展组织”将专用化学品细分为 47 类。

日本《化学工业统计月报》和《工业统计表》，1993 年将精细化学品分为 32 个门类。

中国原化学工业部 1986 年 3 月 6 日颁布了《关于精细化工产品分类的暂行规定和有关事项的通知》，规定中国精细化工产品包括 11 个产品类别，它们是：①农药；②染料；③涂料（包括油漆和油墨）；④颜料；⑤试剂和高纯物；⑥信息用化学品（包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品）；⑦食品和饲料添加剂；⑧黏合剂；⑨催化剂和各种助剂；⑩（化工系统生产的）化学药品（原料药）和日用化学品；⑪（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）。每一门类又可以分为许多小类，例如在催化剂和各种助剂门类中又分为催化剂、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。再如印染助剂又可细分为扩散剂、固色剂、匀染剂、涂料印花助剂、树脂整理剂、柔软剂、抗静电剂、防水剂、防火阻燃剂等。

中国的分类暂行规定中,不包括国家医药管理局管理的药品,中国轻工业总会所属的日用化学品和其他有关部门生产的精细化学品,还有待进一步补充和完善。

1.3 精细化工的特点

精细化工的主要特点如下。

① 除了化学合成反应、前处理和后处理以外,还常常涉及剂型制备和商品化(标准化)才得到最终商品。

② 生产规模小,生产流程大多为间歇操作的液相反应,常采用多品种综合生产流程或单元反应流程。

③ 固定投资少、资金产出率高。例如,1 美元石油化工原料经一次加工可产出初级产品 2 美元,二次加工成有机中间体可增值到 4.8 美元,加工成塑料可增值到 5 美元,加工成合成纤维可增值到 10 美元,而加工成精细化学品则可增值到 106 美元。

又如,1977~1980 年世界上 100 家化工大公司中,销售利润率高于 20% 的只有 5 家,销售利润率在 15%~20% 之间的也只有 5 家,它们都是生产精细化学品的公司。

④ 产品质量要求高,知识密集度高;产品更新换代快、寿命短;研究、开发难度大,费用高。

⑤ 在生产工艺、技术和配方等方面都有很大改进余地,生产稳定期短,需要不断地进行技术改进。配方和加工方面的技术秘密和专利,造成市场上的垄断性和排他性。

⑥ 商品性强,市场竞争激烈,因此市场调查和预测非常重要。在产品推销上,应用技术和技术服务非常重要。

上述特点,仅从众所周知的成品药、化妆品等精细化学品就可以看出。这里就不详细述说了。

1.4 精细化工在国民经济中的作用

精细化工是国民经济中不可缺少的组成部分,其主要作用有以下几个方面。

① 直接用作最终产品或它们的主要成分。如医药、染料、香料、味精、糖精等。

② 增加或赋予各种材料以特征。如塑料工业所用的增塑剂、稳定剂等各种助剂,可使塑料具有各种良好的性能。又如人造脏器、血液透析膜等。

③ 增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收。如选种、浸种、育秧、病虫害防治、土壤化学、水质改良、果品早熟和保鲜等都需要借助精细化学品的作用来完成。

④ 丰富人民生活。如保障和增进人类健康、提供优生优育、保护环境洁净卫生,以及为人民生活提供丰富多彩的衣、食、住、行等方面的享受性用品等都需要添加精细化学品来发挥其特定功能。

⑤ 渗入其他行业,促进技术进步、更新换代。如黏合剂的开发使外科缝合手术和制鞋业改观。

⑥ 高经济效益。这已影响到一些国家的技术经济政策,不断提高化学工业内部结构中精细化工产品的比重,即精细化工率。

$$\text{精细化工(产值)率} = \frac{\text{精细化工产品的总值}}{\text{全部化工产品的总值}} \times 100\%$$

据统计,美国精细化工率 20 世纪 70 年代为 40%,80 年代增至 45%,90 年代已超过 53%;日本已达 52%。中国精细化工率 1990 年只有 25%,1995 年增至 32%,2000 年提高到 40%~45%,预计 2010 年提高到 60%。

关于我国精细化工的现状、发展展望和机遇可参阅参考文献 [1, 2]。

1.5 精细有机合成的原料资源

精细有机合成的原料资源是煤、石油、天然气和动植物。

1.5.1 煤

煤的主要成分是碳,其次是氢,此外还有氧、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、气化或生电石提供化工原料。

(1) 煤的高温干馏 煤在隔绝空气下,在 900~1100℃进行干馏(炼焦)时,生成焦炭、煤焦油、粗苯和煤气。

高温炼焦的煤焦油是黑色黏稠液体,它的主要成分是芳烃和杂环化合物,已经鉴定的就有 400 余种。煤焦油经过进一步加工分离可得到萘、1-甲基萘、2-甲基萘、蒽、菲、芴、茚、茈、苯酚、甲酚、二甲酚、氧芴、吡啶、甲基吡啶、喹啉和咪唑等化工原料。

粗苯经分离可得到苯、甲苯和二甲苯。

煤高温干馏提供的化工原料已不能满足精细有机合成工业的需要,因此还开发了其他原料来源,或者用合成法来制备,例如苯酚、吡啶和蒽醌等。

(2) 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相反应,可得到水煤气、半水煤气或空气煤气。煤气的主要成分是氢、一氧化碳和甲烷等,它们都是重要的化工原料。作为化工原料的煤气又称合成气,但现在合成气的生产主要以含氢较高的石油加工馏分或天然气为原料。

1.5.2 石油

石油是黄色至黑色黏稠液体。石油中含有几万种碳氢化合物,另外还含有一些含硫和含氮、含氧化合物。中国石油的主要成分是烷烃、环烷烃和少量芳烃。石油加工的第一步是用常压和减压精馏分割成直馏汽油、煤油、轻柴油、重柴油和润滑油等馏分,或分割成催化裂化原料油、催化重整原料油等馏分供二次加工之用。提供化工原料的石油加工过程主要是催化重整和热裂解。

(1) 催化重整 催化重整是将沸程为 60~165℃的轻汽油馏分或石脑油馏分在 480~510℃、2.0~3.0MPa 氢压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。重整汽油可作为高辛烷值汽油,也可经分离得到苯、甲苯和二甲苯。

(2) 烃类热裂解 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。另外,也可以天然气为原料进行热裂解制取乙炔和炭黑。

(3) 芳烃生产新技术 在石油芳烃中,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 年代又出现了甲苯脱烷基制苯、甲苯歧化

制取苯和二甲苯、二甲苯的异构化和 C_9 芳烃的烷基转移等芳烃转化工艺。

(4) 石油萘 萘的需要量很大, 焦油萘已远不能满足需要。因此又出现了石油萘工艺。在催化重整、烃类裂解和催化裂化等过程中, 副产的沸程在 $210\sim 295^\circ\text{C}$ 的重质芳烃馏分中含有质量分数 $35\%\sim 55\%$ 的各种甲基萘和烷基萘, 将这些烷基萘进行脱烷基化可得到石油萘。石油萘只适于大规模生产。

(5) 石油蜡 指的是从石油加工产品中分离精制而得到的正构烷烃混合物。以 $C_9\sim C_{18}$ 为主要成分的液蜡和以 $C_{18}\sim C_{30}$ 为主要成分的固态蜡都是重要的化工原料。液蜡是由煤油或轻柴油馏分经分子筛脱蜡或用尿素脱蜡而得。固态蜡则是由润滑油馏分脱蜡而得。石油蜡还可用精馏法切割成 $C_9\sim C_{15}$ 、 $C_{12}\sim C_{18}$ 等窄馏分再加以利用。

1.5.3 天然气

天然气的主要成分是甲烷, 油型天然气含 C_2 以上烃约 5% (体积分数, 下同), 煤型天然气含 C_2 以上烃 $20\%\sim 25\%$, 生物天然气含甲烷 97% 以上。天然气中的甲烷是重要的化工原料, C_2 以上烃的混合物可用作燃料、热裂解或生产芳烃的原料。天然气可芳构化产生轻质芳烃, 也可转化成水煤气。

1.5.4 动植物原料

含糖或淀粉的农副产品经水解可以得到各种单糖, 例如葡萄糖、果糖、甘露蜜糖、木糖、半乳糖等。如果用适当的微生物酶进行发酵, 可分别得到乙醇、丙酮/丁醇、丁酸、乳酸、葡萄糖酸和乙酸等。

含纤维素的农副产品经水解可以得到己糖 $C_6H_{12}O_6$ (主要是葡萄糖) 和戊糖 $C_5H_{10}O_5$ (主要是木糖)。己糖经发酵可得到乙醇, 戊糖经水解可得到糠醛。

从含油的动植物可以得到各种动物油和植物油。它们也是有用的化工原料。天然油脂经水解可以得到高碳脂肪酸和甘油。

另外, 从某些动植物还可以提取药物、香料、食品添加剂以及制备它们的中间体。

1.6 本书的编写体系和讨论范围

精细有机化学品及其中间体虽然品种繁多, 但是从分子结构看, 它们大多是在脂链、脂环、芳环或杂环上有一个或几个取代基的衍生物, 而且其合成路线所涉及的单元反应只有十几个, 考虑到同一单元反应有许多共同的规律, 本书将以单元反应为体系, 分章讨论有关单元反应的理论基础和工艺学基础。

当制备分子中含有多个取代基的有机中间体或精细有机化学品时, 合成路线的选择非常重要, 本书结合具体产品讨论其合成路线的选择。本书是在大学无机化学、有机化学、分析化学和物理化学等课程的基础上编写的化工类专业课教材, 在阐述生产流程时, 有时借用通用化学品的制备为例。本书每章之末附有一定数量的习题。供学习者练习提高。

对教材内容的来源, 在每章之末列有大量的参考文献, 为了便于教师备课和学生学习, 同时还列出一定数量的参考书目。重复的书目只在参考文献中列出。

习 题

1-1 写出以下基本化工原料主要来自哪种资源: (1) 甲烷; (2) 一氧化碳; (3) 乙炔; (4) 乙烯; (5) $C_{18}\sim C_{30}$ 直链烷烃; (6) $C_{12}\sim C_{18}$ 直链脂肪酸; (7) 苯; (8) 萘