



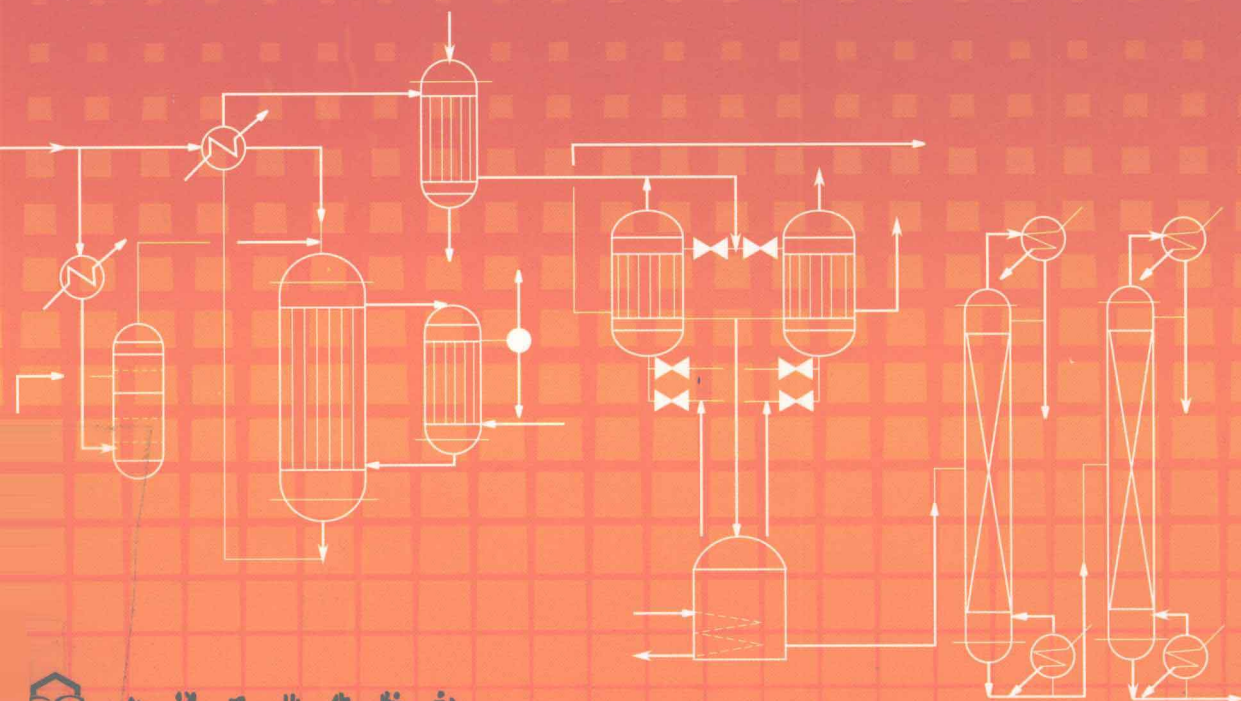
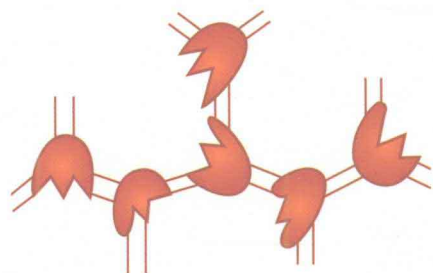
教育部高职高专规划教材

有机合成单元过程

YOUJI HECHENG DANYUAN GUOCHENG

第二版

田铁牛 编 张雪梅 主审



化学工业出版社

教育部高职高专规划教材

有机合成单元过程

(第二版)

田铁牛 编
张雪梅 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

《有机合成单元过程》(第二版)分三个学习单元:基础单元、基本单元和拓展单元。基础单元包括绪论、有机合成的化学物质、有机合成理论基础、有机合成工艺基础;基本单元包括硝化及亚硝化、磺化、卤化、酰化、烷基化、氧化、还原、重氮化及重氮盐转化、缩合;拓展单元包括有机合成现代技术介绍、有机合成路线设计介绍、有机合成实验装备与技术。

全书从合成反应共性出发,结合生产实例,讨论单元过程的影响因素和工艺技术。各章均设有学习指南、本章小结、复习与思考,便于教学。附录中列出了常见危险化学品的贮存要求、常见不能混合的化学品种类、常见危险化学品废弃物的销毁方法、有机合成常用的实验仪器与装置、化学化工文献网络资源索引,便于查阅。

本书可供高职院校精细化工、有机化工等专业教学使用,也可用于化工行业员工培训,或供中职学校化工类专业教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成单元过程/田铁牛编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2010.7
教育部高职高专规划教材
ISBN 978-7-122-08857-4

I. 有… II. 田… III. 有机合成-化工过程-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ202

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 112709 号

责任编辑:张双进
责任校对:周梦华

文字编辑:提岩
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街18号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张21½ 字数572千字 2010年9月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010 64519686) 售后服务:010 64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

有机合成是化工行业主要职业岗位群之一，在有机合成、精细化工、化学制药等企业占有十分重要的地位。

《有机合成单元过程》（第二版）依据高职院校精细化工、有机化工等专业要求，根据有机合成岗位群要求、现代职教课程建设的理念，结合近年来高职教学和企业技术培训实践，从生产一线从业人员需要出发，力求贴近生产、贴近实际，体现现代职教特点和课程建设的需要，仍从有机合成反应共性出发，按单元反应分类，介绍常用的有机合成单元过程，结合典型实例，讨论单元过程的影响因素和工艺技术。

本次修订是在第一版基础上，对硝化、磺化、卤化、酰化、烷基化、氧化、还原、重氮化及重氮盐转化、缩合等内容进行了精选、重组和增补，删去羟基化、氨解与胺化两章；增加了有机合成的化学物质、有机合成理论基础、有机合成工艺基础、有机合成实验装备与技术四章；将阅读材料扩充为有机合成现代技术介绍、有机合成路线设计介绍两章。全书共分十六章，即绪论、有机合成的化学物质、有机合成理论基础、有机合成工艺基础、硝化及亚硝化、磺化、卤化、酰化、烷基化、氧化、还原、重氮化及重氮盐转化、缩合、有机合成现代技术介绍、有机合成路线设计介绍以及有机合成实验装备与技术。

本次修订内容分三个学习单元：基础单元、基本单元和拓展单元。基础单元包括绪论、有机合成的化学物质、有机合成理论基础、有机合成工艺基础。基本单元为官能团的导入及转化、分子骨架的形成，由硝化及亚硝化、磺化、卤化、酰化、烷基化、氧化、还原、重氮化及重氮盐转化、缩合构成。拓展单元由有机合成现代技术介绍、有机合成路线设计介绍、有机合成实验装备与技术组成。本书可供高职院校精细化工、有机化工等专业教学使用，也可用于化工行业在岗转岗员工培训，或供中职学校化工类专业教学参考。使用者可根据高职院校教学、企业员工培训、学生学习基础等情况选择或组合。

为便于教学和学生自学，各章仍设学习指南、本章小结、复习与思考。为便于读者参考查阅，在附录中列出了常见危险化学品的贮存要求、常见不能混合的化学药品一览表、常见危险化学品废弃物的销毁方法、有机合成常用的实验仪器与装置和化学化工文献网络资源索引。

本次修订是在化学工业出版社和河北化工医药职业技术学院领导的关心和支持下进行的，编写中得到了石家庄有关企业的支持和帮助，河北化工医药职业技术学院张雪梅教授担任主审，提出许多宝贵意见，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2010年6月

前 言

本教材是依据高职院校精细化工专业培养目标要求，根据精细化工行业有机合成岗位群的需要，在高职精细化工专业教学实践的基础上编写的。

《有机合成单元过程》从精细化学品合成反应共性出发，按照有机合成单元反应分类，重点介绍有机合成中常用的单元过程，结合典型实例，讨论单元过程的影响因素和工艺技术。

在编写体例、内容上，力图贴近生产实际，体现高职教学特点。对近年来有机合成新技术、新方法以阅读材料的形式编在各章之后。为方便学生自学，各章增设学习指南、章节小结等。

《有机合成单元过程》可供高职院校精细化工专业教学使用，也可供中等职业学校精细化工专业的教师和学生参考，或作为相关企业员工的培训教材。

全书共分十一章，河北化工医药职业技术学院田铁牛任主编并编写其中的绪论、第一、二、三、四、五、七章和第八章，张雪梅编写了第六、九、十、十一章，李璟编写阅读材料、章节小结和学习指南；河北威远生物化工有限公司的杨其安总工程师担任全书的主审。

《有机合成单元过程》的编写是在化学工业出版社教材出版中心和河北化工医药职业技术学院领导的关心和支持下进行的；编写过程中得到了石家庄有关精细化工和制药等企业的大力支持，特在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误与不妥之处在所难免，敬请使用本书的教师和读者批评指正。

编者
2005年2月

目 录

第一章 绪论	1	二、溶剂的作用	37
一、有机合成的历史与发展	1	三、溶剂选用原则	37
二、有机合成与有机化工	2	第四节 有机合成的催化剂	38
三、有机合成的范畴及其职业岗位群	3	一、催化剂及其特征	38
四、课程性质、任务及方法	4	二、酸碱催化剂	39
本章小结	6	三、固体催化剂	39
复习与思考	6	四、相转移催化剂	40
第二章 有机合成的化学物质	7	五、过渡金属催化剂	41
学习指南	7	本章小结	42
第一节 有机合成的化学物质	7	复习与思考	43
一、化学物质的聚集状态	7	第四章 有机合成工艺基础	45
二、化学物质的来源	9	学习指南	45
三、化学物质的应用	11	第一节 化学工艺基础知识	45
四、有机物的结构特征与分类	12	一、化学计量学知识	45
五、化学物质在有机合成中的功能	13	二、转化率、选择性与收率	46
六、有机化合物的特性	14	三、合成反应效率	47
第二节 化学物质的危险性	14	四、原材料消耗定额	48
一、燃烧性	14	五、生产能力与生产强度	49
二、爆炸性	15	第二节 影响反应的主要因素	50
三、腐蚀性	16	一、温度	50
四、毒害性	16	二、压力	51
五、放射性	16	三、反应物浓度及配比	52
第三节 化学物质的安全使用	16	四、原料纯度及杂质	52
一、化学品安全标签	17	五、加料方式与次序	52
二、化学品安全技术说明书	18	六、其他因素	54
本章小结	19	第三节 催化剂性能及其使用	54
复习与思考	20	一、催化剂使用性能	54
第三章 有机合成理论基础	22	二、催化剂的使用	55
学习指南	22	三、催化剂的贮运	55
第一节 有机合成化学基础	22	第四节 合成反应器	55
一、分子骨架与官能团	22	一、反应器的操作方式	56
二、电子效应与空间效应	23	二、合成反应器类型	56
三、反应试剂	26	三、反应釜操作与控制	59
第二节 有机合成反应类型	27	四、反应过程的危险性	59
一、加成反应	27	五、反应失控的临界条件	60
二、取代反应	28	本章小结	61
三、消除反应	30	复习与思考	62
四、重排反应	32	第五章 硝化及亚硝化	64
五、氧化-还原反应	33	学习指南	64
六、自由基反应	33	第一节 概述	64
第三节 有机合成的溶剂	36	一、硝化及硝化剂	64
一、溶剂的类别	36	二、硝化方法	66

第二节 硝化原理	68	三、用其他卤化物加成	117
一、硝化过程的解释	68	第四节 置换卤化	119
二、硝化过程的影响因素	71	一、卤素置换羟基	119
第三节 混酸硝化	73	二、氯置换硝基	120
一、配制混酸	73	三、卤素置换重氮基	121
二、硝化反应设备与操作	76	四、卤交换	121
三、硝化液的分离	77	本章小结	122
四、硝基苯的生产	79	复习与思考	123
五、硝化安全技术	80	第八章 酰化	126
第四节 亚硝化	82	学习指南	126
一、酚类的亚硝化	82	第一节 概述	126
二、芳香族仲胺或叔胺的亚硝化	82	一、酰化及其用途	126
本章小结	83	二、酰化剂	127
复习与思考	84	第二节 C-酰化	127
第六章 磺化	85	一、C-酰化反应及影响因素	127
学习指南	85	二、C-酰化方法	130
第一节 概述	85	三、2,4-二羟基二苯甲酮的合成	133
一、磺化及其目的	85	第三节 N-酰化	134
二、磺化剂	86	一、N-酰化反应及其影响因素	134
第二节 磺化原理	88	二、N-酰化方法	135
一、磺化过程解释	88	三、酰基的水解	139
二、主要影响因素	89	四、TDI 的合成	139
第三节 磺化方法	92	第四节 酯化	140
一、过量硫酸磺化法	92	一、酯化方法	140
二、三氧化硫磺化法	93	二、羧酸法酯化	142
三、氯磺酸磺化法	94	三、酯化反应装置	144
四、其他磺化法	96	四、DOP 的生产	144
五、磺化后的分离操作	97	本章小结	146
第四节 工业磺化过程	97	复习与思考	147
一、2-萘磺酸的生产	97	第九章 烷基化	149
二、十二烷基苯磺酸钠的生产	99	学习指南	149
三、对乙酰氨基苯磺酰氯的生产	100	第一节 概述	149
本章小结	102	一、烷基化及其意义	149
复习与思考	103	二、烷化剂	149
第七章 卤化	104	第二节 C-烷基化	150
学习指南	104	一、C-烷基化的反应特点	150
第一节 概述	104	二、C-烷基化催化剂	152
一、卤化及其目的	104	三、C-烷基化方法	153
二、卤化剂	105	四、C-烷基化工业过程	156
第二节 取代卤化	107	第三节 N-烷基化	159
一、芳环上的取代卤化	107	一、N-烷基化及其类型	159
二、芳环侧链上的取代卤化	110	二、N-烷基化方法	160
三、烷烃的取代卤化	112	三、N-烷基化产物的分离	165
四、氯苯的生产	114	四、N-烷基化过程	166
第三节 加成卤化	115	第四节 O-烷基化及 O-芳基化	167
一、用卤素加成	115	一、O-烷基化	167
二、用卤化氢加成	117	二、O-芳基化	169

本章小结	171	第一节 概述	215
复习与思考	172	一、重氮化及其目的	215
第十章 氧化	174	二、重氮盐及其性质	215
学习指南	174	第二节 重氮化	216
第一节 概述	174	一、重氮化反应	216
一、氧化及其特点	174	二、主要影响因素	217
二、主要氧化过程及其产品	174	三、重氮化方法	218
三、氧化方法	175	第三节 重氮盐转化	221
第二节 液相催化氧化	176	一、重氮盐的置换	221
一、液相催化氧化的工业实例	176	二、重氮盐的还原	223
二、液相催化氧化过程解释	178	第四节 偶合	223
三、主要影响因素	180	一、偶合反应解释	224
四、液相空气催化氧化设备	181	二、主要影响因素	224
第三节 气相催化氧化	182	三、偶合工业实例	225
一、气相催化氧化的工业实例	183	本章小结	226
二、气相催化氧化过程解释	187	复习与思考	227
三、主要影响因素	187	第十三章 缩合	228
四、气相催化氧化的设备	188	学习指南	228
五、氧化的安全技术	189	第一节 概述	228
第四节 化学氧化	190	一、缩合及其意义	228
一、化学氧化剂	190	二、缩合的原料	228
二、化学氧化方法	190	三、缩合生产装置	229
三、化学氧化的环境问题	193	第二节 醛酮缩合	229
本章小结	194	一、醛醛缩合	229
复习与思考	195	二、酮酮缩合	231
第十一章 还原	196	三、氨甲基化	232
学习指南	196	四、醛酮与醇缩合	233
第一节 概述	196	第三节 羧酸及其衍生物缩合	234
一、还原剂	196	一、羧酸酯缩合	235
二、被还原的物料	196	二、酮酯缩合	236
三、还原目的与产品	197	三、诺文葛尔 (Knoevenagel) 反应	237
四、还原方法	197	四、珀金 (Perkin) 反应	238
五、还原生产操作安全	198	五、达村斯反应	238
第二节 催化氢化	198	第四节 成环缩合	240
一、催化氢化的方法	198	一、普林斯 (Prins) 缩合	240
二、催化氢化过程的解释	199	二、狄尔斯-阿尔德耳 (Diels-Alder) 缩合	241
三、氢化催化剂	200	三、形成六元碳环的缩合	242
四、主要影响因素	202	四、形成杂环的缩合	244
五、催化氢化工业生产过程	204	本章小结	245
第三节 化学还原	207	复习与思考	247
一、用活泼金属和供质子剂还原	208	第十四章 有机合成现代技术介绍	248
二、用含硫化物还原	210	学习指南	248
三、用金属复氢化物还原	211	第一节 相转移催化合成	248
本章小结	212	一、相转移催化的基本原理	248
复习与思考	213	二、相转移催化的影响因素	249
第十二章 重氮化及重氮盐转化	215	三、相转移催化在有机合成中的应用	250
学习指南	215	第二节 有机电化学合成	251

一、电化学合成的基本原理	251	第六节 绿色有机合成的途径	294
二、电化学合成装置	254	一、合成原料和试剂绿色化	295
三、机电合成方法及应用	256	二、使用高效、无毒、高选择性的催 化剂	296
第三节 有机光化学合成	259	三、使用无毒、无害绿色的溶剂或无 溶剂反应	296
一、光化学合成的基本原理	259	四、采用清洁反应方式	297
二、有机光化学合成装置	260	五、采用高效的合成方法	297
三、有机光化学合成的应用	261	六、利用可再生的生物质资源	298
第四节 酶催化有机合成	262	七、计算机辅助的绿色合成设计	298
一、酶与固定化酶	262	本章小结	298
二、酶催化的作用及其特点	263	复习与思考	299
三、酶催化在有机合成中的应用	263	第十六章 有机合成实验装备与技术 ...	300
第五节 微波辐照有机合成	264	学习指南	300
一、微波辐照对化学反应的作用	264	第一节 实验室装备与配置	300
二、微波辐照有机合成装置	265	一、实验台与通风橱	300
三、微波在有机合成中的应用	266	二、常用实验仪器	301
第六节 声化学合成	266	三、常用实验设备与装置	301
一、声化学合成的基本原理	267	四、化学试剂的存取	306
二、声化学反应器	267	第二节 实验室反应装置	306
三、超声波在有机合成中的应用	269	一、惰性气体保护的反应装置	306
本章小结	270	二、回流和滴加装置	307
复习与思考	271	三、分水装置	309
第十五章 有机合成路线设计介绍	273	四、冷浴及其致冷剂	309
学习指南	273	五、惰性气体保护下的转移、计量和 贮存	310
第一节 逆向合成原理	273	第三节 实验室分离纯化装置	312
一、逆向合成的概念	273	一、干燥	312
二、逆向合成常用术语	273	二、重结晶	313
三、逆向合成的方法与步骤	276	三、升华	314
第二节 典型化合物的逆向切断	280	四、减压蒸馏	315
一、醇的逆向切断	280	五、柱色谱分离	316
二、 β -羟基羰基和 α,β -不饱和羰基化合 物的逆向切断	282	本章小结	317
三、1,4-二羰基化合物的逆向切断	284	复习与思考	318
第三节 导向基和保护基	285	附录	319
一、导向基及其应用	285	附录 1 常见危险化学品的贮存要求	319
二、保护基及其应用	288	附录 2 常见不能混合的化学品种一览表	320
第四节 合成路线的评价标准	289	附录 3 常见危险化学品废弃物的销毁 方法	322
一、反应步数与总收率	289	附录 4 有机合成常用的实验仪器与装置 ...	323
二、原料、试剂及中间体	290	附录 5 化学化工文献网络资源索引	331
三、安全生产及环境保护	290	参考文献	333
第五节 逆向切断与合成实例	291		
一、除草剂敌稗	291		
二、抗氧剂 1010	292		
三、酸性橙	293		

第一章 绪 论

有机合成是利用化学方法，将单质、简单的无机物或有机物原料，合成结构比较复杂、性能比较优越的有机物的过程。有机合成也是运用各类化学反应及其组合，应用新方法、新技术以及合成策略，获得目标产物的过程。有机合成不仅开发和生产各种有机化学产品，而且在科学研究上有着重要作用。

一、有机合成的历史与发展

有机合成的形成与发展，与人们生活、生产活动密切相关。有机合成的发展历程，也是人们认识和改造客观世界的过程。

早在 19 世纪中叶，钢铁工业的发展带动炼焦工业的发展，以煤焦油的提取物苯、二甲苯、苯酚、萘、蒽为原料，围绕染料、医药合成，开始了有机合成的初创期。

1828 年，德国化学家沃勒 (F. Wöhler) 首次由氰酸铵成功合成尿素。

1845 年，德国化学家柯尔贝 (H. Kolbe) 合成了乙酸。

1854 年，法国化学家柏赛罗 (M. Berthelot) 合成了油脂。

1856 年，霍夫曼 (A. W. Hofmann) 发现苯胺紫，威廉姆斯 (G. Williams) 发现萘染料。

1856 年，英国有机化学家珀金 (W. H. Perkin) 合成染料苯胺紫。

1878 年，德国化学家阿道夫·拜耳 (Adolf Von Baeyer) 合成了靛蓝。

1890 年，德国化学家埃米尔·费歇尔 (Emil Fischer) 合成六碳糖的各种异构体以及嘌呤等杂环化合物。

1892 年，威尔伦 (Willelan) 发明石灰与焦炭生产电石的技术，随后以乙炔为原料，相继合成乙醛、乙酸、氯乙烯、丙烯腈等产品。

1903 年，德国化学家维尔斯泰特 (R. Willstätter) 第一次完成颠茄酮合成。1917 年，英国化学家鲁滨逊 (R. Robinson) 模拟自然界植物体合成莨菪碱过程，第二次以全新简洁的方法合成颠茄酮。

德国化学家汉斯·费歇尔 (Hans Fischer) 证明氯血红素与叶绿素有密切关系并合成了氯血红素，接近完成叶绿素的人工合成，并研究过胡萝卜素及卟啉。1930 年，费歇尔因对氯血红素及叶绿素的研究成果而获得诺贝尔化学奖。

1956 年，M. Gates 合成吗啡。

1944 年，美国有机化学家伍德沃德 (R. B. Woodward) 完成喹啉全合成、金鸡纳碱的合成，随后，1951 年合成皮质酮、1951 年伍德沃德与鲁滨逊合成可的松、1954 年合成马钱子碱、1956 年合成麦角新碱、1956 年合成利血平、1957 年合成羊毛甾醇、1960 年伍德沃德合成叶绿素、1971 年合成黄体酮；由于在复杂分子合成及结构理论方面的突出贡献，伍德沃德获 1965 年诺贝尔化学奖。

维生素 B₁₂ 含 9 个手性碳原子，可能的异构体有 512 个，近百名科学家花费 15 年实现了维生素 B₁₂ 这一高难度、复杂大分子的全合成；在维生素 B₁₂ 的合成中，伍德沃德和霍夫曼发现分子轨道对称守恒原理，从而使有机合成从艺术走向理性。

20 世纪 70 年代，美国生物化学家科里 (E. J. Corey) 提出逆向合成分析法，即从合成目标分子出发，根据目标分子的结构特征，对合成反应的知识进行逻辑分析，利用经验和推理艺术设计合成路线。运用逆向合成分析法，科里等人在天然产物全合成中取得重大成就，

其中包括银杏内酯、大环内酯如红霉素、前列腺素类化合物以及白三烯类化合物的合成,科里因此获得 1990 年诺贝尔化学奖。

逆向合成分析法与计算机技术结合,使有机合成设计成为一个十分活跃的领域。科里等人以逆向合成分析原理为基础,应用计算机技术开发的 LHASA 程序,通过人机对话,用户输入合成目标分子结构,计算机通过逻辑处理和储存信息检索,揭示出若干合成前体结构,反复进行这一过程,直到给出合适的原料和路线。20 世纪 90 年代,合成化学家们完成了海葵毒素 (palytaxin) 的合成,海葵毒素结构十分复杂,含有 129 个碳原子、64 个手性中心和 7 个骨架内双键,可能的异构体数达 2.36×10^{21} 之多。

将有机合成与探寻生命奥秘联系起来,合成具有高生物活性和有药用前景分子,成为近年合成化学家的研究任务,合成了免疫抑制剂 FK506、抗癌物质埃斯坡霉素 (esperimycin)、紫杉醇 (taxol) 等物质,有机合成进入了化学生物学发展时期。

有机合成也面临对环境污染问题,最大限度地利用原料分子中的每一个原子,将原料转化为目标产物,资源得到有效利用,实现零排放,化学反应、原料及产品的绿色化,操作安全、简捷。因此,高效、低能耗、高选择性、零排放的绿色化学 (green chemistry)、环境友好化学 (ecological friendly chemistry)、洁净生产技术 (clean production technology) 成为有机合成的追求。光、电、激光、超声波、微波、新型催化剂、酶催化剂等新合成技术,日益受到重视。合成在生命、材料学科中具有特定功能的分子和分子聚集体,成为有机合成的研究重点与发展方向。

二、有机合成与有机化工

材料、能源、信息等构成现代社会生活的支柱。现代化学工业为以天然物质及其加工产物为原料,为国民经济各个领域生产各种化学品,为社会生产和生活提供丰富多彩的物质材料。根据化工产品类属和学科划分,化学工业分为有机化学工业和无机化学工业。有机化学工业 (简称有机化工) 是以有机合成为基础的工业,有机合成的发展,推动有机化工的技术进步。在长期发展过程中,有机化工逐渐形成基本有机化工、高分子化工、精细化工等工业部门。

基本有机化工是以石油、天然气、煤、生物质及其加工产物为原料,利用有机合成反应等化学加工方法,生产结构比较简单、通用的有机化工产品,如乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、苯酚、乙酸、苯、甲苯、二甲苯等。高分子化工是以基本有机化工产品为基本原料,如乙烯、丙烯、丁二烯、氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、苯酚、甲醛、丙烯酸酯类等,利用聚合反应等化学加工手段,生产合成纤维、橡胶、塑料、涂料、黏合剂及特定功能材料等高分子化工产品。精细化工是以基本有机化工产品、无机化工产品为原料,利用有机合成反应等化学加工方法,进一步合成结构比较复杂、具有特定用途的化学品,如医药、农药、染料、涂料及其中间体等,表面活性剂、塑料及橡胶助剂、纺织及印染、造纸等各种助剂。

基本有机化工、高分子化工和精细化工,均以有机合成为基本加工方法生产化工产品。从原料的加工程度而言,可分为不同的加工层次。以石油、天然气、煤等天然资源及其加工产物为原料,生产“三烯”(乙烯、丙烯、丁二烯)、“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)、“一炔”(乙炔)及合成气等基础化工产品,为化学加工的第一层次。以第一加工层次的产品为原料,生产甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇、苯酚、丙酮、乙酸、羧酸酯类、苯胺、丙烯腈、氯乙烯、苯乙烯、烷基芳烃等基本有机化工产品,为化学加工的第二层次。以第一、第二加工层次的产品为原料进行化学深加工,合成具有特定功能的最终产品或具有某种用途的中间体,如化学原药或中间体、农用化学品及其中间体、染料及其中间体,表面活性剂、涂料、黏合剂等,为化学加工的第三层次或称深层次加工。苯为原料化学加工的层次,如图 1-1 所示。

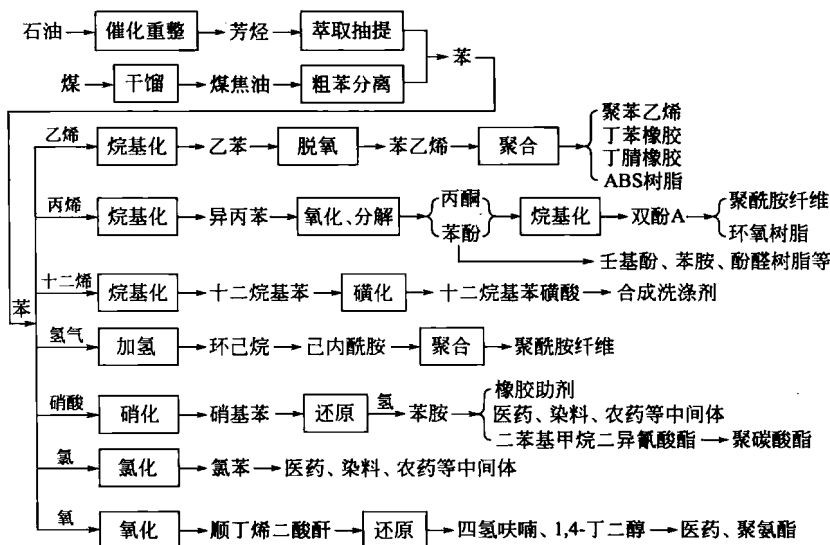


图 1-1 苯的化学加工层次示意图

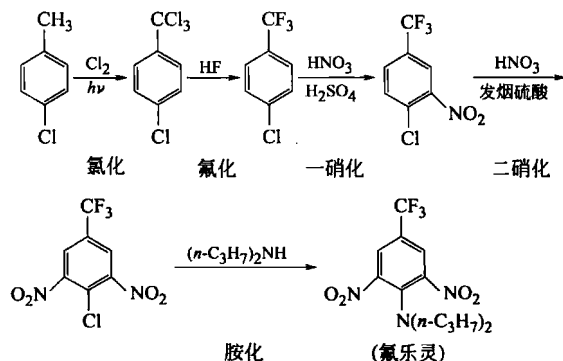
化学加工程度越深，产品的精细化率越高、附加值也越高。精细化率是精细化工产值率的简称，即精细化学品总产值占化学工业产品总产值的比例：

$$\text{精细化工产值率（精细化率）} = \frac{\text{精细化学品总产值}}{\text{化学工业产品总产值}} \times 100\%$$

精细化率反映了一个国家综合技术水平和化学工业的集约化程度。有机合成是提高产品精细化率的重要化学加工技术。

三、有机合成的范畴及其职业岗位群

从物质的结构看，在有机物分子中引入、除去或转化某种取代基（官能团），或改变分子的骨架、合成新的碳环或杂环，可赋予或增强有机物的某些性能，合成具有经济价值的化合物（即产品）。例如，除草剂氟乐灵的合成：



由此可见，除草剂氟乐灵的合成是卤化、硝化、胺化等各类反应的组合。1928年，美国化学家格罗金斯，按照有机合成反应的共性，将有机合成反应分为硝化、胺化、卤化、磺化等单元过程（unit process），反映了有机合成反应的一般规律、特点和方法。将各类有机化学反应与化工单元操作，如溶解混合、分离提纯、加热冷却、结晶过滤等科学组合，形成了有机合成单元反应的工业实施方法与技术，即有机合成单元过程。这些单元过程，包括将卤基、磺酸基、硝基等引入碳链或芳环的卤化、磺化、硝化过程；将原有取代基转化为其他取代基的羟基化、还原、重氮化、N-酰化和氨解等过程；改变化合物的骨架结构的C-烷基

化、C 酰化、缩合、氧化等过程。不同单元过程的工业应用频率见表 1-1。

表 1-1 不同单元过程的工业应用频率

单位: %

单元过程	中间体	医 药	香 料	农 药	染 料	颜 料
烷基化与酰化	6.7	31.9	9.3	24.6	4.9	
卤化	7.5	10.9	2.32	10.3	3.2	
硝化		1.6	1.03		1.8	0.8
磺化	13.3	1.6			2.1	1.2
重氮化与偶合	3.5	1.8			44.4	79.2
还原	18.6	9.0	11.3		4.3	0.8
氧化	8.8	5.3	12.6	5.36	3.0	1.2
缩合与环合	10.2	11.3	17.5	6.3	19.8	9.6
酯化		5.3	11.8	32.3	0.8	
溶剂或水解	4.9	12.3	4.38		2.8	
其他	26.5	9.0	29.77	21.14	12.9	7.2

根据有机合成过程构成与任务要求,工业生产岗位分卤化岗、磺化岗、硝化岗、烷基化岗、酯化岗、氧化岗、还原岗、氨解岗、重氮化岗、转化岗、缩合岗和环合岗等,这些岗位构成了有机合成的职业岗位群。根据我国化工职业特殊工种分类,这些岗位从业人员统称有机合成工。

有机合成单元过程以有机合成化学为基础,涉及化学工艺、化工过程与设备、操作控制与实施技术等。一般包括反应原理、试剂种类及选择、底物的结构特征、操作条件与影响因素、催化剂选择与使用、单元过程的实施及操作、产品规格与副产物的分离、能量利用与环境保护、典型过程的组织与实施等,适应和服务有机合成职业岗位群的基本要求,力求反映有机合成反应的一般工业技术与方法。

四、课程性质、任务及方法

有机合成单元过程是精细化工、有机化工等专业的一门主干专业课程。

有机合成单元过程紧密围绕有机合成岗位工作任务。课程教学任务是,使学生获得有机合成的基本知识、基本原理、基本方法和技术的应用,培养学生应用有机合成的理论知识,提高分析和解决实际问题的能力,较快胜任有机合成岗位工作,实施常规工艺和常规管理,为参与生产管理和产品研发奠定基础。

本课程以有机合成中常见的磺化、硝化、卤化、烷基化、酰基化、氨解及胺基化、重氮化及重氮盐转化、氧化、还原、缩合等为基础教学内容,以上述单元反应的一般规律和特点、反应技术和实施方法为重点,以工业合成典型实例为教学案例,学习讨论有机合成单元过程的基本原理、工艺控制因素和实施方法。

教学可分为基础单元、基本单元、拓展单元。

基础单元即有机合成的共性知识,包括有机合成化学物质、有机合成理论基础、有机合成工艺基础。通过本单元的教学,使学生能够正确认识化学物质的聚集状态、结构特征、功能、来源和用途、危险特性与安全使用等;能正确认识有机化合物的结构特征及其性能、反应试剂类别和性能;能够正确辨识有机化学反应类型及其特点;正确认识溶剂的作用、类别及选用原则;能正确认识催化剂作用及其特征;掌握化学计量、转化率、收率、选择性、合成效率、催化剂、化学反应器等知识。通过本单元的学习,为进一步学习奠定基础。

基本单元,包括硝化、磺化、卤化、氧化、还原、酰基化、烷基化、重氮化及重氮盐转化、缩合等。本单元主要是应用反应的基本原理,侧重反应的实施,使学生认清反应物的基本结构与官能团的性质、反应试剂的选择与使用,反应物浓度与配比、温度等因素的影响,反应

器以及工艺流程。通过典型实例,认识和掌握单元过程的反应特点、实施方法、注意事项。

拓展单元,包括有机合成实验装备与技术、有机合成现代技术介绍以及有机合成路线设计介绍。通过本单元的教学,使学生了解有机合成实验室装备及实验技术、有机合成现代技术及应用、逆向有机合成分析的基本原理,了解有机合成路线设计的基础知识。

教学建议,本课程基于有机合成岗位工作,注重理论联系实际,结合专业实验和实训、顶岗实习,以绿色化工、清洁生产、环境保护等观点,运用单元反应过程的一般规律、特点和技术,分析和解决有机合成的实际问题。

教学中,注意与化学基础、物理化学、化工单元操作等先行课内容的衔接与应用,引导学生应用已有知识、理论和方法,结合有机合成工业实例,阐明有机合成单元过程的基本知识、基本理论及技术应用,注重单元反应的实施和应用。

教学中,注意单元反应与单元过程的区别,侧重反应物化学结构、官能团的性质、反应物浓度及配比等,对合成反应的影响。

教学中,注意采用启发式教学、类比法教学,比较类型相同或相近的单元反应,便于学习者理解和掌握。

结合教学实际,积极开发有机合成实验,结合产品开发实验和生产实际,以提高学生合成实验操作技能,培养学生分析和解决问题的能力以及创新能力。

积极采用多媒体教学手段,增强学生学习兴趣,提高教学效果。

本课程教学,通常安排在高职二年级第一学期进行。教学时数,短学时一般为 90 左右;长学时一般为 120 左右。

基础单元为 20 学时左右,该单元为学习有机合成单元过程的衔接或过渡,可根据教学对象及其先修和平行开设课程情况,教学中有所删减,或提炼引申;也可为学生自学内容。

基本单元为 80 学时左右,该单元为基本教学内容。包括卤化、磺化、硝化等官能团的引入;氧化、还原、胺基化、重氮化及重氮盐转化等官能团的转化; $C=O$ 酰化、 $C-H$ 烷化、缩合等分子骨架的改变等内容。

拓展单元为 20 学时左右,该单元为学习有机合成单元过程的拓展,可根据教学时数安排选讲,或作为讲座展开,或作为自学内容,见表 1-2。

表 1-2 有机合成单元过程的教学安排建议

教学单元	教学内容	建议学时	说 明
基础单元	有机合成的化学物质	4	根据教学对象的情况,如在校学生基础与先修课程、企业培训职工基础与要求等
	有机合成理论基础	6	
	有机合成工艺基础	10	
基本单元	绪论	2	基本教学要求。对于订单培养或企业培训的特殊要求,可选择需要的单元过程,或在此基础上展开或深入
	硝化及亚硝化	10	
	磺化	8	
	卤化	12	
	酰化	10	
	烷基化	10	
	氧化	10	
	还原	8	
	重氮化及重氮盐转化	6	
拓展单元	缩合	14	根据教学、企业培训需要选择,也可作为学生自学内容,或课外讲座内容
	有机合成实验装备与技术	6	
	有机合成现代技术介绍	8	
	有机合成路线设计介绍	6	
合计		120	

本章小结

一、有机合成的历史与发展

二、有机合成与有机化工

1. 有机合成的含义和意义

2. 有机合成与基本有机化工、精细化工

3. 有机化工的三个加工层次

4. 精细化工产值率(精细化率) = $\frac{\text{精细化学品总产值}}{\text{化学工业产品总产值}} \times 100\%$

三、有机合成的范畴及其职业岗位群

1. 有机合成单元过程的概念

2. 有机合成单元过程的内容与范畴

3. 有机合成的岗位群及工种

四、课程性质、任务及方法

复习与思考

1. 有机合成的任务、目的及内容是什么?

2. 有机化工有几个加工层次?

3. 有机合成常见的单元反应有哪些?

4. 有机合成岗位群的岗位构成有哪些?

5. 有机合成单元过程课程主要内容是什么? 重点掌握哪些内容?

6. 烷基化和酰基化在化工哪些行业应用频率最高?

7. 学习本课程, 你应做好哪些准备?

第二章 有机合成的化学物质

学习指南

本章内容主要是有关有机合成化学物质的基础知识，通过本章的学习，掌握化学物质的聚集状态、结构特征，在有机合成中的功能、来源和用途，危险特性与安全使用等知识，为进一步学习奠定基础。

第一节 有机合成的化学物质

有机合成涉及的化学物质，在不同领域称谓不同。在化工生产领域，化学物质是指原辅料、中间体、半成品和成品，或化工物料、化工原料、化工产品；在购销、贮存、运输的流通领域，化学物质统称为危险化学品、危险货物、化学品；在应用领域，化学物质指化学原药、合成农药、合成染料和颜料、黏合剂、涂料、合成香料、合成表面活性剂、日用化学品、通用化学品等；在有机合成领域，化学物质指合成底物、反应试剂、催化剂、溶剂及其他助剂等；在化学领域，则称为有机化合物（简称有机物）、碳氢化合物及其衍生物等。

一、化学物质的聚集状态

在生产生活中接触的化学物质，不是单个原子或分子，而是其聚集体——气态、液态或是固态物质。在一定温度、压力条件下，气体、液体和固体三种状态可以互相转化。例如，在一定压力下，气体冷却可凝结成液体；液体受热蒸发为气体，而其冷却则可凝固；固体受热熔融为液体，甚至升华为气体。

就粒子（分子）相互作用的强弱而言，构成固体的作用力最强、液体次之、气体较弱，故固体内部粒子仅在平衡位置上振动，液体内部粒子可以任意移动，气体内部粒子可以自由移动。

1. 气体

气体是由不停顿地、无规则运动的分子组成，气体分子所占的体积与气体所占体积相比可以忽略；气体分子间的作用力很弱，分子可视为独立运动；气体分子彼此碰撞是完全弹性的，只有与容器壁的碰撞，才产生压力；气体分子的平均平动能与气体的绝对温度成正比。故气体无一定体积和形状，其特征是扩散性和压缩性。

气体体积与其压力、温度和物质的量有关。理想气体状态方程是描述压力不太高、温度不太低情况下，气体体积、压力、温度的关系式：

$$pV=nRT \quad (2-1)$$

式中 p ——压力，Pa；

V ——体积， m^3 ；

R ——摩尔气体常数， $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

T ——热力学温度，K；

n ——物质的量，mol。

物质的量 n 与其质量 m 、摩尔质量 M 的关系是：

$$n=m/M \quad (2-2)$$

由密度定义

$$\rho = m/V \quad (2-3)$$

故式 (2-1) 可变换为:

$$\rho = pM/RT \quad (2-4)$$

生产中遇到的气体多是混合气体, 对于理想混合气体有道尔顿 (J. Dalton) 分压定律:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_c = \sum p_i \quad (2-5)$$

$$p_i = n_i RT/V \quad (i=1, 2, \cdots, c) \quad (2-6)$$

$$p_i/p = n_i/n = x_i \quad (2-7)$$

$$p = px_i \quad (2-8)$$

理想气体与实际气体存在偏差, 理想气体状态方程的修正, 常引入压缩因子 Z :

$$Z = pV/nRT \quad (2-9)$$

理想气体 $Z=1$, 非理想气体 $Z \neq 1$ 。

2. 液体

在有机合成的生产或实验过程中, 液体是最常见的聚集体。液体具有流动性, 其形状取容器的形状。液体分子间作用的强弱, 介于气体和液体之间。在敞口容器中, 液体表层分子克服液体分子间引力逸出液体表面, 成为蒸气分子消散在大气环境中, 此过程即蒸发。蒸发可一直进行到液体全部消失为止。在密闭容器中, 液体以一定速率蒸发为蒸气分子, 同时又以一定速率凝结为液体。凝结是蒸气分子撞击液体, 重新进入液体中的过程。当液体蒸发速率与蒸气凝结速率相等达到平衡状态时, 密闭容器中液体与蒸气共存, 与液体相平衡的蒸气称饱和蒸气, 其压力称饱和蒸气压, 简称蒸气压。

蒸气压是液体的特征之一, 表征一定温度下液体蒸发的难易程度。蒸气压随温度升高而增大, 当其蒸气压与外界压力相等时, 液体沸腾, 此温度为液体的沸点。在一定温度下, 不同的物质具有不同的蒸气压; 外界压力一定, 不同的物质具有不同的沸点, 沸点随外界压力而变化。蒸气压 (沸点) 反映了液体分子间作用力大小, 蒸气压愈高 (沸点愈低), 液体分子间作用力愈弱, 愈易蒸发。

一种物质以分子或离子状态均匀地分散在另一种物质中的分散体系, 称为溶液。其中量较少的物质为溶质, 量较多的物质为溶剂。一定体积的溶液中溶质的量用浓度表示。

(1) 质量分数 溶质的质量占全部溶液质量的分。

(2) 物质的量分数 又称摩尔分数, 是指某一溶质的物质的量与全部溶质和溶剂的物质的量之比。

(3) 物质的量浓度 单位体积 (通常为升) 溶液内所含溶质物质的量, 常以符号 c 表示, 其单位是 mol/L。

(4) 质量摩尔浓度 溶液浓度用 1000g 溶剂中所含溶质的物质的量, 常以符号 b 表示。

在一定温度、压力下, 不同的物质在一定溶剂中溶解的量不同, 即溶解度不同。溶解度是指一定的压力、温度下, 物质在一定量 (如 100g) 的溶剂中溶解的最大量。

3. 固体

固体具有一定的体积和形状, 可分为晶体和非晶体两类。晶体具有整齐规则的几何外形和各向异性, 有固定的熔点。非晶体又称无定形物质, 无整齐规则的几何外形和各向同性, 无固定的熔点。晶体分离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体。其中, 分子晶体大多数是以共价键结合的非金属单质和化合物, 例如固体 CO_2 、 HCl 、 NH_3 、甲烷、萘等。分子晶体晶格节点上的分子通过分子间力及氢键相结合。分子晶体熔点和硬度较低, 不易导电。

固体熔化是固体转变为液体的相变过程, 其逆过程为凝固。在一定压力 (101kPa) 下