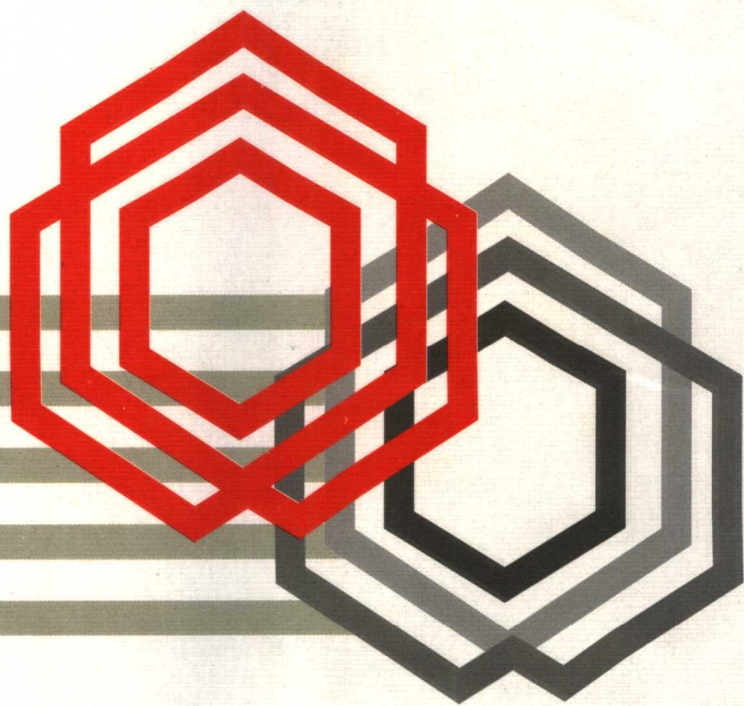


# 精细有机合成化学及工艺学 学习指南

唐培堃 主编



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

# 精细有机合成化学及工艺学 学习指南

唐培堃 主编



天津大学出版社

## 内 容 提 要

本书是天津大学出版社出版的《精细有机合成化学及工艺学》(第二版)教科书的配套教学参考书。

全书共分四个部分。第一部分为内容提要,概述了第1章至第15章的内容要点;第二部分为习题;第三部分为习题解答;第四部分是对讲课、学习和考试的建议。其中第1章绪论、第2章“理论基础”和第3章“技术基础”的内容将在以后结合第4章至第15章各单元反应的主要内容出题。因为是开卷答题,所以把习题和解答分开,以利于学生自己答题。开卷习题和解答的目的主要是培养学生综合运用所学知识,对教科书主要内容有更深入的理解,从而巩固所学基础知识。

本书可作为普通高校、成人大学、电视大学的精细化工等专业的教学参考书,也可作为从事精细化工、有机合成工作的科技人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

精细有机合成化学及工艺学学习指南/唐培堃主编. —天津:天津大学出版社,2003.9

ISBN 7-5618-1829-7

I.精… II.唐… III.精细化工-有机合成-高等学校-教学参考资料  
IV.TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 079204 号

出版发行 天津大学出版社  
出 版 人 杨风和  
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)  
网 址 www.tjup.com  
电 话 营销部:022-27403647 邮购部:022-27402742  
印 刷 河北省永清县印刷厂  
经 销 全国各地新华书店  
开 本 185mm × 260mm  
印 张 11.5  
字 数 287 千  
版 次 2003 年 9 月第 1 版  
印 次 2003 年 9 月第 1 次  
印 数 1 - 3000  
定 价 15.00 元

# 前 言

《精细有机合成化学及工艺学》第一版出版后,不少学校的任课教师来函询问有关教学大纲、习题和考题等方面的问题。为此,在天津大学出版社的支持下,我根据多年从事该课程教学和编写教材的体会,主编了这本与《精细有机合成化学及工艺学》(第二版)教科书配套的《学习指南》。

全书共分四个部分。第一部分“内容提要”概述了教材的第1章至第15章的内容要点。第二部分“习题”和第三部分“习题解答”,其中第1章绪论、第2章“理论基础”和第3章“技术基础”的内容将在以后结合第4章至第15章各单元反应的主要内容出题。因为是开卷答题,所以把习题和解答分开,以利于学生自己答题。开卷习题和解答的目的主要是培养学生综合运用所学知识,对教科书的内容有更深入的理解,从而巩固所学基本知识。第四部分“对于讲课、学习和考试的建议”是个人的不成熟意见,仅供任课教师参考。

本书第一部分由唐清编写,第二、三、四部分由唐培堃编写,全书由唐培堃主编。由于初次编写这类书籍,经验不足,而且时间仓促,作者限于水平,书中难免有疏漏不妥和错误之处,敬请读者,特别是任课教师批评指正。

唐培堃  
于天津大学  
2003年3月1日

# 目 录

<b>第一部分</b>	<b>内容提要</b> .....	( 1 )
第 1 章	绪论 .....	( 1 )
第 2 章	精细有机合成的理论基础 .....	( 2 )
第 3 章	精细有机合成的工艺学基础 .....	( 8 )
第 4 章	卤化 .....	( 20 )
第 5 章	磺化和硫酸化 .....	( 24 )
第 6 章	硝化及亚硝化 .....	( 28 )
第 7 章	氢化和还原 .....	( 32 )
第 8 章	重氮化和重氮基的转化 .....	( 36 )
第 9 章	氨解和胺化 .....	( 39 )
第 10 章	炔化 .....	( 42 )
第 11 章	酰化 .....	( 47 )
第 12 章	氧化 .....	( 51 )
第 13 章	水解 .....	( 55 )
第 14 章	缩合 .....	( 57 )
第 15 章	环合 .....	( 60 )
<b>第二部分</b>	<b>习题<sup>①</sup></b> .....	( 63 )
第 3 章	精细有机合成的工艺学基础 .....	( 63 )
第 4 章	卤化 .....	( 64 )
第 5 章	磺化和硫酸化 .....	( 67 )
第 6 章	硝化及亚硝化 .....	( 69 )
第 7 章	氢化和还原 .....	( 71 )
第 8 章	重氮化和重氮基的转化 .....	( 74 )
第 9 章	氨解和胺化 .....	( 75 )
第 10 章	炔化 .....	( 76 )
第 11 章	酰化 .....	( 78 )
第 12 章	氧化 .....	( 80 )
第 13 章	水解 .....	( 83 )
第 14 章	缩合 .....	( 85 )
第 15 章	环合 .....	( 87 )
<b>第三部分</b>	<b>习题解答<sup>①</sup></b> .....	( 89 )
第 3 章	精细有机合成的工艺学基础 .....	( 89 )

① 第 1 章和第 2 章的内容将结合第 4 章至第 15 章各单元反应的主要内容给出习题和解答。

第 4 章	卤化 .....	(91)
第 5 章	磺化和硫酸化 .....	(98)
第 6 章	硝化及亚硝化 .....	(105)
第 7 章	氢化和还原 .....	(113)
第 8 章	重氮化和重氮基的转化 .....	(118)
第 9 章	氨解和胺化 .....	(124)
第 10 章	炔化 .....	(128)
第 11 章	酰化 .....	(134)
第 12 章	氧化 .....	(142)
第 13 章	水解 .....	(147)
第 14 章	缩合 .....	(153)
第 15 章	环合 .....	(160)
<b>第四部分</b>	<b>对于讲课、学习和考试的建议 .....</b>	<b>(168)</b>
4.1	讲课 .....	(168)
4.2	学习 .....	(168)
4.3	考试 .....	(169)
附录	.....	(170)

# 第一部分 内容提要<sup>①</sup>

## 第 1 章 绪 论

生产精细化学品的工业统称“精细化工”。

精细化工行业有几十个之多,其范畴相当广泛。

精细化工是小批量、多品种、高技术密集型、高附加值的行业。

因为精细化工的高经济效益,它在化学工业中的比重不断提高。

精细有机合成的原料资源是煤、石油、天然气和动植物。

本书以单元反应为体系,分章讨论有关单元反应的理论基础和工艺学基础。

---

① 第 16 章不做教学要求,故没写内容提要和习题。

## 第 2 章 精细有机合成的理论基础

### 2.1 反应试剂的分类

#### 2.1.1 极性试剂

它们是能接受或提供一对电子以形成共价键的试剂。

##### 1) 亲电试剂

从与它起反应的物质接受一对电子,以形成共价键的试剂。它们通常是能接受电子对的物质(Lewis 酸)或具有给出质子倾向的物质(Bronsted 酸)等。它们具有亲电性,在反应中进攻其他分子的高电子云密度中心。

##### 2) 亲核试剂

向与它起反应的物质提供一对电子,以形成共价键的试剂。它们通常是负离子、具有未共有电子对的分子(Lewis 碱)、具有接受质子倾向的物质(Bronsted 碱)以及具有  $\pi$  键的烯烃和芳烃等。它们具有亲核性,在反应中进攻其他分子的低电子云密度中心。

#### 2.1.2 自由基试剂

具有未成对电子的试剂(自由基)或在一定条件下能产生自由基的试剂。

应该指出,某些试剂在不同条件下,可能成为不同类型的试剂。见习题 4-22, 5-24, 6-14, 10-18, 10-19。

### 2.2 亲电取代反应

亲电取代反应是由亲电试剂与有机分子相互作用而发生的取代反应。

芳香环是一个环状共轭体系,由于环上  $\pi$  电子云的高度离域,容易发生亲电取代反应。

#### 2.2.1 芳香族 $\pi$ 配合物与 $\sigma$ 配合物

$\pi$  配合物:亲电试剂与芳环平面两侧的环状  $\pi$  电子云发生松散结合(但还没有形成真正的化学键)而形成的加成配合物。

$\sigma$  配合物:亲电试剂从芳环夺取一对电子,与芳环上某一特定碳原子形成  $\sigma$  键的加成配合物,亦称芳正离子。

#### 2.2.2 芳香族亲电取代反应历程

大多数亲电取代反应是按照经过  $\sigma$  配合物中间体,然后脱质子形成产物的两步历程进行的。

##### 1) 动力学同位素效应

三种氢同位素构成的碳氢键 C—H、C—D 和 C—T 的断裂速度不同,即质量大的断裂慢。大多数亲电取代反应没有动力学同位素效应,这说明它们是两步历程, $\sigma$  配合物的生成是控制



步骤,它一经生成就快速地脱质子而转变为取代产物。

## 2) $\sigma$ 配合物的分离及其相对稳定性

实验数据推测,苯同系物的氯化速度取决于生成相应的  $\sigma$  配合物的相对难易,由此可以推测大多数亲电取代反应是经过  $\sigma$  配合物的两步历程,而且  $\sigma$  配合物的生成速度是控制步骤。

### 2.2.3 芳香族亲电取代定位规律

#### 1) 影响定位的主要因素(见下)

#### 2) 两类定位基

第一类定位基,亦称邻、对位定位基,可使苯活化(卤原子例外),主要有: $-\text{O}^-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$  等。

第二类定位基,亦称间位定位基,可使苯环钝化,主要有: $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$  等。

上述两类取代基的次序是按它们的定位能力由强到弱排列的。

#### 3) 苯环的定位规律

##### (1) 已有取代基 Z 的极性效应(电子效应)

① Z 只具有供电诱导效应 + I 时,使苯环活化,并且是邻、对位定位,例如烷基。

② 取代基 Z 中与苯环相连的原子 A 具有未共有电子对,与苯环形成给电子的共轭效应 + T 时, Z 是邻、对位定位基。当 A 是氮或氧时,  $|+T| > |-I|$ , Z 使苯环活化,例如  $-\overset{-}{\text{O}}^-$ 、 $-\overset{-}{\text{N}}\text{R}_2$ 、 $-\overset{-}{\text{N}}\text{HR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\overset{-}{\text{O}}\text{H}$ 、 $-\overset{-}{\text{O}}\text{R}$ 、 $-\overset{-}{\text{N}}\text{HCOR}$ 、 $-\overset{-}{\text{O}}\text{COR}$  等。当 A 是卤原子时,  $|+T| < |-I|$ , 使苯环稍稍钝化。

③ Z 具有吸电诱导效应 - I, 而且 A 没有未共有电子对时, Z 使苯环钝化,而且是间位定位基,例如  $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CCl}_3$  和  $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$  等。

(2) 已有取代基的空间效应 Z 的电子效应相差不大时, Z 体积增大,邻位异构产物比例减少,但 Z 的电子效应相差较大时,则电子效应的差别起主要作用。

(3) 亲电试剂  $\text{E}^+$  的极性效应(电子效应)  $\text{E}^+$  越活泼,定位选择性越差,  $\text{E}^+$  活泼性低时,定位选择性好。

(4) 新取代基 E 的空间效应 E 空间位阻大时,邻位异构产物比例减少。

##### (5) 反应条件的影响

① 温度的影响:对于不可逆反应,升高温度,定位选择性差。升高温度会使不可逆反应转变为可逆反应,这时各异构产物的生成比例主要取决于各异构产物之间的空间位阻和平衡关系。

② 催化剂的影响:会改变亲电试剂的极性效应、空间效应或反应历程而影响定位。

③ 介质的影响:主要是介质的酸度、溶剂的类型会影响定位。

##### (6) 已有两个取代基的定位规律

① 两个取代基属于同一类型并处于间位时,其定位作用一致;

②两个取代基属于不同类型并处于邻位或对位时,其定位作用也一致;

③两个取代基属于不同类型并处于间位时,其定位作用不一致,新取代基主要进入第一类取代基的邻、对位;

④两个取代基属于同一类型并处于邻位或对位时,其定位作用不一致,新取代基进入的位置取决于定位能力较强的取代基。

#### 4) 萘环的定位规律

$\alpha$  位比  $\beta$  位活泼,而且都比苯活泼。

如已有取代基是第一类的,新取代基进入它的同环,而且是它的邻、对位。

如已有取代基是第二类的,新取代基进入另一苯环,并且主要是  $\alpha$  位。

#### 5) 蒽醌环的定位规律

$\alpha$  位比  $\beta$  位活泼,但比苯环和萘环活性低得多。

磺化时,如有汞盐,磺基主要进入  $\alpha$  位;如无汞盐,磺基主要进入  $\beta$  位。

蒽醌的两个边环是隔离的,在一个边环引入硝基或磺基,对另一个边环的钝化作用不大,常同时生成一定数量的二取代物。

蒽醌环上已有一个取代基,再引入第二个取代基时,其定位规律与萘环的定位规律基本相同。

## 2.3 亲核取代反应

亲核取代反应是由亲核试剂与有机分子相互作用而发生的取代反应。应用较多的是脂肪族的亲核取代反应,芳香族的主要发生芳环上取代基被亲核置换的反应。

### 2.3.1 脂肪族亲核取代反应历程

#### 1) 双分子历程( $S_N2$ )

按这个历程,旧化学键的断裂和新化学键的形成是同时进行的。它是二级反应,反应速率与亲核试剂的浓度成正比,也与被作用物的浓度成正比。

#### 2) 单分子历程( $S_N1$ )

这个反应历程是一级反应,其反应速率只与被作用物的浓度成正比,而与亲核试剂的浓度无关。即其反应是两步的,第一步是被作用物断键,形成碳正离子和离去基团,第二步是高能量的碳正离子中间体快速与亲核试剂结合形成新键。

### 2.3.2 反应的影响因素

#### 1) 作用物结构的影响

以卤代烷的水解为例,按  $S_N2$  历程进行的烷基是空间位阻小的甲基和伯烷基、被进攻碳原子上有吸电基(羰基、氰基)的烷基。

按  $S_N1$  历程进行的烷基是空间位阻大的叔烷基、被进攻碳原子上有供电基(烷氧基、烯键)的烷基。

#### 2) 被取代离去基团的影响

被取代的离去基团接受电子的能力越强越容易离去,亲核取代反应越容易进行。其被取

代的难易次序是： $\text{RSO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{RCOO}^- > -\text{OH} > -\text{NH}_2$ 。

### 3) 亲核试剂的影响

在  $\text{S}_\text{N}1$  反应中, 亲核试剂的性质对反应速度没有影响。在  $\text{S}_\text{N}2$  反应中, 亲核试剂的碱性越强, 越活泼, 例如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{OH}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{S}^- > \text{H}_2\text{O}$ ; 在同族元素的试剂中, 电负性越小, 越活泼, 例如  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 。

### 4) 溶剂的影响

对于  $\text{S}_\text{N}1$  反应, 溶剂极性越大, 使反应速度加快, 质子传递溶剂有利于  $\text{S}_\text{N}1$  反应; 对于  $\text{S}_\text{N}2$  反应, 在不形成氢键的非质子传递溶剂中有利。

## 2.3.3 芳环上氢的亲核取代反应

亲核试剂需要进攻芳环上电子云密度最低的位置, 只有当芳环上有多个强吸电基时, 亲核取代反应才能顺利进行, 故应用实例极少。

## 2.3.4 芳环上已有取代基的亲核置换反应

### 1) 重要性

在芳环上引入  $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OAr}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NHAr}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$  以及  $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$  等取代基时, 常常要用到这类反应。

### 2) 反应历程

一般都是  $\text{S}_\text{N}2$  历程, 而且是按照先生成负离子中间体的两步历程进行的。但是重氮盐的水解形成羟基或醇解形成烷氧基按  $\text{S}_\text{N}1$  历程进行。不活泼的氯苯的水解和氨解还涉及去氢苯历程。

### 3) 芳环上其他取代基对反应的影响

当被置换的取代基 X 的邻位或对位有吸电基 (主要是一  $\text{NO}_2$ 、一  $\text{CN}$ 、一  $\text{SO}_3\text{H}$  等) 时, 使亲核置换反应容易进行, 吸电基的吸电性越强, 反应越易进行。当芳环上同时有卤原子和其他吸电基时, 通常是卤原子优先发生亲核置换反应。

当 X 的邻位或对位没有吸电基时, 反应较难进行。

## 2.4 消除反应

消除是反应物分子自身失去两个基团 (或原子), 从而提高其不饱和度的反应。

1,2-消除, 亦称  $\beta$ -消除, 它是处于相邻位置的两个原子上的两个基团失去后, 在这两个原子之间形成  $\pi$  键的反应。

1,1-消除, 亦称  $\alpha$ -消除, 它是同一个原子上的两个基团失去后, 形成不带电荷的低价结构 (如卡宾或氮烯) 的反应。

1,3-消除, 它是分别连在 1,3 位或更远相对位置上的两个基团失去后, 得到环状产物的反应, 亦称分子内环合反应。

### 2.4.1 $\beta$ -消除反应

#### 1) 双分子消除反应历程 ( $\text{E}_2$ 历程)

$\text{E}_2$  的反应速率与反应物的浓度和碱的浓度都成正比, 在强碱性亲核试剂的作用下,  $\beta$ -氢

与碱的结合、离去基团的断裂和  $\pi$  键的形成三者协同进行,一步完成。 $E_2$  消除最普遍,且常为反式消除。

### 2) 单分子消除反应历程( $E_1$ 历程)

反应速率只与反应物的浓度成正比,而与碱的浓度无关,属两步历程。第一步是一个离去基解离,形成碳正离子;第二步是快速消除另一个离去基,而形成  $\pi$  键。当形成的碳正离子比较稳定时,优先按  $E_1$  历程进行。高极性溶剂有利于  $E_1$  历程的反应。

### 3) $\beta$ -消除反应的定向

①从卤代烷消除 HX 和从醇消除 HOH 时,所消除的氢来自含氢最少的碳原子。

②从季铵碱消除  $\text{HNR}_3^+$  时,主要得到双键上连有取代基最少的取代烯烃。

③如果反应物分子中已有一个双键,消除后主要得到共轭双键产物。

## 2.4.2 $\alpha$ -消除反应

生成高度活泼的缺电子性质点(如卡宾和氮烯),它们可以发生多种化学反应。

## 2.4.3 消除反应影响因素

在相同条件下,消除反应和亲核取代反应是同时进行的竞争反应。对单分子反应,增加溶剂极性对产物的比例影响较小;对双分子反应,极性小的溶剂有利于  $E_2$  反应。

提高温度有利于消除反应。

## 2.5 自由基反应

自由基是具有不成对电子的化学物种,它可以是原子、基团或分子。大多数自由基很活泼,在反应过程中只能瞬时存在。产生自由基的方法有三种:热离解法和光离解法是使分子中共价键的一对电子发生均裂而产生自由基;电子转移法是可变价金属离子得电子或失电子使中性分子离解为自由基和正离子或负离子;电解法中性分子在电极表面得电子或失电子而生成负离子基或正离子基。

自由基反应大都是链反应,其反应历程包括三个阶段,即链引发、链增长和链终止。

## 2.6 加成反应

加成反应是有机分子中的  $\pi$  键断开并与试剂形成两个较强的  $\sigma$  键而生成产物的反应。

### 2.6.1 亲电加成

亲电加成是由亲电试剂进攻而引起的加成反应,主要发生在碳碳双键上。一般是两步历程,首先生成碳正离子中间体,然后快速生成产物。双键连有供电基时使反应加快,有吸电基时使反应减慢。一般是反式加成。

重要的亲电加成试剂是卤素、卤化氢、次卤酸、卤代烷、硫酸、羟基氧原子、氨基氮原子、羧酸、羧酰氯和卡宾等。

### 2.6.2 亲核加成

亲核加成是由亲核试剂进攻而引起的加成反应,主要发生在碳氧双键上,在碱催化下总是

带正电荷的碳原子与亲核试剂反应。参与亲核加成的亲核试剂可分为三类：

- ①能形成碳负离子的化合物,主要是含活泼  $\alpha$  氢的醛、酮、羧酸及其衍生物和亚砷等;
- ②具有未共有电子对的化合物或离子,例如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$  和  $\text{ArNHNH}_2$  等;
- ③含氢负离子的金属氢化物,例如  $\text{LiAlH}_4$  和  $\text{NaBH}_4$  等。

### 2.6.3 自由基加成

自由基加成主要是自由基进攻碳碳双键的加成反应,它们都是链反应,例如卤素和卤化氢对碳碳双键的加成。

## 2.7 重排反应

重排指的是有机物分子中的某些基团发生转移,形成另一种化合物的反应。

重排反应大都是分子内重排。

分子内重排的反应类型很多,它们既与反应物分子本身的结构有关,也与外部试剂(主要是酸或碱)和反应条件(例如加热、光的照射等)有关,其反应历程见《精细有机合成化学及工艺学》(第二版)教材 2.7。

教材涉及的重要重排反应将结合各有关单元反应叙述。

## 第3章 精细有机合成的工艺学基础

### 3.1 概述

工艺学主要包括以下内容:合成路线、工艺路线、反应条件、合成技术、完成反应的操作方式和反应器。

为完成工业生产,还需要了解各种物料的重要物理性质、化学性质、分析、测试、检验方法、环境保护和三废治理等问题。

### 3.2 化学计量学

在完成化学反应时,需要计算反应物的物质的量之比、过量百分数、转化率、单程转化率,总转化率、选择性、理论收率、总收率、质量收率和原料消耗定额等数据,其计算公式见教材。

### 3.3 化学反应器

化学反应器在结构上和材料上的基本要求是:传质、传热、操作方式、力学强度和耐腐蚀性等。

#### 3.3.1 间歇操作和连续操作

各有优缺点。连续操作主要用于大规模生产;间歇操作主要用于产量小、多品种的精细化工产品的生产。

#### 3.3.2 间歇操作反应器

液相(均相或非均相):槽式。

液固相:槽式、转鼓球磨反应器等。

气液相、气固液三相:槽式、塔式、鼓泡或喷射环流等。

气固相:特殊结构。

#### 3.3.3 液相连续反应器

(1) 理想混合型反应器 槽内各处物料的组成和温度都相同,且等于出口处物料的组成和温度。为了减少反向混合作用的不利影响,常采用多槽串联法。

(2) 理想置换型反应器 在管子的进口处原料浓度高,反应速度快,热效应大;在管子的出口处原料浓度已很低,反应速度慢,热效应小。主要用于热效应不大、对反应温度不太敏感或高压操作的连续过程。

当热效应大时,可以采用槽式-管式串联法。

#### 3.3.4 气液相(连续)反应器

多槽串联:鼓泡、喷射环流。

塔式、多塔串联:鼓泡、喷射环流;并流、逆流。

降膜式反应器:单管、多管;并流、逆流。

### 3.3.5 气固相接触催化(连续)反应器

#### 1) 绝热固定床反应器

结构简单,用于对温度变化不太敏感、热效应不太大的反应过程。热效应小时可用单层绝热固定床,热效应较大时要用多层绝热固定床,层间换热。

#### 2) 列管式固定床反应器

结构复杂、造价高,用于热效应大、对温度比较敏感、要求转化率高、选择性好、必须使用粒状催化剂、催化剂使用寿命长的反应过程。延管长有热点。

#### 3) 流化床反应器

优点是结构较简单、造价较低、传热好、床层温度均匀,温度差可控制在 $1\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,便于催化剂的再生与更换。缺点是有返混作用,催化剂易磨损损失,不能用表面型颗粒状催化剂。

### 3.3.6 气液固三相反应器

(1) 泥浆型反应器 粉状催化剂,搅拌锅式、鼓泡塔式。

(2) 三相固定床反应器 大颗粒催化剂,鼓泡型、淋液型,主要用于液相非均相催化氢化反应,也可与泥浆型-固定床串联操作。

(3) 三相流化床反应器 连续操作,常多塔串联。

## 3.4 精细有机合成中的溶剂效应

### 3.4.1 概述

(1) 溶剂对有机反应的影响 可加速反应,抑制副反应,改变反应方向或立体化学。

(2) 溶液和溶解作用 “相似相溶”原则,溶质易溶于化学结构相似的溶剂,不易溶于化学结构完全不同的溶剂;极性溶质易溶于极性溶剂,非极性溶质易溶于非极性溶剂。

(3) 溶剂和溶质之间的相互作用力 分为库仑力:包括离子-离子力,离子-偶极力;范德华力:包括偶极-偶极力,偶极-诱导偶极力、瞬时偶极-诱导偶极力;专一性力:包括氢键缔合作用、电子对给体/电子对受体相互作用(电荷转移力)、溶剂化作用、离子化作用、离解作用和憎溶相互作用等。

### 3.4.2 溶剂的分类

#### 1) 溶剂按化学结构分类(略)

#### 2) 溶剂按偶极矩 $\mu$ 和介电常数 $\epsilon$ 分类

(1) 偶极矩  $\mu$  偶极矩是偶极分子中电量相等的两个相反电荷  $\pm q$  与这两个电荷中心之间距离  $d$  的乘积。法定单位库仑·米( $\text{C}\cdot\text{m}$ ),常用单位德拜 D,  $1\text{ D} = 3.335\ 64 \times 10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}$ 。分子中有永久偶极矩的溶剂称极性溶剂,分子中没有永久偶极矩的溶剂称非极性溶剂,通常把偶极矩小于  $2.5\text{ D}$  的非质子传递弱极性溶剂也列为非极性溶剂。偶极矩主要影响溶质周围溶剂

分子的定向。

(2) 介电常数  $\epsilon$  介电常数表示溶剂分子本身分离出电荷的能力,或溶剂使它的偶极定向的能力。习惯上把  $\epsilon$  大于 15~20 的溶剂称做极性溶剂,把  $\epsilon$  小于 15~20 的溶剂称做非极性溶剂。介电常数主要影响溶剂中离子的溶剂化作用和离子体的离解作用。

(3) 溶剂极性的本质——溶剂化作用 溶剂化作用指的是每一个被溶解的分子(或离子)被一层或几层溶剂分子或松或紧地包围的现象。溶剂的所谓极性,重要的是它的总的溶剂化能力。

(4) 溶剂极性参数 尝试用溶剂实验极性参数作为衡量溶剂极性的尺度。溶剂极性参数很多,其中最常用的是  $E_T(30)$  值,它是第 30 号染料在不同溶剂中的最长波长溶剂化显色吸收谱带的跃迁能。

### 3) 溶剂按 Lewis 酸碱理论分类

(1) 电子对受体(EPA)溶剂和电子对给体(EPD)溶剂 电子对受体溶剂有一个缺电子部位或酸性部位,是亲电试剂,择优地使电子对给体分子或负离子溶剂化。重要的电子对受体是醇羟基、氨基、羧羟基、酰胺基,它们都是氢键给体,例如水、醇、酚和羧酸等。

电子对给体溶剂有一个富电子部位或碱性部位,是亲核试剂,择优地使电子对受体分子或正离子溶剂化。重要的电子对给体是具有孤对  $n$ -电子的氧原子和氮原子,例如六甲基磷酰三胺、 $N,N$ -二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲醇、水和吡啶等。这类溶剂又叫配位溶剂,大多数亲核取代反应是在这类溶剂中进行的。

大多数溶剂是两性的(例如水和醇),不过许多溶剂只突出一种性质,亦称“专一性溶剂化”。

(2) 硬软酸碱原则(HSAB 原则) 硬酸和硬碱指的是由电负性高的小原子或小分子所构成的酸和碱。软酸和软碱指的是由电负性低的大原子或大分子构成的酸和碱。通常硬酸容易和硬碱结合,软酸容易和软碱结合。

### 4) 溶剂按 Brønsted 酸碱理论分类

酸是质子给体,碱是质子受体。

### 5) 溶剂按其起氢键给体的作用分类

氢键指的是共价结合的氢原子与另一个原子形成的第二个键。

氢键给体又称质子给体,也是电子对受体。氢键受体是为了形成氢键而提供一对电子对的电子对给体。溶剂按其起氢键给体的能力可分为质子传递溶剂和非质子传递溶剂两大类。

### 6) 溶剂按专一性溶质、溶剂相互作用分类

(1) 非质子传递非极性溶剂 其特点是:不能起氢键给体作用。 $\epsilon < 15 \sim 20$ ;  $\mu < 2.5 \text{ D}$ ;  $E_T(30)$  为 30~40。主要是脂烃、芳烃、卤代烃、叔胺和  $\text{CS}_2$ 。

(2) 非质子传递极性溶剂 其特点是不能起氢键给体作用。 $\epsilon > 15 \sim 20$ ,  $\mu > 2.5 \text{ D}$ ,  $E_T(30)$  为 40~47。主要有酮、 $N,N$ -二取代酰胺、硝基取代烃、腈、亚砷和砷。

(3) 质子传递溶剂 其特点是含有能与电负性元素相结合的氢,即酸性氢,是氢键给体,能与负离子形成强的氢键。主要有水、醇、羧酸、氨、未取代酰胺等。除乙酸及其同系物外, $\epsilon > 15$ ,  $E_T(30)$  为 47~63。



### 3.4.3 离子化作用和离解作用

#### 1) 离子原和离子体

离子原指的是在固态时具有分子晶格的偶极型化合物,在液态时仍以分子态存在,但与溶剂作用时可以形成离子,例如卤化氢、烷基卤和金属有机化合物等。

离子体指的是在晶态时是离子型的,在熔融态以及在稀溶液中只以离子形式存在的化合物,例如金属卤化物等二元盐。

离子原和离子体都是电解质。

#### 2) 离子化过程和离解过程

离子化过程指的是离子原的共价键异裂产生离子对的过程。离解过程指的是离子对(缔合离子)转变成独立离子的过程。离子对是具有共同溶剂化层、电荷相反的成对离子。在溶剂中离子对和独立离子处于平衡状态。

#### 3) 溶剂介电常数对离解过程的影响

只有介电常数足够大的溶剂才能使离子对离解成独立离子。在  $\epsilon < 10 \sim 15$  的溶剂中,实际上测不出独立离子;在  $\epsilon = 20 \sim 40$  的溶剂中独立离子和缔合离子的比例取决于溶剂和电解质的结构;在  $\epsilon > 40$  的溶剂中,几乎不存在离子缔合作用,但强极性易引起离子的溶剂化作用,影响正离子或负离子的自由运动和反应活性。

#### 4) 离子原的离子化方式

溶剂必须具有强的电子对给体能力或强的电子对受体能力,才能使离子原的共价键异裂为离子键。

(1) EPD 进攻 EPD 溶剂向离子原中共价键的正端做亲电进攻,使正离子溶剂化。而负离子没有或很弱地被溶剂化,这种自由的或裸的负离子成为高活性的反应质点。

(2) EPA 进攻 EPA 溶剂向离子原中共价键的负端做亲核进攻,使负离子溶剂化。而正离子则没有或很弱地被溶剂化,这种自由的或裸的正离子成为高活性的反应质点。

(3) 双进攻 一种 EPD 溶剂和一种 EPA 溶剂,或者一种两性溶剂同时进攻离子原的正端和负端,生成溶剂化的正离子和溶剂化的负离子。

#### 5) 离解性溶剂和离子化溶剂

非质子传递强极性溶剂都具有较高的介电常数,都是离解性溶剂,根据它们的 EPD 性质, N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和吡啶是良好的离子化溶剂,环丁砜不是好的离子化溶剂。

质子传递溶剂都具有强 EPA 性,都是好的离子化溶剂,但只有水和甲酸介电常数高,同时又是好的离解性溶剂。

### 3.4.4 溶剂的静电效应对反应速度的影响(Houghes-Ingold 规则)

#### 1) Houghes-Ingold 规则

当从起始反应物变为活化配合物时:

①对于电荷密度增加的反应,溶剂极性增加,使反应速度加快。

②对于电荷密度降低的反应,溶剂极性增加,使反应速度减慢。

③对于电荷密度变化很小或无变化的反应,溶剂极性的改变对反应速度影响不大。