

唐培堃 主编



---

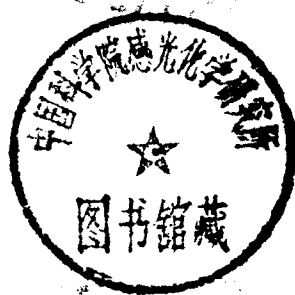
精细有机  
合成化学  
及工艺学

---

天津大学出版社

# 精细有机合成化学及工艺学

唐培堃 主编



天津大学出版社

## 内 容 提 要

精细化工包括医药、兽药、农药、染料、有机颜料、香料、助剂、添加剂等约40个行业。其中绝大部分行业都与精细有机合成有关。

本书分16章，在阐明理论基础和技术基础之后，介绍了主要单元反应的历程、影响因素和实际应用，并论述了具体产品的多种合成路线与单元反应之间的关系。

本书可作普通高校、职工大学、电视大学精细化工专业的教材，也可作有机合成专业的选修或必修教材及从事精细化工、有机合成的科技人员的参考书。

(津)新登字012号



精细有机合成化学及工艺学

唐培堃 主编

\*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

\*

开本：787×1092毫米1/16 印张：25 字数：624千字

1993年11月第一版 1993年11月第一次印刷

印数：1—3000

ISBN 7-5618-0517-9

TQ·17

定价：15.80元

## 前 言

根据全国高等学校工科专业调整方案，将原来的“基本有机合成专业”和“石油化工专业”调整为“有机合成专业”。原来的“中间体及染料专业”调整为“精细化工专业”。两个专业的覆盖面都扩宽。“有机合成专业”以基本有机合成为主，兼顾精细有机合成。“精细化工专业”以精细有机合成为主，兼顾精细无机合成。各学校可根据地区特点，对两个专业的教学内容有所侧重。

1984年唐培堃主编的《中间体化学及工艺学》一书，原为“中间体及染料专业”的必修教材。该书只涉及芳香族中间体，现已不能适应上述两个专业的需要。为此，我们在《中间体化学及工艺学》一书的基础上，对单元反应的划分做了重新安排，对各单元反应增加了脂肪族的内容。着重讨论各单元反应的历程、主要影响因素以及实际应用。对各具体产品的多种合成路线与单元反应之间的关系也给予了适当的重视。另外，还增加了第三章“精细有机合成的技术基础”，集中介绍了化学计量学、化学反应器、有机反应的溶剂效应、气固相接触催化、相转移催化、均相络合催化、光有机合成、电解有机合成等的基本知识。

本教材共分十六章，其中第一、三、九、十、十一、十二、十三、十四、十五章由唐培堃编写。第二、八章由穆振义编写。第四、五章由陈昌藻编写。第六章由邢文康编写。第七、十六章由王多禄编写。全书由唐培堃主编。此外，在编写过程中还得到沈阳化工研究院王震、高榕两位高级工程师的帮助和指正，特此致谢。

由于水平有限，时间仓促，书中难免有不足甚至谬误之处，诚恳希望读者给予批评指正，以便今后修改增补。

主编 唐培堃

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
1.1 精细化工的范畴 .....	( 1 )
1.2 精细化工的特点 .....	( 1 )
1.3 精细化工在国民经济中的作用 .....	( 1 )
1.4 本书的讨论范围 .....	( 2 )
1.5 精细有机合成的单元反应 .....	( 3 )
1.6 精细有机合成的原料资源 .....	( 4 )
1.6.1 煤的加工 .....	( 4 )
1.6.2 石油加工 .....	( 6 )
1.6.3 天然气的利用 .....	( 6 )
1.6.4 农林牧渔副产品的利用 .....	( 5 )
参考文献 .....	( 6 )
<b>第二章 精细有机合成的理论基础</b> .....	( 7 )
2.1 反应试剂的分类 .....	( 7 )
2.1.1 极性试剂 .....	( 7 )
2.1.2 游离基试剂 .....	( 8 )
2.2 亲电取代反应 .....	( 8 )
2.2.1 芳香族 $\pi$ -络合物与 $\sigma$ -络合物 .....	( 8 )
2.2.2 芳香族亲电取代反应历程 .....	( 9 )
2.2.3 芳香族亲电取代定位规律 .....	( 12 )
2.3 亲核取代反应 .....	( 19 )
2.3.1 脂肪族亲核取代反应历程 .....	( 20 )
2.3.2 反应的影响因素 .....	( 21 )
2.3.3 芳香族环上氢的亲核取代反应 .....	( 23 )
2.3.4 芳香族已有取代基的亲核置换反应 .....	( 24 )
2.4 消除反应 .....	( 27 )
2.4.1 $\beta$ -消除反应 .....	( 27 )
2.4.2 $\alpha$ -消除反应 .....	( 29 )
2.4.3 消除反应影响因素 .....	( 29 )
2.5 游离基反应 .....	( 30 )
2.5.1 热离解法 .....	( 31 )
2.5.2 光离解法 .....	( 31 )
2.5.3 电子转移法 .....	( 31 )
2.6 加成反应 .....	( 32 )
2.6.1 亲电加成 .....	( 32 )
2.6.2 亲核加成 .....	( 33 )

2.6.3 游离基加成 .....	( 34 )
<b>2.7 重排反应</b> .....	( 34 )
2.7.1 分子间重排 .....	( 35 )
2.7.2 分子内亲电重排 .....	( 35 )
2.7.3 分子内亲核重排(1,2-迁移) .....	( 36 )
<b>参考文献</b> .....	( 38 )
<b>第三章 精细有机合成的工艺学基础</b> .....	( 39 )
<b>3.1 概述</b> .....	( 39 )
<b>3.2 化学计量学</b> .....	( 40 )
3.2.1 反应物的摩尔比 .....	( 40 )
3.2.2 限制反应物和过量反应物 .....	( 40 )
3.2.3 过量百分数 .....	( 40 )
3.2.4 转化率(以 $x$ 表示) .....	( 41 )
3.2.5 选择性(以 $s$ 表示) .....	( 41 )
3.2.6 理论收率(以 $y$ 表示) .....	( 41 )
3.2.7 重量收率(以 $y_{重}$ 表示) .....	( 42 )
3.2.8 原料消耗定额 .....	( 42 )
3.2.9 单程转化率和总转化率 .....	( 42 )
<b>参考文献</b> .....	( 43 )
<b>3.3 化学反应器</b> .....	( 43 )
3.3.1 概述 .....	( 43 )
3.3.2 间歇操作和连续操作 .....	( 44 )
3.3.3 间歇操作反应器 .....	( 44 )
3.3.4 液相连续反应器 .....	( 45 )
3.3.5 气液相反应器 .....	( 46 )
3.3.6 气固相接触催化反应器 .....	( 47 )
3.3.7 气固液三相反应器 .....	( 50 )
<b>参考文献</b> .....	( 51 )
<b>3.4 精细有机合成中的溶剂效应</b> .....	( 51 )
3.4.1 概述 .....	( 51 )
3.4.2 溶剂的分类 .....	( 51 )
3.4.3 离子化作用和离解作用 .....	( 56 )
3.4.4 溶剂的静电效应对反应速度的影响(Houghes-Ingold规则) .....	( 58 )
3.4.5 专一性溶剂化作用对 $S_N$ 反应速度的影响 .....	( 60 )
3.4.6 有机反应中溶剂的使用和选择 .....	( 62 )
<b>参考文献</b> .....	( 63 )
<b>3.5 气固相接触催化</b> .....	( 63 )
3.5.1 概述 .....	( 63 )
3.5.2 催化剂的选择性、活性和寿命 .....	( 64 )
3.5.3 催化剂的组成 .....	( 64 )
3.5.4 催化剂的毒物、中毒和再生 .....	( 65 )
3.5.5 催化剂的制备 .....	( 66 )

参考文献 .....	( 67 )
3.6 相转移催化 .....	( 67 )
3.6.1 概述 .....	( 67 )
3.6.2 相转移催化的原理 .....	( 68 )
3.6.3 相转移催化剂 .....	( 69 )
3.6.4 用季铵盐做相转移催化剂时的主要影响因素 .....	( 69 )
3.6.5 相转移催化的应用 .....	( 70 )
3.6.6 液-固-液三相相转移催化 .....	( 74 )
参考文献 .....	( 74 )
3.7 均相络合催化 .....	( 74 )
3.7.1 过渡金属化学 .....	( 74 )
3.7.2 均相络合催化剂 .....	( 75 )
3.7.3 均相络合催化的基本反应 .....	( 77 )
3.7.4 均相络合催化循环 .....	( 78 )
3.7.5 重要的均相络合催化过程 .....	( 79 )
3.7.6 均相络合催化的优缺点 .....	( 81 )
3.7.7 均相络合催化剂的固体化 .....	( 82 )
参考文献 .....	( 83 )
3.8 光有机合成 .....	( 83 )
3.8.1 光的能量与波长的关系 .....	( 83 )
3.8.2 光对物质的作用 .....	( 84 )
3.8.3 光量子收率 .....	( 84 )
3.8.4 光化学的初级反应 .....	( 85 )
3.8.5 光化学反应的主要影响因素 .....	( 86 )
3.8.6 工业光有机合成 .....	( 87 )
参考文献 .....	( 88 )
3.9 电解有机合成 .....	( 88 )
3.9.1 概述 .....	( 88 )
3.9.2 电解过程的基本反应 .....	( 89 )
3.9.3 电解过程的反应顺序 .....	( 90 )
3.9.4 电解反应的全过程 .....	( 91 )
3.9.5 电极界面(双电层)的结构 .....	( 92 )
3.9.6 电解有机合成特有的主要影响因素 .....	( 93 )
3.9.7 间接电解有机合成 .....	( 95 )
3.9.8 电解有机合成的优缺点 .....	( 95 )
3.9.9 电解有机合成的工业应用实例——己二腈的生产 .....	( 95 )
参考文献 .....	( 96 )
<b>第四章 卤化</b> .....	( 97 )
4.1 概述 .....	( 97 )
4.2 芳环上的取代卤化反应 .....	( 97 )
4.2.1 反应历程 .....	( 97 )
4.2.2 反应动力学 .....	( 99 )

4.2.3	影响因素及反应条件的选择	( 101 )
4.2.4	氯苯的生产	( 104 )
4.2.5	其他氯化实例	( 104 )
4.2.6	芳环上的溴化和碘化	( 107 )
4.3	脂烃及芳环侧链的取代卤化	( 109 )
4.3.1	反应历程	( 109 )
4.3.2	影响因素	( 110 )
4.3.3	氯化苯的生产	( 112 )
4.3.4	氯化石蜡的生产	( 112 )
4.4	加成卤化	( 112 )
4.4.1	卤素对双键的加成	( 113 )
4.4.2	卤化氢对双键的加成	( 114 )
4.4.3	其他卤化物对双键的加成	( 115 )
4.5	置换卤化	( 116 )
4.5.1	卤素置换羟基	( 116 )
4.5.2	卤素置换磺酸基	( 117 )
4.5.3	置换氯化	( 118 )
	参考文献	( 119 )

## 第五章 磺化和硫酸酯化 ( 120 )

5.1	磺化概述	( 120 )
5.1.1	重要性	( 120 )
5.1.2	磺化剂	( 120 )
5.2	芳香族磺化	( 121 )
5.2.1	磺化反应历程	( 121 )
5.2.2	磺化反应动力学	( 122 )
5.2.3	磺化反应影响因素	( 123 )
5.2.4	磺化生产工艺	( 129 )
5.3	脂肪烃的磺化	( 135 )
5.3.1	烷烃的氯磺化	( 135 )
5.3.2	烷烃的氧磺化	( 136 )
5.3.3	置换磺化	( 137 )
5.3.4	加成磺化	( 137 )
5.4	醇和烯烃的硫酸酯化	( 138 )
5.4.1	重要性	( 138 )
5.4.2	醇羟基的硫酸酯化	( 139 )
5.4.3	烯烃的硫酸酯化	( 142 )
	参考文献	( 143 )

## 第六章 硝化及亚硝化 ( 145 )

6.1	硝化概述	( 145 )
6.2	理论解释	( 146 )
6.2.1	硝化剂的活性质点和硝化反应历程	( 146 )
6.2.2	均相硝化动力学	( 147 )



6.2.3	非均相硝化动力学	( 148 )
6.3	影响因素	( 149 )
6.3.1	被硝化物的性质	( 149 )
6.3.2	硝化剂	( 149 )
6.3.3	温度	( 152 )
6.3.4	搅拌	( 152 )
6.3.5	相比与硝酸比	( 152 )
6.3.6	硝化副反应	( 153 )
6.4	混酸硝化	( 153 )
6.4.1	混酸的硝化能力	( 154 )
6.4.2	混酸配制	( 156 )
6.4.3	硝化操作	( 156 )
6.4.4	硝化锅	( 157 )
6.4.5	硝化产物的分离	( 157 )
6.4.6	废酸处理	( 159 )
6.5	硝化异构产物的分离	( 159 )
6.5.1	化学法	( 159 )
6.5.2	物理法	( 159 )
6.6	硝基苯的生产	( 160 )
6.7	其他实例	( 161 )
6.7.1	邻、对硝基氯苯	( 161 )
6.7.2	1-硝基萘醌	( 161 )
6.7.3	2,5-二乙氧基-4-硝基-N-苯甲酰苯胺	( 161 )
6.7.4	二硝基甲苯	( 162 )
6.8	亚硝化	( 162 )
6.8.1	酚类的亚硝化	( 163 )
6.8.2	仲芳胺的亚硝化	( 164 )
6.8.3	叔芳胺的亚硝化	( 165 )
	参考文献	( 165 )
<b>第七章 氢化和还原</b>		( 167 )
7.1	概述	( 167 )
7.2	催化氢化	( 168 )
7.2.1	液相催化氢化	( 168 )
7.2.2	气相催化氢化	( 175 )
7.2.3	催化氢化的安全问题	( 176 )
7.3	在电解质溶液中的铁屑还原	( 176 )
7.3.1	反应历程	( 177 )
7.3.2	影响因素	( 177 )
7.3.3	实际操作	( 179 )
7.4	锌粉还原	( 180 )
7.5	含硫化物还原	( 181 )
7.5.1	硫化物作为还原剂	( 181 )

7.5.2 含氧硫化物作为还原剂 .....	( 183 )
7.6 金属氢化物还原剂 .....	( 183 )
7.7 其它还原方法 .....	( 184 )
7.7.1 醇铝还原剂 .....	( 184 )
7.7.2 硼烷类 .....	( 184 )
7.7.3 电解还原 .....	( 184 )
参考文献 .....	( 184 )
<b>第八章 重氮化和重氮基的转化</b> .....	<b>( 186 )</b>
8.1 概述 .....	( 186 )
8.2 重氮化反应 .....	( 186 )
8.2.1 重氮化反应定义和特点 .....	( 186 )
8.2.2 重氮化反应动力学 .....	( 187 )
8.2.3 重氮化反应历程 .....	( 188 )
8.2.4 重氮化反应影响因素 .....	( 188 )
8.2.5 重氮化方法 .....	( 189 )
8.3 保留氮的重氮基转化反应 .....	( 191 )
8.3.1 偶合反应 .....	( 191 )
8.3.2 重氮盐还原成芳胂 .....	( 193 )
8.4 放出氮的重氮基转化反应 .....	( 194 )
8.4.1 重氮盐还原成芳烃(脱氨基反应) .....	( 194 )
8.4.2 重氮基置换为含氧基 .....	( 194 )
8.4.3 重氮基置换为卤基 .....	( 196 )
8.4.4 重氮基置换为氰基 .....	( 199 )
8.4.5 重氮基置换为含硫基 .....	( 201 )
8.4.6 重氮基置换为芳基 .....	( 201 )
8.4.7 脂环族重氮化合物的扩环和缩环反应 .....	( 203 )
参考文献 .....	( 204 )
<b>第九章 氨解和胺化</b> .....	<b>( 205 )</b>
9.1 概述 .....	( 205 )
9.2 氨解剂 .....	( 205 )
9.2.1 液氨 .....	( 205 )
9.2.2 氨水 .....	( 206 )
9.3 醇羟基的氨解 .....	( 206 )
9.3.1 醇类的气固相接触催化氨解 .....	( 207 )
9.3.2 醇类的气固相临氢接触催化胺化氢化 .....	( 207 )
9.3.3 醇类的液相氨解 .....	( 208 )
9.4 羰基化合物的胺化氢化 .....	( 208 )
9.5 环氧烷类的加成胺化 .....	( 209 )
9.5.1 乙醇胺的制备 .....	( 209 )
9.5.2 乙二胺的制备 .....	( 209 )
9.6 脂族卤素衍生物的氨解 .....	( 210 )
9.6.1 从二氯乙烷制乙撑胺类 .....	( 210 )

9.6.2	从氯乙酸制氨基乙酸	(210)
9.7	芳环上卤基的氨解	(211)
9.7.1	反应历程	(211)
9.7.2	铜催化剂的选择	(212)
9.7.3	氨水的用量和浓度	(212)
9.7.4	苯胺和邻苯二胺的制备	(213)
9.7.5	硝基苯胺类的制备	(213)
9.7.6	2-氯蒽醌的制备	(213)
9.8	芳环上羟基的氨解	(214)
9.8.1	苯系酚类的氨解	(214)
9.8.2	萘酚衍生物的氨解(在亚硫酸盐存在下的氨解)	(214)
9.8.3	羟基蒽醌的氨解	(217)
9.9	芳环上磺基的氨解	(217)
9.10	芳环上氢的直接胺化	(218)
9.10.1	用羟胺的亲电胺化	(218)
9.10.2	用羟胺的亲核胺化	(219)
	参考文献	(219)
第十章	烃化	(220)
10.1	概述	(220)
10.1.1	讨论范围	(220)
10.1.2	烃化剂	(220)
10.2	N-烃化	(220)
10.2.1	用醇类的N-烃化	(220)
10.2.2	用卤烷的N-烃化	(222)
10.2.3	用酯类的N-烃化	(223)
10.2.4	用环氧乙烷的N-烃化	(224)
10.2.5	用烯烃的N-烃化	(225)
10.2.6	用醛或酮的N-烃化	(226)
10.2.7	相转移催化N-烃化	(228)
10.2.8	N-芳基化(芳氨基化)	(228)
10.3	O-烃化	(233)
10.3.1	用醇类的O-烃化	(233)
10.3.2	用卤烷的O-烃化	(233)
10.3.3	用酯类的O-烃化	(235)
10.3.4	用环氧烷类的O-烃化	(236)
10.3.5	用醛类的O-烃化	(238)
10.3.6	用烯烃和炔烃的O-烃化	(239)
10.3.7	O-芳基化(烷氧基化和芳氧基化)	(240)
10.4	芳环上的C-烃化	(242)
10.4.1	反应历程	(242)
10.4.2	反应特点	(244)
10.4.3	催化剂	(245)
10.4.4	烯烃对芳环的C-烃化	(249)

10.4.5	卤烷对芳环的C-烷化	( 251 )
10.4.6	醇类对芳环的C-烷化	( 252 )
10.4.7	醛类对芳环的C-烷化	( 253 )
10.4.8	酮类对芳环的C-烷化	( 254 )
	参考文献	( 255 )
<b>第十一章</b>	<b>酰化</b>	<b>( 256 )</b>
11.1	概述	( 256 )
11.1.1	定义	( 256 )
11.1.2	酰化剂	( 257 )
11.1.3	酰化剂结构的影响	( 257 )
11.2	N-酰化	( 258 )
11.2.1	反应历程	( 258 )
11.2.2	胺类结构的影响	( 258 )
11.2.3	用羧酸的N-酰化	( 258 )
11.2.4	用酸酐的N-酰化	( 259 )
11.2.5	用酰氯的N-酰化	( 261 )
11.2.6	用酰胺的N-酰化	( 268 )
11.2.7	用羧酸酯的N-酰化	( 269 )
11.2.8	用双乙烯酮的N-酰化	( 269 )
11.2.9	过渡性N-酰化和酰氨基的水解	( 270 )
11.3	O-酰化(即酯化)	( 271 )
11.3.1	用羧酸的酯化	( 272 )
11.3.2	用酸酐的酯化	( 276 )
11.3.3	用酰氯的酯化	( 277 )
11.3.4	酯交换法	( 278 )
11.4	C-酰化	( 279 )
11.4.1	C-酰化制芳酮	( 279 )
11.4.2	C-甲酰化制芳醛	( 284 )
11.4.3	C-酰化制芳酸(C-羧化)	( 285 )
	参考文献	( 287 )
<b>第十二章</b>	<b>氧化</b>	<b>( 288 )</b>
12.1	概述	( 288 )
12.2	空气液相氧化	( 288 )
12.2.1	反应历程	( 288 )
12.2.2	烃类自动氧化的产物	( 289 )
12.2.3	自动氧化的主要影响因素	( 290 )
12.2.4	空气液相氧化的优缺点	( 292 )
12.2.5	有机过氧化氢物的制备及其应用——制取酚类和环氧化剂	( 292 )
12.2.6	醇的制备	( 293 )
12.2.7	环烷醇酮混合物的制备	( 294 )
12.2.8	羧酸的制备	( 294 )
12.2.9	苯甲酸的氧化脱羧制苯酚	( 295 )

12.2.10 醛类的制备	( 296 )
12.3 空气的气固相接触催化氧化	( 297 )
12.3.1 优缺点	( 297 )
12.3.2 醛类的制备	( 297 )
12.3.3 羧酸和酸酐的制备	( 298 )
12.3.4 葱的氧化制葱醌	( 300 )
12.3.5 氢氧化法制腈类	( 300 )
12.3.6 乙烯的环氧化制环氧乙烷	( 300 )
12.4 化学氧化	( 302 )
12.4.1 优缺点	( 302 )
12.4.2 化学氧化剂的类型	( 302 )
12.4.3 高锰酸钾	( 302 )
12.4.4 二氧化锰	( 303 )
12.4.5 三价硫酸锰	( 304 )
12.4.6 重铬酸钠	( 304 )
12.4.7 硝酸	( 304 )
12.4.8 过氧化氢(双氧水)	( 305 )
参考文献	( 307 )
<b>第十三章 水解</b>	<b>( 309 )</b>
13.1 概述	( 309 )
13.2 脂链上卤基的水解	( 309 )
13.2.1 乙烯的氯化水解制环氧乙烷	( 309 )
13.2.2 丙烯的氯化水解制环氧丙烷	( 310 )
13.2.3 丙烯的氯化水解制1,2,3-丙三醇(甘油)	( 310 )
13.2.4 苯氯甲烷衍生物的水解	( 311 )
13.3 芳环上卤基的水解	( 312 )
13.3.1 氯苯的水解制苯酚	( 312 )
13.3.2 多氯苯的水解	( 313 )
13.3.3 硝基氯苯类的水解	( 313 )
13.3.4 葱醌环上卤基的水解	( 314 )
13.4 芳磺酸及其盐类的水解	( 314 )
13.4.1 芳磺酸的酸性水解	( 314 )
13.4.2 芳磺酸盐的碱性水解(碱熔)	( 314 )
13.5 芳环上硝基的水解	( 319 )
13.6 芳环上氨基的水解	( 320 )
13.6.1 氨基的酸性水解	( 320 )
13.6.2 氨基的碱性水解	( 320 )
13.6.3 氨基用亚硫酸氢钠水解	( 321 )
13.7 酯类的水解	( 321 )
13.8 碳水化合物的水解	( 322 )
13.8.1 葡萄糖的制备	( 322 )
13.8.2 戊醛糖和糠醛糖的制备	( 323 )

参考文献 .....	( 323 )
<b>第十四章 缩合</b> .....	( 324 )
14.1 概述 .....	( 324 )
14.1.1 讨论范围 .....	( 324 )
14.1.2 脂链中亚甲基和甲基上氢原子的酸性 .....	( 324 )
14.1.3 一般反应历程 .....	( 324 )
14.2 醛酮缩合反应 (Aldol缩合) .....	( 325 )
14.2.1 催化剂 .....	( 325 )
14.2.2 反应历程 .....	( 325 )
14.2.3 醛醛缩合 .....	( 326 )
14.2.4 酮酮缩合 .....	( 329 )
14.2.5 醛酮交叉缩合 .....	( 330 )
14.3 羧酸及其衍生物的缩合 .....	( 331 )
14.3.1 Perkin反应 .....	( 331 )
14.3.2 Knoevenagel反应 .....	( 332 )
14.3.3 酯酯Claisen缩合 .....	( 334 )
14.3.4 酮酮Claisen缩合 .....	( 335 )
14.3.5 亚甲基活泼氢与卤烷的反应 .....	( 336 )
14.3.6 Darzens缩合 .....	( 337 )
参考文献 .....	( 338 )
<b>第十五章 环合</b> .....	( 339 )
15.1 概述 .....	( 339 )
15.2 形成六员碳环的环合反应 .....	( 341 )
15.2.1 蒽醌及其衍生物的制备 .....	( 341 )
15.2.2 苯绕蒽醌的制备 .....	( 343 )
15.3 形成含一个氧原子的杂环的环合反应 .....	( 344 )
15.3.1 四氢呋喃的制备 .....	( 344 )
15.3.2 氧茛及其衍生物的制备 .....	( 346 )
15.3.3 香豆素及其衍生物的制备 .....	( 347 )
15.4 形成含一个氮原子的杂环的环合反应 .....	( 350 )
15.4.1 吡咯及其衍生物的制备 .....	( 350 )
15.4.2 吲哚及其衍生物的制备 .....	( 351 )
15.4.3 吡啶和烷基吡啶的制备 .....	( 353 )
15.4.4 吡啶酮衍生物的制备 .....	( 356 )
15.4.5 喹啉及其衍生物的制备 .....	( 358 )
15.5 形成含两个氮原子的杂环的环合反应 .....	( 359 )
15.5.1 吡啶酮衍生物的制备 .....	( 359 )
15.5.2 苯并咪唑衍生物的制备 .....	( 360 )
15.5.3 嘧啶衍生物的制备 .....	( 364 )
15.6 三聚氰酰氯的制备 .....	( 366 )
15.7 形成含一个氮原子和一个硫原子的杂环的环合反应 .....	( 366 )
15.7.1 噻唑衍生物的制备 .....	( 366 )

15.7.2 苯并噻唑衍生物的制备	( 367 )
参考文献	( 369 )
<b>第十六章 聚合反应</b>	<b>( 370 )</b>
16.1 概述	( 370 )
16.1.1 基本概念	( 370 )
16.1.2 聚合物的特征	( 371 )
16.1.3 聚合物的分类	( 371 )
16.2 缩合聚合	( 372 )
16.2.1 缩聚反应分类	( 372 )
16.2.2 缩聚反应的一般特征	( 374 )
16.2.3 反应历程	( 374 )
16.2.4 影响因素	( 375 )
16.3 加聚反应	( 376 )
16.3.1 反应特征	( 376 )
16.3.2 加聚反应类型	( 376 )
16.3.3 自由基加聚反应历程	( 377 )
16.3.4 自由基加聚反应影响因素	( 379 )
16.3.5 离子型加聚反应	( 379 )
16.4 共聚合反应	( 380 )
16.4.1 特点	( 380 )
16.4.2 共聚物的分类	( 381 )
16.4.3 反应历程	( 381 )
16.4.4 单体在共聚反应中的相对活性	( 382 )
16.5 聚合物的化学反应	( 383 )
参考文献	( 383 )

# 第一章 绪 论

## 1.1 精细化工的范畴

生产精细化学品的工业，通称精细化学工业，简称精细化工。所谓精细化学品，一般指的是批量小、纯度或质量要求高，而且利润高的化学品。最早的精细化工行业，例如染料、医药、肥皂、油漆、农药等行业，在19世纪前就已出现。随着科学技术的不断发展，一些新兴的精细化工行业正在不断出现。例如，到1981年列入日本《精细化工年鉴》的精细化工行业共有34个，即医药、兽药、农药、染料、涂料、有机颜料、油墨、催化剂、试剂、香料、粘合剂、表面活性剂、化妆品、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、稳定剂、塑料添加剂、石油添加剂、饲料添加剂、食品添加剂、高分子凝聚剂、工业杀菌防霉剂、芳香防臭剂、纸浆及纸化学品、汽车化学品、脂肪酸及其衍生物、稀土金属化合物、电子材料、精密陶瓷、功能树脂、生命体化学品和化学促进生命物质等。由此可见，精细化工的范畴相当广泛。

## 1.2 精细化工的特点

精细化学品在量和质上的基本特点是小批量、多品种、特定功能和专用性质。精细化学品的全生产过程，除了化学合成（包括前处理和后处理）以外，还涉及到剂型（制剂）和商品化（标准化）两部分。这就导致精细化工必然要具备以下特点：

（1）高技术密集度 因为精细化工涉及到各种化学的、物理的、生理的、技术的、经济的等多方面的要求和考虑。

（2）多品种 例如，根据《染料索引》（Colour Index）1976年第三版的统计，共包括不同化学结构的染料品种5232个，其中已公布化学结构的1536个。主要国家经常生产的染料品种在2000个以上。

（3）综合生产流程和多用途、多功能生产设备 由于精细化工品种多、批量小，并经常更换和更新品种，为了取得高经济效益，目前许多工厂已采用上述措施。

（4）商品性强，市场竞争激烈。

（5）新品种开发成功率低、时间长、费用高。

（6）技术垄断性强、销售利润高、附加价值高。

## 1.3 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一个组成部分。其作用主要有以下几方面：

（1）直接用作最终产品或它的主要成分 例如，医药、兽药、农药、染料、颜料、香料、味精、糖精等。

（2）增加或赋予各种材料以特性 例如，塑料工业所用的增塑剂、稳定剂等各种助

1107045



剂。彩色照像所用的成色剂、显影剂和增感剂等。

(3) 增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收 例如, 选种、浸种、育秧、病虫害防治、土壤化学、改良水质、果品早熟、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 例如, 保障和促进人类健康、提供优生优育条件、保护环境清洁卫生、以及为人民生活提供丰富多彩的衣食住行等享受性用品, 都需要添加精细化学品来发挥其特定功能。

(5) 促进技术进步 例如, 电子液晶显示器所用的液晶染料、电传纸所用的热敏热料、功能树脂、人造器官、化学促进物质等对于科学技术的进一步发展都起了重要作用。

(6) 高经济效益 这已影响到一些国家的技术经济政策, 把精细化工视为生财和聚财之道, 不断提高化学工业内部结构中精细化工所占的比重。

## 1.4 本书的讨论范围

有机化工产品按其所起作用 and 相互关系, 大体上可分为三大类: (1) 基本有机原料; (2) 有机中间体; (3) 有机产品。

所谓基本有机原料, 指的是从石油、天然气或煤等天然资源经过一次或次数较少的化学加工而制得的结构比较简单的有机物。例如, 脂肪族的乙烯、丙烯、乙炔、一氧化碳; 芳香族的苯、甲苯、二甲苯、萘和蒽等十余种。

所谓中间体, 指的是将基本原料经进一步化学加工而制得的结构比较复杂, 但还不具有特定用途的有机物。例如, 脂肪族的甲醇、乙醇、乙酸、乙醛、丙酮、丙烯腈、环氧乙烷、氯乙烷、氯乙酸、甲胺、二甲胺等、芳香族的异丙苯、苯酚、氯苯、硝基苯、苯胺、2-萘酚、蒽醌等。

所谓有机化工产品, 指的是将有机中间体再经过化学加工而制得的有特定用途的有机物。例如, 医药、农药、染料、合成纤维、塑料、合成橡胶以及其他各种精细化学品等。它们都是与广大消费者或使用部门直接见面的有机化工产品。

应该指出, 上述分类并不是绝对的, 例如乙醛和异丙苯既可以列为中间体, 也可以列为有机原料; 而三氯乙醛和水杨酸, 它们主要用作中间体, 但有时也用作有机产品(医药)。在有机化工产品中, 产量最大的是三大合成材料, 即合成纤维、塑料和合成橡胶; 而品种最多的则是精细化学品。

前面已经提到, 精细化学品的行业很多, 其中许多行业已经建立了专门的学科, 并且各有许多专著。本书限于篇幅, 主要讨论用于制备精细化学品, 特别是它的中间体所涉及的主要单元反应及其理论基础和工艺学基础。

中间体的范围相当广泛, 品种非常多。有些中间体可用于多种类型化工产品的制备。这些通用的中间体, 化学结构一般都比较简单, 例如, 脂肪族的甲醇、乙醇、乙酸, 芳香族的氯苯、苯酚、邻苯二甲酸酐等。它们虽然品种不多, 但生产量都非常大, 常常在综合性大型化工厂生产, 并且有些已属于基本有机合成的范畴。大多数中间体专用于个别几个精细化学品的制备。专用的中间体, 其化学结构比较复杂, 产量比较小, 它们常常和最终的精细化学品配套生产。