

化学知识丛书

蒋挺大 编著

合成化学基础

科学出版社

· 化学知识丛书 ·

合成化学基础

蒋挺大 编著

科学出版社

1992

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书对无机合成、有机合成、高分子合成和生化合成等领域中所涉及的合成化学的基本理论和方法择其要者作了深入浅出的叙述,对合成化学的全貌作了大体的描述。这是迄今第一本以合成化学为题的专业科普图书。丰富的材料和系统的叙述是本书的特点。书中对最新的合成化学成就也作了介绍。

本书可供大专院校师生和具有高中文化程度对化学有兴趣的读者阅读。

· 化学知识丛书 ·

合成化学基础

蒋挺大 编著

责任编辑 王玉生 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年3月第一版 开本:787×1092 1/32

1992年3月第一次印刷 印张:13 3/4

印数:1—2 500 字数:312 000

ISBN 7-03-002674-8/0 · 501

定价: 10.00 元

前 言

化学发展史,就其主体来说,是合成化学的发展史。

古代的炼金术和炼丹术,可以说是合成化学的开端。到19世纪20年代,合成化学进入了一个新时代,1824年,人们由无机物合成了草酸——一种有机物,1828年又由无机物合成了人尿中的尿素,从而宣布了“有机物是不能从无机物来制造”的“活力论”的破产。不久,有机化学理论逐步建立,有机合成逐渐显示出它的威力。20世纪以来,在物理学和其他学科的推动下,合成化学突飞猛进,不断创造奇迹,先是出现了合成橡胶,接着,1928年又出现了合成纤维,1965年人工合成天然蛋白质——结晶牛胰岛素获得成功,1976年又合成出大肠杆菌酪氨酸转移核糖核酸基因,直到1987年合成出了高温超导材料,这些成就,都是合成化学的里程碑,也是现代科学的里程碑。

合成化学不仅仿制了一些自然界存在的物质,而且更多地创造了自然界不存在的物质。许多合成产品,由于原料丰富易得,制造简单方便,加工方式多样,性能千变万化,无论在工业、农业、国防事业,或是在人们的衣、食、住、行各个方面,都显示出了无比的优越性。现在,合成化学又进入了生命科学领域,为揭开生命之谜正起着越来越重要的作用。

合成化学的发展,积累了无数宝贵的经验和资料,为化学理论的创立提供了丰富的素材。例如60年代中期提出的“轨道对称守恒法则”,就是在过去大量合成反应的基础上利用量子化学的知识总结出来的。同时,新的理论的提出,需要大量

的合成工作来证实。理论化学的发展，反过来又推动了合成化学的发展。

本书从纵的方面对无机合成、有机合成、高分子合成和化学与生物学的结合体——生物化学合成，同时又从横的方面对合成的基本理论和方法作了一些介绍。第一章对合成化学所用到的基本理论知识作了扼要的叙述。第二章介绍了无机合成的反应和一些新的合成技术，同时选择有代表性的无机化合物及其产品的合成作了叙述。从第三章到第九章是有机部分，先用三章的篇幅介绍了各类有机物的一般合成方法及近年来发展很快的相转移催化反应新技术和羰基合成，接着分别介绍了合成表面活性剂、合成染料、合成农药和合成药物。这几个方面虽不能反映全部有机合成化学，但许多重要的、有代表性的有机合成工作及产品都已涉及。第十章到第十二章是高分子部分，内容包括合成树脂、合成纤维和合成橡胶。第十三章，从化学的角度描述了生化合成的大体轮廓。

要撰写包括无机合成、有机合成、高分子合成和生化合成这样一本涉及多个领域的书，是十分困难的。作者在北京大学原化学系主任张青莲教授和厦门大学原化学系主任顾学民教授的鼓励下，方敢大胆接受了编写《合成化学基础》一书的任务。顾学民教授审查并修改了写作提纲。作者由衷感谢陆德培教授对书稿认真的审阅，感谢科学出版社副编审王玉生先生对作者的鼓励和支持，在编写本书时，作者参考了大量文献，并选用了部分装置图，但限于这套丛书的统一规格的要求，而未一一列出出处，在此也一并向原作者致谢。

如上所述，这本小册子的写作难度很大，肯定会有许多错误，谨请化学界的前辈、同行和广大读者予以批评指正。

蒋挺大

1989年3月

目 录

前言	v
第一章 合成化学的理论基础	1
一 化学反应的特征	1
二 化学反应的速度	3
三 浓度对化学反应速度的影响	4
四 温度对化学反应速度的影响	6
五 活化能	8
六 催化剂和催化作用	11
七 溶剂	14
第二章 无机物和配位化合物的合成	18
一 无机合成的规律	18
二 酸的合成	23
三 碱的合成	28
四 合成氨与氮肥	32
五 无机发光材料	34
六 合成云母	36
七 维尔纳配位化合物	37
八 金属羰基化合物	42
九 化学气相淀积	43
十 陶瓷材料和超导材料	47
第三章 各类有机物的一般合成方法	53
一 烷烃	53
二 烯烃	56
三 炔烃	62
四 芳香族化合物	65

五	卤代烃·····	75
六	醇类·····	78
七	醚类·····	83
八	羧酸·····	84
九	酯、酰卤、酸酐、酰胺与脲·····	88
十	醛和酮·····	91
十一	胺·····	95
十二	重氮和偶氮化合物·····	100
十三	酚类·····	102
十四	金属有机化合物·····	104
第四章	相转移催化——有机合成新技术·····	110
一	原理·····	110
二	催化剂·····	112
三	催化剂的结构·····	116
四	溶剂·····	120
五	置换反应·····	122
六	取代反应·····	127
七	加成反应·····	135
八	缩合反应·····	138
九	消除反应·····	140
十	卡宾的制备与反应·····	142
十一	Wittig-Horner 反应·····	147
十二	氧化反应·····	150
十三	还原反应·····	152
第五章	羰基合成·····	155
一	羰基合成反应·····	156
二	羰基合成产物的氢化·····	161
三	羰基合成产品和精细化学品·····	165
第六章	合成表面活性剂·····	171
一	阴离子表面活性剂·····	171
二	阳离子表面活性剂·····	178

三	非离子表面活性剂	185
四	两性离子表面活性剂	188
第七章	合成染料	192
一	还原染料	193
二	分散染料	201
三	活性染料	208
四	阳离子染料和碱性染料	213
五	酸性染料和中性染料	215
六	直接染料	218
七	硫化染料	221
八	冰染染料	222
九	有机颜料	224
第八章	合成农药	227
一	有机氯农药	227
二	有机磷农药	237
三	氨基甲酸酯类农药	243
四	拟除虫菊酯	250
第九章	合成药物	262
一	前列腺素	262
二	氯霉素	268
三	盐酸小蘗碱(盐酸黄连素)	273
四	咖啡因	276
五	维生素A	278
六	甲基炔诺酮	282
第十章	树脂的合成	285
一	高分子的合成方法	285
二	酚醛树脂	292
三	环氧树脂	295
四	聚碳酸酯	297
五	聚氯乙烯树脂	298
六	聚苯乙烯	300

七	聚甲基丙烯酸酯	301
八	离子交换树脂	302
第十一章 纤维的合成		308
一	聚酰胺纤维	310
二	聚酯纤维	316
三	聚丙烯纤维	319
四	聚丙烯腈纤维	321
五	聚乙烯醇纤维	324
六	碳纤维	328
第十二章 橡胶的合成		333
一	丁苯橡胶	334
二	顺丁橡胶	337
三	合成“天然橡胶”	344
四	氯丁橡胶	347
五	乙丙橡胶	350
六	丁腈橡胶	355
七	硅橡胶	358
八	聚氨酯橡胶	363
九	液体橡胶	369
十	无机橡胶	373
第十三章 生物化学合成		378
一	生物工程与化学合成	378
二	生物催化剂——酶	380
三	多肽和蛋白质	389
四	核酸	410
五	碳水化合物	417

第一章 合成化学的理论基础

一 化学反应的特征

化学反应，就是通常说的化学变化。化学变化与物理变化是本质上不同的两类变化。

化学变化的特征是发生了质变，就是在一定条件下从一种物质转变为另一种或几种物质，或者是两种或多种物质在一定条件下转变成一种或其他多种物质。例如，白磷在空气中自燃，变成五氧化二磷；金属钠遇到水，就产生氢气和氢氧化钠；盐酸和氢氧化钠加到一起会形成氯化钠和水。无机化学反应是这样，有机化学反应亦是如此，例如，乙醇氧化会变成乙醛，再进一步氧化，则变成乙酸，乙酸和乙醇反应后生成乙酸乙酯，乙炔和氯化氢能生成氯乙烯。高分子化学反应则更明显，例如气态的乙烯聚合，会形成固态的聚乙烯树脂，分子量可达到几十万、几百万，异戊二烯经特殊的聚合方法会变成与天然橡胶一样的聚异戊二烯（即合成天然橡胶）。生物体内的生物化学反应是十分有趣的，例如，我们吃进去的淀粉，会在酶的作用下水解成葡萄糖，而葡萄糖又会被氧化为二氧化碳和水。

水变成蒸汽，其化学成分仍然是水，水变成冰，其化学成分也还是水。尽管状态改变了，但并没有发生质的变化，因此，这些都属于物理变化。

正因为化学变化会产生新的化学物质，因此，化学反应千变万化，自然界存在的物质数量巨大。迄今为止虽然只发现

了 109 种化学元素, 但由它们组成的无机物却有几万种, 而有机化合物更多达 300 万种, 高分子化合物和生命物质更不计其数。由于人们正在不断地掌握人工合成技术, 许许多多自然界本来不存在的物质, 也越来越多地被人们合成出来, 自然界存在的一些特殊物质, 也由人们不断地合成复制出来。现在全世界每年要合成出 30 万种新化合物。

化学变化的另一个特点是在变化进行时还伴随着能量的变化。能量变化的形式大都是热量的变化, 也可能是光能或电能。有的化学反应要吸收能量, 例如需要加热才能进行的反应, 就是要从外界给反应物质提供热能, 不提供热能, 反应就不会进行或进行得非常缓慢。有的反应又会放出热量, 如酸和碱的中和反应往往伴有放热现象。有的反应则会放光, 如许多有机物的燃烧、磷的燃烧等。同时, 有的反应又要吸收光, 如植物的光合作用, 二氧化碳和水需要在光照的前提下经叶绿素的作用才会形成葡萄糖和淀粉。有人早就做过实验, 在黑暗中的绿叶植物是不会进行光合作用的。至于电解反应则均需输入电能, 而化学电源则又是利用化学反应产生电能。

化学变化总会伴随着物理变化, 然而物理变化却不一定会同时会发生化学变化。

物质之间的化学反应, 实际上就是原子和原子团之间进行化合或分解, 从而实现物质的转化。从本质上讲, 化学反应就是旧化学键断裂和新化学键生成的过程。过去, 化学家只能用实验事实来描述化学反应的本质过程。现在, R. B. Woodward 和 R. Hoffmann 总结归纳了大量实验事实, 提出了分子轨道对称守恒原理, 福井谦一提出了前线轨道理论, 从分子的微观结构阐明了化学反应的过程和机理, 从而对一些化学反应的本质过程能从理论上进行描述, 这就减少了很

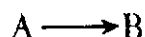
大的盲目性,能使合成化学工作者少走许多弯路。

二 化学反应的速度

化学反应的速度,对于合成化学来说,是十分重要的问题。各种化学反应的速度,千差万别,有的在瞬间就能完成,有的经过数年甚至数十年也只是进行了一小部分。例如,炸药的燃烧反应是在爆炸的一瞬间进行的,酸和碱的中和反应也非常迅速。沉淀反应就比较缓慢,大部分氧化还原反应可能进行得更缓慢些,而许多有机化学反应、生物体内的生物化学反应,需要时间更长一些。

无论是在实验室想合成一种化合物,还是工业生产上生产一种化工产品,我们总是要采取各种措施来增加反应速度,增加产物的产量。正是出于这样的目的,对于与正反应同时发生的副反应,则要采取措施限制它的发生或减缓它的速度,减少副产物的生成。

一般说来,化学反应的速度是指在单位时间内反应物的浓度或生成物的浓度的变化。若以A表示反应物,以B表示生成物,它们的浓度以 c_A 和 c_B 表示,那末



在一定时间($t_2 - t_1$)内,A浓度的减少和B浓度的增加,都代表该反应在该时间内的平均反应速度 \bar{v} ,即

$$\bar{v} = - \frac{(c_2 - c_1)_A}{t_2 - t_1}$$

或

$$\bar{v} = \frac{(c_2 - c_1)_B}{t_2 - t_1}$$

如果 $t_2 - t_1$ 是单位时间,则此时A或B的浓度变化就可表示为反应在这一时间的反应速度。例如,反应物A在 t_1 时的浓

度 c_A 为 1 摩尔/升, 反应 1 秒钟后(即到 t_2), 测得 c_A 为 0.98 摩尔/升, 那末, 这个反应在 t_1 到 t_2 的 1 秒钟内, 反应物 A 的浓度减少了:

$$(c_2 - c_1)_A = 0.98 - 1 = -0.02 \text{ (摩尔/升)}$$

也就是说, 有 0.02 摩尔/升的 A 发生了变化, 所以此时的反应速度为 0.02 摩尔/升·秒。

需要指出的是, 我们在讲反应速度的时候, 往往包含着两个意思, 一是指反应由开始至结束的时间长短, 就此来说明反应的快慢; 另一是指在反应过程中的某一瞬间, 反应物浓度的减少或生成物浓度的增加, 即:

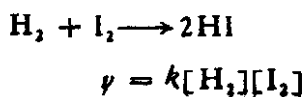
$$v = -\frac{dc_A}{dt} \text{ 或 } v = \frac{dc_B}{dt}$$

事实上, 有许多反应, 它的初始阶段、中间阶段和终止阶段的反应速度是很不一样的, 也就是说, 在反应的整个过程中, 每一个瞬间的反应速度是不同的, 这在高分子聚合反应中最为突出。

对一个合成化学工作者来说, 考虑化学反应速度, 也就是要研究反应进行的条件, 即浓度、温度、压力、介质、催化剂、辐射、少量杂质, 甚至反应容器的形状、材质等等对反应速度与反应方向(正反应或逆反应)的影响。

三 浓度对化学反应速度的影响

1865 年, H. H. Бекетов 提出化学反应速度与反应物浓度之间有一个定量关系, 即化学反应速度与反应物浓度的乘积成正比。例如反应:



式中 k 为这个反应的反应速度系数。

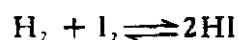
1867年, Guldberg 和 Waage 进一步把上述定量关系中反应物的浓度概念用摩尔浓度来表达, 这样, 这种定量关系就能更好地在实验中应用。

上述定量关系, 称之为质量作用定律。根据质量作用定律, 一个化学反应的速度, 取决于其反应速度系数 k 和反应物浓度的乘积, 其中的 k 值, 是从实验中测出的。每一个反应都有自己特定的 k 值, 不同的反应具有不同的 k 值, 即使同一反应, 只要反应条件改变, k 值也就不一样。

必须指出, 质量作用定律只适用于每一个简单的基本反应, 对于有些表面看来是一步反应, 而实际是两步(或两步以上)的反应, 是不能随便使用的。

一个化学反应, 如果反应生成物中有气体或沉淀生成, 那末, 通常认为这种反应是能进行到底的(当然, 如果反应是在封闭体系中进行, 即使有气体产生, 由于不能导出, 这样的反应也不能进行到底)。这种能进行到底的反应, 可认为是不可逆反应或叫单向反应, 也可称为完全反应。

不难理解, 一个反应在进行的时候, 一方面是反应物不断被消耗, 反应物浓度不断降低; 另一方面, 生成物不断产生, 它们的浓度越来越大, 在该反应条件下, 生成物之间也会发生反应, 实际上就是正反应的逆反应, 其生成物就是正反应的反应物, 例如



当 HI 不被导出时, 它就要分解, 变成 H_2 和 I_2 。

因此, 所谓单向反应, 实际上就是在该反应条件下逆反应进行得十分缓慢, 正、逆反应速度相差太大, 以致于逆反应可以忽略不计。人们总是希望一个合成化学反应不发生逆反应, 这样可以获得最高的收率。然而, 许多反应都存在着不可忽

略的逆反应,因此,合成化学工作者必须采取各种手段避免以及降低逆反应(当然还有许多副反应)的影响。

对于一个可逆的平衡反应:

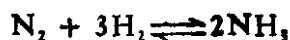


增加A或B的浓度可以使平衡向右移动,增加C或D的浓度则使平衡向左移动;同样,降低某一反应物(或生成物)的浓度,也能改变平衡点。实际上,产生气体或沉淀的反应之所以是单向反应,就是因为由于气体或沉淀的生成,避免了逆反应的发生。

提高反应物的浓度是提高转化率的一个办法,但如果这种反应物比较贵重,则这种办法就不可取了,这一点在工业生产上尤其重要。

将反应产物之一在生成后立即分离出去或转移到另一相中去,也是提高转化率的一个办法,只要不造成工艺上的太大麻烦,工业生产上最好采用这种办法。

此外,对于气体反应,如果反应前后分子数不等时,则增大反应的压力会有利于向分子数小的反应方向进行,例如氨的合成反应:



1分子的氮与3分子的氢(加起来是4分子)生成2分子的氨,也就是4体积的反应气体转变为2体积的生成气体,这时,增加总压力就有利于氨的合成。工业生产上氨的合成就是在压力下进行的。

四 温度对化学反应速度的影响

有些反应是吸热的,有些反应是放热的。对于一个平衡反应,如果正反应是放热的,则其逆反应肯定是吸热的,而且

放出的热量与吸收的热量在数值上相等。相反，如果正反应是吸热的，则其逆反应必定是放热的。这是 **Lavosier-Laplace** 的热化学基本定律。

升高反应温度有利于吸热反应的进行，能使反应速度增加；若反应是放热反应，显然，升高温度对反应是不利的。因此，升高温度使反应的平衡向吸热的一方移动，升温越高，反应的转化率就越高。总之，升高温度，不但能增加吸热反应的反应速度，而且能提高单位时间内反应的转化率。

对于放热反应，把反应体系放出的热量不断地排出（例如用冷水浴或冰浴使之降温），则有利于反应的进行。同样，因其逆反应是吸热反应，降低温度就会抑制逆反应。这样，降低反应温度虽然能使反应的平衡有利于正反应（放热反应），能提高产物的收率。但是，由于反应速度受温度的制约，反应温度低，反应速度就低，因此，降低反应温度能提高放热反应的转化率，但反应时间延长，这样就会影响单位时间内的产量。

合成化学工作者追求的目标，既要提高产物在单位时间内的产量（这在工业生产上是非常重要的），即要设法提高反应速度，又要提高反应的转化率。这两个方面往往是很矛盾的（如上述的放热反应）。若转化率不高，会产生很多问题，如果产物易于分离提取，则产率低，只关系到生产成本；如果产物不易分离，则会给分离提纯带来很多麻烦，要延长工艺流程，增加设备和投资，提高产品成本。事实上，若不是制取一种特殊的产物，转化率不高、又不易分离提纯产物的反应是不可取的。

绝大多数的化学反应，都是反应温度越高，反应速度越快。范特荷甫归纳出一个近似的规律，即：通常的反应，温度每升高 10°C ，反应速度大约增加 1 倍。但也有增加 2—4 倍，甚至更高的。例如蛋白质的变性作用，温度升高 10°C ，速度

增加近 50 倍。还有的反应,温度升高,反应速度反而变小。

一般来说,温度对反应速度的影响是很复杂的,大致有下列五种情况:

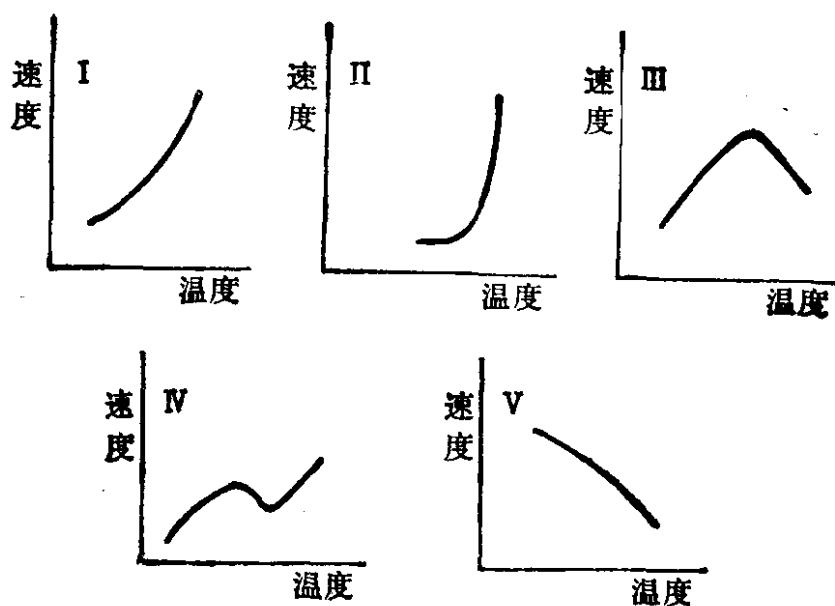


图 1-1 反应速度与温度的关系的类型

- (I) 是通常的一种类型;
- (II) 是爆炸反应类型,当反应温度升高至燃点时,速度瞬间增大;
- (III) 是接触氢化反应和酶反应类型;
- (IV) 是如碳的氧化反应;
- (V) 如 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

五 活 化 能

发生化学反应,首要条件是必须使反应物分子间互相碰撞并发生作用,形成新的分子。在一定的温度下,反应物的绝大部分分子具有一定的平均能量。只有那些超出平均能量的分子,并达到一定的数量,才有可能发生作用,这些分子称为活化分子。要使具有平均能量的分子变为活化分子所需的能量称为活化能。我们前面讨论了浓度对化学反应的影响,不