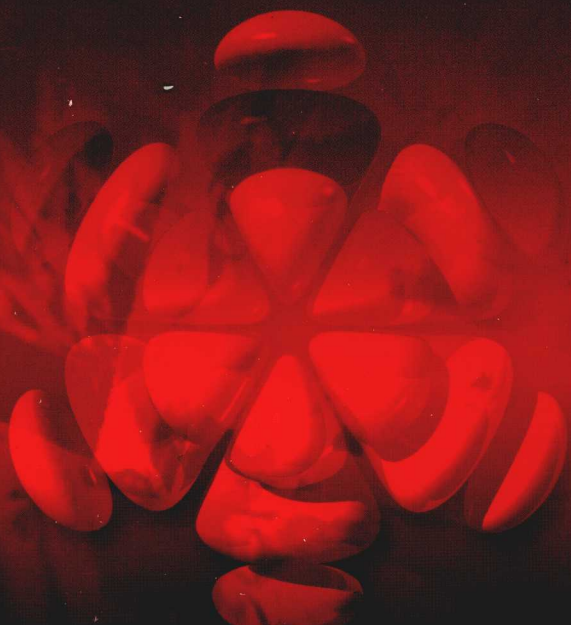




中等职业学校教材

YOUJI HECHENG
DANYUAN
GUOCHENG



有机合成单元过程

(第二版)

田铁牛 主编



化学工业出版社



中等职业学校教材

YOUJI HECHENG
DANYUAN
GUOCHENG



有机合成单元过程

(第二版)

田铁牛 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是在第一版基础上修订而成。主要内容包括磺化、硝化、卤化、氧化、还原、烷基化、酰化、重氮化及其转化、缩合等,按工作任务分章叙述。并对第一版内容进行精选和重组,删去单元反应理论基础一章,删减反应机理叙述;增加合成岗位需要的化学、化工以及工艺基础等内容作为第一章,增加岗位操作及工艺技术的内容,并对有机合成新技术和新工艺作了简明介绍。第二版各章增加了学习导航、本章小结等,使之具有实用性、拓展性,便于自学。

本教材按照中职培养目标,从企业生产一线岗位群任职要求出发,基于岗位群任职要求,力求贴近生产、贴近实际,体现职业教育特点。本书可供化工中精细化工及相关工艺专业作教材,也可供企业职工培训及从事精细有机合成生产的技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机合成单元过程/田铁牛主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2009. 8
中等职业学校教材
ISBN 978-7-122-05803-4

I. 有… II. 田… III. 有机合成-化工过程-专业学校-教材 IV. TQ202

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 089541 号

责任编辑: 旷英姿 李姿娇
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 14³/₄ 字数 369 千字 2009 年 8 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: 24.50 元

版权所有 违者必究

前言

《有机合成单元过程》第一版自 1999 年 4 月出版以来,为众多中等职业学校师生选为教材或参考书,已经多次印刷发行。

进入 21 世纪,我国化工企业生产一线对高素质、技能型劳动力的需求日益增加,为适应这一需求许多中等职业院校的精细化工、化学制药、有机化工、化学工艺等专业均开设《有机合成单元过程》课程,在有机合成岗位顶岗实习学生,也迫切需要相应的指导教材。

这次再版,编者根据中等职业教育培养目标,从有机合成生产一线岗位任职要求出发,基于有机合成岗位工作任务,对第一版内容进行精选、整合,删去单元反应理论基础章,删减有关反应机理的阐述,增加有机合成岗位需要的合成化学、化工工艺基础、生产岗位工艺操作及安全技术等内容,补充了有机合成工业生产实例;对全书内容进行了必要的修改、勘误,补充增加了习题,力求贴近生产、贴近实际,体现职业教育特点,方便教学。再版后全书仍按磺化、硝化、卤化、氧化、还原、烷基化、酰化、重氮化及其转化、缩合等任务分章叙述;为方便教学,各章增加学习导航、本章小结和复习题,便于自学。

本次教材修订是在《有机合成单元过程》多年教学实践基础上进行的,修订过程中广泛征求了职业学校师生和有关企业的意见,特别是从事本课程教学的教师提出了许多宝贵意见。这次修订由河北化工医药职业技术学院田铁牛执笔、统稿和审定,河北化工医药职业技术学院化学与环境工程系主任张雪梅教授审阅全书,河北化工医药职业技术学院张贺、何晓云在资料收集、整理等方面做了大量工作,何晓云执笔编写了绪论,张贺执笔修改了部分章节,做出了宝贵贡献。

本书第一版使用中,得到了许多院校、企业人士的宝贵建议,修订编写中得到了河北有关企业的大力支持协助、得到了河北化工医药职业技术学院领导的关心,更得到了化学工业出版社编辑的大力相助,在此一并致谢。

由于编者水平所限,经此次修订,不妥之处仍在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2009 年 4 月

第一版前言

本书是根据全国化工中专教学指导委员会 1996 年 5 月制定的全日制普通化工中专等专业学校《有机合成单元过程教学大纲》，为化工中专精细化工专业教学编写的教材。

《有机合成单元过程》以有机合成为中心，按单元反应分类，介绍有机化学品合成中常见单元过程的基本原理和应用，分析其影响因素，结合工业实例讨论单元过程的一般技术。全书共分十四章，包括单元反应的理论基础、磺化、硝化、卤化、羟基化、酰化、烷基化、还原、氨基化及芳胺基化、氧化、重氮化和重氮盐转化、缩合、有机合成反应新技术及合成路线设计方法介绍。其中绪论、第一、二、三、四、五、六、七及十三、十四章由河北化工学校田铁牛编写；第八、九、十、十一、十二章由天津化工学校米建国编写。全书由河北化工学校田铁牛主编，北京市化工学校潘茂椿主审。

在本书的编写过程中，河北化工学校张雪梅，天津化工学校林瑞廷、韩玉伟做出了宝贵的贡献，特别是林瑞廷、韩玉伟两位老师在第九、十、十一、十二章的编写中做了大量的工作。谨此表示诚挚的感谢。

1998 年 12 月全国化工中专教学指导委员会在北京召开《有机合成单元过程》审稿会。参加审稿会的有北京市化工学校潘茂椿、录华、朱宝轩，吉林化工学校李雨铭，常州化工学校李耀中、陈群，上海化工学校周健，天津化工学校米建国、林瑞廷，河北化工学校田铁牛。在审稿中，主、参审提出了许多宝贵意见，编者谨向潘茂椿及其他审稿老师表示衷心的感谢。

本书的编写和出版得到了河北化工学校领导、广州市化工学校关贤广校长、北京市化工学校潘茂椿副校长及有关同志和老师的支持和协助，特在此表示感谢。

由于编者水平有限，且时间仓促，书中不妥之处甚至缺点错误，恳请使用此书的教师及广大读者批评指正。

编者
1999 年 4 月

目 录

绪论	1		
一、有机合成及其发展	1	三、本课程性质、内容与教学建议	3
二、有机合成单元过程及其岗位群	2	复习题	3
第一章 概论	4		
第一节 有机合成化学基础	4	五、有机合成的反应效率	16
一、有机合成的化学概念	4	六、环境与安全	17
二、有机合成的化学物质	7	第三节 合成反应器及其操作方式	18
三、有机合成的反应类型	8	一、合成反应器的类型	18
四、有机合成的主要影响因素	8	二、合成反应器的操作方式	21
五、有机合成的溶剂	9	第四节 有机合成的催化剂	21
六、化学计量学基本知识	10	一、催化剂及其分类	22
第二节 有机合成工艺学基础	12	二、催化剂的工业指标	23
一、原辅料、中间体及产物	12	三、催化剂的使用与储运	24
二、转化率、选择性与收率	12	本章小结	25
三、生产能力与生产强度	14	复习题	26
四、原材料消耗定额	15		
第二章 磺化	29		
第一节 磺化任务	29	三、氯磺酸法	39
一、任务综述	29	四、其他磺化法	40
二、目的与产品	29	五、磺化后分离操作	41
三、磺化剂	30	第四节 工业磺化过程	42
第二节 磺化原理	32	一、2-萘磺酸的生产	42
一、磺化过程的解释	32	二、十二烷基苯磺酸钠的生产	43
二、主要影响因素	33	三、对乙酰氨基苯磺酰氯的生产	44
第三节 磺化方法	36	本章小结	46
一、过量硫酸磺化法	36	复习题	48
二、三氧化硫磺化法	37		
第三章 硝化	49		
第一节 硝化任务	49	第三节 混酸硝化	58
一、任务综述	49	一、混酸的配制	59
二、硝化剂	49	二、硝化反应设备与操作	61
三、硝化方法	51	三、硝化液的分离	63
第二节 硝化原理	53	四、硝基苯的生产	64
一、硝化过程的解释	53	五、硝化安全技术	66
二、硝化过程的影响因素	56	第四节 亚硝化	67

一、酚类亚硝化	68	本章小结	69
二、芳仲胺和芳叔胺的亚硝化	68	复习题	70
第四章 卤化	71		
第一节 卤化任务	71	一、用卤素加成	83
一、任务综述	71	二、用卤化氢加成	84
二、目的与产品	72	三、用其他卤化物加成	85
三、卤化剂	73	第四节 置换卤化	87
第二节 取代卤化	75	一、卤素置换羟基	87
一、芳环上的取代卤化	75	二、氯置换硝基	88
二、芳环侧链取代卤化	78	三、卤素置换重氮基	88
三、烷烃取代卤化	80	四、卤交换	89
四、氯苯的合成	81	本章小结	90
第三节 加成卤化	83	复习题	92
第五章 烷基化	94		
第一节 烷基化任务	94	一、 <i>N</i> -烷基化及其类型	105
一、任务综述	94	二、 <i>N</i> -烷化方法	106
二、烷化剂	95	三、 <i>N</i> -烷基化产物的分离	112
第二节 <i>C</i> -烷基化	95	四、 <i>N</i> -烷基化工业过程	112
一、 <i>C</i> -烷基化的反应特点	95	第四节 <i>O</i> -烷基化及 <i>O</i> -芳基化	114
二、 <i>C</i> -烷基化的催化剂	97	一、 <i>O</i> -烷基化	114
三、 <i>C</i> -烷基化方法	98	二、 <i>O</i> -芳基化	116
四、 <i>C</i> -烷基化工业过程	102	本章小结	118
第三节 <i>N</i> -烷基化	105	复习题	119
第六章 酰化	121		
第一节 酰化任务	121	二、 <i>N</i> -酰化方法	131
一、任务综述	121	三、酰基的水解	135
二、目的与产品	122	四、TDI 的合成	136
三、酰化剂	122	第四节 酯化	137
第二节 <i>C</i> -酰化	122	一、酯化方法	137
一、 <i>C</i> -酰化反应的影响因素	122	二、酯化装置	140
二、 <i>C</i> -酰化方法	126	三、DOP 的生产	141
三、2,4-二羟基二苯甲酮的合成	129	本章小结	143
第三节 <i>N</i> -酰化	130	复习题	144
一、 <i>N</i> -酰化反应及其影响因素	130		
第七章 氧化	146		
第一节 氧化任务	146	二、液相催化氧化过程解释	151
一、任务综述	146	三、主要影响因素	152
二、主要氧化过程及其产品	147	四、液相空气催化氧化的设备	155
三、氧化方法	147	第三节 气相催化氧化	155
第二节 液相催化氧化	148	一、气相催化氧化的工业实例	156
一、液相催化氧化的工业实例	148	二、气相催化氧化过程解释	159

三、主要影响因素	160	二、化学氧化方法	163
四、气相催化氧化的设备	161	三、化学氧化的环境问题	167
五、氧化的安全技术	162	本章小结	167
第四节 化学氧化	163	复习题	168
一、化学氧化剂	163		
第八章 还原	169		
第一节 还原任务	169	四、主要影响因素	175
一、任务综述	169	五、催化氢化工业生产过程	177
二、还原方法	170	第三节 化学还原	181
三、还原生产操作安全	171	一、用活泼金属和供质子剂还原	181
第二节 催化氢化	171	二、用硫化物还原	183
一、催化氢化的方法	171	三、用金属复氢化物还原	185
二、催化氢化过程的解释	172	本章小结	185
三、氢化催化剂	173	复习题	187
第九章 重氮化及重氮盐转化	189		
第一节 重氮化任务	189	第三节 重氮盐转化	195
一、任务综述	189	一、重氮盐的置换	195
二、重氮化目的	189	二、重氮盐的还原	197
三、重氮盐	189	第四节 偶合反应	198
第二节 重氮化	190	一、偶合反应及主要影响因素	198
一、重氮化反应	190	二、偶合工业应用实例	199
二、主要影响因素	191	本章小结	200
三、重氮化操作方法	192	复习题	201
第十章 缩合	202		
第一节 缩合任务	202	三、诺文葛尔 (Knoevenagel) 反应	213
一、任务综述	202	四、柏金 (Perkin) 反应	214
二、缩合的生产原料	202	五、达村斯 (Darzens) 反应	214
三、缩合生产装置	203	第四节 成环缩合	216
第二节 醛酮缩合	203	一、普林斯 (Prins) 反应	216
一、醛醛缩合	203	二、狄尔斯-阿德尔 (Diels-Alder)	
二、酮酮缩合	205	反应	217
三、氨甲基化	207	三、形成六员碳环的缩合	219
四、醛酮与醇缩合	208	四、形成杂环的缩合	220
第三节 羧酸及其衍生物缩合	209	本章小结	222
一、羧酸酯缩合	210	复习题	223
二、酮酯缩合	212		
参考文献	225		

绪 论

一、有机合成及其发展

有机合成是依据具有某种性能的分子结构，利用化学方法将单质、简单的无机物或有机物合成结构比较复杂、性能比较优越的有机物的过程。

有机合成在研究化合物的结构和性质、开发新材料等方面具有重要作用；更重要的是为人们提供各种各样的有机化工产品，如医药、农药、染料、感光材料等。目前全世界已有化学品达 700 万种，作为商品上市的有 10 万余种，经常使用的有 7 万多种，而且每年全世界新出现的化学品有 1000 多种。

有机化工（也称有机合成工业）是以有机合成化学为基础建立的。19 世纪中叶，钢铁工业带动炼焦工业发展，以炼焦副产品煤焦油中提取的苯、二甲苯、萘、蒽、苯酚等为原料，相继合成了染料、香料、糖精、炸药等。1828 年，德国化学家维勒（Wohler），以人工方法用无机物合成尿素。1845 年，德国化学家柯尔贝（H. Kolbe）合成乙酸。1854 年法国化学家柏赛罗（M. Berthelot）合成油脂。1856 年，柏金（Perkin）以苯胺为原料，合成染料——苯胺紫。1892 年，威尔伦（Willeam）发明石灰与焦炭生产电石技术，为乙炔的制造提供了原料，随后以乙炔为原料，相继合成了乙醛、乙酸、氯乙烯、丙烯腈等产品。20 世纪，石油化学工业迅速发展，80%~90% 的有机化工产品是以石油、天然气为原料合成的，合成树脂、合成纤维、合成橡胶几乎全部来自石油化工。

在长期的发展过程中，有机化工逐渐形成了基本有机化工和精细化工两大分支。基本有机化工是以石油、天然气、煤和生物质等天然物质为原料，合成结构比较简单的有机化合物，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、二甲苯等基本有机化工产品。精细化工是以基本有机化工产品、无机化工产品为原料，合成结构比较复杂、具有特定用途的精细化学品。这类化学品专用性强、品种多、产量较小、技术含量高、产品附加值高，广泛涉及医药、农药、染料、涂料、表面活性剂、纺织、印染、造纸添加剂、塑料、橡胶助剂、石油助剂等领域。

化学加工是化工生产的重要化学过程 and 核心技术。有机化工的化学加工，一般分为三个层次。一是以石油、天然气、煤等天然资源为原料，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的第一加工层次；二是以上述基本有机化工产品为原料，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的第二加工层次；三是以基本有机化工产品为原料，进一步合成具有特定功能的最终产品或具有某种用途的中间体，例如各种化学原药或中间体、农用化学品及其中间体、染料及其中间体、表面活性剂、涂料、胶黏剂等第三加工层次。

随着科学技术的进步，有机合成向工艺技术绿色化、装置大型化和多功能化、自动化方向不断发展，成为现代化学工业的重要组成。基本有机合成、天然化合物合成、元素有机物合成以及高分子化合物合成，成为现代有机合成的主要发展方面，有机合成已成为制造新型化合物和特殊材料的主要手段之一，是化学工业重要的加工技术之一。

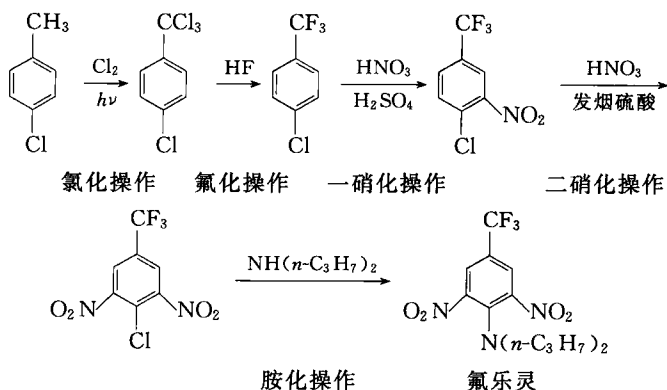
二、有机合成单元过程及其岗位群

有机合成单元过程，最早是由美国化学家格罗金斯 (P. H. Groggins) 提出的。1928 年格罗金斯根据有机合成反应的共性，提出单元过程 (Unit Process) 概念，将有机合成反应分为硝化、胺化、卤化、磺化等单元过程。这一划分，反映了有机合成单元反应的一般规律、特点和方法。可以说是长期生产实践和科学研究的结晶，也是有机合成化学与化学工程结合的发展。

从化学结构看，精细化学品的碳链（脂环）骨架、芳环（芳杂环）上常含有一个或几个取代基，这些取代基赋予或增强化合物的某些性质。因此，在有机物分子中导入（取消）或转化某种取代基制造新的化合物，或者是改变原有分子骨架、合成新的碳环或杂环的化学单元操作，成为精细化学品及其中间体生产的重要方法。

一个精细化学品或中间体，可由不同的路线合成。合成所需单元过程，不外乎卤化、磺化和硫酸酯化、硝化和亚硝化、烷基化、酰化、氧化、还原、氨解和胺化、重氮化和重氮基的转化、羟基化、缩合与环合等。例如卤化、磺化、硝化等是将取代基引入碳链骨架、芳环上；羟基化、还原、重氮化、*N*-酰化和氨解等是将原有取代基转化为其他取代基；改变原化合物的碳链骨架，则有 *C*-烷基化、*C*-酰化、氧化、缩合等单元反应。这些单元反应的工业实施方法，是各种类型的单元反应和化工单元操作的科学组合，即有机合成的单元过程。

例如，芽前除草剂氟乐灵的生产是由氯化、氟化、硝化、胺化等单元过程以及过滤、洗涤、干燥等化工单元操作组成：



在精细化学品及其中间体生产过程中，各单元过程的应用频率见表 0-1。

表 0-1 有机合成各类单元过程的应用频率

单元过程(频率)	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	—
水(或溶剂)解/%	4.9	12.3	4.38	—	2.8	—
其他/%	26.5	9.0	29.77	21.14	12.9	7.2

在化工生产领域里,根据生产任务的需要,精细化工或有机合成常分为卤化岗、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,按照我国化工职业特殊工种分类,这些岗位统称有机合成岗位,从业人员的工种为有机合成工。本教材面向职业院校精细化工及其相关专业的学生——有机合成岗位群的一线生产者。

三、本课程性质、内容与教学建议

《有机合成单元过程》是精细化工及其相关专业的一门主干专业课程,以有机合成中最重要的磺化、硝化、卤化、烷基化、酰基化、羟基化、氨解及氨基化、重氮化及重氮盐的转化、氧化、还原、酯化、缩合等为教学内容,讨论单元过程的基本原理、实施方法、控制因素和工业实例,教学重点是有有机合成单元过程的一般规律和特点、合成技术和实施方法。

教学中注意单元反应与单元过程的区别,单元过程主要是应用反应的基本原理,侧重反应的实施,讲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、反应物的浓度与配比、温度等因素的影响,化学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、实施方法和注意事项。

教学中注意本课程与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,结合有机合成实际和工业实例,阐明有机合成单元过程的基本知识、基本理论及技术应用,以绿色化工、清洁生产、环境保护等观点,介绍有机合成的新方法、新技术及新工艺。

本课程教学可分为三个教学单元。第一教学单元为卤化、磺化、硝化;第二教学单元为氧化、还原、胺基化、重氮化及重氮盐的转化;第三教学单元为C-酰化、C-烷基化、缩合。

基于有机合成岗位工作实际和需要,教学应紧密结合专业实验和实训、顶岗实习,注重学生有机合成知识的综合运用、掌握生产工作过程、分析和解决实际问题能力的培养。积极采用多媒体教学手段,增加学生的兴趣、提高教学效果。通过本课程的教学,使学生获得有机合成单元过程的基本知识、基本原理和方法,为从事有机合成生产操作、参与生产管理和产品研发奠定基础。

复习题

1. 你知道什么是有机合成吗?
2. 有机化学工业有几个加工层次?
3. 有机合成岗位群分为哪些合成岗位?
4. 学习有机合成单元过程课程重点掌握哪些内容?
5. 烷基化和酰基化在哪些化工行业应用频率最高?
6. 学习有机合成单元过程课程,你应做哪些准备?

第一章 概 论

学习导航

本章是有机合成单元过程的共性知识，包括有机合成的化学基础、工艺基础、反应器以及催化剂等内容，旨在与选修课程相衔接、与平行课程相联系，为进一步学习有机合成各单元过程奠定基础。

第一节 有机合成化学基础

有机合成是以化学合成为基础，制造有机化工产品过程，有机合成涉及有机化合物、共价键、电子效应和空间效应等知识和概念。

一、有机合成的化学概念

有机合成以石油、天然气和煤等自然资源为原料，生产制造结构比较简单、通用的基本有机化工产品，如乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸、苯酚等；以基本有机化工产品为原料，并使用一些无机物，进一步合成制造结构比较复杂，具有某种特定功能或用途的精细化工产品，这些精细化工产品广泛涉及医药、农药、染料、表面活性剂、各种添加剂或助剂等领域。从化学角度而言，这些工业原料和产品均属于有机化合物。

1. 有机化合物

有机化合物是以碳、氢元素为主，少量氧、氮、卤素、硫、磷等元素构成的含碳化合物（一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属碳化物等少数简单含碳化合物除外）或碳氢化合物及其衍生物的总称。

有机化合物分子中碳原子数目，可以是一个、两个，也可以是多个，乃至成千上万，甚至更多。根据分子中碳数多少，有机化合物分为低碳化合物、高碳化合物和高分子化合物。

有机化合物分子是不同数目的碳原子以共价键形式，结合成链状或环状骨架。按碳原子骨架结构，有机化合物分为链状和环状化合物。链状分子是碳原子连接成直链（或含支链）结构；环状分子是由碳原子相互连接形成的一个或多个环状结构。环状化合物又分为芳香族、脂环族和杂环化合物。芳香族化合物分子具有苯环结构，脂环族化合物分子中不含苯环结构；杂环化合物是含氧、硫、氮等杂原子的环状化合物。烷烃、烯烃、炔烃、环己烷等链状及脂环状有机化合物称为脂肪烃；苯、甲苯、乙苯、异丙苯等含有苯环的化合物称为芳香烃。

根据碳链骨架上的官能团（原子或原子团）不同，有机化合物分为烷烃，烯烃，炔烃，芳香烃，卤代烃，醇，酚，醚，醛，酮，羧酸及其衍生物，含氮、含硫和含磷有机化合物。表 1-1 是常见的有机化工产品（有机化合物）。

表 1-1 常见的有机化工产品

名称	化学结构式	名称	化学结构式	名称	化学结构式
甲烷	CH_4	二甲苯		丙酮	
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$			乙酸	
乙炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$			氯苯	
丙烯		萘		硝基苯	
丁二烯		吡啶		苯胺	
丙烯醛		甲醇	CH_3-OH	苯酚	
苯		乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	苯磺酸	
		乙二醇		苯酐	
		二甲醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$		
甲苯		乙醛			

与无机化合物相比，大多数有机化合物热稳定性差，易燃、易爆，电解质受热易分解，其熔点一般不超过 400℃，大多数不溶于水，具有刺激性和毒害性。

有机化合物化学性质活泼，可发生取代、加成、氧化、还原、聚合等反应。同一条件下，一个有机化合物可同时进行几个不同的反应，产物复杂。反应速率比较缓慢，为加快反应速率、提高反应选择性，常使用催化剂。

2. 官能团

官能团是碳链骨架上的原子或原子团，可以是两种以上原子构成的原子团、碳碳双键或三键、单一元素如卤素。常见有机化合物的官能团及代表化合物见表 1-2。

表 1-2 常见有机化合物官能团及其代表化合物

官能团	代表化合物	官能团	代表化合物	官能团	代表化合物
碳碳双键	丙烯	醇羟基	甲醇、乙醇	磺酸基	十二烷基苯磺酸
碳碳三键	乙炔	羰基	乙醛、丙酮	氨基	苯胺、氨基乙酸
烷基	异丙苯	酚羟基	苯酚	酰基	乙酰乙酸乙酯
羧基	乙酸	卤基	氯乙酸、氯苯	硝基	硝基苯

有机化合物的性质取决于官能团的种类、数目和所处位置。不同官能团可赋予有机化合物不同的性质。例如，卤代烃、醇或酚、醛、羧酸、硝基化合物或亚硝酸酯、磺酸类、胺类的化学性质，分别取决于—X、—OH、—CHO、—COOH、—NO₂、—SO₃H、—NH₂等原子或原子团。卤代烃在碱的水溶液中发生水解反应生成醇，在碱的醇溶液中发生消去反应，得到不饱和烃；醛与银氨溶液发生银镜反应，能与新制的氢氧化铜溶液反应生成红色沉淀，能被氧化成羧酸，能被加氢还原成醇；酚具有酸性可与钠反应得到氢气，酚羟基可使苯环的反应活性提高。

芳环上已有的官能团（取代基），对后进入官能团进入苯环的位置具有制约作用，这种

作用称为取代基的定位效应。在芳烃的取代反应中， $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等基团具有间位定位作用； $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等基团具有邻、对位定位作用。

有机化合物因官能团的位置不同引起的同分异构称官能团的位置异构。同一种原子组成，形成不同官能团的有机物，称为官能团种类异构。相同碳数的醛和酮，相同碳数的羧酸和酯类是不同官能团导致的种类不同的异构。

有机合成的任务是改变有机物分子的骨架，导入或除去一种官能团，或将一种官能团转变为另一种官能团。

3. 共价键

有机化合物是碳、氢、氧、硫、氮等原子以共价键的形式结合而成。共价键是两个相同或不同原子共享一对电子形成的结合力。共价键的键长、键角、键能等决定了化合物的性质。

键长是形成共价键的两个原子核之间的距离，不同的原子成键，其键长与原子半径和电负性有关。常见的共价键键长见表 1-3。

表 1-3 常见的共价键键长

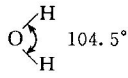
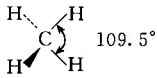
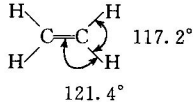
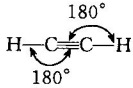
共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm	共价键	键长/nm
C—H	0.109	C—F	0.141	C=C	0.134	O=C	0.120
C—C	0.154	C—Cl	0.177	O=N	0.128	O=N	0.116
C—N	0.147	C—Br	0.191	C=O	0.122	H—N	0.103
C—O	0.143	C—I	0.212			H—O	0.096

同族元素原子的键长与原子半径有关，原子半径越大，共价键越长；同周期元素原子的键长与电负性有关，电负性越大，共价键越短；同原子成键的键长顺序为：

单键>双键>三键。

键角是键与键形成的夹角，中心碳原子与不同原子成键的键角见表 1-4。

表 1-4 中心碳原子与不同原子成键的键角

			
---	---	---	---

键角大小与成键原子，特别是成键中心原子有关，也受到分子中其他原子的影响。

键能是原子间形成共价键释放的能量，或裂解成两个原子所吸收的能量 (E_d ，单位是 kJ/mol)。不同原子形成不同的化学键，键能不同，物质的稳定程度不同。

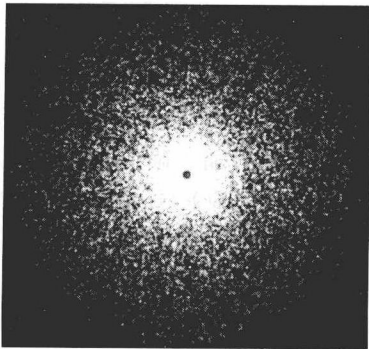


图 1-1 氢原子核外电子云

4. 电子云与电子效应

电子是一种微观粒子，在原子核外空间（直径约 10^{-10}m ）内作高速运动，其运动无确定方向和轨迹。电子云是核外电子空间几率密度分布的形象描述。距原子核很远处，几率密度为零，意味着不可能在那里找到电子；靠近核的区域，电子出现几率也为零，说明电子无法到达此区域。可以说，电子空间几率密度分布呈云状，“弥散”在原子空间，笼罩在原子核周围，如图 1-1 所示。共价键本质是两个共享电子对的原子或原子团的电子云的重叠。

在化合物分子内，一个原子吸引电子的能力称电负性。有机化合物的常见元素中氟电负性最高，其次为氧、氮和氯、溴，最后是碳。碳与氢的电负性相差不大。



原子电负性的大小，决定其在分子内是正电性还是负电性以及所形成共价键的极性。一个分子的负电荷中心与正电荷中心不相重合，则该分子带有极性。偶极矩则是描述不同分子相对极性的物理量。同类分子如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Cl_2 、 Br_2 的偶极矩为零，构成分子两原子的负电性相同，对电子的分享相同，这些分子是非极性的。

假设化合物分子中含有一个反应中心，此中心上连有多个取代基，反应中心的性质决定发生什么反应，取代基性质决定反应中心活性。取代基对反应中心电子的有效性影响称电子效应，电子效应包括诱导效应和共轭效应。取代基一般是通过电子效应和空间效应影响反应中心的活性。

诱导效应取决于取代基的吸电子倾向（电负性），通过分子链或空间起作用，随距离增大而减弱。多数替代氢的原子电负性均大于氢，取代基均产生吸电子诱导效应，如一F、一Br、一Cl、一OH、一 NH_2 、一 NO_2 等。

共轭效应是一种稳定效应，相当于从负电荷中心吸电子，并释放给正电荷中心。当取代基和电荷中心处于某种特殊位置时，共轭效应才起作用如 1,3-丁二烯。

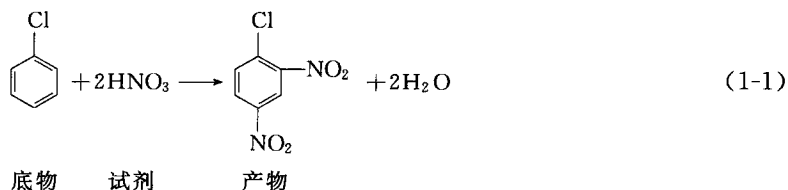
空间效应是空间障碍作用，即分子中已有的取代基对反应的影响。例如，甲苯、乙苯、异丙苯、叔丁基苯等一硝化，其异构产物的生成比例为邻位异构体分别是 61.4%、45.9%、28.0%、10.0%；对位异构体分别是 37.0%、50.8%、67.5%、83.2%。取代基的大小及其空间位置，均影响反应中心的活性，进而影响异构产物的生成比例。

二、有机合成的化学物质

有机合成是改变有机化合物分子结构、重组分子的化学过程，合成反应所用的化学物质称为底物和试剂，合成的目标分子称为合成产物。

1. 底物

在合成化学中，通常将提供碳链骨架或基本结构的反应物质称为底物。底物与试剂作用生成新的物质，例如：



底物含有一个以上的官能团，是引入、消除或转换官能团的母体，其化学结构比较复杂。在反应过程中，应充分考虑反应试剂、溶剂、温度等因素对底物化学结构的影响，避免副反应。

2. 试剂

试剂是相对底物而言的反应物质。试剂可以是有机化合物，如卤代烷、烯烃、醇、酚、醚、醛、酮、胺、羧酸及其衍生物等；也可以为无机物，如卤素或卤化氢、硫酸及其盐、硝酸及其盐、碳酸及其盐、氢氧化钠、硫化钠等。与底物相比，试剂结构一般比较简单。

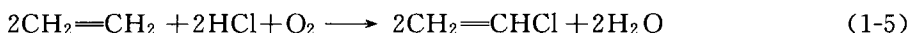
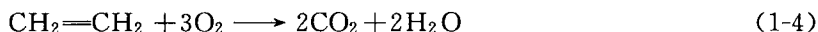
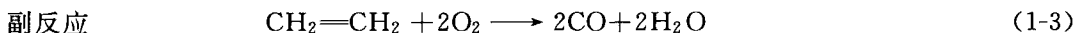
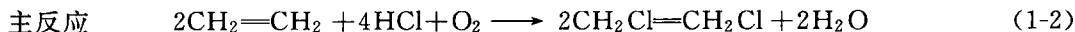
根据试剂在反应中所提供反应质点的性质，分为离子型反应试剂和自由基型反应试剂。离子型反应试剂分为亲电试剂和亲核试剂，能接收底物提供的电子、与之形成共价键的试剂称为亲电试剂，亲电试剂参与的反应称为亲电反应。这类试剂有正离子（ NO_2^+ ， R^+ ）、可

极化或极化共价键的分子 (Cl_2 、 HCl)、可接受共用电子对的分子 (FeCl_3 、 AlCl_3)、羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、氧化剂 (Fe^{3+} 、 O_3)、卤代烷的烃基 ($\text{R}-\text{X}$) 等。

自身带负电荷或孤电子对,能提供电子与底物形成共价键的试剂称亲核试剂,亲核试剂参与的反应称为亲核反应。这类试剂有负离子 (OH^- 、 RO^-)、含可极化或已极化共价键的分子偶极的负端 (NH_3 、 RNH_2)、烯烃和芳环、还原剂 (Fe^{2+} 、 RMgX) 等。

3. 产物

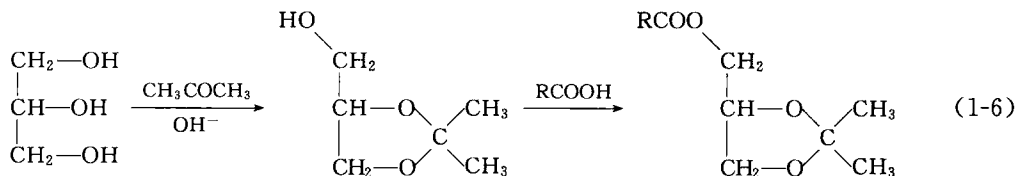
产物是底物与试剂反应合成的新物质。由于有机合成反应的复杂性,可能有多种产物生成。通常将期望产物称为主产物,生成主产物的反应为主反应,其他反应为副反应,对应产物为副产物。例如,乙烯氧氯化反应:



.....

乙烯氧氯化反应在获得主产物 1,2-二氯乙烷的同时,还有一氧化碳、二氧化碳、氯乙烯等副产物的生成。副产物不仅消耗原料,还增加分离工序负荷。为避免或减少副产物生成,提高反应选择性,必须充分考虑底物、试剂的化学特性,选择催化剂和控制适宜反应条件。

如果底物分子含有多个官能团,为避免某一官能团因参与反应而破坏,可先用恰当方法将官能团保护起来,达到合成目的后,再将其转变过来,如碳碳双键加成的羰基保护、苯环邻(对)位取代时的对(邻)位保护、氧化时苯环上的羟基保护、氧化时的醛基保护等。



三、有机合成的反应类型

有机合成反应类型按照产物类型或使用试剂划分,可分为磺化、硝化、氯化、烷基化、加氢、水解等;如果按化学反应机理划分,可分为取代、加成、还原、消除和重排等,一般有机化学按此分类方法讨论;若按反应在有机合成中的作用划分,可分为有机物分子骨架的形成反应及官能团导入、除去、互变和保护等反应。

有机合成反应的一般要求如下:

① 反应具有较高选择性、产物尽可能单一、易于分离提纯、原子利用率高、对环境不造成危害。

② 原料价廉易得、来源丰富、供应方便。

③ 有机化合物具有易燃、易爆、有毒害性等特点,合成中尽量使用无毒、无害或低毒、危害性小的原料、溶剂和催化剂等物料。

④ 合成反应条件温和,工艺简单易行,操作安全简便。

四、有机合成的主要影响因素

有机合成反应的主要影响因素有化学因素和物理因素。

(1) 化学因素 一般是指参与反应的底物、试剂的化学和物理性质等,即参与反应分子

的化学结构,涉及分子中原子的结合状态、化学键的性质、立体异构现象、官能团的活性、分子中的各原子间及其官能团之间的相互影响等。

(2) 物理因素 主要有反应物浓度、原料配比、反应温度、反应时间、所用溶剂、催化剂、原料纯度及所含的杂质、反应介质的 pH 值、加料方式与次序、反应终点控制、反应设备及传热措施等。

质量作用定律描述了反应物浓度与反应速率间的关系。反应物浓度越高,反应速率越快。增加反应物浓度,有助于加快反应速率,提高设备生产能力,减少溶剂用量。但是增加反应物浓度,必须考虑原料的消耗与回收问题,特别是对于复杂反应。

原料配比是指底物与试剂的比例关系,也称反应物摩尔比,即加入反应器各组分的物质的量之比,表示投料中各组分间的比例关系。原料配比不一定等于其化学计量系数比。

反应物的配比,要考虑到物料的纯度及所含杂质。杂质不仅影响原料纯度,而且增加反应的复杂性。因此,适宜的反应物配比、较纯净的原料,对于抑制副反应、提高产品收率十分重要。

反应温度对化学平衡、反应选择性和反应速率都有影响。一般经验表明,温度每升高 10℃,反应速率增加 2~4 倍,甚至更高。阿累尼乌斯公式描述了均相反应中温度与反应速率常数的函数关系:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-7)$$

式中 k ——反应速率常数;

E_a ——反应的活化能;

R ——气体常数;

T ——热力学温度;

A ——比例常数。

可见,反应温度与反应速率常数呈指数关系变化。温度稍有变化,则带来反应速率常数的变化。温度越高,反应速率越快,对于放热反应,单位时间内释放的热能越多,若不及时移出反应热,反应温度将进一步升高,导致副反应增多,甚至事故。因此,严格控制反应温度、采用合适的加料方式、有效的传热措施是重要的。

对于间歇操作的反应过程,反应速率越快,所需反应时间越短;反之亦然。反应速率一定时,反应时间越长,反应物转化率越高,反应时间涉及反应终点控制。

此外,合成反应的溶剂及介质的 pH 值、催化剂、反应设备、加料方式等,也是合成反应实施的重要物理因素。

五、有机合成的溶剂

有机合成反应常常使用溶剂。溶剂可溶解底物和试剂,使反应物料保持均相,有利于反应体系流动、传质和传热,便于操作和控制。一个合适的溶剂,不仅可以溶解反应物,还可与反应物发生各种相互作用,影响反应历程、反应方向和立体化学,改变反应速率,抑制副反应,即溶剂化作用,或称溶剂效应。

例如,1-溴辛烷和氰化钠水溶液的混合物,在 100℃ 下加热两星期也不反应,原因是溴代烃不溶于水,底物与试剂不能充分接触,因而不进行反应;若以醇为溶剂,反应虽能进行,但反应速率缓慢,收率低;若用 N,N -二甲基甲酰胺做溶剂,反应速率比以醇为溶剂时快 10^5 倍。

一般将溶剂分为质子性溶剂和非质子性溶剂。质子性溶剂如水、酸、醇等含有易取代的