

第一章 绪论

1.1 精细化工产品的含义及其特点^[1-6]

化学工业的发展过程是人类对自然资源利用逐步深入的过程，即由初级加工逐步向深度加工发展的过程。当人们尚处于直接利用自然资源或仅能对自然资源进行简单加工时，是谈不上什么是精细化工的。随着科学的进步，逐步达到能够利用合成与复配的方法获得在应用性能上可以代替甚至超过天然物质的产品时，精细化学工业才开始成立。例如，在人们只会利用除虫菊粉末和烟叶水来防治农业病虫害的时期，谈不上已经有了农药工业而只有到20世纪40年代初，当人们合成出滴滴涕并用于消灭农业害虫和卫生害虫以后，才算奠定了有机农药工业的基础。又如，很久以前人们便掌握了应用天然植物（如茜草、靛蓝等）染布的技能。直到19世纪中叶，化学家才首次用合成方法得到可作为染料使用的品红和苯胺紫，因此染料工业的诞生，应当从这个时候算起。

众所周知，化学工业与国民经济的各个领域，以及人民的日常生活密切相关。按照用途不同，人们将化工产品划分成两大类，即基本化工产品与精细化工产品。基本化工产品一般是指由基本原料经初级加工得到的大吨位产品，它们是合成许多重要化工产品的中间体，如甲醇、醋酸等。精细化工产品最初是指经过深度加工所制得的产品，到了20世纪70年代又陆续提出一些新的定义，其中一种得到多数人公认的定义是：凡能增进或赋予一种（类）产品以特定功能或本身拥有特定功能的小批量、高纯度化学品称为精细化工产品，也有时称作专用化学品。

精细化工产品生产的全过程，不同于基本化工产品，它是由化学合成、剂型加工和商品化三部分组成，在每一过程中又包含多种化学的、物理的、生理的以及经济的要求。精细化工产品的生产主要表现出以下特点：

(1) 多品种、小批量 每种精细化工产品都有其一定的应用范围，以满足社会的不同需要。它们不可能像基本化工产品那样大批量生产，而是有针对性地生产各种具有特殊功能的专用化学品。例如，对于染料而言，不仅要求色谱齐全，能上染多种纤维，而且还要求能应用于塑料、金属等各种材料的着色，以及正在不断开发的其他许多功能性用途。为了满足这许多不同用途的需要，新的品种不断涌现。仅据《染料索引》第三版统计，不同化学结构的染料品种已在五千种以上。又如表面活性剂，由于应用对象不同而出现了各种性能的产品，国外也已有五千多个品种投放市场。

精细化工产品的发展一般都有一定的寿命，如图1-1所示。一般是起初处于萌芽期，销售量较少；以后进入成长期，在成长前期销售量增长较快，到了后期增长变慢；然后达到饱和期，销售量不再增长；最后进入衰退期，逐渐被新产品所取代。因此，不断开发新品种、新剂型、新配方和提高开发新品种的创新能力和提高开发新品种的创新力，是当前国际上精细化工发展的总趋势。

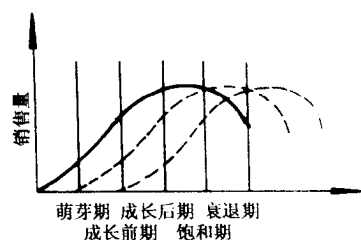


图 1-1 产品的成长和更新过程

(2) 综合生产流程和多功能生产装置 多数精细化工产品需要由基本原料出发，经过深度加工才能制得，因而一般生产流程长，工序多。由于对这些产品的需求量不多，往往采用间歇装置生产。虽然精细化工产品品种繁多，但是从合成角度看，其合成单元不外乎十几个，尤其是一些同系列产品，其所经过的合成单元以及所采用的反应设备，有很多相似之处。近年来许多生产工厂广泛采用多品种综合生产流程，设计和制作用途广、功能多的生产装置，以适应精细化工产品多品种、小批量的特点。这种做法收到了明显的经济效益。但与此同时对生产管理和操作人员的素质，提出了更高的要求。

此外，为了改进传热、传质，以及适应许多新技术、新工艺的要求，不断涌现出许多新型反应设备和后处理设备。例如，各种生化反应设备、T.O.型双膜保护风式磺化反应器、Buss高效乙氧基化反应器和环式加氢反应器等。

(3) 高技术密集度 精细化工是综合性较强的技术密集型工业，要生产出一个优质精细化工产品，除了化学合成以外，还必须考虑如何使之商品化，这就要求多门学科知识相互配合，并综合运用。就合成而言，由于步骤多，工序长，影响收率及质量的因素很多，而每一步生产（包括后处理）过程都要涉及到生产控制和质量鉴定。因此，要想获得高质量、高收率并且性能保持稳定的产品，需要掌握先进的技术和科学管理。不仅如此，同类精细化工产品之间的相互竞争是十分激烈的。为了提高竞争能力，必须坚持不懈开展科学研究，注意采用新技术、新工艺和新设备，并及时掌握国内外情报，搞好信息储存。已知产品的物理状态（如粒度、晶型、聚集状态等），往往对性能有很大的影响，必须十分重视。再就产品的商品化来看，不仅要搞清楚结构或组成与性能的关系，还必须不断研究消费者的心理和需求，以指导新产品的开发。

有必要指出，近年来由于受市场、能源、环境等多种因素制约，为了增强竞争能力，开发出许多高新技术。例如，生物工程技术，各种新型高活性、高选择性催化剂，超微粒化技术，激光技术，微波技术，超声技术和膜分离技术等。这些新技术、新催化剂的相继问世，必将逐步取代原来的老工艺、老设备。

(4) 大量应用复配技术 为了满足各种专门用途的需要，许多由化学合成得到的产品，除了要求加工成多种剂型（粉剂、粒剂、可湿剂、乳剂、液剂等）以外，常常必须加入多种其他试剂进行复配。例如，在合纤纺丝用油剂中，除润滑油以外，还必须加入表面活性剂、抗静电剂等多种其他助剂，而且还要根据高速纺或低速纺等不同的应用需求，采取不同的配方。已知在一些经过复配的商品化产品中，甚至包含十多种组分。因此，经过剂型加工和复配技术所制成的商品数目，往往远远超过由合成得到的单一产品数目。仅以化妆品为例，常用的脂肪醇不过很少几种，而由其复配衍生出来的商品，则是五花八门，难以作出确切的统计。其他如农药、表面活性剂等门类的产品，情况也类似。有必要指出，采用复配技术所推出的商品，具有增效、改性和扩大应用范围等功能，其性能往往超过结构单一的产品，因此，掌握复配技术是使精细化工产品具备市场竞争能力的一个极为重要的方面。但这也是目前我国精细化工发展上的一个薄弱环节，必须给予足够的重视。

1.2 精细化工的范围及其在国民经济中的作用

1.2.1 精细化工的范围

精细化工产品的品种繁多，所包括的范围很广，其分类方法根据每个国家各自的生产体

制和发展水平而有所不同。例如，1985年日本将精细化工划分成51个门类，见表于我国起步较晚，目前在精细化工产品方面所包括的门类与国外相比要少得多。

表 1-1 1985 年日本的精细化工门类

1. 医药	2. 饲料添加剂与兽药	3. 农药
4. 染料	5. 颜料	6. 涂料
7. 油墨	8. 成像材料 ^①	9. 电机与电子材料
10. 香料	11. 化妆品	12. 肥皂
13. 表面活性剂	14. 合成洗涤剂	15. 催化剂 ^①
16. 合成沸石	17. 试剂	18. 胶粘剂
19. 塑料增塑剂	20. 塑料稳定剂	21. 其他塑料添加剂
22. 橡胶添加剂	23. 燃料油添加剂	24. 润滑剂
25. 润滑油添加剂	26. 保健食品 ^②	27. 食品添加剂
28. 混凝土外加剂	29. 水处理剂	30. 高分子絮凝剂
31. 工业杀菌防霉剂	32. 金属表面处理剂	33. 芳香除臭剂
34. 造纸用化学品	35. 纤维用化学品	36. 皮革用化学品
37. 油田用化学品	38. 汽车用化学品	39. 溶剂与中间体
40. 炭黑	41. 脂肪酸及其衍生物	42. 稀有气体
43. 稀有金属 ¹	44. 精细陶瓷 ^②	45. 无机纤维
46. 贮氢合金 ²	47. 非晶态合金 ²	48. 火药与推进剂
49. 酶 ^②	50. 生物技术 ^②	51. 功能高分子

表示正在采取高技术争取新突破或大力发展的原有门类。

表示近年涌现的新门类。

1.2.2 精细化工在国民经济中的作用

精细化工是当前世界各国在石油化工行业中大力发展的战略重点，也是一个国家综合技术水平的标志之一。例如，表面活性剂的世界消耗量1990年为750万吨，预计到2000年可达到1000万吨；胶粘剂1990年世界需要量为1000万吨，销售额达130亿美元。目前，美国的精细化工率为53%，德国是56%，日本是57%，中国是35%。预计到2000年时，工业发达国家的精细化工率将达到60%~65%，我国可提高到45%左右^[8,9]。

我国对发展精细化工产品的生产和科研工作十分重视，由原化学工业部确定建设的15个精细化工基地的发展规划，已有12个评审完毕。初步明确这12个基地的发展重点分别是^[10]：

苏州市 高档染料及纺织印染助剂，合成香料及生物化工。

湘潭市 高档颜料、染料及功能树脂。

无锡市 感光材料、电子化学品及专用表面活性剂。

黄岩市 医药、染料中间体及专用助剂。

荆沙市 农药及专用中间体、苯酚下游产品及表面活性剂。

抚顺市 表面活性剂及催化剂。

辛集市 精细钡盐及医用中间体。

泸州市 油脂精细化工、纤维素醚类、气代系列产品。

滨州市 油田化学品及溴素深加工产品。

南通市 高效农药、醋酸衍生产物和功能性高分子材料。

芜湖市 氯化高聚物及染料。

德阳市 精细磷酸盐及皮革化学品。

其余三个城市是开封市、湖州市和中山市。

近年来我国许多企业部门、科研单位和高等院校，都纷纷利用自己的技术优势，进行精细化工产品的新品种研制和生产。例如，中国石化总公司自 1983 年以来已经生产出 10 个门类 600 多个品种的精细化工产品^[11]。

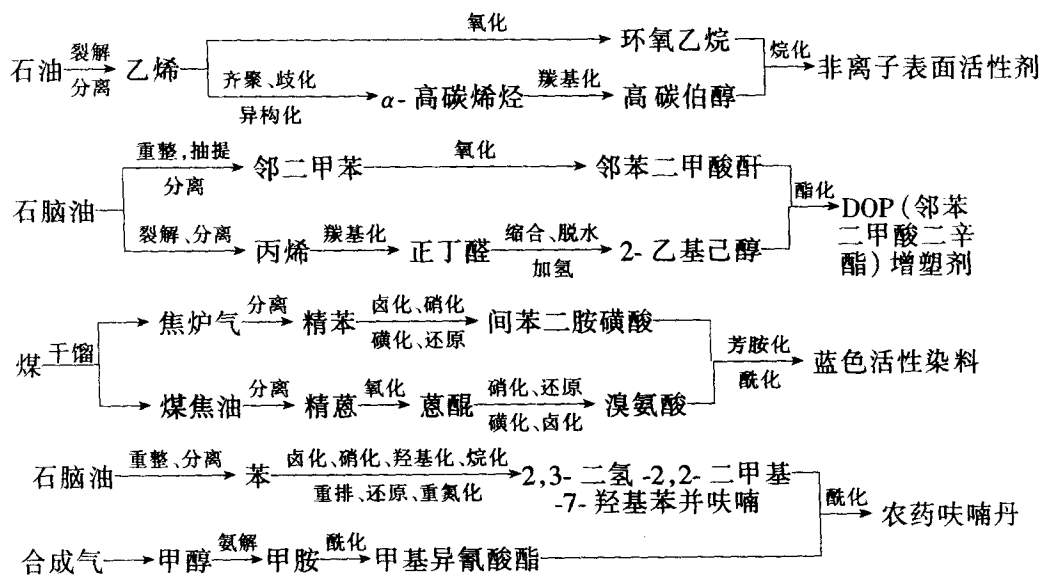
据不完全统计，截至 1995 年底，我国已从国外著名厂家引进多套工业表面活性剂生产装置，其技术先进可靠，产品质量上乘。然而这些装置建成投产后，由于诸多原因，开工率一般偏低，影响了经济效益。为此我国化学工业领导部门，对今后我国的精细化工发展战略，提出以下八点指导性意见，即（1）发展精细化工必须同时具备有机原料和高新技术两个基本条件；（2）深刻认识精细化工的技术密集性和产品的功能性、专用性这两个相互联系的基本属性；（3）坚持先开发市场后建装置的做法；（4）加强宏观调控力度，积极引导；（5）对有一定市场容量的精细化工产品，要十分注意装置的经济规模；（6）发挥大型化工企业和化工基地的作用；（7）小型精细化工企业要向高度专门化方向发展；（8）切实搞好环境保护^[12a]。

精细化工的发展必需要靠需求来拉动，为此应当瞄准以下三个近期内会有迅速发展的市场，即汽车业、建筑业和信息业。同时还应积极开拓新兴领域，其中最重要的领域是生物技术及新材料。^[12b]。

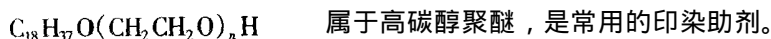
1.3 精细化工产品的合成路线和发展模式

前已指出，精细化工产品的生产全过程包括化学合成、剂型加工和商品化三个部分，后者虽然十分重要，但鉴于本书的重点是讨论合成原理，有关后处理加工及复配技术方面的知识，请读者参阅其他专门书刊。

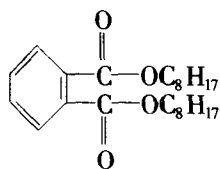
由基础原料到精细化工产品常常要经过许多有机合成单元以及一些化工过程，才能制得所需结构的化合物。例如：



以上四种最终产品的化学结构式是：

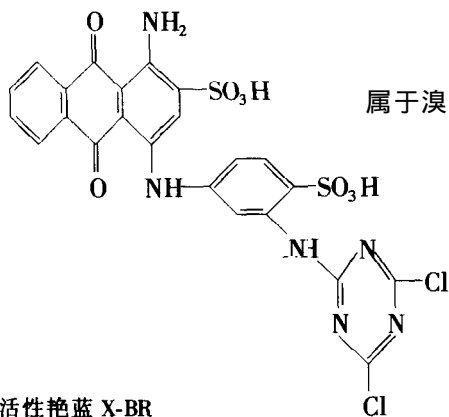


平平加



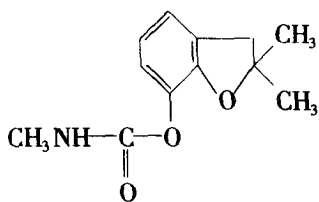
属于邻苯二甲酸二烷基酯，是聚氯乙烯的优良增塑剂。

邻苯二甲酸二辛酯



属于溴氨酸系列品种，是色泽鲜艳的蓝色活性染料

活性艳蓝 X-BR



属于氨基甲酸酯类系列品种，是一种广谱、低毒、高效的优良杀虫剂。

咪喃丹

虽然这些产品分别属于不同的门类，各有自己的专门用途，然而从其合成过程来看，不外乎包括齐聚、羰基化、氧化、加氢、磺化、硝化、卤化、烷化与酰化、缩合、还原、氨解、羟基化、重氮化、以及酯化与水解等 14 个合成单元。从这几个例子中还不难看出，在合成不同的产品时，可以根据原料来源以及合成路线的需要，分别采用其中几个单元反应，同时配合相应的分离、蒸馏、干燥等化工过程就能够达到目的。众所周知，精细化工产品的品种成千上万，而且层出不穷，不断更新，因此不可能也无必要逐个介绍其合成过程。本书除了设“有机合成单元的一般原理”一章外，按上面所提到的 14 个单元设章，旨在使读者了解精细化工产品合成的一般原理和特点。每个单元都对有关的化学和工艺问题进行讨论，并举出一些生产实例加以说明。在各章中还附有一定量的参考文献，以供进一步深入学习。有必要指出，本书在讨论每个单元的有关理论问题，以及在所举出的生产实例中，有少部分是年产规模在万吨以上的大宗产品，如苯酚、苯胺、邻苯二甲酸酐等，它们虽属于基本有机化工产品的范畴，但又作为常用中间体广泛用于合成许多精细化工产品；同时还因为对这些产品的合成理论及其生产工艺的研究比较成熟，相同单元的化学及工艺问题存在较多共性，掌握了这些内容，对于领会其他吨位较小产品的合成原理，会起到举一反三的作用。

我国的煤炭、石油和天然气资源十分丰富，为发展精细化工提供了充足的原料来源，如何搞好统筹规划，为国家的现代化作出贡献，是一项具有重大经济意义的工作。结合国外的发展情况，以下几种发展精细化工的模式是值得提倡的。

(1) 以某种原料为基础，发展系列化工产品。例如，据统计 1994 年我国乙烯总产量为 220.5 万吨，到本世纪末预计可达到 400 多万吨，在由相应的石油馏分裂解制乙烯的过程中，将联产得到大量 C₄ 烃、C₅ 烃、C₉ 烃和 C₁₀ 烃，为发展精细化工提供了丰富的有机原料来源。如何充分用好这部分资源，对降低乙烯成本，获取高附加值产品，增加经济效益，具有重要意义，因此世界各国都十分重视综合利用天然资源的工作。以 C₅ 馏分的利用为例，由它出发可制得一系列重要的精细化工产品，详见表 1-2。有关这些原料的获得及其利用的文献报道较多，如 C₄ 烃可参阅文献[13,14]，C₅ 烃可参阅文献[15,16]，C₉ 烃可参阅文献[17]，C₁₀ 烃可参阅文献[18]。

表 1-2 碳五馏分及其单组分出发可制得的化工产品

组 分	产 品
混合碳五	碳五脂肪族石油树脂 碳五脂环族石油树脂 氢化石油树脂 C ₅ /C ₉ 石油树脂
异戊二烯	香料(40种以上) 维生素 A、E、K 异叶绿醇 β胡萝卜素 农药(二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯等) 高档化妆品 角鲨烷 角鲨烯 香叶醇 薄荷醇 玫瑰醇 玫瑰醚 香芹酮 麝香 DDHI 柠檬醛 甜橙醛 异戊二烯橡胶 丁基橡胶 反式异戊橡胶 液体异戊橡胶 SIS 润滑油粘度指数添加剂
环戊二烯	石油树脂 聚双环戊二烯树脂 不饱和聚酯树脂 乙丙橡胶 聚环戊烯橡胶 聚降冰片烯橡胶 反式环戊二烯橡胶 环氧树脂固化剂 香料(十多种) 农药硫丹 杀那特 增效胺 草完隆 降冰片及部分老产品 阻燃剂全氯戊环癸烷 1,5-双[氯菌]环辛烷 氯菌酸 氯菌酸酐 降冰片烯 亚乙基降冰片烯 降冰片二烯 戊二醛 三环癸烯醇 金刚烷系列产品 二茂铁 戊二醇 戊二酸 吡啶 高能燃料 双环戊二烯二羧酸 双环戊二烯多元醇 医药 LU253 安克彦
间戊二烯	固化剂 香料叶醇 B-大马酮 不饱和醇 不饱和酯间戊二烯 树脂 间戊二烯与丁二烯共聚物 间戊二烯与苯乙烯共聚物 间戊二烯与其他烯烃共聚物
戊烷	溶剂 EPS 发泡剂 载溶剂(CARRIER)
异戊烷	溶剂 发泡剂
异戊烯	甲基叔戊基醚(TAME) 戊二醛 香料 增香剂 保护剂 抗氧剂 分散剂 感光材料 染料 混凝土减水剂 农药粉锈宁
正戊烯	与乙烯制共聚物 制增塑剂
环戊烯	聚戊橡胶 戊二酸 戊二醛 烷基环戊基苯 环戊基酚 抗氧剂 光稳定剂

除了上述以各种不同碳链烃为原料进行其综合利用以外，也可由环氧乙烷及环氧丙烷出发，发展各种工业用和生活用非离子表面活性剂，或以烷基苯为基础，发展合成洗涤剂。

(2) 以某种技术为基础发展系列化工产品。例如，以羰基合成技术为基础，由各种烯烃出发制取一系列脂肪醇：由丙烯得到正丁醇和异丁醇；由庚烯得到异辛醇；由壬烯得到癸醇；由十二烯得到十三醇等。这些醇类的大多数可用于合成增塑剂和表面活性剂。

(3) 针对某一应用领域发展系列化工产品。例如，催化剂、油品添加剂、染料，胶粘剂等，系列化工产品很多。采用这种模式的优点是一般生产厂家对于本行业的用户需求，产品性能检测，以及国内外发展动态比较熟悉，从而有利于开发系列化工产品，并在本领域能形成一定的优势。以染料的生产为例，按照应用的对象和应用的方法不同，可以将染料进一步分成还原染料、分散染料、活性染料等许多大类，而某一地区或某一工厂，将原料、中间体及染料的生产按某一大类配套，就可生产系列化还原染料或分散染料等。

应当指出，按照因地制宜的方针，上述三种模式都是可取的，而且也不必拘泥于单一形式，可根据具体情况有所交叉。在市场竞争日益激烈，科技水平不断更新的今天，只有把市

场、原料和技术三者捏合在一起，进行综合考察，才能使自己立于不败之地。同时还应清醒地看到，精细化工产品在国外一般是不出售专利技术的，要发展我国的精细化工事业，主要应依靠自己的努力。

1.4 精细化工产品生产中的三废治理与环境保护

精细化工产品尤其是精细有机化学品的合成步骤一般较多，总收率相对较低，生产 1 吨产品往往需要数倍甚至 10 倍以上的有机、无机原料和溶剂，因而三废产生量极大，对环境构成严重威胁。当前，经济发达国家正在进行重大的产业结构调整，其中一个重要方面便是有意通过合资、订购等方式，将污染严重的有机中间体和精细化学品的生产转移到发展中国家来，使污染物留在当地。近年来我国已经频繁出现此类事例，有关领导部门和化工企业务必谨慎对待这种对外经济技术合作，要统筹考虑，切忌被一时的经济利益所迷惑，在缺乏有效治理三废手段和设备的情况下，以牺牲环境为代价，片面追求高额利润，如果一叶障目，到头来必将祸及自身，遗害后代。例如，近年来国内不少小制革厂、小造纸厂和小印染厂，对三废不作处理，直接排放，已经对许多江河湖泊造成严重污染，便是深刻教训。

化工厂中产生的三废是指废水、废气和废渣三种废料。处理废水的方法主要有：机械净化法（如沉降、过滤等）物理-化学法（如凝聚、浮选、萃取、吸附、离子交换、反渗透及超滤等），化学净化法（如中和、氧化、还原、缩合等）生化法（如活性污泥曝气法、生物膜法、厌氧法等），和热处理净化法等。处理废气的方法取决于废气中所含杂质的物理-化学性质，它的聚集状态和浓度。所采用的方法主要有：液体吸收、固体吸收剂吸收及热处理等。处理废渣的方法主要有：煅烧、深埋等^[19-21]。

需要指出，改变工艺路线是消除或减少三废产生的有效途径。例如，当芳香族硝基化合物采用硫化碱还原，每吨成品将产生约 9 吨含硫废水；改用铁屑法还原，则废水量可减少到约 4 立方米，但同时还产生 2.5 吨含芳胺铁泥；如果改成加氢还原，则仅产生 0.4 立方米废水，不仅容易净化，而且可使产品质量提高，消耗定额下降。

据悉，我国“九五”期间将投资 1880 亿元治理环境污染，并随着现代化进程实施更加严格的环境保护政策和措施^[22]。

参 考 文 献

- [1] 禹茂章 . 上海化工 , 1986, (1):7
- [2] 孙履厚 . 精细石油化工 , 1987, (4):20
- [3] 韩 梅 . 精细石油化工 , 1996, (3):29
- [4] 童海宝 . 精细化工 , 1994, (6):7
- [5] 徐美忠等化学通报 , 1993, (6):8
- [6] 黄 昆等化学通报 , 1993, (5):7
- [7] 孙履厚 . 精细石油化工 , 1990, (3):60
- [8] 华 栋精细石油化工 , 1996, (3):1
- [9] 精细化工 . 1996, (4):1
- [10] 白 颐 . 精细化工 , 1995, (2):68
- [11] 王梓芳等 . 精细石油化工 , 1994, (4):9
- [12] a. 潘连生等 . 精细化工 , 1996, (5):3; b. 成思危 . 精细化工 , 1996, (6):1
- [13] 蔡俊修 . 精细石油化工 , 1994, (1):12; 1994, (2):48
- [14] 魏国光等 . 精细石油化工 , 1995, (2):39
- [15] 韩钟淇 . 精细石油化工 , 1995, (3):48
- [16] 钱秋平 . 精细石油化工 , 1995, (3):56
- [17] 罗家立 . 精细石油化工 , 1987, (1):21
- [18] 张 竞 . 精细石油化工 , 1996, (3):8
- [19] В.Н.Лисицын.Химия и Технология Промежуточных Продуктов, гл.17.Москва:《Химия》, 1987
- [20] 章思规等 . 精细有机化工制备手册 .北京 : 科学技术文献出版社 , 1992.
- [21] 染料工业 , 1995, (1):50
- [22] 大连日报 1996年 11月 26日 3版 , 新华社电讯摘编。

第二章 有机合成的一般原理

2.1 有机反应的基本过程

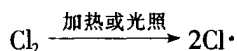
有机合成是研究用化学方法合成各种有机化合物的科学，它是有机化学的一个重要组成部分。众所周知，精细有机化工产品种类繁多，要合成这些产品涉及许多不同的化学反应，其反应历程和合成条件，更是多种多样。迄今为止，尚难提出单一的理论来指导所有这些合成。尽管如此，在完成这些不同类型的化学反应时，往往离不开以下五个基本过程，即键的断裂、键的形成、键的断裂与形成同步发生、分子内重排作用和电子传递。因此，首先对这五个基本过程作一般性讨论，对于判断反应是否容易发生，以及发生反应的位置，将是有帮助的。

2.1.1 键的断裂

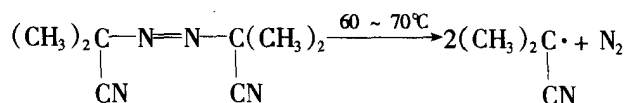
键的断裂可以分为均裂与异裂两种情况。下式中(1)表示均裂，(2)表示异裂。



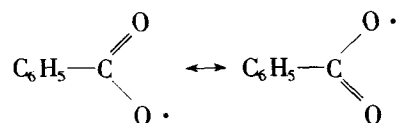
(1) 均裂 本身的键能较弱(如 O—O)，或是在裂解时能同时释放出一个键合很牢的分子(如 N₂)，这样的键容易发生均裂，但不论是哪一种情况，都必须从外界接受一定的能量，方能发生键的均裂。最常见的方法是通过加热或光照提供能量。均裂所需要的活化能应当大于所断裂键的键能。例如，已知氯分子的键能为 238.2kJ/mol，产生均裂的热解离能是 242.8kJ/mol，光解离能是 250.0kJ/mol。



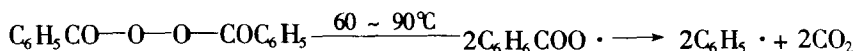
偶氮二异丁腈是一种常用的引发剂，遇热后即分解放出分子氮和生成游离基。



取代基的存在对键的均裂有一定的影响。生成的游离基如果能通过离域提高其稳定性，则反应容易发生。例如：



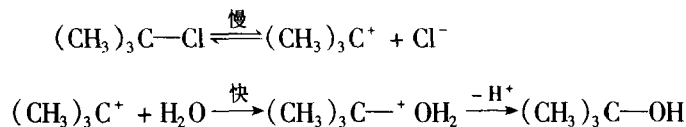
过氧化二苯甲酰是另一种常用引发剂，它在遇热后很易分解，得到苯游离基。



一旦通过引发剂或外加能量产生某种游离基以后，这些游离基将与没有解离的分子发生反

应，生成新的游离基，从而完成各种化学反应。如卤素与烯烃的游离基加成，烃类的氧化等。

(2) 异裂 当断键后所形成的带电荷质点相对稳定时，容易发生键的异裂。例如，叔丁基氯的水解要比氯甲烷容易得多，原因是所生成的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 受到三个供电甲基的稳定化作用，因而叔丁基氯发生异裂的活化能低于氯甲烷。



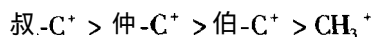
不同烷基正离子 R^+ 的稳定性可以根据 $\text{R}-\text{H}$ 和 R^+ 的生成热差值大小来衡量，差值越小的质点越稳定。数据见表 2-1。

表 2-1 烷基正离子的生成热 ΔH_f° (kJ/mol)

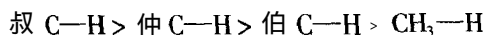
CH_3^+	CH_3CH_2^+	$\text{CH}_3^+\text{CHCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5^+\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$			
1080.2	942.0	812.2	795.5	728.5			
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^+$			
		912.7	883.4	854.1			
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$			
-75.4	-83.7	-104.7	-125.6	-154.9			
差值							
Me^+	Et^+	$n\text{-Pr}^+$	$n\text{-Bu}^+$	$i\text{-Bu}^+$	$i\text{-Pr}^+$	sec-Bu^+	$t\text{-Bu}^+$ ①
1155.6	1025.7	1017.4	1009	1009	916.9	921.1	883.4
	伯-C ⁺			仲-C ⁺		叔-C ⁺	

① Me—甲基 ; Et—乙基 ; $n\text{-Pr}$ —正丙基 ; $n\text{-Bu}$ —正丁基 ; $i\text{-Bu}$ —异丁基 ; sec-Bu —仲丁基 ; $t\text{-Bu}$ —叔丁基

以上数据表明烷基正离子稳定性的顺序是：



因而发生异裂由易到难的顺序应当是：

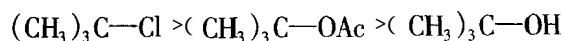


具体表现在与氢原子相连接的烷基 ($\text{H}-\text{R}$) 不同，则其发生断键所需的能量也不同。

例如：

R	键的解离能 kJ/mol
CH_3-	416.2
C_2H_5-	401.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	385.2
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	372.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	322.0

当正离子相同时，则阴离子离去基团的稳定性高低，将是判断键的异裂难易的重要依据。例如，以下含叔丁基化合物发生异裂的难易顺序是：



这一顺序恰好与酸的强度顺序是一致的。

2.1.2 键的形成

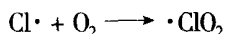
键的形成有以下三种情况：

(1) 两个游离基结合成键可将它看作是均裂的逆反应，如两个氯原子可重新结合生成氯分子。

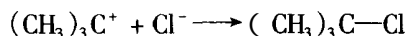


这一反应的活化能很低，通常均可快速进行。然而对于一个游离基反应来说，中性分子的浓度远远大于游离基的浓度，因而链的传递反应将优先于链的终止反应。

需要指出，并非所有的游离基质点都非常活泼，事实上也有一些游离基是比较稳定的。例如，由氯原子与分子氧所构成的质点便是不活泼的，这也正是在进行甲苯侧链氯化时不宜采用含氧氯气作氯化剂的理由。

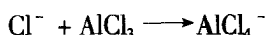
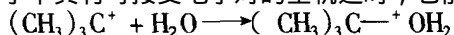


(2) 两个带相反电荷的质点结合成键 可将它看作是异裂的逆反应。例如：

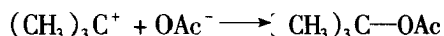


由于正负电荷相互吸引，这一成键反应很容易进行。但是对于电价已经饱和的正离子，如季铵离子 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]$ 则不能再与负离子结合生成共价键。季铵离子在溶液中是稳定的离子，因为季氮原子不再具有能够接受两个电子的空轨道。

(3) 一个离子与一个中性分子成键 当中性分子的某一原子上包含着一对未共享电子时，它能与正离子成键；当中性分子中具有可接受电子对的空轨道时，它能与负离子成键。例如：



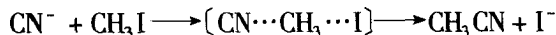
能够从其他化合物中接受一对电子而成键的带有正离子或缺少电子的分子称作亲电子试剂；能够供给一对电子给其他化合物并成键的带有负离子或未共享电子对的分子称作亲核试剂。例如，在下面的反应中，醋酸根离子便是亲核试剂。



2.1.3 断键与成键同步发生

按照过渡态理论，在完成某一化学反应时，常常首先是一个或多个键发生部分断裂，与此同时，一个或多个键将部分形成。断键所需要的能量可部分由成键时所释放的能量提供 因此总的活化能将低于直接发生断键所需要的能量。断键与成键同步发生的反应可以有以下两种情况。

(1) 断裂一个单键，形成一个单键 例如氰基负离子与碘甲烷的反应。



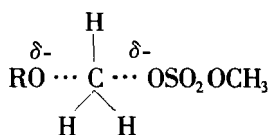
过渡态

当 CN^- 向 CH_3I 靠近时 $\text{C}-\text{I}$ 键减弱，与此同时，新的 $\text{C}-\text{C}$ 键部分形成，即构成过渡态结构，进一步作用后得到乙腈和碘离子。反应是通过 CN^- 向碳原子发生亲核攻击，在形成一个新键的同时，使另一个键发生异裂。

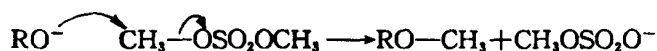
这方面的例子较多，又如采用硫酸二甲酯作烷化剂的烷化反应：



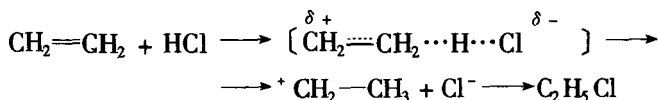
其过渡态可表示为：



可以用以下模式来表示这一类反应的电子迁移过程：



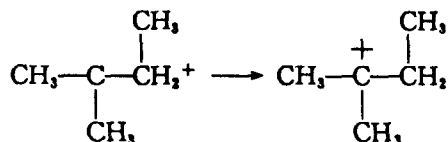
(2) 一个双键转化成单键（或三键转化成双键），与此同时，形成一个单键 例如烯烃与氯化氢的加成反应。



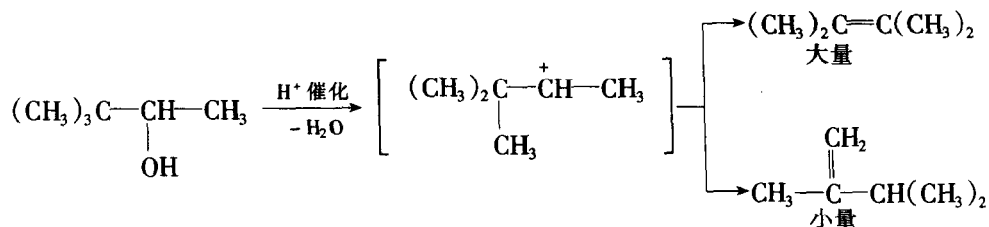
2.1.4 分子内重排作用

分子内重排是指在分子内产生的基团重排，常常是通过基团的迁移，使得该分子从热力学不稳定状态转化为热力学稳定状态。这种迁移有以下三种情况。

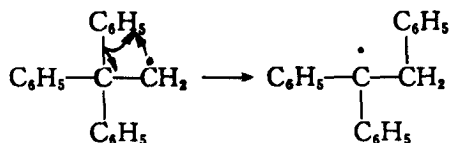
(1) 基团带着一对电子迁移 例如：



原因是叔碳正离子比伯碳正离子稳定。可以利用这一理论来解释 3, 3-二甲基 2-丁醇的脱水反应生成的主产物是 2, 3-二甲基 -2-丁烯。

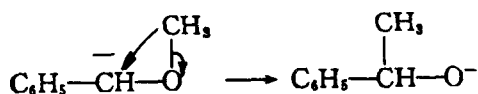


(2) 基团带着原来键中的一个电子迁移 例如：



原因是右式中的游离基可以离域到两个相邻苯环，从而增加了它的稳定性。

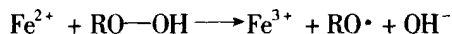
(3) 基团迁移时不带原来的键合电子 例如：



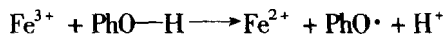
原因是氧负离子要比碳负离子稳定，因而从热力学不稳定状态重排到热力学较稳定的状态。

2.1.5 电子传递

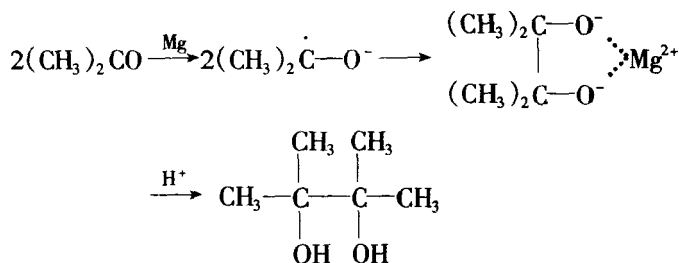
一个有强烈趋势释放出一个电子的质点（低电离电位）能够通过电子转移与一个具有强烈趋势接受电子的质点（高电子亲和力）发生反应。例如，下面式子中的 RO—OH 是电子接受者，而二价铁离子则作为电子供给者，二者可进行氧化-还原反应。



又如，三价铁离子遇苯酚则进行以下反应。



丙酮从镁原子接受一个电子生成负离子游离基，通过二聚然后再酸化，即得到片呐醇。

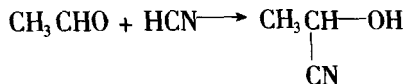


2.2 化学动力学

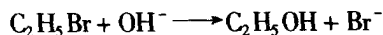
化学动力学是研究化学反应速率的科学，它对于了解反应的本质，研究反应历程有十分重要的作用；同时，也可为寻找优化工艺条件，以及反应设备的数学模型设计提供实验依据。例如，根据动力学同位素效应数据，可以判断出在芳香族亲电取代反应中的速率控制阶段。

2.2.1 反应速率与反应级数

对于一个反应能否发生，作出热力学判断是必需的。例如，当 A→B 的反应可导致自由能降低，则原则上讲，将 A 转化成 B 是可能的。但是热力学数据并不能回答反应速度。举例来说，从热力学观点看，乙醛能够和氰化氢反应得到氰醇，然而除非加入少量碱催化剂，否则二者的反应速度是很慢的。



反应的分子性 (molecularity) 是指形成过渡态质点的数目。例如，在溴乙烷的水解反应中，两个试剂相碰形成过渡态结构，因此，称此反应为双分子反应。



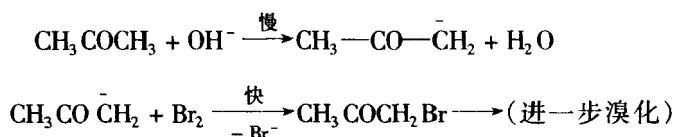
由于上述反应的反应速度与有机物浓度及碱浓度各自的一次方成正比，它是一个二级反应。对于这一反应而言，反应级数与反应的分子性是一致的。然而当一个反应系由两步或更多步基元反应组成时，则反应级数与反应的分子性往往并不相同。研究动力学，就是要设法确定在这些基元反应中，哪一步是速率控制阶段。例如，在叔丁基氯的溶剂分解反应中，C—Cl 键的异裂是反应的最慢阶段，所以是一级反应。对于许多反应来说，反应速度服从以下关系式：

$$\ln k = \frac{B}{T} + C$$

已知下列四个化合物的 pK 值和发生溴化反应时的一级反应速度常数分别是：

CH_3COCH_2 H	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ H	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ H	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}-\text{COCH}_3$ H
pK 20	13.3	10.7	9
k (s^{-1}) 5×10^{-10}	2×10^{-5}	10^{-3}	2×10^{-2}

采用同样的理论，可对上述顺序作出满意的解释。这是一个碱催化反应，在反应过程中将生成相应的碳负离子，它是反应速度的控制阶段。以其中丙酮的溴化为例，



任何能提高碳负离子稳定性的因素，将使 C—H 键的酸度增加。在 C—H 键的相邻位置上连接一个或更多个 -M 型基团时，有利于负电荷的离域，可以提高碳负离子的稳定性，同时也能使形成碳负离子以前的过渡态稳定化。稳定性越高，则 pK 值越小，溴化反应速度越快。

可用图 2-2 的能阶图来概括过渡态与中间络合物的区别。

过渡态具有最大势能，不能被分离得到，也不能用化学方法直接证实，而只能用动力学方法间接证明。中间络合物具有最小势能，处在两个过渡态之间，原则上可被分离得到，可以用化学及物理方法证实，如紫外、红外、核磁、极谱、动力学等。

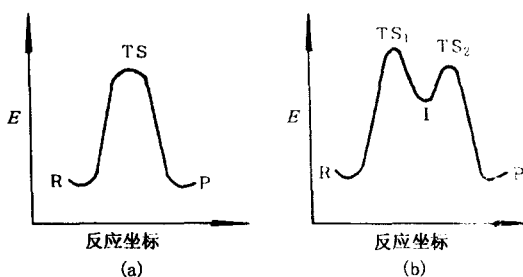


图 2-2 过渡态与中间络合物的区别

a—过渡态；b—中间络合物

R—起始原料；P—产物；TS—过渡态；I—中间络合物

有必要指出，用过渡态理论来判断主产物的结构及反应速度快慢，虽然是一种有指导意义的理论，但并非是定量的，而且也有例外。

2.2.3 溶剂效应

许多有机反应是在溶剂存在下进行的。加入溶剂往往不仅是为了改善反应物料的传质和传热，而且由于许多溶剂分子还能与反应试剂的微粒相互作用，围绕这些微粒形成溶剂膜，从而能够改变微粒的自由能和电子结构。溶剂的这种作用将对反应速度产生影响，有时还会改变反应历程和定向。本节主要讨论溶剂的后一种作用。

(1) 溶剂的分类 在常见的溶剂当中，根据溶剂能否形成氢键的性质，可将它们分成质子溶剂与非质子传递溶剂两大类。在这两大类中可再按其极性的大小区分为极性与非极性两类。表 2-2 给出部分常见溶剂的类别划分及其物性常数。溶剂对许多化学反应的影响，往往与它属于哪一类溶剂以及极性大小有关。

(2) 软硬酸碱理论在溶剂效应上的应用 1963 年皮尔逊提出，根据原子俘获电子能力的大小，可以将许多化合物区分为硬酸、硬碱和软酸、软碱两大类。硬酸与硬碱的原子具有较高的电负性，小的原子半径，小的极化度，能够牢固地俘获电子；软酸与软碱的原子具有低的电负性，大的原子半径，高的极化度，俘获电子的能力较弱。

表 2-2 溶剂的分类及其物性常数

	质 子 溶 剂			非 质 子 传 递 溶 剂		
	名 称	介 电 常 数 ϵ (25℃)	偶 极 矩 (μ)/C·m	名 称	介 电 常 数 ϵ (25℃)	偶 极 矩 (μ)/C·m
极 性	水	78.39	1.84	乙 脂	37.50	3.47
	甲 酸	58.50	1.82	二 甲 基 甲 酰 胺	37.00	3.90
	甲 醇	32.70	1.72	丙 酮	20.70	2.89
	乙 醇	24.55	1.75	硝 基 苯	34.82	4.07
	异丙醇	19.92	1.68	六 甲 基 磷 酰 胺	29.60	5.60
	正丁醇	17.51	1.77	二 甲 基 亚 砷	48.90	3.90
非 极 性				环 丁 砷	44.00	4.80
	异戊醇	14.70	1.84	乙 二 醇 二 甲 醚	7.20	1.73
	叔丁醇	12.47	1.68	乙 酸 乙 酯	6.02	1.90
	苯甲醇	13.10	1.68	乙 醚	4.34	1.34
	仲戊醇	13.82	1.68	二 噁 烷	2.21	0.46
				苯	2.28	0
				环 己 烷	2.02	0
				正 己 烷	1.88	0.085

这一理论的实际应用十分有效和普遍，但并非是精确的定律，近年来又提出用具体数值来表示硬度的新概念，称作绝对硬度参数 $\eta^{[5-8]}$ 。该值是电离电位 I 与电子亲和力 A 差值的二分之一。即

$$\eta = (I - A) / 2$$

依照分子轨道理论，电离电位和电子亲和力为极限轨道能，即 $I = -\epsilon_{\text{HOMO}}$ ， $A = -\epsilon_{\text{LUMO}}$ (HOMO最高占有轨道，LUMO最低空轨道 因此

$$\eta = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) / 2$$

表 2-3 是软硬酸碱的具体分类情况，括弧中的数值是绝对硬度 η 。由表中所给出的硬度参数绝对值数据，不难发现其中存在不少疑问，如软酸 Hg^{2+} 和中间酸 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的 η 值均大于硬酸 AlCl_3 和 SO_3 ，中间碱 N_2 的 η 值大于硬碱 NH_3 。说明这一定量概念尚有较大缺陷，有待进一步修正改进^[5]。

表 2-3 软硬酸碱分类

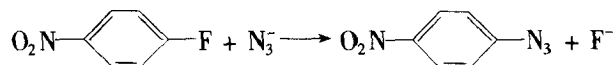
硬	软 酸	中间
H^+ , Li^+ (35.1), Na^+ (21.1), Al^{3+} (45.8), BF_3 (7.8), AlCl_3 (5.9), HCl (8.0), RSO_2^+ , ROSO_2^+ , SO_3 (5.5), RCO^+ , CO_2 (6.9)	Hg^{2+} (7.7), RS^+ , I^+ (4.3), Br^+ (4.9), H_3O^+ , RO^+ , I_2 (3.4), Cl_2 (4.6), C_6H_5 (NO_2) ₃ , 醌类, O (6.1), Cl (4.7), Br (4.2), RO^+ , RO_2^+	Fe^{2+} (7.3), Ni^{2+} (8.5), Cu^{2+} (8.3), NO^+ , Ph^+ , R_3C^+
H_2O (9.5), HO^- , F^- , AcO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , ROH , RO^- , Me_2O (8.0), NH_3 (7.9), RNH_2 , N_2H_4	碱 H_2 (6.4), Me_2S (6.0), RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , CO (6.0), C_2H_4 (6.1), PhH (5.2), H^- , R_3C^- , PhH^-	PhNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 (8.6)

从表 2-3 中可以看到，周期表中前面两个周期的元素，硬酸与软碱是相对应的，反过来

亦一样。如 H^+ (硬酸), H^- (软碱); OH^- (硬碱), OH^+ (软酸)。具有较大原子半径的重元素原子, 则无论酸与碱都是软的, 如 I^- 、 RS^- 都是软碱, I^+ 、 RS^+ 都是软酸。芳香化合物的分子是软酸 (三硝基苯) 或软碱 (苯)。

按照软硬酸碱规则, 硬酸最易与硬碱结合, 软酸最易与软碱结合。利用这一规则可以解释和预测许多有机合成中所遇到的问题^[5]。

处在溶液中的离子, 当它与溶剂分子或相反电荷离子的结合越弱时, 则此离子的反应活泼性越高, 对于负离子来说, 其亲核性越强。在硬的质子溶剂中, 负离子通过形成氢键所产生的溶剂化, 随着溶剂的硬度增大而增大; 在软的非质子传递极性溶剂中, 则负离子受溶剂化的影响不大。例如, 当对硝基氟苯与叠氮化钠反应时, 采用二甲基甲酰胺为溶剂的反应速度是采用甲醇为溶剂的 32000 倍。原因是 N_3^- 离子在甲醇中产生明显的溶剂化, 使负离子的亲核能力显著减弱。



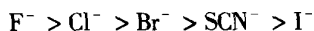
对硝基碘苯与硫氰酸钠的反应是另一反应例子。它们在二甲基甲酰胺中的反应速度仅比在甲醇中快 50 倍。原因是较软的负离子 SCN^- 受溶剂化的影响要小得多。



需要指出, 由于负离子在质子溶剂与非质子传递溶剂中的溶剂化程度差别很大, 因而在这两类溶剂中不同负离子的亲核能力顺序恰好相反。在质子溶剂中的顺序是:

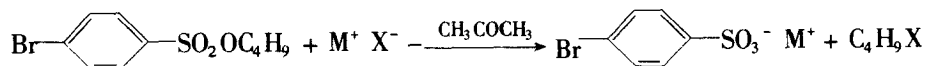


在极性非质子传递溶剂中的顺序是:



原因是在质子溶剂中产生强烈的溶剂化效应, 使负离子的反应能力明显下降。换句话说, 它的真实反应能力被溶剂化作用所掩盖, 只有在极性非质子传递溶剂中才反映出负离子的真实亲核能力。

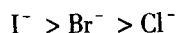
(3) 正离子缔合作用的影响 负离子的亲核能力大小, 不仅受到溶剂化的影响, 而且还会被正离子的缔合作用掩盖。在弱极性非质子传递溶剂 (如丙酮、乙腈) 中进行取代反应时, 这一现象十分明显。例如, 对溴苯磺酸丁酯与卤负离子在丙酮中的反应, 当以 $LiCl$ 作为比较基准, 求得的相对速度常数如下所示。



式中 $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$; $M^+ = Li^+, ^+N(C_4H_9)_4$ 。相对速度常数:

	Li^+	$^+N(C_4H_9)_4$
I^-	6.2	3.7
Br^-	5.7	18
Cl^-	1.0	68

数据表明, 对于 LiX , 卤负离子的亲核能力顺序与在质子溶剂中相同, 即:



然而对于 $(C_4H_9)_4N^+ X^-$, 则卤负离子的亲核能力顺序与在极性非质子传递溶剂中恰好一样即: