

第一部分 内容提要^①

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。

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 (Brønsted 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 (Brønsted 碱) 以及具有 π 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 π 电子云的高度离域，容易发生亲电取代反应。

2.2.1 芳香族 π 配合物与 σ 配合物

π 配合物：亲电试剂与芳环平面两侧的环状 π 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。

σ 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 σ 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 σ 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， σ 配合物的生成是控制

步骤，它一经生成就快速脱质子而转变为取代产物。

2) σ 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 σ 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 σ 配合物的两步历程，而且 σ 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： $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{NH}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 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。

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 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 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 $-\text{NR}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CCl}_3$ 和 $-\text{NH}_3$ 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 E^+ 的极性效应（电子效应） E^+ 越活泼，定位选择性越差， 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

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。

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

两个取代基属于同一类型并处于间位时，其定位作用一致；

两个取代从属于不同类型并处于邻位或对位时，其定位作用也一致；

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；

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

α 位比 β 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 α 位。

5) 蒽醌环的定位规律

α 位比 β 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 α 位 如无汞盐 磺基主要进入 β 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 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 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 β -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 π 键的反应。

1,1-消除 亦称 α -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 β -消除反应

1) 双分子消除反应历程 (E_2 历程)

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, β -氢

与碱的结合、离去基团的断裂和 π 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 π 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) β -消除反应的定向

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 HNR_3 时,主要得到双键上连有取代基最少的取代烯烃。

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 α -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 π 键断开并与试剂形成两个较强的 σ 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：

能形成碳负离子的化合物，主要是含活泼 α 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 H_2O 、 ROH 、 S 、 HSO_3^- 、 NH_2OH 和 ArNHNH_2

含氢负离子的金属氢化物，例如 LiAlH_4 和 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。为了减少反方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 $1\sim 3$ 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 μ 和介电常数 ϵ 分类

(1) 偶极矩 μ 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 (C·m) 常用单位德拜 D, $1 D = 3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。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 $2.5 D$ 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 ϵ 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 ϵ 大于 15~20 的溶剂称做极性溶剂，把 ϵ 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 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 Àè×Ó´-x:ÓÁÍ Àè½æ:ÓÃ

1) Àè×Ó´-ÓÍ Àè×Óà

Àè×Ó´-Ö,μÄÊÖÙÍ Ì-È±¼ÍÖÖ×Ó¼§ñ μÄÁ¼¼ΔÍ´-ÓÍ Ìì £-ÓÙḡ-È±ÊÖÖÖ×Ó´-æÓÙ-μ«ÓÈÛ ¼Ä:ÓÄ±ÊÖÖÍÈÀè×Ó´-ÀÿÈÇÁ±»-ÇâçÍé »ùÁ±Í ½ÆÖÖÙ»´-ÓÍ Ìì μÈ£

Àè×Óà Ö,μÄÊÖÙ¼§ñ-È±ÊÇÀè×Ó´ÍμÄ£-ÖÙÈÙÈÛ-ÒÖ¼´ÖÙÍ ÈÙÖ´ÖÖ»ÖÖÀè×Ó´ÍÈ½æÓÙÄ´-ÓÍ Ìì £-ÀÿÈÇ½ÆÖÖÁ±»´-Ìì μÈΠÖ´ÁÍÍ£

Àè×Ó´-ÓÍ Àè×Óà ¶½ÊÇμç½æÖÊ£

½æÀè×Ó´-½ÿ³ ÒÍ Àè½æÿ³³

Àè×Ó´-½ÿ³ ÒÍ Ö,μÄÊÇÀè×Ó´-μÄ¹² ¼Ù¼ÙÍÁÑú ÈÙÀè×Ó´ÇμÄ½ÿ³ ÒÍ £Àè½æÿ³³ Ò,μÄÊÇÀè×Ó´Ö´-μΠ ÒÍ Àè×Ó´×±±È¶ÁÁÀè×Ó´μÄ½ÿ³ ÒÍ £Àè×Ó´ÇÊÇ¼ÍÖÖ Ì-ÈÙ¼Á´²à ìçμçÈÍà´· μÄÈ¶ÁÁÀè×Ó´ÈÖÙÈÙ¼Á ÖÈÀè×Ó´ÓÍ ¶ÁÁÀè×Ó´! ÓÙÈ%×´Ì- c

3) ÈÙ¼Á¼μç³£ Èÿ¶ÁÁè½æÿ³³ μÄÓ´Ì

Ö´ÖÖ½μç³£ Èÿ¶á¹ »´ó μÄÈÙ¼ÁÁÄÜÈ¹ Àè×Ó´ÖÀè½æÿ³³È¶ÁÁÀè×Ó´ÈÖÙÈ < 10 ~ 15 μÄÈÙ¼ÁÖÖÈμ ¼ÈÍ²à²»³Ö ¶ÁÁÀè×Ó´ÖÖÙÈ = 20 ~ 40 μÄÈÙ¼ÁÖÖ¶ÁÁÀè×Ó´ μΠÍ Àè×Ó´±ÈÀÿÈ¼´ÖÙÈÙ¼ÁÍ μç½æ ÖÈ¶Á¼á¹ £´ÖÙÈ > 40 μÄÈÙ¼ÁÖÖÈ-¼´³´²»´æÖÙÀè×Ó´μΠÍ x:ÓÄ£-μ«Ç¼¼ΔÖÖ´ÖÿÈÀè×Ó´μÄÈÙ¼Á´x:ÓÄ£- Ó´Ì ÖÿÀè×Ó´ò´³ Àè×Ó´μÄ×ÖÖÈÈ¶Á´· ÓÍ»¹ÈÖ

4) Àè×Ó´-μÄÀè×Ó´-½Ê½

ÈÙ¼Á¼ΔÖÖ¼ÍÖÖÇμÄμç×Ó´ÇÊÙà ÄÜÁ! »òçμÄμç×Ó´ÇÊÙà ÄÜÁ! £-²ÁÄÜÈ¹ Àè×Ó´-μÄ¹² ¼Ù¼ÙÍÁÑ Ìà Àè×Ó´¼£

(1) EPD ½æ¶ EPD ÈÙ¼ÁÖ Àè×Ó´-ÖÖ² ¼Ù¼ÙÍÁÖÖ¶ÁÁÈ×ÖÇμç½æ¶ £-È¹ ÖÿÀè×Ó´ÈÙ¼Á´ Ì£¶Ö´ Àè×Ó´×ÖÖ´ÖÙÈÈμç»ÈÙ¼Á´ £-ÖÖÖÖÖÖ¶Á»ðÁμÄ´ Àè×Ó´ÈÍà ½»¹ÈÖ¶Á´ ÓÍÖÈ¶á¹£

(2) EPA ½æ¶ EPA ÈÙ¼ÁÖ Àè×Ó´-ÖÖ² ¼Ù¼ÙÍÁÖ¶ÁÁÈ×ÖÇ×È½æ¶ £-È¹, Àè×Ó´ÈÙ¼Á´ Ì£¶Ö´ Àè×Ó´ÖÁ´×ÖÖ´ÖÙÈÈμç»ÈÙ¼Á´ £-ÖÖÖÖÖÖ¶Á»ðÁμÄÖÖÀè×Ó´ÈÍà ½»¹ÈÖ¶Á´ ÓÍÖÈ¶á¹

(3) È¼²æ¶ - ÖÇEPD ÈÙ¼ÁÍ Ö´ÖÇEPA ÈÙ¼Á£»òÖÖ´ÖÖÁ´ÖÖÈÙ¼Á´ È±½æ¶ Àè×Ó´-μÄÖ¶ÁÈ ÒÍ, ¶È£-ÈÇÈÈÙ¼Á´-μÄÖÿÀè×Ó´ ÈÙ¼Á´-μÄ´ Àè×Ó´

½æÀè½æÖÖÈÙ¼ÁÍ Àè×Ó´-ÈÙ¼Á

·ÇÖÈÖ«μÿÇ¼ΔÖÈÙ¼Á¼¼ÍÖÖ½Ì½μÄ½μç³£ Èÿ£-¶½ÊÇÀè×Ó´ÈÙ¼Á´-¼ÈÙ¼ÁμÄ EPD ÖÖÈ- N,N-¶½¼»¼¼æ£· ìç¶½¼»¼¼Ç¼ ÌÁà±ÈÇÁ½ÁμÄè×Ó´-ÈÙ¼Á£»·¶ìì²»ÈÇÁμÄè×Ó´-ÈÙ¼Á£

ÖÈÖ«μÿÈÙ¼Á¼¼ÍÖÖ½Ì½EPA ÖÖ¶½ÊÇÁμÄè×Ó´-ÈÙ¼Á£-μ«Ö´ÖÖÖ´¼¼È½μç³£ Èÿ½ Ì-È± ÖÖÈÇÁμÄè×Ó´ÈÙ¼Á£

3.4.4 ÈÙ¼Á¼Á¼μçÐ§:¶Á´ ÓÍÈÛ¶ÈμÄÓ´Ì £´ Houghes-Ingold ¹æÖæÖ

Ì£(Houghes-Ingold ¹æÖò

μ±´ÓÄÈ¼´ ÓÍÌì ±á¹ »¹»´Á±Í Ìì È£´

çÙÍÖÖÙç´ÈÁÛ¶ÈÖð¼Á´ ÓÍ£-ÈÙ¼Á¼ΔÖÖð¼È¹´ ÓÍÈÛ¶È¼ÖÙÍ£

■ ¶Á´ÖÖÙç´ÈÁÛ¶È½μÍ μÄ´ ÓÍ£-ÈÙ¼Á¼ΔÖÖð¼È¹´ ÓÍÈÛ¶È¼Áÿ£

çÙÍÖÖÙç´ÈÁÛ¶È±à»´ÖÖÈ»ðÌ±à»´μÄ´ ÓÍ£-ÈÙ¼Á¼ΔÖÖ¶Á´Á±¶Á´ ÓÍÈÛ¶ÈÖ´Ì²»´ó Ì£

2) 溶剂对亲核取代反应的影响

有六种反应类型,基本符合 Houghes-Ingold 规则。

3) Houghes-Ingold 规则的局限性

只考虑静电效应,即只考虑活化焓的变化 ΔH^\ddagger 而把活化熵的变化忽略不计,而且没有考虑溶剂的类型、溶剂的 EPD 性质和 EPA 性质以及溶剂的溶剂化能力和配位能力等专一性溶剂化作用对反应速度的影响因此有时不适用

3.4.5 专一性溶剂化作用对 S_N 反应速度的影响

1) 质子传递溶剂对 S_N 反应速度的影响

质子传递溶剂能使负离子溶剂化,它使 $R-X$ 的 S_N1 反应速度加快,也使 $Y + R-X$ 的 S_N2 反应速度加快(可能是使 S_N2 转变为 S_N1)。但是使 $Y^- + R-X$ 的 S_N2 反应速度减慢。这类反应最好用非质子传递极性溶剂。在质子传递溶剂中,各种溶剂化的卤素负离子的真正亲核反应活性次序是 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ 。

2) 非质子传递极性溶剂对 S_N 反应速度的影响

与质子传递溶剂相反,可使 $R-X$ 的 S_N1 反应速度减慢,甚至改变成 S_N2 反应。使 $Y-R-X$ 和 $Y^- + R-X$ 的 S_N2 反应速度加快,使 M^+Y^- 离子体中的 M^+ 专一性溶剂化,使 Y^- 成为活泼的“裸”负离子。在作质子传递极性溶剂中“裸”的卤素负离子的真正亲核反应活性次序是 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 。

3.4.6 有机反应中溶剂的使用和选择

1) 有机反应对溶剂的要求

除了考虑溶剂对反应速度、反应历程、反应方向和立体化学的影响以外,还应考虑化学稳定性、对反应物的溶解性、易回收、较安全、毒性小、价廉、供应方便等。

2) 各类反应的适用溶剂(见教材 3.4.6.2)

3.5 气固相接触催化

3.5.1 概述

最常用的催化理论是活性中心理论、活化配合物学说和多位(活化络合物)学说。催化剂的表面只有一小部分特定的部位能起催化作用,这些部位叫做“活性中心”。反应物分子的特定基团在活性中心发生化学吸附,形成活化配合物,后者再与另一个或另一种未被吸附的反应物分子相作用,生成目的产物。或者两种反应物分子分别被两个相邻的活性中心吸附,分别生成活化配合物,然后这两个活化配合物相作用而生成目的产物。由于活性中心的特殊性,一种优良的催化剂可以只对某一类甚至某一个具体反应具有良好的催化作用。

3.5.2 催化剂的选择性、活性和寿命

1) 催化剂的选择性

指专门对某一化学反应起加速作用的性能,与催化剂的组成、制法和反应条件等因素有

关。

2) 催化剂的活性

通常用单位体积（或单位质量）催化剂在特定反应条件下，在单位时间内所得到的目的产物的质量来表示，亦称催化剂的负荷。

有时用在特定的气体时空速度下反应物的转化率或目的产物的收率来表示。

3) 催化剂的寿命

催化剂寿命指的是催化剂在工业反应器中使用的总时间。

催化剂使用一定时间后活性下降，需要活化再生，这个使用时间叫作催化剂的活化周期。

流化床催化剂的消耗量用每生产 1 t 产品所消耗的催化剂的质量来表示。

3.5.3 催化剂的组成

1) 催化活性物质

指对目的反应具有良好催化活性的成分，它通常是熟知的一种成分或二到三种成分。

2) 助催化剂

本身没有催化活性或催化活性很小，但能提高催化活性物质的活性、选择性或稳定性的成分。根据所起的作用，分为结构性助催化剂和调变性助催化剂两类。它常常是多组分的，而且调变范围广。

3) 载体

是催化活性组分和助催化剂组分的支持物、粘结物或分散体。分为高比表面型（多孔型）和低比表面型（表面型）两类。

3.5.4 催化剂的毒物、中毒和再生

1) 催化剂的毒物

指能使催化剂活性或选择性下降的微量外来物质。

2) 催化剂的中毒

指微量外来毒物使催化剂活性或选择性下降的现象，它通常发生在催化活性组分的活性中心上。催化剂暂时中毒时，可设法活化再生。

3) 催化剂中毒的预防和再生

控制反应原料中毒物的最高允许含量。再生一般是将空气、水蒸气或氢气在一定温度下通过催化剂以除去积碳、焦油物或硫化氢等毒物。

3.5.5 催化剂的制备

优良的催化剂应具备的性能是：活性高、选择性好、对热和毒物稳定、寿命长、易再生、力学强度和导热性好。具有合适的宏观结构。制造简便、价廉。

催化剂的主要制备方法有：干混热分解法、共沉淀法、浸渍法、涂布法和还原法。

3.6 相转移催化

3.6.1 概述

相转移催化的优点是：可不用特殊溶剂，并可不要无水操作；可使参加反应的负离子具

有较高的反应活性,从而降低反应温度、缩短反应时间、简化工艺过程、提高产品的收率和质量,并减少三废;具有通用性,可广泛用于许多单元反应。缺点是相转移催化剂价格较贵,只有能取得较好经济效益时,才具有工业应用价值。

3.6.2 相转移催化的原理

以季铵盐相转移催化剂 $Q^+ X^-$ 为例。其作用原理是:季铵正离子 Q^+ 在水相与亲核试剂二元盐 $M^+ Nu^-$ 中的负离子 Nu^- 形成离子对 $Q^+ Nu^-$ 从水相转移到有机相,并与有机相中的反应物 $R-X$ 发生亲核取代反应,生成目的产物 $R-Nu$ 并重新生成 Q^+ 回到水相完成催化循环,因为 $R-X$ 和 $M^+ Nu^-$ 都可以是多种类型的化合物,所以相转移催化可用于多类型的反应。

3.6.3 相转移催化剂

相转移催化剂必须具备的条件是用量少、效率高、制备不太难、价格合理、毒性小、可用于多种反应

大多数相转移催化反应要求将负离子转移到有机相,最常用的催化剂是季铵盐和叔胺。

另一类工业用负离子相转移催化剂是开链聚醚,主要是聚乙二醇的单烷基醚,它们价廉易得,使用方便、废液易处理,但只适用于无水状态

冠醚的催化效果非常好,但制造困难、价格太贵,主要用于实验室研究工作。

冠醚还可以将某些中性分子(例如 $K^+ MnO_4^-$ 和 $Ar-N_2^+ \cdot BF_4^-$ 等)从固相转移到有机相。

某些烷基芳磺酸同以将芳重氮正离子从水相转移到有机相。

3.6.4 用季铵盐作相转移催化剂时的主要影响因素

(1) 季铵正离子的结构 季铵正离子中四个烷基的总碳原子数一般是 15~25 使 Q^+ 既具有亲油性、又具有亲水性

(2) 季铵盐中负离子的影响 最常用的是季铵的氯化物 $Q^+ \cdot Cl^-$ 因为它价廉、易得。当亲核试剂负离子 Nu^- (例如 F^- 、 OH^-) 比 Cl^- 更难提取到有机相时,就需要使用季铵的酸性硫酸盐 $Q^+ \cdot HSO_4^-$ 但后者制备复杂、价格贵、很少使用

(3) 催化剂的用量 1 mol 有机反应物用 0.005~0.100 mol 季铵盐。

(4) 溶剂的影响 有水存在时,可用不溶于水的二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、石油醚、甲苯、氯苯、乙酸乙酯、苯甲醚等作水溶性非质子传递溶剂。要求在水状态下进行固液相转移催化时,可用高介电常数的非质子传递强极性溶剂,例如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和环丁砷等

3.6.5 相转移催化的应用

可在有机相生成二氯卡宾,保持较长时间的活性,它可与反应物发生加成反应而得到多种类型化合物

可将 RO^- 、 RS^- 、 R^- 、 $R-C(=O)O^-$ 、 $R-C(=O)N^-$ 、 F^- 、 CN^- 等负离子从水相或固相萃取到

有机相进行多种类型的亲核取代反应。

可将 ClO^- 、 MnO_4^- 、 HC_2O_7^- 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等负离子从水相或固相萃取到有机相进行氧化或过氧化反应

可将 BH_3CN^- 从水相萃取到有机相进行还原反应。

可将 ArN_2^+ 从水相或固相萃取到有机相进行偶合反应

3.6.6 液固液三相相转移催化

将季铵正离子、开链聚醚或冠醚连接到高聚物上，得到既不溶于水又不溶于一般有机溶剂的固态相转移催化剂，反应后可定量回收

3.7 均相配位催化

3.7.1 过渡金属化学

1) 过渡金属的特点

都具有在能量特征上和几何形状上适于成键的 1 个 s 轨道、3 个 p 轨道和 5 个 d 轨道。在一定条件下可以和 9 个配位体成键

2) 18 电子规则

当过渡金属原子的 9 个成键轨道都是充满的，要先从 18 电子配合物上解配下来一个给电子配位体，生成 16 电子配合物，后者再与其他配位体配位。

3) 配位体

与中心原子或中心离子成键的化合物或基团称配位体或配体，成键时配位体可以提供 1 个或多个电子

3.7.2 均相配位催化剂

由特定的过渡金属原子和特定的配位体构成在均相配位催化剂分子中，参加反应的主要是中心过渡原子，而许多配位体只起调整催化剂的活性、选择性和稳定性的作用。

对于烯烃的加氢、加成、齐聚以及一氧化碳的羰基合成，所用催化剂是过渡金属的低价配合物，并用“软的”或可极化的配位体使其稳定。这类配位体主要有：一氧化碳、胺类、膦类、较大的卤素负离子和 CN^- 等

对于氧化反应，所用催化剂是过渡金属的高价正离子，通常用硬的或不可极化的配位体使其稳定。这类配位体主要有水、醇、胺、氢氧化物和羧酸根负离子等

3.7.3 均相配位催化的基本反应

1) 配位和解配

配位是配位体以简单的共价键或配位键与过渡金属原子结合的反应。

解配是配位的逆反应

2) 插入和消除

插入是一个配位体从过渡金属原子上转移到另一个具有双键的配位体的 β 位上，亦称配位体转移反应

消除是一个配位体的 β 氢（或其他基团）转移到过渡金属原子的空配位上，同时该配位体

与过渡金属之间的键断裂，使该配位体从过渡金属原子上消除下来，成为具有双键的化合物。

3) 氧化和还原

配位催化剂中的过渡金属原子通过失电子（氧化）或得电子（还原）在两个比较稳定的价态之间循环 例如 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 和 Pd/Pd^{2+} 。

4) 氧化加成和还原消除

氧化加成是一个分子断裂为两个配位体，并同时配位到一个过渡金属原子上。

还原消除是氧化加成的逆反应，即两个配位体同时从过渡金属原子上解配下来，结合成一个分子。

3.7.4 均相配位催化循环

在均相配位催化剂的存在下，将几种不同类型的基本反应以适当的方式结合起来，可以从起始反应物得到所需要的目的产物，并重新生成催化剂，故又称做“催化循环”。催化循环可以用顺时针的环形图来表示。

3.7.5 重要的均相配位催化过程

已有二十几个采用均相配位催化的重要工业过程。其中主要有双键的加氢、烯烃的齐聚和共聚、烯烃和二烯烃的加成、烯烃的氧化以及用一氧化碳的各种羰基合成等。

3.7.6 均相配位催化的优缺点

1) 均相配位催化的优点

催化剂选择性好，活性高，设计和研究催化体系时有较好的预见性。

2) 均相配位催化的缺点

贵金属催化剂回收难，温度不宜过高，常需特种耐腐蚀材料，羰基合成需高压操作等问题限制了它的广泛应用。

3.7.7 均相配位催化剂的固体化

浸渍在多孔性载体上。

②化学结合到无机载体上。

化学结合到有机高聚物载体上。

3.8 光有机合成

3.8.1 光子的能量与波长的关系

1 mol 光子所吸收的能量 E 与波长 λ 的关系：

$$E = 28.6 \times 10^4 / \lambda \text{ (kcal/mol)} = 1.197 \times 10^5 / \lambda \text{ (kJ/mol)}$$

3.8.2 光对物质的作用

分子吸收光能被激发到发生电子跃迁时，其所具有的能量可使之发生化学反应。电子跃迁所要求的波长位于较高能量的可见区和紫外区的光辐射。

3.8.3 光量子收率 ϕ

ϕ 是参加反应的分子数与吸收的光子数之比 链反应 ϕ 可高达 10 的几次方 消耗能量少。

3.8.4 光化学的初级反应

激发态分子可利用它的激发能发生以下三种类型初始反应：自身的均裂或异裂；自身的异构化、分子内重排和光离子化(得电子或失电子)与其他分子发生反应。上述初级产物再与其他质点进一步反应而得到各种各样的产物。

3.8.5 光化学反应的主要影响因素

能量来源于吸收光子；

被激发键所需能量确定了光的极限波长和光源；

反应速度主要取决于光的辐射强度；

受温度的影响较小；

⑤应选用有利于保存自由基的溶剂。

3.8.6 工业光有机合成

主要有光氯化、光磺氯化 and 光磺氧化、光亚硝化、光羧基化等。

3.9 电解有机合成

3.9.1 概述

可适用的反应类型多，有些产品采用电解有机合成最为经济。

3.9.2 电解过程的基本反应

电化学反应是在电极和电解液的界面发生的。

在阳极，有机反应物 $R-H$ 发生失电子反应(氧化)，转变成正离子基 $[R-H]^+$ 。正离子基在界面或电解液中可进一步发生氧化、还原、歧化、偶联、与亲核试剂或碱的反应等基本反应

在阴极 有机反应物发生得电子反应(还原)转变成负离子基 $[R-H]^-$ 。负离子基可在界面或电解液中进一步发生氧化、还原、歧化、偶联、与亲电试剂反应等基本反应。

由上述基本反应生成的各种离子基、单电荷离子、双电荷离子和自由基还可以进一步(与其他质点)发生各种各样的反应而生成目的产物。

3.9.3 电解过程的反应顺序

起始反应物在电解槽中所经历的电化学反应(E)和化学反应(C)的顺序 即反应历程。

3.9.4 电解反应的全过程

包括反应质点从电解液中扩散到电极表面，吸附在电极表面 发生电化学反应(E)生成中