高等学校教材

# 有机合成反应基础

张青山　编

高等教育出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

## 内容提要

本书是为精细化工专业和制药工程专业的专业基础课程编写的教材。全书共13章,以绿色有机合成工艺为主线,着重介绍了新技术在合成中的应用,并融合了作者的研究成果和该领域里最新研究成果。内容包括:基本单元反应,如磺化与硫酸化反应、硝化反应、卤化反应、还原反应、氨解反应、烷基化反应、酰化反应、缩合反应、重排反应等;现代技术在有机合成中的应用以及有机电化学合成等。

本书适合作为化学、化工、制药及精细化工等专业的专业基础课教材,也可供化学化工专业研究生及相关研究领域技术人员参考。

**图书在版编目(CIP)数据**

有机合成反应基础/张青山编. —北京:高等教育出版社,2004.11
ISBN 7-04-015861-2

Ⅰ.有... Ⅱ.张... Ⅲ.有机合成-化学反应
Ⅳ.O621.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第107414号

策划编辑 郭新华 责任编辑 应丽贞 封面设计 于文燕 责任绘图 宗小梅
版式设计 史新薇 责任校对 殷 然 责任印制

| | | | |
|---|---|---|---|
| 出版发行 | 高等教育出版社 | 购书热线 | 010-64054588 |
| 社 址 | 北京市西城区德外大街4号 | 免费咨询 | 800-810-0598 |
| 邮政编码 | 100011 | 网 址 | http://www.hep.edu.cn |
| 总 机 | 010-58581000 | | http://www.hep.com.cn |
| 经 销 | 新华书店北京发行所 | | |
| 印 刷 | | | |
| 开 本 | 787×1092 1/16 | 版 次 | 年 月第1版 |
| 印 张 | 14.75 | 印 次 | 年 月第 次印刷 |
| 字 数 | 350000 | 定 价 | 15.90元 |

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号:15861-00

# 前　　言

“从早晨开始,我们在用化学产品建造的住宅和公寓中醒来,家具是部分的用化学工业生产的现代材料制作的,我们用化学家们设计的肥皂和牙膏,穿上合成纤维和合成染料制成的衣着,即使天然纤维(如羊毛或棉花)也是经化学品处理过的和上色来改进它们的性质。”这是美国化学会主席 R. Breslow 教授在他的著作《化学的今天和明天》中对化学重要性的一段生动的描述。作为 20 世纪的中心学科——化学,在 21 世纪仍将是中心的、实用的和创造性的科学。新世纪人们更加关注生存质量,生命、健康、环境、信息都和化学密切相关,由此出现了新兴学科,如生命科学、环境科学、计算机化学。当今世界经济飞速发展,化学特别是有机化学扮演着重要的角色,有机合成化学的主要目的是创造新的分子,在 20 世纪,有机化学家已经设计合成了数百万个有机化合物,几乎又创造了一个新的自然界;发现了大量的新反应、新试剂、新方法和新理论。有机合成也造就许多著名科学家,最著名的如 1912 年 V. Grignard 因发明 Grignard 试剂,开创了有机金属在各种官能团反应中应用的新领域而获诺贝尔化学奖;1928 年 O. Diels 和 K. Alder 发现了双烯合成反应,这个反应是含双键或叁键化合物对二烯化合物的 1,4-加成,其中共轭二烯与含有被羰基、羧基、氰基或硝基所活化的双键、叁键的加成反应容易发生,具有普遍性,二人获得 1950 年诺贝尔化学奖;1965 年有机合成大师 R. B. Woodward,由于其有机合成的独创思维和高超技艺,先后合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机分子和有机配体配合物,荣获诺贝尔化学奖,他获奖后仍孜孜不倦进行合成工作,合成了维生素 $B_{12}$ 和提出了分子轨道对称守恒原理,他是当之无愧的有机合成大师,可惜在 1979 年 7 月 8 日,年仅 62 岁就离开了人世,是有机化学界的重大损失。20 世纪有机合成和金属有机化学领域共获得 10 届诺贝尔化学奖,这在化学的三级学科中是首屈一指的。

现在精细化工特别是医药发展迅速,全世界每年药物的销售额已突破 4000 亿美元,中国医药发展更快,以年销售额超过 15%的增长速率在发展。合成药物的过程最主要的是有机合成反应,每个新型药物的合成都是由一个个单元反应组成。有机合成反应基础是北京理工大学制药工程、精细化工、应用化学专业的专业基础课。本书是作者根据自己 20 年来教学研究经历,结合化学日新月异的发展而编写的,全书分为 13 章,1～7 章为基本单元反应(包括磺化、硝化、卤化、还原、氨解、烷基化和酰化);8～9 章选择重要的有机人名反应,使学生感受化学家的使命和光荣;10～13 章选择当今学科前沿——绿色化学在有机合成反应中的重要应用,介绍了微波技术、超声波技术、离子液体及电化学在有机合成中的应用。全书力求精练简明,节约篇幅。作者一贯倡导绿色化学,希望教材编写也使用绿色技术,使学生用较短的时间吃透书中的内容,为自己的发展打下良好的基础。本书只是学生打开化学之门的一把小钥匙,进门之后更多的路要靠学生自己走。

由于编者水平有限,时间仓促,书中会有不妥之处,诚恳希望读者批评指正。

在本书编写过程中,郭炳南教授、王鹏教授提供不少资料和建议,李云政教授在百忙中对本书进行了审阅,我的研究生们在材料收集、打印中付出了辛勤的劳动,在此对他们表示衷心的感谢。

编　　者

2004 年 8 月于北京

# 目　　录


第 1 章　磺化与硫酸化反应(Sulfonation and Sulfuric Acid Alkylation Reactions) …… 1
1.1　概述 …… 1
1.1.1　定义 …… 1
1.1.2　磺化及硫酸化产物的性质 …… 1
1.1.3　磺化反应的主要目的 …… 1
1.1.4　磺化与硫酸化产物的用途 …… 2
1.2　磺化剂、硫酸化剂 …… 2
1.2.1　三氧化硫 …… 2
1.2.2　硫酸和发烟硫酸 …… 3
1.2.3　氯磺酸 …… 3
1.2.4　亚硫酸根离子 …… 3
1.2.5　其他磺化剂 …… 4
1.3　磺化和硫酸化反应历程 …… 4
1.3.1　磺化反应历程 …… 4
1.3.2　硫酸化反应历程 …… 6
1.4　影响因素 …… 8
1.4.1　有机化合物的性质 …… 8
1.4.2　磺基的水解及应用 …… 9
1.4.3　磺酸的异构化 …… 9
1.4.4　磺化剂的浓度和用量 …… 10
1.5　磺化及硫酸化方法 …… 12
1.5.1　磺化方法 …… 12
1.5.2　硫酸化方法 …… 15
1.6　磺化产物的分离 …… 15
1.6.1　加水稀释法 …… 16
1.6.2　直接盐析法 …… 16
1.6.3　中和盐析法 …… 16
1.6.4　石灰中和法 …… 16
1.6.5　萃取分离法 …… 17
参考文献 …… 17
第 2 章　硝化反应(Nitration Reaction) …… 18
2.1　概述 …… 18
2.1.1　硝化反应定义 …… 18
2.1.2　硝化产物的分类 …… 18
2.1.3　引入硝基的目的 …… 18
2.2　硝化剂类型和硝化方法 …… 19
2.2.1　硝化剂类型 …… 19
2.2.2　硝化方法 …… 21
2.3　硝化理论 …… 22
2.3.1　硝化剂的活泼质点 …… 22
2.3.2　硝化反应动力学 …… 22
2.3.3　硝化反应历程 …… 24
2.4　影响因素 …… 24
2.4.1　被硝化物的性质 …… 24
2.4.2　硝化剂 …… 25
2.4.3　反应温度 …… 26
2.4.4　搅拌 …… 26
2.4.5　相比与硝酸比 …… 26
2.4.6　催化剂 …… 27
2.5　用混酸的硝化过程 …… 27
2.5.1　混酸的硝化能力 …… 27
2.5.2　配酸工艺 …… 28
2.5.3　硝化方法 …… 28
2.5.4　硝化反应釜 …… 29
2.5.5　硝化产物的分离 …… 29
2.5.6　废酸处理 …… 29
2.5.7　硝化异构产物的分离 …… 29
2.5.8　生产实例 …… 30
2.6　用硝酸的硝化过程 …… 30
2.6.1　用浓硝酸硝化 …… 30
2.6.2　稀硝酸硝化法 …… 31
2.7　其他引入硝基的方法 …… 32
2.7.1　磺基取代法硝化 …… 32
2.7.2　重氮基的取代硝化 …… 32
2.8　亚硝化反应 …… 33
2.8.1　简述 …… 33
2.8.2　酚类的亚硝化 …… 33
2.8.3　仲胺及叔胺的亚硝化 …… 33




需要全本请访问 www.ertongbook.com

参考文献 …… 33
第 3 章 卤化反应(Halogenation Reaction) …… 34
3.1 概述 …… 34
3.2 芳环上的取代氯化 …… 34
3.2.1 反应理论 …… 35
3.2.2 影响因素 …… 36
3.2.3 苯系环上取代氯化 …… 37
3.3 芳烃的侧链氯化 …… 38
3.3.1 反应理论 …… 39
3.3.2 甲苯的侧链氯化工艺 …… 40
3.3.3 氯甲基化 …… 40
3.3.4 重要用途 …… 41
3.4 氟化、溴化、碘化 …… 41
3.4.1 氟化反应 …… 41
3.4.2 溴化反应 …… 43
3.4.3 碘化反应 …… 45
3.5 烷烃的取代卤化 …… 45
3.5.1 简述(基本原理) …… 45
3.5.2 氯化工艺 …… 46
3.6 卤素置换已有取代基 …… 46
3.6.1 卤素置换羟基 …… 47
3.6.2 卤素置换硝基 …… 48
3.6.3 卤素置换磺酸基 …… 48
3.6.4 卤素置换重氮基 …… 49
参考文献 …… 50
第 4 章 还原反应(Reducing Reaction) …… 51
4.1 概述 …… 51
(一) 化学还原反应 …… 52
4.2 在电解质溶液中用铁屑还原 …… 52
4.2.1 反应历程 …… 52
4.2.2 影响因素 …… 52
4.2.3 铁酸法还原工艺 …… 53
4.3 用含硫化合物的还原 …… 55
4.3.1 用硫化碱还原 …… 55
4.3.2 用含氧硫化物还原 …… 58
4.4 强碱性介质中用锌粉的还原 …… 59
4.4.1 用途 …… 59
4.4.2 还原过程 …… 59
4.4.3 联苯胺重排反应 …… 60
4.4.4 联苯胺系化合物的制备 …… 60
(二) 加氢还原反应 …… 61
4.5 加氢还原基本过程 …… 61
4.5.1 吸附过程 …… 61
4.5.2 表面化学反应历程 …… 61
4.6 催化剂 …… 62
4.6.1 催化作用与过渡金属的电子结构 …… 63
4.6.2 几种重要的催化剂 …… 63
4.6.3 催化剂的评价 …… 64
4.7 影响因素 …… 64
4.7.1 原料 …… 65
4.7.2 温度和压力 …… 65
4.7.3 物料的混合 …… 65
4.7.4 反应溶剂 …… 65
4.8 工业加氢还原 …… 66
4.8.1 工业加氢方法(气相和液相) …… 66
4.8.2 硝基化合物加氢还原制胺 …… 66
4.8.3 腈类加氢制胺 …… 67
4.9 用水合肼还原 …… 68
4.10 实验室常用的还原反应 …… 68
4.10.1 Clemmensen 反应 …… 68
4.10.2 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应 …… 70
4.10.3 金属复氢化物还原反应 …… 70
参考文献 …… 71
第 5 章 氨解反应(Ammoniation Reaction) …… 72
5.1 概述 …… 72
5.2 卤素的氨解 …… 72
5.2.1 反应理论 …… 72
5.2.2 影响因素 …… 74
5.2.3 芳香族卤素衍生物的氨解 …… 76
5.2.4 脂肪族卤素衍生物的氨解 …… 77
5.2.5 芳胺基化 …… 78
5.3 羟基化合物的氨解 …… 78
5.3.1 醇类的氨解 …… 79
5.3.2 环氧烷类的氨解 …… 79
5.3.3 酚类的氨解 …… 80
5.3.4 亚硫酸盐存在下的氨解 …… 81
5.4 羰基化合物的氨解 …… 82
5.4.1 氢化氨解 …… 82
5.4.2 Hofmann 重排 …… 82
5.5 磺基及硝基的氨解 …… 84

5.5.1 磺基的氨解 …… 84
5.5.2 硝基的氨解 …… 84
5.6 直接氨解 …… 85
5.6.1 酸式氨解 …… 85
5.6.2 碱式氨解 …… 85
5.6.3 催化氨解 …… 86
5.6.4 芳胺的致癌性规律 …… 86
参考文献 …… 86
第 6 章 烷基化反应(Alkylation) …… 87
6.1 定义 …… 87
6.2 *C*-烷基化反应 …… 87
6.2.1 *C*-烷基化剂 …… 87
6.2.2 催化剂 …… 88
6.2.3 芳环 *C*-烷基化反应历程 …… 90
6.2.4 用烯烃的 *C*-烷基化 …… 91
6.2.5 用卤代烷的 *C*-烷基化 …… 94
6.2.6 用醇、醛和酮的 *C*-烷基化 …… 95
6.3 *O*-烷基化反应 …… 97
6.3.1 用卤代烷 *O*-烷基化 …… 97
6.3.2 用酯 *O*-烷基化 …… 98
6.3.3 用醇或酚直接脱水成醚 …… 99
6.3.4 用环氧乙烷 *O*-烷基化 …… 99
参考文献 …… 100
第 7 章 酰化反应(Acylation Reaction) … 101
7.1 *N*-酰化反应 …… 101
7.1.1 *N*-酰化反应历程 …… 101
7.1.2 用羧酸的 *N*-酰化 …… 102
7.1.3 用羧酸酐的 *N*-酰化 …… 103
7.1.4 用酰氯的 *N*-酰化 …… 104
7.1.5 其他酰化剂的 *N*-酰化 …… 105
7.1.6 酰基水解 …… 106
7.2 *C*-酰化反应 …… 107
7.2.1 Friedel-Crafts 反应历程 …… 107
7.2.2 Friedel-Crafts 反应影响因素 …… 108
7.2.3 用酰氯的 *C*-酰化 …… 108
7.2.4 用羧酸酐的 *C*-酰化 …… 109
7.2.5 芳烃的甲酰基化 …… 110
参考文献 …… 113
第 8 章 缩合反应(Condensation Reaction) …… 114
8.1 Michael 加成 …… 114
8.1.1 定义 …… 114
8.1.2 Michael 反应机理 …… 114
8.1.3 Michael 反应的类型 …… 115
8.1.4 Michael 反应的催化剂 …… 116
8.1.5 Michael 反应在合成中的应用 …… 116
8.2 Wittig 反应 …… 117
8.2.1 定义 …… 117
8.2.2 Wittig 反应机理 …… 118
8.2.3 Wittig 试剂的制备 …… 118
8.2.4 Wittig 反应在合成中的应用 …… 118
8.3 Mannich 反应 …… 119
8.3.1 定义 …… 119
8.3.2 Mannich 反应机理 …… 120
8.3.3 Mannich 反应在合成中的应用 …… 120
8.4 Gabriel 合成 …… 121
8.4.1 定义 …… 121
8.4.2 Gabriel 反应机理 …… 122
8.4.3 Gabriel 合成法的应用 …… 122
8.5 Diels-Alder 反应 …… 124
8.5.1 定义 …… 124
8.5.2 Diels-Alder 反应机理 …… 124
8.5.3 Diels-Alder 反应应用举例 …… 124
8.6 Perkin 反应 …… 128
8.6.1 定义 …… 128
8.6.2 Perkin 反应机理 …… 128
8.6.3 Perkin 反应应用举例 …… 129
8.7 Grignard 试剂 …… 130
8.7.1 定义 …… 130
8.7.2 Grignard 试剂的制备 …… 130
8.7.3 Grignard 反应举例 …… 130
8.7.4 Grignard 反应应用举例 …… 133
参考文献 …… 135
第 9 章 重排反应(Rearrangement Reaction) …… 137
9.1 Claisen 重排反应 …… 137
9.1.1 Claisen 重排的定义 …… 137
9.1.2 Claisen 重排的机理 …… 137
9.1.3 Claisen 反应举例 …… 138
9.1.4 Claisen 反应应用 …… 140
9.2 Fries 重排 …… 143
9.2.1 Fries 重排概念 …… 143

9.2.2 Fries 重排机理 …… 143
9.2.3 Fries 重排反应举例 …… 143
9.2.4 Fries 重排应用 …… 145
9.3 Wolff 重排 …… 147
9.3.1 Wolff 重排的定义 …… 147
9.3.2 Wolff 重排特点 …… 147
9.3.3 Wolff 重排反应历程 …… 148
9.3.4 Wolff 重排反应举例 …… 149
9.3.5 Wolff 重排应用举例 …… 150
9.4 Beckmann 重排 …… 151
9.4.1 Beckmann 重排定义 …… 151
9.4.2 Beckmann 重排反应历程 …… 152
9.4.3 Beckmann 重排反应实例 …… 152
9.4.4 Beckmann 重排反应举例 …… 153
9.4.5 Beckmann 重排反应的应用 …… 153
9.5 Fisher 反应(重排) …… 154
9.5.1 Fisher 重排 …… 154
9.5.2 Fisher 反应历程 …… 155
9.5.3 Fisher 反应举例 …… 156
9.5.4 Fisher 重排应用 …… 156
参考文献 …… 156

**第 10 章 微波技术在有机合成中的应用(Applications of Microwave Technology in Organic Synthesis)** …… 158

10.1 微波的作用原理 …… 158
10.2 微波在有机合成反应中的应用 …… 159
10.2.1 酯化反应 …… 159
10.2.2 协同反应 …… 160
10.2.3 重排反应 …… 162
10.2.4 缩合反应 …… 163
10.2.5 Wittig 反应 …… 164
10.2.6 烷基化反应 …… 165
10.2.7 水解反应 …… 167
10.2.8 加成反应 …… 168
10.2.9 催化氢化反应 …… 168
10.2.10 脱羧反应 …… 169
参考文献 …… 169

**第 11 章 超声波在有机合成中的应用(Applications of Ultrasound in Organic Synthesis)** …… 170

11.1 概述 …… 170
11.2 工作原理 …… 170
11.3 超声波在有机合成方面的应用 …… 171
11.3.1 氧化反应 …… 171
11.3.2 还原反应 …… 171
11.3.3 加成反应 …… 173
11.3.4 取代反应 …… 174
11.3.5 水解反应 …… 174
11.3.6 缩合反应 …… 175
11.3.7 其他合成反应 …… 176
11.4 结语 …… 177
参考文献 …… 178

**第 12 章 室温离子液体的进展与应用(Development and Applications of Ionic Liquids)** …… 180

12.1 概述 …… 180
12.2 绿色溶剂——离子液体的基本特性 …… 180
12.3 可设计溶剂——离子液体的组成和合成 …… 181
12.4 离子液体应用的优势 …… 183
12.4.1 发展液/ 液两相催化反应 …… 183
12.4.2 拓宽生物酶催化 …… 188
12.4.3 提高原子经济性 …… 189
12.5 激励创新 …… 192
12.6 结语 …… 193
参考文献 …… 193

**第 13 章 有机电化学合成(Organic Electrochemistry Synthesis)** …… 197

13.1 概述 …… 197
13.2 理论基础及技术 …… 197
13.2.1 理论基础 …… 197
13.2.2 电极过程研究技术 …… 198
13.2.3 有机电化学合成技术 …… 198
13.2.4 电合成性能评价 …… 199
13.3 应用 …… 199
13.3.1 有机电氧化反应 …… 199
13.3.2 有机电还原反应 …… 204
13.3.3 牺牲电极法合成 …… 208
13.3.4 有机电氟化合成 …… 211
13.3.5 成对有机电合成 …… 211
13.3.6 固体聚合物电解质(SPE)电合成 … 213

13.3.7 电化学聚合反应(ECP,electrochemical polymerization) …… 214
13.3.8 电化学不对称合成 …… 219
13.4 展望 …… 220
参考文献 …… 220
本书缩写一览表 …… 223

# 第 1 章　磺化与硫酸化反应

## (Sulfonation and Sulfuric Acid Alkylation Reactions)

## 1.1　概述

### 1.1.1　定义

**磺化反应**:向有机分子中引入磺基(—$SO_3H$、—$SO_3M$、—$SO_3X$,其中 M 表示金属,X 表示卤素)的任何化学过程。反应生成 C—S 键或 N—S 键。

**硫酸化反应**:向有机分子中引入—$OSO_3H$ 的化学过程。反应生成 C—O—S 键。

产物主要有三种:　—$SO_3H$　磺酸

N—$SO_3H$　氨基磺酸

O—$SO_3H$　硫酸酯

### 1.1.2　磺化及硫酸化产物的性质

磺化及硫酸化产物具有酸性、水溶性、可取代性和可逆性。

### 1.1.3　磺化反应的主要目的

① 使产物具有水溶性、酸性、表面活性。

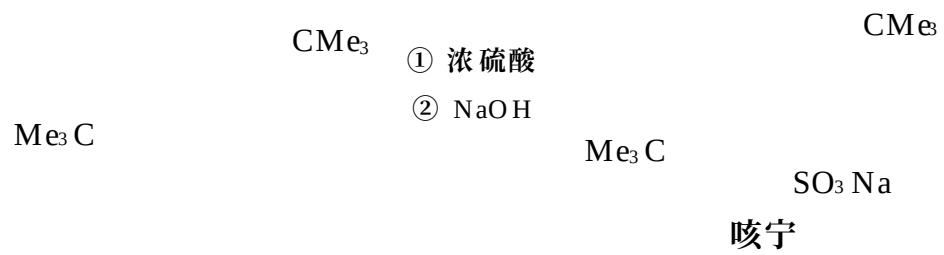
② 将磺基转化为羟基、卤基、氨基或氰基。例如:

$$C_6H_5SO_3K \xrightarrow{KCN} C_6H_5CN$$

③ 制备特殊位置的化合物。例如,甲苯氯化反应产生邻氯甲苯和对氯甲苯的混合物,由于沸点相差很小(邻氯甲苯 bp 159 ℃,对氯甲苯 bp 162 ℃)很难分离,因此邻氯甲苯可以通过磺化反应间接合成:

$$\underset{\text{甲苯}}{C_6H_5CH_3} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{对甲苯磺酸}}{C_6H_4(CH_3)SO_3H} \xrightarrow[Fe]{Cl_2} \underset{\text{2-氯-4-甲苯磺酸}}{C_6H_3Cl(CH_3)SO_3H} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{邻氯甲苯}}{C_6H_4Cl(CH_3)} + H_2SO_4$$

④ 合成药物。有机化合物引入磺酸基可以使化合物具有特殊的药效。例如:




咳宁

## 1.1.4 磺化与硫酸化产物的用途

磺酸化合物或硫酸烷酯化合物具有水溶性、酸性、乳化、润湿和发泡等特性,因此可广泛用作表面活性剂、水溶性染料、食用香料和某些药物,其中以合成阴离子表面活性剂的产量为最大,占磺化产物总产量的 80%以上。磺化工艺在染料工业中也有十分广泛的应用,其重要性仅次于表面活性剂工业。从表 1-1 中的统计数字可以大体了解这类化合物的主要用途及其在国民经济中的重要性。

表 1-1 1990 年部分阴离子表面活性剂的世界产量

| 名 称 | 产量/(万吨/年) |
|---|---|
| 直链烷基苯磺酸盐(LAS) | 200 |
| 烯基磺酸盐(AOS) | 5 |
| 脂肪醇硫酸盐(AS) | 22[美(1988) + 日(1990)] |
| 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES) | 38 |
| 链烷磺酸盐(SAS) | 8 |
| 脂肪酸甲酯磺酸盐(MES) | 45 |
| 合计 | 318 |

思考题

1. 磺化及硫酸化产物的主要用途是什么?
2. 磺化及硫酸化的区别是什么?主要有哪些产物?
3. 磺化产物的主要性质有哪些?
4. 磺化反应的主要目的是什么?

# 1.2 磺化剂、硫酸化剂

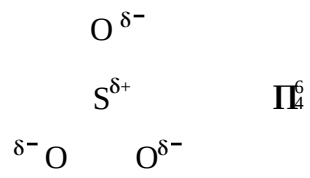
## 1.2.1 三氧化硫

(1) 结构

三氧化硫在气态时是单体,其结构是以硫为中心的等边三角形,S—O 键的长度为 0.14 nm,通常氧硫单键键长为 0.155 nm,表明三氧化硫分子是 π 键共轭体系,具有亲电性。$SO_3$ 由 $SO_2$ 氧化制得,$SO_2$ 由焙烧硫磺或硫铁矿制得。



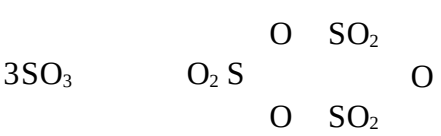
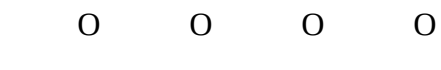
需要全本请访问 www.ertongbook.com



(2) 形态

三氧化硫的性质十分活泼,在室温时便容易发生聚合,它以α、β和γ三种形式存在。其中只有γ型在室温是液体,见表1-2。

表1-2　三氧化硫性质

| 聚合形式 | 结　　构 | 形　　态 | 熔点/℃ |
|---|---|---|---|
| γ型 |  | 液态 | 16.8 |
| β型 |  | 丝状纤维 | 32.5 |
| α型 | 与β型相似,但包含连接层与层的键 | 针状纤维 | 62.3 |

(3) 其他性质

易升华,溶于水(形成硫酸)和浓硫酸(形成发烟硫酸),腐蚀性小,具有强氧化性。

## 1.2.2　硫酸和发烟硫酸

(1) 硫酸的两种规格

一种质量分数为92%～93%的硫酸,俗称绿矾油;另一种质量分数为98%～100%。

(2) 发烟硫酸的两种规格

以含游离的$SO_3$的质量分数来表示,分为20%～25%和60%～65%两种。这两种发烟硫酸都具有最低共熔点,便于运输和使用。

## 1.2.3　氯磺酸

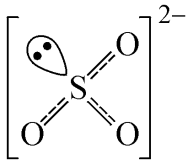
$ClSO_3H$,可以看成$SO_3 \cdot HCl$络合物。实际上是硫酸中一个羟基($HO—SO_2OH$)被Cl取代。mp -80℃,bp 152℃,分解为$SO_3$和HCl。

优点:反应能力强,生成的氯化氢可以排出,有利于反应进行完全。

缺点:价格较贵,而且相对分子质量大,引入一个$SO_3$分子的磺化剂用量大,所产生的氯化氢具有强腐蚀性,工业上较少采用。

## 1.2.4　亚硫酸根离子

亚硫酸钠和亚硫酸氢钠是比较有用的磺化剂,不过其反应历程与上述几种磺化剂不同,属亲核取代反应。



$sp^3$ 杂化

### 1.2.5 其他磺化剂

硫酰氯(磺酰氯) $SO_2Cl_2$，氨基磺酸 $H_2NSO_3H$，二氧化硫 $SO_2$，这些磺化剂在实际上应用较少。

磺化活性：$SO_3$ > 发烟硫酸 > $ClSO_3H$ > $H_2SO_4$

## 1.3 磺化和硫酸化反应历程

### 1.3.1 磺化反应历程

(1) 反应历程

原料通过化学反应生成产物所经历的全过程称为反应历程，主要研究进攻质点、活性中间体、产物。反应历程由产物结构和动力学数据推测。

(2) 硫酸及发烟硫酸的解离(电离)

100%硫酸：

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + HSO_4^- + H_3O^+$$

$$3H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

发烟硫酸：

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

解离物亲电质点：$SO_3$、$H_2S_2O_7$、$H_3SO_4^+$，是不同溶剂化的 $SO_3$ 分子。

活性：$SO_3$ > $H_2S_2O_7$ > $H_3SO_4^+$

基于解离情况复杂，浓度对反应速率影响极大。实验中发现，当硫酸浓度(质量分数)由100%改为99.0%，氯苯的磺化速率降低几个数量级；对于1,6-萘二磺酸的磺化，当硫酸浓度由98.99%降低到98%，磺化速率相当于原来的1/39。

对磺化的活泼质点的研究主要有两种观点：早年认为磺化的活泼质点是 $SO_3$，根据近年来的动力学研究结果，对此做了修正，即认为在一定的硫酸浓度范围内磺化时存在两种活泼质点：在较浓的硫酸中磺化，活泼质点是 $H_2S_2O_7$ ($SO_3 \cdot H_2SO_4$)；在较稀的硫酸中磺化，活泼质点是 $H_3SO_4^+$ ($SO_3 \cdot H_3O^+$)。当采用发烟硫酸磺化时，则活泼质点除了 $H_2S_2O_7$ 以外，还有 $H_3S_2O_7^+$ 和 $H_2S_4O_{13}$ ($H_2SO_4 + 3SO_3$)。当然 $SO_3$ 本身也是活泼质点之一。由于在磺化剂中存在多种活泼质点，因而当硫酸浓度发生改变时，会导致磺化产物中的异构体组成产生变化，$H_3SO_4^+$ 的活泼性较低，所以选择性较好；$H_2S_2O_7$ 的活泼性较高，其选择性就差一些。

磺化的活泼质点主要不是 $SO_3$，而是体积比它大得多的 $H_2S_2O_7$ 和 $H_3SO_4^+$ 的新论点，与人们早已熟悉的在磺化过程中存在明显的空间位阻的现象是一致的。例如，已知磺化时磺基很难

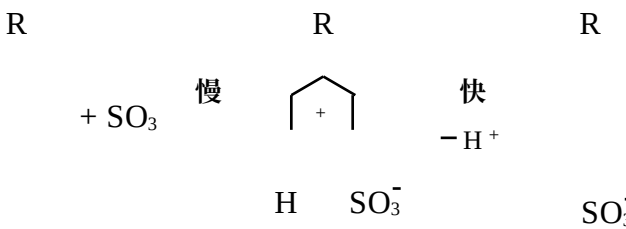
进入到芳环上磺基的邻位或迫位,以及其他有空间位阻的位置,然而这些相应的磺酸化合物,如果改用亲核置换方法却并不难制得。亲核置换磺化的攻击质点是 $SO_3^{2-}$,它的体积与 $SO_3$ 相同。采用后一种磺化路线,甚至可以制得苯六磺酸,它是一个很稳定的化合物。这一事实也可用来说明 $SO_3$ 不是磺化的主要活泼质点。

(3) 芳烃的取代反应

① 动力学方程式:

$$v = k[ArH][SO_3]$$

② 磺化历程:




③ 同位素效应:用实验只能测总反应速率,而总反应速率由最慢一步控制,用 D 代替 H,无同位素效应,表明为二级反应;有同位素效应,则为三级反应,表明 $H^+$ 的离去决定反应速率,因 $D^+$ 的离去总是比 $H^+$ 慢。即

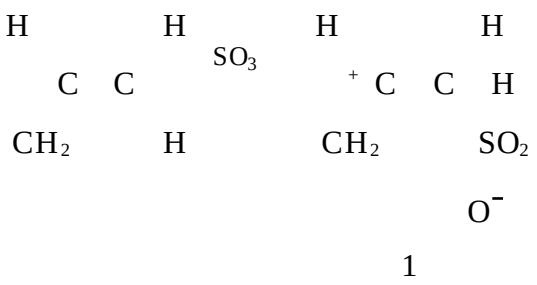
$$v = k[ArH][SO_3][B^-] \qquad B^- = HSO_4^-$$

在磺化过程中形成 σ−络合物通常是控制反应速率的步骤。由 σ−络合物中脱去质子对总的反应速率无影响,因而不存在氢动力学同位素效应,即

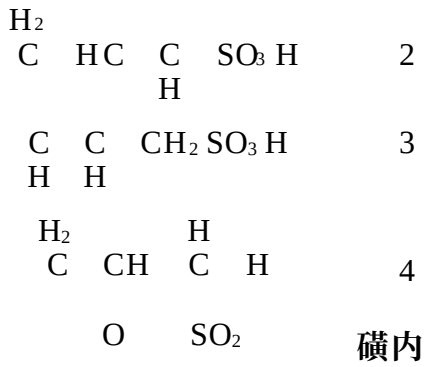
$$k_H / k_D \approx 1$$

(4) 链烯烃的加成反应(磺化)

① 离子历程:像芳烃亲电取代那样,亲电试剂进攻烯烃时,首先是亲电试剂和链烯烃的 π−电子系统之间形成一个键。但是,与芳烃 σ−络合物不同的是烯烃加成可以有几种途径,生成几种产物。



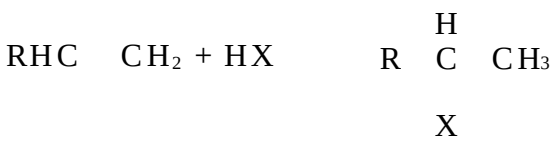

1




磺内酯

这与马氏规则所预期的一致,α−烯烃的磺化产物通常都是端位磺酸盐,在气相或惰性溶剂中,开始生成的碳正离子 1 经消除质子进一步反应而生成 2−链烯−1−磺酸 3,用液体 $SO_2$ 为溶剂时,则生成可达 10%的 1−链烯−1−磺酸 2。碳正离子 1 除了消除质子而生成烯烃磺酸外,还可以与磺基中负电荷的氧一起经闭环作用生成磺内酯 4。

注　马氏规则:氢(亲电质点)加成在含氢较多的碳原子上。



② 自由基历程:在氧或过氧化物存在下,烯烃与亚硫酸氢钠发生反马氏加成,生成磺酸钠盐,反应按自由基历程进行。氧为引发剂,引发亚硫酸氢根离子变为自由基:

$$HSO_3^- + O_2 \qquad SO_3^-\cdot + HO_2\cdot$$

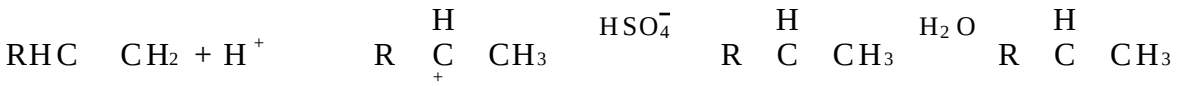
$$SO_3^-\cdot + H_2C{=}CHR \qquad {}^-SO_3{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}{-}R$$

$${}^-SO_3{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}{-}R + HSO_3^- \qquad {}^-SO_3{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{H_2}{C}{-}R + SO_3^-\cdot$$

(5) 饱和长碳链脂肪酸或酯的磺化反应历程

饱和长碳链脂肪酸同 $SO_3$ 等反应是在 α-位进行的单磺化反应(亲电取代)。反应历程分两步:首先形成混合酸酐,其次混合酸酐在高温下重排而形成 α-磺化脂肪酸:

$$R{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + SO_3 \xrightarrow[\text{快}]{\text{加成}} R{-}\overset{H_2}{C}{-}\overset{OSO_3^-}{\overset{|}{C}}{-}OH \xrightarrow[\text{慢}]{\text{重排}} R{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$
$$\qquad\qquad\qquad

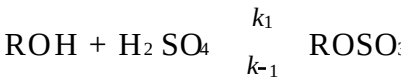




工业法生产乙醇

(2) 醇的硫酸化反应

醇的硫酸化从形式上可以看成是硫酸的酯化。醇类用硫酸进行硫酸化反应是可逆反应。



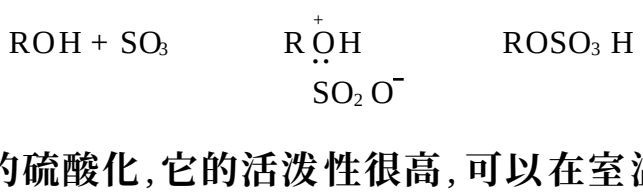
$$v = k_1 h_0 ( [H_2SO_4][ROH] - \frac{1}{K}[ROSO_2OH][H_2O] )$$

式中: $h_0$ ——介质酸度;

$K$——平衡常数( $K = k_1 / k_{-1}$ )。

当用等物质的量酸、醇(1∶1)进行反应时,转化率为 65%。

当采用气态 $SO_3$ 进行醇类的硫酸化反应时,化学反应几乎立刻发生,反应速率受气体的扩散控制,化学反应在液相的界面进行。由于硫原子存在空轨道,能与氧原子结合形成络合物,而后转化为硫酸烷酯,反应不可逆。



氯磺酸广泛应用于醇类的硫酸化,它的活泼性很高,可以在室温下进行反应,是实验室制备硫酸酯的主要方法,由于反应释放出 HCl,反应不可逆。



$$v = k[ROH][ClSO_3H]$$

工业上月桂醇硫酸酯,即硫酸十二烷酯用此法生产,用于表面活性剂。

## 思考题

1. 如何用同位素效应研究磺化反应动力学?举例说明。
2. 举例说明什么是马氏规则?
3. 以—$CH_2$—CH  $CH_2$ 用 $SO_3$ 磺化为例,说明如何以产物结构推测反应历程?
4. 饱和长链脂肪酸或酯的磺化,产物各是什么?
5. 用反应式叙述用乙烯硫酸水合法制乙醇。

## 1.4　影响因素

### 1.4.1　有机化合物的性质

(1) 硫酸化

前已指出,醇与硫酸的反应是可逆反应,其平衡常数与醇的性质有关。例如,当同样采用等摩尔比时,伯醇硫酸化的转化率为 65%,仲醇为 40%～45%,叔醇则更低,按反应活泼性比较,也有同样的顺序,伯醇的活泼性大约是仲醇的 10 倍,即伯醇 > 仲醇 > 叔醇。

在硫酸存在下,醇类脱水生成烯烃是进行硫酸化时的主要副反应。产生脱水副反应由易到难的顺序是:叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

烷基硫酸盐的主要用途是作表面活性剂,其表面活性的高低与烷基的结构及硫酸根的所在位置有关。当碳链上支链增多时,不仅表面活性明显下降,而且其废水不易生物降解,因此要求采用直链的醇或烯烃作原料。实践证明,伯醇和直链 $C_{12}$～$C_{18}$ α-烯烃最适合用来合成烷基硫酸盐型洗涤剂。

(2) 磺化反应

芳烃的结构对磺化反应的影响研究的比较深入。

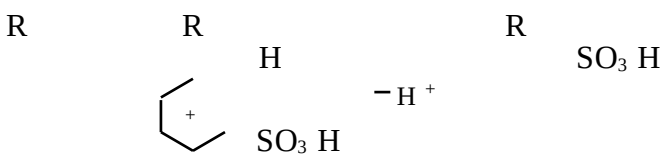
① 电子效应:环上存在供电基团,磺化较易进行;存在吸电基团,则反应较难进行。在 50～100 ℃用硫酸或发烟硫酸磺化时,含供电基团的磺化速率按以下顺序递增:

$$H \approx Et < Me < Pr^n < OEt < OMe^n < OH$$

含吸电基的磺化速率按以下顺序递减:

$$H > Cl \approx Br、COMe、CO_2H \approx SO_3H、CHO、NO_2$$

② 空间效应:




磺基的体积比较大,所以磺化时的空间效应比硝化和卤化大得多。空间效应对 σ-络合物的质子转移有显著影响。在磺基邻位有取代基时,由于 σ-络合物内的磺基位于平面之外,取代基几乎对磺基不存在空间阻碍。但 σ-络合物在质子转移后,磺基与取代基在同一平面上,便有空间阻碍存在,取代基越大,位阻越大。环上已有取代基越大,则磺化速率越慢,见表 1-3。

表 1-3　烷基苯用 $H_2SO_4$ 磺化的相对速率(硝基苯中)

| 化合物 | 甲苯 | 乙苯 | 异丙苯 | 叔丁苯 | 邻二甲苯 |
|---|---|---|---|---|---|
| 相对速率 | 1.00 | 0.95 | 0.66 | 0.56 | 3.50 |

③ 萘的磺化反应:萘磺化时,小于 80 ℃时主要生成 α-萘磺酸,大于 160 ℃时主要生成 β-萘



需要全本请访问 www.ertongbook.com