

精细化工产品合成原理

● 姚蒙正 ● 程侣柏 ● 王家儒 编著

中国石化出版社

中国石化出版社

中国石化出版社

中国石化出版社

PDG

精细化工产品合成原理

姚蒙正 程侶柏 王家儒 编著

中国石化出版社



(京)新登字048号

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了精细化工产品合成的基本原理。全书按单元反应分章,共分为十五章。包括齐聚、胺基化、氧化、加氢、磺化和硫酸盐化、硝化、卤化、烷化与酰化、缩合、还原、氨解、羟基化、酯化与水解等十三个精细化工产品合成中最常用的重要有机合成单元。各章详细讨论了反应动力学、反应历程、影响反应的因素等有关化学理论及其生产工艺,并列出了典型产品生产实例。每章后面附有参考文献,以便于读者查阅有关资料。

本书适合于精细化工、有机合成、石油化工等专业的工程技术人员和科研人员阅读,也可作为高等院校有关专业师生的教学用书。

精细化工产品合成原理

姚蒙正 程侣柏 王家儒 编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 30印张 733千字 印1—10000

1992年4月北京第1版 1992年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80042-212-0/TQ·110 定价:14.30元

序

第二次世界大战之后,石油化工有了较大的发展。到了七、八十年代,化工产品的结构逐渐变化,精细化工产品日益受到重视,而其中精细有机化工产品又占有较大的比重。近年来,除原有的医药、农药、染料等部门继续发展外,还形成一些别的部门,如感光材料、试剂和高纯物、各种助剂和添加剂、功能性高分子等,范围不断扩大。为了适应这种需要,一些高等院校设立了精细化工系。从教学和社会需要出发,大连理工大学化工学院姚蒙正、程倡柏、王家儒三位同志编写了这本《精细化工产品合成原理》。本书除了介绍精细有机化工合成的概况和涉及的理论之外,又分单元过程叙述,内容广泛丰富;每个单元过程中都有理论说明和取自生产实践的一些例子,每章均附有参考文献。通过本书,学生对精细化工产品的合成可以有较全面的了解。对于从事精细有机化工的科技人员,本书是一本有价值的参考书,并可通过引述的文献作进一步的探讨。

精细化工还在不断发展。虽然我国起步较晚,但前景广阔,类别和产品的增加方兴未艾。相信本书的出版将对工业、科研、管理诸方面起到应有的作用。

沈阳化工研究院 王 震
高 榕

前 言

精细化工与国民经济的各个领域密切相关，世界发达国家都对它的发展十分重视，因而也是我国正在重点加强和开发的化学工业领域。精细化工是技术密集型行业，我国起步较晚，迄今为止，有关其合成原理方面的书籍很少，本书即是为培养这方面专业人才和面向社会需要而编。

精细化工涉及的面很广，包括近四十个门类，品种数在万种以上。然而就其合成过程来看，则不外乎十几个合成单元。我们参考近年来国内外出版的有机合成方面书籍的写法，确定本书的结构按单元设章。书中包括在合成精细化工产品对最常用的十三个有机合成单元，即齐聚、羰基化、氧化、加氢、磺化和硫酸盐化、硝化、卤化、烷化与酰化、缩合、还原、氨解、羟基化、酯化与水解。各章内容着重介绍反应动力学、反应历程、各种有关的化学理论及其生产工艺，并举出典型产品实例。为了阐明各个单元中一些带有共性的理论问题，增设一章“有机合成的一般原理”。各章中均附有参考文献，以便于读者对某些问题作进一步了解。本书中不包括无机精细化工产品。

本书由姚蒙正、程侣柏、王家儒三人执笔，其分工如下：姚蒙正写第一、二、七、八、九、十二、十三、十四章，程侣柏写第三、六、十五章，王家儒写第四、五、十、十一章。由姚蒙正任主编。

沈阳化工研究院王震和高榕两位高级工程师审阅了全书，天津石化公司孙履厚高级工程师和北京化工研究院周启昭高级工程师曾审阅全书目录和部分章节，均提出了许多宝贵建议，谨表示衷心的感谢。

鉴于精细化工涉及的面很广，限于作者水平和能力，书中定有较多不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 精细化工产品的含义及其特点	1
1.2 精细化工的范围及其在国民经济中的作用	2
1.3 精细化工产品的合成路线和发展模式	3
参考文献	5
第二章 有机合成的一般原理	6
2.1 有机反应的基本过程	6
2.1.1 键的断裂	6
2.1.2 键的形成	7
2.1.3 断键与成键同步发生	8
2.1.4 分子内重排作用	9
2.1.5 电子传递	9
2.2 反应的分类	10
2.2.1 加成	10
2.2.2 消除	11
2.2.3 取代	13
2.2.4 缩合	16
2.2.5 重排	16
2.2.6 周环反应	17
2.2.7 氧化-还原	18
2.3 化学动力学	20
2.3.1 反应速率与反应级数	20
2.3.2 过渡态理论	21
2.3.3 溶剂效应	22
2.3.4 动力学控制与热力学控制	27
2.4 芳香族取代理论	28
2.4.1 π 络合物与 σ 络合物	28
2.4.2 亲电取代反应历程	28
2.4.3 亲电取代定位规律	30
2.4.4 分速度因数	38
2.4.5 芳香族亲核取代	39
2.4.6 哈梅特方程式	42
2.5 相转移催化	45
2.6 多相催化	47
2.7 均相络合催化	49
2.8 酶催化	50
参考文献	53
第三章 齐聚	54
3.1 概述	54
3.2 齐聚的反应历程	54
3.2.1 炔烃的齐聚	56
3.2.2 烯烃的齐聚	57
3.2.3 二烯烃的齐聚	63
3.3 齐格勒(Ziegler)法生产 α -烯烃	66
3.3.1 三乙基铝的制备	67
3.3.2 一步法合成 α -烯烃	68
3.3.3 二步法合成 α -烯烃	69
3.4 SHOP法生产 α -烯烃	70
3.4.1 齐聚	71
3.4.2 异构化与歧化	72
3.5 丙烯的齐聚及共齐聚	74
3.5.1 丙烯的二聚	74
3.5.2 丙烯的三聚与四聚	76
3.5.3 丙烯、丁烯的共齐聚	77
3.6 不饱和脂肪酸的二聚	77
参考文献	78
第四章 羧基化	80
4.1 概述	80
4.2 烯烃的氢甲酰基化	80
4.2.1 氢甲酰基化的催化剂	81
4.2.2 氢甲酰基化的反应历程和反应动力学	84
4.2.3 氢甲酰基化的影响因素	89
4.2.4 氢甲酰基化反应的应用	91
4.2.5 氢甲酰基化工艺	99
4.3 烯烃的氢羧基化	102
4.3.1 氢羧基化的催化剂和一般反应条件	102
4.3.2 反应实例	104
4.4 其他化合物与一氧化碳的反应	105
4.5 烯烃的氢氰基化	107

参考文献	108
第五章 氧化	110
5.1 概述	110
5.2 液相催化氧化	110
5.2.1 反应历程和副反应	110
5.2.2 液相氧化的催化剂	114
5.2.3 液相氧化的反应器	114
5.2.4 直链烷烃的氧化	115
5.2.5 芳环侧链烷基及环烷烃的液相催化氧化	119
5.3 气相催化氧化	124
5.3.1 催化剂	124
5.3.2 气相催化氧化的设备类型	126
5.3.3 萘或邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐	128
5.3.4 其他烃类的气相催化氧化	130
5.4 氨氧化法制备腈类	131
5.4.1 氨氧化反应历程	132
5.4.2 氨氧化的催化剂	132
5.4.3 氨氧化反应的影响因素	133
5.4.4 反应实例	135
5.5 化学试剂氧化	136
5.5.1 常用的化学氧化剂	136
5.5.2 醛的制备	138
5.5.3 羧酸的制备	139
5.5.4 二元酚的制备	142
5.6 电解氧化	143
5.6.1 直接电解氧化	144
5.6.2 间接电解氧化	144
参考文献	145
第六章 加氢	148
6.1 概述	148
6.2 加氢反应历程及动力学	149
6.2.1 加氢反应历程	149
6.2.2 加氢反应动力学	150
6.2.3 影响加氢反应因素	151
6.3 加氢催化剂	153
6.3.1 催化剂种类及适用范围	153
6.3.2 催化剂制备	156
6.3.3 催化剂用量	157
6.3.4 使用催化剂的注意事项	157
6.4 不饱和烃的加氢	158
6.4.1 碳—碳双键加氢	158
6.4.2 芳烃的加氢	159

6.5 含氧化合物的加氢	160
6.5.1 脂肪醛、酮的加氢	160
6.5.2 脂肪酸及其酯的加氢	163
6.5.3 芳香族含氧化合物的加氢	165
6.6 含氮化合物的加氢	166
6.6.1 羧酸的氢氮解	166
6.6.2 腈的加氢	167
6.6.3 硝基化合物的加氢	169
6.7 液相加氢工艺	169
6.7.1 液相加氢反应器	170
6.7.2 液相加氢生产过程	172
6.8 气相加氢工艺	174
6.8.1 气相加氢反应器	174
6.8.2 气相加氢生产过程	175
6.9 均相催化加氢	176
6.9.1 均相催化加氢历程	176
6.9.2 烯烃的加氢	177
6.9.3 芳烃的加氢	178
6.9.4 不对称加氢	179
参考文献	179
第七章 磺化与硫酸盐化	181
7.1 概述	181
7.2 动力学、热力学与反应历程	184
7.2.1 磺化与硫酸盐化的反应动力学	184
7.2.2 磺化与硫酸盐化的反应历程	186
7.2.3 磺基的水解和异构化	187
7.2.4 磺化与硫酸盐化的热效应	188
7.3 影响因素	188
7.3.1 有机化合物的性质	188
7.3.2 磺化剂的浓度和用量	191
7.3.3 温度和时间	192
7.3.4 添加剂	192
7.4 磺化方法与磺酸的分离	192
7.4.1 三氧化硫磺化法	192
7.4.2 过量硫酸磺化法	193
7.4.3 共沸去水磺化法	193
7.4.4 氯磺酸磺化法	193
7.4.5 芳胺的磺化	194
7.4.6 亚硫酸盐磺化法	194
7.4.7 磺酸的分离	194
7.5 反应实例	195
7.5.1 用三氧化硫磺化生产十二烷基苯磺酸钠及其它苯系磺酸衍生物	195
7.5.2 用三氧化硫磺化生产 α -烯烃磺酸	197

7.5.3 用氯磺酸或三氧化硫硫酸盐化生产 脂肪醇硫酸钠·····	198	8.8.3 蒽醌及其衍生物的硝化·····	229
7.5.4 用共沸去水磺化法生产苯磺酸·····	199	8.8.4 石蜡的硝化·····	230
7.5.5 萘系磺酸化合物的生产·····	200	8.9 分析控制和产品鉴定·····	231
7.5.6 用氯磺酸磺化生产2- 萘酚-1-磺酸·····	201	8.9.1 硝化过程的控制·····	231
7.5.7 用氯磺酸磺化生产1-氨基, 蒽醌-2-磺酸·····	201	8.9.2 产物的分析鉴定·····	231
7.6 硝化过程的控制及产品鉴定·····	201	8.10 亚硝化·····	232
参考文献·····	204	8.10.1 酚类的亚硝化·····	232
第八章 硝化 ·····	206	8.10.2 仲胺及叔胺的亚硝化·····	232
8.1 概述·····	206	参考文献·····	233
8.2 硝化动力学与反应历程·····	208	第九章 卤化 ·····	235
8.2.1 活泼质点·····	208	9.1 概述·····	235
8.2.2 均相硝化动力学·····	208	9.2 卤化热力学、动力学与反应历程·····	238
8.2.3 非均相硝化动力学·····	210	9.2.1 卤化热力学·····	238
8.2.4 硝化反应历程·····	211	9.2.2 卤化动力学·····	239
8.3 硝化过程的副反应·····	214	9.2.3 卤化反应历程·····	244
8.4 影响因素·····	215	9.3 取代氯化·····	246
8.4.1 被硝化物的性质·····	215	9.3.1 脂肪烃的取代氯化·····	246
8.4.2 硝化剂·····	215	9.3.2 芳烃侧链的取代氯化·····	247
8.4.3 温度·····	216	9.3.3 芳环上的取代氯化·····	248
8.4.4 搅拌·····	217	9.4 加成氯化·····	252
8.4.5 相比与硝酸比·····	217	9.5 置换已有取代基的氯化·····	253
8.5 混酸硝化·····	217	9.5.1 置换羟基·····	253
8.5.1 混酸组成的选择·····	217	9.5.2 置换磺酸基·····	254
8.5.2 混酸配制·····	220	9.5.3 置换硝基·····	254
8.5.3 硝化操作·····	220	9.5.4 置换重氮基·····	255
8.5.4 硝化釜与环形硝化器·····	221	9.6 溴化·····	255
8.5.5 硝化产物的分离·····	222	9.6.1 溴化方法·····	256
8.5.6 废酸处理·····	222	9.6.2 溴化物的合成·····	257
8.5.7 在二氯甲烷中硝化·····	223	9.7 碘化·····	258
8.5.8 绝热硝化·····	223	9.7.1 碘化方法·····	258
8.6 其他硝化方法·····	224	9.7.2 碘化物的合成·····	259
8.6.1 硝酸硝化·····	224	9.8 氟化·····	259
8.6.2 氮的氧化物硝化·····	224	9.8.1 氟化反应的特点·····	259
8.6.3 有机硝酸酯硝化·····	224	9.8.2 氟化方法·····	260
8.6.4 硝酸与磺酸离子交换树脂硝化·····	224	9.8.3 氟化物的合成·····	261
8.7 硝化异构产物的分离·····	225	9.9 工艺概述与反应实例·····	262
8.7.1 化学法·····	225	9.9.1 工艺概述·····	262
8.7.2 物理法·····	225	9.9.2 反应实例·····	264
8.8 反应实例·····	226	9.10 产品鉴定·····	267
8.8.1 苯及其衍生物的硝化·····	226	参考文献·····	267
8.8.2 萘及其衍生物的硝化·····	228	第十章 烷化与酰化 ·····	270
		10.1 概述·····	270
		10.2 烷化的类型及烷化剂·····	270
		10.2.1 烷化反应的类型·····	270

10.2.2 烷化剂	271
10.3 取代烷化	271
10.3.1 用醇或醚进行烷化	271
10.3.2 用卤烷或酯类进行烷化	274
10.4 加成烷化	281
10.4.1 用丙烯酸衍生物进行烷化	281
10.4.2 用环氧化物进行烷化	283
10.5 缩合还原烷化	288
10.6 酰化剂和酰化反应历程	289
10.6.1 酰化剂	290
10.6.2 酰化反应历程	290
10.6.3 酰化剂的活性	290
10.6.4 被酰化物反应活性	291
10.7 用羧酸酰化	291
10.8 用酸酐酰化	293
10.9 用酰氯酰化	294
10.10 用其它酰化剂酰化	296
10.10.1 用三聚氯氰酰化	296
10.10.2 用光气酰化	298
10.10.3 用酯或二乙烯酮酰化	300
10.11 酰化物的水解	300
参考文献	301
第十一章 缩合	303
11.1 概述	303
11.2 芳烃C-烷化的催化剂和反应历程	304
11.2.1 烷化剂和催化剂	304
11.2.2 反应历程	306
11.2.3 C-烷化的特点	307
11.3 芳烃的高碳烷化	308
11.3.1 烷化剂高碳烯烃的制备	308
11.3.2 烷化工艺	309
11.4 芳烃的低碳烷化	312
11.4.1 低碳烷化的影响因素	312
11.4.2 低碳烷化的工艺过程	313
11.4.3 酚类的C-烷化	315
11.4.4 芳胺的C-烷化	317
11.4.5 用醛和酮进行C-烷化	318
11.5 芳烃的C-酰化	320
11.5.1 C-酰化的反应历程和特点	320
11.5.2 C-酰化工艺	322
11.6 芳烃的甲酰基化和氯甲基化	323
11.6.1 用一氧化碳及氯化氢 甲酰基化法	324
11.6.2 氯仿甲酰基化法	324

11.6.3 用二取代的甲酰胺甲酰基化法	325
11.6.4 间接引入甲酰基	326
11.6.5 氯甲基化	328
11.7 酚类的C-羧基化	330
11.8 羰基化合物与含活泼 氢化合物的缩合	332
11.8.1 反应历程与催化剂	332
11.8.2 醇醛缩合	336
11.8.3 醛或酮与丙二酸衍生物的缩合	338
11.8.4 醛或酮与其他含有活泼氢化合物 的缩合	340

参考文献	344

第十二章 还原

12.1 概述	347
12.2 还原反应历程	347
12.2.1 电子传递还原	347
12.2.2 传递氢离子的还原	348
12.2.3 由亲核试剂传递一对 电子的还原	349
12.2.4 加氢还原	350
12.3 硝基化合物的还原	351
12.3.1 催化加氢还原	351
12.3.2 在电解质存在下用金属还原	358
12.3.3 硫化碱还原	363
12.3.4 其他硝基还原方法	366
12.4 其他含氮化合物的还原	367
12.4.1 亚硝基化合物与偶氮化合物 的还原	367
12.4.2 重氮化合物的还原	369
12.5 含氧化化合物的还原	370
12.5.1 醛、酮、酸的还原	370
12.5.2 醌的还原	373
12.6 含硫化合物的还原	375

参考文献	378

第十三章 氨解

13.1 概述	381
13.2 氨解动力学与反应历程	382
13.2.1 脂肪族化合物氨解动力学与反 应历程	382
13.2.2 芳香族化合物氨解动力学与反 应历程	383
13.3 影响因素	387
13.3.1 卤化物的性质	387
13.3.2 搅拌	388

13.3.3 氨水浓度与用量	388	14.7.3 异丙苯法合成2-萘酚	432
13.3.4 温度	388	14.7.4 四氢萘氧化脱氢制1-萘酚	432
13.4 氨解方法	389	14.8 由芳羧酸合成羟基化合物	433
13.4.1 卤代烃氨解	389	14.8.1 反应历程	433
13.4.2 醇与酚的氨解	390	14.8.2 由苯甲酸制苯酚	435
13.4.3 硝基氨解	392	14.9 烷氧基化与芳氧基化	435
13.4.4 磺酸基氨解	392	14.9.1 烷氧基化	435
13.4.5 芳环上的直接氨解	393	14.9.2 芳氧基化	437
13.4.6 通过水解反应制胺	394	14.10 酚类的变色原因及其防止	438
13.4.7 通过加成反应制胺	396	14.11 分析鉴定	439
13.4.8 通过重排反应制胺	398	参考文献	440
13.4.9 芳胺基化	400	第十五章 酯化及水解	443
13.5 生产实例	403	15.1 概述	443
13.5.1 低碳脂肪胺	403	15.2 酯化及水解的理论基础	443
13.5.2 高碳脂肪胺	404	15.2.1 酯化反应类型	443
13.5.3 环胺	406	15.2.2 酯化反应热力学	445
13.5.4 芳胺	406	15.2.3 酯化反应历程及动力学	445
13.6 胺类的毒性与防护	411	15.2.4 直接由羧酸及烯烃制取酯	446
13.7 分析鉴定	412	15.2.5 多元酸及其酰氯的酯化	447
参考文献	412	15.2.6 羧酸酯水解	447
第十四章 羟基化	415	15.2.7 酯交换	448
14.1 概述	415	15.3 酯化工艺	450
14.2 氯化物的水解	415	15.3.1 酯化转化率	450
14.2.1 氯化物水解的反应历程与动力学	415	15.3.2 催化剂	450
14.2.2 过程的选择性与控制	417	15.3.3 酯化反应装置	452
14.2.3 反应实例	418	15.3.4 间歇酯化工艺	452
14.3 磺酸基被羟基置换	420	15.3.5 连续酯化工艺	456
14.3.1 磺酸基被羟基置换的反应历程与动力学	420	15.3.6 离子交换树脂催化酯化	458
14.3.2 影响因素	421	15.4 酯水解工艺	458
14.3.3 碱熔工艺概述	421	15.4.1 天然油脂的结构及组成	458
14.3.4 反应实例	422	15.4.2 油脂的皂化	460
14.4 氨基被羟基置换	425	15.4.3 油脂压热裂解	462
14.5 重氮基被羟基置换	426	15.4.4 脂肪酸的蒸馏	462
14.5.1 重氮基被羟基置换的反应历程	426	15.5 油脂的酶催化水解	464
14.5.2 反应实例	427	15.5.1 低纯酶催化水解法	464
14.6 氢原子被羟基取代	427	15.5.2 高纯酶催化水解法	464
14.6.1 苯的直接羟基化	427	15.5.3 酶催化水解的工业展望	465
14.6.2 其他芳环或杂环直接羟基化	428	15.6 酯交换工艺	466
14.7 烃类氧化法制酚	430	15.6.1 影响因素	466
14.7.1 异丙苯法合成苯酚	430	15.6.2 间歇酯交换工艺	467
14.7.2 间甲酚	431	15.6.3 连续酯交换工艺	467
		15.6.4 脂肪酸甲酯的应用	468
		参考文献	469

第一章 绪 论

1.1 精细化工产品的含义及其特点

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。而只有到二十世纪四十年代初,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。直到十九世纪中叶,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,到了七十年代,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。它们不可能象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,是当前国际上精细化工发展的总趋势。

(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

敬装置生产。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

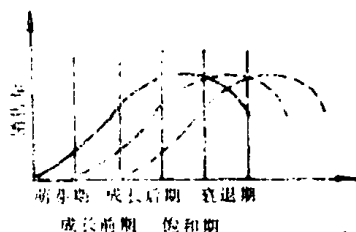


图 1-1 产品的成长和更新过程

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。

(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。例如,1966年美国杜邦公司曾开发出一种合成人造革,其柔韧性、强度等多方面的性能很好,但是当时忽略了对其表面进行纹理加工,导致在1971年被日本产品所淘汰。

(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

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而有所不同。例如,列入日本1985年版精细化工年鉴的共包括35个门类,它们分别是医药、合成染料、农药、有机颜料、稳定剂、涂料、粘合剂、香料、化妆品、表面活性剂、肥皂与合成洗涤剂、印刷油墨、增塑剂、橡胶助剂、摄影感光材料、催化剂、试剂、高分子絮凝剂、石油添加剂、食品添加剂、兽药与饲料添加剂、纸浆与纸用化学品、塑料添加剂、金属表面处理剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业用防菌防霉剂、脂肪酸、稀土、精细陶瓷、健康

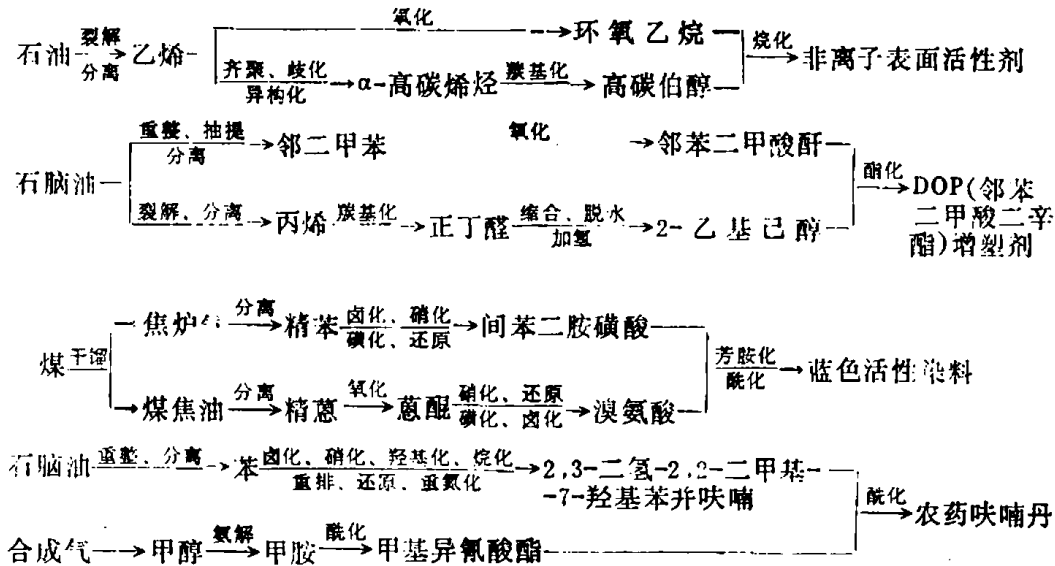
食品、有机电子材料、功能高分子、生物技术和酶利用。也有的国家将精细化工划分为40个门类。由于我国起步较晚，目前在精细化工产品方面所包括的门类与国外相比要少很多。鉴于它在国民经济中的重要性日益明显，以及为了出口创汇和减少进口，我国的许多企业部门、科研单位和高等学校，都在利用自己的技术优势，进行精细化工产品的新品种研制和生产。我国有关的化学工业发展规划，对发展精细化工产品的生产和科研工作十分重视。因此，我们在精细化工产品的生产中必须不断增加新品种，开发新用途，陆续扩充新的精细化工产品门类，以提高精细化工产品在整个化工产品中所占的比重，并逐步缩小与发达国家的差距。

然而必须指出，在发展我国精细化工的进程中，有必要加强统筹规划，合理布局，在研制开发新产品时不仅要注意数量，更要重视质量，并且妥善解决三废治理问题。与此同时，还必须加强剂型加工和复配技术的开发研究。只有不断创新，提高产品的竞争能力，才能逐步满足国内市场需要和扩大出口创汇能力。

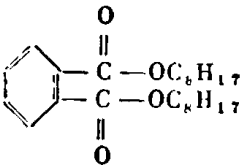
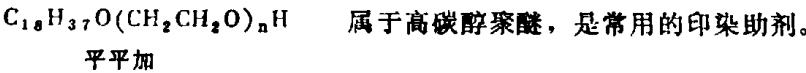
1.3 精细化工产品的合成路线和发展模式

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，制作过程技术要求较高，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：

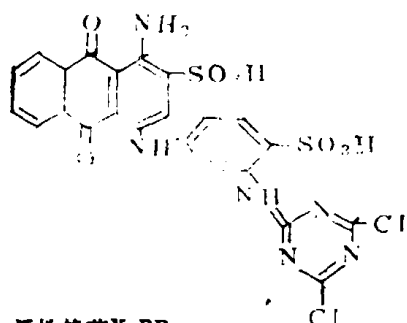


以上四种最终产品的化学结构式是：



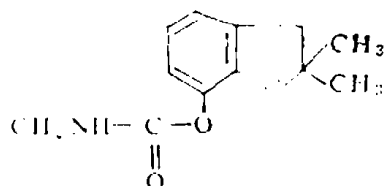
邻苯二甲酸二辛酯

属于邻苯二甲酸二烷基酯，是聚氯乙烯的优良增塑剂。



活性艳蓝X-BR

属于溴氨酸系列品种,是色泽鲜艳的蓝色活性染料



咪喃丹

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。

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、以及酯化与水解等十三个合成单元。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,按上面所提到的十三个单元设章,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了讨论,并例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用。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,对于掌握其他吨位较小产品的合成原理,会起到举一反三的作用。

我国的煤炭资源、石油资源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,发展系列化产品。例如,开展石油化工副产和联产品(如环烷酸、 C_5 烃、重芳烃等)的综合利用;以环氧乙烷和环氧丙烷为基础发展各种工业用和生活用非离子表面活性剂;以烷基苯为基础发展合成洗涤剂等。

目前我国乙烯装置、催化重整装置和化纤厂宽馏分重整装置,副产大量 $C_9 \sim C_{10}$ 重芳烃,应当进行合理的利用。以炼厂催化重整副产的重芳烃为例,其中含偏三甲苯35~40%,甲基乙基苯25~30%,从这两种有机原料出发,可合成得到许多有价值的精细化工产品。图1-2是由偏三甲苯制备部分精细化工产品的举例。

(2) 以某种技术为基础发展系列化产品。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。

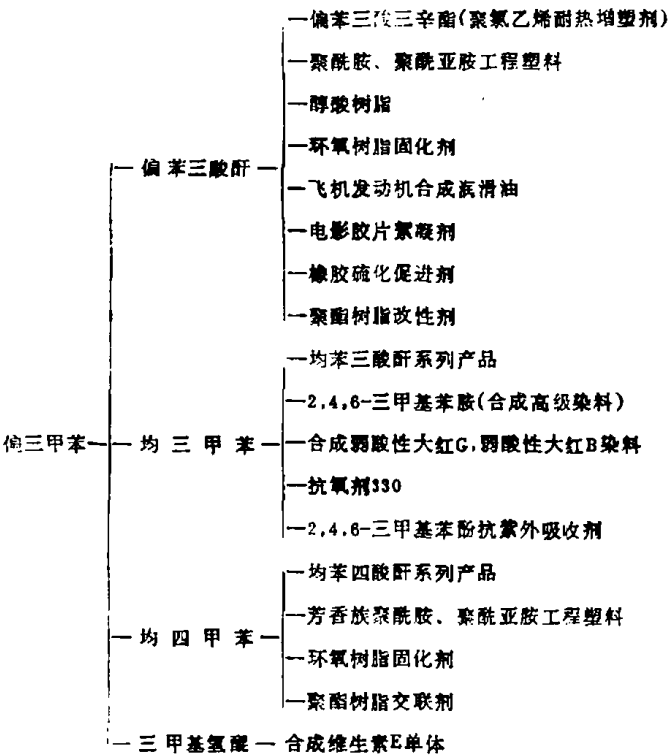


图 1-2 偏三甲苯的综合利用

(3) 针对某一应用领域发展系列化产品。例如，催化剂、油品添加剂、染料、胶粘剂等，系列化产品很多。采用这种模式的优点是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。

参 考 文 献

1. 秦仲达，上海化工，〔1〕，1(1986)。
2. 禹茂章，上海化工，〔1〕，7 (1986)。
3. 殷宗泰，精细化工概论，化学工业出版社，1985。
4. 孙履厚，精细石油化工，〔4〕，20(1987)。
5. 罗家立，精细石油化工，〔1〕，21(1987)。
6. 程侣柏等，精细化工产品的合成及应用，大连工学院出版社，1987。
7. 王家儒，精细有机合成原理及工艺学，上册，大连理工大学教材，1987。
8. 中国化工信息，〔4〕，1(1989)。
9. 李玲，化工进展，〔1〕，43(1989)。

第二章 有机合成的一般原理

2.1 有机反应的基本过程

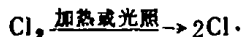
有机合成是研究用化学方法合成各种有机化合物的科学，它是有机化学的一个重要组成部分。众所周知，精细有机化工产品的种类繁多，要合成这些产品涉及许多不同的化学反应，其反应历程和合成条件，更是多种多样。迄今为止，尚难以提出单一的理论来指导所有这些合成。尽管如此，在完成这些不同类型的化学反应时，往往离不开以下五个基本过程，即键的断裂、键的形成、键的断裂与形成同步发生，分子内重排作用和电子传递。因此，首先对这五个基本过程作一般性讨论，对于判断反应是否容易发生，以及发生反应的位置，将是有帮助的。

2.1.1 键的断裂

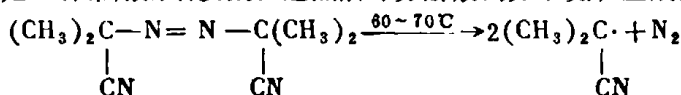
键的断裂可以分为均裂与异裂两种情况。下式中(1)表示均裂，(2)表示异裂。



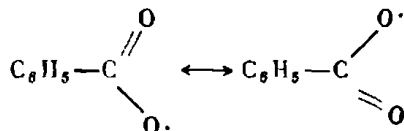
(1) 均裂 本身的键能较弱（如O—O），或是在裂解时能同时释放出一个键合很牢的分子（如N₂），这样的键容易发生均裂，但不论是哪一种情况，都必须从外界接受一定的能量，方能发生键的均裂。最常见的方法是通过加热或光照提供能量。均裂所需要的活化能应当大于所断裂键的键能。例如，已知氯分子的键能为238.2kJ/mol，产生均裂的热解离能是242.8kJ/mol，光解离能是250.0kJ/mol。



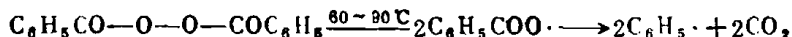
偶氮二异丁腈是一种常用的引发剂，遇热后即分解放出分子氮和生成游离基。



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：

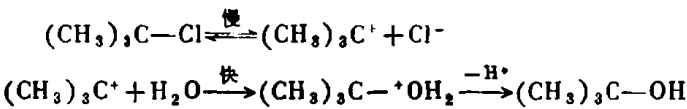


过氧化二苯甲酰是另一种常用引发剂，它在遇热后很易分解，得到苯游离基。



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。

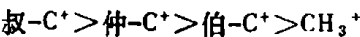
表 2-1 烷基正离子的生成热 ΔH_f° (kJ/mol)

$\text{CH}_3^\cdot$	$\text{CH}_3\text{CH}_2^\cdot$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3^\cdot$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_3^\cdot$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$
1080.2	942.0	812.2	759.5	728.5
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^\cdot$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^\cdot$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^\cdot$
		912.7	883.4	854.1
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$
-75.4	-83.7	-104.7	-125.6	-154.9

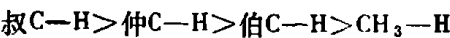
差值							
$\text{Me}^\cdot$	$\text{Et}^\cdot$	$n\text{-Pr}^\cdot$	$n\text{-Bu}^\cdot$	$i\text{-Bu}^\cdot$	$i\text{-Pr}^\cdot$	$\text{sec-Bu}^\cdot$	$t\text{-Bu}^\cdot$ ①
276	245	243	241	241	219	220	211
	伯-C $^\cdot$				仲-C $^\cdot$		叔-C $^\cdot$

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:



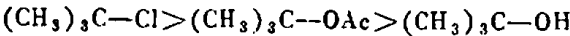
因而发生异裂的由易到难顺序应当是:



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

R	键的解离能 kJ/mol
$\text{CH}_3\text{-}$	416.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$	461.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$	385.2
$(\text{CH}_3)_3\text{C-}$	372.2
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{-}$	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:

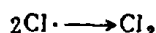


这一顺序恰好与酸的强度顺序是一致的。

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。

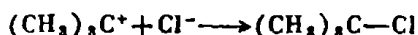


这一反应的活化能很低, 通常均可快速进行。然而对于一个游离基反应来说, 中性分子的浓度远远大于游离基的浓度, 因而链的传递反应将优先于链的终止反应。

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。

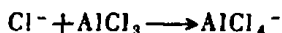
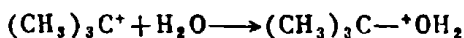


(2) 两个带相反电荷的质点结合成键 可将它看作是异裂的逆反应。例如:

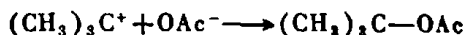


由于正负电荷相互吸引, 这一成键反应很容易进行。但是对于电价已经饱和的正离子, 如季铵离子 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]$ 则不能再与负离子结合生成共价键。季铵离子在溶液中是稳定的离子, 因为季氮原子不再具有能够接受两个电子的空轨道。

(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有一对未共享电子时, 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:



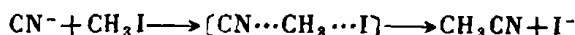
能够从其他化合物中接受一对电子而成键的带有正离子或缺少电子的分子称作亲电子试剂; 能够供给一对电子给其他化合物并成键的带有负离子或未共享电子对的分子称作亲核试剂。例如, 在下面的反应中, 醋酸根离子便是亲核试剂。



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。

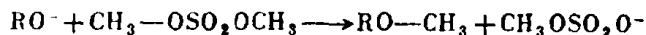
(1) 断裂一个单键, 形成一个单键 可以举氰基负离子与碘甲烷的反应作为例子。



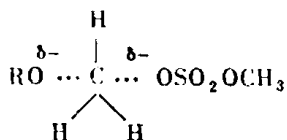
过渡态

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。

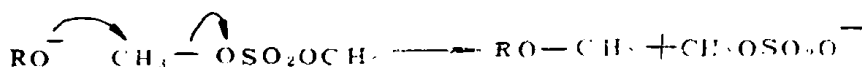
这方面的例子较多, 又如采用硫酸二甲酯作烷化剂的烷化反应:



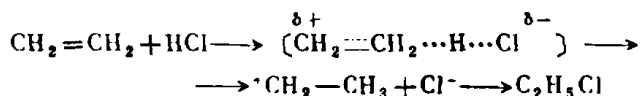
其过渡态可表示为:



可以用以下模式来表示这一类反应的电子迁移过程：



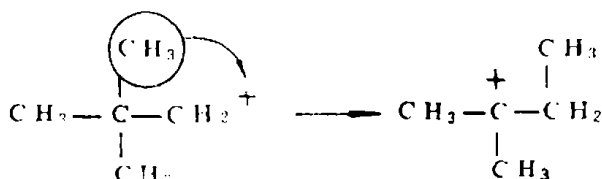
(2) 一个双键转化成单键（或三键转化成双键），与此同时，形成一个单键。可以举烯烃与氯化氢的加成反应作为例子。



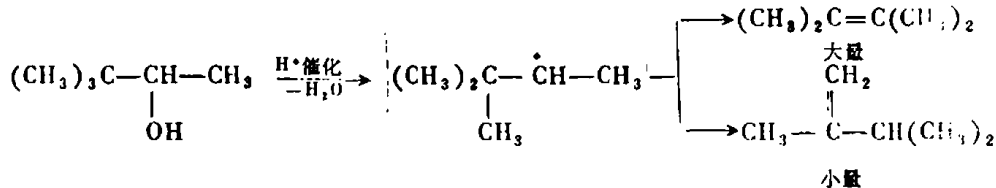
2.1.4 分子内重排作用

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。

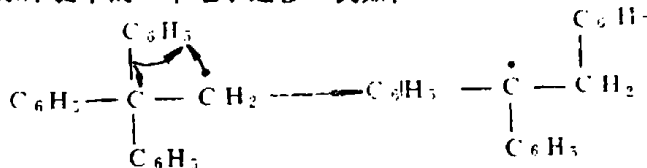
(1) 基团带着一对电子迁移 例如：



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3,3-二甲基丁醇-2的脱水反应生成的主产物是2,3-二甲基-2-丁烯。

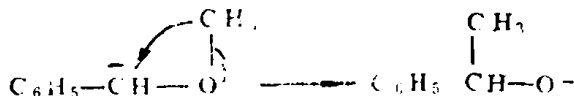


(2) 基团带着原来键中的一个电子迁移 例如：



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。

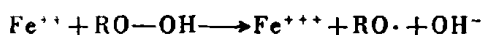
(3) 基团迁移时不带原来的键合电子 例如：



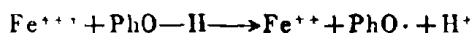
原因是氧负离子要比碳负离子稳定，因而从热力学不稳定状态重排到热力学较稳定的状态。

2.1.5 电子传递

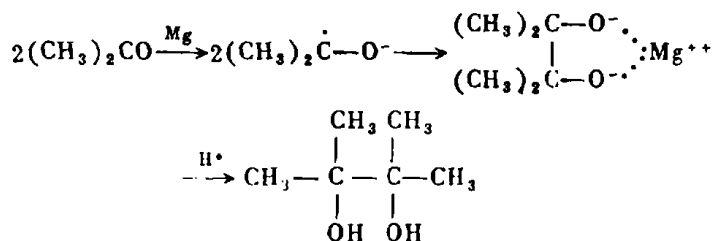
一个有强烈趋势释放出一个电子的质点（低电离电位）能够通过电子转移与一个具有强烈趋势接受电子的质点（高电子亲和力）发生反应。例如，下面式子中的RO—OH是电子接受者，而二价铁离子则作为电子供给者，二者可进行氧化-还原反应。



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。



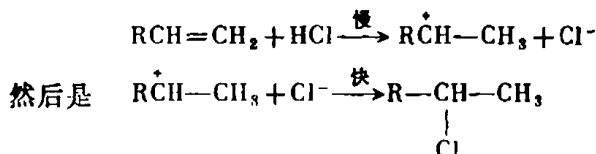
2.2 反应的分类

有机反应的分类有几种不同的方法，最常见的是按反应的类型分；有的按产物的结构分；也有的按有机化合物的转化状况分^[6]。本节将按照第一种分类方法简介各种类型反应的基本原理。

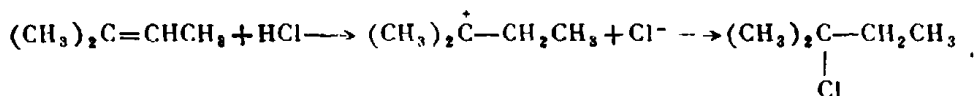
2.2.1 加成

加成反应可分为两种，一种是亲电加成，另一种是亲核加成。

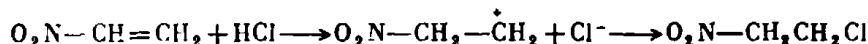
(1) 亲电加成 最常见的例子是烯烃的加成。这个反应分为两个阶段，首先是生成碳正离子中间产物，它是速率控制阶段。



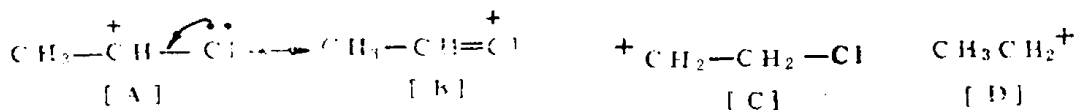
如果烯烃双键的碳原子上含有烷基，则在受到亲电试剂攻击时，连有更多烷基取代基的位置将优先生成碳正离子。这是由于供电子的烷基可使碳正离子稳定化。



反之，带有吸电子基团能降低直接与之相连的碳正离子的稳定性。因此在与亲电子试剂发生加成时，反应将优先在连接较少取代基的碳原子上进行。例如：

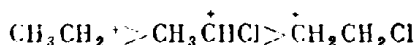


卤素取代物如氯乙烯，在发生亲电取代反应时，由于氯基的引入，将使反应速度减慢，然而取代产物的结构则与含供电子基团时相同。原因是氯基的电子效应 $-I$ 与 $+M$ 的方向相反。当质子与氯乙烯加成时，可生成以下(A)、(C)两种结构。

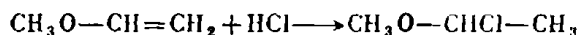


由于 $+M$ 的稳定作用，使(A)式比(C)式稳定。不过(A)的稳定性仍低于乙烯的质子加成物(D)

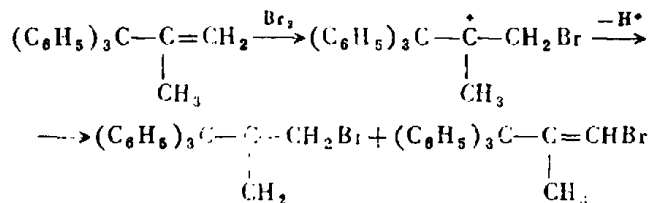
这是因为氯基的 $-I > +M$ ，因此形成碳正离子由易到难的顺序是：



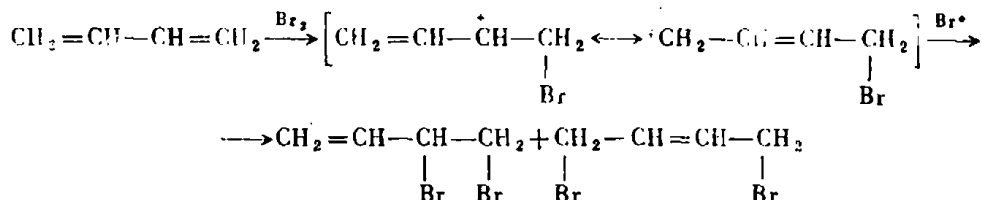
当连接基是烷氧基或氨基时，则由于其电子效应是 $+M > -I$ ，这时取代产物的结构及其对反应速度的影响，都与连接烷基时相同。例如：



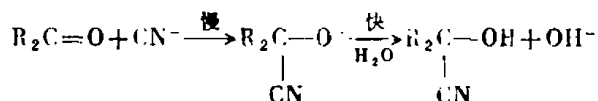
当烯烃受到亲电子试剂攻击生成中间产物碳正离子以后，存在着质子消除和亲核试剂加成两个竞争反应。在加成反应受到空间位阻时，将有利于发生质子消除反应。例如：



含有二个或更多共轭双键的化合物在进行加成反应时，由于中间产物碳正离子的电荷可离域到两个或更多个碳原子上，得到的产物常常是混合物。例如：

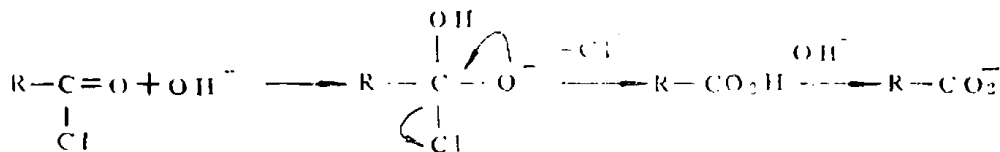


(2) 亲核加成 醛和酮常常能与亲核试剂发生亲核加成反应，其中亲核试剂的加成是速率控制阶段。其反应通式如下：



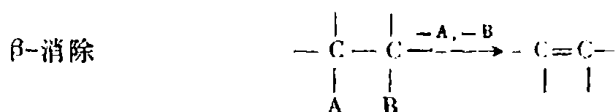
在羰基邻位有大的基团存在时，将阻碍加成反应进行。芳醛与芳酮的反应比脂肪族同系物要慢，这是由于在形成过渡态时，破坏了羰基的双键与芳环之间共轭的稳定性。芳环上带有吸电子基团，可使加成反应容易发生，而带有供电子基团则对反应起阻碍作用。

存在于酸、酰卤、酸酐、酯和酰胺分子中的羰基也可接受亲核试剂攻击，但得到的产物不是添加了质子，而是脱去了电负性基团，因此，这个反应也可看成是取代反应。例如，酰氯的水解反应是通过脱去氯离子而得到羧酸的。

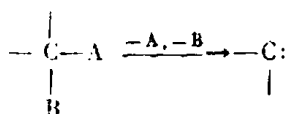


2.2.2 消除

消除反应可分为两种，即β-消除和α-消除。

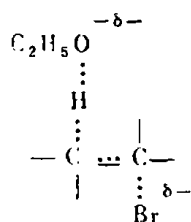
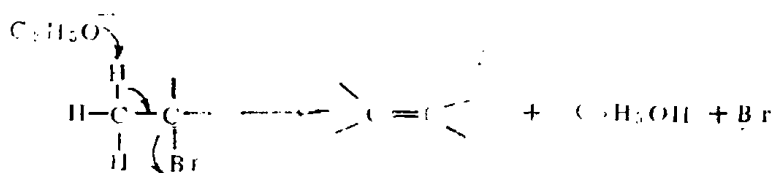


α -消除



(1) β -消除 β -消除反应历程有双分子历程(E2)和单分子历程(E1)两种。

双分子 β -消除反应可以举溴乙烷与乙醇钠的反应为例。



过渡态

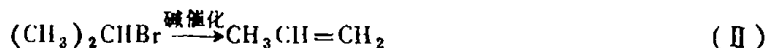
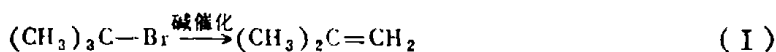
随着碱性增强，反应速度加快；带着一对电子离开的第二个消除基团的能力增大，也使反应速度加快。参加E2反应的卤烷，其反应由易到难顺序是 $-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F}$ 。这是由于按键的强度比较是：



在烷基当中活泼性的顺序是：

叔 > 仲 > 伯

如



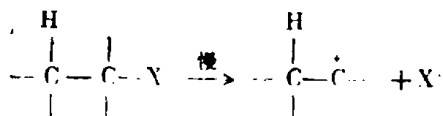
反应速度的顺序是(I) > (II) > (III)。

当新生成的双键与已存在的不饱和键处于共轭体系时，则消除反应更容易发生。例如：



有必要指出， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应常常与E2反应相互竞争，消除反应所占的比例取决于碱的性质和烷基的性质(参看2.2.3)。

没有碱参加的消除反应属于单分子反应(E1)。反应分成两个阶段，第一步单分子异裂是速率控制阶段。其通式如下：



1



1

1

1



1



1



1

1

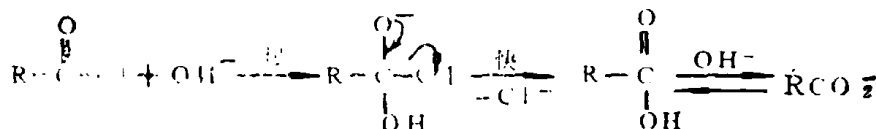
1

1

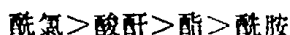


(3) 先加成再消除 当不饱和化合物发生取代反应时,一般要经过先加成再消除两个阶段,比较重要的反应可以举出在羰基上的亲核取代和在芳香碳原子上的亲核、亲电与游离基取代。

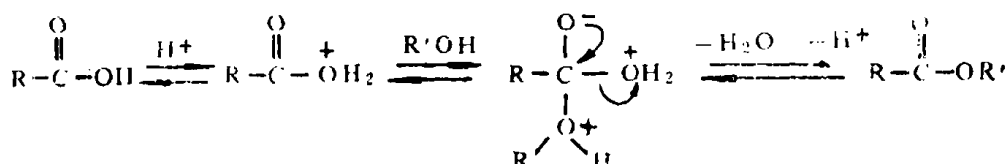
①羰基上的亲核取代 羧酸衍生物中的羰基与吸电子基团相连接时,容易按加成-消除历程进行取代反应。例如:



酰基衍生物的活泼顺序是:



强酸对羧酸的酯化具有催化作用,其原因在于可增加羰基碳原子的正电性。



有必要指出,亲电子试剂和亲核作用物,或亲核试剂和亲电作用物,常常是一种反应的两种表示方法,只是从不同的角度来讨论问题而已。例如,在酰氯水解时, OH^- 是亲核试剂,羧酰氯作为亲电作用物。然而对于芳胺的N-酰化反应,则通常都是把羧酰氯称作亲电子试剂,芳胺作为亲核作用物。

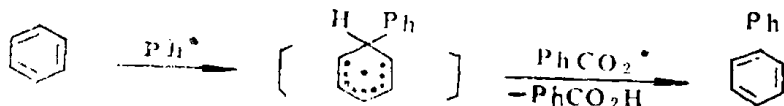
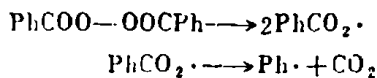
②芳香碳上的亲核取代 卤苯本身发生亲核取代要求十分激烈的条件,在其邻、对位带有吸电子取代基时,反应容易得多(参看2.4.5)。

③芳香碳上的亲电取代 芳环与亲电子试剂的反应按加成-消除历程进行。大多数情况下第一步是速率控制阶段,可以举苯的硝化为例(参看2.4.2)。也有一些反应第二步脱质子是速率控制阶段,如磺化(参看2.4.3.2)。

与烯烃的亲电加成反应相比较,由烯烃与亲电子试剂作用所生成的碳正离子,正常情况下将继续与亲核试剂进行加成,而由芳香化合物得到的芳阳离子,则接下来是发生消除反应。其原因在于脱质子可恢复环的芳香性。另一个重要区别是亲电子试剂与芳烃的反应比烯烃要慢,如苯与溴不容易反应,而烯烃与溴立即反应,这是因为向苯环上加成,要伴随着失去芳香稳定能,尽管在某种程度上可通过此正离子的离域而得到部分补偿。

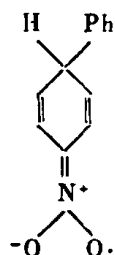
④芳香碳上的游离基取代 与亲核试剂和亲电子试剂一样,游离基或原子与芳香化合物之间的反应也是通过加成-消除历程进行的。

例如:



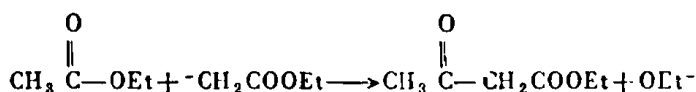
由于在取代基的邻、对位发生取代时,有利于中间游离基产物的离域(如下式),因此

取代反应优先发生在邻位和对位。

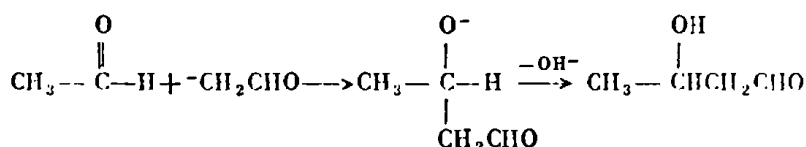


2.2.4 缩合

缩合反应是指形成新的C—C键的反应，涉及的面很广，几乎包括了前面已提到的各种反应类型。例如，在克莱森缩合 (Claisen Condensation) 中关键的一步是碳负离子在酯的羰基上发生亲核取代。



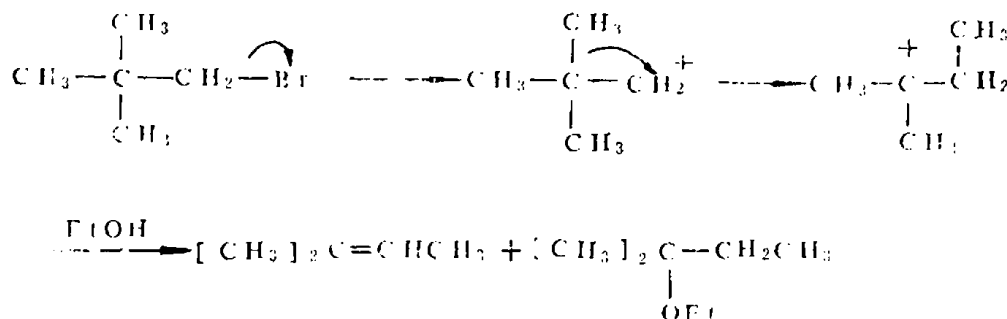
在醇醛缩合中则是在醛或酮的羰基上发生亲核加成 (参看11.8.2)。



2.2.5 重排

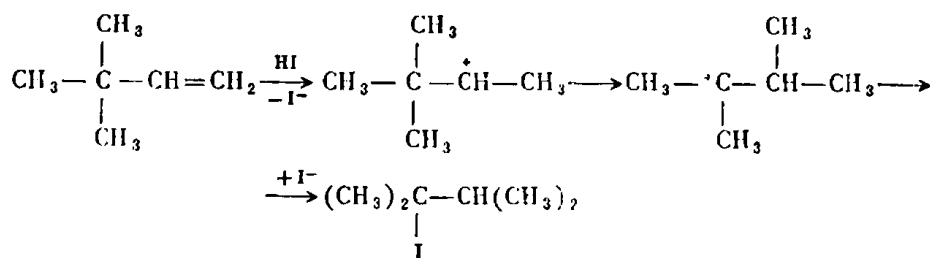
重排反应可分为分子内重排与分子间重排二类。

(1) 分子内重排 例如，新戊基溴在乙醇中的溶剂分解反应。



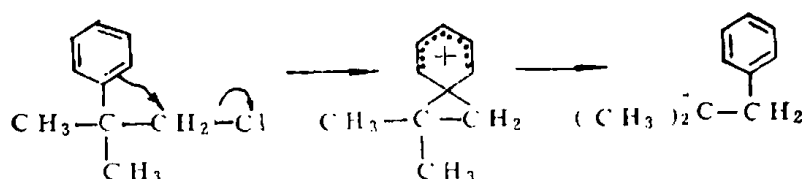
反应的主要特征是：

- ① 发生迁移的推动力在于叔碳正离子的稳定性大于伯碳正离子。
- ② 其他能够产生碳正离子的反应，当通过重排可得到更稳定的离子时，也将发生重排反应。例如，在叔丁基乙烯与碘化氢的加成反应中便包括分子内重排。

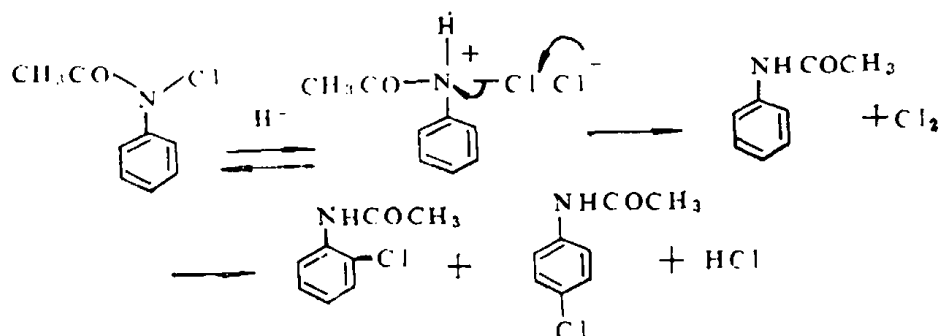


③位于 β 碳原子上的不同基团在发生迁移时，其中最能提供电子的基团将优先迁移到碳正离子上。如苯基较甲基容易迁移。

④位于 β 位上的芳基不仅比烷基容易迁移，而且能使反应加速，因为迁移这一步是速率控制阶段。如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的溶剂分解反应要比新戊基氯快数千倍。原因是生成的中间产物不是高能量的伯碳正离子，而是离域的跨接苯基正离子，由于正电荷离域在整个苯环上，使能量显著下降。



(2) 分子间重排 严格来讲，分子间重排并不代表一种新的历程类型，而是以上所描述过程的组合。例如，在盐酸催化下N-氯乙酰苯胺的重排反应，首先是通过置换生成氯，而后氯与乙酰苯胺发生亲电取代。



2.2.6 周环反应

在有机反应中有一类反应既不是离子反应，也不是游离基反应，这类反应有以下特征：

- ①既不需要亲电子试剂，也不需要亲核试剂，只需要热或光作动力；
- ②大多数不受溶剂或催化剂的影响；
- ③反应中所需共价键的断裂和生成，是经过多中心环状过渡态协同进行的。

这类反应统称为周环反应。周环反应可分成以下几种类型：

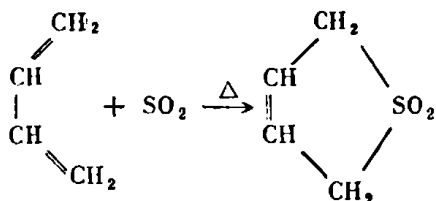
(1) 环化加成 指由两个共轭体系合起来形成一个环的反应，在这类反应当中包括著名的狄尔斯-阿尔德反应 (Diels—Alder reaction)。例如，丁二烯与丙烯醛在加热时发生以下反应：



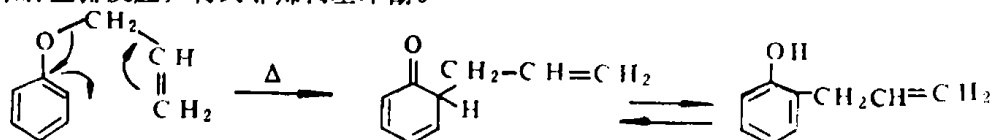
(2) 电环化反应 这类反应属于分子内周环反应，在形成环时将生成一个新的 σ 键，消耗一个 π 键，或是颠倒过来。例如，在加热情况下1,3,5-己三烯与1,2-二氢苯的互变。



(3) 螯键反应(Cheletropic reaction) 这类反应是指在一个原子的两端有两个 σ 键协同生成或断裂。例如,



(4) σ 移位重排(Sigmatropic rearrangements) 在这类反应中, 同一个 π 电子体系内一个原子或基团发生迁移, 而并不改变 σ 键或 π 键的数目。例如, 烯丙基芳基醚在大约200℃发生克莱森重排反应, 得到邻烯丙基苯酚。

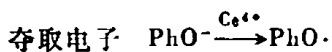


(5) 烯与烯的反应(The ene reaction) 这是指烯丙基化合物与烯烃之间的反应。例如, 丙烯与乙烯可进行以下反应。



2.2.7 氧化-还原

当电子从一个化合物中被全部或部分取走时, 称为该化合物发生了氧化反应。然而由于某些有机化合物在反应前后的电子得失关系, 并不像无机化合物那样明显, 因此对有机反应来说, 作了如下定义, 即从有机化合物分子中完全夺取一个或几个电子, 使有机化合物分子中的氧原子增多或氢原子减少的反应, 都称为氧化反应。分别举例如下:

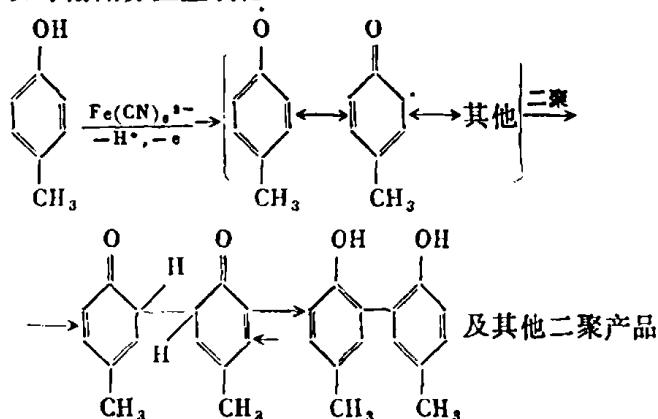


而还原反应则恰好是它的逆定义。

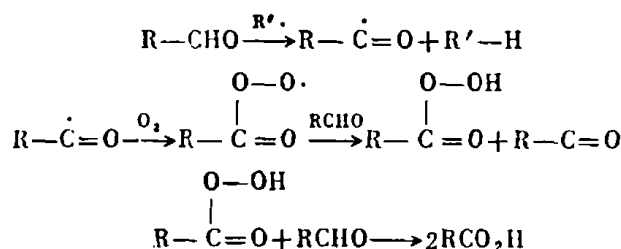
在任何一个反应体系中氧化与还原总是伴随发生的, 一种物质被氧化, 另一种物质必然被还原。通常所说氧化或还原都是针对所要加工的有机化合物而言。例如, 醇与重铬酸盐的反应属于氧化反应。

(1) 氧化 氧化反应有以下一些途径。

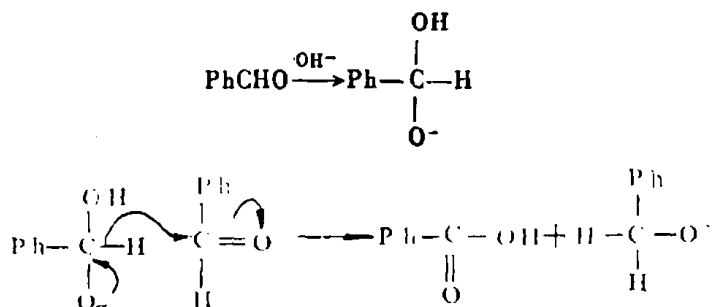
①失去一个电子。如甲酚用赤血盐氧化。



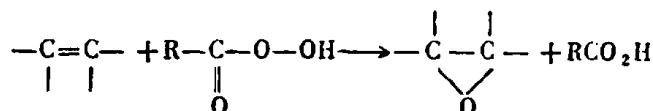
②减少氢原子。如醛的游离基自动催化氧化。



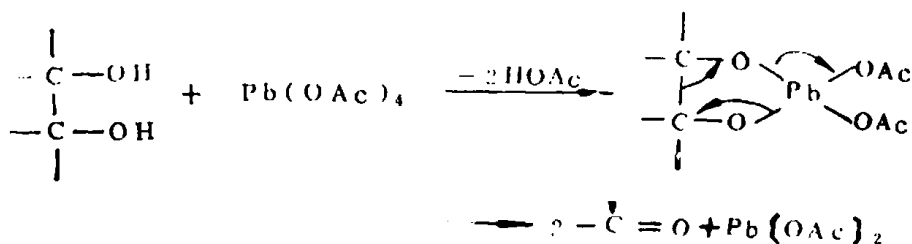
③脱去 H^- 离子。如在坎尼扎罗反应 (Cannizarro's reaction) 中。



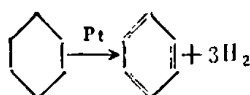
④插入氧。如采用过氧酸使乙烯发生环氧化作用。



⑤在一个协同反应中氧化剂从有机分子夺得两个电子。如乙二醇用乙酸高铅氧化。

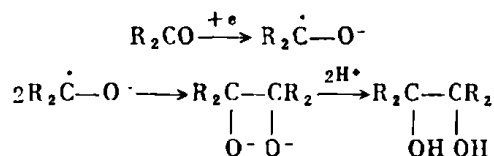


⑥催化脱氢。如环己烷用铂催化脱氢制苯。

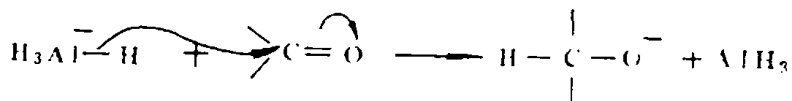


(2) 还原 还原反应的一般途径如下:

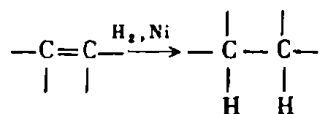
① 添加电子, 如生成片呐醇的反应。



② 添加 H^- 离子, 通常都采用配位金属氢化物。例如:



③ 催化加氢, 如烯烃用骨架镍加氢还原。



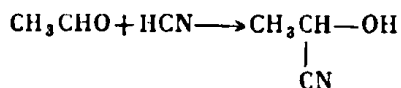
需要指出, 从化学角度看, 以上的分类方法比较系统, 有利于掌握各种反应的基本特征和基本理论。本书则是从结合工业生产考虑, 采取按有机合成单元设章, 书中除了缩合、氧化、还原三章与以上分类相符外, 其余各章像磺化、硝化, 属于亲电取代; 氨解、羟基化, 属于亲核取代; 而在卤化章中则既有取代反应, 也有加成反应和消除反应, 建议读者在阅读各合成单元章节时, 注意联系其所属反应类型, 也可按照其反应类型, 参阅其他有机合成方面的书籍。

2.3 化学动力学

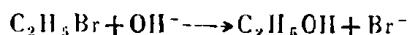
化学动力学是研究化学反应速率的科学, 它对于了解反应的本质, 研究反应历程有十分重要的作用; 同时, 也可寻找优化工艺条件, 以及反应设备的数学模型设计提供实验依据。例如, 根据动力学同位素效应数据, 可以判断出在芳香族亲电取代反应中的速率控制阶段。

2.3.1 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 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 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, 此反应称为双分子反应。



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, 它又是一个二级反应, 即

反应级数与反应的分子性是一致的。当一个反应是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。对于研究动力学来说，就是要设法确定在这些基元反应中，哪一步是控制速率的阶段。如已知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。反应级数也有时是分数，而不一定是正整数。

升高温度往往可以加速反应。对于许多反应来说, 服从以下关系式:

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

式中 k ——反应速度常数;

T ——绝对温度；

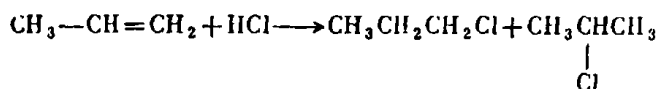
B、C——与反应种类有关的常数。

令 $B = -E/R$ ，并将上式改写成指数形式，便是著名的阿累尼乌斯公式。

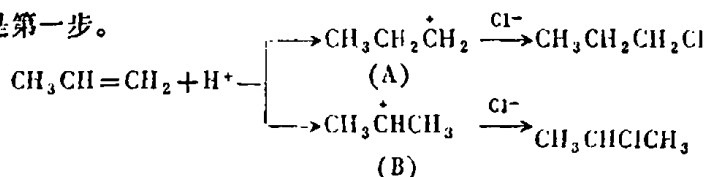
$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

2.3.2 过渡态理论

丙烯与氯化氢加成可以得到两种不同的产物。



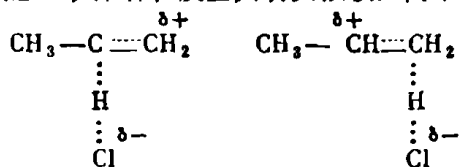
首先是质子加成到双键的某一碳原子上生成含碳正离子的中间产物，再与 X^- 发生反应，其中速率控制阶段是第一步。



在2.1中已经指出,烷基正离子的稳定性顺序是:



从热力学观点考虑, (B) 的稳定性大于 (A), 然而形成这两种离子的速度, 并非直接取决于它们的稳定性大小, 而是要比较生成此离子以前的两种过渡态的相对自由能高低。具体的过渡态结构目前虽然尚不清楚, 但可以对其结构作出近似描述, 即认为新的 C—H 键在过渡态时已经部分形成; 与原料相比, 碳正离子具有相对高的自由能; 由过渡态转化成碳正离子中间产物时, 其分子几何构型的重新排列变化, 比由过渡态回复到原料状态要小些, 也就是说过渡态已在某种程度上具备类似碳正离子的性质。可用下式表示各自的过渡态结构。



它们的特征是最终存在于相应碳原子上的正电荷，已经部分存在于过渡态结构中。从而可以作出推断：决定碳正离子相对稳定性的因素，同样可适用于比较过渡态结构的相对稳定性，即碳正离子中间产物的稳定性越高，则形成其过渡态的速度越快。以上结论可以用能阶图（图2-1）来表示。

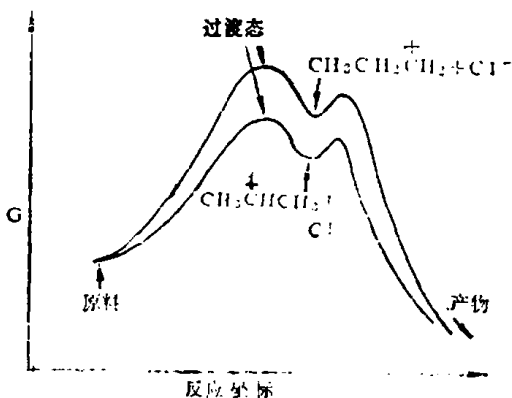


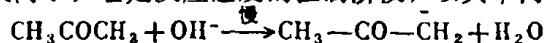
图 2-1 HCl加成到丙烯上的能阶图

关于过渡态结构，哈蒙德 (Hammond) 曾提出这样的见解：如果某一反应 $A+B \rightarrow C$ 为强的吸热反应，则其过渡态与产物 C 接近；而如果是放热反应，则其过渡态与原料接近。

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。

可以用下面的能阶图来概括过渡态与中间络合物的区别。

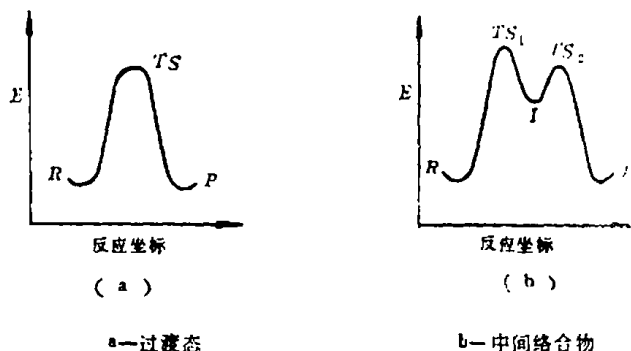


图 2-2

R—起始原料；P—产物；TS—过渡态；I—中间络合物

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。

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。

2.3.3 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，可以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, 根据原子抓住电子能力的大小, 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高的电负性, 小的原子半径、小的极化度, 能够牢固地抓住电子; 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, 抓住电子的能力较弱。表2-3是某些酸、碱按照其软、硬状况的分类。

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 $\epsilon(25^{\circ}\text{C})$	偶 极 矩 $\mu(\text{D})$	名 称	介 电 常 数 $\epsilon(25^{\circ}\text{C})$	偶 极 矩 $\mu(\text{D})$
极 性	水	78.39	1.84	乙 腈	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	六甲基磷酰三胺	29.60	5.60
	正丁醇	17.51	1.77	二 甲 基 亚 砷	48.90	3.90
				环 丁 砷	44.00	4.80
非 极 性	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

表 2-3 软 硬 酸 碱 分 类

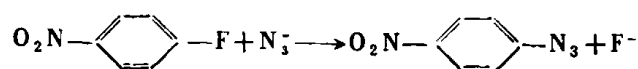
	硬	软	中 间
酸	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+,$ $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{RSO}_2^+,$ $\text{ROSO}_2^+, \text{SO}_3, \text{RCO}^+,$ CO_2	$\text{Hg}^{2+}, \text{RS}^+, \text{I}^+, \text{Br}^+,$ $\text{HO}^+, \text{RO}^+, \text{I}_2, \text{Br}_2,$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$	$\text{SO}_2, \text{NO}^+, \text{C}_6\text{H}_5,$ R_3C^+
碱	$\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-, \text{F}^-,$ $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-,$ $\text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3,$ $\text{RNH}_2, \text{NH}_2\text{NH}_2$	$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{I}^-,$ $\text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CN}^-,$ $\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6,$ $\text{H}^-, \text{R}_3\text{C}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{N}_3^-,$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}, \text{Br}^-,$ $\text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}$

R=烷基、芳基。

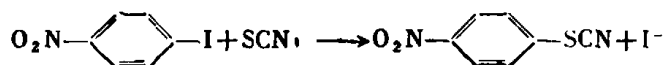
从表中可以看到, 周期表中前面两个周期的元素, 硬酸与软碱是相对应的, 反过来亦一样。如 H^+ (硬酸), H^- (软碱); OH^- (硬碱), OH^+ (软酸)。具有较大原子半径的重元素原子, 则无论酸与碱都是软的, 如 I^- 、 RS^- 都是软碱, I^+ 、 RS^+ 都是软酸。芳香化合物的分子是软酸(三硝基苯)或软碱(苯)。

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⁽⁶⁾。

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,当对硝基氯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。



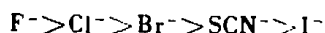
对硝基碘苯与硫氰酸钠的反应是另一反应例子。它们在二甲基甲酰胺中的反应速度仅比在甲醇中快50倍。原因是较软的负离子 SCN^- 受溶剂化的影响要小得多。



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:

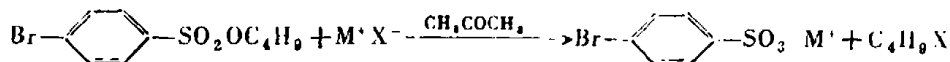


在极性非质子传递溶剂中的顺序是:



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。

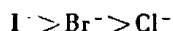
(3) 正离子缔合作用的影响 负离子的亲核能力大小,不仅受到溶剂化的影响,而且还会被正离子的缔合作用掩盖。在弱极性非质子传递溶剂(如丙酮、乙腈)中进行取代反应时,这一现象十分明显。例如,对溴苯磺酸丁酯与卤负离子在丙酮中的反应,当以 LiCl 作为比较基准,求得的相对速度常数如下所示。



式中 $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; $\text{M}^+ = \text{Li}^+, {}^+\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 。相对速度常数:

	Li^+	${}^+\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
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:



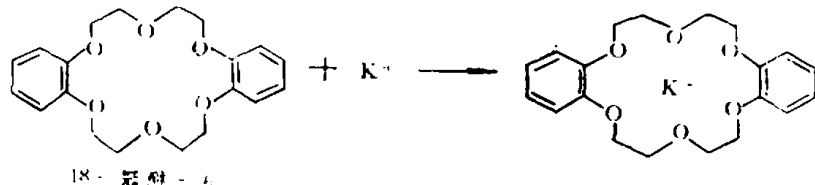
然而对于 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$,则卤负离子的亲核能力顺序与在极性非质子传递溶剂中恰好一样,即:



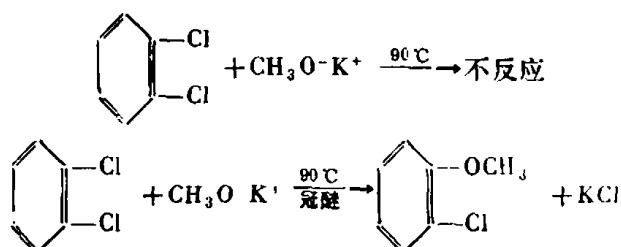
解释是体积小的 Li^+ 与负离子结合生成离子对 $\text{M}^+ \parallel \text{X}^-$,负离子的体积越小,则形成离子对越容易。体积大的四丁基铵正离子发生缔合的可能性很小,它在丙酮中实际上完全解离,

因而顺序相反。采用 $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$ 为反应剂的反应速度是LiCl的68倍，可见正离子缔合作用对反应速度的影响是相当大的。

已知冠醚具有与金属正离子形成牢固配价键的能力，能够将金属正离子包围起来，使 X^- 成为“裸离子”，因而其亲核能力显著增强。冠醚的这一性质，同样也证明离子对的形成对反应速度具有重要影响。



例如，邻二氯苯与甲醇钾在冠醚存在下可以顺利发生亲核置换反应，如果不加入冠醚，则反应完全不进行。冠醚是一类较常见的相转移催化剂（参看2.5.2）。



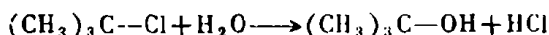
（4）溶剂的介电常数及偶极矩对反应速度的影响 按照过渡态理论，在发生键的异裂时将首先形成活化络合物，溶剂的存在常常对活化络合物的形成产生一定影响。休斯-英格尔德（Hughes-Ingold）总结出以下三条溶剂对反应速度影响的规则：

①当活化络合物的电荷密度大于起始原料时，溶剂的极性增加有利于络合物的形成，使反应速度加快：

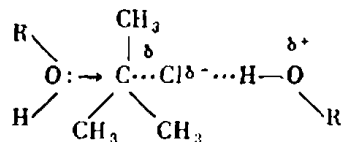
②当活化络合物的电荷密度小于起始原料时，溶剂的极性增加不利于络合物的形成，使反应速度减慢：

③当活化络合物与起始原料的电荷密度相差不大时，改变溶剂极性对反应速度的影响不大。

例1. 叔丁基氯的水解



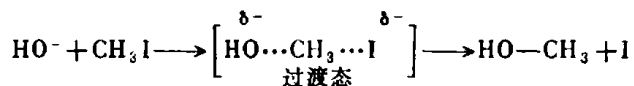
前已指出(2.1.1)，形成叔丁基正离子是反应速度的控制阶段。按照过渡态理论，C—Cl键将先发生部分断裂。分离不同的电荷需要能量，当这一反应在溶剂中进行时，按上述第一条规则，由于活化络合物的电荷密度大于起始原料，溶剂的介电常数增大，将使水解速度加快。下式是在醇介质中反应的情况，由于碳正离子被富有电子的羟基上的氧所溶剂化，氯负离子被缺少电子的羟基中的质子所溶剂化，有利于C—Cl键的异裂。



需要指出，溶剂的介电常数大小并非是选择溶剂的唯一指标。如氟化氢的介电常数虽然很大（ $\epsilon=118$ ），但它对反应速度的影响却很小，这是因为氟化氢的溶剂化能力不强，即它

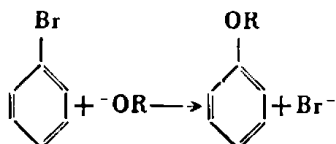
不能与作用物结合或结合的能力很弱。因此在选择溶剂时，除了介电常数以外，还应同时考察它的溶剂化能力大小。一个介电常数大、溶剂化能力也大的溶剂，方能对反应施加影响。

例2. 碘甲烷的碱性水解。

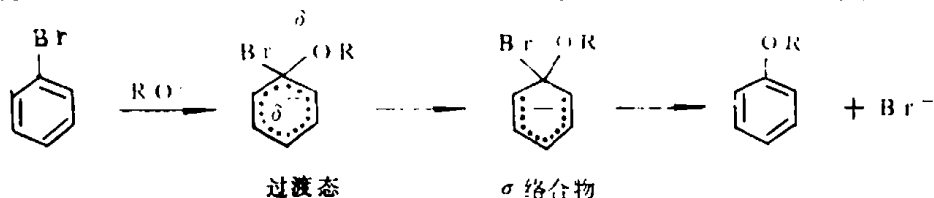


这一例子属于第二条规则所说的情况。由于起始原料 OH^- 具有单位负电荷，而过渡态则只具有部分负电荷，因而 OH^- 的周围更容易为溶剂分子所包围，使亲核攻击能力减弱；当溶剂的极性增大时，不利于形成活化络合物，因而反应速度减慢。

例3. 溴苯的醇解。

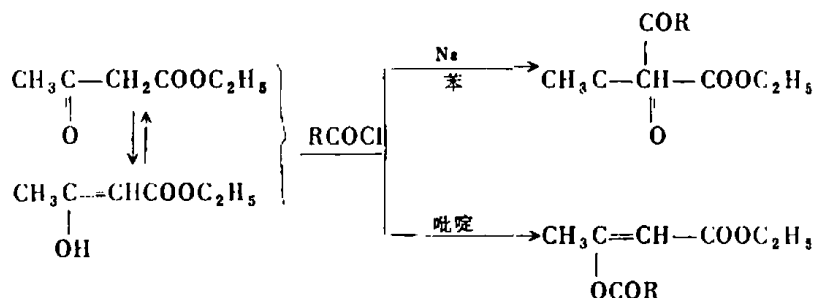


由于过渡态时造成电荷的分散，能够使阴离子 RO^- 发生强烈溶剂化的质子溶剂(如醇)，将使反应速度减缓。如果上述反应在极性非质子传递溶剂中进行，由于不产生溶剂化，反应速度要快得多。已知在二甲基亚砜中进行以上反应的速度是在叔丁醇中进行此反应的 10^9 倍。



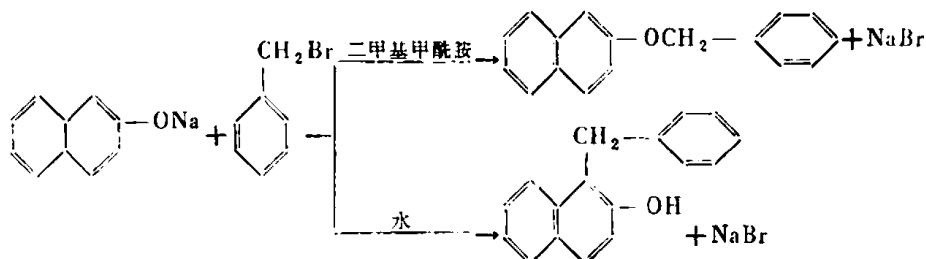
(5) 溶剂对产物结构的影响 如果同一化合物在发生取代反应时有两种可能途径，则选用不同的溶剂有时能得到不同的结果。

例1. 乙酰乙酸乙酯与酰氯的反应。



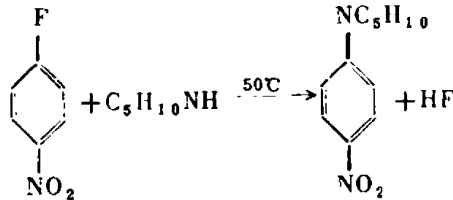
原因是乙酰乙酸乙酯在苯中主要以酮式存在，而在吡啶中则主要以烯醇式存在。

例2. 2-萘酚与苄基溴的反应。



在极性非质子传递溶剂中得到的是O-烷化产物，而在质子溶剂（如水）中，由于酚的负离子与水分子形成牢固的氢键，使氧反应中心受到屏蔽，因而C-烷化产物占优势。

（6）溶剂对络合物稳定性的影响 溶剂的性质有时会对络合物的稳定性产生影响，从而影响反应速度。例如，对硝基氟苯与氢化吡啶在50℃、在不同溶剂中进行反应时，其相对速度差别很大。



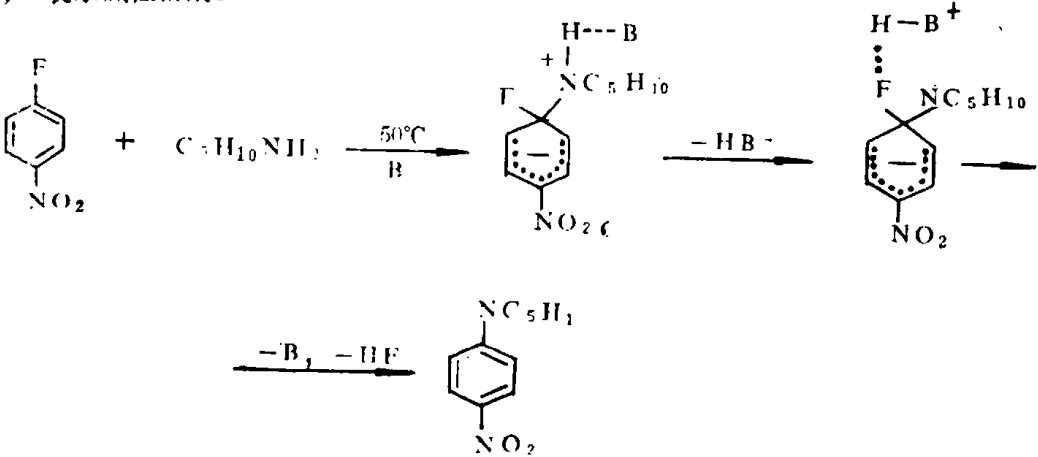
在不同溶剂中的相对速度是：

苯 < 乙酸乙酯 < 甲乙酮 < 乙腈 < 二甲基甲酰胺 < 二甲基亚砜

相对速度 1 : 11 : 59 : 300 : 1950 : 7200

原因是这时溶剂起碱的作用，所形成的共轭酸HB⁺，能够和氟原子产生牢固的氢键，从而促进F⁻的断键。溶剂的碱性越强，则反应速度越快。

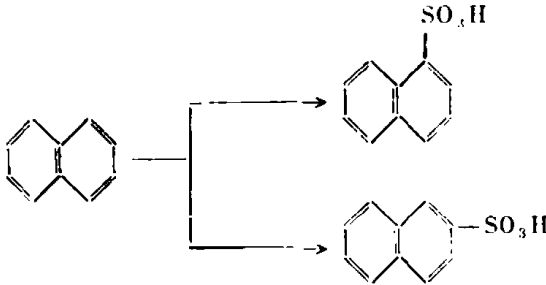
式中，B表示碱性溶剂。



2.3.4 动力学控制与热力学控制

当某反应可以循两条或更多条途径进行时，如果所分离得到的主产物为仅需最低活化能的途径，而不考虑这一途径是否使系统的自由能降低最大，则称此反应受动力学控制；如果所选反应条件适合在原料和动力学控制产物之间建立平衡，则得到的将是另一种反应速度相对较慢，而其自由能则较低的产物，人们称这类反应受热力学控制。

以萘与浓硫酸的磺化反应为例，当进行一磺化时可以得到两种磺化产物。



α-衍生物的生成速度较快，但其热力学稳定性则不如β-衍生物，可以用图2-3表示。

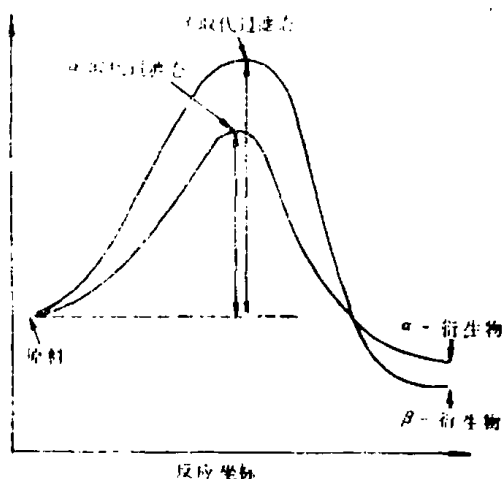


图 2-3 萘磺化的自由能曲线

由于形成 α -取代过渡态的活化能较低，在低温时磺化（约80℃）， α 位的磺化速度比 β 位快得多，因此反应受动力学控制。在高温时磺化（约160℃）， α -萘磺酸的脱磺化反应速度加快，在原料萘与 α -萘磺酸之间迅速建立起平衡，这时将主要得到热力学稳定的 β -萘磺酸，即反应受热力学控制。

2.4 芳香族取代理论

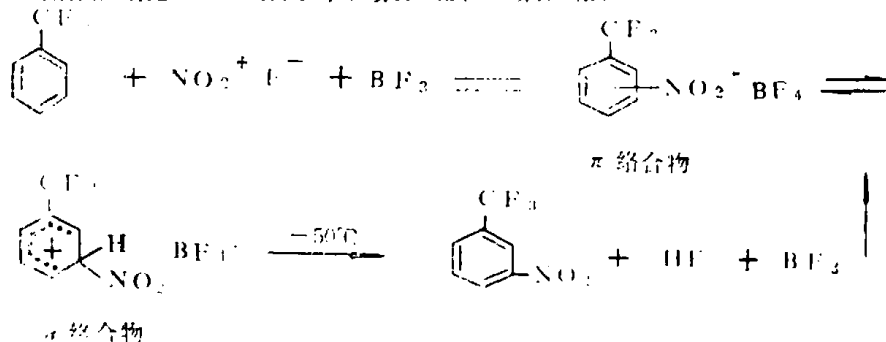
芳环是一个环状的共轭体系，由于 π 电子高度离域，电子云密度较高，容易发生亲电取代反应，如磺化、硝化、卤化、C-烷化、C-酰化、C-羧化、氯甲基化等。当芳环已有取代

基的邻、对位置上存在强的吸电子基团时，则此取代基容易被其他供电子基团所置换，即发生亲核取代反应如氨基化、羟基化、氰基化等。芳香族游离基取代在精细化工产品合成方面也有一些应用，但相对少得多。

2.4.1 π 络合物与 σ 络合物

当芳烃与亲电子试剂相接触时，首先形成 π 络合物，它与芳环平面两侧的环状 π 电子云发生松散结合，这时亲电质点与芳环的碳原子之间没有形成真正的化学键，而是在芳烃与 π 络合物之间存在平衡。

对于亲电能力较强的试剂，在形成 π 络合物后，将进一步从芳环中夺取一对电子，与环上的某一碳原子形成 σ 键，称作 σ 络合物。 π 络合物与 σ 络合物之间同样存在平衡，其中 σ 络合物较为稳定，在特定条件下可以分离得到。例如，当 ω -三氟甲苯、硝基氟和三氟化硼在一起混合，在-100℃时可分离得到一种黄色的结晶态 σ 络合物；将其升温到-50℃以上，则此 σ 络合物分解成间硝基- ω -三氟甲苯、氟化氢和三氟化硼。



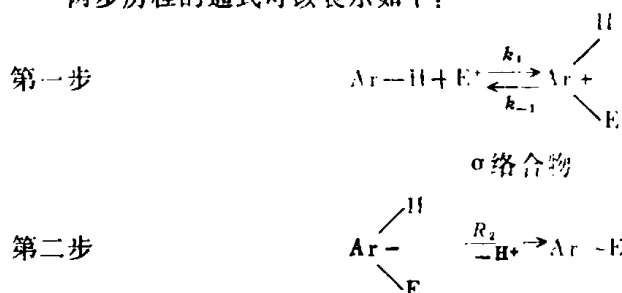
在完成芳香族亲电取代反应时先要经过 π 络合物和 σ 络合物阶段，除了极少数强亲电子试剂以外，对大多数亲电取代反应来说，形成 σ 络合物是反应速度的控制阶段。一旦形成 σ 络合物以后，产物的最终结构及其组成比例便基本确定下来。有必要指出，根据近年来积累的实验数据，某些结构的 σ 络合物生成后，还能进一步产生异构化。

2.4.2 亲电取代反应历程

大多数亲电取代反应是按生成 σ 络合物中间产物的两步历程进行的，形成 π 络合物阶段通

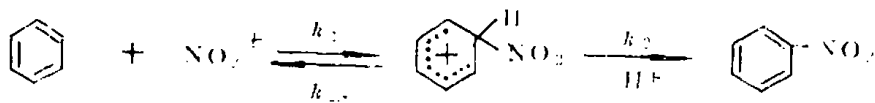
常对总的反应速度,以及产物的结构和组成没有影响,因此在讨论反应历程时常常将其省略。

两步历程的通式可以表示如下:



式中 E^+ 代表亲电子质点。亲电子质点向芳环进行亲电攻击生成 σ 络合物。由于破坏了芳环本身的高度稳定性,这种 σ 络合物是不稳定的,它存在两种可能性,一是通过可逆反应快速脱落 E^+ ,使其仍恢复为原来的芳烃结构,即 $k_{-1} \gg k_2$;二是快速脱落 H^+ 使其转变为产物 Ar-E ,即 $k_2 \gg k_1, k_{-1}$ 。

由于氢的三种同位素 H 、 D (氘) T (氚)的质量数不同,由这三种氢同位素所构成的碳氢键的断键速度表现出差异,其中质量大的断键较慢。根据实验数据, C-H 键的断键速度约比 C-D 键快7倍,即 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 7$;约比 C-T 键的断键速度快20倍,即 $k_{\text{H}}/k_{\text{T}} \approx 20$ 。这种反应速度的差异,称为动力学同位素效应,被用来研究反应历程。方法是向有机分子的相应位置上引入氢同位素,把它与不含氢同位素的同一化合物进行同一化学反应,二者进行比较。如果 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 或 $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ 接近1,则认为没有动力学同位素效应。以苯的硝化为例:当采用混酸为



硝化剂分别与苯、氘代苯、氚代苯进行硝化时,测得三者的反应速度几乎相等,即没有氢同位素效应。对于这一实验事实的理论解释只能是 $k_2 \gg k_1, k_{-1}$,即生成 σ 络合物是反应速度的控制阶段,而脱质子是快速阶段。

又如,实验测得1-萘酚-4-磺酸-2d与苯胺重氮盐的偶合反应速度,其 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.0$;而2-萘酚-8-磺酸-1d与苯胺重氮盐的偶合反应速度,其 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.2$ 。原因是前者也与苯的硝化一样,形成 σ 络合物是慢的阶段;后者则完全不同,这时 $k_2 \ll k_{-1}$,即脱质子是控制速度阶段。这是由于8位磺酸基体积很大,空间位阻而使质子不易脱落。不难推断,当 $k_2 \lesssim k_{-1}$ 时,将测得中等的同位素效应,即脱质子过程是部分控制速度的阶段。已知硝基苯-d₅用发烟硫酸磺化时,其 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6 \sim 1.7$ 便是一例。

由此可见,动力学同位素效应是研究芳香族取代反应历程的一种重要手段。由于同位素效应往往是由空间位阻引起的,根据同位素效应的数值,还可帮助判断位阻的大小。表2-4是某些亲电取代反应的同位素效应数据。

以上两种类型的亲电取代反应,即形成 σ 络合物是速度控制阶段或脱质子是速度控制阶段,可分别用能阶图来表示。大多数芳香族亲电取代反应历程基本均属于这两种类型。

图中, TS_1 、 TS_2 代表过渡态, ΔE 表示活化能。在图2-4a中 $\text{TS}_1 > \text{TS}_2$,图2-4b中 $\text{TS}_2 > \text{TS}_1$,这是二者的基本区别所在。

以上所讨论的都是指不可逆反应,也有一些亲电取代反应是可逆的。如果在亲电质点进

表 2-4 某些亲电取代反应的动力学同位素效应

反应类型	被作用物	亲电试剂	k_H/k_D 或 k_H/k_T
硝化	苯-t, 甲苯-t	$HNO_3-H_2SO_4$	<1.2
	硝基苯-d ₅	$HNO_3-H_2SO_4$	~ 1.0
磺化	硝基苯-d ₅	$H_2SO_4-SO_3$	$1.5 \sim 1.7$
卤化	1-溴-2,3,5,6-四甲苯-d	Cl_2	~ 1.0
	1-溴-2,3,5,6-四甲苯-d	Br_2	1.4
	1,3,5-三叔丁苯-t	Br_2	10
偶合	1-萘酚-4-磺酸-2d	$ClC_6H_4N_2^+$	1.04
	1-萘酚-3-磺酸-d	$ClC_6H_4N_2^+$	3.10
	2-萘酚-8-磺酸-1d	$ClC_6H_4N_2^+$	6.2

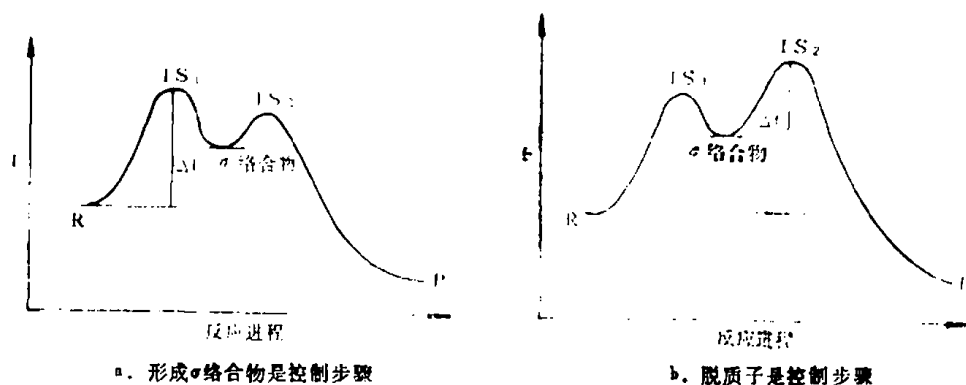
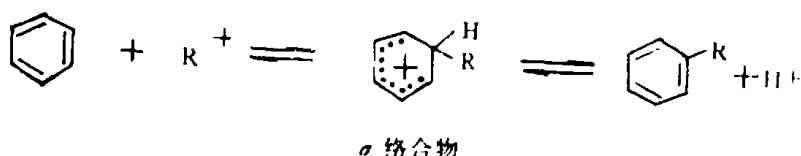
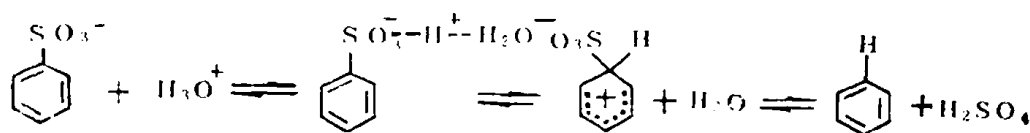


图 2-4 不同速度控制步骤的能阶图

进攻芳环后，在芳环上引入的是供电子基（如烷基），它将使环上的电子云密度增加，尤其是与芳环相连的碳原子上增加得更多，从而使 H^+ 较易进攻这个位置而重新生成原来的芳阳离子（即 σ 络合物）；当进一步脱去烷基后，便恢复为起始反应物。因此C-烷基化反应常常是可逆的。



在一定条件下磺化反应也是可逆的。其理论解释是靠近 $-SO_3^-$ 的 H_3O^+ 较易与磺酸基相连的碳原子重新生成原来的 σ 络合物，使反应沿着逆方向进行。



2.4.3.1 亲电取代定位规律

在芳香族取代反应中研究得最多的是苯系亲电取代反应。影响定位的因素很多，如已有取代基的性质、亲电试剂的性质、反应的可逆性以及反应条件（如温度、催化剂和溶剂）

等, 其中最重要的是已有取代基的性质。

2.4.3.1 取代基的分类 可以把大部分取代基归纳成以下三类:

(1) 取代基只有正的诱导效应(如烷基), 它可使芳环活化, 其中甲基还具有超共轭效应。

(2) 取代基中与芳环相连的原子有未共享电子对。例如, $-\ddot{O}^-$ 、 $-\ddot{N}R_2$ 、 $-\ddot{N}HR$ 、 $-\ddot{N}H_2$ 、 $-\ddot{O}H$ 、 $-\ddot{O}R$ 、 $-\ddot{F}$ 、 $-\ddot{Cl}$ 、 $-\ddot{Br}$ 、 $-\ddot{I}$ 等, 除了 $-\ddot{O}^-$ 以外, 这些取代基都具有负的诱导效应。对于氨基和羟基, 其正的共轭效应(+T)大于负的诱导效应(-I), 所以它们都使苯环活化。至于卤素, 其正的共轭效应小于负的诱导效应, 所以稍使苯环钝化。

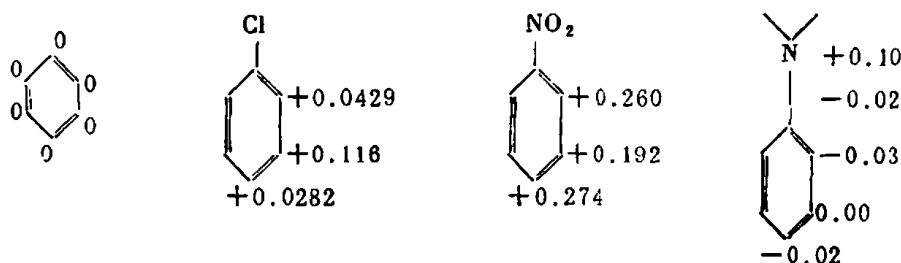
(3) 取代基具有负的诱导效应, 而且与苯环相连的原子没有未共享电子对, 例如, $-\dot{N}R_3$ 、 $-\dot{N}O_2$ 、 $-\dot{C}F_3$ 、 $-\dot{C}N$ 、 $-\dot{S}O_3H$ 、 $-\dot{C}HO$ 、 $-\dot{C}OR$ 、 $-\dot{C}OOH$ 等, 它们都使苯环钝化。

上述三类取代基的电子历程及其定位作用整理在表2-5中。

表 2-5 取代基的分类及其定位作用

类 型	电子 历 程	实 例	定 位	反应性
+I, +T	$Ar \leftarrow \ddot{Z}$	$-\ddot{O}^-$	邻、对位	活 化
+I, +T _超	$Ar \leftarrow Z$	CH_3	邻、对位	活 化
$ -I < +T $	$Ar \rightarrow \ddot{Z}$	$-\ddot{O}H$ 、 $-\ddot{N}H_2$ 、 $-\ddot{N}HCOCH_3$	邻、对位	活 化
$ -I > +T $	$Ar \rightarrow \ddot{Z}$	$-\ddot{F}$ 、 $-\ddot{Cl}$ 、 $-\ddot{Br}$ 、 $-\ddot{I}$	邻、对位	稍钝化
-I	$Ar \rightarrow Z$	$-\dot{N}(CH_3)_3$ 、 $-\dot{C}F_3$	间 位	钝 化
-I, -T	$Ar \rightarrow Z$	$-\dot{N}O_2$ 、 $-\dot{C}N$	间 位	钝 化

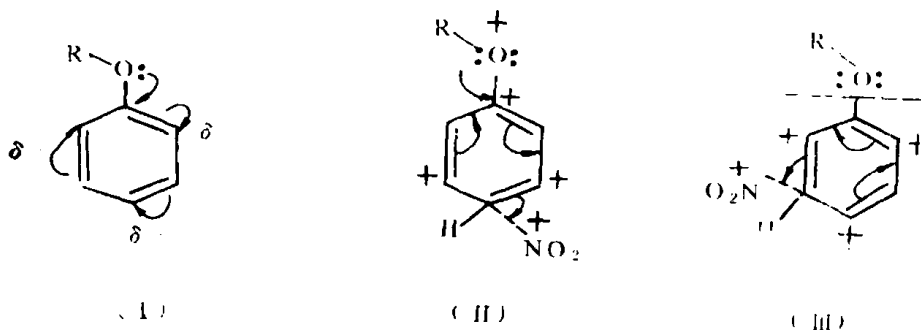
2.4.3.2 苯环定位规律 不同的取代基对于环上电子云分布的作用是不同的。以苯为基准, 采用分子轨道法近似计算某些苯取代衍生物的环上有效电荷分布, 其结果如下:



通过上述定量计算数据可以清楚看到, 不同取代基对环上电荷分布的重要影响。然而有必要指出, 以上由分子轨道法求得的数据只考虑了静态因素, 事实上取代反应的难易, 以及定位能力的强弱, 还与发生化学反应瞬间的电子云密度分布和形成过渡态的活化能大小, 即动态因素有关。

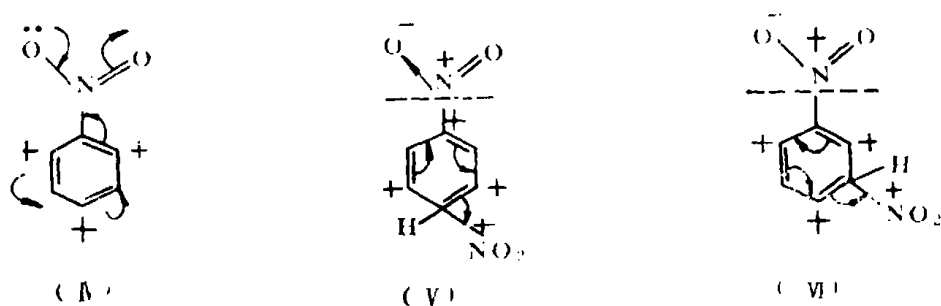
以酚醚的硝化为例, 未起反应的酚醚分子(I), 由于烷氧基的+T效应, 使邻位及 对位带有部分有效负电荷, 从静态因素考虑, 有利于亲电的硝酰离子靠近。当亲电子试剂向邻位或对位碳原子发生攻击, 这时环上的电荷分配, 由静态转为动态, 即形成过渡态(II)。

在结构(II)中,除了苯环的碳原子外,取代基 RO^- 也共同参加正电荷的分散作用。然而当进攻位置发生在间位碳原子上时,则所生成的过渡态(III)结构中取代基 RO^- 并不参加正电荷的分散。二者相比较,形成过渡态(II)所需的活化能较低,因此取代反应优先在邻位及对位发生。



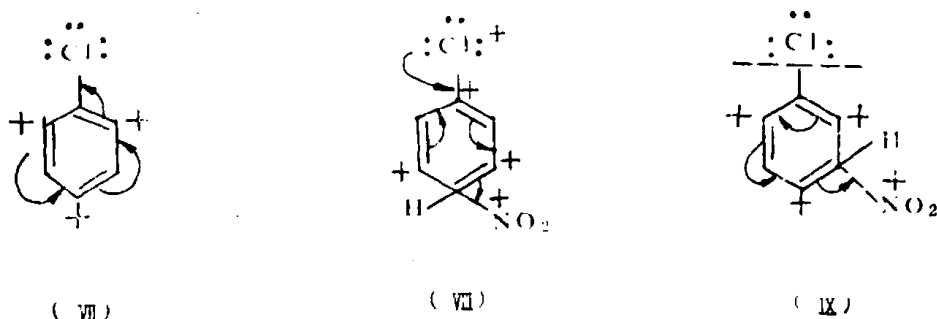
再以带有第二类定位基的硝基苯为例,当进行亲电取代反应时,从能量上比较,亲电子试剂靠近间位比靠近对位(或邻位)更为有利。但无论是对位(或邻位)取代的过渡态(V),或是间位取代的过渡态(VI),其正电荷的分散作用都仅发生在苯环上,取代基并不参加。

(V)和(VI)的能量大致相当,因而取代基的定位基本上取决于静态因素。还应指出,硝基苯与未取代的苯相比,原有的硝基和新的取代基都要从苯环上吸引电子,形成过渡态需要更大的活化能,因此硝基苯发生亲电取代反应要比苯难。

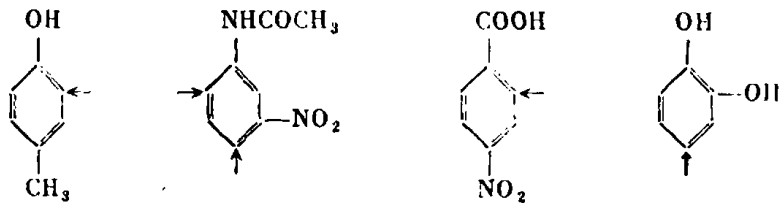


卤苯的亲电取代反应要复杂一些。由于 $-I$ 作用,使邻位和对位碳原子上带有部分正电荷(VII),如果单从静电效应来看,有利于间位取代,但是实际上卤原子仍属于邻、对位定位基,其原因在于动态因素在定位上起更重要的作用。

当氯苯的对位(或邻位)受到亲电试剂进攻时,由过渡态(VIII)的结构可以看到,氯原子共同参加正电荷的分散,因而所需的能量较小。对比间位取代的过渡态,氯原子不起分散正电荷的作用(IX),所需的能量较大。因此,动态因素有利于发生邻、对位取代。



当苯环上存在一个以上取代基，而且彼此的定位存在矛盾时，则起控制作用的常常是其中定位能力较强的取代基，不过还应考虑位阻因素。例如，下列化合物在发生亲电取代反应时，箭头所指位置是引入第三个取代基的主要位置。



2.4.3.3 影响邻、对位异构体比例的因素 影响异构体分配比例的因素是十分复杂的，其中包括取代基的电子效应及空间效应；介质与被作用物的相互作用；介质与进攻试剂的相互作用，以及由此引起的进攻试剂与被作用物之间的相互作用（电性的与体积的）的改变；不同条件下引起的过渡态结构改变等。同时以上这些因素往往相互关联，较难开展逐项孤立研究，增加了问题的复杂性。总的来说，对其中第一个因素研究得较为充分，后三个因素则虽已取得不少进展，但都还不够完整，而且在理论上尚有争论。

（1）已有取代基的空间效应和极性效应 已有取代基的体积增大，则邻位衍生物的含量减少。例如，在烷基苯硝化时，随着烷基体积增大，邻位产物的含量递减（表2-6）。

表 2-6 烷基苯硝化的异构体分配与相对反应速度常数
(CH₃COONO₂, 0℃)

烷基苯	异构体分配, %			邻/对	k _n /k _d ①
	邻位	间位	对位		
甲苯	61.4	1.6	37.0	1.66	27.0
乙苯	45.9	3.3	50.8	0.90	22.8 ± 1.9
异丙苯	28.0	4.5	67.5	0.41	17.7 ± 0.7
叔丁苯	10.0	6.8	83.2	0.12	15.1 ± 0.8

①k_n/k_d是指在相同条件下，以苯为基准烷基苯的相对速度常数。

需要指出，上述解释只是当取代基的极性效应彼此相差不大时才能成立，如果已有取代基的电子效应相差较大，则后者将对比例分配起重要作用。例如，卤苯在进行一硝化时，随着卤原子体积增大，邻/对比不是减小而是增大（表2-7）。原因是诱导效应对于距离较近的

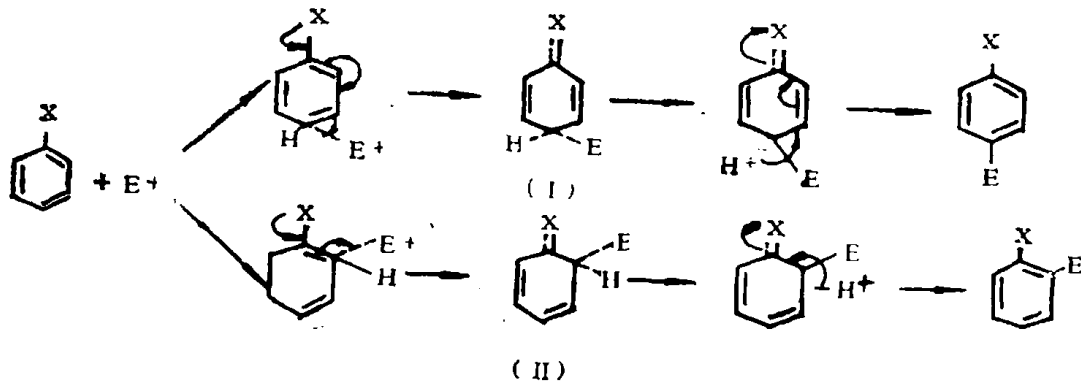
表 2-7 卤苯一硝化时的异构体分配(HNO₃, 67.5% H₂SO₄, 25℃)

卤苯	异构体分配, %			邻/对
	邻位	间位	对位	
氟苯	13	0.60	86	0.15
氯苯	35	0.94	64	0.55
溴苯	43	0.90	56	0.77
碘苯	45	1.30	54	0.83

邻位的影响大于距离较远的对位。已知卤素的电负性按F>Cl>Br>I的顺序递减，卤素的

电负性越强，则邻位的活泼性越低，而离卤素较远的对位碳原子则受诱导效应的影响较小。

还应当指出，发生对位取代所需的活化能常常比邻位取代低。如下式所示，对位取代是通过过渡态（I）进行的，而邻位取代是通过过渡态（II）进行的。



过渡态（I）与对苯醌相似，过渡态（II）与邻苯醌相似，已知对苯醌比邻苯醌稳定，由此判断，形成过渡态（I）要比形成过渡态（II）容易，因而对位取代常常比邻位取代快。

（2）反应剂的空间效应和极性效应 反应剂E⁺的体积大小，也对邻、对位比例产生影响。E⁺的体积越大，由于位阻原因，邻位生成量减少。例如，某些苯的一取代衍生物在用分子氯或分子溴为试剂进行卤化反应时，后者的体积大，得到较多的对位取代产物(表2-8)。亲电质点E⁺的活泼性对定位作用也有重要影响。表2-9列出甲苯在不同亲电取代反应中的异构产物比例和甲苯与苯的反应速度常数比（ k_T/k_B ）。

表 2-8 苯一取代衍生物卤化定位⁽⁷⁾

已 有 取代基	试 剂 Cl ₂				试 剂 Br ₂			
	邻,%	间,%	对,%	邻/对	邻,%	间,%	对,%	邻/对
OH	50	—	50	1	10	—	90	0.11
NHAc	50	—	70	0.43	—	—	~100	0
OCH ₃	21	—	79	0.27	4	—	96	0.04
CH ₃	5.98	0.48	39.7	1.51	32.9	0.3	66.8	0.49
C(CH ₃) ₃	21.8	2.1	76.1	0.29	8	—	92	0.09

k_T/k_B 是指在相同条件下，以苯为基准甲苯的相对速度常数。苯有6个可取代位置，甲苯只有5个可取代位置。假设亲电质点E⁺十分活泼，它每次与甲苯分子或苯分子发生碰撞时都能发生反应，则 $k_T/k_B \approx \frac{5}{6} = 0.833$ 。而事实上由于甲苯比苯活泼， k_T/k_B 的比值总是大于0.833（表中给出的 k_T/k_B 值已按实验值乘以6/5，参看2.4.4）。根据相对速度常数值的大小可推测试剂的活泼性，以及解释E⁺活泼性对定位作用的影响。一般来说， k_T/k_B 值小，表示E⁺的活泼性高，但环上定位的选择性较低； k_T/k_B 值大，表示E⁺的活泼性低，但环上定位的选择性好。例如，表2-9中甲苯的C—烷化反应其 k_T/k_B 值很小，说明试剂的活泼性高，

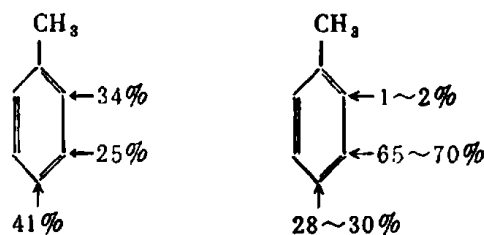
表 2-9 甲苯亲电取代的异构体分配和相对反应速度常数

反应类型	反 应 条 件	k_T/k_B	异构体分配, %		
			邻	间	对
卤 化	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN}, 25^\circ\text{C})$	1650	37.6	—	62.4
	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{COOH}, 25^\circ\text{C})$	340	59.8	6.5	39.7
	$\text{HClO}, \text{HClO}_4(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$	60	74.6	2.2	32.2
C—酰化	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}(\text{AlCl}_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, 25^\circ\text{C})$	117	9.3	1.5	89.2
	$\text{CH}_3\text{COCl}(\text{AlCl}_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, 25^\circ\text{C})$	128	1.2	1.2	97.6
磺 化	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}(25^\circ\text{C})$	31	36	4.5	59
硝 化	$\text{HNO}_3(\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}, 45^\circ\text{C})$	24.5	56.5	3.5	40.0
	$\text{HNO}_3(\text{CH}_3\text{NO}_2, 25^\circ\text{C})$	21	61.7	1.9	36.4
C—烷化 (短时间)	$\text{CH}_3\text{Br}(\text{GaBr}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 25^\circ\text{C})$	5.70	55.7	9.9	34.4
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{GaBr}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 25^\circ\text{C})$	2.5	38.4	21.0	40.6
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}(\text{GaBr}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 25^\circ\text{C})$	1.8	26.2	26.2	47.2
	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}(\text{GaBr}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 25^\circ\text{C})$	1.6	0	32.1	67.9

因而选择性差, 间位异构体生成量很多。随着烷基体积增大, 邻位取代受空间位阻的影响增大, 使间位和对位的异构体生成量增多。再如表2-9中甲苯在非质子传递溶剂乙腈中用分子氯进行氯化, $k_T/k_B=1650$, 说明试剂的活泼性很低, 因而选择性好, 几乎不生成间位产品。

(3) 反应条件的影响 改变反应条件, 如温度、催化剂、介质等, 对异构体的比例分配产生或大或小的影响。

①温度 温度升高, 可以使某些不可逆反应转变为可逆反应。如磺化和C—烷化都是这方面的例子。当甲苯在 AlCl_3 存在下与丙烯进行异丙基化时, 0°C 时反应不可逆, 得到34%邻位取代物; 而在 110°C 时反应变为可逆, 邻位取代物只有1~2%。其原因是邻位取代物存在空间位阻。当反应可逆时, 生成较多热力学稳定性高的间位异构体。

丙烯, $\text{AlCl}_3, 0^\circ\text{C}$ 丙烯, $\text{AlCl}_3, 110^\circ\text{C}$

改变温度对不可逆反应异构体生成比例的影响较小, 但也会发生一些变化。

②催化剂 催化剂可以从各个方面影响异构产物的比例, 目前有的已能作出理论解释, 有的则尚不能。如甲苯在用混酸硝化时, 加入一定量磷酸, 可以提高对位异构体收率(表2-10)。原因是这时的攻击质点是由磷酸与硝鎓离子构成的络合物, 其体积增大, 从而使邻位

生成量减少^[8]。

表 2-10 磷酸对甲苯一硝化异构体分配的影响

硝 化 剂 组 成 mol			产 物 组 成, %			邻/对
H ₂ SO ₄	H ₂ O	P ₂ O ₅	邻	对	间	
1.17	10.0	2.3	55.7	40.3	4.0	1.38
1.17	1.78	0	50.5	36.5	4.0	1.63

又如, 采用不同催化剂进行苯的氯化时, 可明显改变1,4-与1,2-二氯苯的比例关系^[9]。

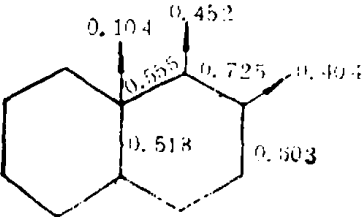
催 化 剂	$\frac{1,4\text{-二氯苯}}{1,2\text{-二氯苯}}$
FeCl ₃	1.4
FeS及有机硫化物	2.0~2.65
SbCl ₅ 与S	3~5
SnCl ₄ 与AlCl ₃	2.3

③介质 介质是影响异构体比例的重要因素。例如, 采用不同浓度的硫酸与硝酸配成的混酸进行乙酰苯胺硝化时, 邻、对位异构体比例发生明显变化^[10]。原因是酸度增大, 使电子富有的氮原子上的溶剂化程度增强, 在邻位造成位阻, 因而得到较多的对位产品(表2-11)。

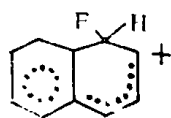
表 2-11 乙酰苯胺用不同组成混酸硝化的影响

混酸中硫酸浓度 %	异 构 体 比 例, %		邻/对
	邻 位	对 位	
98.0	5	95	0.05
94.8	8	92	0.09
86.9	17	83	0.20
72.9	32	68	0.47
65.8	44	56	0.79

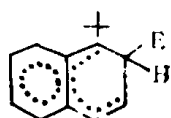
2.4.3.4 萘环与蒽醌环的定位规律 采用分子轨道法近似求解萘环中各碳原子上的自由价以及每个键的键级, 数据如下:



计算表明萘环中的1—2位具有较多的乙烯性质, 当E⁺进攻萘环时, 把一对π电子定域在α位的定域能要比定域在β位低, 即(I)<(II)。

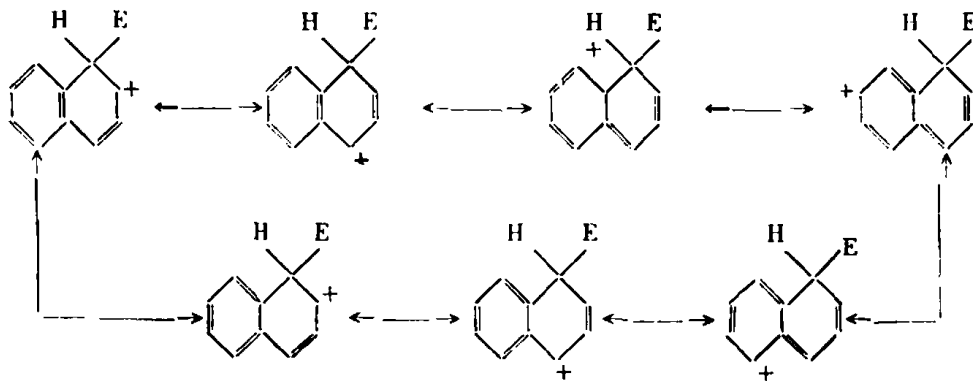


(I)

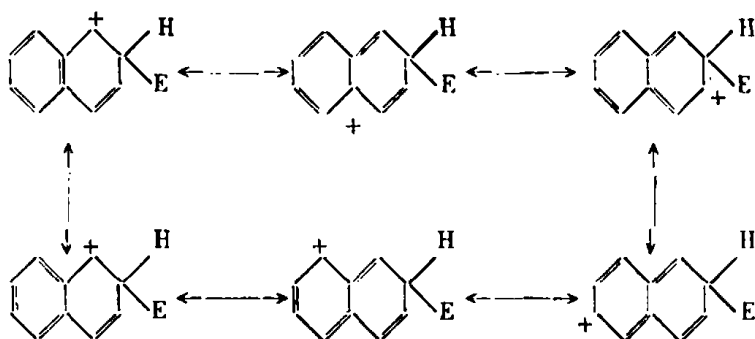


(II)

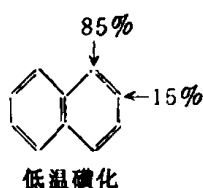
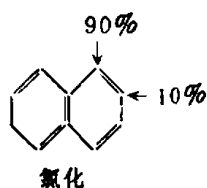
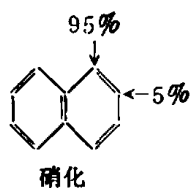
按照共振论的观点，在 α 位发生取代时存在以下7种共振结构：



而在 β 位取代，只有6种共振结构。也就是说，在 α 位发生取代要比在 β 位发生取代多一个正则结构式，所以认为 α 位更稳定。

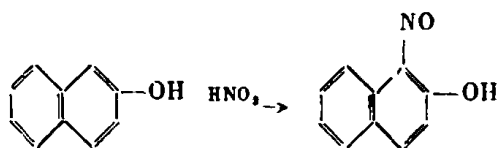


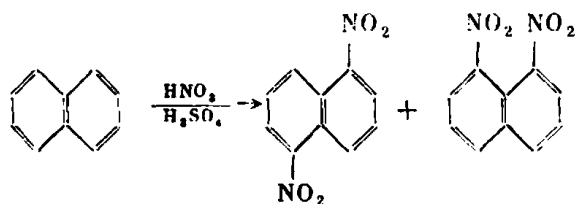
因此无论是按分子轨道法，还是按共振理论，所作出的结论是一致的，即在进行亲电取代反应时， α 位比 β 位活泼，主要得到 α 取代物。例如，萘在硝化、氯化和低温磺化时的异构体分配比例分别为：



然而当升温到160℃进行萘的磺化，则由于反应受热力学控制，将主要得到 β -萘磺酸（参看2.3.4）。

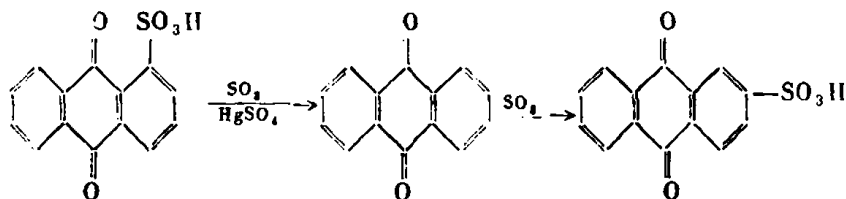
当萘环上已有一个第一类定位基，则新取代基进入它的同环；如果已有取代基属于第二类，则新取代基进入另一环。例如：



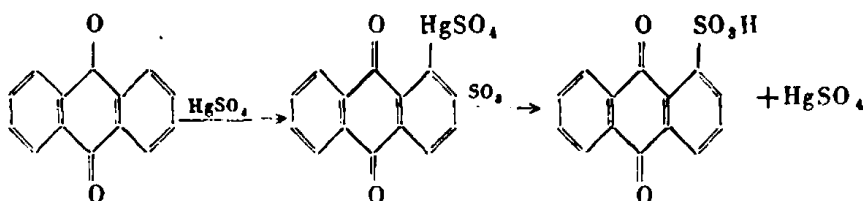


萘醌分子中的两个边环是等同的，每一个边环都可以看成在其环上有两个相邻的第二类定位基，因此萘醌环的取代要比苯环和萘环困难得多。根据分子轨道法近似计算，萘醌 α 位的定域能只比 β 位略低一些^[11]，这可说明在萘醌一硝化和一氯化时，虽然主要生成 α -异构产物，但同时副产较多 β -异构体。

人们很早便已发现，萘醌在用发烟硫酸磺化时，如果有汞盐存在，磺基进入 α 位；如果没有汞盐存在，则磺基主要进入 β 位。



硫酸汞的作用在于能在萘醌环的 α 位生成含汞中间产物，当与发烟硫酸中的三氧化硫作用，即转变为 α 萘醌磺酸。



三氧化二铈也能与芳香化合物在 α 位形成铈化合物，因而也可用来作为催化剂合成 α -萘醌磺酸。

萘醌的两个边环是隔离的，在一个环上引入第二类定位基后，新取代基优先进入另一边环。由于对另一边环的钝化作用不大，二取代较易发生。为了减少二取代物的生成量，需要采取相应的措施，如在萘醌磺化时控制磺化深度，以保持反应物中有大量未反应的萘醌。

2.4.4 分速度因数

比较各种化合物的活泼性高低，经常采用的是竞争硝化法。方法是将被测化合物溶于适当的有机溶剂中，使两者的摩尔浓度相等，在恒温下加入硝化剂，进行均相硝化。苯和待测定化合物都是大过量的。反应结束后分出有机相并分析其成分。例如，以乙酰为溶剂用乙酰硝酸酯硝化苯和甲苯的等摩尔溶液，硝化温度 30°C ，通过产品分析，得到硝基甲苯与硝基苯的摩尔比为20/1。由于甲苯环上可取代的位置数等于5，所以

$$\frac{k_T}{k_B} = 20 \times \frac{6}{5} = 24$$

采用大过量的被硝化物是因为待测定化合物的活性与苯不同，一旦硝化反应发生以后，二者的浓度就不再是等摩尔比。当过量较多时，可以减少由于二者的浓度比改变所带来的影响；但过量太多，会使产物中硝基化合物的浓度过稀，使分离和分析的误差增大。

采用竞争硝化法测定相对活性的优点是，只需测定两种硝化产品的比例，而不必测定反应速度常数的绝对值。同时，由于二者是在完全相同的条件下硝化，可以避免反应条件差异所产生的误差。

根据相对速度常数和所生成异构体比例，可按下面的公式求出已有取代基的环上每个位置相对于苯的一个位置的反应速度，称作该位置的分速度因数。

$$f_z = \frac{6}{Y} \times k_{\text{相对}} \times x$$

式中 f_z ——Z位置的分速度因数；

Z——邻位、间位或对位；

Y——Z位置的数目；

$k_{\text{相对}}$ ——以苯为1的相对速度常数，即 $k_{\text{相对}} = k_{\text{取代苯}}/k_{\text{苯}}$ ；

x——Z位置异构产物的百分数。

例如，在表2-6中甲苯—硝化时的异构体生成比例分别为邻位61.4%，间位1.6%，对位37.0%， $k_T/k_B = 27.0$ 。可按上式分别求出各位置的分速度因数。

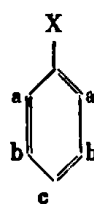
$$f_{\text{邻}} = \frac{6}{2} \times 27 \times 0.614 = 49.73$$

$$f_{\text{间}} = \frac{6}{2} \times 27 \times 0.016 = 1.30$$

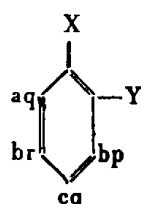
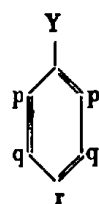
$$f_{\text{对}} = \frac{6}{1} \times 27 \times 0.37 = 59.94$$

以上计算结果表明对位最活泼，邻位次之，间位的活泼程度与苯大体相当。

二取代物的分速度因数常常可以由一取代物的分速度因数求得，称作加合性规则。方法是把各自一取代物相应位置的分速度因数相乘。如下式所示：

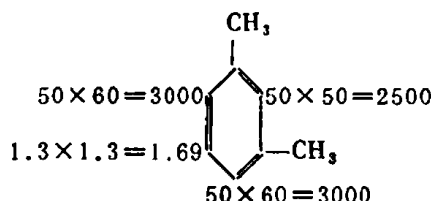
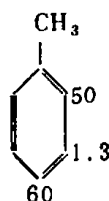


一取代物的分速度因数



二取代物的分速度因数

例如：



该值与实验值是一致的。但利用这种方法求出的分速度因数常常误差较大。

2.4.5 芳香族亲核取代

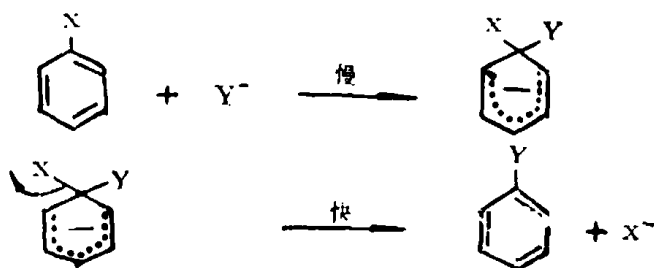
芳香族亲核取代是通过亲核试剂优先进攻芳环上电子云密度最低的位置而实现的。由于

芳环和亲核试剂的电子云密度都比较高，所以这类反应较难发生。当芳环上连接有吸电子基团时，可使与它直接相连的碳原子上的电子云密度降低较多，有利于发生亲核取代反应。这类反应在芳香族有机合成中同样占有重要地位，如可以将卤原子置换成羟基、氨基或磺酸基；将重氮基置换成羟基、氰基或卤素；以及使羟基和氨基相互置换等。

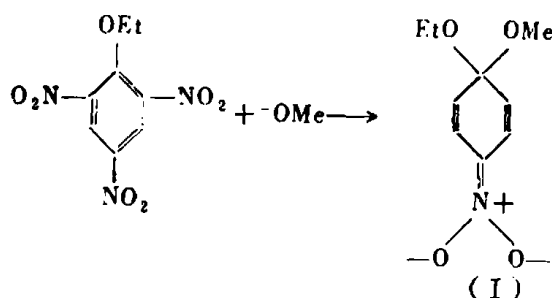
大部分芳香族亲核取代反应分属于以下三种类型^[12]：

- (1) 在离去基团的邻、对位受到吸电子基团活化的反应。
- (2) 受强碱催化通过生成苯炔中间过程反应。
- (3) 重氮基被亲核基团置换的反应。

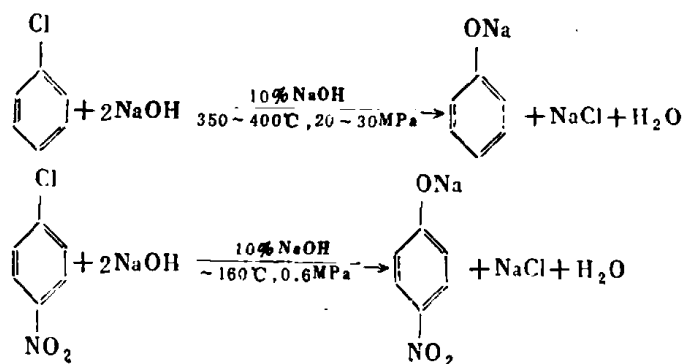
这三种类型反应的历程是不同的。第一类反应属于 S_N2 历程，反应由两步组成，其中第一步是速率控制阶段。

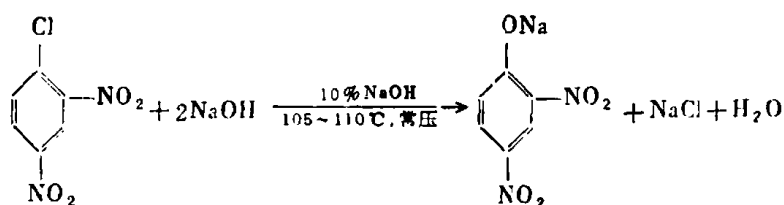


已经分离得到某些中间产物，如结构式 (I) 称为迈森海麦尔络合物 (Meisenheimer Complex)，是这一历程的有力证明。



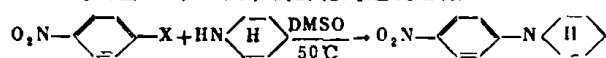
当环上取代基X的邻、对位含有吸电子基团时，有利于芳阴离子的电荷分散，使活化能降低，有利于反应进行。反之，在取代基X的邻、对位含有供电子基团时，则使环上电子云密度增高，不利于反应进行。例如：





不同离去基团对反应速度的影响十分显著。表2-12给出了在氨解反应中，不同离去基团的相对速度常数。其中F⁻和CN⁻比较，速度常数相差达五个数量级。

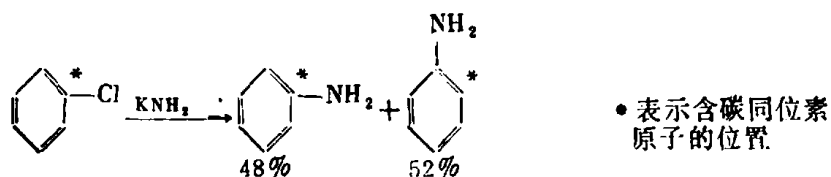
表 2-12 对硝基-X苯胺核取代的相对速度常数



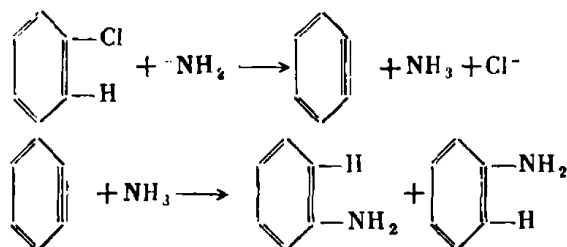
X	k _{相对}	X	k _{相对}
F	412	OC ₆ H ₄ NO ₂ -P	2.9
Cl ^①	1	OCOCH ₃	0.06
Br	1.17	OSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -P	5.5
I	0.26	SO ₂ C ₆ H ₅	0.0088
NO ₂	8.7	SO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -F	0.11
OCH ₃	0.0017	SC ₆ H ₅	0.001
OCH ₂ C ₆ H ₅	0.0011	SC ₆ H ₄ NO ₂ -P	1.15
OC ₆ H ₅	0.030	CN	0.001

①X=Cl, k=66×10⁻⁴L/mol·s.

第二类反应属于苯炔历程。这一历程的提出，来源于以下实验事实：当1-¹⁴C-氯苯与KNH₂作用时，得到的产物苯胺中，氨基连接在1位与2位的量几乎相等。原因是1-¹⁴C-氯苯在强碱催化下先脱去质子生成苯炔，然后与氨发生加成。这个反应即属于消除-加成历程。



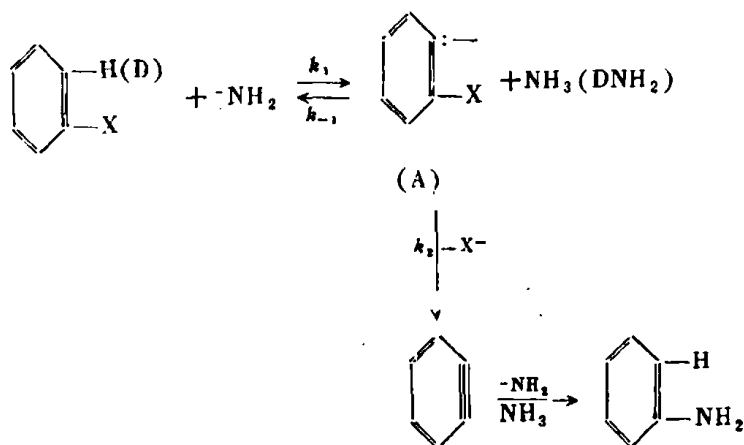
其历程如下：



当芳香卤化物的两个邻位都带有取代基，即没有氢原子存在时，则此反应不能进行，这可作为苯炔历程的间接证明。

当溴苯和邻氟溴苯分别与KNH₂反应，通过精确测定知k_H/k_D=5.5。这一数值表明C—

H键断键是反应速度的控制阶段，从而对苯炔历程作出了进一步的补充^{〔14〕}。



中间产物苯基阴离子 (A)，既可捕集一个质子重新生成卤苯 (k_{-1})，也可脱去卤负离子生成苯炔 (k_2)。当

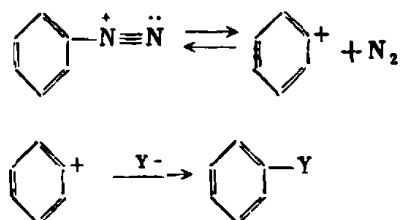
$\text{X}=\text{F}$, $k_{-1} \gg k_2$, 重新捕获质子占优势;

$\text{X}=\text{Br}$, $k_2 \gg k_{-1}$, 卤离子脱落占优势;

$\text{X}=\text{Cl}$, $k_{-1} \approx k_2$, 为相同数量级。

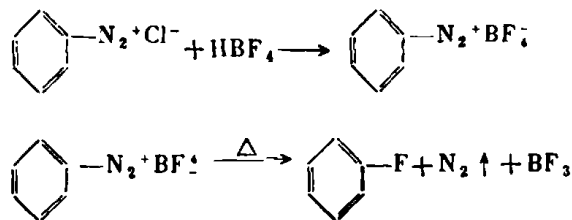
这些数据表明，在卤化物当中溴化物最活泼，最容易发生氨解反应。

这三种类型是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应历程。重氮基被置换的反应常属于这种历程。



同位素示踪实验证明，第一步断键是可逆的。当所用原料为 $\text{Ar}-\text{N}^{15+}\equiv\text{N}$ 时，发现在回收的原料中除了 $\text{Ar}-\text{N}^{15+}\equiv\text{N}$ 以外，还有 $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}^{15}$ 存在，这一事实只能用可逆反应来解释。

通过希曼 (Schiemann) 反应由苯胺重氮盐制氟苯是这种类型反应的一个实例。



芳香族游离基取代反应在有机合成中的应用，比前两类取代反应少得多，可参阅文献〔15〕，本章从略。

2.4.6 哈梅特方程式 (Hammett equation)^{〔16〕}

芳甲酸酯 ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOEt}$) 在水-丙酮中 25°C 时的碱性水解是一个二级反应。R是处在苯环间位或对位的取代基，当R改变时，其二级速度常数和相应芳甲酸的 pK 值 (在水中

25℃) 也发生改变。其数值如下:

R	p-CH ₃	m-CH ₃	H	p-Cl
10 ³ k(L/mol·s)	2.3	3.5	4.9	21.2
pK	4.37	4.27	4.20	3.98

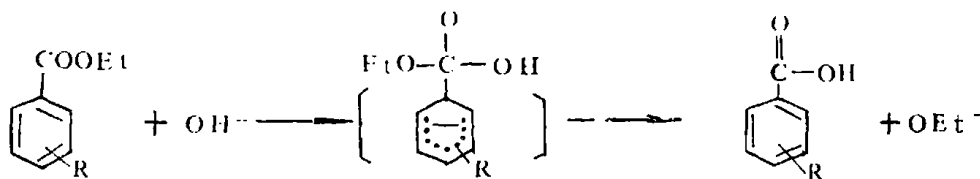
R	m-Cl	m-NO ₂	p-NO ₂
10 ³ k(L/mol·s)	36.3	310	510
pK	3.83	3.49	3.42

用log k对pK作图(图2-5)得到一条直线, 其直线方程式为:

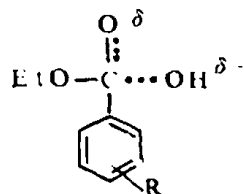
$$\log k = -\rho pK + A$$

式中 ρ 与 A 都是常数。

水解反应的方程式是:



其过渡态结构式可表示为:



当R是吸电子基团时, 使过渡态结构 稳定化, 活化能降低, k 值增大. 其相应酸的离子化程度增加; 当环上连接的是供电子基团时, 则有相反的效应。

当R=H, 可将上式写成:

$$\log k_0 = -\rho pK_0 + A$$

二式相减得到:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(pK_0 - pK)$$

用符号 σ 表示 $(pK_0 - pK)$ 的差值. 即得到 著名的哈梅特方程式。

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

式中 k_0 ——不含其他取代基的化合物的反应速度常数;

k ——在间位或对位含有另一取代基的化合物在同类反应中的反应速度常数;

σ ——取代基常数, 取决于取代基的性质及位置。吸电子基为正值, 供电子基为负值;

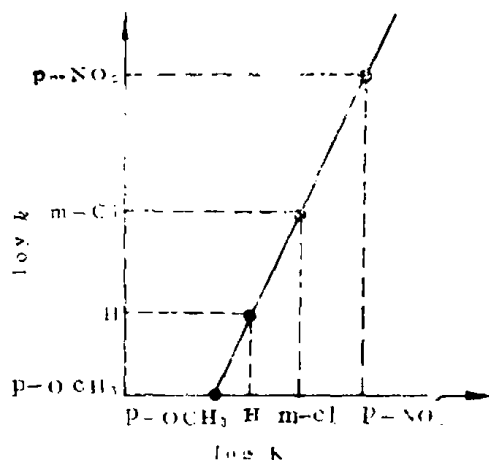


图 2-5 苯甲酸的pK值与其酯的水解速度常数的关系

ρ ——反应常数，取决于反应的类型、反应试剂的性质以及反应条件。亲核反应为正值，亲电反应为负值。

大量的实验事实证明，这种直线关系除了酯的水解反应以外，对许多反应都能适用；而且除了苯环以外，对于其他芳香环或杂芳香环也都成立，只是不适用于苯系含邻位取代基的化合物和脂肪族系统。

以下举出一些具体的 σ 值和 ρ 值数据。

表 2-13 某些取代基的 σ 值

取代基	CH ₃	F	Cl	NO ₂	OCH ₃	NH ₂
$\sigma_{\text{间位}}$	-0.07	0.34	0.37	0.71	0.11	-0.16
$\sigma_{\text{对位}}$	-0.17	0.06	0.23	0.78	-0.27	-0.66

表 2-14 某些苯系亲电取代反应的 ρ 值

反 应	试 剂 (溶 剂, 催 化 剂)	ρ (25℃)
溴 化	Br ₂ (CH ₃ COOH)	-12.4
氯 化	Cl ₂ (CH ₃ COOH)	-8.1
硝 化	HNO ₃ (CH ₃ COOH)	-6.4
乙 酰 化	CH ₃ COCl(ClCH ₂ CH ₂ Cl, AlCl ₃)	-9.1
乙 基 化	C ₂ H ₅ Br(ClCH ₂ CH ₂ Cl, GaBr ₃)	-2.4

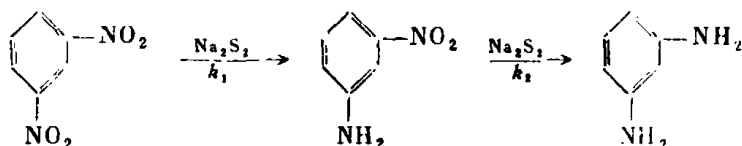
需要指出，也有一些反应，如果用上面所给出的取代基常数 σ 值，它与 $\log k$ 之间不是直线关系，因而需要对 σ 值进行修正。取代基常数修正值用符号 σ^+ 或 σ^- 表示，其具体数值及适用范围可参阅文献[4]。

ρ 的绝对值越大，表示取代基对反应速度的影响越大。当 ρ 为负值， σ 为负值时，反应速度加快；当 ρ 为正值， σ 为正值时，反应速度亦加快；如果一个是正值，另一个是负值，则反应速度减慢。

已知某反应取代基对反应速度的影响符合哈梅特方程式，则只要知道该反应的 ρ 值，即可根据已知的 σ 值，按该方程式预测其反应速度常数。预测值与实际数值的误差一般 $<15\%$ 。下面的例题是哈梅特方程式实际应用的一个例子。

例：已知ArNO₂用Na₂S₂还原的反应常数 $\rho=3.55$ ，求间二硝基苯部分还原与完全还原的速度常数比。

解：



已知 $\sigma_{\text{m-NO}_2}=0.71$ ， $\sigma_{\text{m-NH}_2}=-0.16$ ，代入哈梅特方程式

$$\log \frac{k_{\text{m-NO}_2}}{k_0} = 3.55 \times 0.71$$

$$\lg \frac{k_{m-NH_2}}{k_0} = 3.55 \times (-0.16)$$

$$\frac{k_{m-NO_2}}{k_{m-NH_2}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{331.5}{0.27} = 1227.8 (\text{倍})$$

以上计算表明，间二硝基苯的还原速度比间硝基苯胺的还原速度快1200倍以上，因此硫化碱适用于多硝基化合物的部分还原。

2.5 相转移催化

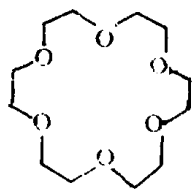
相转移催化 (Phase Transfer Catalysis), 简称PTC, 是六十年代末发展起来的新的化学合成方法。这种合成方法具有许多突出的优点, 如可以简化操作, 缩短反应时间, 提高产品收率与质量, 以及使某些原来难以进行的反应, 能在较缓和的条件下顺利完成等, 从而引起化学家们和工业界的普遍重视和兴趣。自七十年代起这方面的研究工作不断深入, 其应用范围日益扩大。

当两种反应物分别处在不同相时, 彼此的反应速度很慢, 甚至不能反应, 通过加入少量第三种物质, 可以使反应速度加快, 这种物质就称为相转移催化剂。这类反应就称为相转移催化反应。各种非均相体系都可以实现相转移催化反应, 其中最常见的是液-液体系。有机相常常采用有机氯化物 (如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等) 或烃类 (如甲苯、苯等), 有时也利用反应物本身作为有机相。水相主要有两种, 一种是采用中性或酸性的盐溶液, 另一种是采用浓碱溶液。根据理论研究可知, 前者反应在有机相中进行, 后者反应主要在两相界面进行。也有时采用液-固体系, 液-液-固体系, 至于其他包括气相在内的多相体系, 亦有文献报道, 但研究工作相对要少得多。

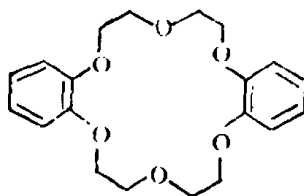
国内外广泛采用的相转移催化剂主要有季铵盐、冠醚、开链聚醚和季磷盐等。其中应用最多的是季铵盐, 它的优点是制造方便, 价格较低和应用面广。季铵盐的通式为 $R_4N^+X^-$ (或 Q^+X^-), R 是 $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基或苯基, 四个烷基的碳原子数总和一般要求大于12, 以下列出的化合物都是常用的季铵盐。

$(C_4H_9)_4N^+X^-$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-$), $C_8H_{17}N^+(C_4H_9)_3Br^-$, $C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$, $C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3Cl^-$, $C_6H_5CH_2N^+(C_4H_9)_3Br^-$, $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2C_{12}H_{25}]^+Br^-$, $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl^-$, $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$, $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3Cl^-$, $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2C_{18}H_{37}]^+Cl^-$, $[(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2]^+Cl^-$, $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]^+Br^-$ 。

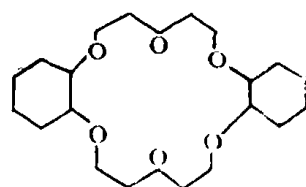
冠醚是另一类较常用的相转移催化剂, 根据环的原子数和所含氧原子的数目不同, 种类也较多, 如18-冠醚-6〔I〕, 二苯-18-冠醚-6〔II〕, 二环己基-18-冠醚-6〔III〕等。



(I)



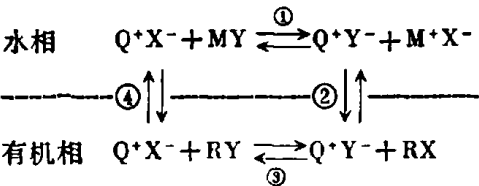
(II)



(III)

施塔克斯 (Starks) 首先提出以季铵盐为催化剂的相转移催化反应原理示意图。图中 Q^+

X⁻代表季铵盐，MY是溶于水相中的反应试剂（如KCN），RX是溶于有机溶剂中的作用物，RY表示要合成的产物。

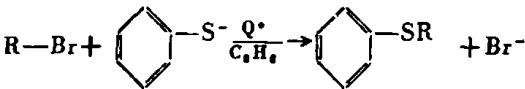


季铵盐首先与反应试剂反应形成在有机溶剂中有一定溶解度的离子对（步骤1），此离子对在强烈搅拌下被萃取到有机相中（步骤2），它将与存在于有机相中的作用物快速反应生成所需要的产物（步骤3），释出的催化剂重新回到水相（步骤4）。如此往复循环而使反应连续进行下去。

冠醚作为相转移催化剂的作用与季铵盐有所区别。冠醚的结构形状象是一个笼子，它具有与金属正离子形成牢固配价键的能力。例如，甲醇钾中的CH₃O⁻负离子，原来和K⁺正离子构成离子对，使它的亲核能力大大减弱；当有冠醚存在时，冠醚能把K⁺离子牢牢围在中间，而使OCH₃⁻成为“裸离子”，其亲核能力显著增强（参看2.3.3）。

由于需要将Y⁻带入有机相，要求QY应具有必要的亲油性。催化剂的亲油性大小取决于由负离子与正离子所形成离子对的性质和溶剂的类别。如体积较小的(C₂H₅)₄N⁺或(C₃H₇)₄N⁺与Cl⁻构成的离子对可溶于二氯甲烷，难溶于烃类，而与I⁻离子所构成的离子对则可溶于烃类。这说明当Y⁻具有一定的亲油性时，即使是体积较小的Q⁺，亦可以作为相转移催化剂使用。催化剂在有机相中的浓度及其与水相中离子快速交换的能力，是判断催化剂活性的最重要因素。

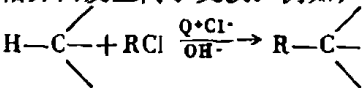
Q⁺结构对反应速度的影响很大。例如，下式是溴代烷与硫酚负离子作用生成硫醚的反应。



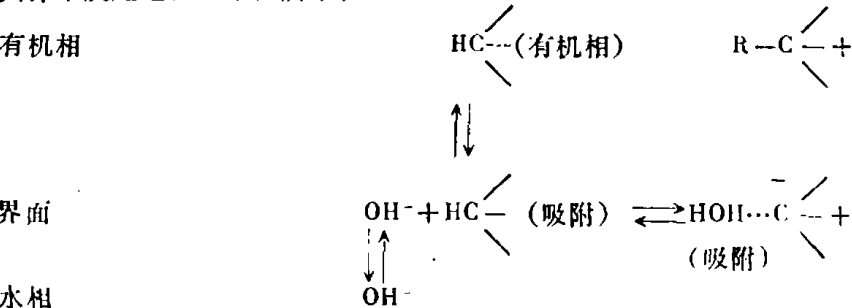
当 $Q^+ = (C_6H_{17})_3(C_2H_5)N^+Cl^- \quad k_2 = 37.0 \times 10^{-3}$
 $Q^+ = (C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N^+Cl^- \quad k_2 = 0.0016 \times 10^{-3}$

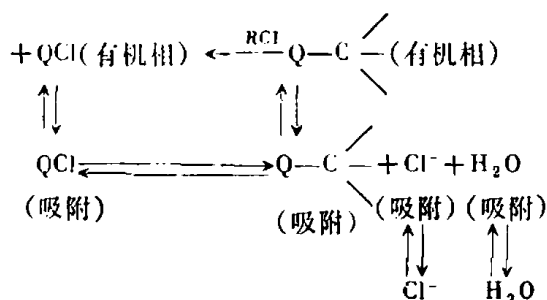
二者的反应速度相差23000倍以上〔17〕。

需要指出，施塔克斯所提出的以季铵盐为催化剂的PTC反应原理，是基于催化剂将离子对由水相萃取到有机相中。近代实验技术已经证明，在强碱性介质中进行反应时，相转移催化剂可以完全不溶于水，而在两相界面发生离子交换。例如，下面的烷化反应



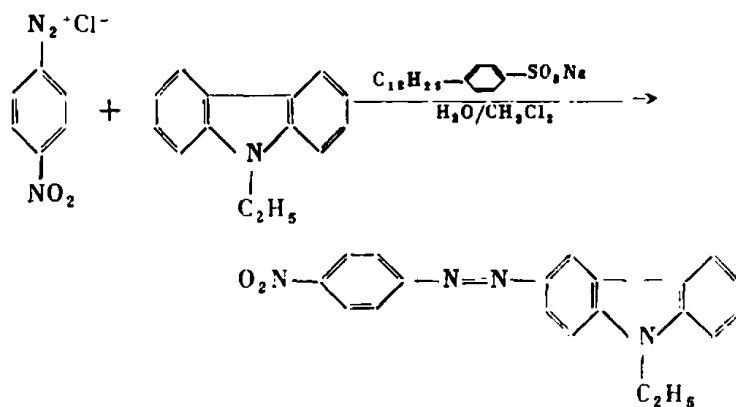
其详细反应过程如下图所示：





水相中的 OH^- 离子和有机相中弱的有机酸均在两相界面发生吸附，并在相界面上生成有机负离子，然后由季铵盐催化剂将其以离子对形式转移到有机相中，而与氯烷进行烷化反应。

相转移催化方法已在卤化、烷化、酰化、羧化、酯化、硫化、氰基化、缩合、加成、氧化、还原等多种有机合成领域中获得应用，而且其应用范围正在日益扩大。相转移催化法，过去主要应用于亲核取代反应，近年来这一新技术已扩大到亲电取代反应，且所选用的催化剂是能携带正离子的烷基磺酸盐或苯基硼化物^[18,19]。例如，对硝基苯胺重氮盐与N-乙基吡唑在水、冰醋酸、或水-DMF介质中都不能发生偶合反应，然而在水和二氯乙烷两相体系中，当以十二烷基苯磺酸钠为相转移催化剂时，则可偶合得到偶氮染料，收率44%。



2.6 多相催化^[20]

催化反应可分成均相催化、多相催化和酶催化三大类。反应物和催化剂处于同一相中而不存在界面的反应，称为均相催化。例如，用碱或酸催化使酯水解的反应，即属于这一类。若反应物与催化剂不在同一相，在它们之间存在着相界面，这时反应在相界面上进行，称为多相催化。多相催化可分成气-液相、液-固相、气-固相、和气-液-固相多种反应类型。本节主要介绍气-固相催化反应，即反应物是气体，催化剂是固体的反应。这类反应在化学工业中占有重要位置，也是多相催化中最重要的一类。酶催化是生物催化过程，又有其本身的特点，将在2.8节中介绍。

多相催化反应是在催化剂表面上进行的，即至少应有一种作用物分子在催化剂表面发生化学吸附成为吸附物种 (adsorbed species) 才能发生反应。多相催化大体包括以下步骤：

- ① 作用物从气相向固体催化剂外表面扩散；
- ② 作用物由催化剂表面沿着微孔方向向催化剂内表面扩散；

③至少一种或同时有几种作用物在催化剂表面发生化学吸附；

④被吸附的相邻活化作用物分子或原子之间进行化学反应，或是吸附在催化剂表面的活化作用物分子与气相中的作用物分子之间发生反应，生成吸附态产物；

⑤吸附态产物从催化剂表面脱附；

⑥产物从催化剂内表面扩散到外表面；

⑦产物从催化剂外表面扩散到气相中。

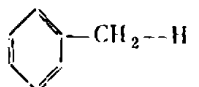
由此可见，研究多相催化动力学，不仅要搞清在表面上发生化学反应的动力学规律，同时还应搞清吸附、脱附和扩散的动力学规律，并应阐明何者是反应速度的控制步骤。由于大多数催化剂是多孔的，具有极大的内表面，因而反应主要在内表面上进行。

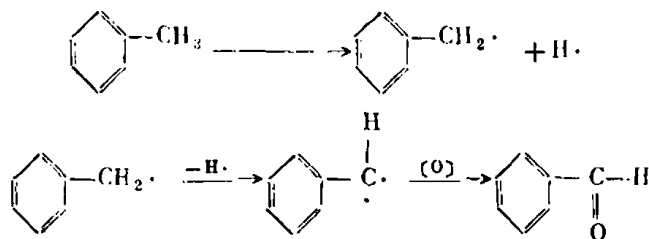
多相催化的催化剂往往是由主催化剂，助催化剂和载体三部分组成。主催化剂通常是一种物质，有时也由几种物质组成。对于某一特定的化学反应，主催化剂的选择及其物理状态，无疑将对反应的能否发生及其选择性起决定性作用；然而助催化剂和载体的选择及其百分组成，也同样具有十分重要的影响。助催化剂本身一般没有催化活性，但却能够提高主催化剂的活性、选择性，以及延长使用寿命。按照助催化剂的不同作用历程，又可将其分成结构性助催化剂和电子性助催化剂两类。工业催化过程通常都是在几百度高温下进行。结构性助催化剂的作用是为了增加主催化剂微晶结构的稳定性，使之不易在高温下烧结。导致催化剂活性下降。电子性助催化剂的作用是用来改变主催化剂的电子结构，即改变主催化剂的表面性质，从而使作用物分子的化学吸附能力和反应的总活化能发生变化。例如， $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 是气相催化氧化法由萘制邻苯二甲酸酐最广泛采用的氧化剂，其中 V_2O_5 是主催化剂， K_2SO_4 是助化剂， SiO_2 是载体。载体在催化剂中是沉积主催化剂和助化剂的骨架，它的主要功能有以下一些方面：使催化剂具有一定的形状和足够的机械强度；改善导热性和热稳定性；增大活性表面和提供适宜的孔结构；减少催化剂的用量；有时还能提供活性中心。常用的载体有浮石、硅藻土、氧化铝、二氧化硅等。

催化剂的化学组成确定后，它的制备及活化方法对于催化剂的活性、选择性和稳定性影响极大。催化剂的制备一般有以下几种方法：浸渍法、沉淀法、混合法和沥滤法。例如，用于加氢反应的骨架镍催化剂即是用沥滤法制得的。首先制成含铝、镍各50%的铝镍合金，经粉碎、过筛后用20% NaOH溶解去铝，便得到具有高表面积的骨架镍催化剂。采用沉淀法、浸渍法或混合法所制得的催化剂，通常都还需进行热处理，俗称焙烧。焙烧的目的可归结为使催化剂具有一定的化学组成和稳定的活性，保持一定的晶型、晶粒大小、孔结构和比表面，以及具有一定的机械强度。

到目前为止，还不能圆满地解释一切多相催化的反应历程，以下仅以甲苯氧化制苯甲醛的反应为例作简要介绍。

处在芳环侧链上的C—H键的键能较弱，当在催化剂表面吸附后容易离解生成苯基自由基，接着再脱去第二个氢原子并加上一个氧原子，便得到苯甲醛。其中生成苯基自由基是反应速度的控制步骤。

	解离能, kJ/mol
$CH_3CH_2CH_2-H$	414.5
 -CH ₂ -H	322.4



2.7 均相络合催化

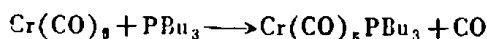
可溶性金属络合物，特别是过渡金属络合物，广泛用于催化有机合成，如齐聚反应和羰基化反应都是均相络合催化的重要应用。均相络合催化的主要优点是选择性好，产物的收率和纯度较高。

典型的过渡金属原子，具有在几何形状和能量特征上适合成键的1个s轨道、3个p轨道和5个d轨道，在特定情况下这9个轨道可以与9个配位体成键。例如， $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ ，是进行氢甲酰化反应的均相催化剂，其中铑原子具有9个价电子，一氧化碳分子提供2个电子，氢原子提供1个电子，3个三苯基膦配位体提供6个电子，总共是18个电子。实验证明，这种18电子络合物是稳定的。已知许多均相络合催化反应常常是通过配位体解离-结合，即16电子和18电子的中间产物交替出现而完成的，这条规则被称为“16和18电子规则”（参看4.2.2）。它对于判断均相催化反应中的最佳反应途径，常常是非常有用的。

过渡金属络合催化剂在其结构上可以分为中心金属原子和配位体两个部分，二者都对反应的活泼性和选择性有重要影响。例如，钴系催化剂和铑系催化剂都是进行羰基化反应的重要催化剂，前者价格较低，但要求较苛刻的反应条件；后者的活泼性较高，可在温和的条件下完成反应，而其价格则远高于钴。对于不同的反应，在络合催化剂中要求结合不同的配位体。一般来说，对于烯烃的加氢、二聚及羰基化反应，宜采用“软的”配位体来稳定低价金属络合物，如CO、 N_2 、膦化物和体积较大的卤素阴离子等；而对于氧化反应的催化剂，则宜采用“硬的”配位体来稳定高价金属阳离子，如水、醇、胺、氢氧化物和羧酸根阴离子等。大量实验事实证明，即使是进行同一类反应，选用不同结构的配位体，常常会对反应速度及产物组成产生十分显著的影响（参看表4-3）。

许多配位化学和金属有机化学的基本反应，是完成均相催化过程的理论基础，其中包括配位体取代、氧化与还原、氧化加成与还原消除、以及插入与消除等反应。例如，一个双电子配位体（如CO）被另一个配位体（如 PBr_3 ）取代；利用可溶性金属络合物（如环烷酸钴）来催化氧化有机分子；卤烷与零价铂络合物的氧化加成；烯烃插入到金属—氢键中。

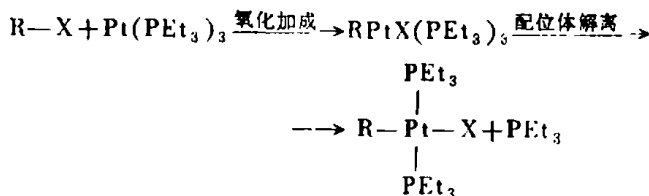
取代



氧化

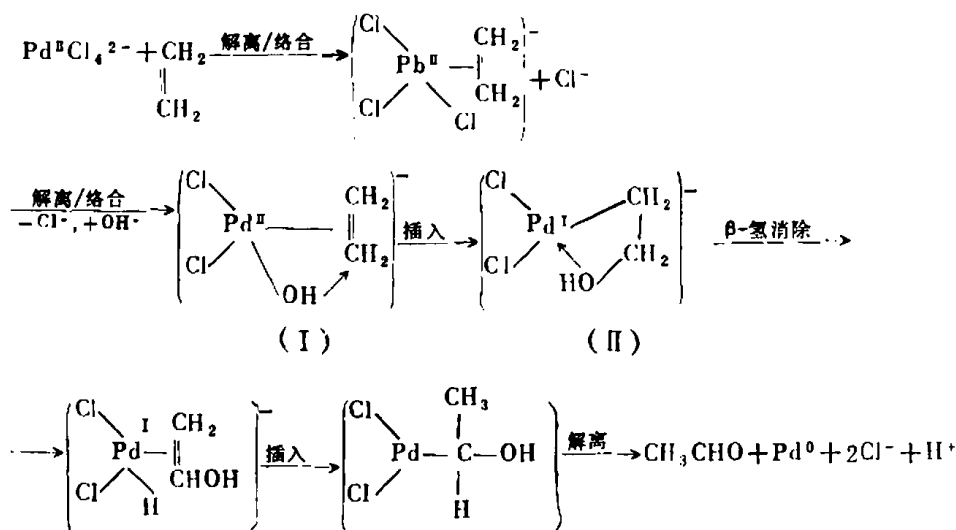


氧化加成



$$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{C} \rightleftharpoons \text{M}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{C}\equiv\text{C}} \text{C} \equiv \text{C} \cdots \rightarrow \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{M}-\text{H} \qquad \qquad \qquad \text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \longrightarrow \text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

将几种不同类型的基本反应组合起来,便可由起始原料一步步反应得到最终产物。在整个催化过程中催化剂可以重新生成,即实现催化剂的循环。以下举乙烯氧化制乙醛的反应为例来说明均相络合催化的反应历程,所用的催化剂是 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 的盐酸水溶液。



催化剂的回收,特别是贵金属催化剂的回收,是这类反应能否实现工业化的重要关键。近年来开展了大量均相络合催化剂的固载化研究,其目的是既要保持催化剂的反应特性,又要能方便地回收再用。目前已提出的固载化方法主要有多孔性载体浸渍法:将金属络合物化学结合在无机载体上;以及把金属络合物化学结合在有机高聚物载体上等。

2.8 酶 催 化

50

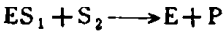
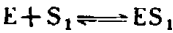
涤助剂。由于酶的分子结构复杂，目前尚不能采用化学合成方法大量得到酶，而是用微生物法制酶。据统计，全世界由细菌法得到的酶在1980年时达到530吨。

酶是一种高效能催化剂，可使反应活化能大大降低，反应可在温和的条件下完成，从而实现节能的目标。

一种已较为大家所公认的反应历程的基本点是首先酶(E)与作用物(S)结合生成中间产物ES，而后分解得到产物(P)，又重新游离出酶。



对于含两种作用物的反应，可表示为：



以上过程可用图2-6所示酶催化反应进程的能阶图来表示。

酶的化学性质及物理性质不稳定，反应以后的回收十分困难；同时酶的价格昂贵不允许废弃，这使它的实际应用遇到了波折。后来这一问题通过研究酶的固定方法而初步获得解决。目前酶的固定化有三种方法，即担体结合法、架桥法和包裹法。所谓担体结合法是令酶与水不溶性的担体相结合；架桥法是用含两个以上官能团的试剂架桥使酶分子连接起来；包裹法是指将酶固定化在分子胶囊的细格或半渗透的高分子薄膜中，如图2-7所示。

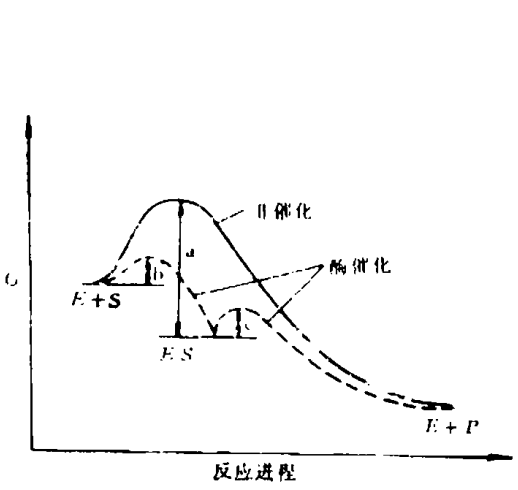


图 2-6 酶催化反应进程

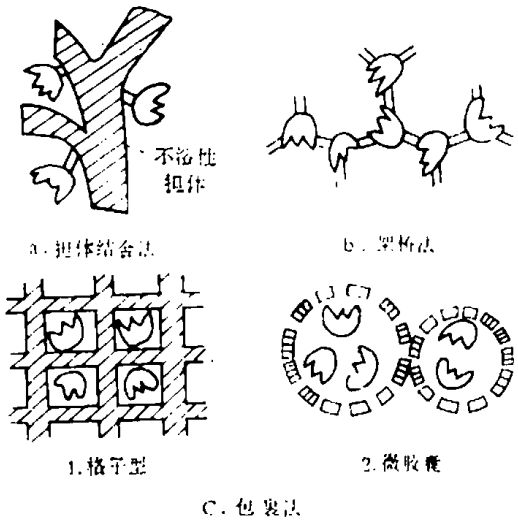
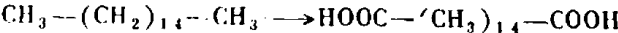


图 2-7 固定化酶、固定化细胞类脂质和固定化微生物示意图

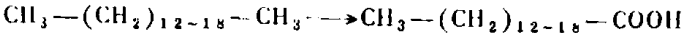
通过酶的固定表现出以下几方面优点：提高了酶的稳定性和反应效率，改善反应控制，降低成本和有利于环境保护。不过酶的稳定性因其类别不同而有差异。以上三种酶的固定化方法在工业上均有应用。

近年来酶又作为催化剂被用来研究许多有机单元反应，并且已取得不少令人感兴趣的结果。下面举出若干有可能利用酶催化来完成的单元反应^[22]。

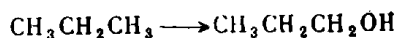
(1) 氧化反应 由正构烷烃得到二元酸：



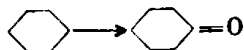
由正构烷烃得到脂肪酸：



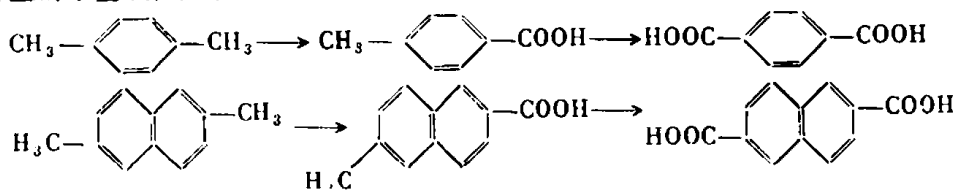
由正构烷烃得到醇：



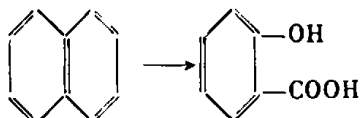
由环烷得到环烷酮：



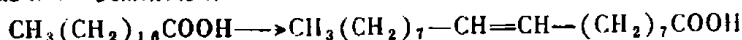
芳环上的甲基氧化为羧基：



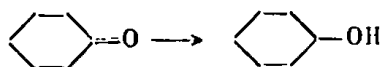
环破裂伴随氧化：



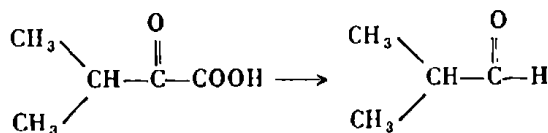
(2) 脱氢反应 使脂肪酸脱氢：



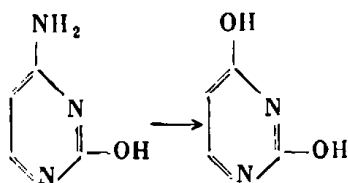
(3) 还原反应 由环己酮得到环己醇：



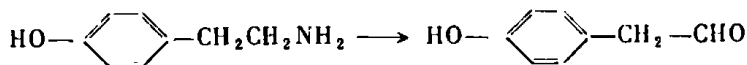
(4) 脱羧反应



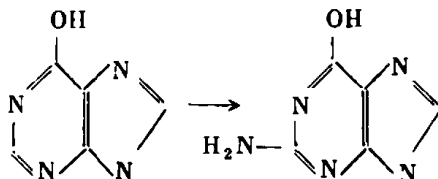
(5) 脱氨基反应 羟—胺互换：



由胺转变为醛：



(6) 氨解反应



从以上所举出的部分例子，可以粗略看出酶催化在精细化工产品合成方面的潜在发展前景，现在开展广泛的研究，一旦具备工业化生产条件，有可能逐步取代某些传统的合成路线。

需要指出,有关酶的固定化研究的报道虽然很多,它的应用面也很广阔,但是迄今为止,真正已实现工业化的尚不多。其主要原因是基础技术不足,因为一些酶在常温常压水溶液中会变性和失活,因此有必要开发出通用的固定化方法以提高其稳定性。目前的化学工业主要是在石油化工原料的基础上发展起来的,要想在许多单元反应中引入生化方法,必须开展一系列研究工作,其中包括许多工程问题。由于人们已经认识到酶催化在有机合成中的特异功能,相信在不远将来酶催化在有机合成工业中的重要位置必将进一步提高。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] R.O.C.Norman, Principles of Organic Synthesis, 2nd ed., 96~145; 83~93, Chapman and Hall, 1978.
- [2] 黄宪, 陈振初, 有机合成化学, 第七章, 化学工业出版社, 1983.
- [3] 唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第二章, 化学工业出版社, 1984.
- [4] 井本英二著, 孙云鸿、张振权、高连奎译, 有机化学Ⅱ, 第一、二、十二章, 朝仓化学讲座第19卷, 上海教育出版社, 1981.

一般参考文献

- [5] C.Ferri, Reaktionen der Organischen Synthese, Georg-Thieme Verlag Stuttgart, 1978.
- [6] Л. . ЭФрос, М. В. Горелки, Химия и Технология Промежуточных Продуктов, 55~62, Издательство «ХИМИЯ», 1980.
- [7] Mare and Ridd, Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation, 131, Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [8] L. F. Albright and C. Hanson, Industrial and Laboratory Nitrations, Chapt. 20, American Chemical Society, 1975.
- [9] Kirk Othmer, Encyclopedia of chemical Technology, 3rd ed., Vol. 5, 800(1979).
- [10] S. R. Hartshorn and K. Schofield, Progress in Organic Chemistry, 8, Some Aspects of Recent Work on Nitrations, Butterworths, 1973.
- [11] 程侣柏等, 染料工业, (4), 14 (1980).
- [12] J. March, Advanced Organic chemistry, 2nd ed., chapt.13, McGraw Hill Book Company, 1977.
- [13] 同文献6, 230.
- [14] Roberts, et al, J. Am. Chem. Soc. 78, 601 (1956).
- [15] 同文献6, 第十二、十三章.
- [16] Ж. Матъе, А. Алле, Прини, Ины Органического Синтеза, 552, Издательство Иностранной Литературы, 1962.
- [17] С. С. Юфит, Жур. Всес. ХИМ. О-Ва ИМ. Мендел., 31, No. 2, 134 (1986).
- [18] С. М. Шейн и др., Жур. Всес. ХИМ. О-Ва ИМ. Менд., 31, No. 2, 196 (1986).
- [19] 李瑞芳, 王震, 黄鸣岐, 染料学术论文摘要集, 118, 第四届染料学术报告会, 1987(芜湖).
- [20] 邓景发, 催化作用原理导论, 吉林科学技术出版社, 1984.
- [21] G.W.帕歇尔著, 王从厚译, 均相催化, 可溶性过渡金属络合物催化作用的应用与化学, 化学工业出版社, 1985.
- [22] 野野内隆, 石川延男, 精细化学品の現状与将来, 90~106, 化学工業日報社, 1985.

第三章 齐 聚

3.1 概 述⁽³⁾

齐聚是指含不饱和键的化合物在催化剂作用下反应生成低分子量聚合物亦即齐聚物的过程。它与高分子化学中的聚合反应基本相似。随所用单体不同，可分为采用同一单体的均齐聚与采用两种不同单体的共齐聚，得到的都是齐聚物。齐聚物与高聚物的主要区别是产品的分子量远较高聚物低。

齐聚在工业上已得到广泛的应用。它主要应用于生产各种不同结构的高碳烯烃，包括直链烯烃和支链烯烃。工业上有实用价值的直链高碳烯烃的碳原子数到C₁₈为止。按碳原子数切割的重要烯烃馏分有：C₆~C₉、C₁₀~C₁₃和C₁₄~C₁₈。其中最重要的是C₁₀~C₁₈高碳烯烃，它是经羰基合成制取高碳醇的重要原料。1985年国际上用于制造高碳醇的烯烃已达70万吨。制备直链高碳烯烃已工业化的齐聚方法有采用三乙基铝为催化剂的齐格勒（Ziegler）乙烯齐聚法，以及在此基础上改用过渡金属均相络合催化剂以乙烯为原料的SHOP法。SHOP法是1977年开发成功的新路线，全称为壳牌高碳烯烃法（Shell Olefin Process）。含支链的烯烃，则采用丙烯、异丁烯和正丁烯等齐聚或共齐聚，制得含6个碳原子或更高碳数的烯烃。采用的催化剂主要有四类：无机酸（如磷酸或硫酸）以及固体酸的酸性催化剂，烷基铝催化剂，过渡金属均相络合催化剂和用碱金属进行非均相催化。

近年来，过渡金属均相络合催化在基础理论研究方面取得了较大的进展。由此出发，对齐聚反应的催化剂、配位体、操作条件等影响产品结构的因素，均有一些新的解释。

3.2 齐聚的反应历程

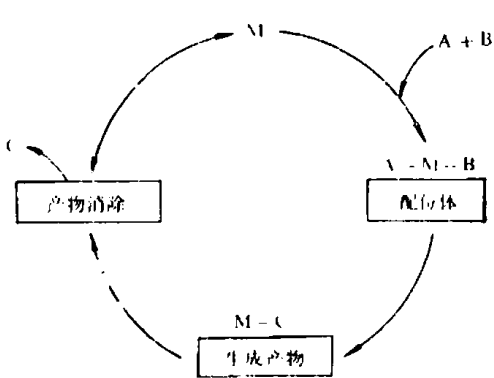
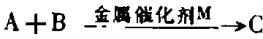


图 3-1 齐聚催化反应历程

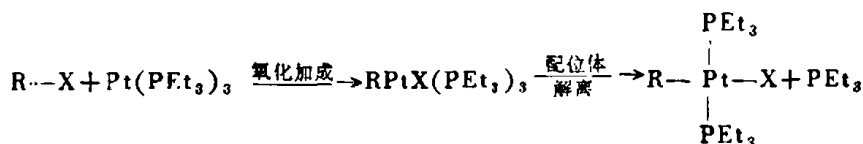
设单体A与单体B（A与B亦可相同）在催化剂的作用下生成齐聚物C，则反应式为：



这一反应可分为三步进行：单体A、B与催化剂中的金属发生配位结合；在金属的催化作用下生成齐聚体C，但仍与金属结合在一起；产物C的消除反应。图3-1是构成催化剂闭合循环的示意图。

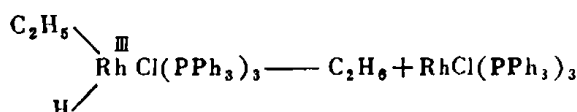
在过渡金属均相络合催化剂中涉及到的反应按有机化学的观点，可分为氧化加成和还原消除反应，或插入和消除反应。每一对反应均可构成催化剂的循环。例如，在图3-1中，第一步为氧化加成，第二步为生成产物，第三步为还原消除。

(1) 氧化加成和还原消除反应 最简单的氧化加成例子是卤代烷与铂络合物的反应。



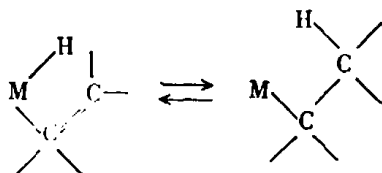
式中铂络合物 $Pt(PEt_3)_3$ 可认为是由膦配位体 PEt_3 溶剂化的铂原子,其形式氧化态为零,而卤代烷加成使铂的形式氧化态由0氧化成+2。这种作用与叔胺或膦用卤代烷反应生成季碱的反应十分类似。假设RX为氯苯,则铂(0)起类似亲核试剂的作用,按 S_N2 反应从苯基碳上取代氯,但不同之处在于氯离子随后即与金属成键。

与此相反,还原消除反应中产物将在金属络合物上离去,而金属的氧化态下降。例如,在乙烯用铑均相络合物催化剂催化加氢时,乙基氢化铑在催化循环的最后一步还原消除乙烷,金属铑的氧化态则由+3下降到+1。



(2) 插入和消除反应 在不饱和烃的齐聚中,插入和消除有普遍意义。

所谓插入反应是指烯烃插入到金属氢化物催化剂的金属氢键中,形成不稳定的中间产物。

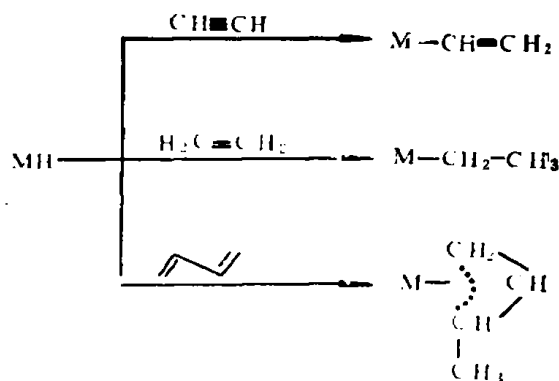


首先生成的金属氢化物与烯烃的配位体,发生氢从金属原子转移到配位体的烯烃的碳上。生成的中间产物可以继续发生插入,从而达到链增长的目的。

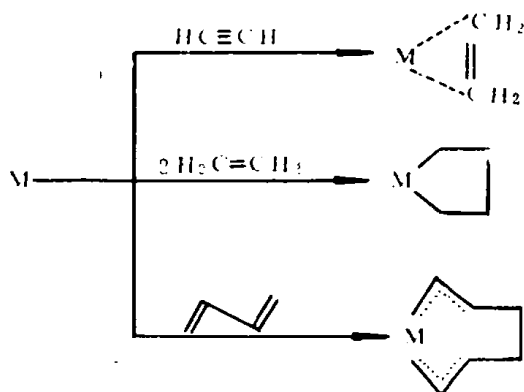
在所有的齐聚反应中,有关金属的作用主要有两种不同的历程,即金属氢化物历程和金属环化物历程。

第一种理论认为金属在催化过程中是以金属氢化物的形态参加反应,而第二种理论则认为金属在与含不饱和双键的低碳烯烃作用时先生成含金属的环状化合物。反应式如下:

金属氢化物历程:



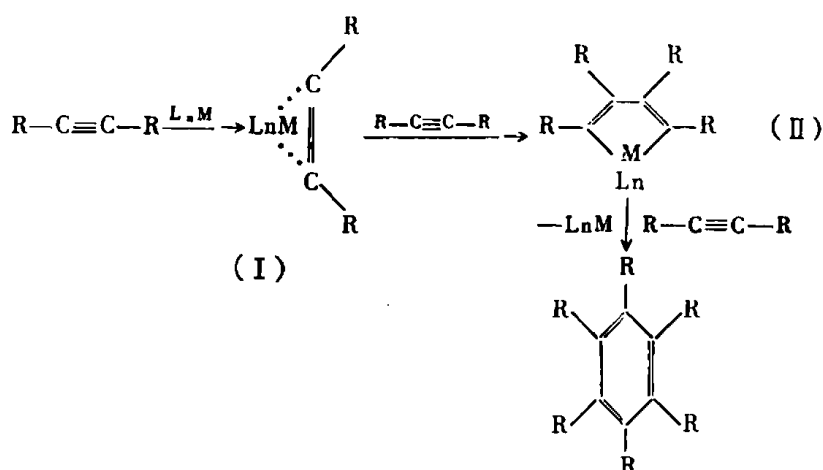
金属环化物历程：



上述理论可用于解释各种齐聚反应的历程。

3.2.1 炔烃的齐聚

在金属有机化学中，对乙炔及其衍生物的齐聚已进行过深入的研究⁽⁴⁾。乙炔及其衍生物的齐聚物可能是直链的，也可能是环状的。曾制备出下列反应式中的 (I) 及 (II)，并认为是反应过程中的中间络合物⁽⁵⁾，但未成功地进行过分离。

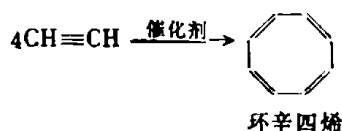


式中L为配位体，通常是三价有机磷化合物。

也有人提出采用金属氢化物理论来解释炔烃的齐聚⁽⁶⁾。

乙炔在用氯化亚铜为催化剂时会发生二聚，生成乙烯基乙炔⁽⁷⁾。当然也会有聚乙炔生成。

乙炔发生闭环齐聚时得到的是环辛四烯⁽⁸⁾。



瓦尔克 (Wilke) 曾合成出由两个铬原子与环辛四烯及开链四聚乙炔构成的络合物 $\text{Cr}_2(\text{C}_8\text{H}_8)(\text{COT})$ (式中COT表示环辛四烯)。通过X-衍射谱图证明络合物中的 C_8H_8 是以开链形式与两个铬原子相结合。若用一氧化碳与该络合物作用，则与链端的碳原子反应，释放出环辛四烯。在上述实验基础上，当采用镍络合催化剂时，乙炔四聚成环辛四烯的反应历程，如图3-2所示。乙炔分子首先取代由两个环辛四烯与两个镍原子形成的立体络合物 (III) 中的

一个环辛四烯，并把它作为反应产物释放出来，这时每两个乙炔分子与一个镍原子反应生成一个五元含镍的环二烯，继续与环辛四烯作用形成双镍立体络合物（IV），两个金属五元环中相接近的碳原子进一步相互作用生成C₈链中间络合物（V），最后闭合而成为产物络合物（III），从而构成整个循环^{〔8〕}。

上述历程中的络合物（III）已被分离出来，并通过X-光衍射谱图肯定了它的结构^{〔9〕}。从图3-2中三个中间络合物的结构可见，其中环辛四烯是作为络合催化剂中的配位体而出现的。

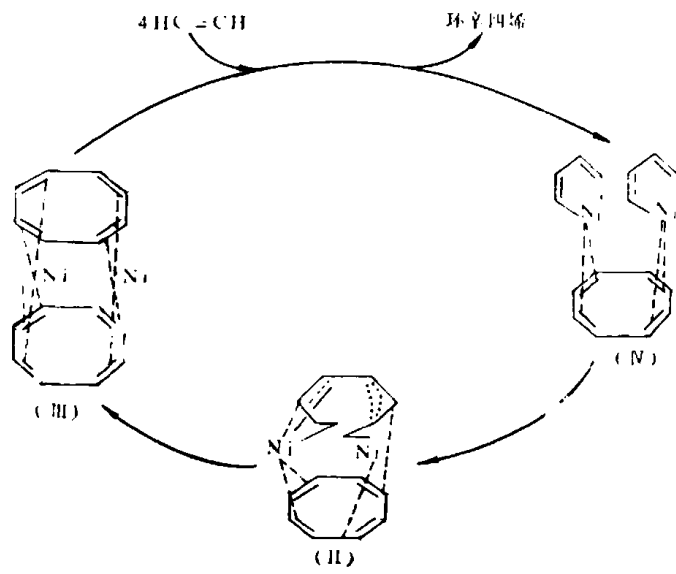
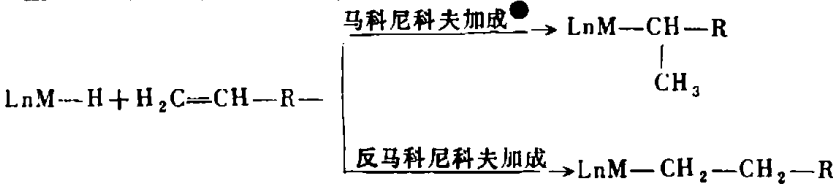


图 3-2 乙炔四聚成环辛四烯的历程

3.2.2 烯烃的齐聚

在烯烃的齐聚中，同样也可用金属氢化物及环状中间络合物两种不同历程进行解释。

图3-3是一种简化的金属氢化物历程。第一步是原料烯烃由于配位作用，插入到金属氢化物LnMH的金属—氢键当中，然后又有更多的原料烯烃插入，使链增长。



最后发生的消除反应是通过烷基链中β位上的氢消除生成齐聚烯烃和催化剂金属氧化物，后者则进入催化剂循环体系。

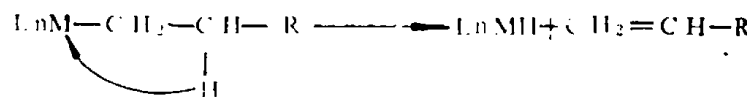


图3-3中的齐聚反应可分为下列三种情况：

- （1）当 $k_p \gg k_s$ ，由于链增长速度远大于消除反应速度，因此在齐聚物形成以前有大量的烯烃单体插入，这样就会生成分子量较高的齐聚物。
- （2）当 $k_p \approx k_s$ ，链增长与消除反应的速度十分接近，在这种情况下，产物的分子量分

● 英文为“Markownikoff addition”。

布会形成一种随分子量逐步增加而递减的曲线。

(3) 当 $k_p \ll k_o$ ，在这种情况下，由于消除反应发生得极快，生成的产物事实上只是二聚物。

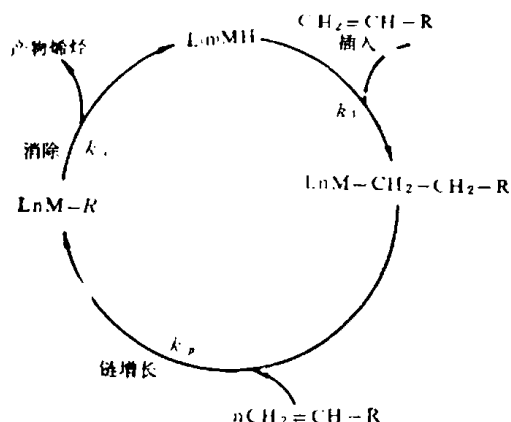


图 3-3 烯烃的金属氢化物齐聚历程

k_1 —插入反应的速度常数； k_p —链增长反应的速度常数； k_o —消除反应的速度常数

聚物。

为进一步讨论上述两步反应对反应产物的影响，设 k_o 与 k_p 的比值为 β 。

$$\beta = \frac{k_o}{k_p}$$

理论上对每一种含 p 个单体烯烃齐聚度的齐聚物在整个产物中所占的摩尔分数 M_p 可由下式计算^[10,11]：

$$M_p = \frac{\beta^2}{1+2\beta} \cdot \frac{(p+1)}{(1+\beta)^2}$$

由此可见，随 β 值不同，采用不同的 p 值计算，可得到不同的 M_p — p 分布曲线。这类曲线即是所谓的齐聚度分布曲线。影响 β 值的因素主要有：金属的性质及其氧化态，配位体的性质以及反应条件的控制。第VIII族过渡金属如：Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt，有利于 β -氢消除反应，采用上述催化剂时，主要发生二聚及齐聚。第IV到第VI族过渡金属催化剂则与此相反，有利于多聚反应的进行。若金属相同，随金属氧化态的增加，链的增长会下降。

虽然金属氢化物催化历程已为化学家们所接受，但直接的证明却仍然较少，至少还缺少分离出这类络合物的实例。采用标记原子研究，已证实了插入反应是整个齐聚反应的控制步骤^[12]。

近年来，越来越多的研究工作证实了金属环化物历程的可能性^[13-15]。这种金属环化物历程见图3-4。烯烃单体首先与金属生成配位络合物(VI)，然后形成金属环化物(VI)，进一步发生1,3-氢转移转化为链增长后的烯烃配位络合物(VII)，再消除生成齐聚物和金属催化剂，后者与烯烃单体配位后又恢复到(VI)，从而完成催化剂的循环。

上述历程的证明，在于已经能够合成得到一些金属环化物，并证明它们的结构。例如，用二卤化过渡金属化合物与1,4-二锂丁烷反应后，即可制得镍、钛、铂、钴、铑的金属环戊烷。夏洛克(Schrock)及格鲁勃斯(Grubbs)指出，双乙烯镍络合物可与金属环化物建立化学平衡，进一步按下式发生反应生成1-丁烯或环丁烷。按照这种反应历程，若两个配位体与镍络合，则生成的是1-丁烯，而与一个配位体结合时，则生成的是环丁烷。反应条件为0℃及乙烯压力0.6MPa，在甲苯溶剂中进行反应。每摩尔的镍可转化13摩尔的C₄衍生物，其中72%为环丁烷，28%为1-丁烯。

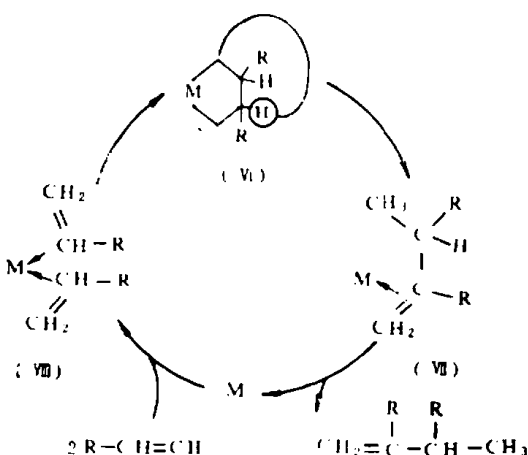
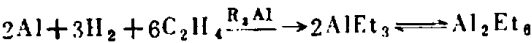
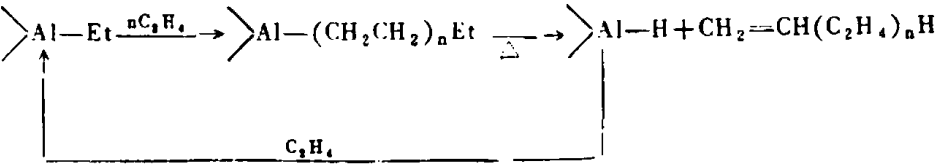


图 3-4 金属环化物历程

工业上常用三乙基铝为催化剂。三乙基铝可由乙烯、铝和氢以三烷基铝催化反应制得。



在不断发生乙烯插入，进行链增长的同时，也不断发生β-消除反应，因此，链增长与链终止反应经常以类似的速度发生。



于是，就形成图3-5的循环，而产物则是不同链长度的α-烯烃。

不饱和烃（烯烃、二烯烃、芳烃和CO等）在插入前先配位到金属离子上，而金属离子的作用在于使不饱和作用物活化，使之有利于发生迁移的亲核试剂氢(H⁻)进行亲核攻击而生成氢转化产物。上述反应的可逆反应是β-氢消除亦即烷基上的β-氢转移到金属原子上，因此，本节中第一个反应是可逆平衡，生成物就是产物齐聚后的烯烃。

在工业上乙烯齐聚还可采用镍系均相络合催化剂，这就是美国壳牌公司的 SHOP 法。常用的催化剂是二苯基膦乙酸镍盐，为增加它在α-烯烃中的溶解度，采用环辛二烯为络合剂。前已指出，这种镍盐络合物可以从反应体系中分离出来，并证明了它的结构。当它脱去1摩尔环辛二烯以后，就以氯化镍系催化剂的形态进入催化剂循环体系^[17]，α-烯烃的直链率>99%。图3-7即为以镍络合物催化乙烯齐聚的金属氢化物历程。

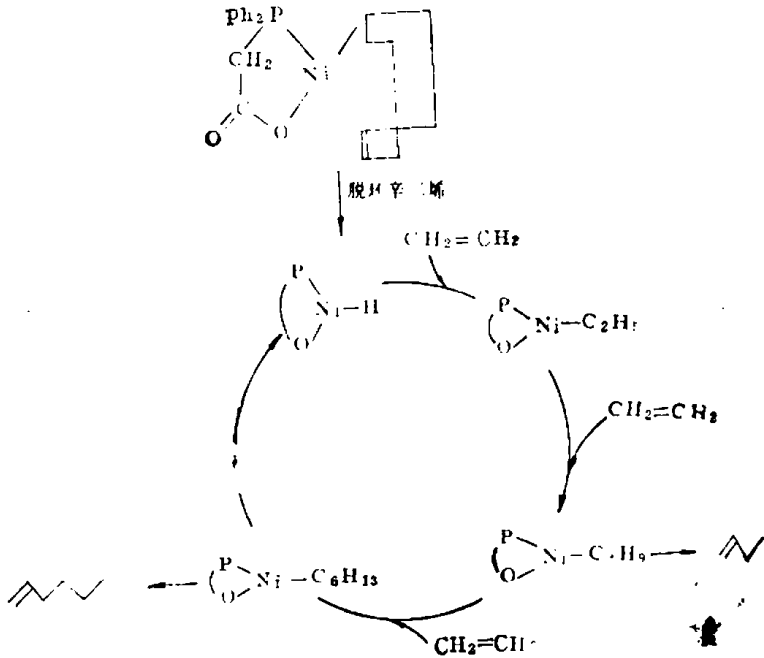


图 3-7 镍络合物乙烯齐聚过程

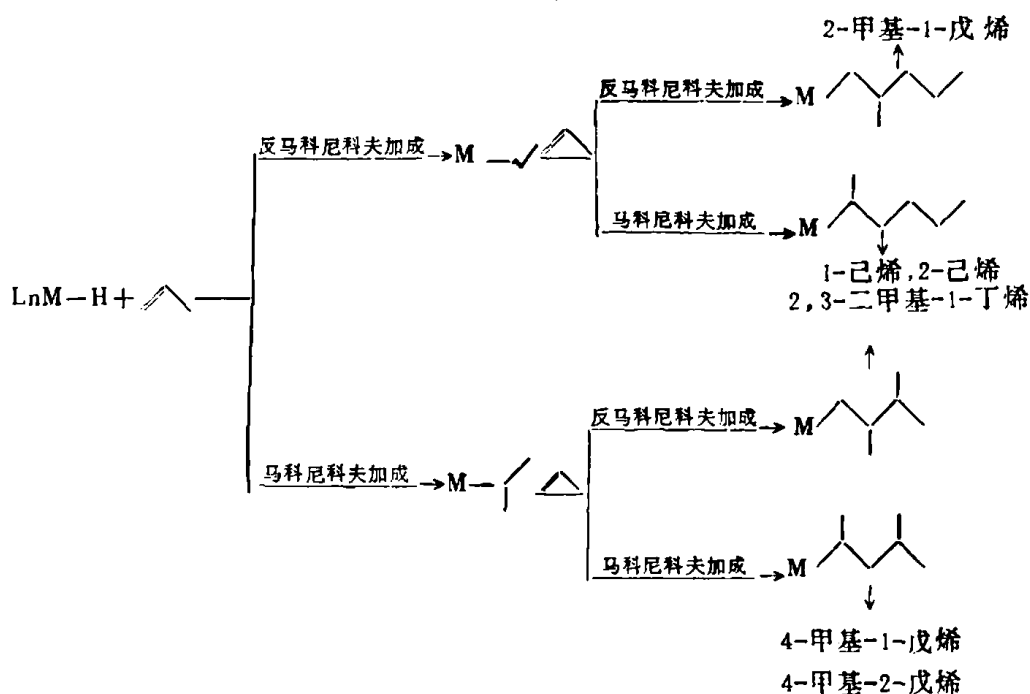
钛盐也可用于乙烯齐聚^[16]。曾研究过不同的钛盐，如四氯化钛或四乙醇钛等催化剂用乙基铝为配位体时，不同组分对产物组成的影响，结果如表3-1所示。

表 3-1 钛盐或配位体对齐聚/高聚比例的影响

钛 盐	配 基	齐 聚, %	高 聚, %
$(C_2H_5O)_4Ti$	$C_2H_5AlCl_2$	31	69
$(C_2H_5O)_3TiCl$	$C_2H_5AlCl_2$	56	44
$(C_2H_5O)_2TiCl_2$	$C_2H_5AlCl_2$	77	23
$TiCl_4$	$C_2H_5AlCl_2$	92	8
$TiCl_4$	$C_2H_5AlCl_2$	92	8
$TiCl_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	30	70
$(C_2H_5O)TiCl_3$	$C_2H_5AlCl_2$	77	23
$(C_2H_5O)TiCl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$	10	90

由上表可见, 钛盐中齐聚最高的是四氯化钛, 随着乙氧基取代四氯化钛中的氯, 齐聚物下降, 高聚物增多。至于配位体, 也是随三氯化铝中氯被烷氧基取代的个数增加, 齐聚物下降。

3.2.2.2 丙烯的齐聚 丙烯的齐聚与乙烯齐聚的不同点在于齐聚时既能生成直链 α -烯烃或内烯烃, 又能生成支链 α -烯烃或内烯烃。以丙烯的二聚为例, 可得到6种不同的己烯异构体。下面的反应式是以金属氢化物历程为基础而生成的不同齐聚物。



从上式可见, 作为反应活性种的金属氢化物, 由于对双键的加成有马科尼科夫加成及反马科尼科夫加成两种不同的形式, 因此会得到各种不同的不对称烯烃产品。上述反应实际上只是利用两种不同加成形式任意组合的结果。除此以外, 烯烃在反应过程中也会发生异构化, 使产物的组成更为复杂。丙烯的齐聚在工业上已得到应用。丙烯的直链及支链齐聚物主要用于制造洗涤剂、增塑剂。甲基戊烯可作为生产异戊二烯的中间体, 而2,3-二甲基丁烯则

是合成2,3-二甲基丁二烯的起始原料。此外，支链己烯则是燃料添加剂，第模索尔 (Dimerisor) 法即是生产这类添加剂的主要工艺过程⁽¹⁸⁾。

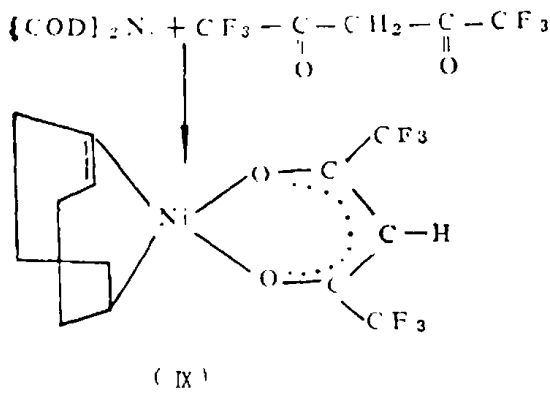
如何在工艺操作中调节各产品组成，是一个既有理论意义又有实用价值的重要课题。在各种影响因素中，配位体的变化对产品组成有十分明显的影响。

表 3-2 R₃P配位体对丙烯二聚的影响⁽¹⁸⁾

配 位 体 (磷化合物)	正 己 烯(%)	2-甲基戊烯(%)	2,3-二甲基丁烯(%)
—	19.8	76.0	4.2
Ph ₃ P	21.6	73.9	4.5
Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂	12.2	83.0	4.7
PMe ₃	9.9	80.3	9.8
PEt ₃	9.2	69.7	21.1
PBu ₃	6.7	63.6	29.2
Cy ₂ P—P—Cy ₂ ^①	4.4	46.5	49.2
PCy ₃	3.3	37.9	58.8
PPr ₃	1.8	30.3	67.9
EtPBu ₂	0.6	22.3	77.0
Pr ₂ PBu	0.1	19.0	80.9
PrPBu ₂	0.6	70.1	29.1

①Cy——环戊二烯基。

从上表可见，由丙烯齐聚要制得以直链烯烃为主的产物是十分困难的。曾进行过有关催化剂对生成直链烯烃选择性的研究，发现只有极少数催化剂可满足这一要求，其中最重要的是下列结构的络合物 (IX)。



式中 COD代表环辛二烯。

这种络合催化剂，当采用不同的单烯烃为原料进行齐聚时，均可得到直链率很高的齐聚物，其数据见表3-3⁽²⁰⁾。

表 3-3 采用催化剂(K)齐聚时的产物组成

原 料	齐 聚 物, %			直 链 率, %		
	二 聚	三 聚	四 聚	二 聚	三 聚	四 聚
丙 烯	59	32	8	75	56	34
1-丁 烯	90	10	—	79	50	—
2-丁 烯	100	—	—	36	—	—
1-己 烯	92	8	—	62	35	—

这类催化剂能提高直链率的主要原因在于它与烯烃加成的中间络合物的结构, 若以1-丁烯的二聚为例, 可能发生反应的各个过程如图3-8所示。

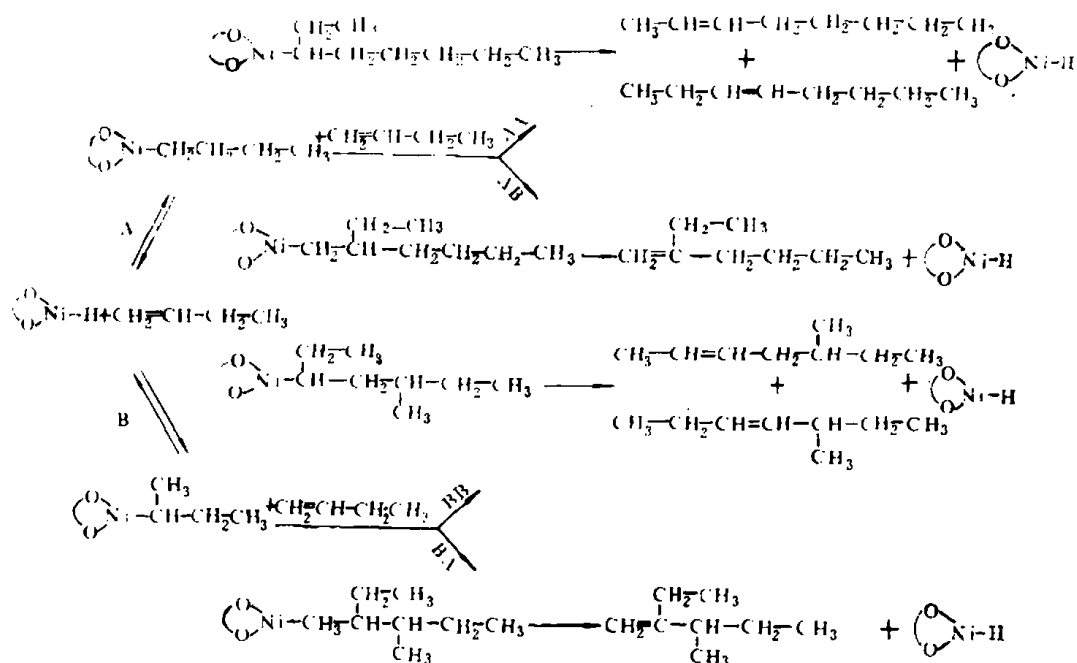


图 3-8 1-丁烯的二聚

($\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Ni \end{smallmatrix}$) 为二酮衍生物

对上图的各种可能性进行分析, 二酮衍生物与镍形成氢化物催化剂与烯烃络合物按A加成后, 由于空间位阻, 形成线性结构的可能性最大。因此, 只有通过AA路线才能得到直链烯烃。按表3-3的数据, 1-丁烯齐聚时二聚体的直链率为80%, 三聚体的直链率为50%。由此可见, 在二聚时, 直链烯烃是主要产物。

3.2.3 二烯烃的齐聚

二烯烃可分为两大类, 即共轭二烯烃和非共轭二烯烃。非共轭二烯烃的齐聚性能实际上与单烯烃类似, 而共轭二烯烃则有其特殊性。在这类二烯烃中, 最重要的是1,3-丁二烯的齐

聚，反应的结果可得到直链或环状齐聚物，后者的重要性在于得到的某些环状化合物是采用一般合成路线无法制得的（图3-9）。

多数金属催化剂会使丁二烯发生环化齐聚，二烯与金属盐在膦化合物的作用下发生还原而生成络合催化剂。若有被氢质子活化的催化剂存在时，则易生成直链二聚产物。

吕特（Reed）最先采用二羰基镍三苯基膦络合催化剂 $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{[21]}$ ，由丁二烯二聚得到环辛二烯。而瓦尔克则在此基础上进一步开发了一系列环化齐聚反应 $^{[22]}$ ，一些重要的产品列举在图3-9中。

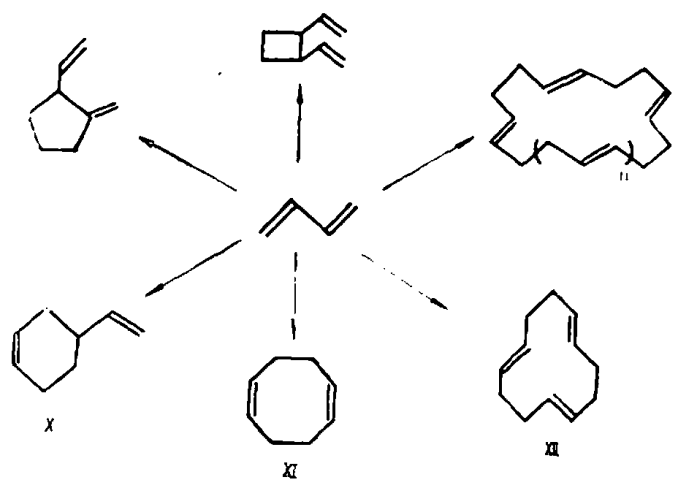


图 3-9 丁二烯齐聚得到的环状化合物

镍或钛盐在丁二烯的存在下可被烷基铝还原，生成的催化剂具有很高的活性及选择性，可用于合成1,5,9-环十二三烯。若在催化体系中加入膦或亚膦酸酯化合物作为配位体，特别是镍盐催化剂，会直接影响到齐聚产物中不同碳数环化合物的分配比例。下表列举的数据表明，环化齐聚物中三种主要的产物(X)、(XI)及(XII)与所采用的配位体性质有直接的依赖关系。

表 3-4 配位体对丁二烯环化齐聚的影响

配 位 体	产物(X)	产物(XI)	产物(XII)	>C ₁₂ 产物	催化剂活性
Ph ₃ As	5.8	17	60	14	20
Cy ₃ P	40	41	14	4.8	35
Ph ₃ P	27	64	6.0	2.8	180
(PhO) ₃ P	7.4	81	9.2	2.3	100
(o-PhC ₆ H ₄ O) ₃ P	3.1	96	0.2	0.2	180
(p-PhC ₆ H ₄ O) ₃ P	6.9	65	18	9.6	15

瓦尔克提出了有关丁二烯环化齐聚的历程 $^{[23]}$ 。第一步是镍在丁二烯的存在下发生氧化态变化，成为2分子丁二烯与镍的配位络合物；然后插入另一分子丁二烯发生环构，形成中间络合物；最后消去金属，生成3种不同顺反异构体的环十二三烯产物。历程的简图见图3-10。

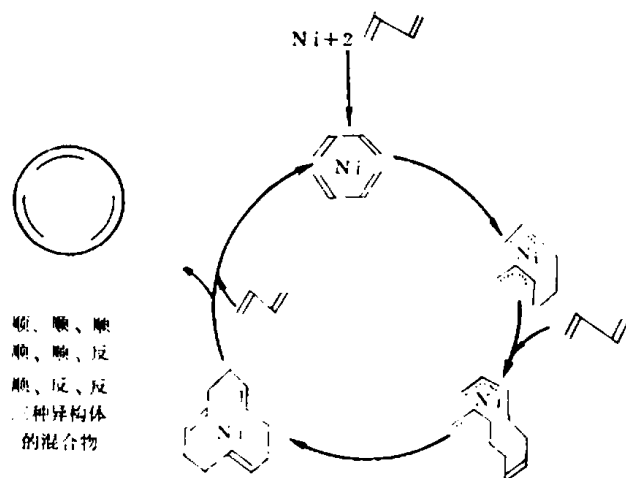


图 3-10 丁二烯环化齐聚历程

当然，在第一步生成 2 分子丁二烯的络合物后，也可以在配位体的存在下首先成环，这时生成的就是含 8 个碳原子的不同环化二聚物。而生成的环状物则有四元环、六元环或八元环。其生成的历程见图 3-11。

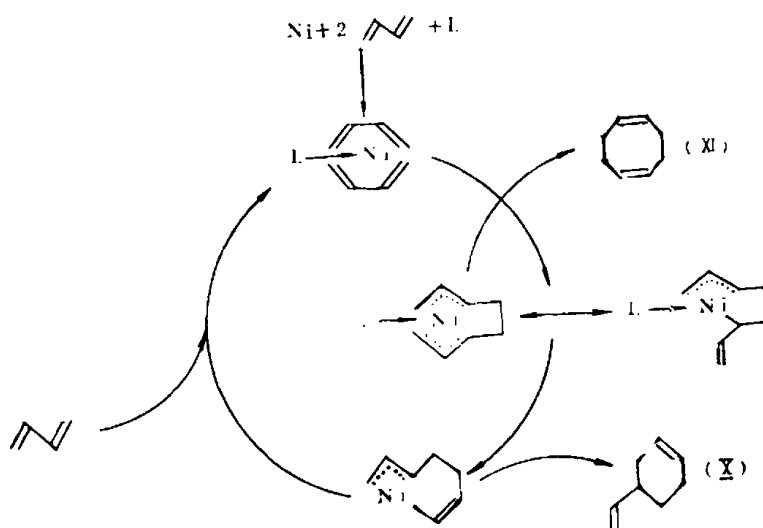
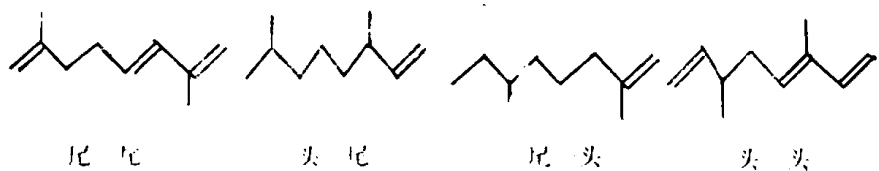


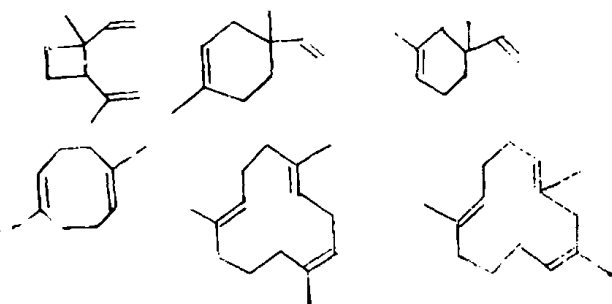
图 3-11 (X)与(XI)的生成历程

异戊二烯的齐聚则更为复杂。从直链产物来说，由于异戊二烯的结构中有一个带支链的甲基，因此得到的产物可以有不同的组合形式，得到下列四种异构体。



其中异戊二烯二聚体中头一尾型的产物是合成萜烯类精细化工产品的原料。因此,在这方面曾进行大量的研究工作来提高催化剂的选择性,但至今还没有有效的成果。

与丁二烯的环化齐聚类似,异戊二烯也可以发生环化齐聚,其产物如下:



其中有一些是精细化工产品的原料,缺点在于催化剂的选择性较低。

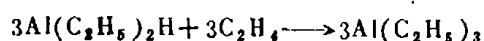
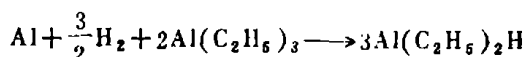
以上总结了近代有关均相络合催化齐聚的理论研究。齐聚过程是较复杂的反应过程。催化剂种类也较多,除催化剂以外,其他工艺条件也有较大的影响。此外,从催化剂及原料结构出发来研究影响齐聚的规律也还有待进一步深化。因此,不可能期待由一种历程来解释复杂的生产过程。

3.3 齐格勒 (Ziegler) 法生产 α -烯烃 (24)

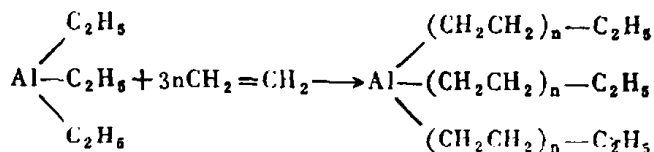
六十年代中,采用齐格勒型催化剂,亦即三乙基铝催化剂,从乙烯出发,经过链增长的齐聚反应,成功地开发了 α -烯烃的生产工艺,得到的 $C_8 \sim C_{20}$ 直链 α -烯烃,具有很高的纯度及直链度。 α -烯烃经羰基合成后即可制得高碳醇,成为高碳醇的合成路线之一。

此法生产 α -烯烃的主要步骤有:催化剂三乙基铝的制备,链增长反应以及置换反应。各步反应如下:

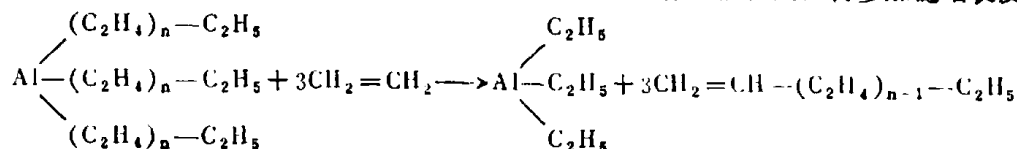
(1) 催化剂制备



(2) 链增长 反应的目的在于使乙烯不断插入到三乙基铝的烷基—铝键中,得到高分子烷基铝。



(3) 置换反应 在这一反应中,在催化剂的存在下,乙烯可以与增链后的高分子烷基铝发生反应,生成偶数碳的直链 α -烯烃,置换出的三乙基铝作为催化剂,再参加链增长反应。



采用三乙基铝为催化剂进行乙烯齐聚时一般在13~27MPa的高压下进行。乙烯插入时链增长的大小应加以控制。为符合生产洗涤剂用醇的要求，碳数一般应以C₁₂为主。链增长反应在>100℃下进行。提高反应温度，会引起未反应的乙烯置换高分子烷基的反应发生；若反应温度达到300℃，则置换将成为主反应。从化学反应的观点出发，由于乙烯与三烷基铝反应后生成的是单分子化合物，而置换时则生成两个不同结构的化合物，因而提高乙烯的压力将有利于链增长反应。烷基增长的长度并不受乙烯加入速度的影响，但可以通过乙烯的加入量来控制增长链的大小。

由于上述化学问题，使生产工艺有两种不同的类型，即一步法与二步法。

在一步法中，温度及压力均较高，其反应温度为176~287℃，压力则为14~27MPa。由于温度高，为了不使置换反应发生得很快，催化剂的用量较少，摩尔比为乙烯：三乙基铝=1:10⁻⁴~10⁻²。这样低的摩尔比使催化剂可以不回收，即将反应物直接加碱水解破坏。相对于采用复杂的催化剂回收系统来说，这样做经济上是合理的^[25]。

在二步法中，链增长及置换反应分别在两个独立的装置中进行。反应条件如下：

反应器	温度(℃)	压力(MPa)
链增长	93~121	10~20
置 换	260~315	0.7~2

每一次操作的结果，都使三烷基铝上的烷基增长并被置换下来。因此，催化剂三乙基铝有必要回收，并循环使用。由于产物十二烯与三乙基铝的沸点接近，分离过程十分复杂。一些专利中提出的方法是采用闪蒸法先分掉低分子烯烃，然后加入氰化钠，使三乙基铝生成Al(C₂H₅)₃-NaCN络合物，当冷却到30℃时，即可与高碳烯烃分为两相^[26]，从而实现分离。

齐格勒法的最大特点是产物中不同分子量的烯烃是一种窄分布，能否得到某一规定馏分的产品与操作条件有关。下表列举两种不同的生产工艺所得到的烯烃的重量百分数分布。由表可见，不论采用什么条件，在产品的组成中总可发现有含量达到最大值的馏分。

表 3-5 典型的烯烃组成分布

烯烃的碳数	一 步 法		二 步 法	
	K=0.5	K=0.7	低 分 子 量	高 分 子 量
C ₄	33	14	9	2
C ₆ ~C ₁₀	52	40	68	28
C ₁₂ ~C ₁₄	10	18	20	35
C ₁₆ ~C ₁₈	3	12	4	22
>C ₂₀	2	16	1	13

上表中K是一个常数，称为链增长因子，随操作条件的不同而不同，其定义见3.4.1节，它适用于衡量一步法中的分子量分布。而在二步法中，只列举了两种不同的情况，一种情况以产品中低分子组分为主，另一种则以高分子组分为主。下面简要介绍此法的各步工艺。

3.3.1 三乙基铝的制备^[27,28]

将铝粉加入到循环的三乙基铝中，得到的浆状物料在氢气的作用下形成二乙基氢化铝，

氢化温度为130℃，压力7MPa。由于是气-液-固三相反应，需要良好的搅拌。生成的二乙基铝化铝再在120℃、2MPa下通入乙烯，使之转化为三乙基铝，滤去少量杂质后，可直接送至下一步反应。分出一部分三乙基铝循环使用。流程简图见图3-12。也可采用一步法合成，即直接在装有三乙基铝及铝粉的反应器中通入氢气及乙烯。专利中曾提出在铝粉中加入钛可提高催化剂的活性^[22]。

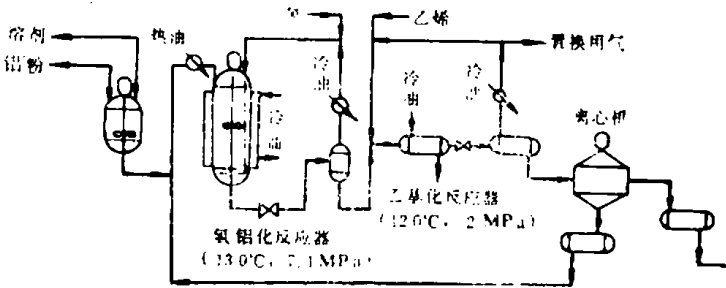


图 3-12 三乙基铝生产流程图

3.3.2 一步法合成 α -烯烃

工艺的简要流程图见图3-13。新鲜的高纯度乙烯及循环乙烯经压缩后与催化剂三乙基铝

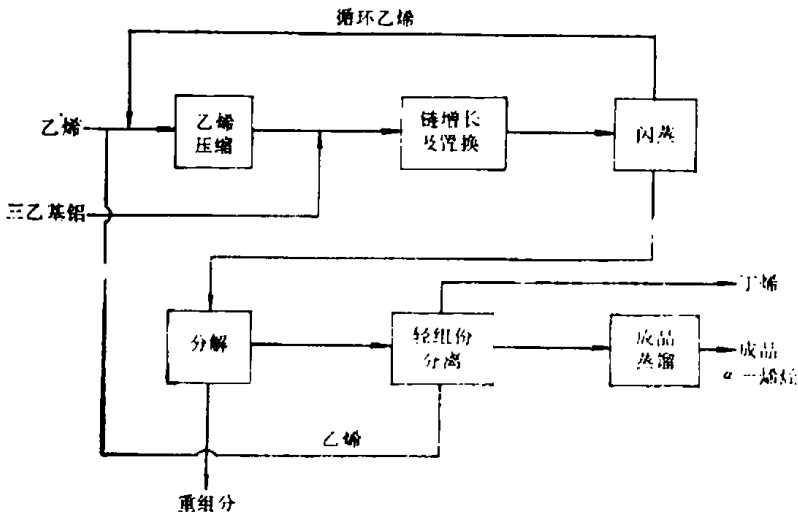


图 3-13 齐格勒一步法生产 α -烯烃

一起送入反应装置中。采用长径比很大的筒式反应器，其目的在于尽可能避免返混现象。在较高的温度下，乙烯经过链增长后再被置换而释放出 α -烯烃。操作条件为180~220℃，14MPa。由于是放热反应，必须通过反应器传热装置来移除热量。物料在反应器中的停留时间不低于5min。乙烯的转化率取决于产品 α -烯烃的分子量分布及质量要求，可在30~90%范围内波动。温度对产品中烯烃的组成分布有很大影响。为了保证良好的传热，需定期清理传热用蛇管，去掉由于高聚而产生的蜡状污垢。

由反应装置中排出的物料，经冷却后进入闪蒸分离系统，控制压力与乙烯压缩机的入口

压力相等，以保持系统间的平衡，使闪蒸分出的部分乙烯作为循环乙烯使用。液相部分是含有催化剂的烯烃混合物，进一步减压后进入分解装置。通过加入氢氧化钠使三乙基铝水解，再用水洗涤，得到的粗制品经过脱乙烯塔及脱丁烯塔后，最后在真空下分馏，以得到所需要的 α -烯烃馏分。

3.3.3 二步法合成 α -烯烃

工艺流程的简图见图3-14。从图中可以看出，这种工艺方法的特点是有两个反应体系，但合用一个分馏系统。原料乙烯先在与一步法相似的第一套反应体系装置中发生齐聚反应，所采用催化剂的量很少，同时包括一部分由第二套反应体系中回收的催化剂。反应条件为175~200℃，13.6~20.4MPa。单程乙烯转化率为40~60%，过剩的乙烯则从闪蒸器中放出后循环使用。与一步法的不同之处是，在第一套反应体系中得到的含催化剂的粗产物，不采用碱分解法去除催化剂，而是在闪蒸时通入空气或氧气，使其氧化成为三烷氧基铝，然后进入分馏体系进行分馏，切割不同的馏分。

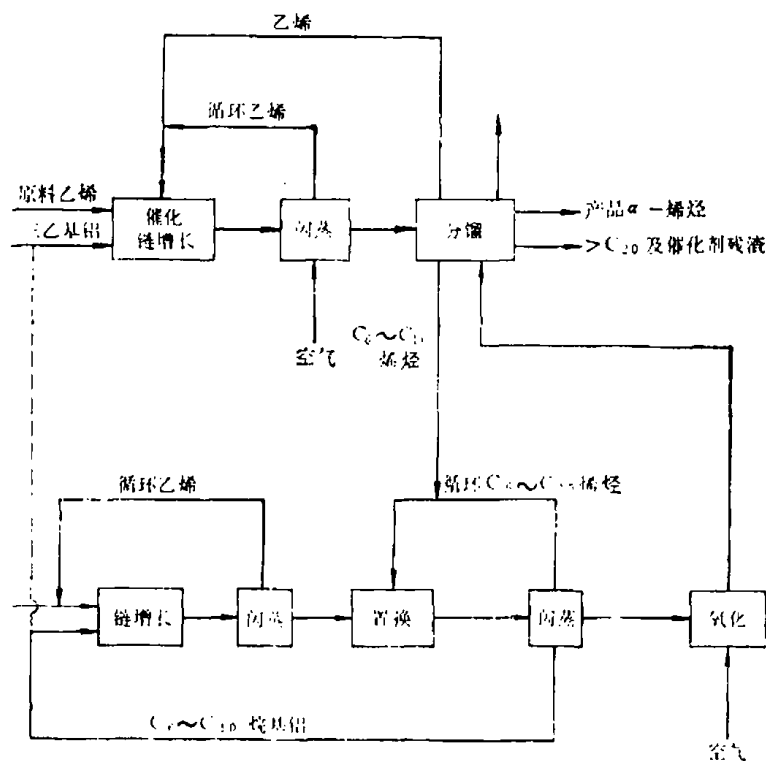


图 3-14 齐格勒二步法生产 α -烯烃

分馏系统不仅处理第一套反应体系的粗产品，同时也处理第二套反应体系的粗产品。第一步为脱乙烯及丁烯，若丁烯脱除不净，则会影响 α -烯烃纯度。

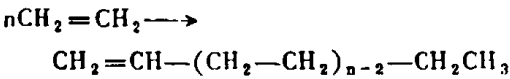
在第二套反应体系中，链增长与置换反应分别在两个装置中进行，催化剂用量较大，且循环使用。这种烷基铝的烷基碳数较高，为 $C_6 \sim C_{10}$ 烷基铝。这套反应体系的目的在于充分利用第一套体系中产生的 $C_6 \sim C_{10}$ 低碳烯烃。这部分低碳烯烃在置换反应器中置换碳原子数为 $C_{12} \sim C_{18}$ 的烷基铝，链增长反应的温度较低为100~130℃，压力为9.9~10.6MPa。乙烯则是原料乙烯与循环乙烯的混合物。置换反应与此相反，采用较高的温度为280~320℃，压力则很低，约1MPa。低碳烯烃与高碳烷基铝的摩尔比约为10~20:1。这样就可用 $C_6 \sim C_{10}$ 的烯

烃置换出C₁₂~C₁₈的目标烯烃。从置换装置流出的反应物很快冷却，以避免产生副反应。然后在120℃真空下进行闪蒸，分出低碳烯烃及低碳烷基铝循环使用。剩余的目标烯烃与第一套反应体系相仿，先通空气除去剩余的催化剂后，进入分馏系统。置换反应由于操作温度很高，停留时间非常短。为提高置换反应的收率，最好的方案是先把料液预热到规定温度，然后再与烷基铝迅速混合，混合及反应的时间最好在数秒以内，以有效地抑制副反应^[28]。

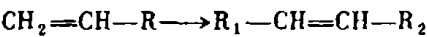
3.4 SHOP法生产α-烯烃^[30]

SHOP法是目前国际上公认由石油化工原料生产高碳醇最先进的工艺，它实际上是齐格勒法的一种改进。其要点主要有两个方面：一是把在空气中易着火的烷基铝催化剂，改为在烯烃中可以溶解的、稳定的均相络合催化剂来进行乙烯的齐聚；二是将市场需求很小的小于C₁₀及大于C₂₀的烯烃用异构化及歧化反应处理，使之都转化成C₁₁~C₁₄目标烯烃，从而改变了齐格勒法只得到偶碳烯烃的情况。SHOP法产品是奇、偶碳烯烃的混合物，这样使各种组分都得到充分的利用。反应分三步进行，主要反应式如下：

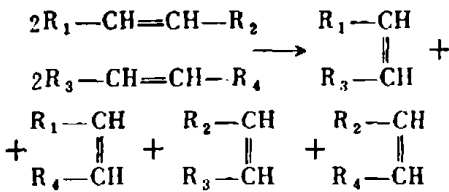
(1) 齐聚



(2) 异构化 目的是将α-烯烃转化成内烯烃(i-烯烃)，为歧化作准备。



(3) 歧化 通过两分子内烯烃相互作用，得到各种不同结构的新的内烯烃。歧化反应可将烯烃的碳原子数重新分配，从而得出一部分所需要的目标烯烃。其反应式为：



式中 R₁、R₂、R₃、R₄均为烷基。

SHOP法由于充分利用了乙烯齐聚得到的各部分馏分，为此在各种生产高碳烯烃的路线中最为经济，但催化剂复杂。为了取得C₁₁~C₁₄的内烯烃，中间产物的循环量很大，能耗较高，过程中对设备及工程控制的要求十分严格，因此开发的难度大。但由于优点突出，该法一直受到重视。近年来国外一些大石油化学公司在转向表面活性剂生产时，多数采用这条路线来生产高碳烯烃。它的简略物料流程见图3-15。

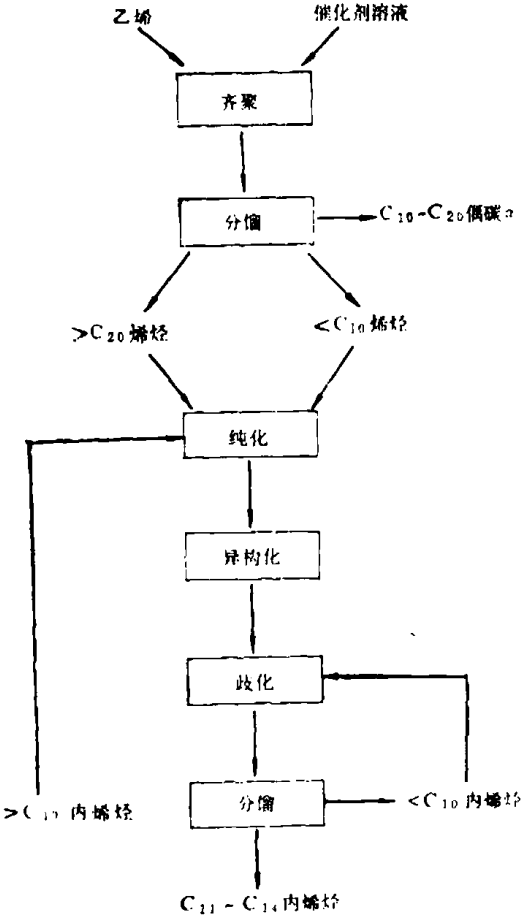
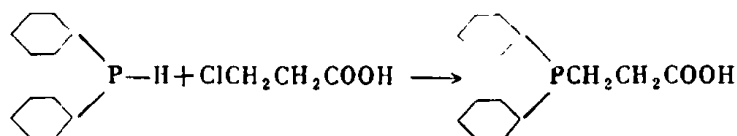


图 3-15 SHOP法物料流程图

下面分别对各步反应加以讨论。

3.4.1 齐聚^[32]

齐聚反应的关键在于采用的催化剂。据专利介绍，最常用的是镍盐络合物，配位体为双环己基膦基丙酸，可用双环己基膦与氯丙酸反应制得：



得到的配位体在二元醇如乙二醇、丙二醇或丁二醇中均有良好的溶解度。在实际生产中，镍盐配位络合物可就地制备，即用二价镍盐如 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备。配位体与溶剂充分混合溶解后，用乙烯充压到5.6MPa，加入新制备的硼氢化钠作还原剂，先在25℃反应一段时间，这样就可反应体系中立即形成均相配位络合催化剂，再提高温度就可发生齐聚反应^[31]。

图3-16是齐聚的流程简图。在均相催化剂的作用下，乙烯与催化剂进入一系列串联的反应设备中发生齐聚反应。所用的溶剂必须保证与产物 α -烯烃不能互溶，一般均采用极性较强、能溶解催化剂络合物的溶剂，如乙腈、丁二醇等，以便于解决催化剂的分离及回收。得到的乙烯、稀释剂及产物是气-液-液三相混合物，在分离器中分离，分出的乙烯循环使用。在串联反应器中安装换热器，以水作为冷却剂除去反应热。

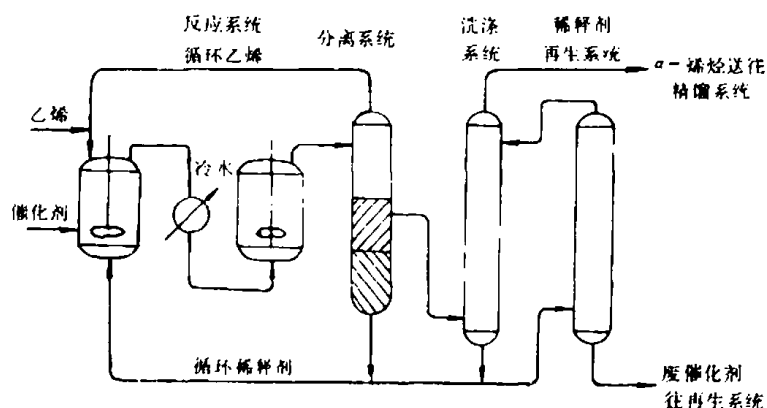


图 3-16 乙烯齐聚的工艺流程

在分离器底部分出含有催化剂的溶液层，也进行循环。分离出的烯烃粗产物用新鲜的溶剂洗去催化剂，但仍含有少量溶解的乙烯。然后送入分馏体系中，经过一系列蒸馏塔，切割出三种不同的馏分，它们都是 α -烯烃，包括有： $<C_{10}$ ， $C_{10} \sim C_{20}$ ， $>C_{20}$ 馏分。中间部分即为成品， $<C_{10}$ 及 $>C_{20}$ 的馏分则送到异构化及歧化装置中，使之转化成内烯烃后进入重新分配操作。齐聚反应器采用带搅拌的压热釜，反应温度为50~90℃，压力为2.7~10.2MPa。部分失效的催化剂，可用硼氢化钠还原氧化镍，使之恢复活性^[33]。齐聚反应的速度，可通过调节催化剂的加入速度来控制。提高乙烯的压力则有利于增加反应速度和提高产品的直链率。

SHOP法齐聚中的一个重要因素是控制产物的碳数分布，在工程上采用增长因子K来表示，它的定义为：

$$K = \frac{C_{n+2} \text{ 烯烃摩尔数}}{C_n \text{ 烯烃摩尔数}}$$

图3-17为不同K值下，产品中各主要组分的重量百分比变化图。由图可见，K值对组分分布有极重要的影响。

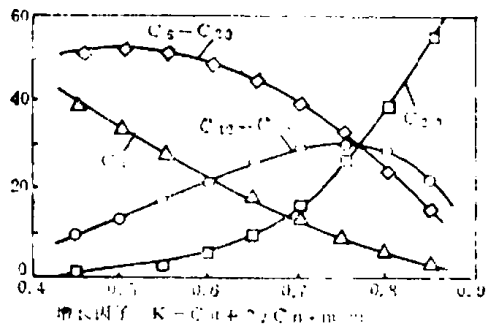


图 3-17 SHOP法齐聚产物分布与K值的关系

由于K值的影响很大，因而如何控制K值便成为SHOP法的重要关键。K值是从对齐聚产物的气相色谱分析数据中计算出来的。一般均取 $C_{12} \sim C_{14}$ 的范围计算。实验结果表明，对每一种碳数的烯烃（注意，均为偶数碳）与高两个碳数的齐聚物间的摩尔比，平均后得到的常数K，在条件不变的情况下是一个常数。影响K值的主要因素为催化剂组成及反应条件。

3.4.2 异构化与歧化

异构化需要处理的原料有较低或较高碳原子的 α -烯烃，它们均需通过异构化转化为内烯烃。这一步操作在SHOP法中并无重大改进，采用的是传统的非均相催化剂，适宜的催化剂都是载体型的，如载在载体上的磷酸或载在氧化铝上的氧化钴、氧化铁或氧化锰等。

例如，将1-己烯、1-辛烯及1-癸烯与氢气混合后在常压下通过床层温度为 330°C 的 γ -氧化铝，得到的产物在冷凝后经分析绝大多数均转化为内烯烃。数据见表3-6。对碳数大于20的高碳 α -烯烃，可用金属钠为催化剂使之异构化^[34]。低、高碳 α -烯烃异构化时，则把这两者结合起来，采用的催化剂可以是载在载体氧化铝上的钠或钾。

表 3-6 低碳烯烃用氧化铝异构化后的产物（%）

原 料	α -烯	β -烯	γ -烯	δ -烯	η -烯
1-己 烯	6	62	32	—	—
1-辛 烯	5	38	38	21	—
1-癸 烯	4	28	30	26	12

歧化则要求至少有一部分较低碳和较高碳的内烯烃，通过反应后能得到碳数在目标范围内的烯烃。例如，较低碳的烯烃2-丁烯与 $C_{15} \sim C_{30}$ 高碳烯烃，在歧化后应得到两分子中间分子量的烯烃， $C_2 \sim C_{17}$ 烯。当然，由于异构化不能达到100%，因此，原料烯烃中仍会有少量的 α -烯烃，但它们的歧化速度远较内烯烃低。

歧化反应可采用常规方法，主要采用非均相催化剂，如载在氧化铝或二氧化硅上的钼和钨的氧化物。近年来也提出了一些复合非均相催化剂，主要类型都采用氧化铝为载体，载体的重量比不低于25%，金属的组成则有下列三种类型。

- (1) 一种或多种钼、钨的氧化物和一种或多种碱金属化合物复配。
- (2) 一种或多种钨的氧化物和一种或多种碱金属化合物复配。
- (3) 一种或多种铈化合物和一种或多种钼或钨化合物复配。

例如，将经异构化后的 $C_6 \sim C_{10}$ 及 $C_{20} \sim C_{30}$ 的直链内烯烃混合物，经分子筛干燥，氮气去氧后，在常压下通过温度为 120°C 的歧化催化剂床层，催化剂为载在 γ -氧化铝上的 MoO_3 、

CoO和K₂O的混合氧化物，反应后的C₁₄~C₁₆直链内烯烃得率为16~20%。若采用含β-烯烃量较高的C₈~C₁₀为原料，则歧化后C₁₁~C₁₄的直链烯烃收率可稳定在24%⁽³⁵⁾。

工业上异构化及歧化在一套称为I/D的装置中进行。除上面讨论过的两个反应外，在进入反应器前还需要经过一步纯化，目的是采用一般常用的吸附法除去微量溶剂及齐聚催化剂，以免引起异构化催化剂的中毒。歧化塔一般为双塔切换操作，即当一个塔运转时，另一个塔进行再生。吸附剂的寿命可在一年左右。

异构化塔则为三塔切换操作，其中一个塔为备用，一个塔可更换催化剂。由此可见，异构化催化剂的寿命较短。

歧化操作有如下一些特点：进入及离开反应器的物料的摩尔数没有改变，但分子的结构却发生了变化，结果会产生偶、奇碳数烯烃的混合物，从而得到在洗涤剂工业中最有实用价值的C₁₁~C₁₄直链烯烃。

异构化及歧化的流程图如图3-18所示。

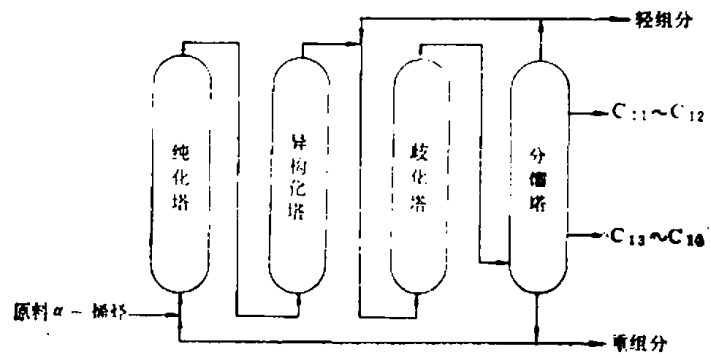


图 3-18 SHOP法异构化及歧化流程

SHOP法生产的高碳烯烃具有很高的直链度，单烯烃含量可高达99%，其中α-烯烃为94~97%，主要杂质为2~4%的支链烯烃、烷烃，芳烃及共轭二烯烃的含量低于0.1%，数据见表3-7。

表 3-7 SHOP法合成α-烯烃的组成(%)

产 物 类 型	碳 原 子 数			
	12	14	16	18
α-烯烃	96	95	94.5	94
支链烯烃	2	3	3.5	4
β-内烯烃	1.5	1.5	1.5	1.5
烷 烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
共轭二烯烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
芳 烃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
单烯烃总量	>99.5	>99.5	>99.5	>99.5

I/D处理后的产品，单烯烃含量也可达99%，但主要为内烯烃，其数据见表3-8。

表 3-8 SHOP法I/D处理后产品的组成 (%)

产 物 类 型	C ₁₁ ~C ₁₂	C ₁₃ ~C ₁₄
直链烯烃	96	96
支链烯烃	3	3
烷 烃	<0.5	<0.5
芳 烃	<0.1	<0.1
共轭二烯烃	<0.1	<0.1
单烯烃含硫	>99.5	>99.5

经切割为C₁₁~C₁₂馏分以及C₁₃~C₁₄馏分后，碳原子的分布比较集中。数据如下：

碳 原 子 数	C ₁₁ ~C ₁₂	C ₁₃ ~C ₁₄
10	0.5	—
11	54	—
12	45	<1.0
13	<1.0	55
14	—	44
15	—	<0.5

尽管SHOP I/D法的产品是C₁₁~C₁₄的内烯烃,但并不影响最终制得高碳醇的质量。这是由于改进的羰基合成催化剂是一类均相络合催化剂,例如CO₂(CO)₈[(C₄H₉)₃P]₂⁽³⁶⁾。这类催化剂可在氢甲醛化的同时进行加氢还原,而且还可使内烯烃先转变为α-烯烃然后反应,这样,产品的支链率可降低到15~20%。

3.5 丙烯的齐聚及共齐聚⁽³⁷⁾

随着石油化工技术的进步,丙烯除大部分用于生产聚丙烯外,利用丙烯为原料来开发其他化工产品,一直是工业化学家们十分关注的问题。

丙烯的齐聚及共齐聚物可为增塑剂工业提供增塑剂醇用的各种支链烯烃,此外,在表面活性剂的生产中也要用到三聚丙烯作为制备壬基酚的原料。在3.2中已经提到,当丙烯齐聚时,由于结构的因素,得到的往往是多种异构体的混合物,而且也存在不同碳原子的分布问题。为了更好地利用产物,一般需把丙烯的齐聚车间放在炼油厂内。例如:丙烯-丁烯共聚的主产物是庚烯,它可作为制备异辛醇的原料。此外,还有C₈及C₉的馏分,它们在炼油厂中,可用作叠合汽油。

3.5.1 丙烯的二聚

丙烯二聚时,随催化剂不同,会产生不同结构的烯烃。下表列举采用不同催化剂进行丙烯二聚时得到的主产物。

丙烯的二聚产物中应用面最广的有两种,一种是4-甲基-1-戊烯,它是生产聚-4-甲基-1-戊烯的单体;另一种是2-甲基-1-戊烯,它是生产异戊二烯的原料。下面以丙烯二聚成4-甲基-1-戊烯为例,介绍丙烯二聚的工艺过程。

表 3-9 催化剂对丙烯二聚生成物的影响

催 化 剂	烯 烃 的 主 要 成 分
三烷基铝	2-甲基-1-戊烯
载体上分散的碱金属	4-甲基-1-戊烯
钴-活性炭	2-己烯, 3-己烯, 2-甲基-1-戊烯, 直链率约50%
PdCl_2 络合催化剂	2-己烯, 直链率65~90%
β -二酮镍-烷基铝	2-己烯, 直链率65%
$\text{NiX}_2\text{-AlRCl}_2\text{-PR}_3$	2,3-二甲基-1-丁烯

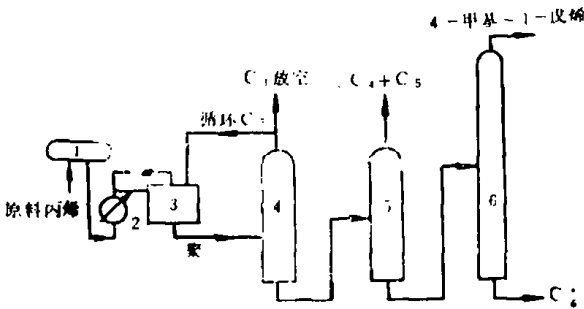


图 3-19 4-甲基-1-戊烯的生产工艺流程

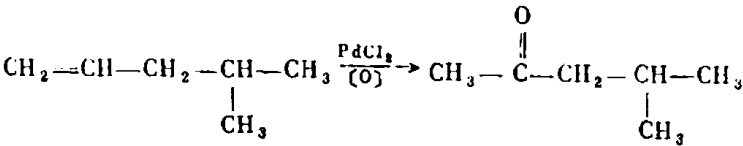
精制的原料丙烯从贮槽1通过预热器2加热后进入二聚反应器3。二聚反应单程转化率约30%。按转化丙烯计，4-甲基-1-戊烯的收率高达80~90%。由反应器3出来的物料首先进入脱丙烷塔4，分出的未反应丙烯大部分循环，同时排放一部分，以除去原料中带入的丙烷。物料再经过脱C₄、C₅馏分后进入精馏塔6，以蒸出4-甲基-1-戊烯。精馏塔的分离效率要求很高，因为产品中有顺、反-4-甲基-2-戊烯与1-己烯，它们的沸点很相近。下面列举这四种化合物在常压下的沸点：

4-甲基-1-戊烯	53.88℃
顺-4-甲基-2-戊烯	56.30℃
反-4-甲基-2-戊烯	58.55℃
1-己烯	60.70℃

其中，1-己烯是副产物，4-甲基-2-戊烯则由4-甲基-1-戊烯异构化而来。产物的组成如下：

C ₆	0.1%
4-甲基-1-戊烯	97.4%
顺-4-甲基-2-戊烯	0.9%
反-4-甲基-2-戊烯	1.5%
1-己烯	0.1%

4-甲基-1-戊烯除用作聚-4-甲基-1-戊烯外，还可异构化为4-甲基-2-戊烯，后者可用来合成异戊二烯。4-甲基-1-戊烯也可氧化为甲基异丁基酮^{〔88〕}。



3.5.2 丙烯的三聚与四聚

六十年代，丙烯的四聚体曾得到过广泛的应用，其主要用途为生产支链十二烷基苯、磺化后作为合成洗涤剂原料用。但实践说明支链十二烷基苯磺酸盐的生化降解性能很差，因此后来逐步被直链烷基苯磺酸盐所取代。尽管如此，丙烯的三聚以四聚体在工业上仍有广泛的用途。一方面用于生产支链度很高的增塑剂醇，如由三聚丙烯或四聚丙烯制得的支链癸醇及十三醇，可合成出耐温性很好的增塑剂。另一方面可利用丙烯三聚体生产壬基酚。当然，由壬基酚出发合成烷基酚聚氧乙烯醚，也存在着生化降解性问题，但至今仍无更好的代用品，因此，壬基酚聚氧乙烯醚作为工业用表面活性剂，仍有一定的市场。

工业上采用多种催化剂进行丙烯的三聚或四聚。其中多数为各种不同形态的磷酸，如液体磷酸。载在浮石、石英等载体上的磷酸。而在工业上最常用的是载在硅藻土上的磷酸催化剂。

丙烯在三聚或四聚时，得到的产物也是不同碳数分布并包含各种异构体的混合物。例如，在200℃、0.7MPa下，丙烯以固体磷酸催化剂进行齐聚，得到的产物组成为：

二聚体	16%
C ₇ ~C ₈	10%
C ₉	53%
C ₁₀ ~C ₁₁	6%
C ₁₂	20%

碳原子数在二聚、三聚、四聚体之间的中间产物的生成，说明在齐聚反应中有异构化及歧化反应发生。降低反应温度可减少这些副反应的发生，但会降低反应速度。对产物中的三聚体及四聚体的分析结果表明，产品发生了高度的支链化。

表 3-10 丙烯三聚体及四聚体的结构分布

烯 烃 类 型	三 聚 体	四 聚 体	烯 烃 类 型	三 聚 体	四 聚 体
1. RCH=CH ₂	1	2	4. RR ₁ C=CHR ₂	35	28
2. RCH=CHR	14	10	5. RR ₁ C=CR ₂ R ₃	42	55
3. RR ₁ C=CH ₂	8	7			

下面以UOP法的丙烯四聚工艺为例。

该法采用磷酸浸渍硅藻土为催化剂，原料丙烯的灵活性较大，既可采用炼油厂催化裂化的C₃馏分（含丙烯65%的丙烯丙烷混合气），也可采用乙烯生产厂的C₃馏分（纯度比前者高得多）。工艺流程如图3-20所示。

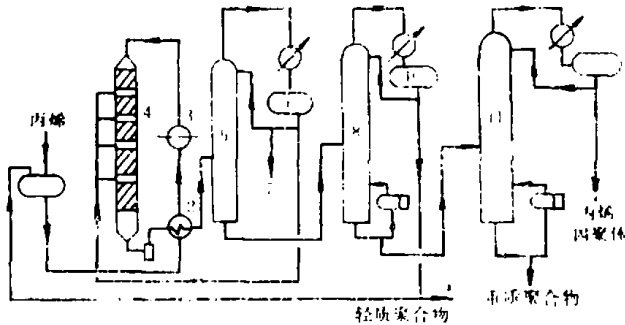


图 3-20 丙烯四聚流程图

在进入反应器前，丙烯须首先经过碱洗和水洗以去掉硫化氢及含氮碱性物。在混合器1中先与循环低分子齐聚物混合，经热交换器2与反应产物进行热交换，并通过加热器3加热到反应温度进入齐聚塔4。操作条件为：压力1.4~4.2MPa，温度170~220℃。反应器内用固体磷酸分层填充成多级固定床，用含丙烯料在床层间进行冷却以控制反应温度。反应产物先经过脱丙烷塔5，未反应丙烷从塔顶逸出，部分用于冷却床层。部分丙烷从侧线7排出。脱丙烷的物料由塔7进入塔8，沸点低的低分子齐聚物由塔顶蒸出后循环使用或作为商品出售。若需要用于生产丙烯三聚体，则应再加一个低分子齐聚物分馏塔，在塔8排出的四聚体粗产物进入塔11，进行四聚体的提纯。

3.5.3 丙烯、丁烯的共齐聚^{〔89〕}

丙烯丁烯的共齐聚采用来自催化裂化装置的丙烯和丁烯。在得到产物后，把用于生产异辛醇所需的庚烯分离出来。其基本操作方法与前述丙烯的四聚类似，采用载在硅藻土上的磷酸作催化剂。

原料丙烯丁烯的混合物先经碱洗器除去硫化氢等杂质，再进行水洗，但需控制原料气中的水含量，然后进行齐聚。反应温度为150~200℃，压力为3.5MPa。温度稍低可避免齐聚体在催化剂表面结焦。产物经脱丙烷，部分富丙烷物料作冷却循环用，然后再脱去未反应的丁烷，便得到粗产品。粗产品经分馏分离出C₇馏分，即为丙烯与丁烯的共齐聚物。

以上介绍的丙烯齐聚及共齐聚产物均为各类烯烃，它们主要用于制备增塑剂醇。表3-11列举目前广泛使用的几种大吨位增塑剂醇及其所需的原料。由于90%的增塑剂用于聚氯乙烯塑料制品，而聚氯乙烯塑料是目前最常用的塑料品种之一，由此也可看到丙烯齐聚及共齐聚的重要性。

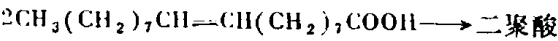
表 3-11 聚氯乙烯增塑剂用的主要醇类

增塑剂醇	生产原料	增塑剂醇	生产原料
2-乙基己醇	正丁醛	α-醇(Linecols)	石蜡裂解C ₇ ~C ₉ 烯烃氢甲酰基化
异辛醇	庚烯氢甲酰基化	混合醇(Alfols)	齐格勒乙烯齐聚氧化水解法
异癸醇	丙烯三聚体氢甲酰基化	十三醇	丙烯四聚体氢甲酰基化
异壬醇	异丁烯二聚体氢甲酰基化		

至于丙烯的高齐聚体如丙烯的八聚体，目前用作特殊性能的粘度指数改进剂，这方面的工作尚有待进一步开发。

3.6 不饱和脂肪酸的二聚^{〔90〕}

不饱和脂肪酸分子中含有一个以上的双键，它们在催化剂的作用下，也会发生齐聚。由于在催化剂作用下会产生双键的异构化，同时又由于组分复杂，因而得到的是一种复杂组分的混合物。其中最重要的是2摩尔不饱和脂肪酸的二聚体，简称二聚酸。以油酸为例，简单的反应式为：



生产二聚酸的原料多数采用妥尔油酸，这主要是考虑成本问题，个别情况下也可采用纯油酸或脱水蓖麻油酸。反应操作比较简单。用白土为催化剂，将原料、催化剂与水混合后

压热釜中加热到220~280℃,数小时后反应即可完成。然后冷却到125℃,加入磷酸除去白土中带入的金属离子,过滤,得到的粗品约含40%的单分子酸。以简单蒸馏或降膜式蒸馏去掉这部分酸,即得成品⁽⁴¹⁾。

二聚酸的最重要用途是与己二胺进行缩合得到熔点为90~110℃的低分子尼龙,它们大量用于调制塑料彩印油墨、热熔胶或涂料。塑料彩印油墨是用于印刷塑料薄膜的专用油墨。由于高速印刷的要求,油墨必须具有快干性,以及与薄膜有良好的结合力。用二聚酸制成的低熔点尼龙可使配出的油墨具有良好的快干性、优异的醇溶性、以及对塑料薄膜或金属薄膜有良好的结合力,使印出的花纹及文字清楚、美观,并有一定的耐久性。近年来的发展方向则为采用水为稀释剂,避免采用溶剂而提高成本及引起污染⁽⁴²⁾。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] G.W.帕歇尔著,王从厚译,均相催化可溶性过渡金属络合物催化作用的应用与化学,化学工业出版社,1985。
- [2] 韩光著,朱树恭译,有机过渡金属化学反应机构原理,台湾商务印书馆,1984。

一般参考文献

- [3] K. 韦瑟麦尔, H. J. 阿普著,白风娥等译,工业有机化学, 48, 化学工业出版社, 1982。
- [3] W. Reppe, et al., Liebigs Ann. Chem., 560, 1, (1948)。
- [5] S. Otsuka, A. Nakamura, Adv. Organomet. Chem., 14, 245(1976)。
- [6] T. Blackmore, M. I. Bruce and F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 106(1974)
- [7] J. A. Nieuwland, et al., J. Am. Chem. Soc., 53, 4197(1931)。
- [8] W. Geibel, et al., J. Organomet. Chem., 160, 139(1978)。
- [9] G. Wilke, Pure Appl. Chem., 50, 677(1978)。
- [10] B. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241(1937)。
- [11] H. Wesslau, Liebigs Ann. Chem., 629, 198(1960)。
- [12] E. R. Evitt and R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 101, 3973(1979)。
- [13] K. J. Ivin, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 604(1978)。
- [14] A. Stocks and R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 102, 2952(1980)。
- [15] R. H. Grubbs and A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc., 100, 7416(1978)。
- [16] E. R. Evitt and R. C. Berman, J. Am. Chem. Soc., 101, 3973(1979)。
- [17] W. Keim, et al., Angew. Chem. 90, 493(1978)。
- [18] Y. Chauvin, et al., Chem. Ind. (London), 375(1974)。
- [19] B. Bogdanovic, Adv. Organomet. Chem., 17, 105(1979)。
- [20] W. Keim, et al., J. Mol. Catal., 6,, 79(1979)。
- [21] H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1931(1954)。
- [22] G. Wilke, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 105(1963)。
- [23] W. Brenner, et al., Liebigs Ann. Chem., 727, 161(1969)。
- [24] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 14, 434(1982)。
- [25] Belg. P., 625, 002(1963)。
- [26] U. S. P., 3, 689, 584(1972)。

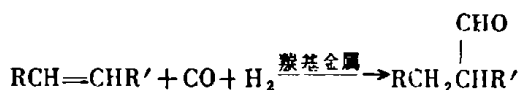
- [27] F. Albright, *Chem. Eng.*, 74, 179(1937).
- [28] K. Ziegler, et al., *Angew. Chem.*, 67, 424(1955).
- [29] *Can. P.*, 943, 978(1972).
- [30] E. R. Freitas and C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 73(1979).
- [31] *U. S. P.*, 3, 737, 475(1973).
- [32] *Neth. P.*, 70 16,039(1971).
Ger. Offen., 2, 053, 758(1971).
Neth. P., 70 18, 382(1971).
- [33] *U. S. P.*, 3, 676, 523(1972).
- [34] *U. S. P.*, 3, 726, 938(1973).
- [35] *U. S. P.*, 3, 776, 975(1973).
- [36] *U. S. P.*, 3, 239, 569(1936); *U. S. P.*, 3, 239, 570(1966);
U. S. P., 3, 239, 571(1966).
- [37] E. G. 汉考克主编, 王杰, 施祖培译, 丙烯及其工业衍生物, 化学工业出版社, 1982.
- [38] *Fr. P.*, 1, 397, 054(1965).
- [39] V. N. Ipatieff and R. C. Schaad, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 362(1945).
- [40] R. W. Johnson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 241(1984).
- [41] D. H. McMahon and E. P. Crowell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 522(1974).
- [42] *U. S. P.*, 3, 776,865(1973)

第四章 羰基化

4.1 概 述

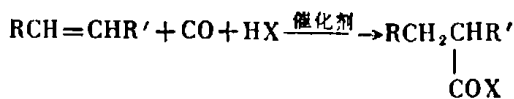
在催化剂存在下，烯烃与一氧化碳或氰化氢等物质作用，得到比原料烯烃多一个碳原子的醛、醇、羧酸或氰化物，这是有机合成领域近几十年来具有突破性的开发成果。它促进了有机合成工业的进步，至今仍以较快的速度不断发展。

烯烃与一氧化碳及氢气在催化剂作用下发生氢甲酰基化反应。



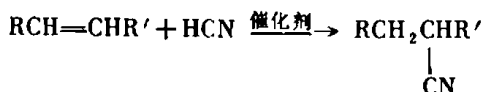
生成的醛类经加氢可制成各种醇类。到1980年，世界上用这种方法合成醇的生产能力已达400万吨/年。氢甲酰基化是本章的主要内容。

烯烃与一氧化碳及具有一个活泼氢的亲核试剂反应生成羧酸及其衍生物的过程叫氢羧基化反应。



HX可以是水、醇、羧酸等物质，氢羧基化反应是由烯烃合成羧酸、羧酸酯的重要方法。

在对烯烃氢甲酰基化反应研究的基础上，人们又成功的将氰基引入烯烃分子，即氢腈基化反应，它是有机合成领域的又一进展。

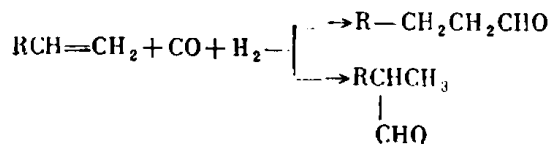


除烯烃以外，卤烷、硝基物以及芳烃等在催化剂的作用下也可以与一氧化碳反应引入羰基，制成酰氯、氨基甲酸酯、异氰酸酯等。

上述反应是一氧化碳化学的重要组成部分，所用的催化剂多数是均相催化剂。它们是均相催化剂在工业中实际应用的几个例子。

4.2 烯烃的氢甲酰基化

烯烃、一氧化碳及氢气在过渡金属（在此反应中称为羰基金属）络合物催化下生成醛的反应称为氢甲酰基化反应。

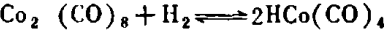


工业上把这种方法叫作羰基合成或OXO过程。“OXO”是德文羰基化的缩写。这个反应是1938年劳伦 (O. Roelen) 提出的。他在实验中发现,在高温高压下,钴、钌催化剂可以使乙烯、一氧化碳及氢气作用生成醛。1948年人们将混合庚烯经氢甲酰化合成异辛醛,并进一步加氢制成混合异辛醇的工业装置投入生产。

这种反应属于均相催化反应,即羰基金属络合物溶在烯烃中,在它的催化下烯烃与一氧化碳及氢气反应生成醛。

4 2.1 氢甲酰基化的催化剂

4.2.1.1 催化剂及其类型 羰基钴,确切的说,八羰基二钴和四羰基氢钴的平衡物,是从开发初期直到今天仍在采用的主要氢甲酰基化催化剂。



世界上占氢甲酰基化生产能力四分之三以上的装置均采用这种催化剂。改变配位体[特别是膦配位体,其中主要是三烷基膦 (PR₃) 和三苯基膦(PPh₃)]可以提高正构醛的比例。其中三丁基膦有较显著的效果。这类带有配位体的催化剂的另一优点是络合物较稳定,可以使操作压力由原来的30MPa降到10MPa左右,从而降低了对设备耐压的要求。但这种催化剂会使反应中生成的醛进一步还原,使醇成了主要产品。另一缺点是反应速度下降很多,同时原料烯烃被加氢成为烷烃的量也有所增加。铑是另一种很活泼的羰基金属,羰基铑比羰基钴的催化活性高出几百倍到上万倍,而且醛的收率可以提高,烯烃加氢和其他副反应都大大减少。采用单独的羰基铑催化剂的缺点是正构醛的选择性差,异构醛的生成量几乎和正构醛相等,这就降低了它的应用价值。单独的羰基铑催化剂虽已用于工业生产,但推广不快。配位体改性的铑催化剂具有很多突出的优点:反应条件缓和、反应速度快,正构醛的选择性好以及醇的含量低。这些优点对于多品种小批量制备特别有利,因而受到人们普遍的重视。1975年配位体改性的铑催化剂已投入工业规模使用。采用铑系催化剂的最大问题是铑价格昂贵,要比钴高几千倍,因此必须解决催化剂的回收和循环使用技术。已投入工业规模使用的上述4种催化剂的综合技术指标列于表4-1〔1,2,4〕。

表 4-1 氢甲酰基化催化剂的性能比较

催 化 剂	Co ₂ (CO) ₈	HCo(CO) ₃ PBu ₃	HRh(CO) ₃	HRh(CO) ₃ (PPh ₃) ₂
反应温度,℃	140~180	180~200	100~130	80~120
反应压力,MPa	25~35	5~10	20~30	15~25
催化剂用量,%(重)	0.1~1.0	0.5~1.0	10 ⁻³ ~10 ⁻²	10 ⁻³ ~10 ⁻²
正构醛/异构醛	3~4	6~8	≈1	10~14
生成物中醛含量, %	80	—	≥98	≈98
生成物中醇含量, %	10	≈80	<1	—
生成物中烷烃含量, %	≈1	≈15	<1	≈2
生成物中其它含量, %	≈9	≈5	<1	≈2
设备能力, 物料V/h·设备V	0.5~1	0.1~0.2	0.3~0.6	0.1~0.25

4 2.1.2 催化剂的中心原子 除了钴和铑以外,还有一些过渡元素对氢甲酰基化反应具有催化活性,它们是锰、铁、铜、钼、铬、钨、铈、钨、钨、钨等。其中原子序数(即核外电子数)为偶数的铁(26)、钨(44)、钨(76)、钨(78)等可以形成单核的羰基络合物,原子

序数为奇数的锰(25)、钴(27)、铜(29)、铈(45)、铈(77)等则形成多核羰基物或氢化羰基络合物。它们的催化活性顺序是：铈>钴>钨>锰>铁。除钴和铈以外，研究较多的是钨系和铂系催化剂。

以十二羰基三钨 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 和十二羰基四氢四钨 $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ 为催化剂，在135~150℃进行烯烃的氢甲酰化，其特点是正构醛或醇的选择性非常高，反应初期正/异比可高达97/3。引入三苯基膦配位体可以提高正构醛的选择性，但也象钨系和铈系催化体系一样，会使反应速度下降。

铂系催化剂的性能介于钨系和铈系之间，特别是含有氯化亚锡的铂配位络合物是很活泼的催化剂^[5]。例如， $\text{PtCl}_2(\text{pPh}_3)_2 \cdot \text{SnCl}_2$ 可用于各种烯烃的氢甲酰基化，在65~80℃、5~10MPa条件下，正构醛的选择性可达85~90%。为了保持这种催化剂的稳定性，需要有过量的 SnCl_2 存在。

4.2.1.3 配位体及其对催化性能的影响 配位体对催化活性有明显的影响，这是均相催化剂的研究和使用中的一个重要问题，到目前为止，用作配位体的有含第V族元素氮、磷、砷、锑、铋的有机化合物，对于铂催化体系还有锡、锗、硅、铅的氯化物。在各种配位体中最常用的是三烷基膦 PR_3 和三烷基亚磷酸酯 $\text{P}(\text{OR})_3$ ，R可以是烷基、芳基以及吡啶等杂环化合物。其中三苯基膦 pPh_3 和三丁基膦 PBu_3 是最常用的配位体。

配位体对催化性能的影响主要表现在催化活性、催化体系的稳定性、正构醛的选择性及加氢活性等方面。此外，也涉及到催化剂的回收和循环。

有人研究了配位体的碱性对羰基钨催化性能的影响^[6]，发现线型产物的选择性与配位体的碱性无直接关系，而反应速度则与膦配位体的碱性有线性关系，碱性强反应速度低。

表 4-2 配位体碱性对线型选择性的影响^①

No	PR_3	pK_a	线型产物占总产物%
1	$\text{P}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	9.4	85.0
2	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8.7	89.6
3	$\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$	8.6	89.5
4	$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	8.4	89.4
5	$\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	8.4	90.2
6	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Pb})$	6.3	84.6
7	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Ph})_2$	4.9	71.7
8	$\text{P}(\text{Ph})_3$	2.7	62.4

①催化剂为 $\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ ；烯烃为1-己烯；反应温度140℃。

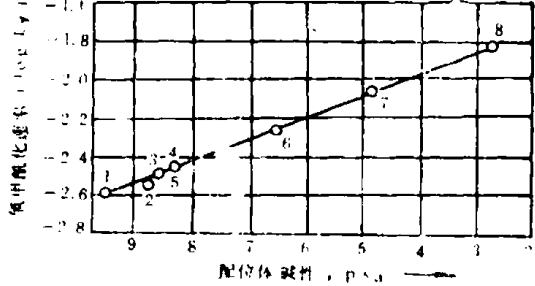


图 4-1 1-己烯氢甲酰化速度与配位体 pK_a 的关系

人们对铈系、钨系、铂系等贵金属催化体系的配位体研究较多。表 4-3 列出以十二羰基三钨为催化剂时，膦配位体对催化性能的影响^[7]。

近期文献曾报导用氮膦配位体改性的钨催化剂 $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}[\text{N}(\text{pPh}_3)_3]_2$ 在160℃、13MPa进行1-戊烯的氢甲酰基化，正/异比高达30^[8]。也可以用卤化钨的配位体和

表 4-3 配位体对羰基钌在1-己烯氢甲酰基化时催化活性的影响^①

配位体	转化率, %	正庚醛, %	2-甲基己醛, %	醇, %	其它, %
无	24	19.5	4.2		
PBu ₃	10.4	8.0	2.4		
P(OEt) ₃	19.9	13.3	6.3		
PPh ₃	88.2	51.5	36.3		
P(OPh) ₃	95.1	50.5	42.1		
P(OR) ₃	97.6	4.8	4.3	54.7	30.9

①反应条件: 温度120℃, 压力10MPa, 时间20h.

(Me₂CHCOO)₄RuI在170℃、17MPa对丙烯进行氢甲酰基化^[9]。对含氮、磷、砷、锑、铋原子的配位体的铂系催化剂已进行过广泛的研究^[10~12]。近期,有关文献报道了以Pt[CH(COCH₃)₂]₂·SnCl₂的氮、磷、砷配位体络合物作为催化剂的研究^[13]。

双膦基配位体如  CH₂pPh₂^[12], Ph₂PCH₂CH₂pPh₂, PhP(CH₂pPh₂)₂和Me₂PCH₂CH₂-CH₂pPh₂

pPh₂等^[13,15], 有利于提高线型醛的选择性以及不对称烯烃的手征性氢甲酰基化的选择性。在丙烯羰基化时加入Bu₂PCH₂CH₂Si(OCH₃)₂CH₂CH₂PBu₂可以使正构醛的含量达97%^[16]。

含有离子型配位体的铂催化剂可以以[HPt(CO)(pPh₃)₂]⁺An⁻和[ClPt(CO)(PR₃)₂]⁺An⁻为代表, 配位负离子An⁻有BPh₄⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻, SiF₆⁻等。已知[HPt(CO)(pPh₃)₂]⁺·SnCl₄⁻是较活泼的催化剂, 在100℃、20MPa条件下由1-戊烯可以得到95%己醛和5%2-甲基戊醛^[17]。另外以[ClPt(CO)(PBu₃)₂]⁺·ClO₄⁻作催化剂有可能由内烯烃制成线型醛。如在SnCl₂存在下, [ClPt(CO)(PBu₃)₂]⁺·ClO₄⁻作催化剂, 在120℃、3.5MPa, 从2-己烯可以得到47%的线型醛^[11]。

可以用极性效应和空间效应来解释配位体对催化剂性能的影响。例如, 在三烷基膦的磷原子上有一对孤对电子, 它比起羰基的碳具有较大的供电子性, 可增高中心金属原子的电子云密度; 而金属原子的电子云又反馈到羰基和氢原子上, 使之与中心原子的结合更加牢固, 从而提高了整个络合物的稳定性。由于提高了催化剂的稳定性, 因此可降低操作压力, 提高反应温度, 对反应器的压力要求也随之降低。另外, 还可用蒸馏的方法把产物与催化剂分开, 使均相催化剂的循环简单化。引入配位体的不利之处是反应速度有所下降。参看表4-1。

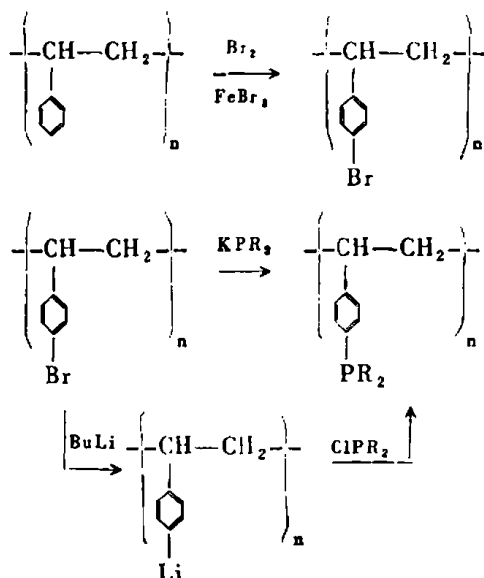
改性催化剂之所以能提高正构醛的选择性, 可以用空间效应进行直观的解释, 即随着膦配位体体积的加大, 倾向于在空间位阻较小的端位形成σ络合物, 从而使异构醛的生成量减少。

为了循环使用和回收催化剂中的金属、特别是铑、钌、铂等贵金属, 提出了两种改进途径: 一种办法是采用水溶性配位体在相转移催化剂存在下使反应能在水相存在下进行^[18,19]。如磺化的三苯基膦: P(C₆H₄SO₃⁻)₃和(C₆H₅)₂PC₆H₄SO₃⁻可在反应后用阳离子表面活性剂如苄基三甲基铵等物质将催化剂从产物中萃取出来^[20,21]。另一种办法是改均相催化为多相催化, 即将均相催化体系通过桥基配位体固定在固体表面。这样可使催化剂的回收简单化,

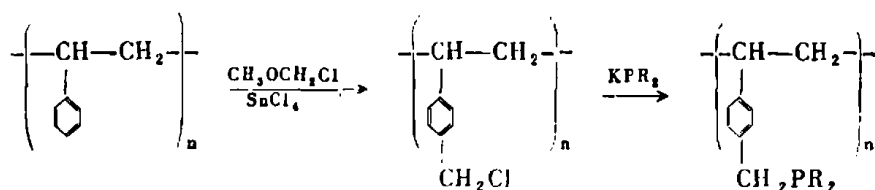
或让催化剂留在反应器中长期使用。采用这种办法甚至可以在气相中进行氢甲酰基化反应。方法是将配位体桥接在聚合物上或先将配位体桥接在单体上然后聚合。还有人提出将羰基金属吸附或沉积在载体上。配位体的桥接方法有下面几种：

第一种方法是先将聚苯乙烯进行溴化或氯甲基化，然后再以膦化物去置换卤素。

溴化路线：

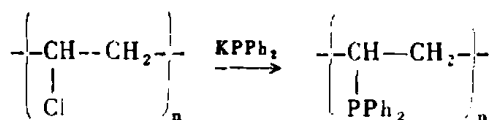


氯甲基化路线：



第二种方法是用膦化物与聚氯乙烯或聚乙烯醇反应，直接取代卤素或羟基。

聚氯乙烯路线：



聚乙烯醇路线：

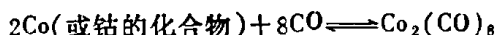


将配位体桥接在聚合物上的改性催化剂的优点除了有利于催化剂回收外，还可提高正构醛的选择性。

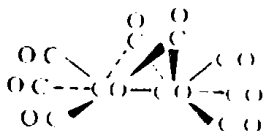
4.2.2 氢甲酰基化的反应历程和反应动力学

4.2.2.1 反应历程 羰基金属与一氧化碳作用形成羰基金属络合物，其中核外电子为偶数的金属形成单核羰基络合物，核外电子为奇数的金属则形成多核或氢化羰基络合物。以

钴为例：

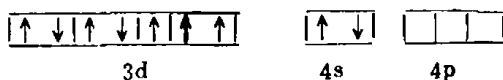


八羰基二钴是橙色晶体，熔点51℃，它的两个羰基以桥配位体与两个钴原子相连。



八羰基二钴在室温便能缓慢分解，高温时则分解更快，只有在封闭系统或一氧化碳压力下它才比较稳定。

为了了解钴络合物的催化作用，有必要先分析一下钴的原子结构。钴是过渡金属，原子序数为27，它的核外电子排布是： $(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$

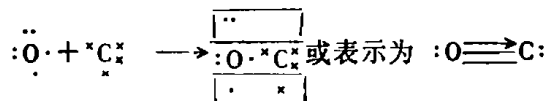


在与配位体结合时，1个3d电子先进入另一个3d轨道配对，使1个3d轨道空出，另1个3d轨道中只有1个电子，3个4p轨道是空的，因此钴的络合物中包含有一个共价结合的键，还有四个空轨道可供配位体结合。至于究竟是原来的4s电子转入3d轨道使4s轨道空出，还是原来的4s电子仍保留在原处，而3d轨道空出，从能级来说都有可能，因4s与3d能级接近。

一氧化碳通常写成 $\text{C}\equiv\text{O}$ ，按价键理论电子配对原理，一氧化碳的结构应为 $\text{C}\equiv\ddot{\text{O}}:$ ，但从一氧化碳的性质和其他结构参数来看，则与上述表达方法有矛盾。

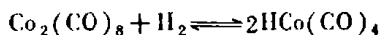
键的种类	键能, kJ/g键	键长, Å
碳—氧单键 $\text{C}-\text{O}$	341.2	1.43
碳—氧双键 $\text{C}=\text{O}$	724.3	1.21
一氧化碳分子 CO	1071.8	1.13

从上面的数据可以看出，一氧化碳的键能比双键要大，键长比双键还短，这说明还存在另一种结合。对于碳原子来说，其电子排布是 $(2s)^2(2p)^2$ ，即有两个未成对电子分别占据两个p轨道，另一个p轨道是空的；而氧原子的电子排布是 $(2s)^2(2p)^4$ ，有两个p轨道各有一个未成对电子。在碳和氧化合时，各自的未成对的p电子交盖，可以形成一个σ键和一个π键，而氧原子上的一对成对电子则和碳原子的空的p轨道形成配键结合：

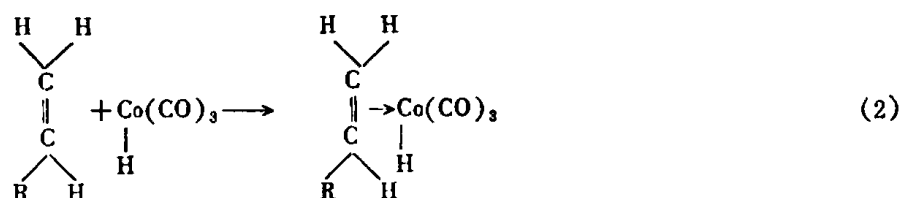
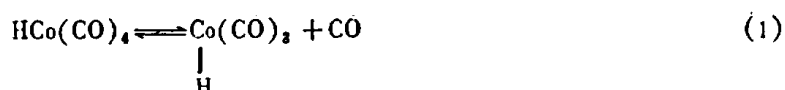


因此碳氧的结合应当是三重键，即σ键+π键+π配键，这样表示的结构式便与实测的参数相吻合。由于存在 $\text{O}\rightarrow\text{C}$ 配键，所以部分负电荷应在碳原子一端。这就是羰基可以是配位体、而且是碳原子一端参加络合的道理。

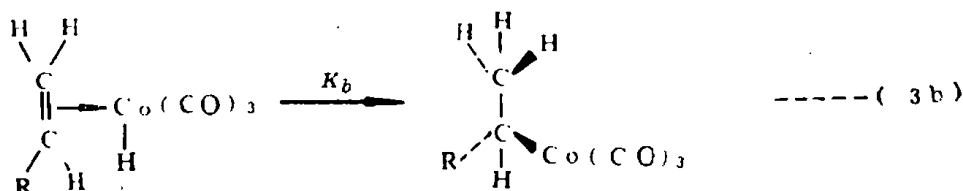
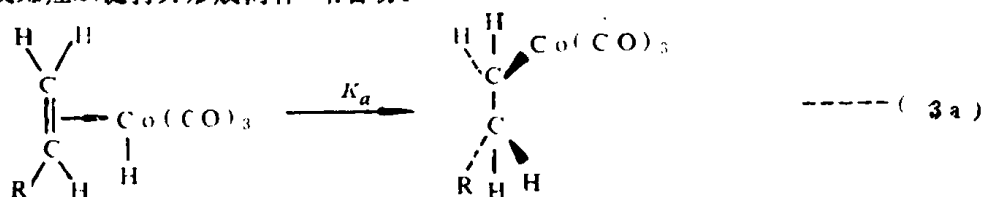
按照上述分析，钴原子参加络合时，有1个未配对的电子轨道和4个空轨道，羰基碳原子上有一对未成键的电子，这就有可能构成在氢的存在下的八羰基二钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 与四羰基氢钴的平衡。



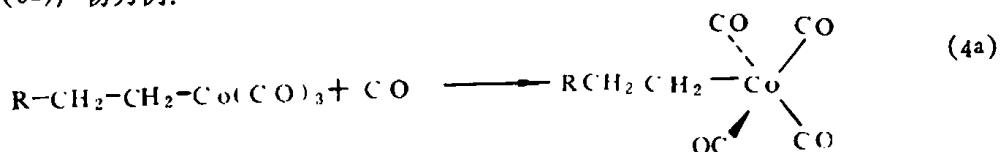
四羰基氢钴是催化反应中的活泼质点，第一步是脱掉1个羰基，形成三羰基氢钴，在钴原子上出现1个空轨道，这个配位不饱和的三羰基氢钴与烯烃进行亲电加成，形成π络合物。



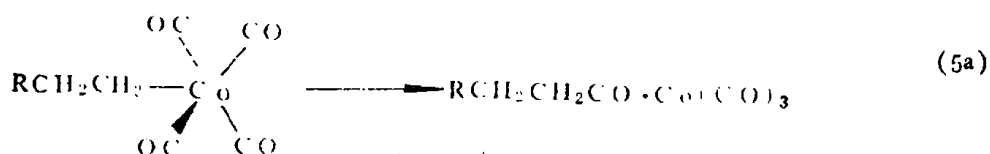
然后使烯烃双键打开形成两种σ络合物。



k_a 与 k_b 将决定醛基进入位置的比例，三羰基钴的σ络合物加1分子一氧化碳，形成四羰基钴络合物。以(3a)产物为例：



四羰基钴σ络合物进行分子内重排：

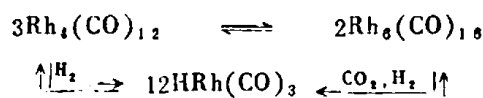


进一步与氢反应生成醛：



按3a路线得到的产品是正构醛，而按3b路线得到的产品是异构醛。反应历程如图4-2所示。

羰基铑催化的反应历程与羰基钴相似，催化的活泼质点是与原始物十二羰基四铑或十六羰基六铑处于平衡状态的三羰基氢铑。



羰基铑催化与羰基钴催化的区别是二者的反应历程中的动力学控制步骤不完全相同(在

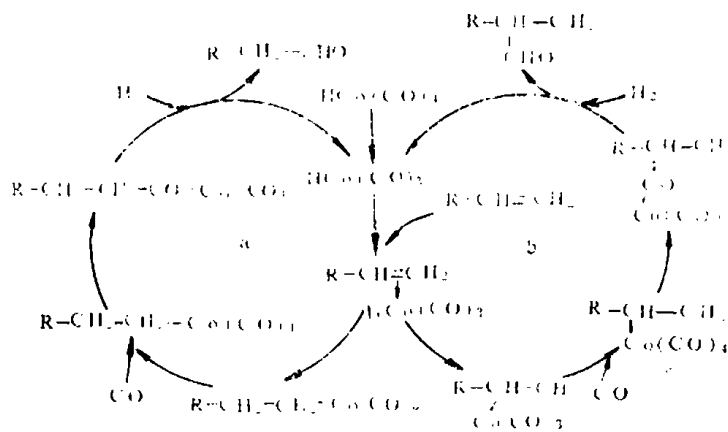
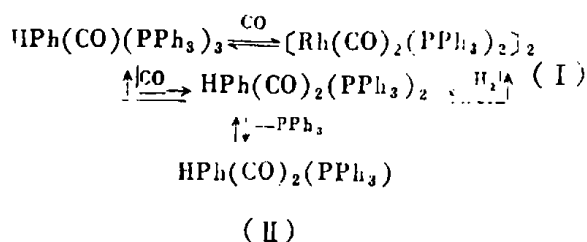


图 4-2 羰基钴催化的氢甲酰化反应历程

4.2.2.2讨论)。

配位体改性的钴和铑催化剂的反应历程与上述两种历程类似,在这方面研究较多的是三苯基膦改性的铑催化体系,它在催化反应中的活泼质点不止1个,催化剂原始物羰基三(三苯基膦)氢铑与一氧化碳形成二羰基二(三苯基膦)氢铑(I)及二羰基三苯基膦氢铑(II),并产生平衡^[22]。



(I) 解离出一个三苯基膦形成(II)、它们都是氢甲酰化的活泼质点,以(I)参加的历程称为缔合路线a、以(II)参加的历程称为解离路线d。历程如图4-3所示。

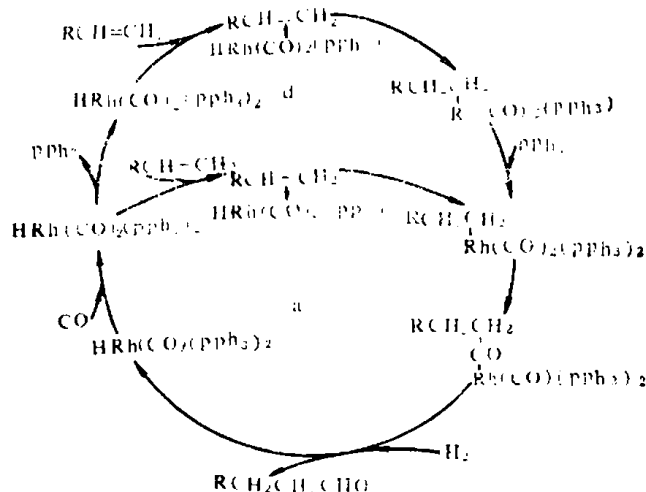


图 4-3 改性的铑催化剂氢甲酰化反应历程

从反应历程不难看出,配位体的浓度高时缔合路线占优势;浓度低时解离路线占优势。由于缔合路线的活泼质点空间位阻较大,有利于生成线型产物,也就是说配位体的浓度高有

利于提高正构醛的选择性。类似情况,当用三酚基膦作配位体时,由红外光谱测出 $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]_3$ 为活泼质点^[23]。

4.2.2.2 反应动力学 氢甲酰基化是一种复杂反应,反应历程步骤很多,控制步骤中还包括可逆过程,因而反应速度常数与烯烃结构,特别是空间位阻有明显关系。

对于未改性的铑催化剂来说,反应速度与物料中溶解的铑的浓度、烯烃的浓度以及氢的分压成正比,与一氧化碳的分压成反比。即:

$$\frac{d[\text{醛}]}{dt} = K \frac{[\text{CO}][\text{烯烃}](p_{\text{H}_2})}{[p_{\text{CO}}]}$$

从动力学关系式分析,一氧化碳的分压低,氢的分压高会加速反应,但由于氢和一氧化碳的摩尔比加大会加剧加氢副反应,因此一般情况下氢与一氧化碳的摩尔比接近1:1。一旦氢和一氧化碳的比例固定,则反应速度与它们的压力变化无关。

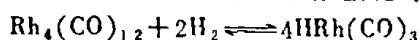
对于未改性的铑催化剂有两种情况^[24]。一种情况是当原料烯烃的反应活性高时,反应速度与烯烃的浓度无关。例如,1-庚烯的动力学方程为:

$$\frac{d[\text{醛}]}{dt} = K \frac{[\text{1-庚烯}]^0 [\text{Rh}](p_{\text{H}_2})}{[p_{\text{CO}}]}$$

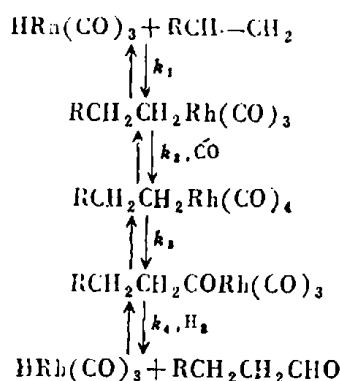
另一种情况是对于不活泼的烯烃来说,反应速度与烯烃的浓度成正比,如环己烯的动力学方程为:

$$\frac{d[\text{醛}]}{dt} = K \frac{[\text{环己烯}][\text{Rh}]^{\frac{1}{2}}(p_{\text{H}_2})}{[p_{\text{CO}}]^0}$$

这种差异可以用控制步骤不同加以解释。如前所述,羰基铑与羰基氢铑有如下预平衡:



反应历程是:



从反应性质来分析,对于不同结构的烯烃, k_2 、 k_3 、 k_4 应该差别不大,而 k_1 则与烯烃的反应活性有明显关系。活性高的烯烃可能 $k_1 \gg k_4$,这时由于 k_4 控制表观速度,动力学关系将与烯烃的浓度无关。从实验中观察到,当原料为1-庚烯时,反应体系中有 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CORh}(\text{CO})_3$,但没有发现有 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$,说明后者没有积累,这与动力学数据吻合。反之,在用活性低的环己烯为原料时,可能是 $k_1 \ll k_4$,这时表观速度受 k_1 控制,则反应速度与烯烃浓度有关。实验发现,当以环己烯为原料,在不太长的反应进程时,在反应物料的红外光谱中可以找到 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$,这一点与动力学数据也是吻合的。

对于铂催化体系,它类似于铑催化的络合路线,其活泼质点是 $[\text{H}(\text{Pt}(\text{CO}) \cdot (\text{PPh}_3))\text{SnCl}_3]$,

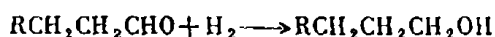
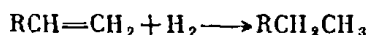
动力学关系式是:

$$\frac{d[\text{辛醛}]}{dt} = K \frac{[PI]^{1.5} [1-\text{庚烯}] [p_{H_2}]}{[p_{CO}]^{0.5}}$$

4.2.3 氢甲酰基化的影响因素

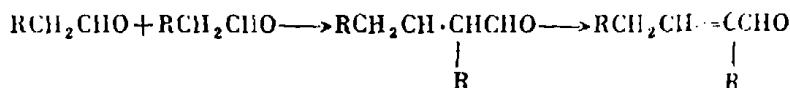
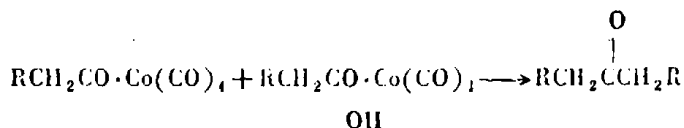
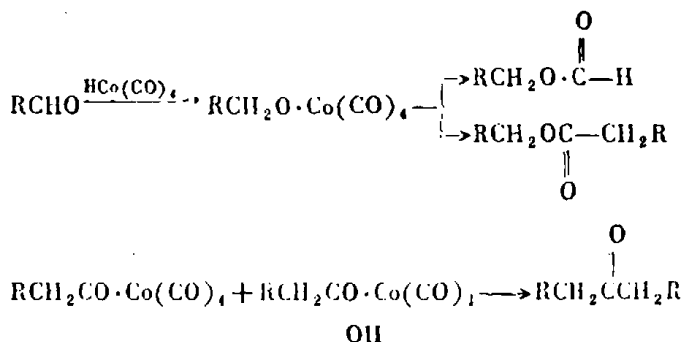
氢甲酰基化反应伴随着很多副反应，为了加快主反应，抑制副反应，需要正确控制反应条件。当催化剂和助催化劑确定后，反应的温度、压力及氢气与一氧化碳的配比都会影响反应结果。

4.2.3.1 氢甲酰基化的副反应 在羰基金属存在下, 烯烃与一氧化碳和氢气作用, 除氢甲酰基化以外, 副反应主要包括烯烃的异构化、烯烃被加氢和生成的醛被还原为醇。



上面两种加氢副反应与催化剂的组成关系较大,如改性的钴催化剂容易发生加氢副反应。另外,氢气的摩尔分数高也容易引起加氢。

除此以外，还会发生另外一些副反应，如生成烷基甲酸酯、酮及缩合物。



当烯烃的量减少，一氧化碳和氢的分压增大，还会引起甲烷化，产生的热量又会引起系统的温度升高，导致副反应加剧。

4.2.3.2 温度的影响 提高反应温度可以提高反应速度常数,但会使选择性下降,即生成正构醛和异构醛的速度常数比 k_a/k_i 随温度提高而变小。这种倾向对于未改性的钴,配位体改性的钴以及铑催化剂都存在。从催化剂的稳定性来分析,羰基钴的稳定性与温度及一氧化碳分压的对数值 $\log p_{CO}$ 有直线关系,如图4-4所示。

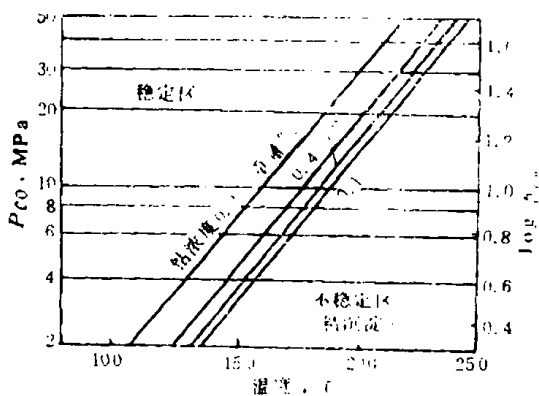


图 4-4 羰基钴的稳定性与温度及CO分压的关系

在上图中钴溶解度曲线的左上方是稳定区，在稳定区，催化剂以羰基钴和羰基氢钴的形式溶解在反应液中起催化作用；在曲线的右下方为不稳定区，钴沉淀出来失去催化能力。从图中可以看出，羰基钴的稳定浓度限与温度成反比，与一氧化碳分压的对数值 ($\log p_{CO}$) 成正比。

此外，醇和缩合物的生成量也随温度的升高而增加。因此，各类不同的催化剂都有各自的适宜温度范围。

4.2.3.3 压力的影响 由动力学方程式可以看出，氢的分压与一氧化碳的分压对反应速度有相反的影响。增加 P_{H_2} 可以加快反应，在一定范围内也可提高正构醛的选择性，但氢与一氧化碳的摩尔比不能过大，否则会使加氢副反应加剧。当氢与一氧化碳的摩尔比确定以后，系统的总压对反应速度不存在明显的直接影响。但总压的提高会使未改性的羰基钴在物料中的溶解度增大，从而对加快反应速度有利。

系统总压力对正构醛的选择性有较明显的影响，对于未改性的羰基钴催化剂，反应压力和温度对正构醛含量的影响见表4-4。

表 4-4 总压力(CO:H₂=1:1)和反应温度对正丁醛生成的影响

温 度 ℃	催化剂浓度 %(重)	在下述压力 (MPa) 下正丁醛的百分含量							
		25	50	75	100	125	150	200	250
100	5.0	81.4	83.1	—	84.0	—	80.7	79.6	79.0
150	1.0	74.0	80.1	82.1	80.5	79.9	—	71.3	70.1
160	0.1	56.5	66.1	76.9	76.7	76.7	73.0	69.7	67.2
200	0.01	55.2	57.1	61.4	70.5	72.4	70.9	69.4	67.5
250	0.001	—	55.5	—	61.9	—	64.9	67.5	62.1

从上表可以看出，总压力的提高会使正构醛含量增加，达到一定压力后，增加的趋势减小，甚至会下降。

采用改性的羰基钴催化时，总压的提高会使正构醛的选择性下降，见表4-5。

表 4-5 系统总压力与正构醛/异构醛比例的关系^①

总压, MPa	0.7	1.75	3.5	7.0	10.5	14	17.5
正/异比	87	80	75	72	72	70	69

①催化剂：HRL(CO)(P(OAr)₃)₂；原料：1-辛烯；CO:H₂=1:1。

此外，过高的压力会增加一氧化碳对设备的腐蚀，同时对设备加工的要求和动力消耗都将提高，因此氢甲酰基化的工业装置的操作压力都控制在100MPa以下。采用改性的钴催化剂时，总压力一般控制在5MPa以下；采用膦配位体改性的钴催化剂，控制在5~10MPa；采用未改性的钴催化剂，则控制在25~30MPa。

4.2.3.4 溶剂及其他影响因素 进行氢甲酰基化反应可以不用溶剂，但有时也使用溶剂，这样做的优点是有些溶剂容易溶解一氧化碳和氢气，有利于反应中的传质。另外，借助溶剂的热容能吸收部分反应热，使反应温度趋于平稳，特别是对间歇操作有利。试用过的溶剂有苯、甲苯、醇类、酮类、酯类、烷烃以及反应中生成的异构醛。

一般说来，溶剂的极性越大，越能加速反应。例如表4-6所列出的部分数据。

另外，在某些情况下极性溶剂对增加正构醛的选择性也有效。

采用异丁醛为溶剂进行丙烯的氢甲酰基化可抑制异丁醛的生成。但是将异丁醛循环使用会增加其他副反应，消耗一部分正丁醛。

表 4-6 溶剂对各种原料的氢甲酰基化速度的影响

溶 剂	氢 甲 酰 基 化 的 相 对 反 应 速 度				
	1-己烯	2-己烯	环己烯	丙烯酸甲酯	丙烯腈
苯	32	9.2	6.7	41.8	12
丙酮	34	9.1	6.1	59.5	23
甲醇	54	9.2	8.9	157	80
乙醇			8.7	186	123
甲乙酮			5.7	39.1	

除上述温度、压力、溶剂以外，连续反应的停留时间过长，间歇操作的反应深度过大，都会导致反应速度减慢和主反应的选择性下降。

4.2.4 氢甲酰基化反应的应用

各种烯烃的同系物及官能团取代的烯烃，如不饱和的醇、醚、醛、酮、酯、氰基物和部分卤化物，在适当的条件下都能程度不同的发生氢甲酰基化。在这个反应中，特别是铑催化剂的适用范围较广。各种不饱和化合物在改性的羰基铑催化下吸收气体的相对速度见表 4-7。

表 4-7 某些不饱和化合物氢甲酰基化的相对速度

反 应 物	相 对 速 度	反 应 物	相 对 速 度
丙烯酸	2.00	丙烯基苯	1.01
丙烯基-苯基醚	1.64	1-己烯	1.00
苯乙烯	1.23	1-庚烯	0.99
1,5-己二烯	1.21	1-十二烯	0.90
4-乙烯基环己烯	1.20	乙酸乙烯酯	0.21
邻丙烯基苯酚	1.14	环辛烯	0.07
1-戊烯	1.06	乙基乙烯基醚	0.06
丙烯腈	1.06	dl-萜二烯	0.03

含卤素的烯烃，如氯丙烯在氢甲酰基化时，能使钴和铑催化剂中毒；而全氟代烯烃或芳环上氯代的芳香族侧链的烯烃则不会使催化剂中毒，可以正常进行氢甲酰基化反应。

4.2.4.1 各类烯烃的氢甲酰基化 各类烯烃氢甲酰基化的反应活性是：苯乙烯>直链端烯>直链内烯>支链端烯>支链内烯。某些烯烃以羰基钴催化进行氢甲酰基化的相对速度见表 4-8^[25]。

由表 4-8 可以看出，烯烃碳链的长短对反应活性的影响不明显。羰基铑催化时也有类似规律。但碳链长的烯烃可能生成较多的异构醛，因为在氢甲酰基化之前有可能发生双键的转移。

带支链的不饱和碳原子难以引入醛基。例如，异丁烯几乎全部生成 3-甲基丁醛；2,3-二甲基-2-丁烯不论用钴或铑催化剂氢甲酰基化时，得到的产品几乎全是 3,4-二甲基戊醛。2,4,4-三甲基-2-戊烯得到的是 3,5,5-三甲基己醛^[26]。

上述例子除了说明醛基难以进入带有支链的碳原子上外，还表明氢甲酰基化之前发生了

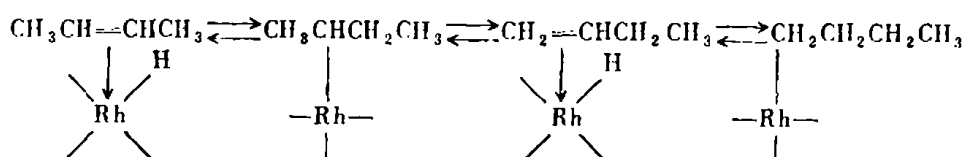
表 4-8 各类烯烃氢甲酰基化的相对反应速度常数 k

烯 烃			烯 烃		
直 链 端 烯	1-戊烯	1.03	环 烯	环戊烯	0.39
	1-己烯	1.00		环辛烯	0.16
	1-庚烯	1.01		4-甲基环己烯	0.074
	1-辛烯	0.99	支 链 端 烯	2-甲基-1-戊烯	0.12
	1-癸烯	0.97		2,4,4-三甲基-1-戊烯	0.072
	1-十四烯	0.95		2,3,3-三甲基-1-戊烯	0.064
直 链 内 烯	2-戊烯	0.32		蒎 烯	0.033
	2-己烯	0.27	支 链 内 烯	4-甲基-2-戊烯	0.25
	2-庚烯	0.29		2-甲基-2-戊烯	0.074
	3-庚烯	0.30		2,4,4-三甲基-2-戊烯	0.035
	2-辛烯	0.28		2,3-二甲基-2-丁烯	0.020
环 烯	环戊烯	0.34		2,6-二甲基-3-庚烯	0.094
	环己烯	0.088			

双键转移。钴催化剂比铑催化剂更容易引起分子内双键转移，无论钴催化还是铑催化，一氧化碳分压的提高都可以抑制双键转移的发生。用氘代的2-丁烯($\text{CD}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)进行氢甲酰基化实验表明，钴催化和铑催化得到的都是线型戊醛，只是得到的三种氘代戊醛的含量不同^[27]。

	铑催化	钴催化
$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	75%	52%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CHO}$	23%	23%
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHDCHO}$	2%	25%

上面的数据表明，铑催化时由于分子内氢转移，有动力学同位素效应 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 3$ ；而钴催化时则观察不到同位素效应。铑催化时的双键转移可以用 π 络合物— σ 络合物的可逆过程加以解释。

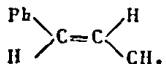


氢甲酰基化时除了发生分子内氢转移以外，还会发生氢分子与有机物分子间的氢交换^[28]。

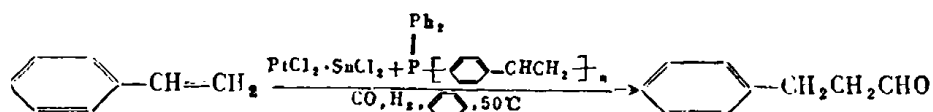
苯乙烯的反应活性很高，甚至超过直链端烯烃，反应时生成 α -、 β -两种异构体。异构体的分布与温度关系较大，低温有利于生成 α -异构体；温度高 β -体含量有所增加。几种苯基烯烃以羰基钴催化，在8MPa压力下氢甲酰基化时，异构体的分布与温度的关系见表4-9。

表 4-9 反应温度对苯基烯烃氢甲酰基化异构体分布的影响

烯 烃	反应温度, $^{\circ}\text{C}$	反应时间, h	α -醛, %	β -醛, %	γ -醛, %
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$	60	20.5	87	13	
	80	14.0	78	22	
	110	1.5	65	35	

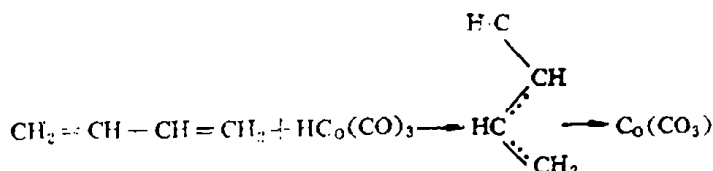
烯 烃	反应温度, °C	反应时间, h	α-醛, %	β-醛, %	γ-醛, %
$\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	45	119.0	42	8	50
	60	20.0	33	8	59
	110	1.5	12	13	75
	60	24.0	95	1	4
	110	12.0	60	8	32

采用膦配位体桥接聚苯乙烯的改性铂催化剂与均相催化剂比较,前者端位选择性好,可达95%,但反应活性低于均相催化剂⁽³⁰⁾。



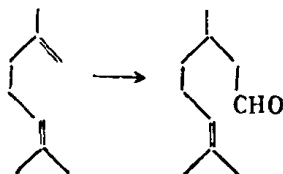
不同的环烯表现出不同的反应活性。环己烯活性很低,例如,4-乙烯基环己烯在羰基钴催化下,100°C时氢甲酰基化,得到47%的单醛,而且醛基都连在侧链上⁽³¹⁾。环戊烯和环庚烯的反应活性却比直链内烯高,这可能与环上双键的张力有关。

双烯烃,特别是共轭双烯烃,在氢甲酰基化的同时,容易发生双键的加氢。1,3-丁二烯的氢甲酰基化受到人们的重视,工业上希望能通过此反应制造有价值的己二醛,再进一步转变成己二酸或己二胺。但实际上比较困难,丁二烯用钴催化时得到的是各种饱和单醛的异构体,原因是羰基钴可能与烯烃形成下面的 π 络合物。

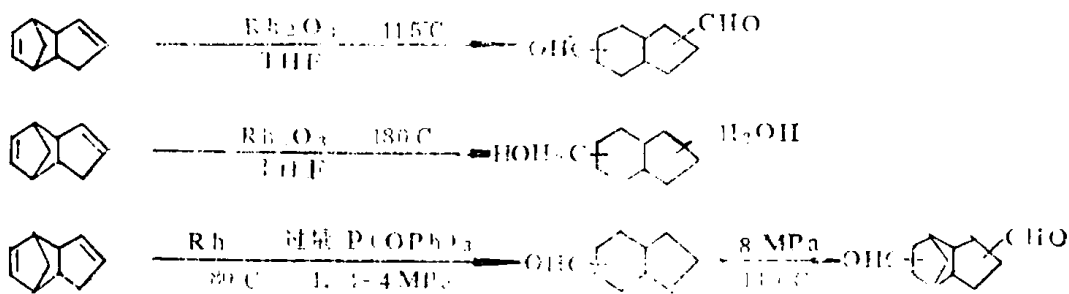


这种络合物进一步发生氢甲酰基化得到各种单醛的异构体。有人用三苯基膦配位体改性的钴催化剂在过量的三苯基膦存在下进行丁二烯的氢甲酰基化,可以得到二醛。由于这种催化剂不容易使烯烃异构化,因此在125°C、20MPa压力下氢甲酰基化的收率可达80~90%。产品中含有58%的单醛和42%的二醛,二醛加氢物中含9%的1,6-己二醇。1,3-戊二烯在类似条件下也可得到二醛。环辛四烯在类似条件下可以得二元或多元醛⁽³²⁾。2-甲基丁二烯和环戊二烯在钴催化下都只能得到单醛。为了向共轭双烯中引入第二个醛基,可以将所制得的不饱和单醛先转变为缩醛,然后进行第二次氢甲酰基化,这种方法将在下一节中讨论。

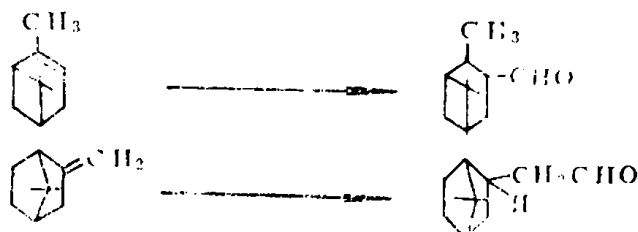
非共轭双烯,特别是双键距离较远的双烯,较容易制得双醛。如1,5-己二烯在钴催化下可生成辛二醛的各种异构体;2,6-二甲基-1,5-庚二烯在钴或镍催化下可生成3,7-二甲基-6-辛烯醛(香茅醛)。



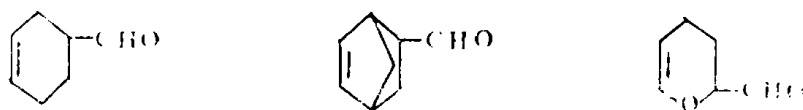
双环双烯与非共轭双烯类似，有可能保留一个双键不被氢甲酰基化。例如，双环戊二烯在不同条件下可得到不同产物。



一些天然精油及其裂解产物蒎烯和蒎烯类，也可以进行氢甲酰基化，如：

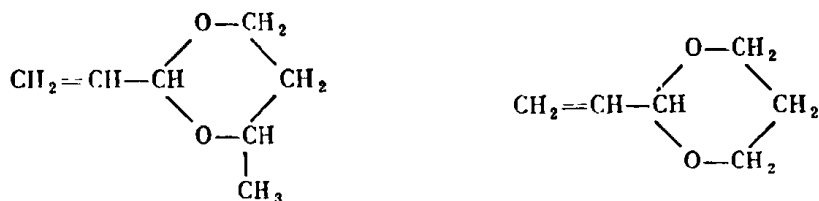


4.2.4.2 不饱和醛、酮、酯的氢甲酰基化 不饱和醛和酮的反应难易主要取决于双键与羰基是否处于共轭位置。如果双键与羰基不处在共轭位置，则可以得到二元醛，如4-戊烯-1-醛用改性的铑催化剂催化得到的是二元醛，收率达78%。有些环状的不饱和醛也可以生成相应的二元醛，这些化合物是：



与羰基共轭的不饱和化合物，特别是 α, β -不饱和醛和酮，如丙烯醛、丁烯醛、肉桂醛及乙烯基甲基酮等在氢甲酰基化条件下，主要发生加氢反应，生成饱和醛或酮。

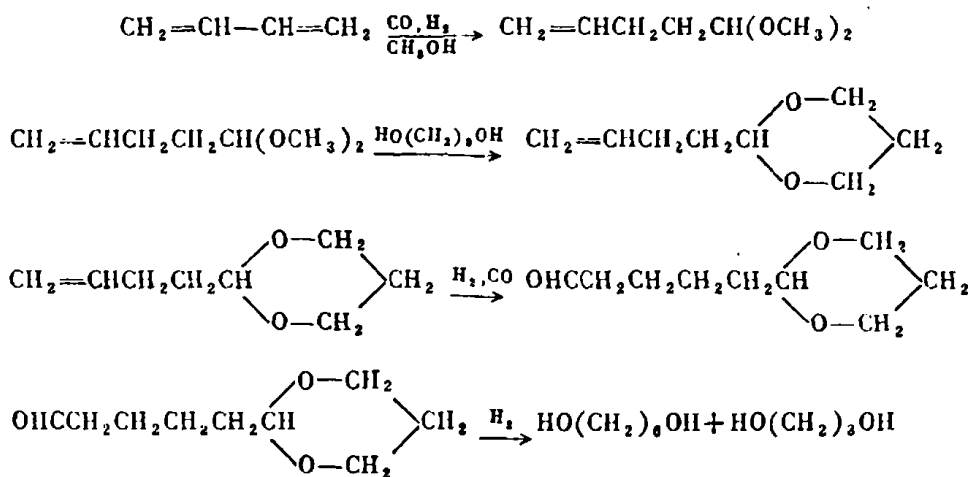
为了使不饱和醛引入第二个醛基，可以将不饱和醛先制成缩醛或酯，缩醛或酯可以较顺利地进行氢甲酰基化，将得到的产物水解即是二元醛。如丙烯醛的环状缩醛可发生上述反应。



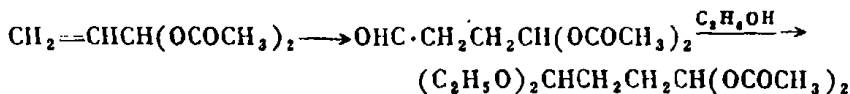
采用羰基钴为催化剂，在 110°C 、 20 MPa 进行上述缩醛的醛基化，总收率为55~60%，正/异比为2:1。改用膦配位体改性的钴催化剂在 150°C 、 $7\sim 8\text{ MPa}$ 条件下反应，则收率可达90%，且产物以正构醛为主。使用膦配位体改性的铑催化剂也可以得到好的结果。

上节中提到的向共轭双烯中引入两个醛基的方法也是基于上述原理。如丁二烯可以先在甲醇存在下，用改性的羰基铑催化，制得不饱和的二甲基缩醛，再使之转化为环状缩醛，然

后以改性的羰基钴为催化剂进行第二次氢甲酰基化，产物加氢后即得到己二醇^[33]。反应式如下：

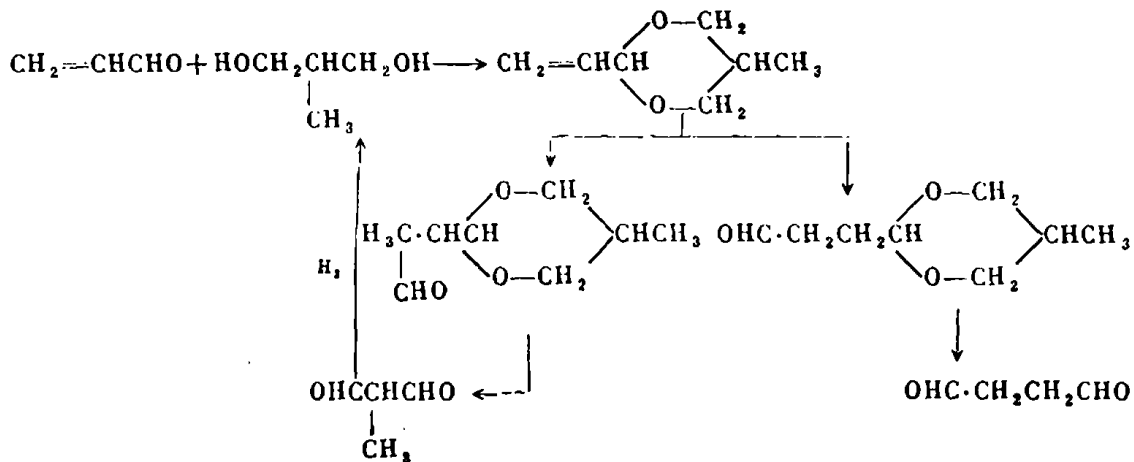


丙烯醛衍生的丙烯二醇的二酯化物也可以进行氢甲酰基化。如丙烯二醇二乙酯在羰基钴催化下在乙醇中氢甲酰基化, 得到二乙基缩醛及其他各种复杂产物⁽²⁴⁾。



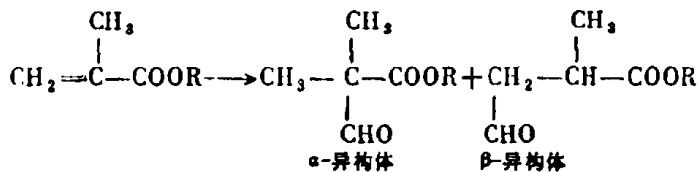
其中二乙基缩醛只占45%。在类似条件下,除乙醇外,如加入过量的原甲酸乙酯,则副反应减少,正构二乙基缩醛的收率可提高到80%。

丙烯醛及其缩醛的氢甲酰基化之所以受到重视,是由于正构产物1,4-丁二醛可用来合成1,4-丁二醇。丙烯醛的环状缩醛是利用氢甲酰基化的副产物异构醛制得的。



不饱和酯（包括不饱和酸的酯和不饱和醇的酯）都比较容易进行氢甲酰基化。

不饱和酸的酯以丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯研究较多。例如，甲基丙烯酸酯的氢甲酰基化：



上述反应的特殊之处是可以在叔碳上引入醛基,即生成 α -异构体,这可能是极性效应造成的。随着反应条件的变化,得到的异构体比例不同。丙烯酸乙酯在钴催化下 140°C 、 30MPa 条件下 β -异构体的比例大于90%。当温度升至 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$,生成的醛被进一步加氢得到内酯。

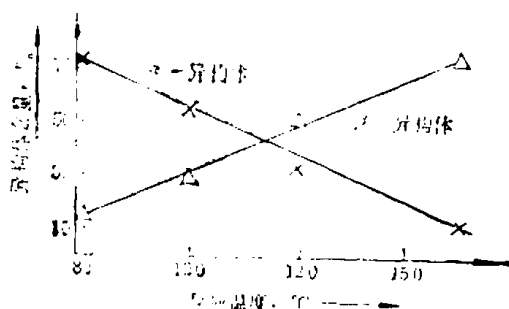
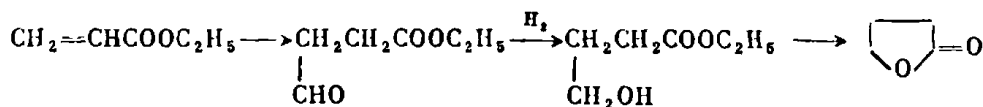
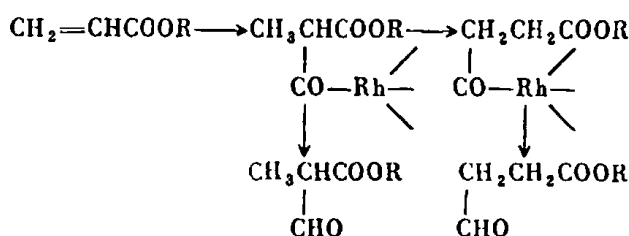


图 4-5 甲基丙烯酸甲酯氢甲酰基化异构体分布与温度的关系

得到 β -醛。

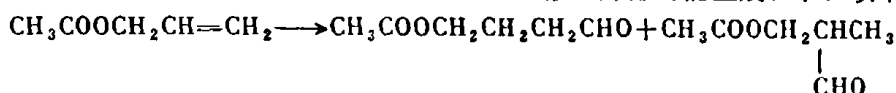
当用铑催化时, α -和 β -异构体的生成量受温度影响较明显,低温有利于生成 α -异构体。甲基丙烯酸甲酯以 Rh_2O_3 为催化剂,在 10MPa 氢甲酰基化时 α -、 β -异构体的分布与温度的关系见图4-5。

用各种三烷基膦改性的铑催化剂在过量配位体存在下反应,以 α -产物为主。为解释这种实验结果,有人提出,反应可能首先形成 α 位的 σ 络合物,它可以加氢生成 α -醛,也可以在加氢之前发生重排,生成 β 位 σ 络合物,加氢后得到 β -醛。



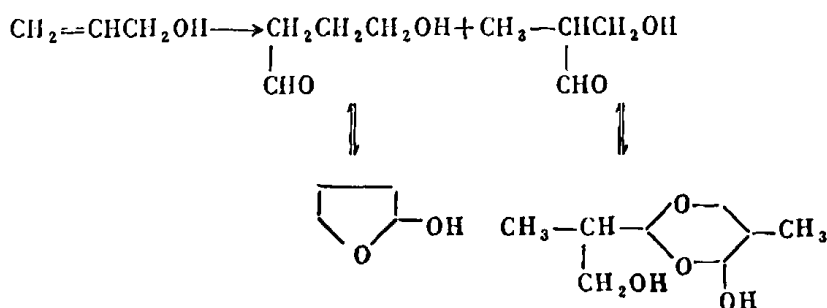
高温可以加速重排,使 β -异构体增加,低温高压和加入过量配位体能够抑制重排,使 α -异构体增多。各种丙烯酸、丁烯酸、丁烯二酸、十二碳烯酸以及十八碳烯酸的酯类,都可进行氢甲酰基化,收率可达65%以上。

不饱和醇的酯也比较容易发生氢甲酰基化,如乙酸丙烯酯可能生成 γ -和 β -异构体。

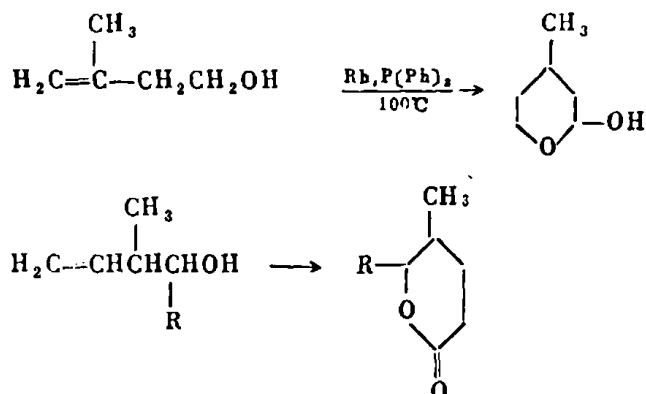


γ -异构体氢甲酰基化产物可用来生产1,4-丁二醇。

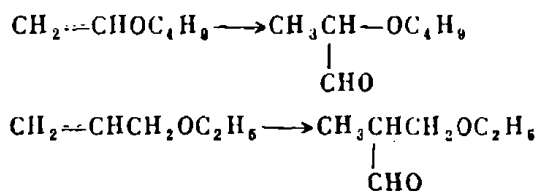
4.2.4.3 不饱和醇和醚的氢甲酰基化 不饱和醇在氢甲酰基化条件下很容易发生异构化而转变为饱和醛,因而羟基醛的收率很低。羟基与双键距离越近,这种异构化越容易发生。只有当采用体积较大的三苯基膦配位体改性的铑催化剂时,由于它能抑制异构化,羟基醛的收率才较高。如双键在2位、3位和4位的戊烯醇-1,用三苯基膦配位体改性的羰基铑为催化剂,在 110°C 、 20MPa 条件下反应,可以得到相应的羟基醛,收率达80%。另外还应指出,不饱和醇的氢甲酰基化反应产物容易发生缩醛化,使产物成分复杂。例如:



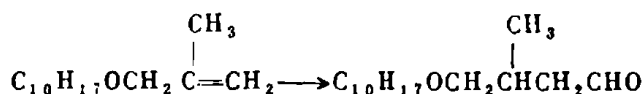
又如^[35, 36]：



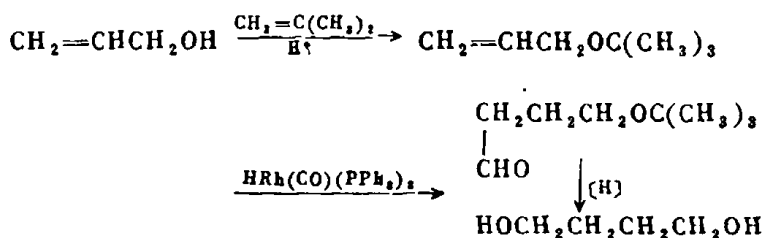
不饱和醚氢甲酰基化时，醛基优先进入与氧原子邻近的不饱和碳原子上。例如：



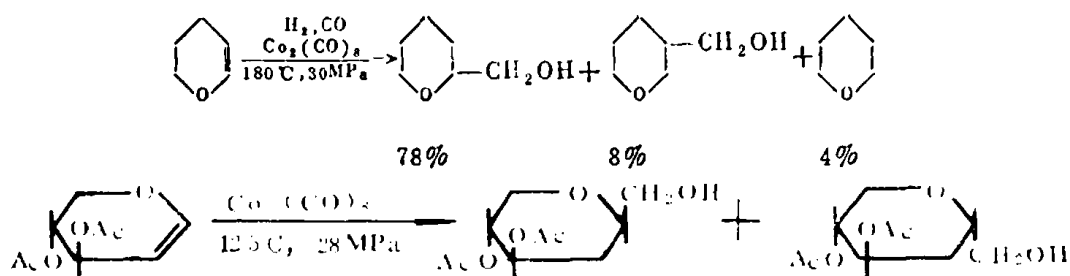
但是，当与氧原子相近的不饱和碳上有取代基时，则醛基将进入另一个碳原子。例如，异苄基甲基代丙烯醚氢甲酰基化时，醛基进入端位^[37]。



近期有报道，当将丙烯醇与异丁烯的醚化产物在三苯基膦改性的羰基钴催化下进行氢甲酰基化时，可将产物进一步加氢制得1,4-丁二醇^[38]。

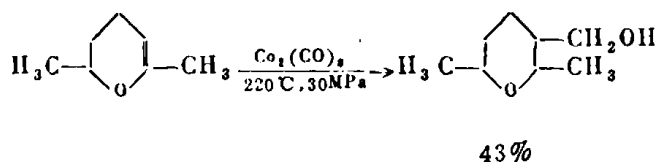


环状不饱和醚在羰基钴催化下氢甲酰基化，醛基也较容易进入氧原子的邻位，在这种条件下生成的醛继而还原为醇。

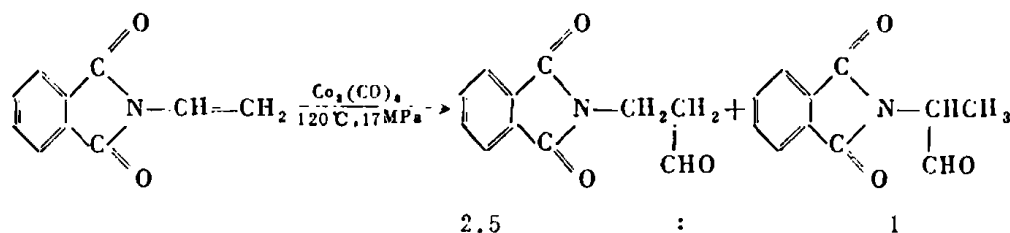


式中 $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{CO}-$

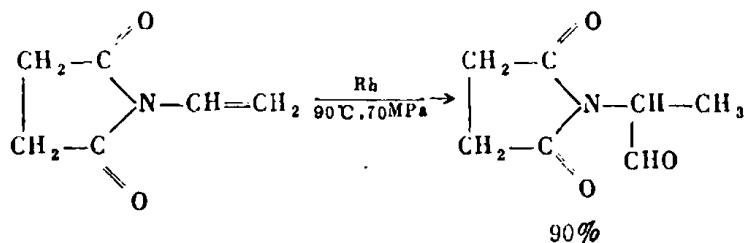
当氧原子的 α 位被甲基取代时，醛基进入氧原子的 β 位，而不是与甲基相连的 α 位，但条件较高。



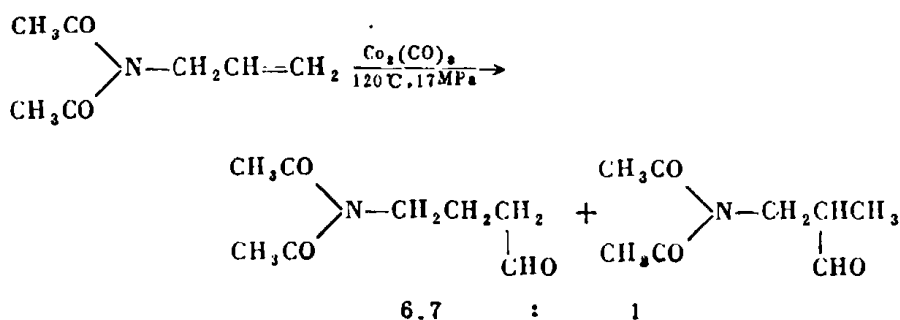
4.2.4.4 含氮不饱和化合物的氢甲酰基化 不饱和的叔胺或N,N-二酰基胺，即氮原子上不含氢的N-烯基可以发生氢甲酰基化，而且收率很高。例如，N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺的氢甲酰基化收率可达78%。



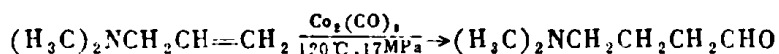
用铑催化的氢甲酰基化反应，在低温高压下醛基倾向于加到与氮原子相近的不饱和碳原子上。例如：



N,N-二酰基丙基胺也可以氢甲酰基化，收率87.2%。



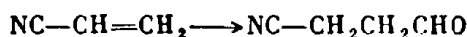
N,N-二甲基烯丙基胺在羰基钴或羰基铑存在下可以氢甲酰基化, 收率可达87%^[39]。



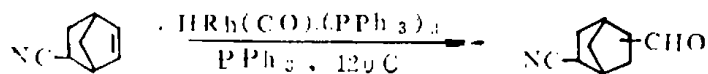
不饱和腈也可以进行氢甲酰基化。如丙烯腈以羰基钴为催化剂, 氢气/一氧化碳摩尔比为1:1, 反应温度120~130℃, 主产物是β-氰基丙醛。而当以苯为溶剂, 氢气/一氧化碳比为2:1, 反应温度提高到200℃时, 主产物是γ-氰基丙醇。

以丙烯腈为原料, 通过氢甲酰基化等一系列反应合成谷氨酸, 是人工合成氨基酸较为典型的例子, 这条路线已在工业装置上用于合成味精。具体过程包括氢甲酰基化、氰基氨基化、水解及光学拆分等步骤。见11.8.4.5。

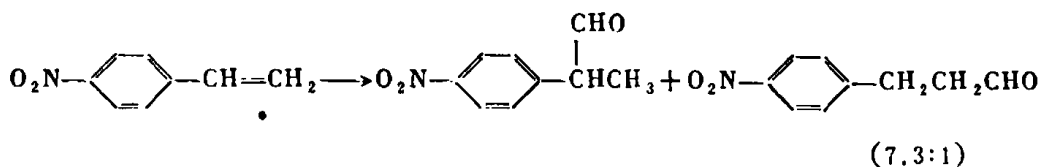
丙烯腈氢甲酰基化时, 为避免丙烯腈的聚合, 反应在丙酮或其他溶剂中进行, 钴催化剂用量为1%摩尔, 反应条件120~130℃、20MPa, 收率达82%。未反应的丙烯腈可以回收^[40, 41]。



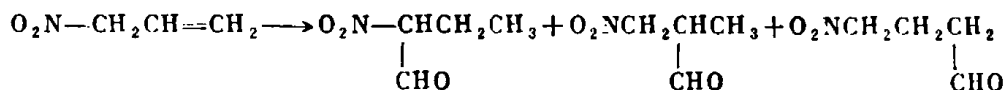
氰基取代的环状烯烃也可以进行氢甲酰基化^[42]。



硝基取代的不饱和烃在羰基铑催化下可以顺利地进行氢甲酰基化, 且硝基不被还原, 收率达96%。



硝基丙烯的氢甲酰基化收率高达96%, 得到的是三种异构体的混合物。



4.2.5 氢甲酰基化工艺

4.2.5.1 氢甲酰基化工艺过程概述 对于大吨位的氢甲酰基化产品大多采用连续化工艺, 小吨位产品则采用间歇操作。氢甲酰基化的生产过程可以分为催化剂制造、氢甲酰基化反应、反应物料与催化剂分离、催化剂的循环与再生以及粗产品的分离与精制等工序。

催化剂的制备可以在氢甲酰基化反应器中进行。将金属钴或钴的化合物与烯烃一起加到反应器中, 在压力下与一氧化碳及氢气作用, 生成的羰基钴溶于液体物料中并起催化作用。也可以在反应器之前加一个催化剂制备器。例如, 三苯基膦配位体改性的铑催化剂就是先将铑溶于过量的三苯基膦中, 然后再与分馏产物时得到的高沸点副产物混合后送入反应器。

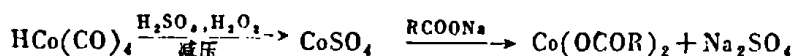
氢甲酰基化反应器多为返混型。间歇反应可以用釜式或塔式设备; 连续反应则多采用塔式设备, 一般为单塔, 也可以多塔串联; 多数情况下不加搅拌器。反应时, 催化剂溶解在液体烯烃或配制的烯烃溶液中。一氧化碳和氢气在物料中能少量溶解, 借助于过量的一氧化碳和氢气鼓泡能使物料混合。为了加强传质, 反应器的下部可以加气体分布器, 一氧化碳和氢气需要过量2~3倍。为减少副反应, 一氧化碳与氢的摩尔比一般为1:1。氢甲酰基化是大量

放热的反应，反应热为117~147kJ/mol，因此必须有足够的冷却面积，可以采用夹套也可以加各种冷却管。为减少包括醛缩合在内的副反应，一般不使烯烃全部转化，或将分馏塔出来的高沸点副产物加到反应器中，以使生成的醛得到稀释。

连续化过程中催化剂循环是各种工艺的关键。最初的办法是将沉积有金属钴的硅藻土粉末悬浮在液相中，在压力下通入一氧化碳、氢气和烯烃，使钴转化为羰基钴并溶于液相，由此完成催化作用。已失去钴的硅藻土与反应物料一起流入另一设备中，经降压并通入氢气使羰基钴又转变为金属钴重新沉积在硅藻土上，并与物料分离后重新进入反应器。

此后，又提出所谓“双塔法”或称为“三合一系统”。这种系统包括三个耐压设备，其中两个塔内装有不移动的浮石填料，第三个是空心的装有冷却系统的泡罩塔。两个填料塔的作用分别是制备羰基钴和分解羰基钴，它们交替使用。操作时将溶剂和部分一氧化碳、氢气通入装有浮石填料的制备塔，浮石上的金属钴被溶解为羰基钴，随溶剂进入反应器，反应器出来的物料经减压阀进入装有浮石填料的分解塔，并通入氢气使羰基钴变为金属钴沉积在浮石上。这样可使催化剂制备塔中浮石上的金属钴逐渐减少，分解塔中浮石上的金属钴逐渐增加，经过一段时间后制备塔和分解塔互换使用。这种方法的缺点是设备投资大。

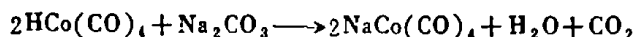
所谓的“盐法”或“环烷酸盐法”是目前最通用的方法，其原理是钴以盐的形式而不是以金属状态参加再生循环。为了使-1价的羰基钴转变为+2价的钴需要使用氧化剂，氧化剂可以是过氧化氢、甲酸或空气。工艺过程是：将从反应器出来的物料经过节流阀减压后送入氧化器，同时往其中加入过氧化氢和硫酸溶液，在氧化器中羰基钴转化成硫酸钴进入水相，水溶液与粗产品分层分离后，加入环烷酸钠或其他物质使钴盐由水溶性变成油溶性或沉淀析出，再把它溶于烯烃或溶于由分馏塔蒸出的副产高沸点液体中，然后压入羰基钴发生器中循环使用。钴在循环过程中的变化如下：



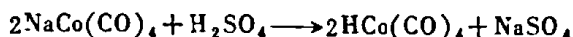
硫酸和环烷酸钠可以用乙酸、甲酸代替，生成的乙酸钴水溶液与烃类溶剂混合，并在压力下通入一氧化碳及氢气，生成的羰基钴溶于烃类溶剂中参加循环。

类似上述原理，用空气代替双氧水和无机酸使羰基钴氧化成2价钴，蒸出粗产物后直接去循环的方法，称为空气氧化法。这种方法工艺比较简单，不需额外加酸和氧化剂，因而得到人们的重视。具体条件将在下节反应实例中叙述。

另一种催化剂循环方式是均相法。在这种方法中羰基金属的氧化态保持不变，为此，循环系统必须保持在压力下操作。由氢甲酰基化反应器出来的物料在气液分离器中分出过剩的一氧化碳及氢气以后，不经节流减压直接送到中和器，与逆向流动的碳酸钠水溶液反应，使油溶性的羰基氢钴转变为水溶性的羰基钴钠盐而进入水相。



在分离器中粗醛与钠盐水溶液分离，羰基钴钠盐水溶液在酸化器中与硫酸反应重新生成羰基氢钴而溶入有机相。



分出硫酸钠溶液后，羰基钴重新进入反应器。这种方法的特点是整个系统不会出现非均相，可以保持催化剂以最活泼的型式参加催化反应，缺点是整个系统必须是耐压的。

另一种方法是，既不需要羰基催化剂的制备器，也不需要氧化塔，从反应器出来的液体物料直接送往闪蒸器，在低压或较高压力下将易挥发的产品蒸出，催化剂溶液由塔底排出，

送去循环。用这种方法催化剂损失很小，这对于用羰基铑系催化剂进行低碳烯烃的氢甲酰基化是很有意义的。

4.2.5.2 反应实例 虽然上述的催化剂循环方法中提到了羰基钴，改性的羰基钴以及羰基铑催化体系，但由于铑很贵，改性的羰基钴催化剂活性低，而且加氢副反应严重，因此，目前绝大多数氢甲酰基化过程使用的仍然是传统的羰基钴法，并且多采用蒸发-盐法循环系统。一种典型的连续化工艺如下。

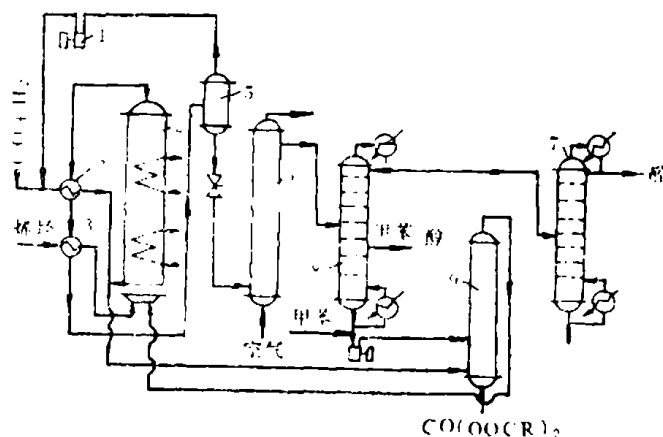


图 4-6 羰基钴催化的氢甲酰基化流程图

1—压缩机；2,3—换热器；4—反应器；5—分离器；
6—氧化塔；7,8—蒸馏塔；9—羰基钴制备器

一氧化碳-氢气混合气，其中包括新鲜的合成气和循环气，压缩后经换热器2预热后送至催化剂制备器9，与由蒸馏塔8底部排出的溶有钴盐的液体和新补充的钴盐，以及溶剂甲苯在170~180℃反应，制成的羰基钴送至反应器4。往反应器4中同时送入预热的烯烃及一氧化碳-氢气混合气，在110℃~160℃、25~30MPa下反应，得到醛和副产醇。反应热由水冷却器移出，生成物经换热器2和3到气液分离器5，分出一氧化碳-氢气和部分未反应的烯烃。液体经节流阀使压力降至0.2~0.4MPa然后进入氧化塔6，保持在40~70℃，由底部通入少量空气。这时部分醛被氧化为过氧酸，它进一步将羰基钴氧化为正2价的有机酸钴。塔顶排出的气体是贫氧的空气以及原来在压力下溶于反应物中的一氧化碳、氢气及烯烃，同时还夹带一些生成的醛，这部分气体经过吸收处理后排放。由氧化塔出来的液体送至蒸馏塔8，在塔顶蒸出粗醛。中间馏分是甲苯和副产的醇。由塔底分出钴盐，与补充的钴盐及甲苯一起送至羰基钴制备器9。粗醛在分馏塔7进一步分馏。

以改性的羰基铑为催化剂的氢甲酰基化工艺流程如图4-7所示。

开车时将全部量的铑溶于过量的三苯基膦，然后再把它们溶于过程中分出的重组分内，反应系统中铑的浓度保持在250~400ppm，三苯基膦与铑的摩尔比大于10:1。为防止铑催化剂中毒，各种原料在进入反应器之前需要在净化器1和2中先进行吸附净化，然后由下部通过分布器进入反应器3。反应器装有搅拌器和水冷夹套，反应温度控制在100±0.5℃，压力为2.8~3.1MPa，单程转化率为30%左右。反应器上部排出的物料经除雾器5和冷却器冷凝后进入气-液分离器6，由反应器下部排出一部分催化剂在催化剂再生器9处理后送回反应器。分离器6上部排出的气体是未转化的烯烃，一氧化碳及氢气。它们一部分经压缩机4返回反应器，其余排放。分离器下部出来的液体在必要时部分返回反应器，其余的大部分经气提塔7

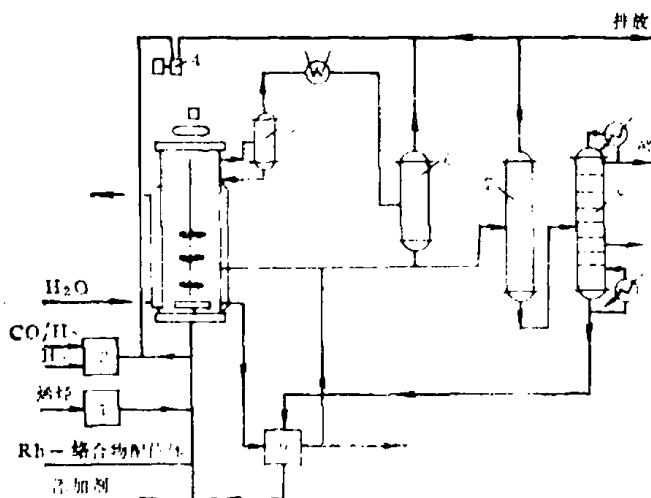


图 4-7 以配位体改性的羰基铑催化氢甲酰基化流程

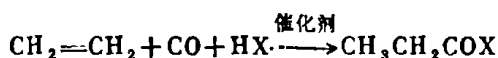
1,2—净化器；3—反应器；4—压缩机；5—除雾器；6—分离器；

7—气提塔；8—蒸馏塔；9—催化剂再生器

蒸出未反应的烯烃，然后在分馏塔8蒸馏出产品醛。塔底排出的重组分送催化剂再生器9，在再生器中可以加入络合剂溶液除铁或加入适当的其他添加剂除掉杂质，经过一段时期以后，催化剂需要全部放出，进行重新加工。

4.3 烯烃的氢羧基化

烯烃在催化剂作用下不仅可以和一氧化碳及分子氢反应，而且可以和含有活泼氢的水、醇、酸、胺等亲核试剂反应，得到羧酸及其衍生物，这种反应称为氢羧基化。以乙烯为例，其通式可写成：



X代表亲核基团，包括OH、OR、OOCR、NRR'、SR。相应的亲核试剂是水、醇、酸、胺、硫醇。以亲核试剂代替氢气是氢羧基化与氢甲酰基化的不同之处。如果烯烃分子中含有羟基、氨基或酰胺基，则可以得到相应的内酯、内酰胺或环酰亚胺。

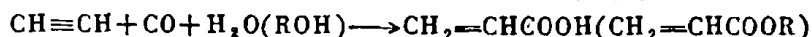
4.3.1 氢羧基化的催化剂和一般反应条件

最常用的氢羧基化催化剂可分为两大类。

第一类是羰基金属，如镍、钴、铁、铜、铑、钯、铂等金属的羰基络合物，人们常把使用这种催化剂的氢羧基化称为雷珀(Rippe)羰化。

第二类是质子酸或路易氏酸催化剂，如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、HF、 BF_3/SbF_5 、 HF/SbF_5 、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3$ ，人们常把这种方法称为科赫(Koch)反应。

第一类催化剂以羰基镍为主，主要用于乙烯与一氧化碳及水合成丙酸，它的反应历程与氢甲酰基化类似，这种催化剂对于炔烃（特别是乙炔）的氢羧基化非常有效。



传统上丙烯酸及丙烯酸酯就是用雷珀法生产的。乙炔溶在四氢呋喃中，以溴化镍和卤化

铜为催化剂，在160~200℃，4~5.5MPa与一氧化碳及水或醇反应，选择性可达90%。

烯烃用羰基金属催化的氢羧基化要求较苛刻的反应条件，如用羰基镍时需要在250℃、20~25MPa反应；用羰基钴催化时在200℃、15~25MPa反应。羰基钴容易引起烯烃双键的异构化，但对于端烯烃来说，羰基钴催化有利于生成直链酸，选择性可以达到55~60%；而用羰基镍为催化剂时，直链酸只能达30~40%。向羰基金属中加入卤化物（特别是溴化物和碘化物），可以促进反应。

不久前发现将有机碱如吡啶、烷基吡啶等加到羰基钴中，可以提高直链羧酸的选择性。例如，1-丁烯与一氧化碳及水在Co₂(CO)₈/吡啶催化下，戊酸的收率为93.6%，其中77%是正戊酸。如果不加吡啶，则正戊酸只能达到56%。特别是对于双键在分子中间的内烯烃，也可以得到线型脂肪酸^[43]。如十二烯烃混合物在羰基钴和吡啶存在下20MPa，200℃左右通入含水1%的一氧化碳，可以得到以线型酸为主的十三酸，参看表4-10。

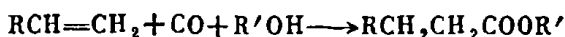
表 4-10 混合十二烯制备线型十三酸

十二烯种类	十二烯中端烯, mol%	反应温度, °C	转化率, %	线型十三酸, mol%
富端烯	90	180	80	74
	90	190	90	76
	90	200	78	74
富内烯	10.8	180	88	65
	10.8	190	81	70
	10.8	200	78	71

由上表可以看出，由端烯含量只有10.8%的富内烯，也可以得到以直链酸为主的羧酸混合物。专利中提到必须预先制备羰基钴复合催化剂，然后加入烯烃并继续通一氧化碳，才能得到满意的效果。

羰基金属催化的氢羧基化，适用于乙烯~十八烯的单烯烃，以及很多双烯和环烯。可参阅文献^[1]中表3-14。

如果类似上述氢羧基化的条件下，用醇代替水，则可以发生氢酯基化。



如1摩尔1-辛烯与4摩尔甲醇、0.015摩尔钴，在吡啶存在下于160℃、16MPa条件下通入含1.5%氢气的一氧化碳，可以得到85%的线型壬酸甲酯。类似条件下内烯烃在羰基钴与吡啶存在下进行氢酯基化，也可以得到以线型为主的高碳酸酯^[44]。

以胺代替水为亲核试剂则发生氢酰胺基化。

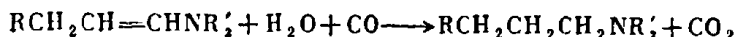
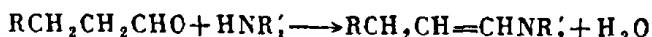
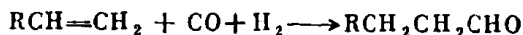


在上述反应中如果同时有氢存在，则发生氢胺甲基化。

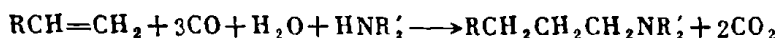


例如，含有不饱和链的乙烯-丁二烯共聚物和甲胺、二甲胺或吗啉等，以四氢呋喃为溶剂，在羰基钴作用下150~160℃，7MPa左右与1:1的CO/H₂作用，可在不饱和链上引入氮甲基^[45]，此产物被用作纸张增强剂。

氮甲基化可能是通过氢甲酰基化进行的，即



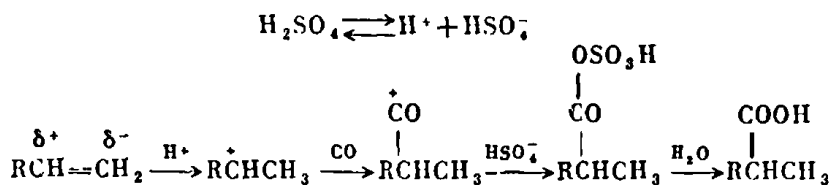
因此,即使没有氢而只是一氧化碳和水,也会发生氢氮甲基化。如烯烃与胺在 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{12}/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 等催化剂作用下与水煤气作用,则发生氢氮甲基化^[46]。



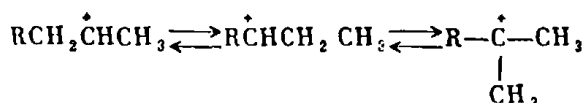
第二类催化剂中, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 催化系统可以用简单的相分离使催化剂沉淀,并较少引起仲醇的异构化。但它要求的反应条件较苛刻,需要在 100°C 、 10MPa 下反应。单独用 H_3PO_4 也要求较高的反应条件($125\sim 150^\circ\text{C}$, $7.5\sim 20\text{MPa}$),而且收率较低。 HF 系统在水的存在下腐蚀严重,需要采用特殊材质的反应器。 $\text{SbF}_5/\text{SbCl}_5$ 在强酸中催化活性很高,甚至在 -70°C 也有催化活性。 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3$ 是较好的催化剂,反应条件较缓和,也容易分离和循环,使用路易斯酸和羰基金属混合催化体系,如 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 和 Cu_2O 在 6MPa 可以使异丁烯二聚体发生氢羧基化^[47]。

$80\sim 98\%$ 的浓硫酸是较好的催化剂,但对每个具体反应都要求准确控制酸的浓度,一氧化碳中水分含量也要控制,反应温度一般在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 之间,反应压力从常压到 10MPa 。

用酸催化时,无论原料是内烯烃还是端烯烃,制得的酸都是带支链的,这一点可以由反应历程得到解释。以硫酸为例:



反应的第一步是质子进攻得碳正离子,进攻的位置应符合马可尼柯夫规则,这就决定了羧基的位置不在端位。此外,质子加成生成的碳正离子还容易引起双键转移和碳骨架的重排。

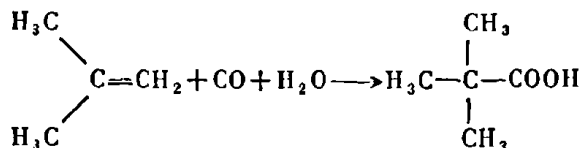


因此得到的羧酸是支链的,而且大多是叔羧酸。

羰基金属催化的反应历程与氢甲酰基化类似,所以有可能得到线型羧酸。

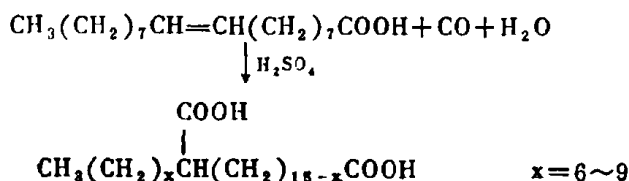
4.3.2 反应实例

异丁烯或各种丁烯异构体的混合物,以 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{BF}_3$ 为催化剂,在带搅拌的反应器中, $20\sim 80^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 10\text{MPa}$ 下通入一氧化碳,形成羰基加成物;然后加成物与水接触,生成的羧酸与催化剂分层;分离后催化剂可循环使用。反应的主产物为叔戊酸。



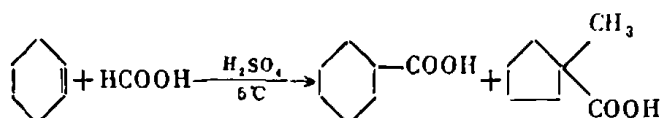
由相应的烯烃可以生产 $\text{C}_6\sim \text{C}_{11}$ 羧酸,它们是生产树脂和油漆的原料。

油酸在硫酸催化下可以引入第二个羧基^[48]。

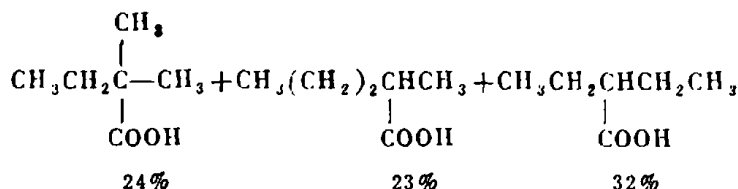
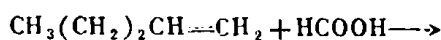


具体过程是，在反应器中加入97.2% H_2SO_4 ，并在常压下通入一氧化碳使之饱和，以防止油酸双键转移；然后在搅拌下滴加油酸，油酸与硫酸的摩尔比为1:32；接下来再在9~13℃通入一氧化碳2h，产率90%左右。第二个羧基大部分加在9和10碳原子上，少部分加在8和13碳原子上。

烯醇、蓖麻酸酯也可以用类似的方法引入羧基，硫酸的浓度可以在82~97%之间，硫酸与烯烃的摩尔比最少为3:1。反应后用水将硫酸稀释至75%，这时有机酸与硫酸可以分层分离。也可以用甲酸代替一氧化碳和水进行氢羧基化。以环己烯为例^[49]：



将100ml四氯化碳、1.5mol甲酸及8mol99% H_2SO_4 冷至5℃，加入0.5mol环己烯，并在5℃反应1.2h，得环己烷甲酸和1-甲基环戊烷甲酸，收率分别为78%及10%。用类似条件由1-戊烯可得到己酸混合物。

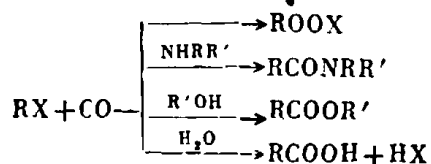


这种方法对于小批量或实验室合成是有利的。

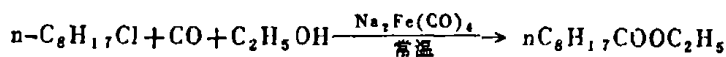
4.4 其他化合物与一氧化碳的反应

除上述不饱和化合物可以与一氧化碳反应以外，在催化剂的存在下卤烷、饱和醇、醚、酯、胺类及硝基化合物也可以与一氧化碳发生反应。

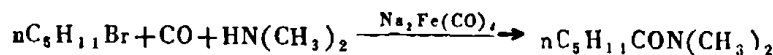
卤烷在镍、钴、铁及铑催化下可发生如下反应：



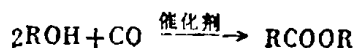
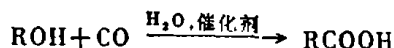
例如，碘甲烷和碘戊烷在甲醇存在下以 $\text{NaCO}(\text{CO})_4$ 为催化剂与一氧化碳反应，可分别得到乙酸甲酯和己酸甲酯。n-氯辛烷在乙醇中与一氧化碳反应可得壬酸乙酯。



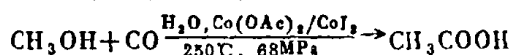
n-溴戊烷与二甲胺也可以引入羰基。



饱和醇在有水 and 无水条件下与一氧化碳反应分别得到酸和酯。

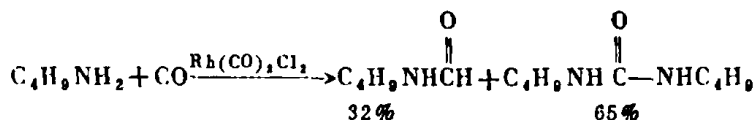


工业上由甲醇制造乙酸就是采用羰基化工艺路线。

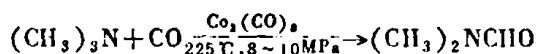


伯醇和仲醇都可发生这种反应，丁醇-2和辛醇-2在羰基镍催化下可分别得到2-甲基丁酸和2-甲基辛酸。

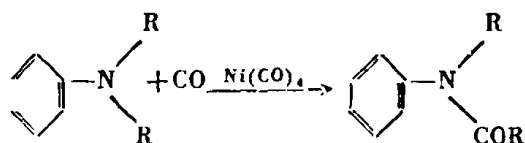
伯胺和仲胺在催化剂存在下可以与一氧化碳作用生成N-甲酰基衍生物和脲基衍生物。常用的催化剂有锰、铜、钴、镍、铑等金属的羰基络合物。例如：



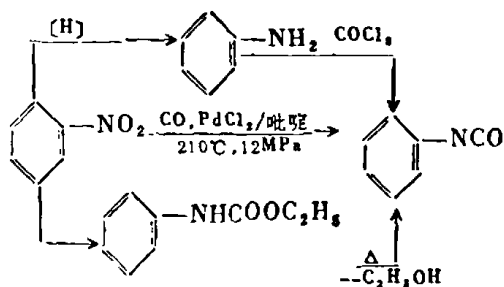
脂肪族叔胺羰基化时可得到N-甲酰基胺。如由三甲胺制二甲基甲酰胺的收率接近100%。



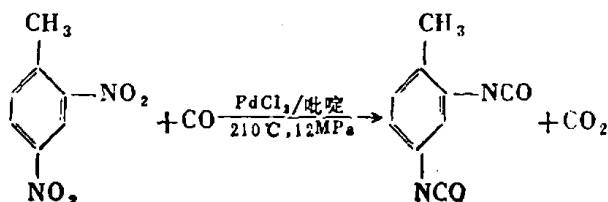
芳香族叔胺羰基化时得到仲胺的酰化物。



芳香族硝基化合物可以进行羰基化反应。异氰酸酯是制造聚氨酯的主要中间体，用量不断增加。芳香族异氰酸酯的传统生产方法是芳胺与光气作用，这种途径需将芳香硝基化合物先还原成芳胺，步骤较多。用羰基化法可简化工艺。芳香硝基化合物的羰基化有两种工艺：一种是在既无水和氢气也无醇的情况下，直接得到异氰酸酯。如硝基苯在吡啶存在下以PdCl₂为催化剂，在210℃、12MPa下与一氧化碳作用得苯异氰酸酯。另一种是在醇存在下芳香硝基化合物与一氧化碳及氢气作用得到氨基甲酸酯。如硝基苯以Fe₂O₃、VOCl₃、PdCl₂为催化剂在乙醇参加下，在180℃、12MPa与氢气及一氧化碳反应得苯胺基甲酸乙酯，收率97.5%^[50]。后者再热分解脱掉醇即得到异氰酸酯。从硝基苯生产异氰酸酯的反应路线如下所示：



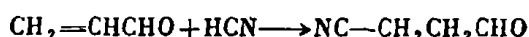
2,4-二硝基甲苯在氯化钯及吡啶或喹啉等有机碱存在下可以得到甲苯二异氰酸酯，收率达80%。



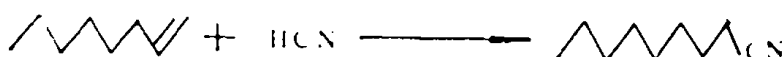
需要指出,这种由芳香硝基化合物羰基化制取异氰酸酯的方法,曾引起生产者广泛的重视和兴趣。目前存在的问题是催化剂寿命短,以及对物料纯度要求高等。由于这些问题还没有得到解决,迄今为止,虽仍陆续有新的专利发表,但尚未见按这条路线建厂生产的报道。

4.5 烯烃的氢氰基化

炔烃可以在氯化亚铜、氯化胺催化下与氰化氢反应,乙炔与氰化氢作用是传统的丙烯腈合成方法。但在一般情况下烯烃难以与氰化氢反应,除非是带有吸电子基团的烯烃(如带有醛基、酮基或多氯代烯烃)可以与氰化氢发生1,2-亲核加成反应。例如,丙烯醛与氰化氢反应:

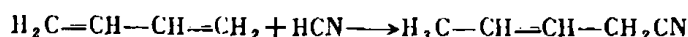


随着络合金属均相催化的进展,已找到适当的方法使氰化氢有可能加到一般的烯烃分子上,这种反应称为氢氰基化反应。现已发现的催化剂有:羰基钴 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,含磷配位体的钯如 $\text{Pd}(\text{P}(\text{OPh})_3)_4$ 及磷配位的镍催化剂。如1-己烯在镍磷络合物和路易氏酸的作用下可以进行氢氰基化。又如,由1-辛烯可以制得壬腈,而且产物是按反马可尼柯夫规则加成,氰基添加到端位上。

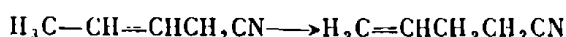


进一步研究发现,双键在不同位置的所有正构辛烯异构体,或是采用这些异构体的混合物,都可以得到壬腈-1,产率都可以达到80%以上。显然,在氢氰基化之前发生了双键向末端的转移,这就给生产线型脂肪酸提供了一条新的途径。所用的催化剂是三苯基磷镍 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 及助催化剂 ZnCl_2 、 AlCl_3 等,最有效的是乙基二氯化铝。有专利提出丁二烯在均相催化剂作用下与氰化氢反应可以制得己二腈^[14],反应是分步进行的。

1. 一氰基化



2. 异构化



3. 二氰基化



丁二烯氰基化的催化剂是磷配位体的镍,配位体可以是 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{P}(\text{OPh})_3$ 等,助催化剂是 ZnCl_2 。例如,20份 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CN}$ 、4份 $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_3]_4$ 、

4份 $\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_3$ 及 ZnCl_2 冷至 6°C ,通入 HCN ,己二腈的收率可达81.4%。磷配位体需要稍

过量,否则转化率下降。这是因为催化剂能与氰化氢发生作用转化成为没有催化活性的 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_2(\text{CN})_2$ 。



加入过量的膦配位体有利于平衡向左移动。

参 考 文 献

主 要 参 考 文 献

- [1] J. 法尔贝, 王杰等译, 一氧化碳化学, 化学工业出版社, 1985.
- [2] W. Keim, Transition Metal Based Homogeneous Catalysis, 1983, Dalian(unpublished).
- [3] 王家儒, 精细有机合成原理及工艺学, 大连工学院教材, 1987.

一 般 参 考 文 献

- [4] 小野田武, 触媒, 23, 9(1981).
- [5] I. Schwager et al., J. Cat., 45, 256(1976).
- [6] E. R. Tucci, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 516(1970).
- [7] R. A. Sanchez-Delgado et al., J. Chem. Soc. Dalton. Tran., 399(1976).
- [8] U.S.P., 4506101(1985); C.A., 103, 123000(1985).
- [9] U.S.P., 4474995(1984); C.A., 102, 5699(1985).
- [10] 日公开特許, 昭53-65810; C.A., 89, 146420(1978).
- [11] U.S.P., 4198352(1980); C.A., 93, 149795(1980).
- [12] 日公开特許, 昭55-100331; C.A., 94, 30191(1981).
- [13] U.S.P., 4542120(1985); C.A., 104, 148311(1986).
- [14] Ger. Offen, 2237703(1973); C.A., 78, 135700(1973).
- [15] P.W.N.M. Vanleeuwen et al., J. Mol. Cat., 31, 345(1985).
- [16] Ю.Б.Карап и др., Изв. Акад. Наук. СССР Сер. Хим., [8], 1714(1985).
- [17] C. Y. Hsu et al., J. Am. Chem. Soc., 97, 3553(1975).
- [18] Ger. Offen, 3412335(1985); C.A., 104, 185989(1986).
- [19] Ger. Offen, 3420491(1985); C.A., 105, 42477(1986).
- [20] Ger. Offen, 3411034(1985); C.A., 105, 97007(1986).
- [21] Ger. Offen, 3443474(1986); C.A., 105, 210764(1986).
- [22] C.K. Brown et al., J. Chem. Soc. A, 2753(1970).
- [23] A. M. Trzeciak, J. Mol. Cat., 34, 213(1986); C.A., 105, 96766(1986).
- [24] B. Heil et al., Chem. Ber., 101, 2209(1968).
- [25] I. Wender et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5401(1956).
- [26] A. I. M. Keulemans et al., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 67, 298(1948).
- [27] G. Consiglio et al., Helv. Chem. Acta., 61, 1703(1978).
- [28] D. A. Von Bezard et al., J. Mol. Cat., 7, 431(1980).
- [29] C. Botteghi et al., J. Organomet. Chem., 161, 197(1978).
- [30] C. U. Pittman Jr. et al., Prepr.-Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., 27, 614(1982); C.A., 101, 6263(1984).
- [31] U.S.P., 3499933(1970).
- [32] B. Falk et al., J. Mol. Cat., 31, 93(1985).
- [33] Ger. Offen, 2414253(1975); C. A., 84, 30410(1976).
- [34] I. Maeda et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2969(1968).

- [35] 日公开特許, 昭60-19781; C.A., 103, 22459(1985).
- [36] P. G. M. Wuts et al., *Tetrahedron Lett.*, 25, 4051(1984); C.A., 102, 78633(1985)
- [37] U.S.P., 4532364(1985); C.A., 105, 11867(1986).
- [38] W. E. Smith et al., *Chem. Ind.*, 22, 151(1985); C. A., 105, 133314(1986).
- [39] 佐藤成一, *日本化学雑誌*, 90, 404(1969).
- [40] B.P., 838737(1960); C. A., 55, 384(1961).
- [41] U.S.P., 297848(1961); C.A., 55, 15351(1961).
- [42] 日公开特許, 昭60-72844; C. A., 103, 87553(1985).
- [43] U.S.P., 4158568(1979).
- [44] H. Peter et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 330(1980).
- [45] 日公开特許, 昭61-66704; C.A., 105, 135808(1986)
- [46] R. M. Laine, *J. Org. Chem.*, 45, 3370(1980)
- [47] U.S.P., 4002577(1977).
- [48] U.S.P., 3170939(1965).
- [49] W. Haaf, *Chem. Ber.*, 99, 1149(1966).
- [50] Eur. P., 129759(1985); C. A., 103, 6051(1985).

第五章 氧化

5.1 概述

在有机合成中,氧化和还原是普遍而重要的反应。

本章的内容涉及发生在碳原子上的氧化反应。如石蜡氧化制得高碳脂肪酸是制肥皂和润滑脂的原料;苯和萘氧化制得的顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐是有机合成工业的重要原料;异丙苯氧化为过氧化物是异丙苯法合成苯酚的重要一步;芳烃侧链烷基氧化为醇、醛和羧酸以及烃类氨氧化法制腈,都是精细化工中的重要产品。

根据氧化剂和氧化工艺的区别,可以把氧化反应分为在催化剂存在下用空气进行的催化氧化、化学试剂氧化以及电解氧化三种类型。

空气能使烃类发生缓慢的氧化,这种氧化方法称为自动氧化。它属于自由基历程,加入催化剂或引发剂能促进这种氧化发生。工业上大吨位的产品多数采用这种空气催化氧化法。根据反应温度和反应物的聚集状态,又分为液相氧化和气相氧化。前一种多在100℃左右在钴或锰盐催化下进行,后一种则在300~500℃在固体催化剂存在下进行。由于催化氧化不消耗化学氧化剂,生产能力大,对环境污染较小,因此受到人们的重视。

化学试剂氧化在精细有机合成中,特别是在小吨位产品的生产上仍然被广泛的采用,以弥补空气催化氧化的局限性。常用的氧化剂有无机高价化合物如重铬酸盐、高锰酸盐、氯酸盐、硝酸和双氧水等,以及有机过氧化物、硝基和亚硝基化合物等。

电解有机合成是在电能作用下进行电子得失而发生的有机反应。如果条件适当,电解有机反应往往能得到专一选择性产物,因而反应物后处理也就简单些。电解氧化分为直接电解氧化和间接电解氧化两大类。前一种氧化反应直接发生在电极上;后一种是将变价金属盐水溶液在电极上氧化为高价离子,再用它作氧化剂去氧化有机物,而用过的低价无机盐送回电解槽循环使用。电解氧化法虽然耗电较多,但仍受到人们的重视。

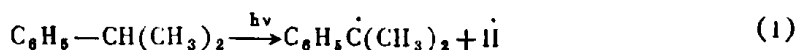
5.2 液相催化氧化

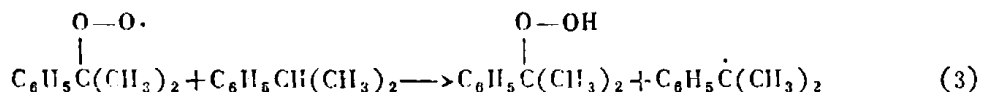
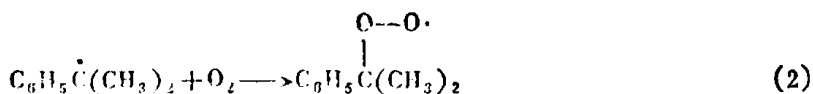
液相催化氧化指的是液体有机物在催化剂作用下通空气进行的催化氧化反应,反应实质上在气液两相间进行。大多采用鼓泡型反应器。液相催化氧化的适用范围广,是工业上一种重要的氧化方法。液相和气相催化氧化都属于自动氧化。

5.2.1 反应历程和副反应

自动氧化属于自由基历程,为了掌握反应的规律性,应对自由基反应的基本问题有所了解。

5.2.1.1 自由基的生成和反应活性 自由基历程分为自由基的引发、链的传递和链的终止三个阶段。以异丙苯氧化为异丙苯过氧化物的反应为例。





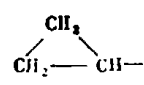
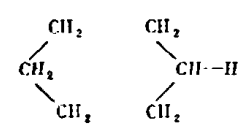
(1) 式代表自由基的引发, (2)、(3) 代表链的传递。由于在反应初始阶段, 即引发期 或 称诱导期的反应速度受引发速度控制, 而引发期以后, 链的传递速度较快, 所以总的反应速度常常取决于引发速度。因此, 分析自由基反应的活性, 首先应该研究自由基引发的难易。

分子接受外界的能量使链发生均裂, 均裂需要的能量越大则越难以引发生成自由基, 所形成的自由基也不稳定; 反之, 当均裂所需的能量低则容易形成自由基, 被引发的可能性也大。均裂的难易可以通过链的离解能来衡量, 它是自由基稳定性的指标。可参看 2.1.1。

对于多原子分子来说, 离解能 D 与通常给出的键能不同, 它是特指某个键均裂的反应热, 而不是键能的平均值。用离解能来讨论自由基形成的难易更能说明问题。

我们常遇到的烃类自由基反应, 都涉及碳—氢键的均裂, 有时还要涉及碳—碳键的均裂。由表 5-1 可以看出, 无论是碳—氢键还是碳—碳键, 均裂的难易顺序都是: 叔碳 > 仲碳 > 伯碳。另外, 与共轭体系相连的碳—氢键和碳—碳键容易均裂, 后一种情况是由于碳上的单电子被共轭体系的离域作用所分散。

表 5-1 键 的 离 解 能 D

键	D kJ/mol	键	D kJ/mol
$\text{O} : \text{O}$	494	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	356
$\text{H}-\text{H}$	435	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{H}$	314
CH_4-H	435	$\text{Cl}-\text{Cl}$	243
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	435	$\text{Br}-\text{Br}$	193
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	431	$\text{I}-\text{I}$	151
	423	$\text{F}-\text{F}$	159
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-\text{H}$	415	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	368
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	410	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	356
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$	410	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$	352
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	394	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$	325
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	381	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	235
	394	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_3$	291
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	356	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	304

根据表 5-1 的数据可以帮助判断自由基反应的起始步骤。对于自由基氯化反应来说, 氯分子的离解能 D 为 243 kJ/mol, 比任何碳氢键的离解能 D 都小, 因此, 氯化反应首先是产生氯自由基; 而对于氧化来说, 氧分子的离解能 D 是 494 kJ/mol, 比任何碳—氢键的离解能都

高,因此氧化过程首先是发生碳—氢键的均裂,形成烷基自由基。

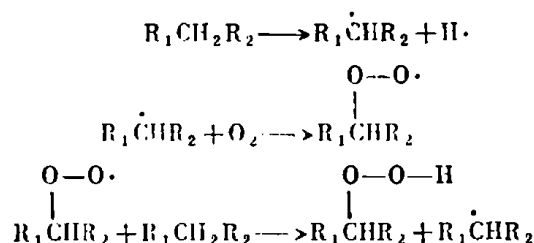
在直链烷烃氧化时,与各个位置的碳相连的氢都有被夺走的可能,进一步的氧化就将发生在这个碳原子上,但不同位置碳的反应活性不同,非端位的仲碳比端位的伯碳被氧化的选择性要大。烃类氧化不仅发生碳—氢键的断裂,而且也伴随着碳—碳键的断裂。

5.2.1.2 反应历程 烃类氧化属于有分支的自由基反应。由于反应复杂,分析鉴定困难,所以其反应历程还没有完全了解。一般认为反应包括三个阶段,即:

- (1) 烷烃离解形成自由基,进一步转变为过氧化氢物;
- (2) 过氧化氢物再离解得烷氧基自由基,进一步转化为醇和酮;
- (3) 醇和酮再被氧化成酸及其衍生物。

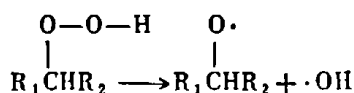
下面分别加以说明:

(1) 过氧化氢物的生成 由于氧分子的离解能较大,难以均裂形成自由基,所以烃类氧化的引发过程是烃类脱氢形成自由基。引发可以借助于热量,也可被变价金属离子所催化,反应历程是:

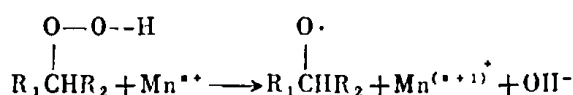


(2) 过氧化氢物离解,进一步反应得到醇或酮 各种过氧化物如 $R-O-OH$ 、 $R-O-O-R'$ 、 $RCO-O-O-COR'$,它们的离解能都是较低的,为125~167kJ/mol,容易受热离解成两个新的自由基。

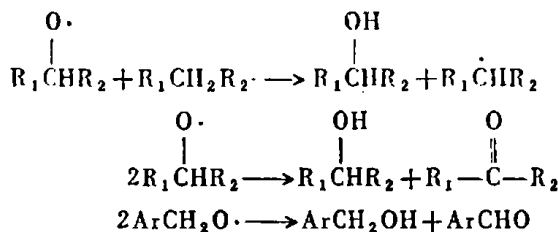
如:



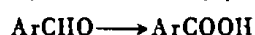
或被变价金属离子催化分解,



得到的烷氧基自由基进一步反应,则得到醇、酮或醛。



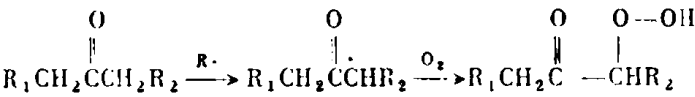
醇可以再转化为烷氧基自由基,而后转化为酮或醛,醛则进一步氧化为羧酸。



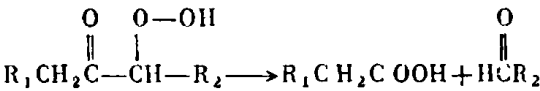
如果生成酮,则可能发生碳—碳键断裂的氧化。

(3) 酮进一步氧化为酸 酮可以通过又一个自由基历程转化为酸。由于烷基基自由基是

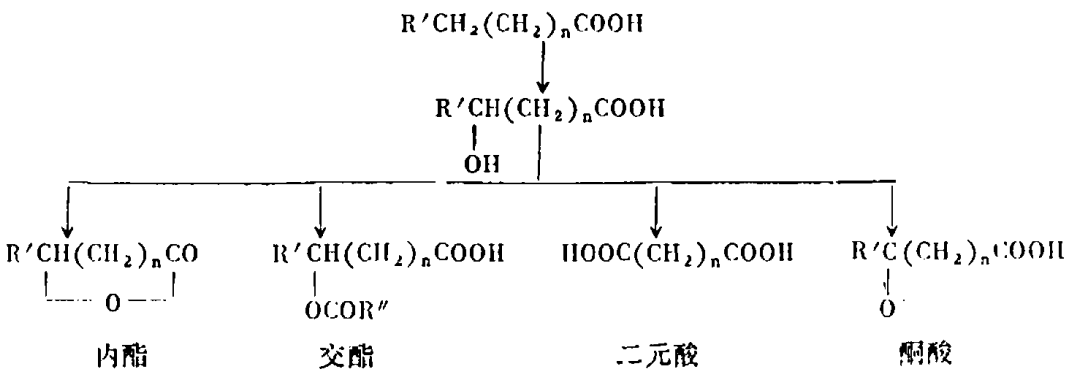
亲核的，因而容易进攻酮分子中羰基邻位的碳，形成新的过氧化物。



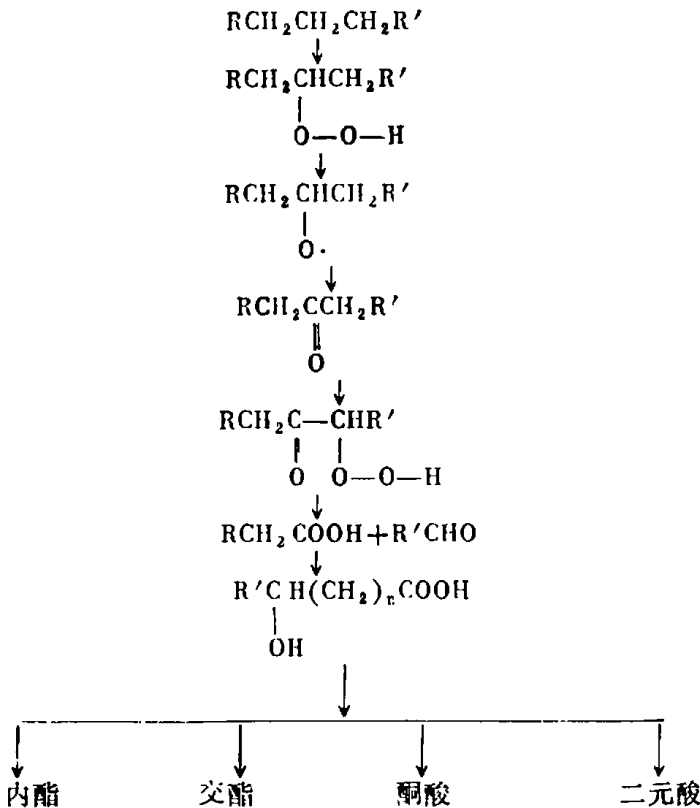
然后碳—碳键断裂生成一分子酸及一分子醛。



(4) 生成的酸进一步被氧化 生成的酸可进一步被氧化为羧基酸、内酯、交酯和二元酸等副产物。



综合上面各步反应，可概括为：



因此在直链烷烃氧化液中，除主产物脂肪酸外，还含有未被氧化的原料烃、醇、醛、酮、羧基酸、酮酸、内酯、交酯、二元酸及聚合物等。

5.2.2 液相氧化的催化剂

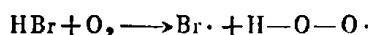
在没有催化剂的情况下,有机物也能被空气氧化,但反应速度慢,副反应多,选择性差。因此除少数情况外,空气氧化都是在催化剂存在下进行的,催化剂的作用是促进引发自由基。

催化剂都是过渡金属,其中钴和锰是最有效的,此外还有铬、钼、铁、镍、钒等。除过渡金属外,往反应物中加入前批的氧化物,其他过氧化物、过氧酸等也有引发作用,还可以通过 γ 射线照射引发。

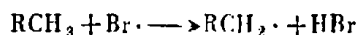
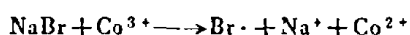
在钴、锰催化剂中加入溴化物常常可以提高催化能力。催化剂的作用可能是促进烷基自由基的生成和烷基过氧化氢的分解。例如:



溴添加剂的作用可能是产生溴游离基,促进引发反应。



或



5.2.3 液相氧化的反应器

液相氧化是非均相反应,如果采用可溶性催化剂,则反应为气-液两相,否则是气-液-固多相催化过程。反应是在接触界面进行,因此必须考虑传质问题。另外,氧化反应是放热反应,需要足够的换热面积移除反应热。如果是间歇操作,反应初期引发阶段往往需要加热,设计反应器应考虑这些要求。

氧化器有釜式和塔式两种。间歇釜式氧化器如图5-1(a)所示。在釜内有加热和冷却用蛇管,反应器底部装有空气分布器,分布器上有上万个1~2mm的小孔,能使空气形成小气泡。为使空气在液相中充分扩散,可以把小孔改为喷嘴构成喷射式反应器。

为强化气液接触,鼓泡式反应釜也可以进行机械搅拌,见图5-1(b)。釜式设备的长径比多为3~5:1。

塔式氧化器可以采用空塔,但多数采用填料塔、筛板塔或泡罩塔,如图5-1(c)所示。物料可以由塔的上部加入进行逆流操作,也可以与空气一起由塔的下部进入,进行顺流操作。

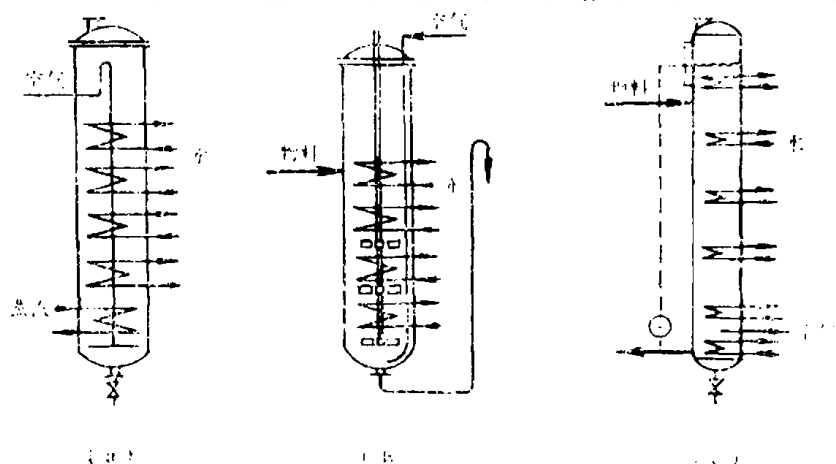


图 5-1 液相催化氧化器示意图

5.2.4 直链烷烃的氧化

烷烃可以被氧化为醇、醛、酮及羧酸。低碳烷烃制醛和酸可以用气相法,以氧化氮、溴化氢,氧化镍或铜为催化剂;也可以用钴盐催化进行液相氧化制低碳脂肪酸^[4]。高碳烷烃(石蜡)一般采用液相氧化来制备高碳脂肪酸和高碳脂肪醇。 $C_8 \sim C_{12}$ 直链酸的多元醇酯是高级润滑油。 $C_{10} \sim C_{20}$ 的脂肪酸除用于制造肥皂以外,还用于制造抗冻剂和增塑剂,以及泥浆和混凝土的添加剂。氧化法制备的高碳脂肪醇主要用于制造表面活性剂。本节着重介绍高碳直链烷烃,即石蜡的液相氧化。

5.2.4.1 催化剂和影响因素 工业上应用最广的是锰-钠或锰-钾催化剂。锰的作用是通过它的电子得失引发烷基自由基,缩短诱导期和促进烷基过氧化物分解为烷氧自由基。在氧化过程中锰由棕色 Mn^{4+} 变为桔红色 Mn^{3+} ,进一步变为浅粉色 Mn^{2+} 。离子的颜色可以说明锰的价态变化。钾或钠是助催化剂,它们能加快主反应和抑制过度氧化。实践证明,加入钾或钠以后,氧化速度加快,反应物中羟基物、羰基物及酯化物减少。有人认为这是由于硬脂酸钾可以与硬脂酸锰在石蜡中形成络合物而溶解在反应物中,使过氧化物加速分解,从而提高了生成羧酸的选择性。但钾或钠与锰的原子比必须适当,钾盐过量虽然产物酸的质量好,但反应速度慢。对于锰和钾来说,原子比为 $1:0.5 \sim 0.7$,而锰与钠,则原子比为 $1:1 \sim 1.3$ 效果较好。

人们对复合催化剂的锰源、剂型和配比作过不少研究,最简单的锰源是高锰酸钾,使用方便且效果好,但成本较高。因此改用工业上回收的硫酸锰或二氧化锰以及软锰矿粉等锰化物,同时加入氢氧化钾或氢氧化钠。据研究,将锰盐、钾盐制成石蜡中可溶的脂肪酸锰(锰皂)和钾皂的混合物作为均相催化剂有较好的效果。这种锰皂可以用氧化产物分离得到的各种碳链的脂肪酸钾或脂肪酸钠与硫酸锰作用得到。

催化剂用量也被研究过^[5]。一般情况下高锰酸钾用量为石蜡重量的 $0.18 \sim 0.20\%$ 。用其他锰化合物,如二氧化锰、硫酸锰或锰皂时,用量以锰计为 0.1% 左右。

除传统的锰-钠、锰-钾催化剂外,近期对钴和铬系催化剂的研究比较活跃,其中有硬脂酸钴^[6]、环烷酸钴^[7]、钴和锰的 α -羟基羧酸盐^[8]等。

沉积在活性炭上的三价钴有较高的催化活性,可以在 $107 \sim 130^\circ\text{C}$ 对 $C_{12} \sim C_{14}$ 的烷烃进行氧化,催化剂中的 Co^{3+} 不被溶出,便于回收^[9]。最近的专利提到用 $Na \cdot Mg_{2.5} \cdot (Si_4O_{10})F_2 \cdot Co$ 为催化剂,在 135°C , $1.0 \sim 2.0\text{MPa}$ 用氧气氧化 $C_{14} \sim C_{16}$ 烷烃,得到以 $C_8 \sim C_{10}$ 为主的脂肪酸^[10]。阳离子交换树脂的锰盐或钴盐,也可用于石蜡氧化^[11]。

铬系催化剂有铬-钾型和铬-锰-钾型。铬-钾型的选择性优于钴-钾型^[12]。在硬脂酸锰和钾催化剂中加入铬盐可以加快反应速度,且酸的选择性有明显提高。较好的配比是氧化物中Cr、Mn、K的含量分别为 0.066% 、 0.07% 、 0.05% ,石蜡的消耗定额便由原来的 1.62T/T 降为 1.58T/T ,产品质量也有所提高^[13,14]。

除变价金属引发以外,也可以先通些氯气促进引发。用 γ 射线照射石蜡,使之产生 5% 的过氧化物,可以代替催化剂。在石蜡中加入含过氧化物为 490ppm 的 1% 石蜡氧化物,也不必另加催化剂^[15]。

原料石蜡的质量对产品的收率和酸的质量都有影响。皂用酸最好是 $C_{18} \sim C_{18}$ 酸;压延和耐高温仪表用润滑剂以 C_{12} 酸的多元醇酯类性能最好。为了得到 C_{18} 酸或 C_{12} 酸,皂用石蜡可以是 $C_{21} \sim C_{26}$ 或 $C_{21} \sim C_{27}$ 的直链烷烃,也有用 $C_{13} \sim C_{27}$ 的液体石蜡,最好是 $C_{21} \sim C_{27}$ 的直链烃。炼油厂提供的皂用蜡中难免含有油状物质,其中主要是芳烃和支链烃,这些杂质,特别是芳

烃对反应速度和原料消耗定额有明显的影晌^[16]。向固体石蜡中添加25%沸程为310~410℃的窄馏分液体石蜡,可使酸的产率由78.5%提高到80%^[17]。

石蜡氧化时需要对氧化深度及反应物中各成分进行控制,常用的指标含义是:酸价——游离酸含量;皂价——游离酸和结合酸总和;酯价——结合酸含量;羟价——羟基含量;羰价——醛和酮含量总和。

反应温度对氧化速度和产品质量有明显影响,温度升高会加快石蜡氧化的速度,而且生成的脂肪酸进一步被氧化的速度增加更快,即羟基酸,二元酸以及酯类等多官能团的含量相对增加。总的结果是脂肪酸的收率随温度升高而增加,达到最大值(115℃)以后,温度再提高则酸的收率下降,副产物增加。也就是说,提高反应温度,酸价增加慢,皂价增加快,皂价与酸价的比值随温度升高而变大,而得到的氧化产物的质量下降,可参阅表5-2。

表 5-2 反应温度对脂肪酸质量的影响

氧化温度,℃	氧化时间, h	酸 价	皂 价	皂价/酸价
130	25.5	66.92	145.78	2.33
115	19.25	87.15	135.0	2.011
115	17.87	67.31	132.0	1.961
110	17.00	63.21	120.98	1.774
107	15.03	66.30	116.5	1.75
107	14.00	87.00	117.00	1.75

在压力下进行的石蜡氧化实验表明,100~120℃,主要得到一元酸;150~160℃主要得到二元酸;当温度低于100℃时反应速度将明显下降。因此,生产上氧化阶段一般选用110±2℃,引发阶段一般选用130℃。

氧化深度也是生产中需要控制的因素。氧化初始阶段,物料中主要是未反应的石蜡,这时过氧化物主要转化为羧酸,所以酸价提高较快。但当羧酸积累到一定浓度,羧酸分子进一步被氧化的机会增加,这时羟基酸、二元酸、酯类和大分子物质等副产物将快速增加^[18]。

如图5-2^[15]所示,在反应初期酸价升高快,在反应后期酯价升高快。

氧化深度还会影响脂肪酸的分子量。由于氧化过程中要发生碳—碳键的断裂,所以随着氧化深度的增加,氧化物中脂肪酸的平均分子量将下降,反应温度高时平均分子量下降得快。如图5-3所示。生产上一般控制酸价为70~80mg/g,这时C₁₀~C₂₀酸的产率高。

反应压力对氧化速度也有影响。由于氧化是多相反应,提高气体压力对反应有利。在0.2~0.3MPa下用管式反应器进行石蜡氧化,发现反应温度可以提高到135~140℃,反应时间可以大大缩短。C₂₀~C₂₂的直链烷烃以高锰酸钾为催化剂,在0.24MPa,122℃反应8h,可以使42%的烷烃转化,其中39%的烷烃转化为单羧酸^[19]。C₁₄~C₁₆的石蜡以锰-钴催化,在1~2MPa反应,C₅~C₁₀酸为主要产品^[10]。压力下氧化虽然能使反应速度加快,提高设备的生产能力,但必须加强传热,另外,还必须要有高压头的鼓风机,所以目前生产上仍在接近常压下进行氧化。

5.2.4.2 石蜡氧化制脂肪酸 石蜡氧化制高碳脂肪酸,主要包括4个工序:氧化、皂化、压力下的高温处理、粗酸的精制。

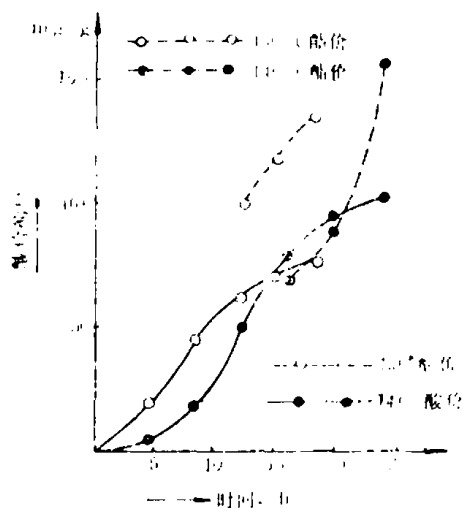


图 5-2 石蜡氧化过程中酸价和酯价的变化

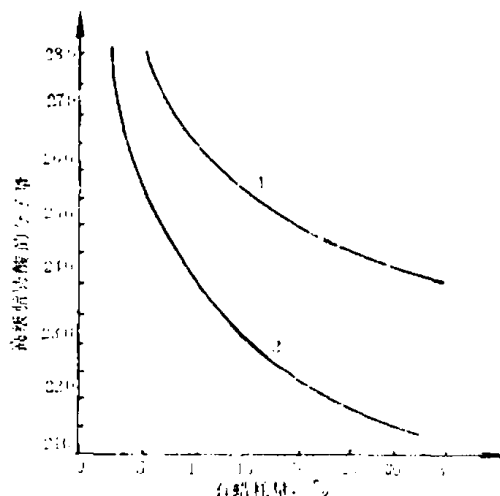


图 5-3 石蜡氧化深度与脂肪酸分子量的关系
1—120℃; 2—130℃

氧化过程可以间歇操作，也可以连续操作。

间歇操作时，首先将新鲜原料石蜡1份及后处理分离出来的两种不皂化物2份以及催化剂加到混合器中，混合后将物料送入铝或特种钢制的氧化器中，升温脱水后在120~140℃通空气引发约1小时。当酸价达7~9mg/g时引发结束，降温至110±2℃，通空气约20小时；当酸价达70~80mg/g，相当于转化率为30~35%时结束氧化。

为了提高生产效率，石蜡氧化也可以进行连续操作，这种工艺能节省加料和出料时间。连续化操作管路有被胶化物料堵塞的可能，为此除了加入锰盐、钠（钾）盐催化剂以外，还要加入钙盐以减少胶化堵塞。空气和被氧化物可以并流，也可以逆流，一般采用逆流操作较多。以4釜串联为例，其操作条件见表5-3。

表 5-3 石蜡4釜连续氧化的工艺条件

项 目	罐 号	1	2	3	4
氧化温度(℃)		130	115~120	110	110
酸价控制		20±5	40±5	60±5	75±5
Mn皂加入量		100%	—	—	—
C ₁ ~C ₄ 酸钠加入量		不加	1/3	1/3	1/3
C ₁ ~C ₄ 酸钙		100%	—	—	—

氧化物料中含有主产品有机酸，未反应的石蜡、醇、醛、酮及酯类。上述混合物需要用物理和化学方法把它们分离开。分离过程可参阅图5-4。主要步骤是：水洗、皂化、管式炉热处理、酸化和粗皂的分馏。

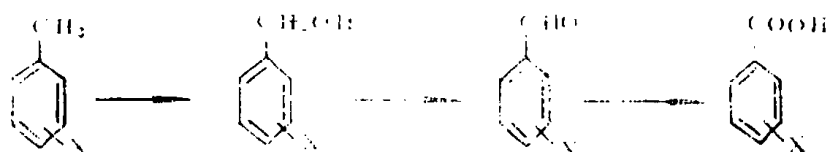
氧化物料分离出催化剂后，首先进行水洗，C₅以下的低碳脂肪酸能溶在水中可分离出去，高碳脂肪酸不溶于水而留在有机相中；然后往有机相中加入碳酸钠或氢氧化钠，并在120℃加热进行皂化处理，这时高碳脂肪酸将变成钠盐溶于水，同时有部分酯类被水解为酸的钠

170℃、常压下，在鼓泡式反应器中通入含氧3~4.5%(体)的空气反应3h，烷烃转化率可达35~45%^[2]，氧化物中醇约占70%，酮约占26%，羧酸约为10%，还有少量二醇和酮醇。

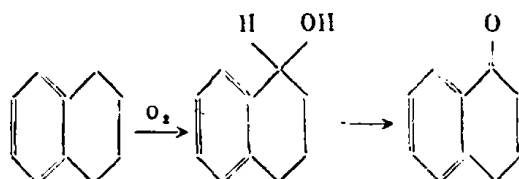
氧化以后，减压蒸出未反应的烷烃，残留的硼酸酯进行水解，有机相为产品脂肪醇，水相中的硼酸回收后循环使用。另一种分离方法是将氧化混合物先进行水解处理，分离出水相，从中回收硼酸；而有机相进行精馏，先分出未反应的烷烃，然后将剩余的氧化混合物加氢，使酮转化为醇。

5.2.5 芳环侧链烷基及环烷烃的液相催化氧化

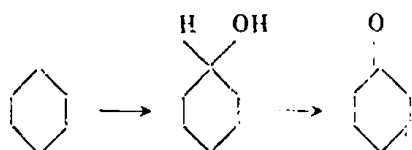
芳环侧链的烷基和环烷烃也可以采用液相催化氧化。如甲苯及其衍生物可以氧化为苯甲醇、苯甲醛及苯甲酸衍生物，它们是食品添加剂或医药和香料的中间体：



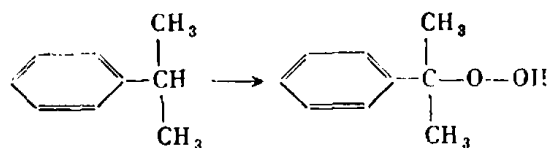
四氢萘制四氢萘醇和四氢萘酮，它们是制 α -萘酚的中间体：



环己烷制环己醇和环己酮，它们是制己二酸和己内酰胺的中间体：

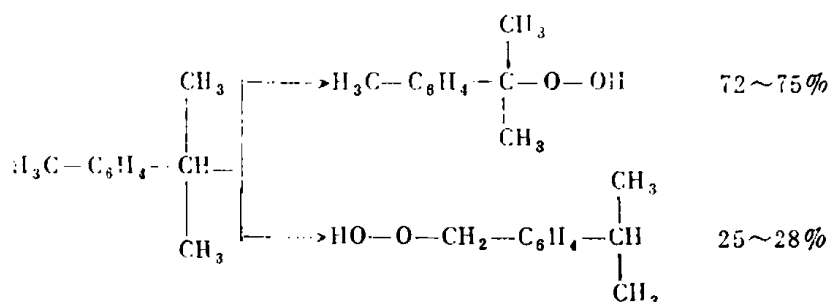


异丙苯氧化制异丙苯过氧化氢，是异丙苯法合成苯酚和丙酮的重要中间过程：



β -异丙基萘和甲基异丙苯氧化制过氧化氢物也是合成相应酚类的中间过程。以上这些工艺过程广泛用于精细化工。

上述这些反应与直链烷烃氧化同属自由基氧化历程，但它们也有不同之处，就是直链烷烃氧化时，各个位置的碳都有被氧化的可能，而且氧化过程还伴随着碳—碳键的断裂，因而副反应较多。这是由于直链烷烃的氢不容易离解的缘故。对于环烷烃及芳环侧链的烷基，由于它们的氢离解能较低，如环己烷为394kJ/mol，甲苯侧链的氢的离解能为356kJ/mol，所以比较容易脱氢形成自由基，也就容易被氧化。异丙苯上的氢比甲苯侧链的氢更容易氧化，因为它是叔碳氢，所以当异丙基甲苯氧化时，异丙基过氧化氢是主要产品。



由于分子中各个位置的碳的活性差异较明显，这类反应的位置选择性很高，副反应较少，比较容易控制在指定阶段，因此这是一种有实用价值的氧化方法。

由于反应较容易发生，有时可以不加催化剂引发。如异丙苯的氧化，热引发就可以。

催化剂以钴盐最有效，其中有油溶性的环烷酸钴、硬脂酸钴或油酸钴，也有水溶性的乙酸钴。锰盐和钼盐也有催化活性。有时添加乙醛、溴化钠或溴化钾可以促进反应。

钴催化剂的用量在0.05~0.2% (重)。有人发现焙烧过的硅酸钴以及金属钴、铁、银的细粉也有催化活性^[21]。

反应器可以是间歇式的，也可以是连续式的。多采用塔式设备，塔板上装有空气分配器以增加气液接触。为了增加氧在有机物中的溶解度，反应可以在压力下进行，反应热通过内部冷却蛇管移出，也可以采用外部循环冷却。在选择反应器材质时，应当考虑有机酸在高温时的强腐蚀性，有时需要用特殊合金钢或铝材，也有时需要用钛材作反应器。

5.2.5.1 甲苯、乙苯及多甲苯的氧化 甲苯液相催化氧化的中间产物是苯甲醇、苯甲醛。一般情况下它们在产物中积累较少，苯甲醛占1~3%。通常情况下当甲苯转化50~60%，反应就应停止。当采用溴化钠和钴盐混合催化体系，在200℃左右、压力下反应，可使甲苯全部转化。在乙酸存在下，用乙酸钴催化，并加入甲乙酮对反应有利^[22]。

为了制苯甲醛，可以在钴、锰有机酸盐存在下，在130~160℃、0.21~0.7MPa，往甲苯中添加乙酰丙酮引发剂，苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸和酯的收率分别为26%、30%、24%和6%^[23]。

为了制苯甲醇，可以在甲苯中加入乙酸，并采用缓和的条件，得到的将是乙酸苯甲酯、苯甲醛和苯甲酸混合物。酯水解后得醇。

工业上甲苯氧化制苯甲酸可以是间歇操作，也可以是连续操作。操作条件是，以乙酸钴或环烷酸钴作催化剂，用量为0.05~0.2% (重)，反应温度在150℃左右，可以在常压也可以在0.6~0.8MPa压力下进行反应，控制甲苯转化率在30%左右。将氧化后产物进行多塔蒸馏，回收的甲苯和中间产物送回氧化器，苯甲酸收率在90%左右。

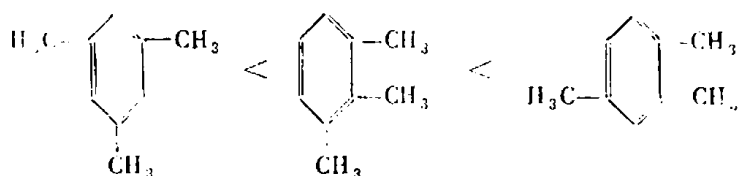
乙苯和丙苯进行液相氧化，反应也发生在苯环侧链的α-碳上。在缓和条件下氧化，得到的是甲基苯基酮和乙基苯基酮，如乙苯在乙酸钴和乙酸锰催化下在115~145℃、0.4MPa下反应，主产物是甲基苯基酮；如果在较高温度下氧化，得到的则是苯甲酸。

邻二甲苯大多通过气相催化氧化制成邻苯二甲酸酐，但也有工厂用液相氧化法制邻苯二甲酸酐，如以乙酸为溶剂，钴、锰溴化物为催化剂，在150~245℃反应，液相法的产率比气相法高很多^[24]。我国已有邻二甲苯液相氧化的工业装置，条件是在125~130℃、0.25MPa下操作^[25]。但由于存在后处理复杂和溶剂损耗等问题，未能推广。

间二甲苯和对二甲苯均不适宜气相催化氧化，而只适宜采用液相氧化工艺。由于分子中

第一个甲基氧化后生成羧基的钝化作用,使第二个甲基的氧化活性明显下降,所以氧化可以停止在甲基苯甲酸阶段。间和对二甲苯的氧化既可以采用一步法,也可以采用两步法。一步法的条件是用乙酸为溶剂,乙酸钴、乙酸锰及溴化物为催化剂,在170~230℃,2~2.5MPa反应,得到的产物是相应的苯二甲酸^[24,26]。两步法的要点是先将一个甲基氧化成羧基,为了减弱羧基对氧化另一个甲基的钝化作用,通常先用甲醇酯化,然后再进行第二个甲基的氧化。

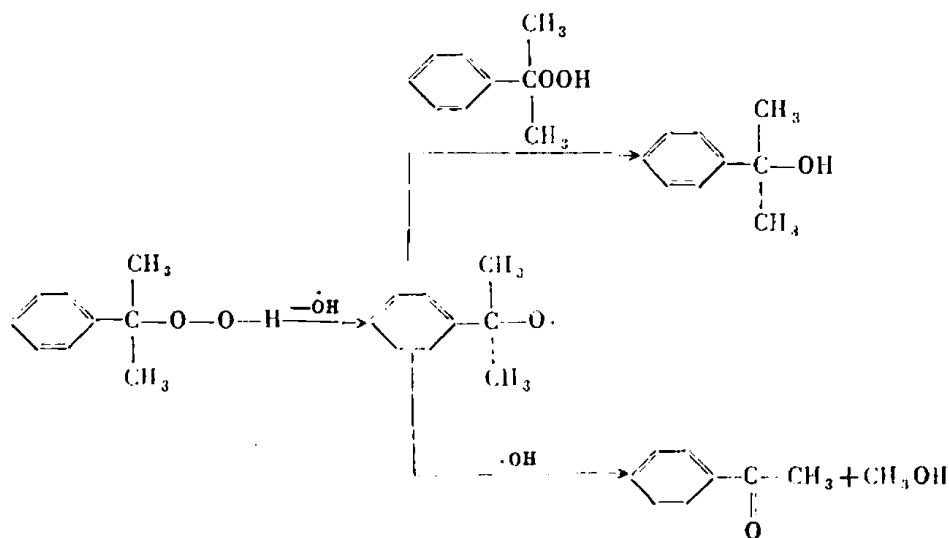
三甲苯和四甲苯也可以采用类似条件氧化,得到的是相应的苯三甲酸和苯四甲酸,它们都是增塑剂的重要中间体。当以硬脂酸钴为催化剂,以下三种三甲苯的氧化活性是^[27]:



1,2,4-三甲苯溶在其重量8.5倍的含水乙酸中,以钴、锰溴化物为催化剂,液相催化氧化得到1,2,4-苯三甲酸^[28]。采用上述催化剂体系可以进行双塔连续氧化,第一塔反应温度控制在120~180℃,第二塔温度控制在180~230℃,产物再在240℃脱水制得酸酐,以三甲苯计,收率为80%左右^[29]。我国试产装置采用钛衬里的塔式设备,将三甲苯溶在乙酸中,以乙酸钴、乙酸锰及四溴乙烷为催化剂,在2.2MPa压力下,170℃通空气氧化,氧化后蒸出乙酸,再在240℃脱水得到酸酐粗品,再经真空蒸馏精制得产物,以三甲苯计收率在70%左右^[30]。

1,2,4,5-四甲苯在乙酸中以 $\text{CoBr}_2/\text{NaOAc}$ 为催化剂的氧化反应,反应速度对 CoBr_2 为2级,对 NaOAc 为0.5级,对四甲苯为1级^[31]。在乙酸中以 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 和 NaBr 为催化剂,在1.4MPa、155℃进行1,2,4,5-四甲苯的空气氧化,产物用30% HNO_3 在175℃进一步处理,苯四甲酸的收率可达88.2%^[32]。

5.2.5.2 异丙基芳烃的氧化 异丙基芳烃的氧化反应,由于叔碳上的碳-氢键很容易离解,因此氧化时可以不加催化剂;得到的过氧化氢物由于没有 α -氢,所以比较稳定。当pH在3~8之间它的分解较少;但在浓度很大时,特别是当物料呈酸性时,则会发生热分解,进一步转化为二甲基芳基甲醇和芳基乙酮。反应过程如下式:



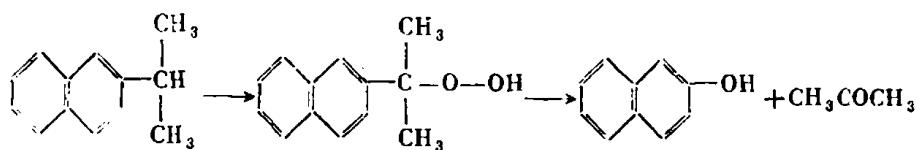
Reaction Temperature (°C)	Polymerization Percentage (%)
100	95.8
105	94.2
108	91.8
110	91.5

的空气由下部通入，氧化液由塔底排出，氧化深度控制在过氧化氢物含量为25~28%，排出量由塔顶液面控制；另一种是并流操作⁽³³⁾，空气也由下部通入，与逆流工艺不同之处是异丙苯由塔的下部进入，氧化液由上部排出。这两种工艺的比较见表5-4。

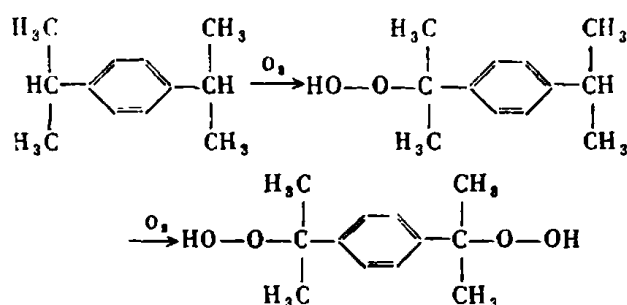
氧化反应器是装有冷却管的塔设备，其中多装有泡罩塔板或筛板，以便使气泡均匀分散。工艺过程有两种类型：一种是逆流操作（见图5-6(c)），异丙苯由塔的上部进入，0.5MPa

的空气由下部通入，氧化液由塔底排出，氧化深度控制在过氧化氢物含量为25~28%，排出量由塔顶液面控制；另一种是并流操作⁽³³⁾，空气也由下部通入，与逆流工艺不同之处是异丙苯由塔的下部进入，氧化液由上部排出。这两种工艺的比较见表5-4。

	反应温度, °C	过氧化物 选择性, %	副 产 品		异丙苯消耗, t/t苯酚
			苯基二甲基 甲醇, %	苯乙醇, %	
逆流工艺	108~118	70~80	4~5	2.4	1.7~1.8
并流工艺	105~115	~89	3.5	0.6	1.45

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOCH}_3$$


122



滤液中含有氧化的中间产品单过氧化氢物，送往氧化器再氧化。得到的二过氧化氢结晶用丙酮溶解后，再用硫酸进行分解，经氨水中和后分出水层。有机层蒸出丙酮后，用苯萃取对苯二酚，萃取液蒸出苯后即得到对苯二酚粗品^[34]。氧化工序流程如图5-6所示：

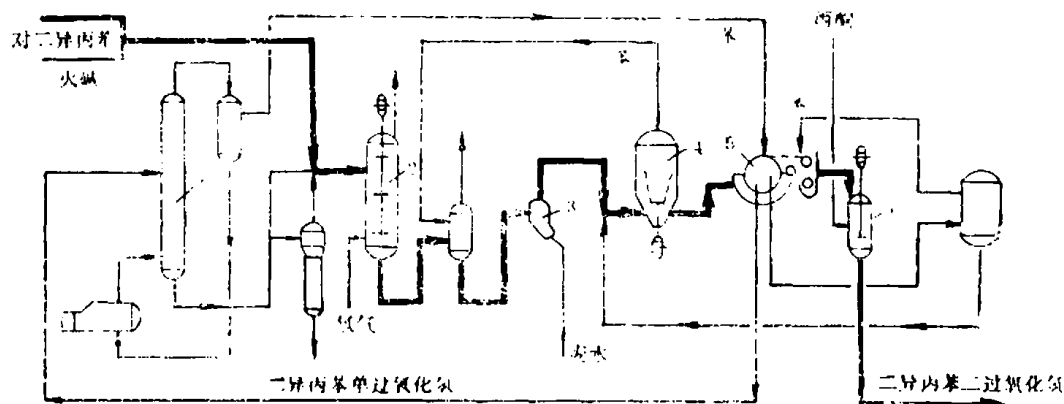
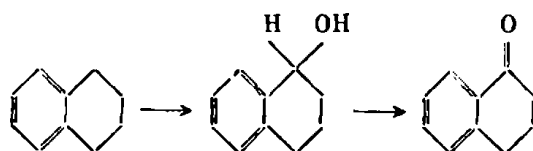


图 5-6 对二异丙苯氧化流程

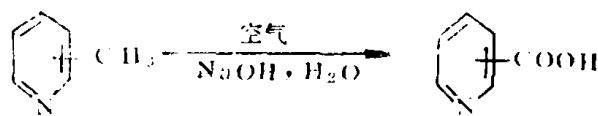
1—苯回收塔；2—氧化器；3—离心机；4—结晶器；5—过滤器；6—调浆器

四氢萘液相氧化主要生成四氢萘酮和少量四氢萘醇，氧化产物进一步氧化脱氢得 α -萘酚。



催化剂多用硬脂酸钴盐或锰盐，也可以在乙酸中加氧化钴。有人用钴、铁或银的细粉作催化剂，发现用 $25 \times 10^{-10}\text{m}$ 的金属钴粉有很高的催化活性^[21]。还有人用钨和钼的盐或络合物，以及焙烧过的硅酸钴作催化剂。工业上常用硬脂酸钴在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 反应。

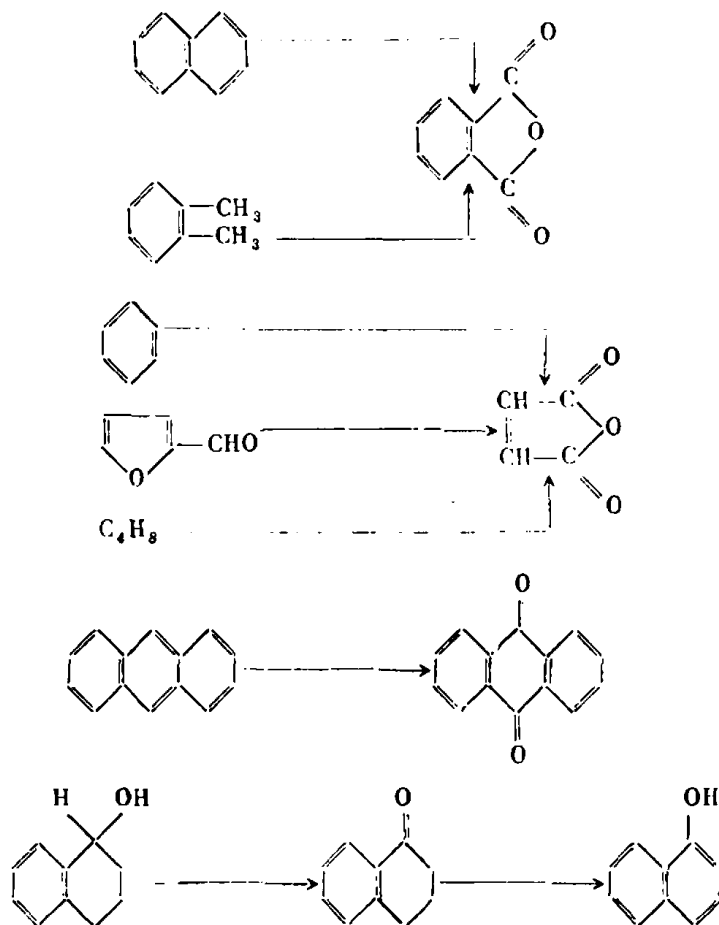
烷基吡啶具有水溶性，可以在稀NaOH水溶液中进行液相空气氧化。



各种甲基吡啶异构体氧化的最佳温度分别是 α -异构体 60°C ， β -异构体 220°C ， γ -异构体 200°C 。各种吡啶甲酸的收率分别为 α -异构体69.3%， β -异构体76.6%， γ -异构体68%^[35]。

5.3 气相催化氧化

一些芳烃、环烷烃和烯烃在较高温度和催化剂存在下可以被空气氧化成酚、醌或酸酐等重要化工产品。如：



气相催化氧化都是连续化生产，它的优点是：反应速度快，生产效率高，工艺比较简单，便于自动控制，催化剂可以长期使用，除机械磨损外损耗较少。但气相催化氧化也有局限性：难以得到活性高、选择性好的催化剂，催化剂的通用性差。因此这种工艺目前还只限于生产不多的品种。

5.3.1 催化剂

气相催化氧化属于多相催化，催化剂须放在反应器中长期使用，因此要求它活性高、选择性好，负荷高，并能长期保持催化活性。对于流化床反应器所用的催化剂还要求有足够的机械强度，使催化剂在相对运动中不易被磨损或粉碎。

气相催化氧化的催化剂是以过渡金属氧化物为主要活性组分，还要有辅助成分和载体。钒的氧化物是最重要的活性组分。此外，铬、钼、钛、钨的氧化物也有催化活性。辅助成分主要有 K_2O 、 SO_3 、 P_2O_5 等；载体有硅胶、浮石、氧化铝、氧化钛、碳化硅等。

5.3.1.1 催化剂的类型 催化剂是气相催化氧化的关键问题，人们进行了大量的研究工作。

萘催化氧化最广泛采用的是 $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 型催化剂,既可用于固定床反应器,又可用于流化床反应器。有人提出加入某些金属的硫酸盐,如 $Cr_2(SO_4)_3$ 、 $CuSO_4$ 、 Ag_2SO_4 等,可以改善钒催化剂的选择性,其中 $Cr_2(SO_4)_3$ 效果最好^[36],也可以添加 P_2O_5 ^[37]。专利上还提出氧化钼型催化剂,如含6~10%的钼,或是添加少量磷的钼催化剂,采用此种催化剂在450℃进行萘的氧化,邻苯二甲酸酐的选择性可达90%^[38,39]。

对于邻二甲苯氧化,早期使用的是适用于萘氧化的 $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 型催化剂,这种催化剂虽然可用,但选择性不理想,为此,对于邻二甲苯氧化的专用催化剂进行了大量的研究。钒-钛表面涂层催化剂具有高的选择性。它是将催化活性物质锻烧在载体表面上。这种催化剂可适用于高空速、高浓度邻二甲苯(60g/m³)的氧化。这种工艺的能耗较低,设备生产能力大,邻苯二甲酸酐的重量收率可达107~110%^[40~43]。钒钛氧化物催化剂的添加物可以是 WO_3 、 P_2O_5 、 Sb_2O_3 、 TaO_2 ^[44]等过渡金属和稀土金属的氧化物。此外,还有在碳化硅表面涂上V-Ti-Nb-K- P_2O_5 等添加剂的双层催化剂,邻苯二甲酸酐的重量收率可达117%^[45]。以硅胶涂氧化铝为载体的 $V_2O_5-P_2O_5-K_2O-SiO_2/Al_2O_3$ 型催化剂适用于邻二甲苯流化床氧化^[46],但尚未见工业化的报道。

甲苯气相氧化制苯甲醛可以用银-氧化钒催化剂^[47]。苯氧化制顺丁烯二酸酐的催化剂多用 $V_2O_5-MoO_3$ 型,以大孔的氧化铝为载体,添加剂有 P_2O_5 、 Na_2O 、 TiO_2 、B等^[48,49]。

糠醛氧化制顺丁烯二酸酐可以用载在浮石上以 V_2O_5 为主的催化剂,添加剂有 MoO_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 ^[110]。

丁烯氧化制顺丁烯二酸酐,可以用以扩孔硅胶为载体的V- P_2O_5 -K-Fe型催化剂^[50]。

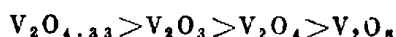
蒽氧化制蒽醌的催化剂多用浮石为载体的 V_2O_5 。

5.3.1.2 催化剂各种成分的作用 关于过渡金属氧化物的作用,人们有不同的看法。有一种观点持续时间较长,它认为过渡金属氧化物是传递氧的媒介物。即:

氧化态催化剂+烃类→还原态催化剂+氧化产物

还原态催化剂+氧(空气)→氧化态催化剂

现在,大多数文献仍持这种观点,他们的主要依据是氧化钒催化剂在氧化时有颜色变化,说明钒的氧化价在变化。有人研究了不同价态氧化钒的催化活性顺序,对于萘和邻二甲苯来说是:



而对于苯氧化制顺丁烯二酸酐来说,活泼的催化中心可能是低氧化价的 $V_2O_{4.33}$ 。

另一种观点则认为,过渡金属氧化物的作用是对氧进行化学吸附,吸附在催化剂活性表面的活化氧参加烃类的氧化。部分依据是,用含有标记氧的氧化钒进行催化氧化,结果发现氧化产物中不含有标记氧原子,说明催化剂上的氧没有参加反应。

上面两种观点还未取得一致的认识。不过持不同观点的人所进行的动力学实验表明,所取得的数据没有矛盾。

人们发现纯五氧化二钒的催化活性较小,需要加助催化成分,最常用的是 K_2SO_4 ,它可以看作是 K_2O 与 SO_3 的结合物,其他碱金属氧化物也有助催化作用。这种作用可能体现在两个方面:一是它们在反应温度附近能与氧化钒共熔,可使活性中心较好的分散;二是抑制氧化钒的催化活性,特别是能抑制过度氧化,提高氧化的选择性^[51]。已有实验表明^[52] $V_2O_5-K_2SO_4$ 能在 TiO_2 载体上熔融。

三氧化硫对反应活性和选择性的作用,可能是作为氧的载体,促进氧化反应和钒氧化物

氧化，另外也有利于催化剂表面处于熔融状态。对于不同的催化剂，不同的反应温度和被氧化物，要求有不同的三氧化硫含量。例如，三氧化硫含量对用于邻二甲苯氧化的 $V_2O_5-K_2SO_4-TiO_2$ 型催化性能的影响如图5-7^[53]所示。

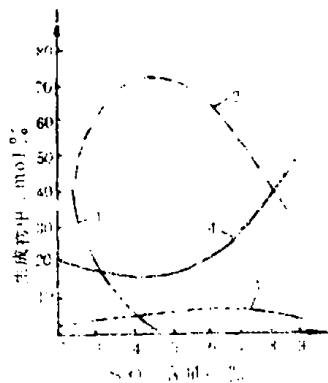


图 5-7 SO_3 含量与邻二甲苯氧化选择性的关系
1—邻二甲苯，2—邻苯二甲酸酐，
3—顺丁烯二酸酐，4— CO_2 。

发现邻苯二甲酸酐的收率几乎无差别，因此认为这些载体不是催化成分^[52]。但在邻二甲苯氧化时，不同载体表现出不同的催化活性，而且发现邻苯二甲酸酐的选择性与催化剂单位表面氧的吸附量成正比，因此认为活性差别与载体对氧的亲合力有关^[54]。

5.3.2 气相催化氧化的设备类型

气相催化氧化属于多相催化，都是连续化工艺，催化剂一次装入反应器中，长期使用。根据物料和催化剂的运动情况，可分为固定床和流化床两类，这两种反应器除了要满足稳定流动和传质要求之外，因为这类氧化反应放热量很大，都需要有足够的传热表面，例如，萘氧化为邻苯二甲酸酐的放热量为13977kJ/kg；工业上由于各种副反应的出现放热量更大，在萘氧化时实际放热量为23000~25100kJ/kg萘。利用这个热量，生产上可以发生0.4~0.5MPa的水蒸气。

为了使烃类与空气均匀混合，以及将生成物从空气混合物中分离出来，还需要有特殊的混合器和冷凝器。

5.3.2.1 固定床氧化器 固定床氧化器与列管式换热器的结构相似，如图5-8(a)所示。

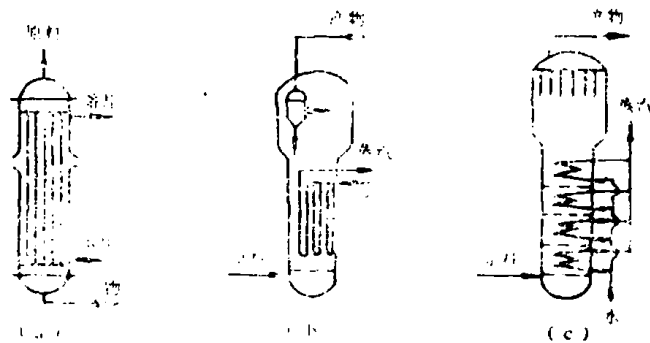


图 5-8 气相催化氧化反应器

列管内装有圆柱型或球型催化剂颗粒，管外为高温载热体，它的成分是 $NaNO_2$ 45% 和 KNO_3 。

55% 的混合物,或 $\text{NaNO}_2 \cdot \text{KNO}_3$ 和 NaNO_3 的混合物,称为熔盐。前一种熔盐的熔点为 140°C 左右,可以在 500°C 以下使用。为保持催化剂表层和内层、反应管各个部位以及各反应管之间的温度差不太大,催化剂的颗粒不能太大,反应管内径也不能太大,一般为 25mm 左右,管长 $2\sim 3\text{m}$ 。反应器的生产能力决定于列管的数目。目前,管数已由几千根增至几万根。为保持床层温度均匀,熔盐浴可以采用机械搅拌,也可以用泵强制循环。熔盐的热量在特制的锅炉内用于发生高压蒸汽。

5.3.2.2 流化床氧化器 流化床氧化器是塔型设备,如图5-8(b)和(c)所示。塔内可分为三个区,下部为反应区,中部为沉降区,上部为分离区。物料由反应区下部进入,热空气通过分布板上的泡罩吹入反应器。分布板上装填直径为 $40\sim 350\mu\text{m}$ 的催化剂,靠空气流速将催化剂吹起,使之处于“沸腾”状态。由于催化剂与气体物料处于动态,可以避免局部过热,换热器安装在反应塔内,采用蛇管式或笼型列管式,类似于水管锅炉,在管内发生蒸汽。为了改进流化状态,反应塔内可装一些挡板。有机原料可以先汽化并与空气混合后进入氧化器;也可以用喷嘴直接喷入反应区内。虽然喷嘴附近有机物浓度较高,处于爆炸限范围内,但由于立即与贫氧空气及催化剂接触并发生反应,因此不致发生爆炸。反应器中部是沉降区,在这里大颗粒已下沉,催化剂逐渐稀薄。塔的顶部是扩大的圆筒,在这里少量的催化剂粉末被旋风分离器或管式过滤器捕集下来,反应产物由上口离开反应塔。

5.3.2.3 固定床与流化床工艺的比较 固定床和流化床氧化现在世界上都在使用。固定床工艺较早,流化床问世初期,颇受人们重视,曾一度认为流化床有取代固定床的趋势,但经过三十年的实践证明这两种工艺各有利弊。

从设备角度分析,固定床结构简单,但为了防止氧化能力很强的高温熔盐与氧化混合气体接触,发生燃烧和爆炸,设备制造时要求严格,焊缝不能渗漏并应尽量消除热应力,另外需要有配套的汽化混合器和熔盐锅炉。流化床的设计较复杂,为了达到理想的流化状态,设计时工艺参数较多,但制造要求不象固定床那样严格,另外不需另加熔盐锅炉。

从工艺操作看,由于固定床的原料先汽化,空气中原料浓度均匀,在反应器中很少返混,停留时间一致,使得固定床容易取得高质量的产品,原料消耗也低些。

到目前为止,采用固定床工艺的厂家较多。对萘的氧化,八十年代初在美国有 $2/3$ 的厂家采用固定床,在日本除一家工厂采用流化床工艺外,其余都采用固定床工艺^[55]。邻二甲苯的氧化,由于还没有找到适合流化床的催化剂,因此几乎全部采用固定床。苯氧化制顺丁烯二酐多数采用固定床,少数采用流化床^[53]。蒽氧化也是大多采用固定床,国内曾有流化床中试设备投入试验^[56]。

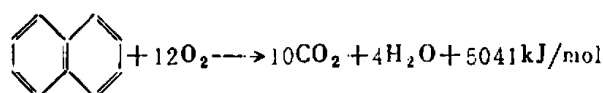
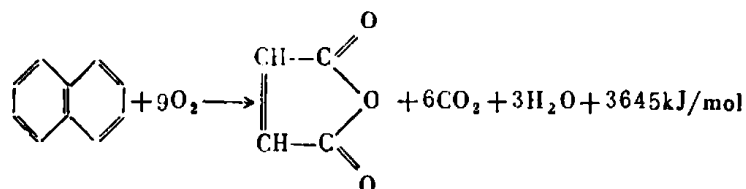
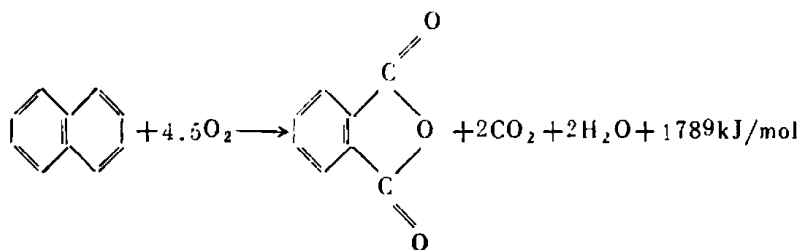
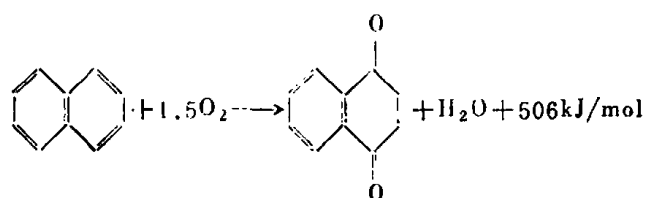
5.3.2.4 汽化器和冷凝器 有机物和空气在进入固定床氧化器之前需要均匀的混合。沸点较低的烃类如苯、邻二甲苯不需要特殊的汽化器;而沸点较高的原料则需要特殊的汽化器,如萘用泡罩塔式或螺旋型蒸发器,后一种蒸发器是将熔融的萘和空气并流沿螺旋板下流混合汽由中心管排出。蒽在进入汽化器之前需要用过热蒸汽带出蒽蒸汽再与空气混合。

从氧化器出来的气体,除含氧化产物外还含有大量空气,将气体产物逐渐在冷凝器表面结晶下来(因为产品在常温是固态),可使空气中含量不太高的产品离析出来。邻苯二甲酐的熔点为 130°C ,蒽醌为 286°C ,由于晶体生长速度较慢,冷凝器需要有很大的表面积和足够的停留时间。一种是箱式空气冷凝器的串联组,它不用载热体,构造简单,但占地面积大,出料时需要人工敲打。另一种是速冷式热熔冷凝器,可以是立式,也可以是卧式,其主要部位是带有翅片的U型管束。在冷凝阶段,管内通入温的载热体,当翅上结满产物后,管

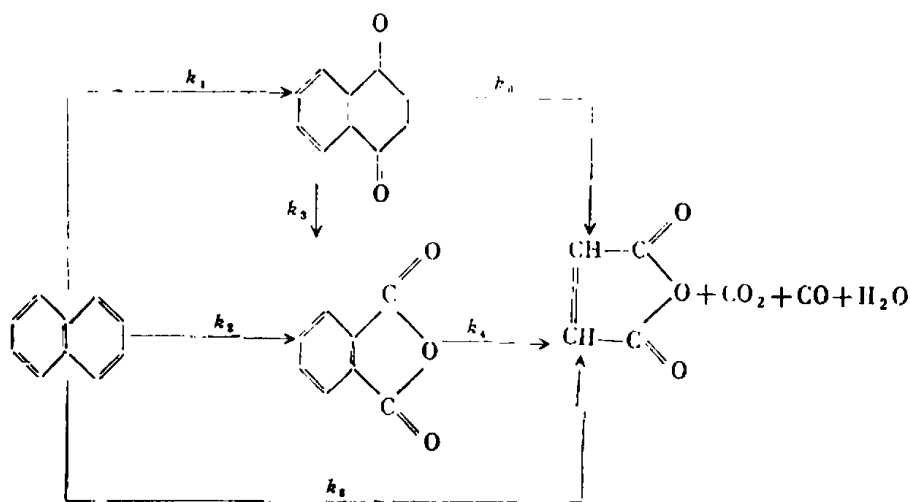
内改通热的载热体,使产物熔化流下去。为了防止翅片上残留固体,在冷凝器上可安装液体喷头,以使用液体产物冲洗翅片。

5.3.3 萘或邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐

5.3.3.1 反应动力学及反应热效应 萘氧化时可能发生的反应是



当采用 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2$ 为催化剂时各反应动力学关系如下^[57];



氧化速度对于有机物和氧都接近于一级,即

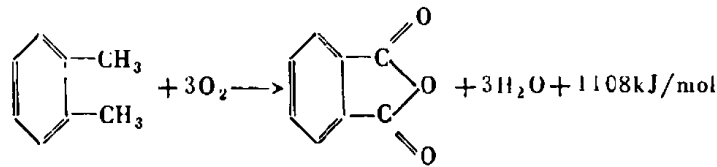
$$r_{\text{产物}} = K[\text{有机物}][\text{O}_2]$$

动力学研究表明,上述各反应速度常数之间的相对关系为: $k_1 \approx k_2, k_3 \approx k_1, k_2/k_4 \approx 10 \sim$

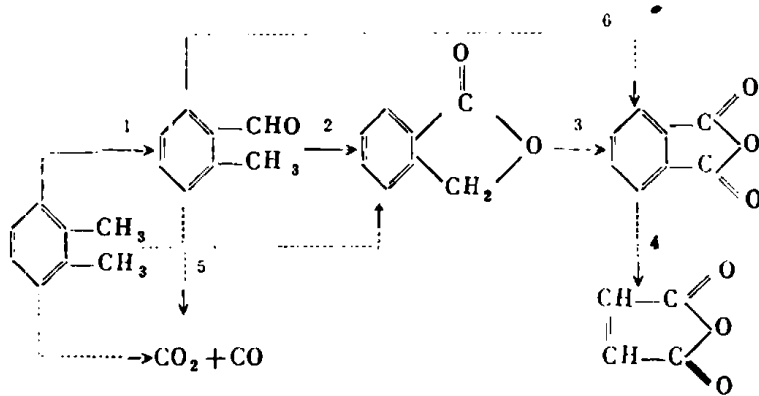
100, k_5 , k_6 较小。因此邻苯二甲酸酐有一半是通过1,4-萘醌进一步氧化而成的。由于 $k_3 > k_1$, 所以1,4-萘醌不会大量积累。也有人提出邻苯二甲酸酐是经由1,4-萘醌和1,2-萘醌两条途径生成的^[38]。

为了得到1,4-萘醌, 可以选用硅铝胶 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 或酸性白土为载体的 V-K 型 催化剂, 这时1,4-萘醌和邻苯二甲酸酐的生成量可接近1:1^[59]。用二甲苯萃取分离产物。1,4-萘醌可用于合成1-蒽醌及其衍生物。

邻二甲苯氧化的主反应是:



反应的中间产品和反应途径概括如下^[31]:



多数试验数据表明, 以 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{SO}_4$ 为催化剂, 氧化反应主要通过: 邻二甲苯¹→邻甲基苯甲醛²→苯酐³→邻苯二甲酸酐这条路线进行。

5.3.3.2 工艺过程 邻二甲苯或萘氧化的固定床工艺流程相似, 如图5-9所示。

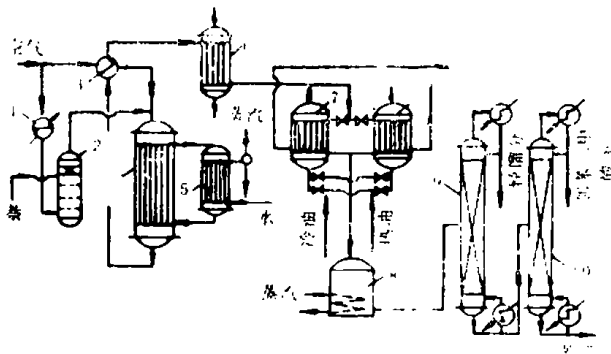


图 5-9 萘固定床氧化制邻苯二甲酸酐流程

1,3—换热器; 2—蒸发器; 4—氧化器; 5—熔盐锅炉; 6—冷却器;
7—热熔冷凝器; 8—粗产品贮罐; 9,10—蒸馏塔

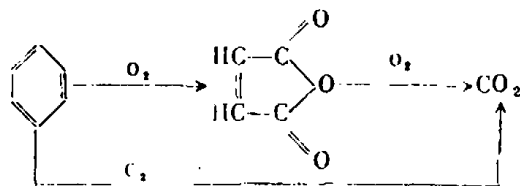
以萘为例, 将100℃左右的熔融萘加入蒸发器2并与部分空气混合, 制成浓的萘-空气混合气, 再与预热的空气混合, 混合后萘与空气的重量比为1:17~25。空气的量大大超过理论

需要量(理论量为1:49),这是出于安全考虑。因为萘和空气的混合物是爆炸性气体,爆炸限为1:3~25。萘-空气混合物由反应器4上部通入,反应温度与催化剂类型有关,当采用 $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 型催化剂,反应温度可控制在355~365℃;用表面涂层型催化剂可以在400~475℃操作。接触时间也与催化剂有关,一般在0.5~5s之间。反应温度由熔盐控制,熔盐的温度则由熔盐锅炉5控制,在熔盐锅炉中产生高压蒸汽。反应器出来的气体在换热器3、6部分降温,然后进入交替使用的翅片式热熔冷凝器7,热熔冷凝器用冷油冷却,邻苯二甲酸酐固体被捕集在翅片上,翅片表面结满固体时,切换使用另一台冷凝器。向结有邻苯二甲酸酐的冷凝器通入热油,使固体粗产品熔化流入贮罐8。邻苯二甲酸酐粗品用少量硫酸或碳酸钠加热处理,使萘醌等杂质树脂熔化成为难挥发物,然后进行减压蒸馏得精制品。这个工艺过程也适用于邻二甲苯的氧化。

萘的流化床氧化是使用 $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 催化剂,其成分与固定床使用的相似,颗粒直径分布是40~350 μm ,反应区温度控制在345~385℃,平均停留时间为10~20s。由于在反应区喷萘,萘与空气的重量比可以控制在1:10左右,相当于固定床空气用量的40%。其他条件与固定床相似。

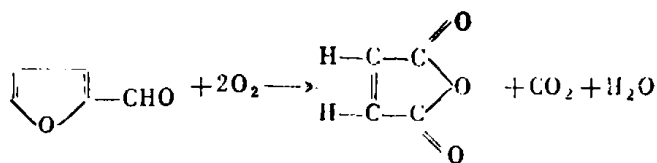
5.3.4 其他烃类的气相催化氧化

5.3.4.1 气相氧化制顺丁烯二酸酐 顺丁烯二酸酐主要是由苯或 C_4 馏分气相催化氧化制造,它的唯一副产物是二氧化碳,可能来源于苯和顺丁烯二酸酐两种物质的完全氧化。



顺丁烯二酸酐进一步氧化的速度较慢,因此允许苯全部转化,生产上转化率可达95%~99%。苯氧化最常用的催化剂是钒钼氧化物 $V_2O_5-MoO_3(V_2MoO_8)$,常以氧化铝为载体,助催化成分多采用五氧化二磷,也可以是钛或硼,反应温度为350~400℃,顺丁烯二酸酐的选择性为30%左右。在工艺上,制备顺丁烯二酸酐与上述制备邻苯二甲酸酐的唯一区别是产品的分离工艺。在顺丁烯二酸酐的生产中,氧化混合气冷却后可以有50%左右的顺丁烯二酸酐以固体形态分离出来,其余用水吸收,得到含顺丁烯二酸40%左右的溶液,将水分蒸发后,用蒸馏法或邻二甲苯共沸法脱水,使顺丁烯二酸转变为酸酐,然后进行蒸馏精制得产品。

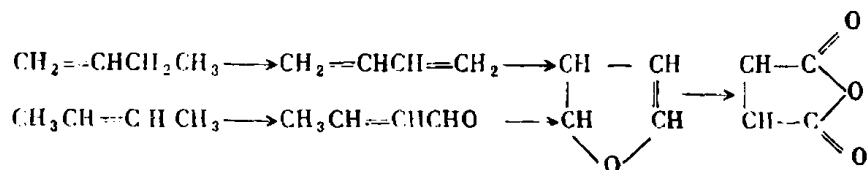
糠醛气相氧化也可以得到顺丁烯二酸酐。



催化剂为 $V_2O_5-MoO_3-B_2O_3-TiO_2$ /浮石,在270℃左右反应,停留时间为1.5s,糠醛转化率为97%,顺丁烯二酸酐收率为80%^[110]。

随着石油化工的发展,人们开发了由正丁烯氧化制顺丁烯二酸酐的工艺路线。在这条路线中,催化剂是以 $P_2O_5-V_2O_5, V_2O_5-MoO_3, MoO_3-P_2O_5$ 为主要成分,并添加K、Bi、Fe、Cr、Ni、Cu等促进成分的载体型催化剂;反应温度400℃左右;可以用固定床也可以用流化床反应

器^[58]；副产物有甲基乙烯基酮、乙醛、乙酸和二氧化碳；顺丁烯二酸酐的重量收率为80%左右^[59]。对纯的1-丁烯，丁二烯和呋喃进行氧化的实验表明，顺丁烯二酸酐收率的顺序是：呋喃>丁二烯>1-丁烯。氧化的中间过程可能是^[60]



混合C₄馏分也可以作为氧化的原料制备顺丁烯二酸酐。

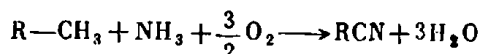
5.3.4.2 蒽氧化制蒽醌 蒽可以通过载在硅胶载体上的钒-铁-钾催化剂用空气氧化为蒽醌^[61]；也可以通过载在浮石载体上的Fe₂O₃-V₂O₅催化剂，在固定床氧化器中氧化。氧化生产过程是将蒽熔化，在270℃左右通入过热蒸汽将蒽蒸汽带出，然后与空气混合，制得的混合气体预热后进入氧化器，氧化温度380℃左右，生成的蒽醌用薄膜空气冷凝器收集。

5.3.4.3 四甲苯氧化制苯四甲酸酐 1,2,4-三甲苯和1,2,4,5-四甲苯，在改性的V₂O₅催化剂存在下在350~550℃用空气或氧气进行气相氧化，可制得相应的酸酐。如1,2,4,5-四甲苯与含有10%水蒸气的空气在390℃通过V₂O₅:TiO₂:P₂O₅:Nb₂O₅:Sb₂O₃为10:90:0.5:0.3:6的催化剂，得到苯四甲酸酐，收率为73%左右^[62]。

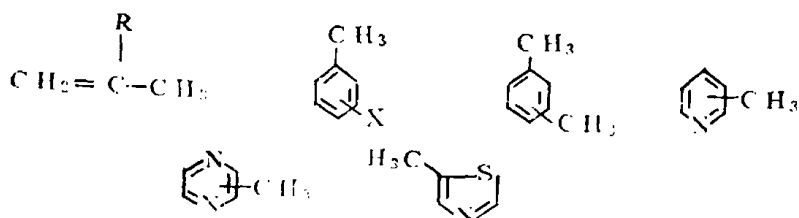
5.3.4.4 甲苯氧化制苯甲醛 甲苯在金属银-氧化钒催化下可以选择性氧化为苯甲醛，当催化剂配比V/(V+Ag)为0.7，反应温度为350℃时，苯甲醛选择性可达65%左右^[44]。

5.4 氨氧化法制备腈类

烷基，特别是与共轭体系相连接的烷基，在催化剂作用下，可以与氨和氧（空气）作用转变为腈基，这种方法称为氨氧化法，又称为氧化氨解。

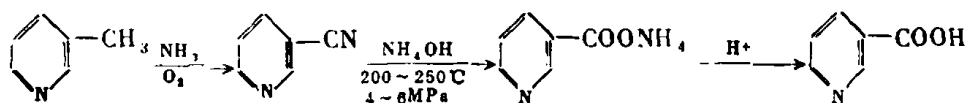


这个反应也属于自由基历程，现已工业化的多是那些与双键或芳环相连的烷基转变为腈基的产品。从表5-1可看出，这些烷基的碳氢键离解能较小，容易形成自由基，所以有较高的反应活性。这类化合物是：



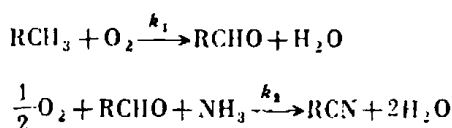
R可以是H或烷基，X可以是卤原子、硝基或烷氧基。

氨氧化不仅可以制备腈类化合物，它也是制备羧酸的一种中间过程。例如，工业上合成吡啶羧酸的重要途径，就是以甲基吡啶进行氨氧化制得腈基吡啶，再将它压力下水解而后酸化制得的^[63]。



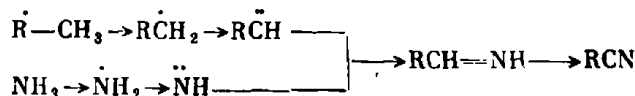
5.4.1 氨氧化反应历程

氨氧化反应的历程现在还未取得一致的看法，多数人认为反应首先生成醛，醛再与氨作用得腈。持这种观点的人认为：氨氧化反应条件以及所用的催化剂都与气相氧化法制醛相似，而且生成醛的速度与生成腈的速度接近。这可以用两步历程解释。



当 $k_2 \gg k_1$ 时，第一步反应为控制步骤，即生成醛和生成腈的表现速度相等。

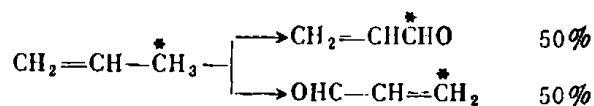
另一种观点认为，烃类和氨是同时脱氢，得到的活泼质点，再互相作用生成腈^[64]。



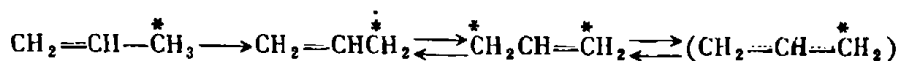
也有人认为首先生成醛，进一步氧化为酸，酸再变为腈。



这几种历程都可以说明与双键或共轭体系相连的甲基活泼性高，因为甲基离解后生成的亚甲基缺电子结构被 π 电子云所分散。下面的事实可以用来证明这种解释，当用含标记碳的丙烯氧化制丙烯醛时，发现产物中半数标记碳在醛基上，另外半数在亚甲基上。



这种情况必须有如下平衡才能有上面的结果，



芳甲基自由基的情况与丙烯类似。

5.4.2 氨氧化的催化剂

氨氧化的催化剂主要是以钒氧化物为主的载体型催化剂。为提高催化选择性常常要加入其他辅助成分。载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 以及 AlO_2 - SiO_2 复合物^[65,66]等。辅助成分为 Mo、Cr、W、Co、Sb、Ba、Ce、Li、B 以及 P 的氧化物等，例如 V-Cr-Ba/ Al_2O_3 ^[67]、V-Cr-W/ Al_2O_3 ^[68]、V-Mo/ Al_2O_3 ^[69]、V-Cr-B-P/ SiO_2 ^[70]、V-P-Li/ SiO_2 ^[71]、V-Mo/ TiO_2 ^[72] 以及 Sn-Sb-Ti/ SiO_2 型催化剂。

氧化铝载体多采用预先煅烧处理，这样可以明显提高催化选择性。例如，用未经煅烧处理的氧化铝制造的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，在进行对二甲苯氨氧化时，对苯二腈的收率只有 58%；当采用 1300℃ 煅烧过的氧化铝时，收率可提高至 70%^[73]。V-Sn 和 V-Ti 氧化物也有较高的选择性^[74,75]，甲苯在它们的催化作用下，苯腈收率可达 89%。

为抑制过度氧化和 NH_3 的分解,在 V_2O_5 催化剂中加 P_2O_5 是有效的, P_2O_5 和 V_2O_5 的摩尔比对邻二甲苯反应选择性的影响,见图5-10^[76]。在该实验条件下 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比为0.25时选择性最好。

为克服 V_2O_5 容易引起氨的分解的缺点,有人提出不含钒的锰-钨型和钼-铁型催化剂,用于苯和邻二甲苯的氨氧化^[77]。

5.4.3 氨氧化反应的影响因素

当催化剂确定以后,反应温度和原料配比对选择性有较大的影响。对于不同催化剂,其最佳反应温度不同。例如,分别用载在刚铝石上 800°C 熔融处理过的钒催化剂(图5-11(a))、V-Sn催化剂(图5-11(b))、V-Ti催化剂(图5-11(c))对甲苯、乙苯进行氨氧化时,温度与收率的关系如图5-11^[78,79]所示。

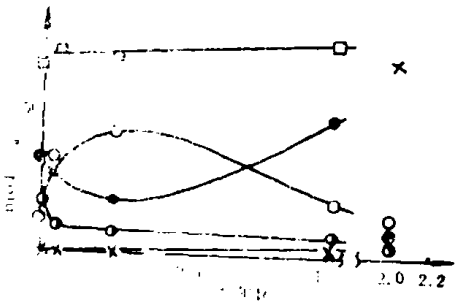


图 5-10 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 摩尔比对催化性能的影响

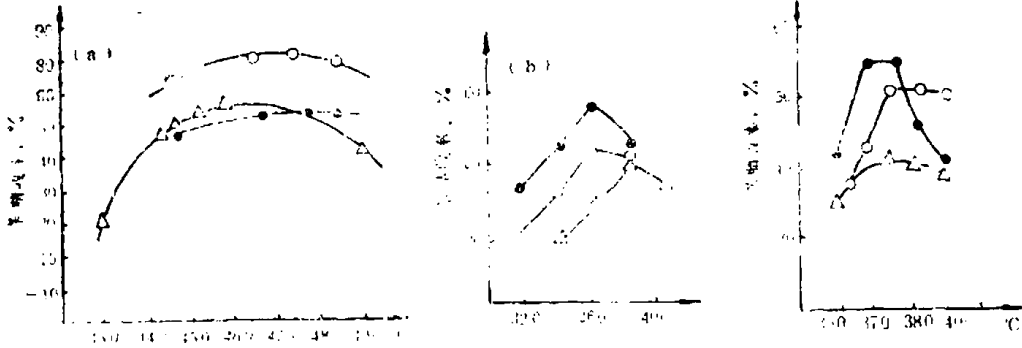
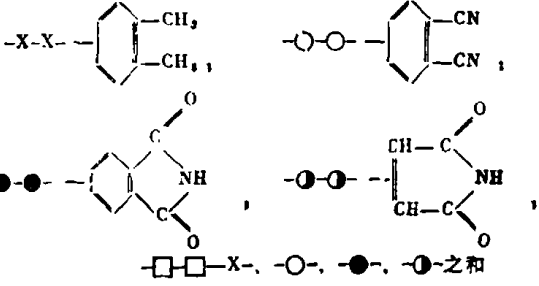


图 5-11 甲苯、乙苯、异丙苯氨氧化温度与收率的关系

-△-△- 甲苯; -○-○- 乙苯; -●-●- 异丙苯

对二甲苯在V-Sn催化剂上氨氧化温度与反应选择性的关系如图5-12^[78]所示。

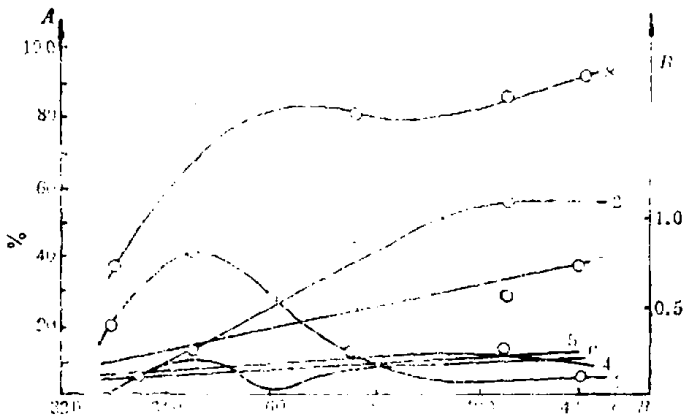


图 5-12 对二甲苯氨氧化选择性与温度的关系

A—固体产品收率; B—气体产品收率 (mol/mol原料);
1— $\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$; 2— $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$; 3— $\text{H}_2\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$; 4— $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$;
5— HCN ; 6— CO ; 7— CO_2 ; 8—反应产物之和

邻二甲苯在钒-磷催化剂 (P_2O_5/V_2O_5 摩尔比为0.25) 上反应温度对氧化产物分布的影响如图5-13^[76]所示。

从上面两个例子可以看出, 反应温度低时转化率低, 反应的中间产物含量高。温度过高, 过度氧化的气体成分增加。一般情况下氨氧化的温度范围是350~480℃。

氨氧化过程必须保持过量很多的氨气, 否则酰胺等副产物增多, 腈的选择性下降。一般情况下, 氨的用量超过理论量的2~3倍。例如, 甲苯氧化时, 氨与甲苯摩尔比对反应的影响如图5-14^[76]所示。

邻二甲苯氨氧化时, 氨与邻二甲苯摩尔比对选择性的影响见图5-15^[76]。

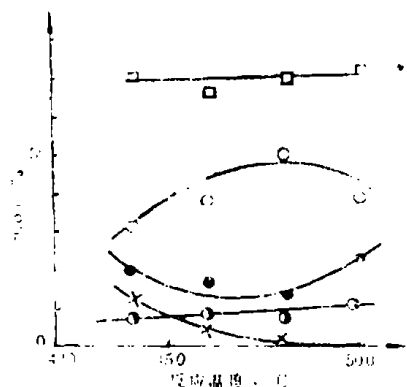


图 5-13 邻二甲苯氨氧化选择性与温度的关系

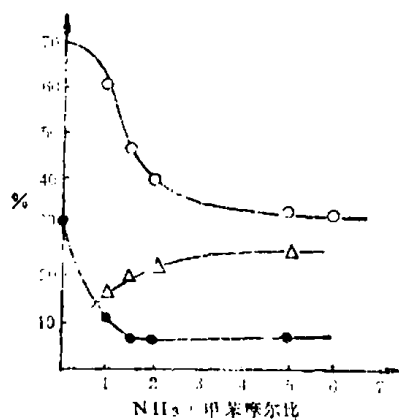
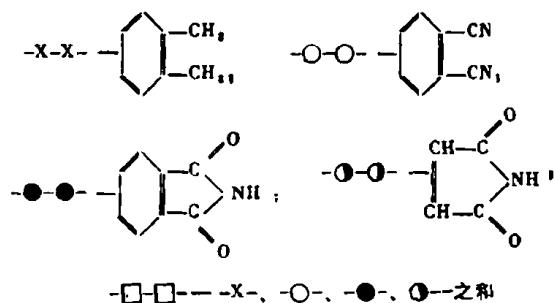


图 5-14 氨用量与甲苯转化率及苯腈生成率的关系



--○--○-- 甲苯转化率; --△--△-- 苯腈生成率; --●--●-- --CO_2 、HCN生成率

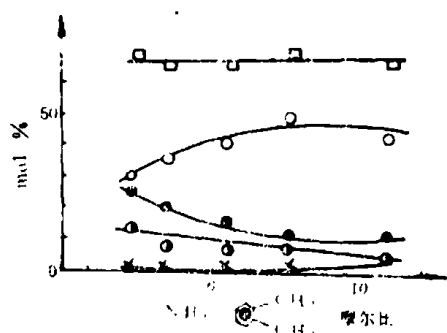
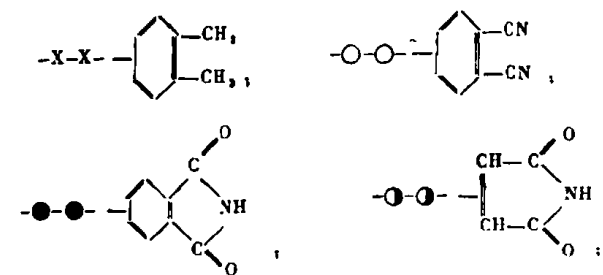


图 5-15 氨用量对邻二甲苯氨氧化选择性的影响



在氨氧化时空气用量也需要大大过量, 才能取得较好的结果。例如, 在V-Ti 或 V-Sn 催化剂作用下, 空气 (O_2) 与烷基苯的摩尔比与苯腈收率的关系如图5-16^[78]所示。在空气中

渗杂水蒸气常常能提高收率。

5.4.4 反应实例

甲苯氨氧化时各种因素的影响已有详细报道^[64, 81]。据专利介绍, 甲苯在V-Ti和V-Sn催化下用过量的空气和水蒸气进行氨氧化, 苯腈收率可达90~98%^[74]。

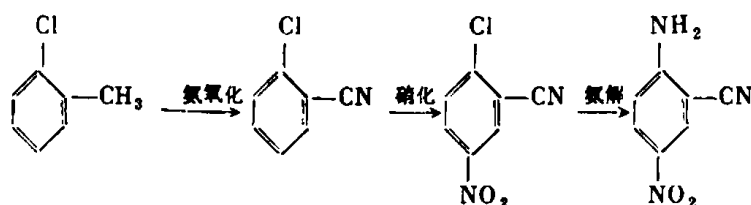
除甲苯以外, 乙苯和异丙苯氨氧化得到的产物也是苯腈。有两组研究数据表明, 乙苯比甲苯转化为苯腈的收率要高^[78, 79]。

对二甲苯的氨氧化条件可参阅文献^[65]、^[66]、^[80]、^[82]。用V-Cr/Al₂O₃催化剂, 对苯二腈收率可达83.5~84.5%^[76]。

间二甲苯的氨氧化可以采用固定床反应器, 也可以采用流化床反应器。在流化床反应器中, 以V-Cr-B-P/SiO₂为催化剂, 间二甲苯:氨:空气的摩尔比为1:8:41, 温度为400~425℃, 间苯二腈收率为73.3~74.1%^[70]。间二甲苯采用固定床氨氧化可以使用V-Cr-Mo/SiO₂催化剂, 在370~400℃反应, 也可以采用V-Sn催化剂^[83]。

邻二甲苯氨氧化的副产物是邻苯二甲酰亚胺和顺丁烯二酰亚胺。有人对反应条件及水蒸气的影响进行了详细的研究^[78, 84]。另有文献报道, 邻二甲苯、氨、空气(氧)摩尔比为1:15:30的混合气体在400℃、0.13~0.15MPa, 在流化床反应器中通过以氧化铝为载体的Π-8V型催化剂, 二甲苯转化率为100%, 邻苯二腈的选择性为90%, 副产物包括苯腈4%、邻甲基苯腈1%、邻苯二甲酰亚胺0.5%以及二氧化碳4.5%^[83]。

邻氯苯腈是有用的中间体, 它可用来制分散染料的重要中间体2-氨基-4-硝基苯胺。



用于邻氯甲苯氨氧化的催化剂有V-Cr-Ni/Al₂O₃型, 在420℃反应^[85]。还可以用V_{1.6}Cr_{0.9}W_{0.14}氧化物/Al₂O₃型催化剂, 在400℃反应, 邻氯甲苯转化率93%, 邻氯苯腈选择性80.6%, 收率75%^[87]。用V₁-P_{1.2}-Li_{0.2}氧化物/SiO₂型催化剂, 在450℃反应, 转化率97.9%, 选择性92%, 邻氯苯腈收率90.1%^[88]。在国内用C₂型催化剂, 在395~415℃反应, 邻氯苯腈收率为74.5%^[89]。用类似条件也可以制备对氯苯腈。

氨基吡啶是医药中间体, 也可以将它们水解为吡啶甲酸, 这些产品可以由各种甲基吡啶通过氨氧化法合成。

例如, γ-甲基吡啶用V-Cr-Ba氧化物/煅烧过的Al₂O₃催化剂, 在310℃反应, 异烟腈收率92.6%^[87]。β-甲基吡啶用V-Ti催化剂, 在360~385℃反应, 烟腈收率70~85%^[63]。

4-甲基噻唑在钴、钼氧化物催化下可以得到4-氨基噻唑, 转化率54%, 选择性66%^[90]。

甲基吡嗪在钼、钼氧化物/Al₂O₃催化下, 在38~40℃反应可转化80%, 氨基吡嗪收

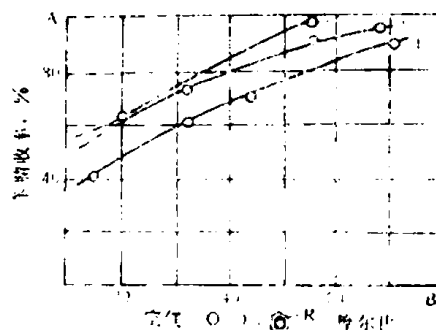
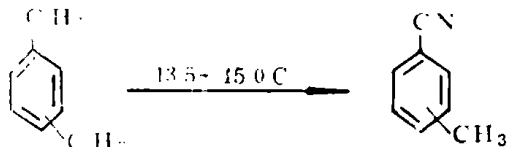


图 5-16 空气用量对氨氧化的影响
1—甲苯; 2—乙苯; 3—异丙苯

率69.3%^[69]。

也有发生芳环破裂的氨氧化。如萘氨氧化可以得邻苯二腈和邻苯二甲酰亚胺混合物；苯氨氧化可得1,4-二氰基丁二烯；丁烷氨氧化可得1,2-二氰基乙烷。

不久前，有人提出液相氨氧化法。芳烃侧链的烷基在有机介质中进行氨氧化，如二甲苯在苯甲酸或其他介质中，在钴盐和溴化物催化下反应可得到甲基苯腈。



介质的活性：苯甲酸>硬脂酸>乙酸。

过渡金属的活性：Co>Mn>>Cu>Cr。

例如，对二甲苯在苯甲酸介质中，用苯甲酸钴及溴化铵在135℃反应，对甲基苯腈收率78.5%，选择性91%^[91]。对氯甲苯在乙酸钴、溴化铵作用下，在苯腈介质中170℃反应，转化率73.4%，对氯苯腈选择性94.7%，收率69.5%^[92]。

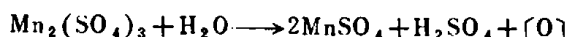
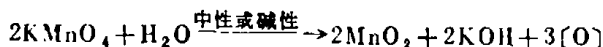
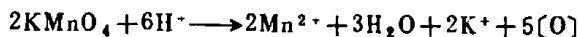
5.5 化学试剂氧化

5.5.1 常用的化学氧化剂

过去曾经用化学试剂氧化的产品有些已逐渐改用催化氧化，但化学试剂氧化具有选择性好、过程简单、方便灵活等优点，很多小吨位的产品还离不开化学试剂氧化。

有机反应中使用的氧化剂有无机氧化剂与有机氧化剂两类。无机氧化剂包括：高价金属氧化物、高价金属盐、高价金属含氧酸盐、硝酸、硫酸、氯酸盐、臭氧、过氧化氢等。有机氧化剂一般是缓和的氧化剂，包括硝基物、亚硝基物和过氧酸等。

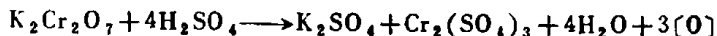
高价金属氧化剂主要是锰和铬的化合物。含锰氧化剂在氧化过程中的价态变化是：



高锰酸钾是广泛使用的氧化剂，在酸性、中性和碱性介质中都有氧化性，由于在酸性中氧化选择性差，工业上多在中性或碱性中使用。它可以将伯醇、醛以及芳环或杂环侧链的烷基氧化为羧酸。为防止碱性过强，可以用 CO_2 、 MgSO_4 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中和反应中生成的氢氧化钾。

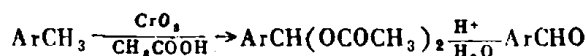
二氧化锰和三价硫酸锰是较温和的氧化剂，可使芳环侧链的甲基氧化为醛。

六价的铬化合物是重要的氧化剂，常用的是重铬酸盐和三氧化铬（铬酸酐），一般在硫酸介质中使用。它们在氧化反应中的价态变化是：



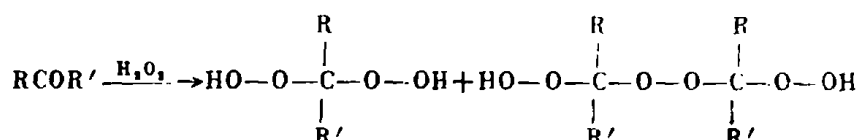
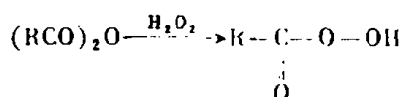
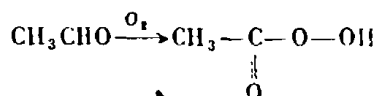
重铬酸盐在酸性介质中氧化性很强，容易引起有机物分子的破坏，因此它适用于较稳定的有机物。虽然氧化剂的强弱对反应有明显的影响，但氧化反应还受其他条件如温度、介

质、浓度的影响，因此重铬酸盐有时还是可以把仲醇氧化为酮，把芳环侧链烷基氧化为醛。在冰醋酸中用三氧化铬氧化芳环侧链的甲基时，首先生成二乙酸酯，接下来在强酸中水解为芳醛。

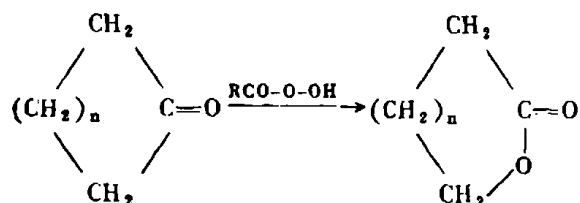


三氧化铬的吡啶络合物是较缓和的氧化剂，可将伯醇氧化为醛，而保留分子中的碳-碳双键和其他基团不被破坏。

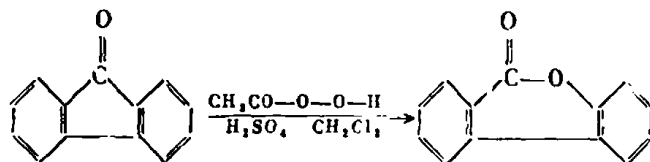
过氧化氢和有机过氧化物是一种特殊的氧化剂，有机过氧化物可以通过脂肪醛的自动氧化或将过氧化氢作用于有机物而制得。如



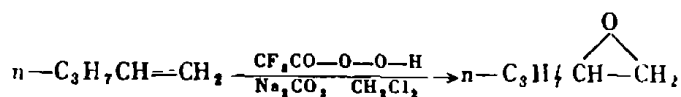
有机过氧化物作为氧化剂其特点是有利于在羰基与其邻位碳原子间插入一个氧原子，即使酮转变为酯，特别是环酮氧化为内酯。



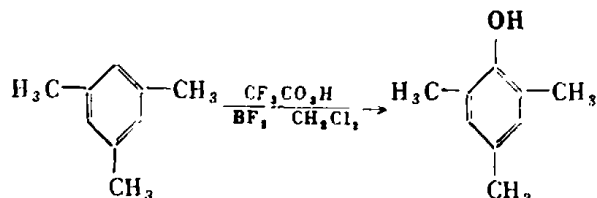
这种反应一般在酸性介质中进行，以乙酸、氯仿、二氯甲烷或醚为溶剂。如



有机过氧化物氧化的另一特点是可以将碳-碳双键氧化成环氧化物。



对于芳烃则氧化为酚，特别是带有烷基或羟基等供电基的芳烃容易被氧化。

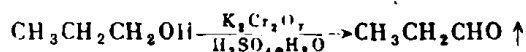


反应可能是先发生过氧酸的解离，然后羟基正离子对芳环进行亲电进攻。

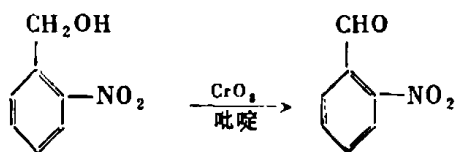
5.5.2 醛的制备

伯醇、芳环侧链的烷基和氯甲基在缓和条件下氧化是制备醛的方便方法。制备醛时多采用二氧化锰、三价硫酸锰、三氧化铬以及硝基物或亚硝基物为氧化剂，个别情况用重铬酸钠或二氧化硒为氧化剂。

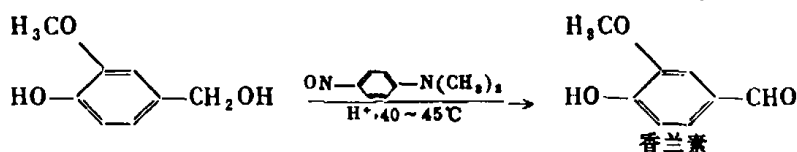
制备低碳醛可以用重铬酸盐。由于重铬酸盐是强氧化剂，那些对强氧化剂敏感的醇，如不饱和醇或含酯基的醇不能用这种氧化剂。重铬酸盐适用于由低碳醇制备低沸点的醛，通常使反应温度高于生成醛的沸点，醛一经生成即被蒸出。如由正丙醇(沸点98℃)制正丙醛(沸点49℃)可以用这种方法，正丙醛收率45~49%。



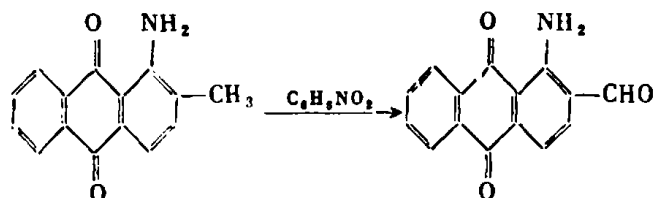
三氧化铬吡啶络合物是较缓和的氧化剂，它对于分子中的碳—碳双键、硝基、醛基和巯基都没有影响。如：



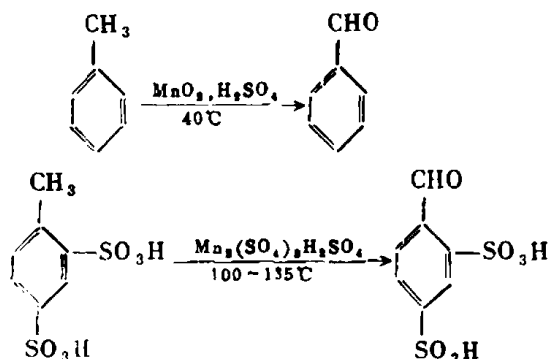
上述反应的收率为92%。硝基物和亚硝基物进行醇的氧化也是工业上常用的方法。如：



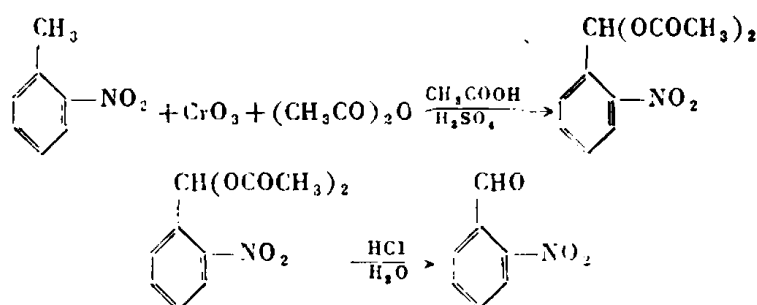
上述反应收率较好。硝基物也可以将芳环侧链的甲基氧化为醛。如：



芳环侧链的甲基也可以用二氧化锰或三价硫酸锰氧化制备醛^[93]，收率可达80%以上。

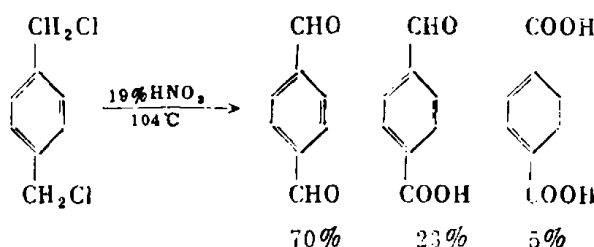


邻硝基甲苯和对硝基甲苯以三氧化铬为氧化剂在乙酐、乙酸和硫酸存在下，首先把甲基转变成双乙酸酯，进一步水解得醛。

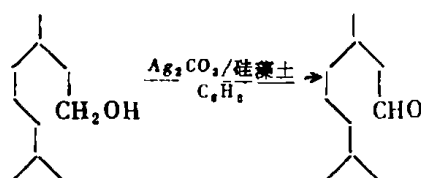


反应过程是在10℃以下往邻硝基甲苯、乙醇、乙酸和硫酸混合物中加入三氧化铬，再在10℃反应，将得到的固体双酯在盐酸中回流，冷却即得粗产品，收率74%。

用稀硝酸可把氯甲基氧化水解为醛，如果改变反应条件，羧酸含量将增加^[94]。



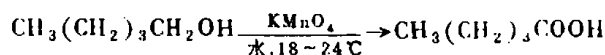
沉积在硅藻土载体上的碳酸银也是一种温和的氧化剂，可以将醇氧化成醛而保留分子的其他部分不被氧化。如^[95]：



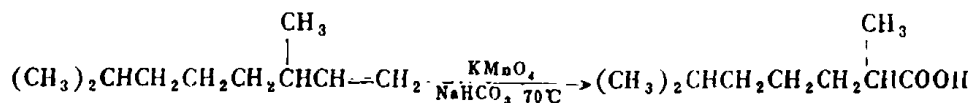
5.5.3 羧酸的制备

伯醇基、芳环侧链的烷基以及不饱和烃，可以用较强的氧化剂氧化成羧酸。

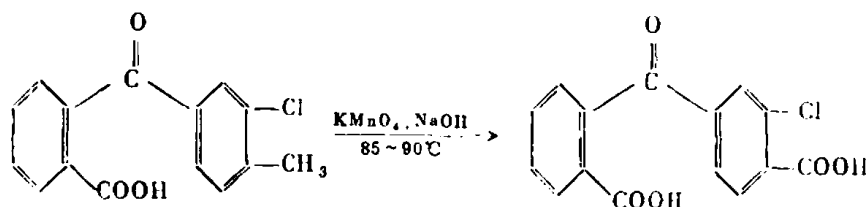
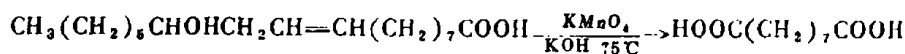
伯醇用高锰酸钾水溶液可以氧化为羧酸。

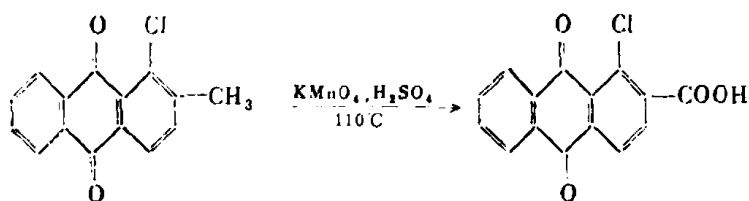


烯烃和烯烃衍生物都比较容易发生双键断裂，生成羧酸。

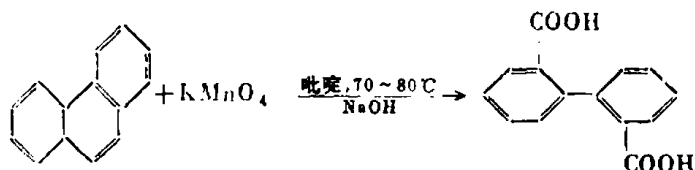


蓖麻油酸制壬二酸，收率为50%左右。

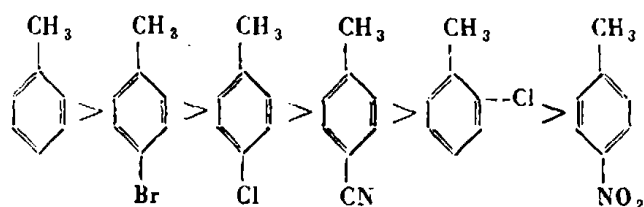




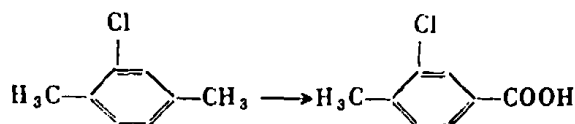
芳环在一定条件下也可以断裂，被氧化为羧酸^[96]。



芳烃侧链的烷基氧化为羧酸时，它们的反应活性与环上的其他取代基有关，有供电子基团时反应活性增加，反之活性下降。以三氧化铬为氧化剂在乙酸介质中甲苯衍生物的反应活性是^[97]：

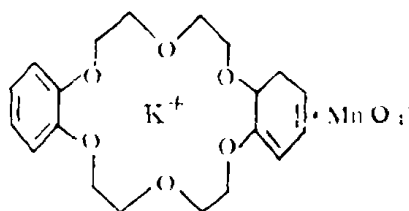


在邻氯对二甲苯氧化时，氯基邻位的甲基被钝化。

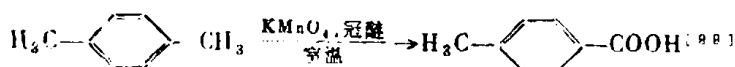
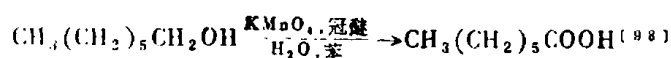


由于对二甲苯氧化时，第一个甲基和第二个甲基的反应活性有很大差别，因此容易得到部分氧化产物。

对于一些水溶性小的高碳醇或芳烃，在氧化时加入相转移催化剂是有利的，如冠醚在用高锰酸钾氧化时可以形成：

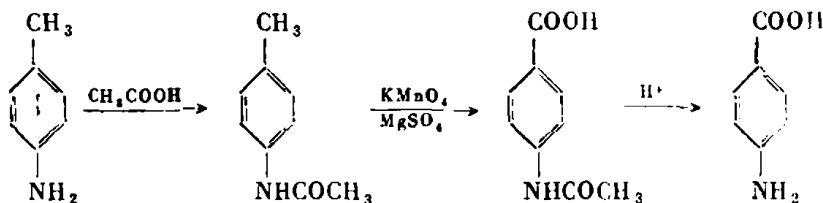


相转移催化剂将氧化剂引入有机层，这种氧化方法在高碳醇、芳醇、芳烃的氧化中已得到应用。例如：



甲苯、二甲苯、三甲苯和四甲苯用高锰酸钾水溶液氧化，加入相转移催化剂 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ，在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 氧化，羧酸收率可达 $80\sim 95\%$ [100]。

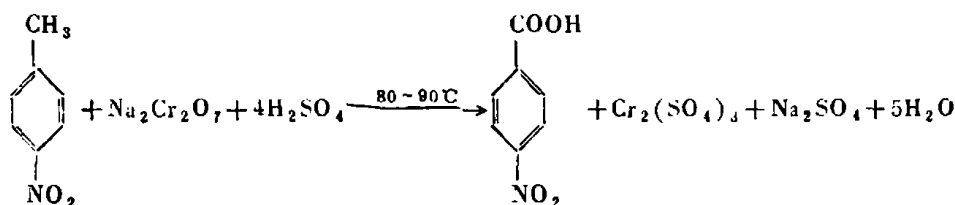
含氨基和羟基的甲苯在氧化时需要对氨基和羟基进行保护。例如，



加硫酸镁是为了使反应物的碱性在过程中不致变得太强，以防止酰胺基水解，因为反应中会放出氢氧化钾。

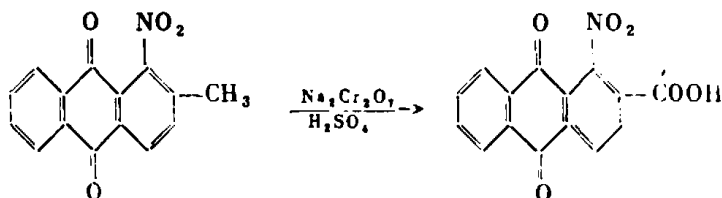


氧化活性较低的芳烃侧链甲基，如邻位或对位硝基甲苯，2,4-二硝基甲苯以及甲基蒽醌等，多采用重铬酸钠在硫酸介质中进行氧化，因为重铬酸钠比重铬酸钾的溶解度大而且价格较低。例如，



对硝基苯甲酸收率90%左右。

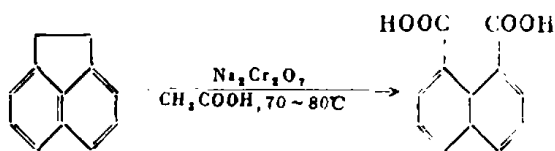
1-硝基-2-甲基蒽醌的氧化是将它悬浮在75%硫酸中，在 50°C 滴加33%的重铬酸钠溶液，然后在 65°C 保温24h，收率90%左右。



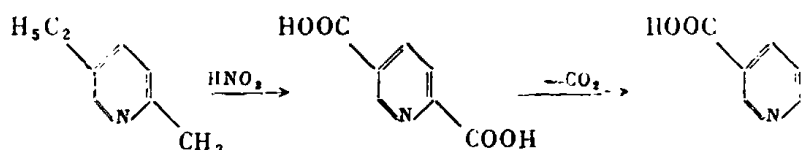
β -甲基吡啶在 $\text{pH}4.5\sim 8.5$ 、 250°C 用重铬酸钾水溶液氧化，可得到 β -吡啶甲酸（烟酸）[101]。

γ -甲基吡啶在70% H_2SO_4 中，用臭氧催化氧化可得异烟酸。以 MnSO_4 为催化剂在 70°C 反应，异烟酸选择性可达89.6% [102]。

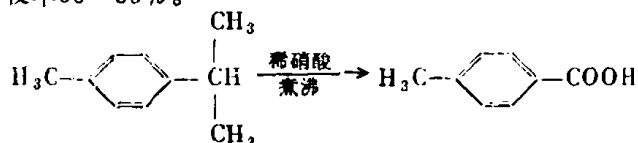
不仅侧链甲基可以被氧化，侧链其他烷基也可以被氧化。例如，萘在乙酸中用重铬酸钠氧化为1,8-萘二甲酸，收率为87%。



在工业生产中，硝酸可用作氧化剂。在连续化装置中，高温高压下用硝酸可将含氯或硝基的芳环侧链甲基及吡啶环的甲基氧化为相应的羧酸 [103]。2-甲基-5-乙基吡啶用硝酸氧化得到吡啶2,5-二羧酸，再经选择性脱羧，脱去2位羧基即得到烟酸。



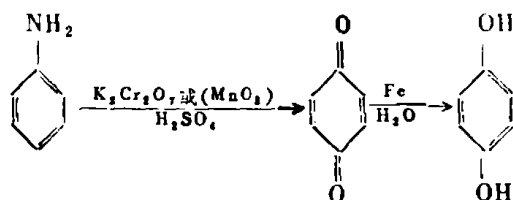
用稀硝酸为氧化剂可以将某些活性较高的侧链烷基氧化为羧酸，如对异丙基甲基氧化为对甲基苯甲酸，收率56~59%。



5.5.4 二元酚的制备

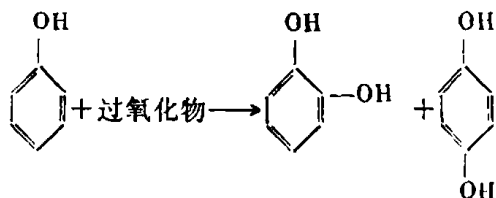
二元酚，特别是邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚是合成香料、抗氧化剂、橡胶粘合剂和染料的中间体。

传统的生产邻苯二酚的方法是邻二氯苯水解法；生产间苯二酚是间苯二磺酸碱熔法；生产对苯二酚则采用苯胺用二氧化锰或重铬酸钾在酸性介质中氧化为对苯醌，然后用亚硫酸盐或铁粉将对苯醌还原为对苯二酚的方法。



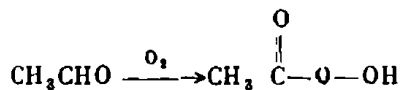
生产三种苯二酚异构体的另一途径是各种二异丙基苯异构体的氧化水解法。可参看5.2.5.2。

还有一条途径是酚类用过氧化物氧化法。如苯酚、烷基苯酚或2-萘酚可以被有机过氧化物氧化为邻和对二元酚的混合物。具有实际意义的是苯酚氧化联产邻苯二酚和对苯二酚。

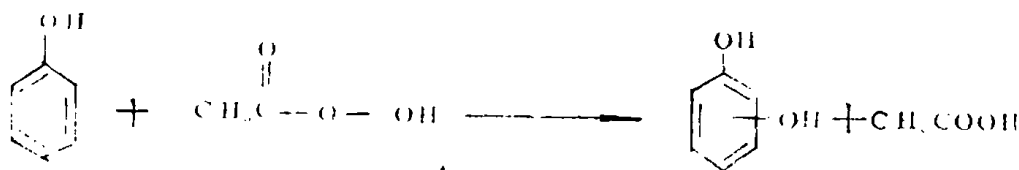


氧化剂可以是酸的过氧化物，也可以是酮的过氧化物。

过氧酸法是以醛为原料，经空气氧化得过氧酸，如由乙醛氧化得过氧乙酸：



过氧乙酸反应后转变为乙酸：



总的来看，原料是乙醛和苯酚，产物为邻位和对位苯二酚和乙酸。

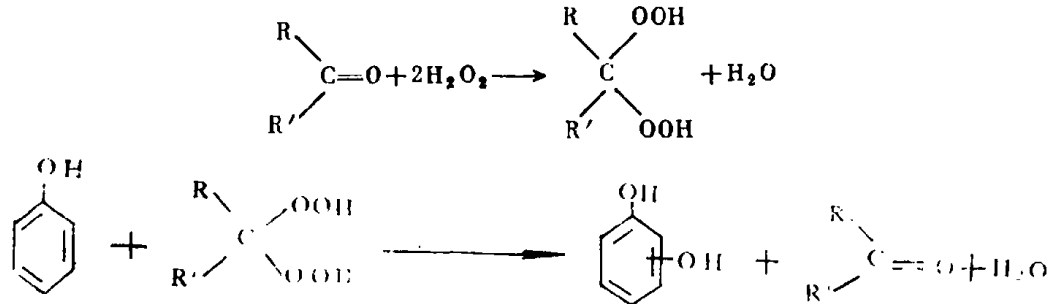
另一条原料路线是酮的过氧化物在酸性催化剂作用下进行酚类氧化。其中甲乙酮、异丁

基甲基酮及二异丁基酮的过氧化物效果较好，二元酚的收率可达86%。催化剂是硫酸及硫酸盐等。催化剂不但影响苯二酚的收率，还影响苯二酚中邻、对异构体的比例，见表5-5^[104]。

表 5-5 催 化 剂 对 苯 酚 氧 化 的 影 响

催 化 剂	反应温度, ℃	苯二酚收率, %	邻/对
H ₂ SO ₄	80°	86.1	1.48
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	100	87.3	1.30
In ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	100	89.2	1.48
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100	81.0	1.54
酸性白土/H ₃ PO ₄	100	83.0	0.95

这种方法的优点是酚类可以回收循环使用，消耗不多，而消耗的原料主要是双氧水和苯酚。



另一优点是有机过氧化物可以在氧化器中制造，生产过程是把苯酚、酮类和催化剂混合，加热至反应温度，滴加60%双氧水即得苯二酚混合物^[105]。这种工艺已有生产装置。

5.6 电 解 氧 化

在电流作用下使有机化合物氧化或还原，在有机合成领域受到不少人的重视，这是因为电解化学反应具有与化学试剂或催化反应不同的特点。这些特点是：在适当的条件下容易得到较高的专一选择性和较高的收率；由于使用的化学药品较简单，产物比较容易分离并能得到高纯度的产品；反应条件一般较温和；三废较少；等。存在的问题是电解需要解决电极、电解槽和隔膜材料等。另外，由于电解反应电能消耗大，也影响到目前在我国的发展。

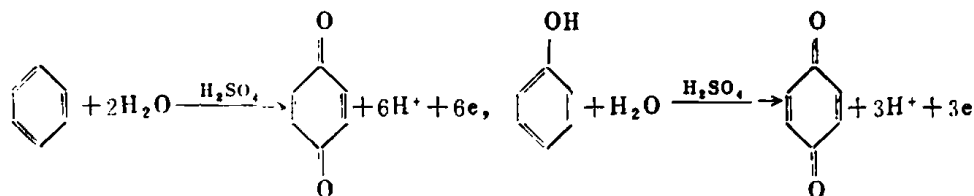
电解氧化分为直接电解和间接电解。直接电解氧化是在电解质存在下，选择适当的材料为阳极，并配合以辅助电极为阴极，化学反应直接在电解槽中发生。这种方法设备和工序都较简单，但不容易找到合适的电解条件。间接电解氧化指的是利用合适的变价离子作为传递电子的媒介，高价的离子作为氧化剂，在氧化过程中将有机物氧化，反应中生成的低价离子在电解槽中被阳极氧化为高价离子而引出电解槽循环使用。在这种方法中化学反应与电解反应不在同一设备中进行，有些直接电解氧化不容易解决的问题，如电解质的选择和电极表面的污染等，通过这种方法有可能解决。

电解氧化的电极选择会影响到电解反应的方向和效率。首先，所用电极在工作条件下应该是稳定的，在水介质中反应时应该选择氧超电压高的阳极材料，以避免氧气释出。可用作阳极的材料有铂、镍、二氧化铅、银、PbO₂/Ti、Pt/Ti等。阴极多选用氢超电压低的材料，以利于氢气释出，它们是镍、铁、碳、铅等。

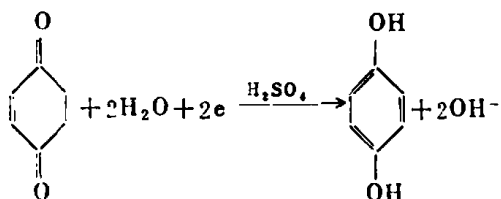
5.6.1 直接电解氧化

苯或苯酚经阳极氧化可以得到苯醌，苯醌再在阴极被电解还原生成对苯二酚。

阳极反应：



阴极反应：

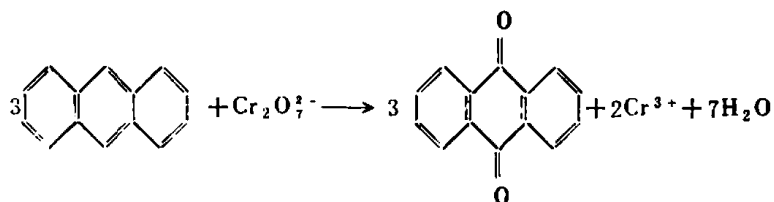


苯氧化以10% H_2SO_4 溶液为电解质，镀钛的二氧化铅为阳极，铅为阴极，在电极电压为4.5V，电流密度为4A/dm²，电解温度为40℃，压力为0.2~0.5MPa，停留时间为5~10s情况下，对苯二酚收率可达80%，电流效率为44%^[106]。

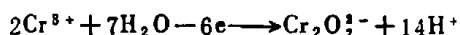
苯酚氧化以屏蔽的镍或屏蔽的铜为阳极，以铅-2%铈合金为阴极，以稀硫酸为电解质，在34~39℃电解，对苯二酚收率66%，电流效率28.1%^[107]。

5.6.2 间接电解氧化

用于间接电解氧化的离子对有 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 等， $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 是近年研究较多的离子对，它可用于烷基芳烃氧化为芳醛或芳酮、萘氧化为萘醌、蒽氧化为蒽醌等。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 用于蒽的氧化，在氧化器中发生反应。



在电解槽中可使 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ：



烷基芳烃用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化时，可以在有机酸或无机酸的水溶液中进行。有机酸有甲酸、乙酸；无机酸有高氯酸和硝酸等。在不同的电解液中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原电位不同，如在1M盐酸中为1.28V，在1M高氯酸中为1.7V。

以甲苯为例，在6M HClO_4 中，在40℃氧化，苯甲酸收率92%。在3.5M HNO_3 中，80℃氧化，得到近似的效果^[108]。

蒽氧化为蒽醌是用4价铈为氧化剂，以溶剂油为介质，在60~80℃下氧化，单程转化率控制在25~40%，收率可达90%。3价铈的电解氧化是以铂或二氧化铅为阳极，铅为阴极，50℃进行，小试电流效率可达90%，中试为70%左右^[109]。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] 施安荣, 合成脂肪酸生产基本知识, 轻工出版社, 1982.
- [2] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Mir Publishers, Moscow, 1984.
- [3] Д. С. Эфрос, М. В. Горелик, Химия и Технология Промежуточных Продуктов. Издательство «Химия», 1980.

一般参考文献

- [4] Fr. P., 1385346(1965); C. A., 62, 16064(1965).
- [5] И. К. Дьяконова и др., Нефтехимия, 6, 252(1966).
- [6] K. Kaishev, God Vissh Khim Tekhnol. Inst. Sofia, 27, 167(1982); C. A., 98, 146202(1983).
- [7] Belg. P., 888570(1981); C. A., 96, 70763(1982).
- [8] U.S.S.R., 701993(1979); C. A., 92, 93908(1980).
- [9] 橋本圭司, 日本化学会誌, [5], 668(1984).
- [10] 日公开特許, 昭61-36242; C. A., 105, 42336(1986).
- [11] Г. В. Харитонов, Изв. Внш. Утеб. Завед., Химия и Химия. Технология, 21, 351(1978).
- [12] R. Avram, et al, Rev. Chim., 32, No. 9, 848(1981); C. A., 96, 165226(1982).
- [13] В. М. Соляников и др., Нефтехимия, 22, 531(1982).
- [14] А. А. Порченко и др., Нефтехимия, 18, 744(1978).
- [15] 上田亨等, 石油学会誌, 17, 1033(1974).
- [16] А. С. Дроздов, Нефтепер. и Нефтехимия[12], 22(1984).
- [17] В. Д. Егоров и др., Нефтепер. и Нефтехимия, [12], 23(1982).
- [18] 名郷成樹, 防錆管理, 22, No. 12, 18(1978).
- [19] U.S.P., 4011252(1977).
- [20] К. 韦瑟麦尔等, 白凤娥等译, 工业有机化学135, 化学工业出版社, 1982.
- [21] А. И. Камнева, Жур. Физ. Хим., 50, 2826(1976).
- [22] W. F. Brill, Ind. Eng. Chem., 52, 837(1960).
- [23] 杨博发, 染料工业, [4], 21(1984).
- [24] Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 17, 742(1982).
- [25] 陈正华等, 石油化工, 10, 13(1981).
- [26] U.S.P., 4587355(1986); C. A., 105, 42491(1986).
- [27] Л. Д. Калинина и др., Изв. Акад. Наук. Каз. ССР Сер. Хим., [3], 31(1979); C. A., 91, 107476(1979).
- [28] 日公开特許, 昭57-40439; C. A., 97, 23471(1982).
- [29] 日公开特許, 昭57-167942; C. A., 98, 35516(1983).
- [30] 南京造漆厂, 黑龙江石油化学所, 石油化工, 11, 325(1982).
- [31] Ф. Ф. Щербина, Укр. Хим. Жур., 45, 763(1979); C. A., 91, 174539(1979).
- [32] 日公开特許, 昭61-27942; C. A., 105, 78658(1986).
- [33] 石可风, 石油化工, 10, 621(1981).
- [34] A. H. Olzinger, Chem. Eng., 82, No 12, 51(1975).

- [35] Е. Ю. Медникова, Жур. Прик. Хим., 51, 2553(1978).
- [36] Н. Г. Глуховский, Жур. Прик. Хим., 59, 1363(1986).
- [37] 段世铎, 石油化工, 13, 466(1984).
- [38] 日公开特許, 昭60-84278; C.A., 103, 195987(1985).
- [39] 日公开特許, 昭60-84277; C.A., 103, 160378(1985).
- [40] 北京化工研究院苯酐组, 石油化工, 10, 9(1981).
- [41] 北京化工研究院苯酐组, 石油化工, 14, 257(1985).
- [42] Ger. Offen, 2446639(1976); C.A., 85, 20873(1976).
- [43] Ger. Offen, 2510994(1976); C.A., 85, 167335(1976).
- [44] Eur. P., 170383(1986); C.A., 105, 45244(1986).
- [45] 日公开特許, 昭51-43732; C.A., 85, 123613(1976).
- [46] 杭州大学催化剂研究室, 石油化工, 11, 273(1982).
- [47] 吴怡祖, 催化学报, 4, 210(1983).
- [48] 郑美凤等, 石油化工, 13, 371(1984).
- [49] 高广达, 石油化工, 14, 334(1985).
- [50] 孙俊等, 石油化工, 10, 677(1981).
- [51] M. S. Wainwright et al, Catal. Rev. Sci. Eng., 19, 211(1979).
- [52] 柿木英夫等, 触媒, 4, 113(1972).
- [53] 柿木英夫, 石油学会誌, 7, 792(1964).
- [54] 柿木英夫, 石油学会誌, 7, 164(1964).
- [55] 田代真治, 有機合成化学協会誌, 38, 800(1980).
- [56] 高榕, 染料工业, (1), 56(1978).
- [57] F. Demaria et al, Ind. Eng. Chem., 53, 259(1961).
- [58] K. A. Shelstad et al, Can. J. Chem. Eng., 38, 102(1960).
- [59] 王广德, 第四届全国染料学术报告会论文摘要集, 135, 1987(芜湖).
- [60] M. Ai. S. Suzuki, J. Catal., 26, 202(1972).
- [61] Indian P., 131076(1974); C.A., 82, 31182(1975).
- [62] 日公开特許, 昭61-30555; C.A., 105, 42489(1986).
- [63] Б. В. Суворов, Кокс. и Хим., (6), 39(1976).
- [64] H. Seeboth et al, Brennst. Chem., 50, No. 2 47(1969); C.A., 70, 105656(1969).
- [65] Belg. P., 858569(1978); C.A., 88, 169799(1978).
- [66] U.S.P., 3925447(1975); C.A., 84, 89852(1976).
- [67] 日公开特許, 昭55-17360; C.A., 93, 26133(1980).
- [68] 日公开特許, 昭56-18951; C.A., 95, 30521(1981).
- [69] 日公开特許, 昭55-145672; C.A., 94, 175168(1981).
- [70] 褚玉梅, 石油化工, 15, 472(1986).
- [71] 日公开特許, 昭56-77250; C.A., 95, 168829(1981).
- [72] Ger. P. 954241(1956); C.A., 53, 2164(1959).
- [73] 斎藤茂等, 石油学会誌, 17, 427(1974).
- [74] U.S.S.R., 122483(1959); C.A., 54, 7654(1960).
- [75] U.S.S.R., 691447(1979); C.A., 92, 75138(1980).
- [76] 斎藤茂等, 有機合成化学協会誌, 20, 828(1964).
- [77] 大原隆等, 有機合成化学協会誌, 26, 213(1968).
- [78] А. Д. Кагарлихин и др., Жур. Прик. Хим., 36, 1848(1963).

- [79] 伊東正朝等, 有機合成化学協会誌, 25, 329(1967).
- [80] Б. В. Суворов и др., Хим. и Химическая Технология, 2, 614(1959).
- [81] Х. Зеебот и др., Кинетика и Катализ, 10, 818(1969).
- [82] Б. В. Суворов и др., Жур. Прик. Хим. 36, 1837(1963).
- [83] А. С. Жулкашева, Изв. Акад. Наук Каз ССР Сер. Хим., [5], 83(1980); С.А., 94, 139412(1981).
- [84] 伊東正朝等, 有機合成化学協会誌, 25, 337(1967).
- [85] Р.Г.Ризаев и др., Хим. Пром., [9], 528(1983).
- [86] 日公开特許, 昭53-112842; С.А., 90, 54700(1979).
- [87] 日公开特許, 昭56-18951; С.А., 95, 80521(1981).
- [88] 日公开特許, 昭56-77250; С.А., 95, 168829(1981).
- [89] 王庆河等, 染料工业, [2], 15(1984).
- [90] Ger. Offen, 2711045(1977); С.А., 88, 89654(1978).
- [91] Г.Л.Шик и др., Нефтехимия, 21, 133(1981).
- [92] А. М. Шукурова и др., Докл. Акад. Наук Аз. ССР, 36, 43(1980); С.А., 94, 139410(1981).
- [93] 天津染化七厂, 染料工业, [6], 23(1977).
- [94] I. S. Bengeladorf, J. Org. Chem., 23, 242(1958).
- [95] 黄先, 有机合成化学, 339, 化学工业出版社, 1983.
- [96] 姚蒙正等, 染料工业, [2], 18(1987).
- [97] Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc., 74, 2707(1952).
- [98] D. J. Sam., J. Am. Chem. Soc., 94, 4024(1972).
- [99] S. Wolf, et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1420(1970).
- [100] Г. А. Артамкина и др., Жур. Орг. Хим., 16, 698(1980).
- [101] Belg. P., 868261(1978); С.А., 90, 87294(1979).
- [102] Н.Ф.Гюпало, Жур. Прик. Хим., 54, 450(1981).
- [103] E. Bengtsson, et al, Chemiker Zeitung, 104, 349(1980); С.А., 94, 174561(1981).
- [104] 浜本俊一等, 日本化学会誌, [7], 1137(1937).
- [105] 梅村纯郎等, 化学と工業33, 761(1960).
- [106] Ger. Offen, 2204351(1973); С.А., 79, 115297(1973).
- [107] U.S.P., 4035253(1977); С.А., 87, 75732(1977).
- [108] L. Syper, Tetrahedron Letter, 37, 4493(1966).
- [109] 高榕, 第四届全国染料学术报告会论文摘要集, 118, 1987(芜湖).
- [110] M. Tarvida et al, Latvijas PSR Zanatnu Akad. Vestis, [11], 57(1952); С.А., 49, 278(1952).

第六章 加 氢

6.1 概 述

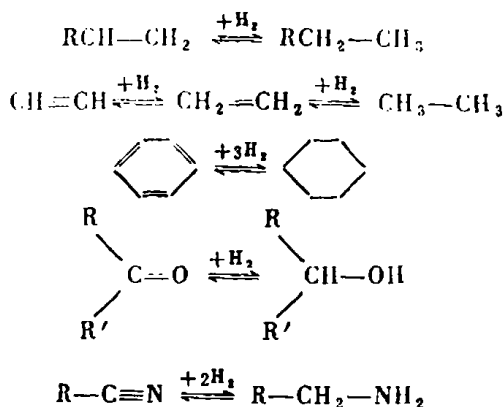
加氢可定义为有机化合物与氢分子的反应,其中不少情况下会涉及到含氧化合物的还原。

加氢在精细化工中广泛用于由不饱和碳氢化合物、含氧及含氮化合物制取饱和碳氢化合物、醇类以及胺类。在工业上有实用价值的加氢操作都采用催化剂。若按催化剂的使用状态分,可分为非均相催化及均相催化,其中非均相催化加氢居多数。对非均相催化加氢,多数采用过渡金属或其盐类为催化剂,反应体系将是气-液-固三相。均相催化加氢则采用过渡金属与配位体生成的络合物为催化剂,其特征是可溶于反应物中,反应体系将是气-液两相。相比前者,均相催化加氢在化学工程上有明显的优越性,因此是加氢工艺中一个重要研究方向。但由于目前工业上仍主要采用非均相催化加氢,因此本章讨论的内容主要为非均相催化。按有机反应物料的状态则可分为液相加氢及气相加氢。

加氢反应的化学特征可分为下列三种类型:

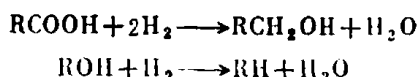
- (1) 不饱和键的加氢。
- (2) 在氢的作用下生成水或其它不含碳的化合物。
- (3) 在氢的作用下发生碳键的断裂,这一反应,又叫做氢解。

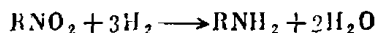
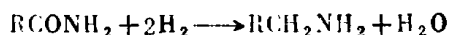
第一类反应是脱氢的逆反应。能加氢的不饱和键有碳-碳双键和叁键、芳香键、醛或酮中的C=O键、含氮化合物中的C=N及C≡N键。



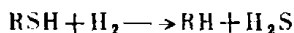
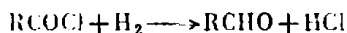
上述反应式清楚地说明了加氢反应的可逆性,这是加氢过程的一大特点。

第二类反应属于有机化合物在氢作用下被还原。严格说来,羰基化合物转化成醇也属于被还原;但由于不放出水,所以把它们归入第一类反应中。第二类加氢包括脂肪酸加氢制取脂肪醇,醇加氢得烷烃,酰胺或硝基化合物加氢还原成胺类。

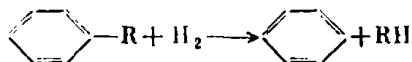
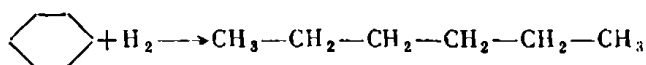
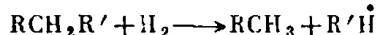




这类加氢反应中也包括不是生成水，而是生成氯化氢、氨、硫化氢等其他不含碳的化合物。



第三类反应涉及到碳—碳键的断裂，其中包括直链烷烃、脂环烃以及含侧链芳烃的氢解。

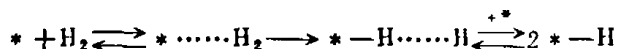


这一类反应在石油精炼过程及石油化工中用得较多，以得到不同类型的燃料油或基本化工原料。

6.2 加氢反应历程及动力学

6.2.1 加氢反应历程

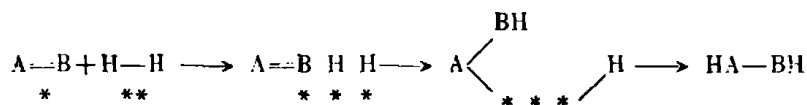
非均相加氢反应具有多相催化反应的特征。首先作用物在催化剂的活性中心发生化学吸附，然后被吸附分子的键由于活性中心的复杂分子轨道作用而被削弱，有时甚至会发生分子的解离。实验说明当氢分子被金属催化剂吸附后，先发生氢分子中两个氢原子间键的削弱，进一步会被解离成活泼氢，并与催化剂形成金属氢化物。



式中 * 为催化剂活性中心。

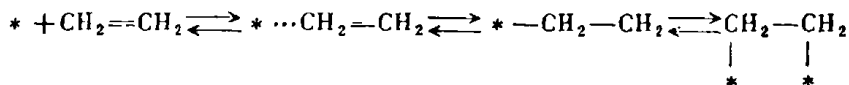
饱和碳氢化合物被催化剂吸附的能力较低，但也有可能发生C—H键的解离。

一般来说，包括被加氢物和氢的反应物，必须在催化剂活性中心聚集到一起，才能发生反应。上述两种反应物与催化剂间的化学吸附若聚集在活性中心上就可发生加氢，例如：



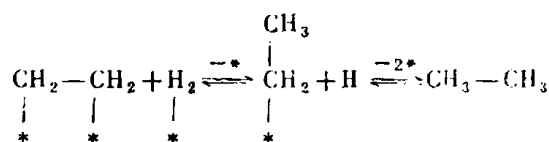
多相催化剂的每一个活性中心都由金属原子簇构成，因此在加氢反应的整个过程中发生的化学吸附及氢转移（吸着插入作用），均可包含一系列金属原子。由此可见催化剂的重要性。

被加氢物如烯烃、芳烃及炔烃（它们的同系物）很容易被催化剂所吸附，这种强吸附作用是由于不饱和键部分或全部断裂而引起的。

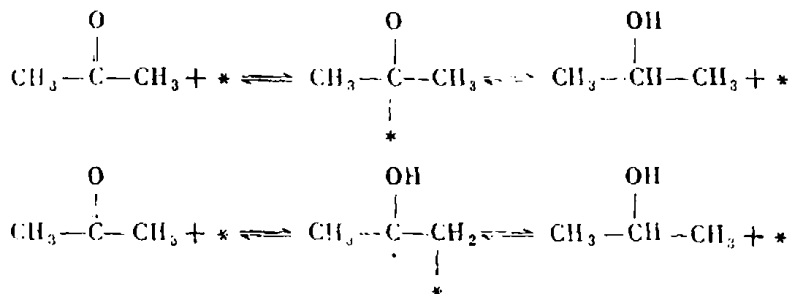


氧化物催化剂也有类似的作用，但化学吸附作用力不如金属本身的吸附力强，而有机含氧化合物或含氮化合物在氧化物上却比在金属上更易发生化学吸附。

当这些吸附发生后,再进一步就是被吸附在邻近活性中心上的这些物质间相互发生反应。值得注意的是发生的各步反应过程都是加氢-脱氢平衡。



羰基的加氢及醇的脱氢历程也与上述历程基本相同。它们有两种可能,一种是羰基历程,在C=O键上发生化学吸附,另一种是烯醇历程,在C=C键上发生吸附,并经过羰基的烯醇化。标记原子法证实了在低温下第一种历程为主,而在高温下则第二种历程为主。



6.2.2 加氢反应动力学

加氢反应也与其它多相催化反应一样,反应速度与扩散及动力学两方面的因素有关。若采用激烈搅拌,产生良好的传质效果,则扩散过程的影响变小。在这种情况下加氢反应的动力学方程可用在催化剂表面上发生化学反应是速度控制阶段的兰格谬尔-海希拉德 (Langmuir-Hin-shelwood) 方程来描述。由于反应条件十分有利于加氢本身而不利于其可逆反应脱氢,后者的速度可忽略。此外,加氢产物是饱和碳氢化合物,它们被催化剂吸附的吸附系数很低,所以这一项也可忽略。

在前一节中已经提出,只有那些既能容纳氢又能容纳被加氢物的催化剂活性中心部位,才能显示催化活性,因此,催化反应速度正比于活性中心数目,正比于催化剂的用量。

对于多相催化加氢的液相反应,设被加氢物A的反应速度为 v_A ,则加氢的兰格谬尔-海希拉德动力学方程为:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_A \theta_A w (P - P_s)^n$$

式中 k_A ——反应速度常数;

θ_A ——被A所覆盖的活性催化剂表面的分数;

w ——催化剂总量;

P ——大气压, P_s 为溶剂的蒸气压。

$$\theta_A = \frac{b_A [A]}{1 + b_A [A] + \sum b_c}$$

式中 b_A ——吸附常数;

$\sum b_c$ ——溶剂、加氢产物和氢对分母项贡献的总和。

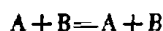
氢分压的级数 n 取决于反应条件和催化剂,在氢分压不变的条件下,加氢速度方程为:

$$v_A = \frac{k_A b_A [A]}{1 + b_A [A] + \sum b_c}$$

式中 v'_A 和 k'_A 为按催化剂总量计的反应速度和表观速度常数。

由此可见, 催化剂的性质及用量将是决定加氢反应最主要的因素。

当两个被加氢物A和B发生竞争加氢时, 就有化学吸附平衡存在。



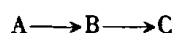
* *

$$k_{AB} = \frac{b_A}{b_B} = \frac{\theta_A(B)}{[A]\theta_B}$$

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k'_A \theta_A}{k'_B \theta_B} = \frac{k'_A}{k'_B} K_{AB} \frac{[A]}{[B]}$$

因此, 加氢反应的选择性既与速度常数 k' , 也与化学吸附平衡的位置有关。

另一种与加氢选择性有关的反应是连串反应:



若加氢的目的是得到B, 则按连串反应动力学方程, 生成B的总速度为:

$$v'_B = \frac{d[B]}{dt} = k'_A \theta_A - k'_B \theta_B$$

当 $\frac{d[B]}{dt} = 0$, 亦即 $k'_A \theta_A = k'_B \theta_B$ 时, 达到B的最大浓度。按这一等式可得

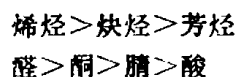
$$\frac{[B]}{[A]} = \left(\frac{k'_A}{k'_B} \right) K_{AB}$$

式中 K_{AB} 为与A及B化学吸附有关的常数, 若A被催化剂吸附得比B更强烈, 即 K_{AB} 增大, 从而有利于B的生成。

对铂、钯、镍等催化剂在中等反应温度 ($\sim 100^\circ\text{C}$) 下发生加氢时, 由于催化剂非常容易吸附氢, 反应速度与氢分压无关。氢分压对反应速度的影响只有在高温下才有明显的效果, 其影响规律开始是幂指数, 然后变为直线。表观反应速度常数对反应的有机物来说, 其反应级数小于1, 有时也会是零级反应 (如苯的加氢)。

在氧化物催化剂中, 由于对氢的吸附能力较金属为弱, 通常反应速度与氢分压呈线性关系。这可用来说明为什么在用氧化物催化剂加氢时一般要求采用高压, 氢的摩尔比用得很大。在液相催化加氢中, 高压还可增加氢在液相中的溶解度。氢压对反应速度的影响可以是线性的, 也可以是二次方性的, 甚至更强烈的影响。例如, 采用氧化铬催化剂进行月桂酸乙酯加氢成月桂醇时, 若压力由10MPa增加到20MPa, 反应速度可增加7倍; 而增加到30MPa, 反应速度可增加28倍。又如, 采用铈催化剂使N, N-二乙基烟酰胺加氢还原时, 若用低压加氢, 反应需延续20h, 但若改用7MPa加氢, 反应只需30min^[7]。

有机化合物的加氢活性次序为:

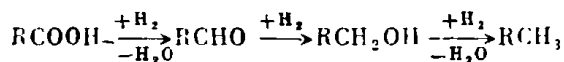


6.2.3 影响加氢反应因素

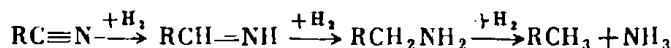
如前所述, 催化剂是影响加氢反应的主要因素, 我们将在6.3节中集中讨论催化剂, 本节只介绍除催化剂外的其他影响因素。

6.2.3.1 选择性 加强选择性是为了得到所需要的产物和减少不需要的副反应, 选择性与连串反应及平行反应有关。

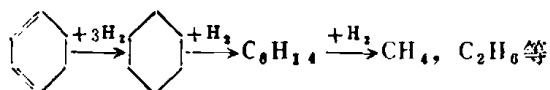
许多加氢反应是分步进行的。例如：酸及醛或酮分步加氢得到醇，最终生成烷烃。



腈则依次还原成为亚胺、胺及烷烃。

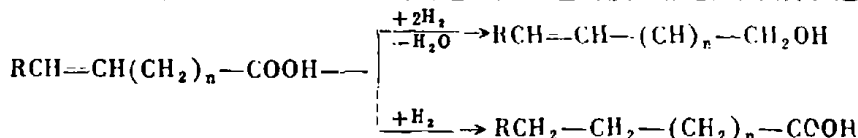


另外，有时也会发生产物的氢解而生成不需要的分解产物。例如：

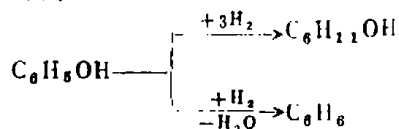


在上述连串反应中，根据合成的需要，应能控制使加氢在某一阶段停下来（亦即对反应物来说，发生的总是部分加氢，再延续下去的加氢转化必须限制到最低的程度）。

被加氢的有机化合物分子中有时含有两个以上可加氢的基团，即存在平行反应。例如，不饱和酸加氢时，既可发生不饱和双键加氢成饱和酸，也可发生酸被还原成不饱和醇。



苯酚加氢则可得到环己醇或苯。



必须通过催化剂的选择和控制反应条件，使反应按指定方向进行。

6.2.3.2 反应物结构 若催化剂相同，则加氢过程的进行与有机物本身的活性及其被催化剂表面吸附的活性大小有关。这两个因素有时其中之一是主要的，有时两者同时起作用。总的来说，烯烃总是比芳环容易加氢，醛基则比酮易于加氢。另一种情况是，若化合物能够很快地将催化剂表面已吸附的反应物或中间产物置换出来，则容易发生加氢。这一理论可用来解释为什么烯烃的加氢活性高，炔烃很容易加氢成为烯烃而不继续加氢成烷烃。在连串反应中，若某一阶段产物的溶解度很低，则反应容易得到较高的转化率。例如，脂肪酸或醛加氢成醇，以及脂肪腈加氢成胺。

催化剂对不同化合物及官能团的吸附性能，以及加氢反应的选择性有重大影响。金属催化剂对极性官能团并无特殊的选择性吸附，而容易吸附反应物中的双键部分，因此，不饱和酮、酸以及某些芳烃衍生物可采用金属催化剂使加氢主要发生在不饱和碳—碳键的部位上，而保留极性基团不被加氢。例如，不饱和油脂的氢化和由苯酚加氢制环己醇。与此相反，氧化物催化剂由于具有极性晶格结构，对吸附有机物中的极性基团特别有利，当多官能团化合物被这类催化剂吸附时，发现有极性基团的定向吸附现象。因此，不饱和醛、酮、酸以及硝基化合物用氧化物催化剂加氢时，可保持不饱和键不被加氢，而这些含氧官能团发生了还原反应。

6.2.3.3 加氢反应的溶剂 溶剂在加氢中起重要作用，它影响氢化速度，也影响反应方向。这主要是因为溶剂使催化剂对被加氢物的吸附特性发生了变化，从而改变了氢的吸附量。它还可使催化剂分散得更好，有利于气、液、固三相的接触。

溶剂不同, 氢化速度不同, 生成物也不相同。例如: 用骨架镍为催化剂, 进行环戊二烯的加氢, 若使用甲苯或环己烷作溶剂, 只吸收一摩尔氢, 生成环戊烯; 若使用乙醇和甲醇作溶剂, 能很容易吸收 2 摩尔氢, 生成环戊烷。



低压加氢常用的溶剂有: 石油醚、环己烷、甲基环己烷和二噁烷等。其活性顺序与极性顺序基本一致。极性大的溶剂中加氢速度快。

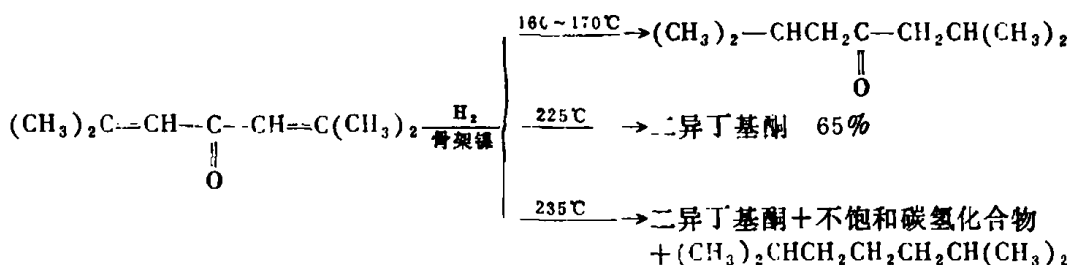
用于加氢的溶剂要不含其他杂质, 否则会对反应有影响。

若被加氢物及生成物为液体且粘度不大, 有时也可不加溶剂进行加氢。

6.2.3.4 反应条件 反应条件如温度、压力等均可对加氢反应有一定的影响。

(1) 温度 提高加氢温度, 反应速度增加。通常温度增加 $30 \sim 50^\circ\text{C}$, 反应速度增加 1 倍, 约相当于活化能为 $21 \sim 24 \text{ kJ/mol}$ 。

某些加氢反应只有达到一定温度时才会发生, 有时在加热到不同温度时, 反应方向 and 选择性也会改变。此外, 催化剂的活性与寿命也与温度有关。例如佛尔酮在不同温度下加氢, 可得到不同的结果。



(2) 压力 6.2.2 中已讨论过压力对加氢动力学的影响。在多数情况下, 增加压力可增加反应速度, 但这一因素与催化剂的性质有密切关系。例如, 在动力学讨论中提到用铈催化剂将 N, N-二乙基苄酰胺加氢的例子。

6.3 加氢催化剂

6.3.1 催化剂种类及适用范围

加氢催化剂可分为下列三大类:

(1) 第八族元素中的金属本身 (Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag) 以及由合金制成的骨架催化剂。

(2) 金属氧化物 (MgO、ZnO、Cr₂O₃、Fe₂O₃ 等)。

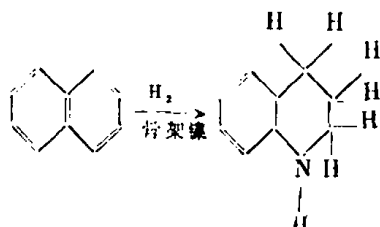
(3) 复合氧化物或硫化物。它们通常都是两种以上化合物的混合物。例如: 铜铬催化剂 (CuO、Cr₂O₃)、铈铬催化剂 (ZnO、Cr₂O₃)、钼盐或钨盐 (CoO、MoO₃、NiO·WO₃、CoO·WO₃)。

上述物质, 特别是金属本身, 除骨架型催化剂外, 多数分散在多孔性载体上, 并加入适

当的助催化剂以增强活性。催化剂一般都要求加工成不同的形状，如柱状、片状、环状等，并要考虑其强度。流化床催化加氢要求催化剂制成细粉状。催化剂的活性及选择性与催化剂的制备及活化工艺有密切的关系。

由于催化剂的性能与金属原子有直接关系，下面按金属性质分别进行讨论。

6.3.1.1 镍(Ni) 镍系催化剂中最常用的是骨架镍，目前已有商品化的骨架镍催化剂供应。骨架镍随其制法不同有各种不同牌号。基本方法都是将铝镍合金粉用氢氧化钠溶液处理，铝即生成铝酸钠被溶入碱液中，剩下的是具有加氢催化活性的骨架镍。从W-1到W-7不同性能的骨架镍其制法都是四十年代提出的，一直沿用至今^[8-11]。牌号中的数字表示其催化活性，W-6及W-7都属高活性骨架镍，它们不仅可使官能团加氢，而且也能催化环加氢。例如，W-6骨架镍可使喹啉发生环加氢，生成1,2,3,4-四氢喹啉；而W-7骨架镍则可用于酮类、酚类及腈类的加氢。



有关骨架镍的催化作用已有深入的研究，骨架镍的活性来自对氢有很高的吸附活性并能生成氢化镍^[12-13]。也有人对氢化镍的生成提出异议，但同意骨架镍可吸附及溶解大量的氢^[14-15]。实验表明，1g骨架镍约可结合40~100mL的氢。

骨架镍在加氢中的应用范围十分广泛，如对硝基、羰基进行还原，双键进行加氢等。为改变骨架镍的不稳定性，近年来开发了稳定型的骨架镍，优点是没有着火的危险。

6.3.1.2 钴(Co) 钴也只有在高温高压下才能呈现出加氢催化活性。主要用于腈及二腈加氢为相应的胺。骨架钴是常用的一种催化剂，与一般情况不同，它可在室温下将双键加氢或将羰基还原^[16]，但活性不如骨架镍高。

6.3.1.3 铜铬氧化物 这是一类只在高温高压下使用的加氢催化剂，目前已有商品催化剂出售。其制法可参阅文献^[15]。为了防止铜盐在加氢过程中被还原成为不活泼的一价铜，常加入钼盐以增加它的稳定性。铬酸铜对醛、酮还原为醇特别有效，同时不会发生氢解，对环上加氢也不敏感。也可将羧酸酯加氢成脂肪醇。这是目前工业上最常用的生产直链高碳脂肪醇的路线。反应是在250~300℃及25~30MPa条件下进行的。

6.3.1.4 铂(Pt) 早期使用胶体铂或铂黑作液相加氢催化剂，由于很难从产物中分离出来，而活性受制备过程的影响太大，限制了它的应用价值。以后，亚当斯(Adams)改进了铂催化剂的制备，商品化的是氧化铂。由于制法简便，活性稳定，所以在实验室及工业上得到广泛的应用^[17]。

商品催化剂氧化铂(PtO₂·H₂O)并不是真正的加氢催化剂，它在用氢处理的过程中被还原成为具有催化活性的低价铂^[18]，可能是很细的金属铂粉。

氧化铂常用于硝基物的还原及醛加氢为醇。也用于将酚类环上加氢成相应的环己醇衍生物和双键加氢等。

铂催化剂的另一种类型是铂-炭。它是用活性炭吸附铂盐溶液后再用氢气处理制得。铂-炭催化剂的活性较氧化铂低。

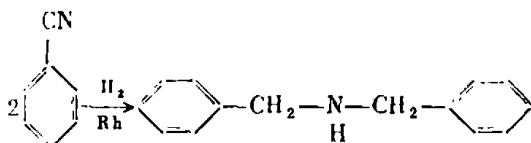
铂催化剂不需采用高温高压，通常在常温常压下即可进行加氢。

6.3.1.5 钯(Pd) 与铂类似，早期的钯催化剂也是胶体或钯黑，但由于分离困难，已不再使用。

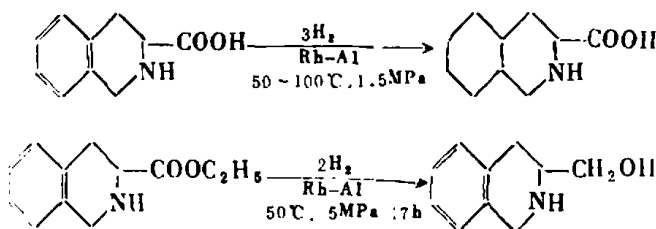
钯催化剂的特点是采用载在载体上的钯。载体的性质对加氢性能有很大影响，调整载体可改变钯催化剂性能。常用的载体有硫酸钡、活性炭^[19~20]，其中5%钯-炭催化剂是工业上广泛采用的加氢还原催化剂。

钯催化剂也不需要高温高压操作。一般在0.5MPa下即可加氢。它常用于硝基、腈、肟、席夫碱等的还原。在一般条件下不能进行环加氢。但改变条件，如在酸性介质中，80℃、0.3~0.4MPa下即可将芳环加氢。如不用酸，则需提高加氢压力。钯-炭催化剂已有商品出售。它比较稳定，含50%水分的钯-炭催化剂比直接干燥至粉状的催化剂活性要高一些。

6.3.1.6 铑(Rh) 铑催化剂的重要用途之一是在低压下将芳环或杂环进行环加氢。早期也采用胶体铑。后改为用载在载体上的铑^[21]，如用铑-炭催化剂将炭-炭双键饱和；在无氮存在下将腈转化为二苯胺等。

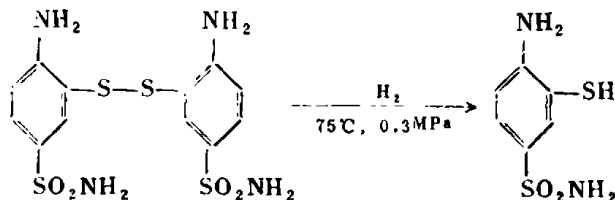


介质的酸碱性对铑催化加氢的效果有很大影响，而有机氮化合物则可调节这种影响。例如，在下列两个反应中，3-羧基-1,2,3,4-四氢异喹啉可发生环加氢，而它的乙酯却不发生环加氢，只发生酯氢解为羟基^[22]。



这是由于第一个反应中，羧酸基氮原子发生分子内中和，消除了氮的影响，促进环加氢。而第二个反应中，氮原子的碱性则阻碍环加氢的发生。

6.3.1.7 钌(Ru) 钌作为加氢催化剂的形态是二氧化钌或载在载体上的金属钌。它的适用范围主要为官能团或环加氢，在中压范围(6~7MPa)、70~100℃下有良好的催化效果。它可将取代芳胺加氢成相应的取代环己胺^[23]。它的特点是抗中毒性好，原料可不经预处理。它可适用于对硫化物加氢^[24]。



此外，用它作催化剂在醇溶剂中将吡啶类化合物环加氢时没有N-烷化副反应。它可将羧酸及二羧酸加氢为醇或二元醇，但压力则要达到50~95MPa。在工业上，钌催化剂可用于酤

类的加氢。钨催化剂的缺点是有时选择性不够好。

6.3.1.8 铼(Re) 使用氧化铼为催化剂加氢后,氧化铼不会还原成金属铼,但转化为低价氧化物。氧化铼催化加氢的条件苛刻,一般均采用较高的温度及压力,因之就限制了它的使用。当用于将羧酸加氢还原为醇时较其他催化剂优越,可在150~250℃、20MPa下进行反应^[25]。三氧化铼对酰胺加氢有特殊的效果。其他有关铼催化剂的应用实例可参阅文献[26]~[29]。

6.3.1.9 金属硫化物 这类催化剂中常用的是硫化钴、钼或镍。特点是有较强的抗中毒性能,但活性较低。例如,采用硫化钴为催化剂,200~225℃、10~15MPa可将硫酚进行环加氢。它也可用于羰基的还原,但在C=O基还原的同时,也有环加氢现象发生。

6.3.2 催化剂制备

催化剂的性能主要取决于它本身的化学组成及结构,但制备方法不同,可得到不同宏观形态的催化剂,它们的活性也就不同。以铂催化剂为例,随制法不同,得到的催化剂有不同形态,而它们的单位重量催化加氢效能按下列顺序增大。

块状<丝状<粉状<铂黑<胶态

催化剂制备方法可直接影响催化剂的表面状态,如孔径分布、孔隙度、比表面及颗粒度等。上述有关表面的这些特点与催化效能有密切关系,因此,催化剂制备工艺在加氢工艺中有十分重要的作用。

常用的加氢催化剂制法有:热分解法、沉淀法、骨架催化剂法及还原法。

6.3.2.1 热分解法 热分解法又称固相反应法或干法。此法采用热稳定性较低金属盐或它们的混合物,在300~400℃下加热煅烧,形成分散均匀的氧化物或混合氧化物。这些氧化物可直接用作催化剂,或在隔绝空气下,在氢气流下加热还原成纯金属。所用的金属盐主要有硝酸盐、碳酸盐、甲酸盐、草酸盐、醋酸盐等。生成的氧化物或纯金属为微粒子聚集体。其结构和性能与原料种类、纯度、加热温度、处理时间和周围气体的性质等因素有关。

6.3.2.2 沉淀法 沉淀法又称湿法。此法先将金属离子用沉淀法制成氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐。一般以硝酸盐或有机酸盐的水溶液为原料。以苛性碱、氨或碳酸盐的水溶液为沉淀剂。制得的沉淀物水洗至无氢氧根、硝酸根或碳酸根等阴离子为止。然后经过滤、干燥煅烧后进行还原。还原温度则视具体情况而定。一般控制在300~800℃,即可得到稳定而有催化活性的催化剂。为改善性能,也可用相应的盐溶液浸渍多孔物质(如浮石、硅藻土、硅胶等),沉淀后,加热分解,还原制得载体型催化剂。催化剂活性则与沉淀条件及原料本身有关。

6.3.2.3 骨架法 此法用于制备骨架型催化剂,其中主要为骨架镍。骨架催化剂的原料为金属合金粉。先将具有催化活性的金属(镍、钴)和铝或硅按一定比例熔融制成脆性合金,再粉碎成具有一定粒度范围的粉末。下一步操作常称展开。即用氢氧化钠溶液与合金粉反应,使不需要的铝(或硅)从合金粉中成铝盐(或硅酸盐)的形式溶去,即得到具有骨架结构的金属,这种骨架催化剂孔隙率很大,能吸附大量的氢,因此有很高的催化活性。

6.3.2.4 还原法 此法主要用于制备铂族金属粉末催化剂,如铂黑、钨黑等。可将这些金属的盐类在甲醛、胨介质中直接用氢气进行还原而制得。当然也可用铂族金属和过量的硝酸盐一起熔融,燃烧生成铂族金属氧化物,再在一定的条件下,用氢等还原剂还原成铂黑或钨黑。

催化剂的活性与还原操作的条件有密切关系。其中温度尤为重要,通过还原法制得的催

化剂在冷却后可吸附大量的氢，在空气中易发生自燃。为防止这种情况发生，可把催化剂保存在充氢、充氮或充二氧化碳的密封容器中。

6.3.3 催化剂用量

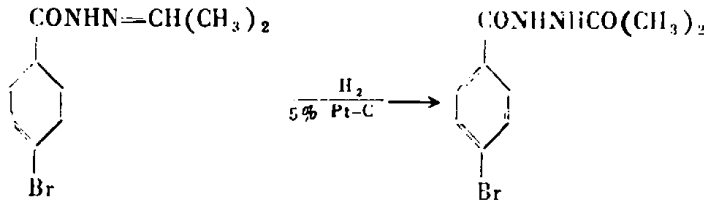
催化剂性能的发挥与用量有很大关系。下表列举了一些常用的加氢催化剂的用量范围。

表 6-1 加氢催化剂及其用量

催 化 剂	用 量	催 化 剂	用 量
载在载体上的5%钨、铂、铑	10	载在载体上的钨	10~25
氧化铂	1~2	骨架钨	1~2
骨架镍	10~20	铜铬氧化物	10~20
二氧化钨	1~2		

表中的用量是以被加氢的化合物重量基准计算的百分用量，如氧化铂用于环加氢时用量可达2%，一般则为1%。骨架镍由于制备及使用安全要求，用量均以湿体积计。经验表明1ml湿骨架镍约含1.5g固体，在一般操作中10%用量就足够了，但若放置时间过长活性下降，此时用量就需增加到20%。目前已有稳定型商品骨架镍出售，多数用于双键的加氢，如国产的82#骨架镍，活性虽稍低，但没有着大的危险性。稳定骨架镍的用量约为15~20%。钨催化剂在70~100℃及10MPa条件下活性很高，它在低压加氢中的应用则不多。骨架钨只适用于在高温高压下将腈还原成胺的反应。铜铬氧化物催化剂广泛用于在250~300℃、25~30MPa的高温高压条件下将酯氢解为醇，或将酰胺还原成胺。另一种用途是将醛、酮还原为醇，优点是不发生氢解副反应，条件则较低，一般为100~150℃、15MPa。

总之，除催化剂的性质外，用量也十分重要。若在低压下进行实验室规模的加氢，催化剂的用量一般较高。在工业上，若采用间歇操作，催化剂的用量要尽可能低一些，以免由于放热等问题发生反应失控。在连续操作中，则与物料在催化器床层中的停留时间有关。此外，有时通过控制催化剂的用量，也可以抑制副反应。例如，在下列反应中，用量为4%的钨-炭（吸附量5%）可防止苯环上溴的脱落。



增加催化剂的用量会提高反应速度，增加的程度与用量间不是线性关系。例如，增加催化剂用量1倍，加氢速度可增加5~10倍。

6.3.4 使用催化剂的注意事项

骨架镍在使用时应特别注意它的自燃性。活泼骨架镍需保存在乙醇中，少量的催化剂若在加料过程中溅落在设备周围，一旦溶剂挥发，它吸附的活性氢会产生自燃，引起火灾。

从加料操作来说，一些比重大的催化剂如骨架镍、氧化铂等，它们很快沉入反应溶剂中，不会与空气直接接触，因之产生氧化的可能性小。但载体型催化剂，特别是用活性炭作载体，由于比重小，不易沉入溶剂内部，往往会浮在溶剂的表面。若反应中采用易燃性低沸点溶剂，

浮在表面的催化剂就易被空气氧化而引起燃烧。

一般来说,在低压加氢时,催化剂可先加在乙醇或醋酸中,调匀后再加到反应器中就可避免着火危险。若需用大量催化剂,必须预先采用溶剂浸润后再分批加料。当然采用一些高沸点溶剂加乙二醇缩甲醚、二乙二醇缩甲醚等,则几乎没有着火危险。

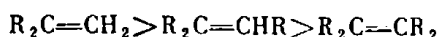
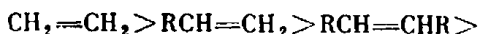
有些催化剂本身很稳定,如稳定骨架镍、铬酸铜(铜铬氧化物)等,操作时十分安全。

6.4 不饱和烃的加氢

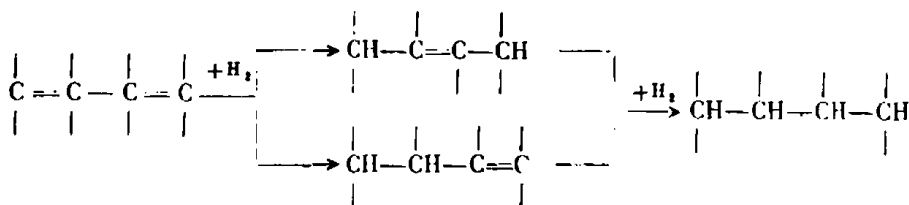
6.4.1 碳—碳双键加氢

十九世纪中叶,法拉第首先发现用铂黑作催化剂由乙烯加氢制乙烷的反应。此后,开发了一系列常用的烯烃加氢催化剂,其中有铂、骨架镍、分散在载体上的镍、铜、各种混合物催化剂(例如:铜-铬、锌-铬催化剂)以及其他非均相催化剂。在有催化剂存在下,100~200℃、1~2 MPa 压力下进行加氢时反应速度相当快。若原料中含硫,就必须选用抗硫催化剂,如硫化镍、钨及钼,反应条件则需提高到300~320℃,压力为25~30 MPa。

不饱和烃在C=C键上加氢很顺利,产率几乎是定量的。烯烃加氢的活泼性与双键碳原子的取代基有关。乙烯最容易加氢,其他同系物的活泼性顺序如下:

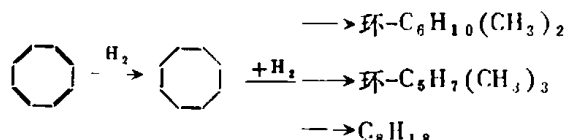


直链双烯烃较单烯烃容易加氢,加氢的位置与双烯烃的结构有关。在共轭的双烯烃中,加氢可以停留在1,4或1,2位加氢成为单烯烃,再进一步加氢就得到烷烃。



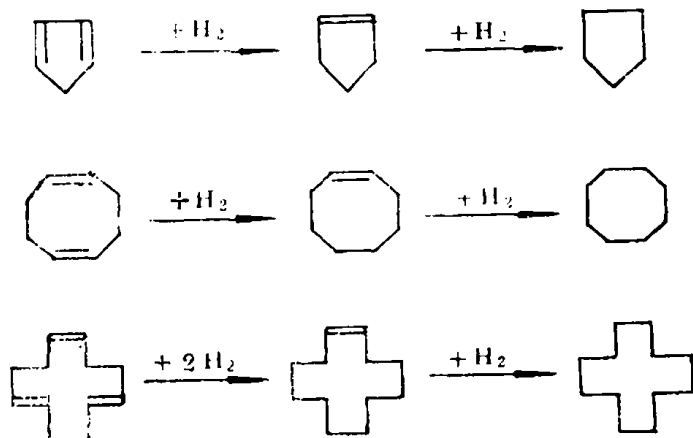
多烯烃的加氢也有类似的中间过程,即每一个双键吸收两个氢原子,直到所有的双键被氢饱和为止。如果选用合适的催化剂及控制加氢的比例,就可对多烯烃进行控制部分加氢,也就是可以保留一部分双键。

环烯烃加氢时可采用直链烯烃的加氢催化剂,在双键上具有烷基时会减慢加氢的速度。但环烯烃加氢时,必须注意在碳—碳键上发生氢解的副反应,而在直链烯烃中,这种氢解的危险性是非常小的。当然,氢解与反应条件及环结构有关,在激烈的反应条件下,三元及四元环烯烃会发生开环。超过六碳原子的环会在加氢过程中发生异构化而生成稳定的五元及六元环。



如上所述,在烯烃,特别是环烯烃的加氢操作中,温度的选择必须加以控制以达到最佳反应结果。

C=C双键的加氢主要用于生产汽油。此外，环烯烃在加氢后得到的环戊烯、环辛烯及环十二烯等都是些有用的中间体，它们可以是新型高分子单体，以及制取二元酸，环酮及环酰胺等。环烯烃是石油裂解中得到的环戊二烯以及丁二烯的环二聚及三聚体。



环烯烃加氢用的催化剂可以是分散在载体上的Ni及CO，若最终目的是制取环辛烷及环十二烷时也可采用均相催化剂。由于均相催化剂有很高的选择性，对制备单烯烃，即环戊烯、环辛烯及环十二烯特别有利。常用的均相催化剂为氢羰基铑与三丁基膦配位体的络合催化剂。

例如： $\text{HRh}(\text{CO})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 。

采用上述均相催化剂， 140°C 及 2.5MPa 下进行环十二碳三烯的加氢，转化率可达100%，而对单烯烃的选择性可高达95%。

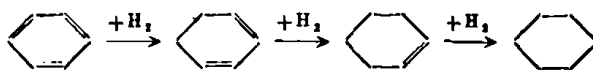
6.4.2 芳烃的加氢

几乎周期表中所有的VIII族金属均可用于芳烃的加氢，但在工业上最常用的是分散在载体上的镍催化剂或金属氧化物。如 Cr_2O_3 温度为 $120\sim 200^\circ\text{C}$ ，而加氢压力则要比烯烃加氢时高出 $1\sim 5\text{MPa}$ 。提高氢压有利于平衡向加氢方向转移。芳烃在加氢前必须精制以避免带入的微量硫化物引起催化剂中毒。

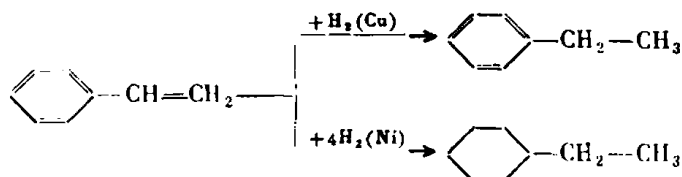
下列加氢相对速率可说明芳环的稳定性。



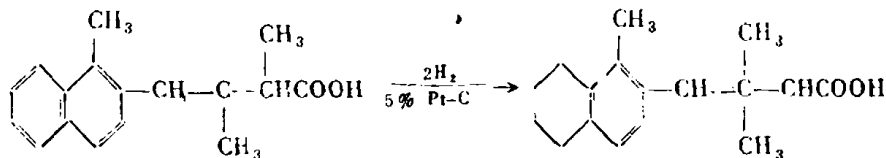
由于这一原因，在苯加氢时尽管有分步反应的可能性，但在实际加氢操作中不会发现有任何环烯烃中间产物存在。



苯同系物加氢的速度要比苯慢，说明带有取代基会对加氢产生降低活性的影响。芳环上的侧链首先被加氢，铜催化剂只能发生侧链加氢。镍催化剂在侧链加氢的同时也就发生了芳环的饱和。下列例子是以苯乙烯为原料，在不同催化剂存在下的加氢反应：

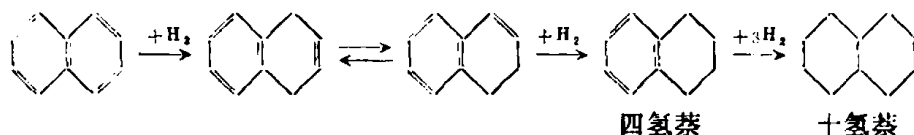


当然,也有一些特例,可使环加氢而保留双键⁽²¹⁾。例如:



上述反应必须在醋酸介质中进行。

稠环芳烃在加氢时会分步发生反应。例如,萘加氢时包括了1,4-二氢萘及1,2-二氢萘异构体的平衡。

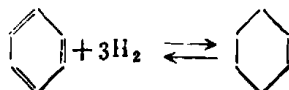


在芳环加氢中也有氢解的可能性,导致侧链断裂或环破裂。例如,在镍催化剂作用下,290℃下进行加氢,产物中有71%的甲烷及游离碳。



侧链,特别是碳原子较多的侧链,更易发生断裂。例如,正丙苯加氢时产物除丙基环己烷外也有乙基及甲基环己烷、环己烷以及低分子烷烃,这一现象表明控制芳烃环加氢的反应温度十分重要。

芳烃加氢中最常见的例子是环己烷的生产。环己烷为液体,沸点80.7℃。各种合成环己烷工业路线中,最常用的是苯加氢。



若用无硫苯,则加氢采用镍催化剂在140~200℃,1~1.5MPa下进行。若原料为含硫苯,则需用镍及氧化镍或硫化镍的复合催化剂,温度为320~360℃,压力约为30MPa,这样才能使反应达到完全。

环己烷在工业上是生产环己酮、己内酰胺以及己二酸的原料。

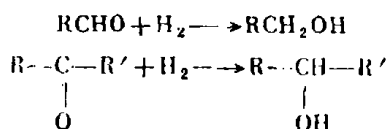
四氢萘及十氢萘可用镍催化剂由萘进行加氢而得,它们在工业上是重要的溶剂。

6.5 含氧化合物的加氢

含氧化合物主要指醇、醛、酮、酸。在这些化合物的分子结构中也可能含有不饱和双键或芳环,因此,对含氧化合物的加氢可能有两种情况,或是将含氧官能团还原但不影响其他不饱和结构,或是只对不饱和部分进行加氢。对上述两种情况来说,催化剂的选择性就显得十分重要。

6.5.1 脂肪醛、酮的加氢

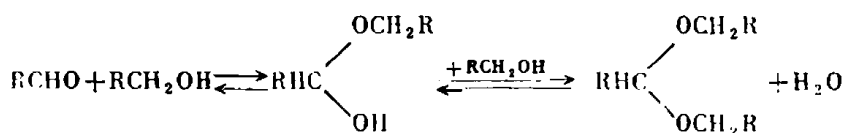
饱和脂肪族醛或酮加氢只发生在羰基部分,生成与醛或酮相对应的伯醇或仲醇。



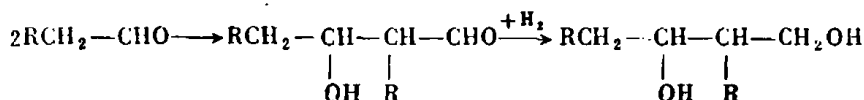
在这一反应中常用分散在载体上的镍、铜或铜—铬催化剂。若加氢原料含有硫化物，则需采用镍、钴或钨的氧化物或硫化物型抗硫催化剂。

醛基比酮基容易加氢得多，因此醛加氢条件比较缓和，一般温度为 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ （采用镍或铬催化剂）或 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ （采用硫化物催化剂）；而酮加氢的条件在采用上述相同的催化剂时则相应地为 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 及 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。为了加速反应及提高平衡的转移，这类化合物加氢时也在压力下进行。用镍催化剂时压力为 $1\sim 2\text{ MPa}$ ，铬催化剂时为 $5\sim 20\text{ MPa}$ ，而用硫化物催化剂时则为 30 MPa 。

醛加氢时生成的醇会与醛缩合生成半缩醛及醛缩醇。

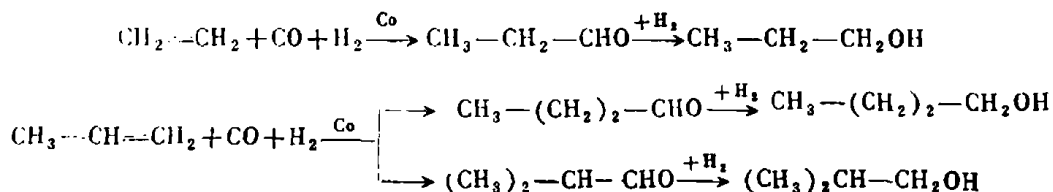


这些副产物要还原成醇的反应速度远较醛本身来得困难。所以，若催化剂的活性不够或反应温度过低则会有醛缩醇副产物出现。在反应温度过高时又会有醛本身缩合的副反应发生，即首先生成羟基醛，然后还原成为二元醇。

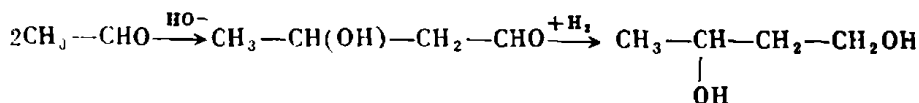


若选择适当的反应温度，并利用生成的醇将醛稀释，就可抑制上述副反应的进行。由于生成羟基醛的缩合反应对醛浓度来说是二级反应，因此降低醛浓度可以明显地减慢这个副反应的速度。

饱和脂肪醛加氢在实际生产上主要用于制备伯醇，如正丙醇、正丁醇、异丁醇以及高碳伯醇。在制备工艺中，加氢往往是最后一步，它的前一步是由烯烃通过羰基合成得到醛（参看第四章）。

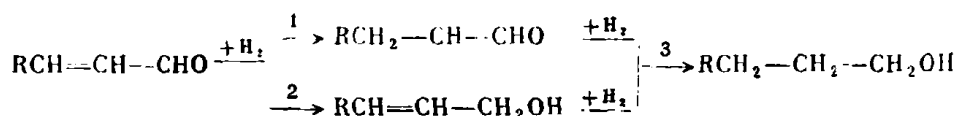


上面提到的醛缩合生成羟基醛的反应实际上也是工业上由饱和的醛或酮来制取二元醇的工艺过程。例如，1,3-丁二醇就是通过下列反应由乙醛合成的。

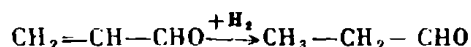


当对不饱和醛或酮进行加氢时，反应可以有三种不同的途径：

- (1) 在醛或酮不受影响的情况下进行不饱和双键的加氢。
- (2) 保留不饱和双键，将醛或酮基进行还原。
- (3) 不饱和键及羰基同时加氢成为饱和脂肪醇。

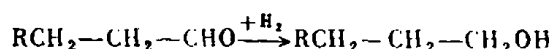


由于酮基在加氢时不如醛基活泼, 因此不饱和酮选择加氢比较容易达到。采用的催化剂与烯烃加氢的催化剂基本相同, 主要是铂、镍、铜以及其他金属盐催化剂, 但不包括氧化物。反应条件也与烯烃加氢的条件相似, 但须注意控制不要在酮基上发生加氢。不饱和醛的选择双键加氢比较困难, 在加氢催化剂及条件的选择方面要特别注意, 以避免醛基的加氢。例如: 用铜催化剂, 在控制加氢量的条件下对丙烯醛进行加氢, 也只能得到70%的丙醛。

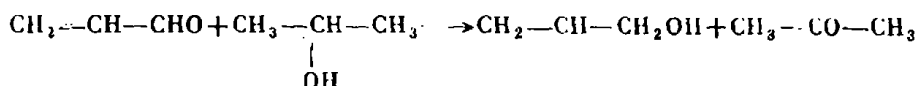


在双键加氢的同时有少量的饱和脂肪醇副产物生成。

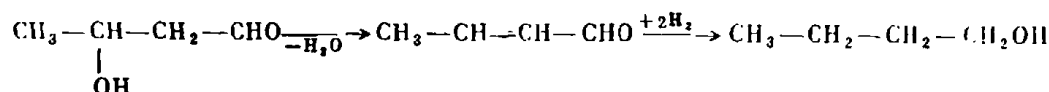
若加氢的目的是制备不饱和醇, 则可选择金属氧化物作为加氢催化剂, 因为这类催化剂对含氧基团的加氢是有效的。但反应时也会发生氢的转移生成饱和醛, 所以必须采用比较缓和的加氢条件。



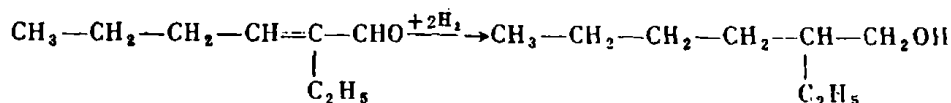
这种氢转移反应最突出的例子是甘油的非氯合成路线中烯丙醇的合成, 影响这一步合成反应的主要因素在于丙烯醛与异丙醇在 $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂上的催化氢转移过程。



不饱和双键及羰基同时发生加氢生成饱和脂肪醇就比较容易进行。可用金属或金属氧化物催化剂, 而反应条件的选择只要注意到不使醇转化成为烷烃就可以了。工业上采用这种全部加氢的例子是: 由乙醛通过醛缩合生成羟基醛, 再进一步脱水生成巴豆醛, 最后一步加氢成为正丁醇。



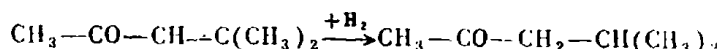
与此类似, 由正丁醛可制得2-乙基己醇, 它是合成增塑剂的主要原料。



另一种合成2-乙基己醇的方法是以丙烯为原料通过羰基合成制得正丁醛, 然后进行醇醛缩合, 脱水成2-乙基-己烯醛。

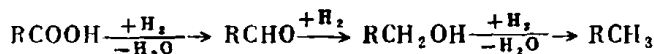
其他用羰基合成及加氢工艺合成的增塑剂醇有壬醇、异壬醇及由 α -烯烃合成的醇等⁽²²⁾, 有关的内容可参阅第四章。

此外, 常用的溶剂及萃取剂甲基异丁基酮也可采用类似的方法来合成。



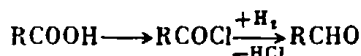
6.5.2 脂肪酸及其酯的加氢

脂肪酸中的羧基可以分步经过醛、醇的中间过程一直加氢到最后成为烷烃。

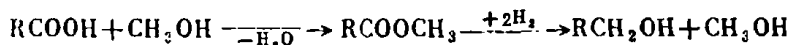


而在工业上最重要的脂肪酸加氢工艺是用于生产高碳醇，因此，生成烷烃是一种不希望的副反应。

醛比酸更易加氢还原，所以在最终产品中通常不含有醛。如果需要由酸制取醛，就必须采用间接法。这种方法必须首先把脂肪酸转化成酰氯，然后采用铂或钯催化剂进行加氢还原。



脂肪酸加氢还原在工业上具有广泛的应用价值，因为它是由天然油脂生产直链高碳脂肪醇的重要工艺。而直链高碳脂肪醇则是一系列表面活性剂的起始原料。脂肪酸直接还原时的反应条件较相应的酯来得高，因而目前在工业上常采用脂肪酸的酯，其中最常用的是甲酯进行加氢还原制得脂肪醇^[30]。



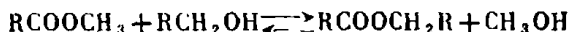
若采用天然油脂为起始原料，脂肪酸甲酯就可以用天然油脂与甲醇进行酯交换而得到，见15.6。

羧基加氢还原的催化剂与醛不同，它们通常都是金属的氧化物。在工业上最常用铜-铬、锌-铬或铜-锌-铬金属氧化物的混合物。如

铜-铬催化剂	$\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
锌-铬催化剂	$\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$
铜-锌-铬催化剂	$\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$

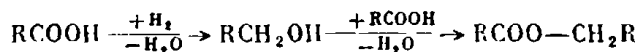
这种加氢还原的反应条件都比较高。温度通常为250~350℃，压力为25~30MPa。采用高反应条件的目的是为了增加反应速度及促进平衡的转化。

脂肪酸酯加氢时主要有两个副反应需加以注意，其一是在加氢不完全时，原料甲酯会与产生的脂肪醇进一步发生酯交换，而生成脂肪酸高碳醇酯。

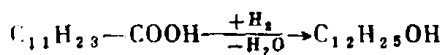


烷烃的生成是另一个副反应。

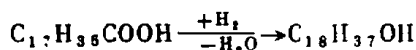
另一种所谓的脂肪酸直接加氢法，实际上，由于加氢还原生成的脂肪醇可以将原料脂肪酸酯化，同样也可降低加氢的条件。在工艺上，只需用少量的产品脂肪醇与催化剂混合后加入反应器中，就足以保持反应的顺利进行^[31~32]。



采用天然油脂来生产脂肪醇的主要产品是十二醇及十八醇。例如，由月桂酸制备十二碳的月桂醇。

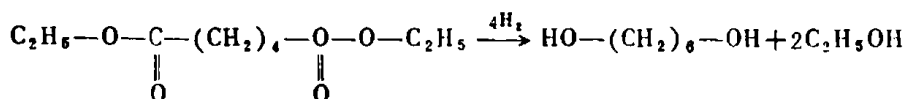


以及由硬脂酸制备十八醇。

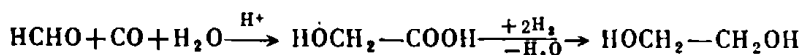


在苏联、东欧国家以及我国,由于石油的含蜡量较高,因此也采用蜡油氧化制取脂肪酸,然后再还原成脂肪醇。这种方法是以精油为原料,氧化后将脂肪酸分馏,以 $C_{10} \sim C_{18}$ 酸的馏分合成混合脂肪醇,作为表面活性剂的原料。但由于这种混合脂肪醇直链度不高,产品质量不如天然油脂或 α -烯烃合成的脂肪醇。由 $C_7 \sim C_8$ 酸加氢生成的中碳醇混合物可用于制取增塑剂、纺织助剂以及浮选剂等。

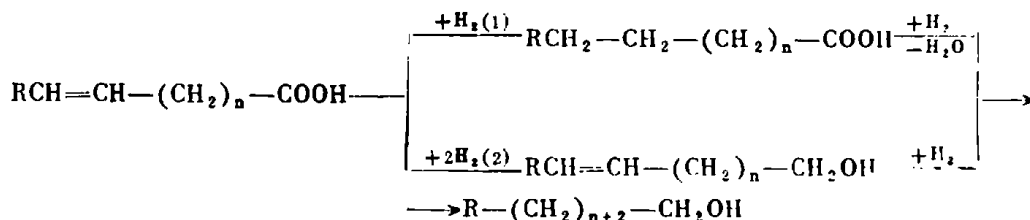
饱和二元酸的酯在加氢时得到的是二元醇。例如:1,6-己二醇可由己二酸二乙酯加氢制得。



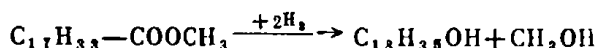
羟基乙酸的加氢产物为乙二醇,这是工业上由甲醛、一氧化碳及水合成乙二醇反应的基础。



不饱和羧酸及其酯在加氢时与不饱和醛或酮类似,也有三种不同途径,即(1)不饱和双键加氢,(2)羧基加氢或(3)全部加氢。

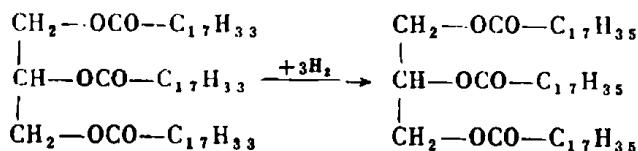


羧基还原的同时若需保持双键不加氢,采用的催化剂基本上是与饱和酸加氢的催化剂相同,最佳的催化剂是锌-铬催化剂($ZnO-Cr_2O_3$)。这种方法主要是用于制取不饱和醇,例如由油酸甲酯制取油醇。



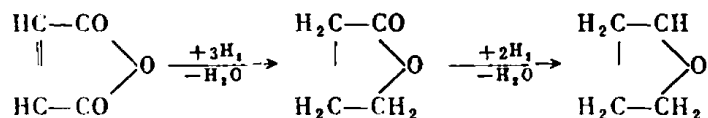
油脂工业中另一个重要的反应是将不饱和羧酸油脂加氢成为饱和羧酸油脂。用于这一反应最佳的催化剂是分散在载体上的还原镍(活化温度为 $125 \sim 200^\circ C$)。脂肪酸碳链的增长及支链的增多会使加氢温度下降。不饱和羧酸中的不饱和双键的加氢不如不饱和烯烃中的双键活泼,这说明羧基对不饱和双键有降低活性的作用。

工业上实际应用的例子是硬化油的生产。将一些常温下为液体的不饱和油脂(如棉籽油、苞米油、豆油、亚麻仁油、鱼油等)加氢后制成固体脂,即所谓人造奶油(麦琪琳)。



在工业上有实用价值的饱和羧酸的加氢的另一个例子是顺丁烯二酸酐加氢成 γ -丁内酯

及四氢呋喃。

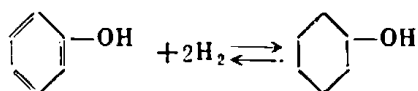


上述反应采用镍为催化剂，可采用气相或液相催化加氢。得到的γ-丁内酯及四氢呋喃的收率随操作条件的变更而有很大的变化范围。γ-丁内酯的用途为合成吡咯烷酮，而四氢呋喃则是良好的溶剂。

6.5.3 芳香族含氧化合物的加氢

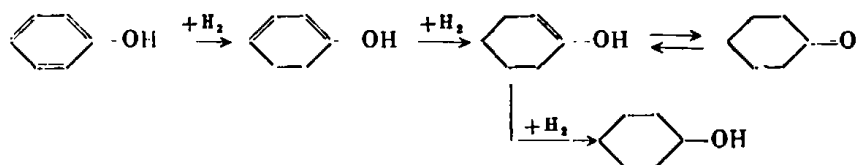
酚类、芳醛、芳酮或芳羧酸的加氢可以有两种不同的途径，即芳环加氢成为环己烷的衍生物或含氧基团的还原。与脂肪族化合物相比，芳族衍生物的加氢有一些明显的不同点。

苯酚在镍催化剂的作用下（130~150℃，0.5~2 MPa）加氢可能转化成为环己醇。

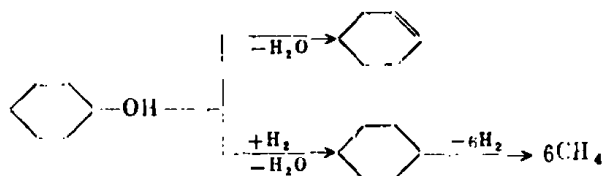


环己醇在常温下为液体（沸点160℃），它本身是一种良好的溶剂，同时又是合成环己酮及己内酰胺的原料。

在苯酚的加氢过程中，若增高反应的温度及降低压力，会有生成环己酮的副反应发生。这一反应可认为是由环己醇脱氢平衡而引起的。但也有些数据表明，很可能是在苯酚加氢过程中有若干中间步骤，而其中有一些中间产物可异构化成为环己酮。

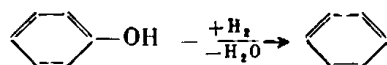


另一些可能的副反应是生成环己烯、环己烷以及甲烷。

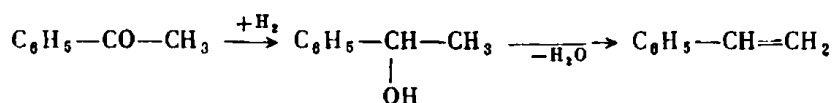


苯酚的同系物，如甲苯酚以及其它稠环酚也与苯酚一样，可发生环上加氢的反应。

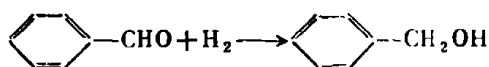
苯酚也可在加氢时保持芳环不破坏而得到苯。



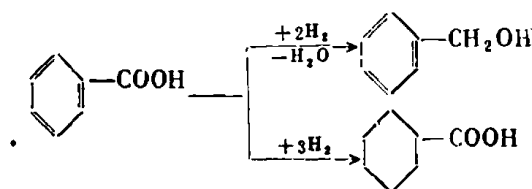
与脂肪醇不同的是芳醇类很容易转化成为碳氢化合物。这样，若合成目的是从脂肪酮或芳酮还原成相应的醇，则必须采用十分缓和的反应条件。例如，有一种制备苯乙烯的方法是采用苯乙酮在铜-铁-铬催化剂存在下首先还原成为α-苯乙醇，然后脱水生成苯乙烯。



芳醛加氢只局限于制取相应的醇类，这是由于芳醛与芳酮的加氢反应能力有很大的差别。

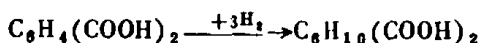


芳醛、芳酮及芳醇不可能在保留含氧基不反应的情况下进行芳环上的加氢，而必须采用生成酯或乙缩醛对羟基或羰基官能团进行保护后，才有可能发生选择性芳环加氢。但芳羧酸却可以进行下列两种不同的反应。



上式中的第一个反应与脂肪酸的加氢类似，催化剂也基本相同；而第二个反应则采用通用的芳环加氢催化剂（160~200℃，采用镍催化剂），但芳羧酸的芳环远比苯或苯酚环难以加氢。

苯二甲酸的三个异构体均可加氢生成相应的六氢苯二甲酸，在精细化工中，它们可作为合成香料的原料。



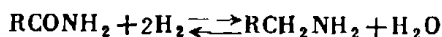
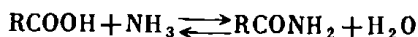
苯甲酸加氢是由甲苯制取己内酰胺工艺路线中的一个反应步骤。

6.6 含氮化合物的加氢

含氮化合物加氢的主要目的是制取胺类，所用的原料包括酰胺、腈、硝基化合物等。有机胺类在精细化工中有着广泛的用途，如高碳脂肪胺可直接在各种清洗剂配方中作为缓蚀剂；合成有多种用途的季铵盐；胺类制成异氰酸酯是一些聚氨酯粘合剂的单体；作为树脂的固化剂等。

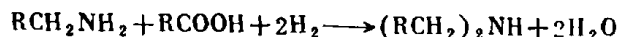
6.6.1 羧酸的氢氨解〔33~36〕

羧酸的氢氨解包括两个基本反应：羧酸在氨作用下生成酰胺以及酰胺加氢成胺。



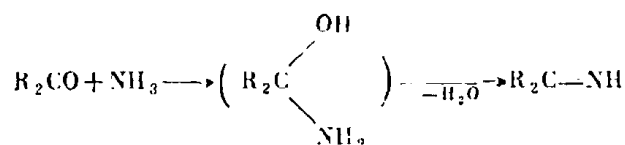
第一步反应不需要催化剂，只需在高温下脱水；第二步则用典型的加氢催化剂，如镍（250℃，1~2 MPa）或是镍、钨、钼的硫化物（300~330℃，~20 MPa）。在工业上可不将酰胺分出而是把两个反应联合在一起进行，所以叫氢氨解反应。即以酸为原料而产物是胺。

一旦生成了胺，它就可以与原料酸再发生反应而生成新的酰胺，进一步加氢的结果就会得到仲胺。

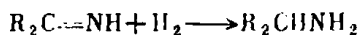


如果反应的目的是得到伯胺，则上述生成仲胺的副反应必须设法抑制，方法是采用大大超过理论量的氨来反应（一般采用过量10倍），过量的氨可再循环使用。

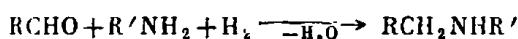
醛与酮也可进行氢氨解反应，不过第一步生成的是亚胺。



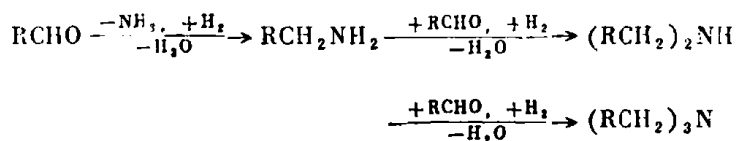
加氢后得到的是碳原子数与原料醛、酮相同的胺。



这两个反应合并后则可由醛得到伯胺，而由酮得到仲胺。若用伯胺或仲胺来代替氨，则得到的将是相应的仲胺及叔胺。



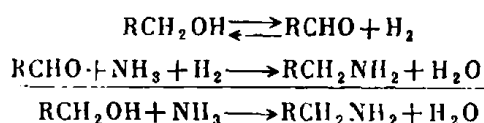
由此可见，当用醛为原料来合成胺时，由于与生成的胺作用，得到的是伯、仲、叔胺的混合物。



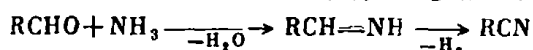
这三类产物的比例与原料醛与氨的摩尔比有关，当采用10倍过量的氨时得到的产物中主要是伯胺。

醛中的羰基与氨反应不需要催化剂，但氢氨解用的却仍是加氢催化剂，一般采用镍(80~150℃, 0.2~2 MPa)和硫化镍及硫化钨的混合物(300~320℃, 20 MPa)。

氢氨解反应也可用于由醇制胺，工业上可采用酸性催化剂，如N-烷化催化剂(Al₂O₃, 铝硅胶等)。脱氢催化剂(Ni, Cu, CO)也可适用于这一反应。在这些催化剂的作用下，醇首先脱氢生成醛(或酮)，然后再进行氢氨解而得到胺。

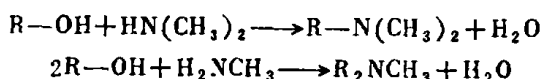


如果在上述反应中不加入氢，则反应生成的亚胺将进一步脱氢而生成腈。



这样，这一反应过程就取决于气相中醇、氨及氢的比例关系，醇与氨的摩尔比不同会得到不同的产物。从动力学观点看，上述反应比醇的氨解来得有利。工业上实际使用于由醇制胺的条件是：采用脱氢-加氢催化剂，有氢气存在，在200~250℃、1~2 MPa进行气相催化反应。从反应条件来看，这一反应是比较容易进行的。因此可以认为，这是一种比较合理的工艺。

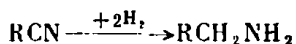
除用加氢技术从脂肪醇制取伯胺或仲胺外，近年来国内外均已成功地开发了由脂肪醇与二甲胺或甲胺在镍系催化剂存在下，一步反应制得单烷基或双烷基叔胺的新工艺。反应可在常压下进行，脂肪醇的转化率可达>99%。



6.6.2 腈的加氢^[37~39]

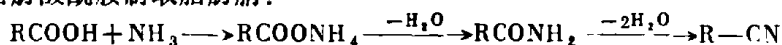
若腈的来源及价格都较相应卤烷或醇的来源及价格更合理时，就可采用由腈加氢制氨的

路线。腈加氢时也用典型的加氢催化剂 (Ni, Co, Cu) 在压力下反应。



在脂肪胺的生产中, 腈加氢制胺有十分重要的意义。脂肪腈可用两种方法制得。

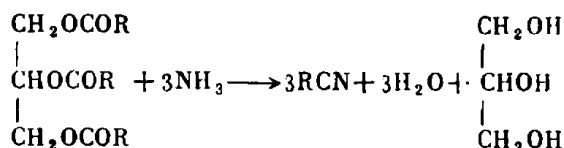
(1) 由脂肪酸酰胺制取脂肪腈:



此法可在280~360℃低压下进行, 技术也比较成熟。

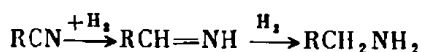
(2) 由油脂直接制取脂肪腈:

八十年代以来, 德国赫斯特 (Hoechst) 公司成功地开发了由油脂一步法直接制腈的工艺^[40~41]。油脂与氨在230~290℃用特殊的催化剂在常压下反应一步生成脂肪腈、水及甘油。

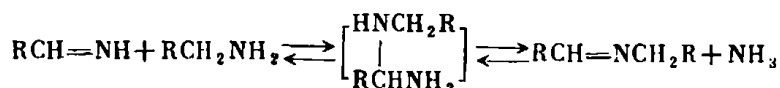


此法的开发成功, 为由脂肪腈加氢制得脂肪胺的工艺开辟了更为广阔的前景。

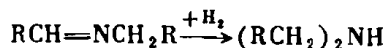
从本节一开始时提出的反应式来看, 腈的加氢似乎很简单, 但事实上却会有仲胺及叔胺生成, 只有当过量的氨存在时, 才能使伯胺的产率提高到80~90%, 成为主产品。这说明反应过程中有亚胺中间产物生成。



产物伯胺及中间产物亚胺会发生下列可逆反应, 生成不稳定的二胺, 由于两个氨基处于同一碳原子, 会很快分解成为N-取代亚胺, 并放出氨。

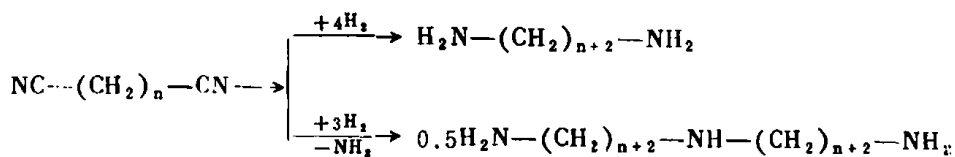


N-取代亚胺进一步加氢, 就生成仲胺。

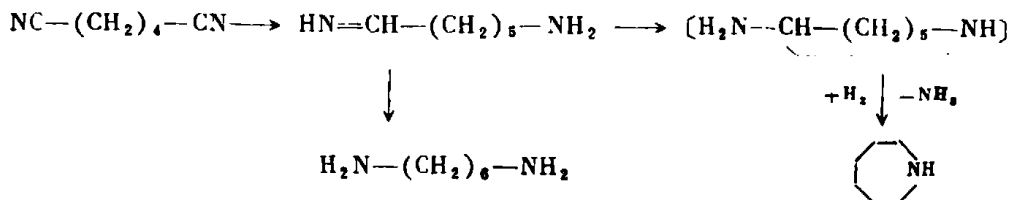


同样, 也可以生成叔胺。当有过量氨存在时, 第一个可逆的平衡反应会朝不利于N-取代酰亚胺的方向转移, 从而抑制了生成仲胺的副反应。

二腈在加氢时的副产物是带有一个仲胺基的直链三胺。

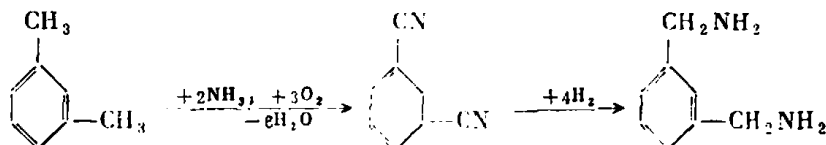


若直链上的碳原子有足够的数目成环, 则反应物中就有环己胺出现。例如, 己二腈加氢时有六次甲基亚胺生成。



由己二腈加氢生成的己二胺（熔点42℃），除大量用于合成尼龙外，也是合成1,6-己二异氰酸酯（HDI）的原料，而HDI是一系列重要聚氨酯树脂产品的原料。

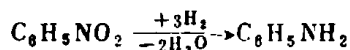
间苯二甲胺可由间二甲苯用氨氧化法制得间苯二腈，然后加氢还原得到：



此法可用于合成类似于尼龙的新型含芳环的聚酰胺树脂。

6.6.3 硝基化合物的加氢

硝基化合物加氢中最典型的例子是硝基苯加氢还原制苯胺：



硝基化合物在工业上还原成胺类有许多不同的方法，如铁粉还原，硫化碱还原，强碱介质中用锌还原，电解还原及加氢还原等。从控制环境污染及根治三废的观点来看，加氢还原是最合理的。有关硝基加氢还原的内容见第十二章。

6.7 液相加氢工艺

所谓液相加氢是指反应物为液相，将氢气鼓泡到含有催化剂的液体反应物中进行加氢的操作。这类工艺常用于一些不易汽化的高沸点原料（如油脂、脂肪酸及其酯、二腈、二硝基化合物等）。这种工艺的特点在于避免了采用大量过量的氢气使反应物汽化的预蒸发过程，因此在经济上比较合理。从工业生产的情况来看，液相加氢远较气相加氢的应用来得广泛。

液相加氢还原按过程的特点可有两种不同的分类方法。一种是按反应物料的组成成分，另一种是按催化剂的形态分。

按反应物料的组成，液相加氢还原又可分为下列三类。

(1) 无溶剂液相加氢 这类工艺过程中除反应物本身及催化剂外不用任何其它溶剂，而产物的浓度随反应的进行不断地增加。从经济上来说，此法是最合理的。

(2) 溶剂液相加氢 通常需采用对氢是稳定的惰性溶剂，例如，各种低碳醇（如甲醇、乙醇、异丙醇等）。这种工艺适用于反应物料在常温下是固体（例如由碳水化合物水溶液生产山梨醇或甘露醇），否则会有一系列副产物生成。由醛制醇时，就可采用生成物的醇作为溶剂，这样由于稀释了醛，也就抑制了醛缩合的副反应。

(3) 悬浮加氢还原 最常见的例子是将二硝基化合物悬浮在水中进行加氢。由于采用水为悬浮载体，过量的反应热可被迅速移走，避免了二硝基化合物在高温下分解，生成物二胺由于溶于水可以采用过滤法除去催化剂后蒸馏出合格产品（参看12、3、1、4）。

另一种分类方法是按液相加氢催化剂的形态，把加氢分为下列三类。

(1) 粉末浆状悬浮加氢 这种工艺中使用的是分散成十分细小的催化剂粉末，催化剂可直接在加氢过程中制备。例如，金属的甲酸盐等，悬浮在原料中后直接分解活化。这类催化剂的活性很高，但由于是非常细的粉末，在加氢结束后，如何从反应物料中分离催化剂就有一定的困难。

(2) 颗粒浆状悬浮加氢 采用的催化剂是制成一定粒度的催化剂。此法的优点是催化剂比较容易通过过滤分离掉, 缺点是在长期操作过程中催化剂会磨损设备及管道, 逐步形成细粉而流失。

(3) 颗粒固定床加氢 采用的催化剂颗粒较大, 形态也随工艺不同而不同。颗粒的大小必须保证催化剂有一定的重量, 不能被反应物料的液流或气流带走。固定床加氢的优点是可以省去催化剂的过滤分离操作。

此外, 液相加氢还原又可分为连续或间歇操作两大类。在精细化工产品的生产中, 由于每一产品的产量比较小, 所以间歇加氢居多。

6.7.1 液相加氢反应器

对液相加氢来说, 反应系统中一般都是三相, 即气相的氢, 液相的反应原料及固相的催化剂。反应在催化剂的表面发生, 因此加氢反应的速度与液相中的氢浓度有关, 而氢浓度则与氢在反应物料中的溶解度以及氢扩散到催化剂表面的速度有关。氢压的增加会有利于反应。因此, 关键在于如何提高传质效率, 亦即强化搅拌将是提高加氢速度最有效的措施。

在一些小批量的间歇操作中, 例如在香料或制药工业的加氢中, 若反应器容积在50升以下时, 可采用振荡式或摇摆式高压釜加氢。这类设备制造简便, 对用骨架镍的加氢是很适宜的。

釜式反应器的筒体由于耐压的要求, 设计成长径比较大的圆筒, 内壁衬有不锈钢套。为了加强搅拌效果, 一般将搅拌器设计成多层。

图6-1是油脂加氢用的釜式反应器。

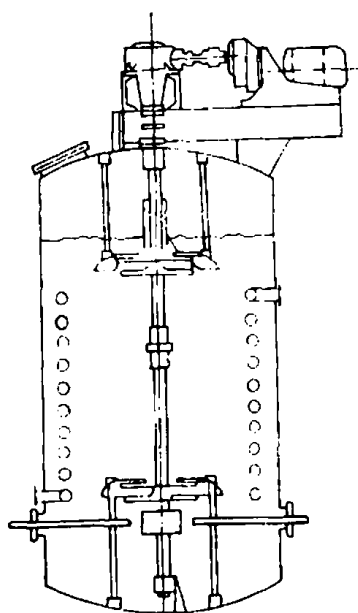


图 6-1 釜式加氢反应器

釜式反应器的缺点在于传质的强化受搅拌器转速及耐压密封部件性能的限制, 而传热部分又受釜体面积的限制。由于某些化合物在加氢时放热量很大, 因此, 如何进一步解决散热问题也是改进加氢反应器结构的一个重要课题。

传热的强化可有多种不同途径。对一些低沸点的反应物, 如苯加氢制环己烷, 可通过反应混合物蒸发后再冷凝回流到反应器的方法来加强热量的移除, 而当采用分散状或悬浮状催化剂加氢时, 则可采用在反应器内部或外部加换热器的方式来解决。固定床液相加氢过程中的传热问题比较复杂, 一般需采用分段冷却的方法。

图6-2是一系列常用的不同液相塔式加氢反应器的简图。图6-2a是悬浮状间歇反应器, 这

一反应器相对比较简单, 塔内充满四分之三的反应物料, 氢气通过底部分配器鼓泡到物料中。顶部的扩大部分内充满瓷环, 可起到分离催化剂颗粒的作用。反应物料用泵通过外部热交换器进行强制循环以移除反应热。底部通入的氢气量远大于反应所需的理论量, 这样过剩氢气鼓泡时产生的搅拌作用可保持催化剂悬浮在反应物料中。从顶部逸出的氢中通常会带有一部分反应物料的蒸气及生成水的蒸汽, 通过冷凝器冷凝后的液体仍需回流到反应器中。纯化后的氢气通过压缩机压缩后再与补充氢气一道送入反应器中。反应的终点按取样分析的数据或

是加氢的消耗氢量来控制。反应结束后放出物料，然后加入下一批反应物及催化剂，通氢搅拌，用蒸气加热到一定温度后反应就会开始进行。

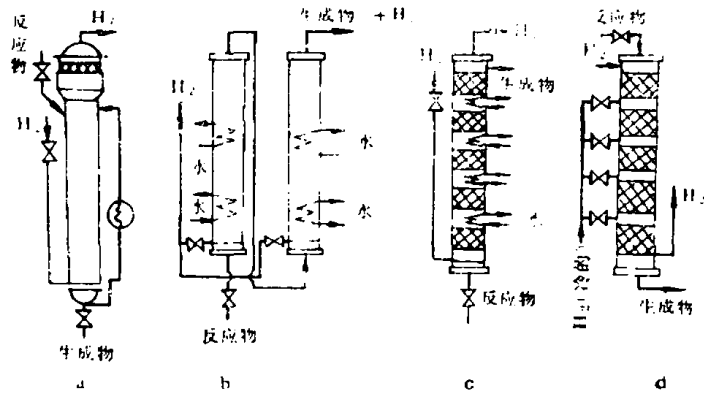


图 6-2 液相加氢还原反应器

a—悬浮状间歇外部热交换液相加氢反应器； b—悬浮状连续串联内部热交换液相加氢反应器； c—固定床连续内部热交换液相加氢反应器； d—固定床连续氢冷却液相加氢反应器

这种反应器只适合于间歇操作而不宜实现连续化，因为反应器采用的是反向混合型原则，若连续输入反应物及移除生成物，则反应器设计方面存在着不能满足反应总体积及反应深度的要求。

由于上述原因，混合的悬浮反应物料在连续反应时必须分两段或多段进行。在每一个反应器中都通入过量的氢，但反应物料及催化剂只在第一个反应器的底部通入，从顶部逸出后串联送入到第二个反应器的底部。图6-2b就是这种连续加氢反应器的简图。反应物由第一塔送入加氢体系，然后溢流到另一个塔中，反应器采用内冷却装置，氢气从每个塔的底部通入并从顶部送出。随反应温度不同可采用水直冷或用低压蒸气发生器等不同的冷却方式，后者由于可发生低压蒸气，在节能方面有较显著的成效。

至于固定床加氢反应器，只有在极少数放热量很小的反应中才能采用单段绝热连续催化反应器。在多数情况下，由于加氢反应的放热量很大，固定床反应器通常都分为若干床层，催化剂填装在床层的多孔支板上，在每层催化剂间设置冷却系统并通入冷的氢气。这种设计方案，每层催化剂均在绝热状态下工作，反应物则在通过每一催化床层时会被加热，但在进入下一催化床层前会被冷却装置或冷的氢所冷却。物料流动的走向则可以有如下三种情况：

(1) 反应料液由上至下而反应氢由下至上逆向流动。(2) 反应料液及反应氢均由下至上顺向流动。(3) 反应料液及反应氢均由上至下顺向流动。图6-2c就是(2)的设计原则，反应器在操作时全部被反应液所充满，由于由下至上的液体要通过所有的催化剂床层，因此流体阻力会显著增加。若流体采用自上至下的走向，如图6-2d，流体阻力会有所下降。

最近，液相加氢也采用悬浮床与固定床联合运行的设计方案，见图6-3。

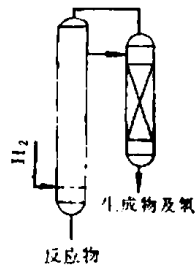


图 6-3 悬浮床及固定床液相加氢联合操作系统

在图 6-3 的反应系统中，主要加氢反应是在悬浮床反应器中完成的，剩余的一小部分未转化的反应物料在固定床反应器中完成转化。由于第二部分反应比例很少，散热就不会有很大的问题，而悬浮床反应器中的传热则可采用前面所介绍的任何一种传热方式。

除塔式液相加氢反应器以外，新发展的回流反应器有很大的吸引力。下图是一套适用于油脂加氢、硝基物还原或脂肪腈加氢成脂肪胺的高压回流加氢反应器。这种反应器主要设计用于气-液-固三相反应。回流反应器的核心部分是将反应物料、溶剂及催化剂的悬浮液进行循环的高压泵。悬浮体经循环泵后通过热交换器冷却再进入高压釜内^[37]，而氢气则通过一个喷嘴与流动的液体相混合。这种回流反应系统，由于较好地解决了传热和传质方面的问题，因此反应条件一般与常用的高压釜的条件不同，通常会比后者的条件来得缓和。

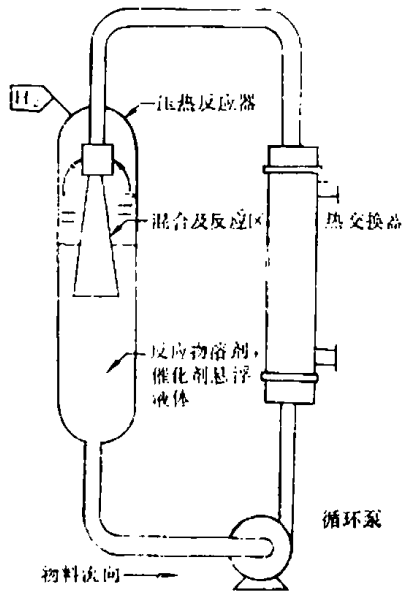


图 6-4 回流反应器原理图

原的同时也会发生双键的加氢，反应物离开固定床加氢反应器后进入分离系统分为气相及液相。液相进入甲醇分离装置分出甲醇，而气相则主要是过量的氢，可通过压缩机加压后回到系统内循环使用。氢气中含有一些惰性气体可在氢气净化装置中分掉。

6.7.2 液相加氢生产过程^[43~45]

不同的液相加氢流程有许多共同点，主要是一般都在高压下进行，采用非均相催化剂并使用过量的氢。下面以脂肪醇的生产为例来说明这一过程的一般情况^[46~48]。 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪醇是合成表面活性剂的重要原料，随原料的不同及加氢催化剂不同，脂肪醇的生产有下列三种方法：(1)脂肪酸甲酯固定床加氢。(2)脂肪酸甲酯悬浮床加氢。(3)脂肪酸悬浮床加氢。我国目前主要采用第一种方法。

(1) 脂肪酸甲酯固定床加氢

固定床高压加氢反应器可采用单塔或多塔串联型。加氢温度为 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，氢气压力 $20 \sim 30\text{MPa}$ 。脂肪酸甲酯首先与氢在预热器中加热到反应温度并混合均匀后从反应器顶部通入塔内，催化剂多数是铜系催化剂。酯基被还

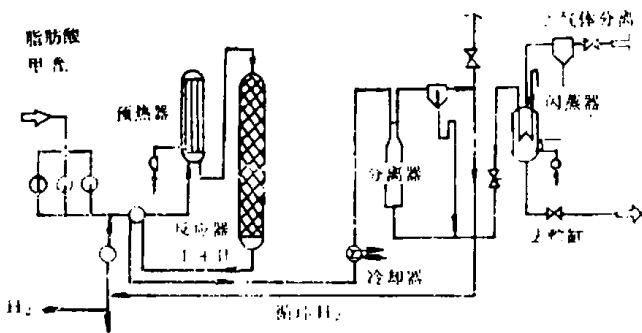


图 6-5 脂肪酸甲酯固定床高压加氢流程图

甲醇分离实际上是一个蒸发装置。在一般的情况下，蒸去甲醇后的脂肪醇就可以直接使用。若需要高纯度的脂肪醇，则产品需要通过高效分馏得到较窄的馏分。

上述固定床加氢的条件比较缓和，脂肪醇的收率及纯度都较高。烷烃、未加氢酯及双键

的含量均在 1 % 以下。

若采用含锌催化剂，并提高加氢反应的温度，则可保留不饱和脂肪酸甲酯中不饱和双键不被加氢，这样就可制得不饱和脂肪醇。由于合成法不能提供不饱和脂肪醇，因此，由天然油脂制得不饱和脂肪醇是工业上不饱和脂肪醇的唯一来源。

不饱和双键以碘值来表示，其保留的程度取决于锌催化剂的选择性。由牛油酸甲酯制得碘值为 50 左右的不饱和醇，若把油酸先分出后进行甲酯化再加氢，则可得到碘值为 80~90 的醇。采用豆油及亚麻油酯交换后的甲酯进行加氢，则分别可制得碘值 110~130 及 150~170 的醇。由此可见，如果催化剂有良好的选择性，则随着原料油脂的不同，采用选择加氢的方法可生产碘值在 30~170 范围内各种不同规格的不饱和脂肪醇。

(2) 脂肪酸甲酯悬浮床加氢

脂肪酸甲酯及氢气先分别预热后由底部加入反应器中。铜铬粉末状催化剂，配制成 1~2 % 的浓度后，不经过预热，直接用泵送入反应器中。反应器是细长的塔式装置，内部不加入任何填料。甲酯的每小时流量均与整个反应器体积相当。反应温度为 260~300℃，氢压为 25MPa。反应完成后分离为气相及液相，气相为循环氢再送入系统中，而液相则送到甲醇分离装置中去蒸掉甲醇，其中底部的脂肪醇含有沉降的催化剂，可通过过滤回收催化剂。得到的脂肪醇的皂化值为 6~10，说明还有一部分甲酯未反应。因此，还需在 200℃ 用碱处理除去这部分未加氢的酯。

中毒的催化剂会聚集成团并留在反应器内，因而每隔 3~4 天应清洗一次。

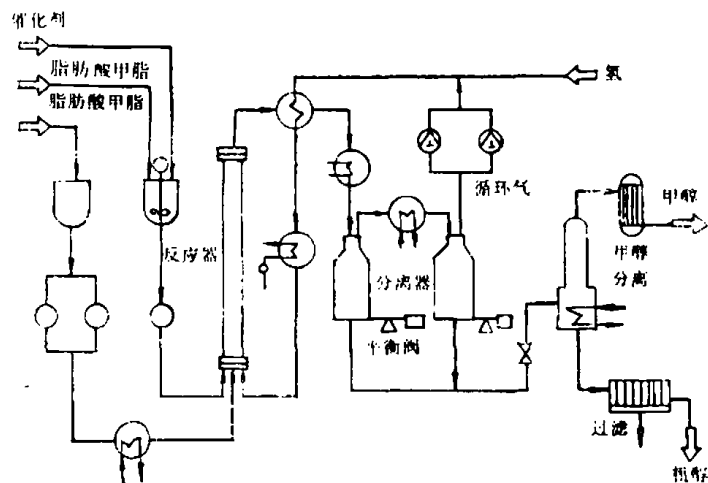


图 6-6 脂肪酸甲酯高压悬浮床加氢制脂肪醇流程

若直接用脂肪酸来加氢制取脂肪醇，这一流程也是可用的，但设备需要耐腐蚀，催化剂的用量也大。

(3) 脂肪酸悬浮床加氢

此法的特点是脂肪酸不用经过甲醇甲酯化的步骤，而是以产品脂肪醇与原料脂肪酸在催化剂作用下就地生成酯，然后进行加氢。若酸结构中有不饱和双键，则在酯基被氢解的同时也会加氢。加氢在液相中、温度为 280℃、氢压为 30MPa 下进行。反应分为两步，首先是脂肪酸与脂肪醇反应生成酯，然后被加氢生成两分子的脂肪醇。这两步反应都在铜铬催化剂存在下进行，并且是在同一个反应器中发生。反应器也属于环流型，在反应器底部有高效的脂肪酸及催化剂浆料的进料分配系统及氢气喷嘴，而在顶部则有高效的气液分离系统。

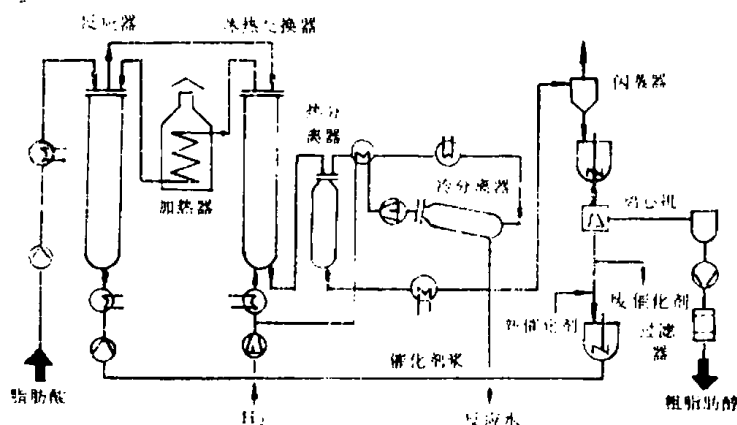


图 6-7 脂肪酸悬浮床加氢制脂肪醇工艺流程

装置可分为高压及低压两个系统，高压系统是加氢反应装置，低压系统是脂肪醇和催化剂的分离装置。

脂肪酸用高压泵通过预热器进入反应器，另一台高压泵将催化剂浆料加入反应器，而氢气则经过用煤气加热的过热器加热后进入反应器。反应物料离开反应器时的温度为 280°C ，首先与循环氢在热交换器中逆流进行热交换，然后不经冷却即进行热分离。热分离中分出的气相含有氢、低沸点脂肪醇及生成水，进一步冷凝后，后两种成分就冷凝下来，生成水与低沸点醇，因比重不同而被分开。

从热分离器分出的液相在闪蒸器中闪蒸，分出的溶解在产物中的氢，进入循环系统。含有催化剂的脂肪醇进行离心分离得到浆状液相及清净液相。清净液相经精密过滤去掉少量的固体残渣后即作为粗脂肪醇。

浆状液相大部分在补充新的催化剂后用高压泵经预热器循环进入反应系统，而一小部分浆状物在离心分离器出口再进一步分掉脂肪醇后即作为废催化剂而排放。

新鲜的氢通过压缩机加压后进入反应系统以补充被反应消耗掉的氢。

6.8 气相加氢工艺

气相加氢的主要特征是氢气与气相的反应物混合后通过非均相催化剂发生加氢反应。这种工艺适用于沸点较低的反应物的加氢。对挥发度不高的化合物用大量氢气在高温下通过蒸发器也可使之汽化。气相加氢一般都是连续化操作，主要用于苯、苯酚、硝基苯、脂肪醛及酮的加氢。

从反应工程的角度来看，多数气相加氢工艺采用固定床加氢。催化剂的粒度约为 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 的珠状或柱状小颗粒。只有在极个别的情况下采用流化床加氢。

6.8.1 气相加氢反应器

从传热系数来分析，气体与气壁的导热远较液体为差。因此，解决传热问题在气相加氢中远较液相加氢复杂，而在固定床加氢中传热问题变得更复杂，这是因为径向温度分布是非常不容易均匀的。反应器的设计随反应放热量的不同主要有三种不同的类型。

对反应热很高的加氢反应，例如硝基化合物还原、芳环加氢等，采用管式固定床反应器。催化剂装在直径为 $25 \sim 50 \text{ mm}$ 的管中。反应物及氢气一般从顶部进料（个别情况下也有在底

部进料的), 反应在管中有催化剂的部分发生, 而热量则依靠管子周围循环的冷却剂来移除。最常用的冷却剂是水, 通过这种冷却工艺来发生低压蒸气。

管式反应器有较多缺点, 如生产能力不能很大、检修不方便等。因此, 若反应放热量不是很大时, 往往采用塔式多层固定床反应器。在这类反应器中, 催化剂装填在若干层多孔的板上, 每层催化剂之间有冷却装置。反应物及氢气由顶部通入。如果加氢反应热非常小, 例如饱和脂肪醛的加氢, 则只需用冷的氢气在各层催化剂之间进行冷却即可。

高压气相加氢时采用的反应器的结构与合成氨的合成塔类似。如图6-4b所示, 催化剂的分层装置是在塔外预制的, 在催化剂装好后再吊装到反应器内。反应物料及氢气的分配装置均在塔内安装, 这样可以避免降低反应器壁的强度。

当反应物及氢的混合气体通过催化剂床层时, 由于发生反应会使物料的温度上升, 因此, 催化剂的层高必须进行仔细的选择, 这样才能保证不发生局部过热的现象。控制温度的有效方法之一是采用大量过量的氢气, 一般为5:1到20~30:1。过量的氢气可移除反应热, 保证不产生局部过热。对每一个具体产品来说, 总是有一个最佳的氢和有机物比, 这是综合反应热的移除及循环氢量与能耗间的成本关系的结果。

也可以把悬浮床液相加氢与固定床气相加氢结合在一起考虑, 即在第一个反应器中绝大多数反应物已完成反应, 然后用过量的氢气把从第一个反应器逸出的物料汽化后送入第二个固定床反应器中, 由于只有少量反应物未被加氢, 因此可以不需要再在反应器内安装传热装置。这种方法适用于由苯加氢制取环己烷。在这一加氢工艺中最后需通过气相催化加氢来达到接近理论值的高转化率。

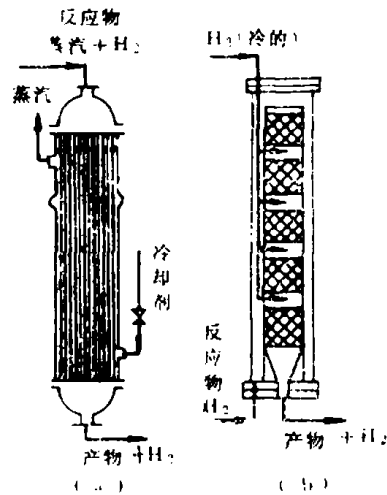


图 6-8 气相加氢反应器

a—管式反应器；b—塔式反应器装有多层催化剂，用冷氢进行冷却

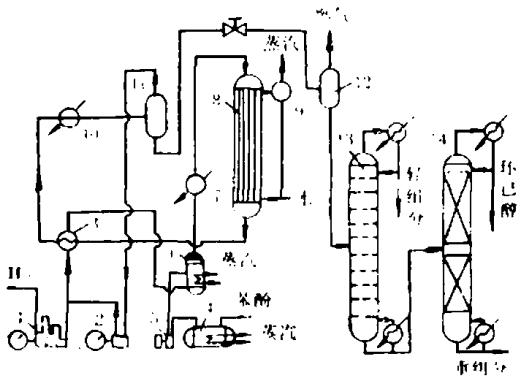


图 6-9 苯酚加氢流程图

1,2—氢气压缩机；3—热交换器；4—贮罐；
5—泵；6—蒸发器；7—预热器；8—反应器；
9—蒸气收集器；10—冷却器；11,12—分离器；
13, 14—分馏塔

6.8.2 气相加氢生产过程

气相加氢装置有不少共同点, 主要可分为氢气的压缩及循环系统、有机物汽化系统、预热装置、加氢催化反应器以及冷凝及分离系统等。不同点只在于原料性质引起的一些不同及分离步骤与反应装置的设计等方面。

图6-9是苯酚加氢制环己醇的工艺流程图, 它可以作为气相加氢的典型例子。采用的是管式固定床加氢反应器, 催化剂为分散在 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 载体上的镍催化剂, 压力为1~2 MPa, 温度为140~150℃。反应产物除环己醇外, 还有一些副产物, 如环己烷、环己烯、

环己酮以及甲烷等。

新鲜氢用压缩机1加压到1~2MPa,分掉机械杂质后,与用循环压缩机2压缩的循环氢混合后进入热交换器3,用反应器中逸出的反应物加热,通过鼓泡分配器进入蒸发器6。苯酚则从贮罐4用高压泵压入蒸发器6。为避免苯酚结晶析出,贮罐4及其管道均需用蒸气保温。

被蒸发的苯酚温度为120~125℃,其成分必须进行控制达到最佳的氢油比,一般采用10:1。蒸发器的上部装有瓷环填料。苯酚-氢混合气经过加热器7后进入反应器8的列管中。反应热通过水蒸发来移除,产生的蒸汽约为0.3MPa,可在系统中作低压蒸气使用。在反应器中苯酚的转化率为85~99%。

从反应器8逸出的热反应气体先经过热交换器3将低温的氢加热,然后进入冷却器10。冷凝后的液体在高压分离器11中与氢气分开,这部分分出的氢即为循环氢,通过循环压缩机2加压后送入系统中。而液体送入低压分离器12,减压到常压,逸出的不凝缩气体可作为燃料气使用。

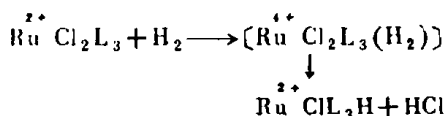
含有副产物环己烷、环己烯、环己酮的粗环己醇在分馏塔13及14中进行分馏,最终产物的产率可达96%,催化剂选择性为96%。

6.9 均相催化加氢^[49]

在金属有机化合物催化反应中,采用可溶性过渡金属络合物进行均相催化加氢是研究得最广泛的一类反应,被加氢物有烯烃、芳烃以及醛、酮、硝基等各类官能团^[50]。由于均相络合加氢催化剂价格昂贵,不易分离,因此至今这类研究还仅限于实验室工作。但均相催化加氢有一定的特点,如催化剂可溶于有机溶剂中,选择性高,可通过配位体调节催化剂性能等。因此近年来发表了大量的研究报告,可认为是加氢单元反应中一个值得重视的新领域。

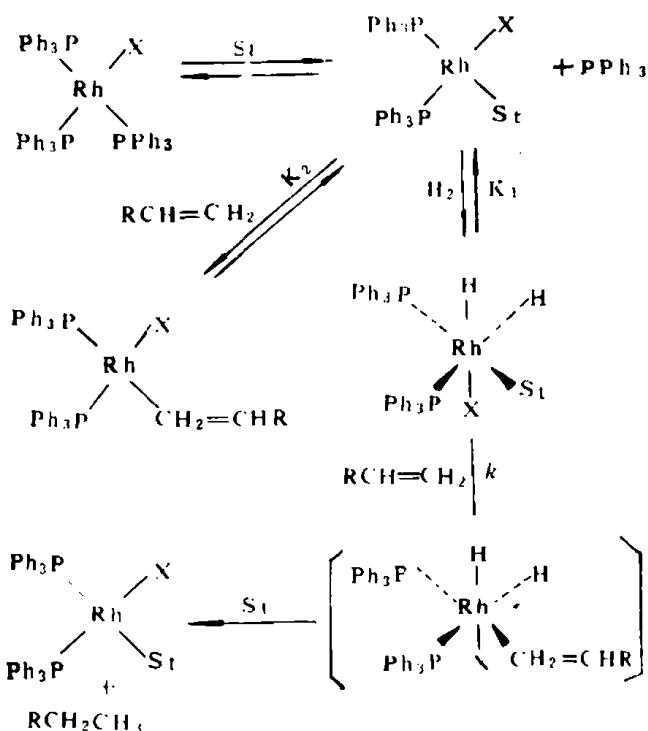
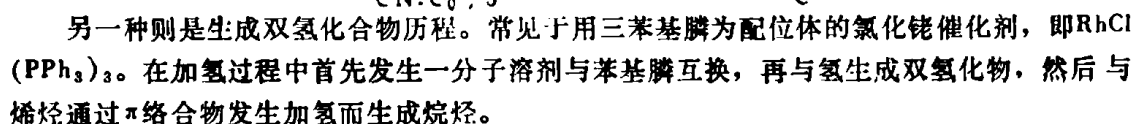
6.9.1 均相催化加氢历程

与一般均相络合催化相似,在加氢过程中过渡金属络合催化剂先与氢作用生成金属氢化物,这类氢化物有单氢化物及双氢化物两种。以钌催化剂为例,生成单氢化物的反应如下:



式中 L为配位体。

生成的 $\text{Ru}^{2+} \text{ClL}_3 \text{H}$ 即为单氢化物,可用MH表示。这类反应历程的特征是在反应的某一阶段,均相催化剂会形成带有MH基团的化合物,并进入催化剂循环。这类催化剂有促使烯烃异构化的作用,即可使内烯烃转化为端烯烃。在共轭烯烃加氢时,就表现出有一定的选择性。例如,用五氟基氢钴负离子为催化剂将丁二烯进行加氢,在有过量氟根离子存在时,由于钴配位体络合物不能解离,氢钴化物将先在一个双键上加成,再脱去催化剂,得到的是1-丁烯。若无过量氟离子存在时,则五氟基氢钴负离子先解离出一个氟根离子,然后生成的四氟基钴将与丁二烯中的一个烯烃键生成 π 络合物,然后加氢,产物将是反-2-丁烯。



式中 X为卤素, St为溶剂, Ph为苯基。在上式中生成双氯化物的平衡是主反应。

6.9.2 烯烃的加氢

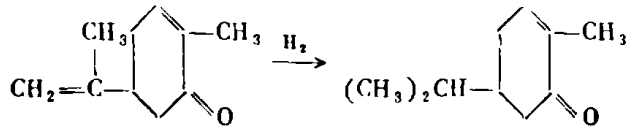
烯烃的均相催化加氢比较简单，氢耗量按双键计算是定量的。将烯烃及溶于有机溶剂中的催化剂混合均匀，在 25~100℃ 及 0.1~0.3MPa 加氢。反应结束后，一般均没有副反应，可采用蒸馏法或水洗法将催化剂与产物分离。

用于烯烃均相加氢的催化剂主要有下列 4 类:

- (1) 三苯基膦氯铑系催化剂, 如 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ^[51]
- (2) 氯化铂或锡的混合物 ^[52]。
- (3) 负离子型钨络合物 ^[53]。
- (4) 通过过渡金属盐及烷基铝制得的齐格勒型催化剂 ^[54]。

其中常用的是第一类催化剂，它的来源较易，在国外已商品化，反应速度中等，稳定性也较好。对端烯烃，如1-己烯可在室温及常压下进行加氢，因此很适宜于实验室操作。

例如，下列化合物在加氢时反应只发生端烯烃上。



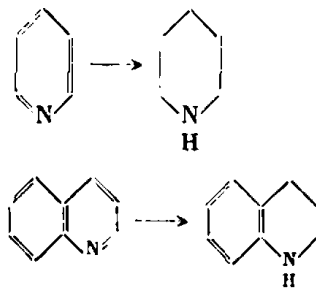
另一种催化剂则是由 H_2PtCl_6 及 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制成的。将上述两种化合物在甲醇中反应即可生成深红色的溶液，它包含催化剂活性种铂锡复盐 $(\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5)^{3-}$ ，可用于植物油不饱和双键加氢。

在水溶液上加氢时可采用钴盐及过量的氰离子组成的均相络合催化剂，此时在溶液中存在具有催化活性的氰钴负离子，例如 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ 及 $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$ 。这些催化剂可适用于与 $\text{C}=\text{O}$ ， $\text{C}=\text{N}$ 或苯基形成共轭的 $\text{C}=\text{C}$ 双键的选择加氢，而不影响到官能团。与其他类型的催化剂不同之处在于氰钴负离子对非共轭的二烯烃是不活泼的。例如，对1,5-环辛二烯就没有活性。

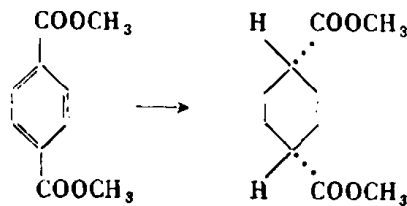
对不饱和聚合物的加氢则采用齐格勒型催化剂。这种均相络合催化法已有一定的工业应用前景，其原因在于聚合物通常不易用非均相催化剂（如骨架镍）进行加氢。齐格勒型加氢催化剂一般是三组分体系，第一组分为乙酰丙酮盐、羧酸盐或卤化物，其金属多数为镍、钴、铁、钛、钼；第二组分是烷基铝或烷氧基铝，主要起还原作用；第三组分则是配位体，如四氢呋喃、吡啶、联吡啶、三苯基膦、三丁基膦等。这类复合催化剂为深色、易着火的化合物，必须在隔绝空气下操作。由于在催化剂中含有高反应性的烷基金属链，因此可使一些官能团如 OH ， $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}=\text{C}$ 双键加氢还原。这类催化剂也可用于芳烃加氢。

6.9.3 芳烃的加氢

某些均相络合催化剂不会引起芳烃加氢。例如，当用 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 为催化剂，以苯为溶剂进行均相加氢时，并没有发现有环己烷生成，因此可以认为在上述条件下，对芳烃加氢有阻碍作用。但不同的催化体系却会有不同的效果，而且不同芳烃的加氢难易程度也不一样。已经发现，当 RhCl_3Py_3 （Py为吡啶）在二甲基甲酰胺溶剂中用硼氢化钠处理后即可使吡啶或喹啉发生杂环的加氢。



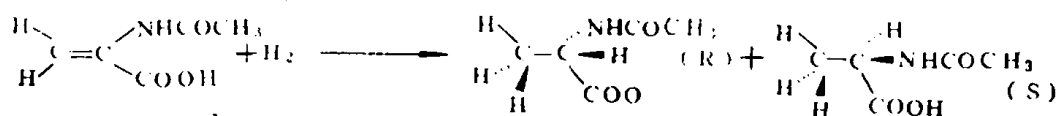
采用前节中所提出的齐格勒型三组分混合均相催化剂，可使下述化合物发生加氢。



6.9.4 不对称加氢

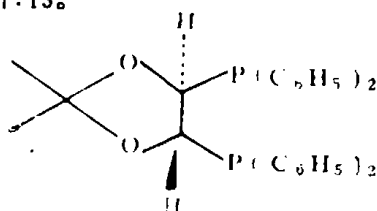
光学活性物质在医药及高技术专用精细化工产品方面有广泛的用途,其中不对称合成是一个重要的研究开发领域。

用一般的有机合成方法,通常得到的都是内消旋异构混合物,即对映体的比例为1:1。在加氢单元中,若采用光学活性催化剂,则可改变对映体的比例,关键在于采用手型配位体(如手型膦)或是手型络合物。



对映体比例 $\approx 1:1$

在采用铑络合催化剂,以不对称膦化合物(DIOP)为配位体进行均相催化加氢时,右型(R)与左型(S)的比例可达到87:13。



不对称膦配位体 (DIOP)

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] M. Freifelder, Practical Catalytic Hydrogenation, New York, Wiley Interscience, 1971.
- [2] M. Freifelder, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, New York, Wiley, 1978.
- [3] Henkel, Fatty Alcohol, Henkel KGaA ZR-Fettechemie, 1982.
- [4] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Vol. 2, Chapt. 7, Mir Publishers Moscow, 1984.

一般参考文献

- [5] 姜麟忠编,催化氢化在有机合成中的应用,化学工业出版社,1987.
- [6] A. P. G. 凯布默, F. 范蓝特威克著,李锡川译,合成有机化学中的氢化与氢解,科学出版社,1981.
- [7] T. W. Russell and D. M. Duncan, J. Org. Chem., 39, 3050(1974).
- [8] R. Mozingo, Org. Synthesis, 21, 15(1941).
- [9] A. A. Pavlic and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 1471(1946).
- [10] H. Adkins and H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc., 70, 695(1948).
- [11] H. Adkins and A. A. Pavlic, J. Am. Chem. Soc., 69, 3039(1947).
- [12] M. Raney, Ind. Eng. Chem., 32, 1199(1940).
- [13] C. Vanchel, C. A., 46, 9396(1952).
- [14] H. A. Smith, et al., J. Phys. Chem., 59, 820(1955).
- [15] R. J. Kokes and P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 81, 5032(1959).

- [16] B. V. Aller, J. Appl. Chem., 8, 492(1958).
- [17] R. Adams, et al., Org. Syn., Coll. Vol.1,452(1932).
- [18] V. L. Erampton, et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 4432(1951).
- [19] R. Mozingo, Org. Syn., Vol. XXVI, 77(1946).
- [20] W. C. Hartung, J. Am. Chem. Soc., 50, 3370(1928).
- [21] W. P. Dunworth and F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., 74, 1459(1952).
- [22] R. T. Rapala, et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3770(1957).
- [23] M. Freifelder and G. R. Stone, J. Org. Chem., 27, 3568(1962).
- [24] U. S. P., 2, 483, 447(1949).
- [25] H. S. Broadbent, et al., J. Org. Chem., 24, 1847(1959).
- [26] H. S. Broadbent, et al., J. Org. Chem., 27, 4400(1962).
- [27] H. S. Broadbent, et al., J. Org. Chem., 27, 4402(1962).
- [28] H. S. Broadbent, et al., J. Org. Chem., 28, 2345(1963).
- [29] H. S. Broadbent, et al., J. Org. Chem., 28, 2347(1963).
- [30] F. S. Dovell and H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., 87, 2767(1965).
- [31] M. Freifelder, et al., J. Org. Chem. 26, 383(1961).
- [32] A. Horeau and J. Jacques, Comp. Rend., 230, 1667(1950).
- [33] G. V. Ferguson, Chem & Ind., 11, 451(1965).
- [34] U. R. Kreutzer, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 343(1984).
- [35] H. Buchold, Chem. Eng., 90, No 4, 42(1983).
- [36] T. Voeste and H. Buchold, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 350(1984).
- [37] S. Billenstein and G. Blaschke, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 353(1984).
- [38] R. L. Kenyon, D. V. Stingley and H. P. Young, Ind. Chem. Eng., 42, 203(1950)
- [39] A. Ralston, C. W. Hoerr and W. O. Pool, J. Am. Chem. Soc., 59, 986(1937).
- [40] J. A. Mitchell and E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 53, 1879(1931).
- [41] U. S. P., 2, 287, 219(1943).
- [42] B. P., 1, 321, 981(1973).
- [43] R. A. Reck, J. Am. Chem. Soc., 56, 796A(1979).
- [44] Ger. Offen., 2, 737, 607(1979).
- [45] C. A., 90, 186, 413y(1979).
- [46] 程侶柏, 表面活性剂工业, (3), 1(1987).
- [47] Lurgi, Fatty Acid Technology, Lurgi GmbH Presse, 1984.
- [48] Lurgi, Fatty Alcohol, Lurgi GmbH Presse, 1983.
- [49] W. Keim, Transition Metal Based Homogeneous Catalysis, 32~50, 1983, Dalian(unpublished).
- [50] F. J. McQuillin. Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry, Dordrecht, Reidel, 1976.
- [51] R. R. Schrock and J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., 98, 2134; 2143; 4450(1976).
- [52] R. D. Cramet, et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 658(1965).
- [53] J. Kwiatak, Catal. Rev., 1, 37(1967).
- [54] U. S. P., 3, 872, 072(1975).

第七章 磺化与硫酸盐化

7.1 概 述

向有机分子中引入 SO_3 基团的反应称为磺化或硫酸盐化反应。磺化是指硫原子与碳原子相连的反应，得到的产物是磺酸化合物 (RSO_2OH 或 ArSO_2OH)；硫酸盐化是指硫原子与氧原子相连的反应，得到的产物是硫酸烷酯 (ROSO_2OH)。

引入 SO_3 基团的方法有 4 种：

- (1) 有机分子与 SO_3 或含 SO_3 的化合物作用。
- (2) 有机分子与含 SO_2 的化合物作用。
- (3) 通过缩合与聚合的方法。
- (4) 含硫的有机化合物氧化。

其中最重要的是第一种方法，本章将主要讨论这条引入磺基的途径。

芳烃与硫酸、发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸作用，得到芳香族磺酸化合物；不饱和烃与三氧化硫、发烟硫酸或亚硫酸盐作用，得到脂肪族磺酸化合物；醇类或烯烃与硫酸、发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸作用，得到磺酸烷酯。需要指出， $\text{O}-\text{S}$ 键不如 $\text{C}-\text{S}$ 键稳定，遇酸易产生水解，因而可以利用这一性质对二者进行鉴别。

磺酸化合物或磺酸烷酯化合物具有水溶性、酸性、乳化、湿润和发泡等特性，因此，向有机分子中引入磺基，可以赋予有机化合物具备这方面的功能。例如，磺化单元被广泛用来合成表面活性剂、水溶性染料、食用香料和某些药物。表 7-1 是 1980 年美国各种磺化、硫酸盐化，以及磺胺化（即 $\text{N}-$ 磺化）产物的统计数字，从这些数字中可以大体看出这类化合物的用途及其在国民经济中的重要性。

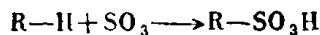
引入磺基的另一目的是可以得到另一官能团化合物的中间产物。例如，可以将磺基进一步置换成羟基、氨基或氰基，或是将其转化为磺酸的衍生物，如磺酰氯、磺酰胺等。

此外，也有时为了合成上的需要而暂时引入磺基，在完成特定的反应以后，再将磺基脱去。

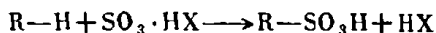
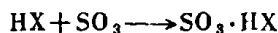
从理论上讲， SO_3 应是最有效的磺化剂，因为在反应中只包括直接引入 SO_3 的过程。

表 7-1 1980 年美国磺化、硫酸盐化和磺化产物的统计数字

产 品 分 类	产 量, 千 吨	比 例, %
表面活性剂	1,338	82.6
染 料	56	3.5
颜 料	16	1.0
医 药	4.5	0.3
环状中间体	205	12.6
总 和	1619.5	100



使用由SO₃构成的化合物，初看是不经济的，首先要用某种化合物与SO₃作用构成磺化剂，反应后又重新放出原来与SO₃结合的化合物，如下式所示：



式中，HX表示H₂O，HCl，H₂SO₄，二噁烷等。然而在实际选用磺化剂时，还必须考虑产品质量和副反应等其他因素，因此各种形式的磺化剂在特定场合仍有其有利的一面，要根据具体情况作出选择。

工业上常用的磺化剂有三氧化硫、硫酸、发烟硫酸和氯磺酸。为了使用及运输上的便利，工业发烟硫酸通常制成20~25%和60~65%两种规格，其理由是这两种浓度规格的酸具有最低凝固点（图7-1）。x%发烟硫酸的含义是指每100g酸中含xg游离SO₃和（100-x）g纯硫酸。也可以将发烟硫酸浓度换算成硫酸的浓度表示，换算的方法如下（以20%发烟硫酸为例）：

$$CH_2SO_4=100+\frac{18}{80}\times 20=100+0.225\times 20=104.5$$

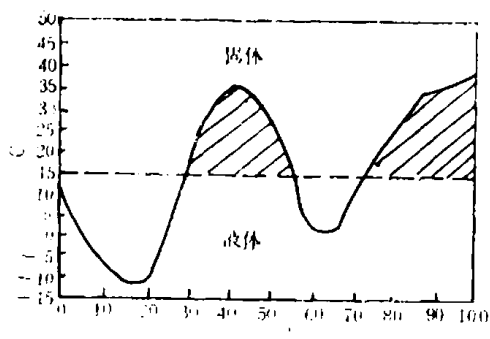


图 7-1 硫酸和发烟硫酸的凝固点曲线

在上述磺化剂中，三氧化硫、硫酸与发烟硫酸各有自己的特点，均有广泛的应用。当采用硫酸作磺化剂时，每摩尔磺化产品将同时生成1摩尔水，要想保持高转化率，往往需要使用3~4摩尔硫酸。加入过量硫酸还可作为反应介质降低物料的粘度，以及作为载热体。在反应完成以后，常常要用碱去中和废酸，使产物中含有较多硫酸钠杂质。

三氧化硫的性质十分活泼，在室温时便容易发生聚合，它存在三种聚合形式（表7-2），

表 7-2 三氧化硫的性质⁽⁴⁾

聚合形式	结 构	形 态	熔 点 ℃	蒸 汽 压, kPa			
				-3.9	23.9℃	51.7℃	79.4℃
γ型	$3SO_3 \rightleftharpoons O_2S \begin{array}{c} \diagup O-SO_2 \diagdown \\ \diagdown O-SO_2 \diagup \end{array} O$	液 态	16.8	28.3	1903	908.0	3280.6
β型	$\begin{array}{cccc} O & O & O & O \\ & & & \\ -O-S & -O-S & -O-S & -O-S- \\ & & & \\ O & O & O & O \end{array}$	丝状纤维	32.5	24.1	166.2	908.0	3280.6
α型	与β型相似，但包含连接层与层的键	针状纤维	62.3	3.4	62.0	699.1	3280.6

即α型，β型和γ型，其中只有γ型在室温下是液体。只要有少量水存在，γ型便转化为β型，即由环状聚合物转变为链式聚合物，由液态变为固态，从而给生产造成严重的困难。因此要求向γ型中加入稳定剂，已知加入少量（0.1%）B、P或S的化合物（如硼酐、二苯砷、硫酸二

甲酯)可增加其稳定性。例如,让气体 SO_3 先通过一个填充粒状硼酐的固定床装置再冷凝下来便得到液体 SO_3 。

采用三氧化硫作磺化剂通常不外以下三种形式:直接利用液体 SO_3 ;由液体 SO_3 蒸发得气态 SO_3 ;如果就近没有 SO_3 来源,也可以将20~25%发烟硫酸加热到250℃以蒸出所需 SO_3 。

用三氧化硫进行磺化,要注意防止多磺化,氧化和焦化等副反应。由于液体 SO_3 过于活泼,往往需要加入惰性溶剂稀释,常用的溶剂有液体二氧化硫,低沸点卤烷和石蜡等。在以气态 SO_3 作磺化剂时,则常常采用干燥空气、氮气或气体 SO_2 作稀释剂。一般的磺化及硫酸盐化过程,常常选用浓度为2~8% SO_3 -干燥空气的混合物,方法是让液体三氧化硫连续气化到干燥的空气气流中,以获得所要求的三氧化硫浓度。

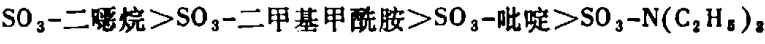
表7-3是用 H_2SO_4 和用 SO_3 作磺化剂的比较,发烟硫酸介于二者之间。

表 7-3 硫酸与三氧化硫作为磺化剂的比较

项 目	H_2SO_4	SO_3
沸点,℃	330(分解)	44.8
在有机卤化物中溶解度	很低	互溶
反应速度	慢	瞬间
反应热	放热量较小,需补充热量	强烈放热,需冷却
废酸	有	无
副反应	微量	有时较多
设备	较大	小
反应物粘度	低	有时高
适用性	普遍	日益扩大

从以上比较可以看出,使用 SO_3 为磺化剂的特点是反应速度快而完全,设备容积小 和不需要外加热量,这些优点已日益引起工业部门的重视,它意味着劳动生产率高,固定资产低和省去废酸浓缩过程。不足之处是反应热很大,容易导致物料分解或副反应,而且反应物料的粘度高,给传质带来困难。不过以上这些缺点常常可以通过设备设计、反应条件优化、以及选择适当的溶剂等办法克服,近年来它的应用范围正在不断扩大⁽⁶⁾。

三氧化硫也可以与有机碱构成络合物作为磺化剂使用,它的活泼性顺序如下⁽⁷⁾:



氯磺酸也是一种较常见的磺化剂,它易溶于氯仿、四氯化碳、硝基苯及液体 SO_2 ,除了单独使用氯磺酸为反应剂以外,有时是在溶剂中进行反应。采用氯磺酸作磺化剂的优点是反应能力强,生成的氯化氢可以排出,有利于反应进行完全;而采用硫酸作磺化剂,则需要较高温度及设法移除水分或硫酸大大过量,方能使反应完全。采用氯磺酸的缺点是价格较高,而且分子量大,引入一个 SO_3 分子的磺化剂用量相对较多,反应中产生的氯化氢具有强腐蚀性。因此,工业上以氯磺酸作磺化剂相对较少。除了少数由于定位需要用氯磺酸来引入磺基以外(例如,由2-萘酚磺化可制得2-萘酚-1-磺酸),氯磺酸的主要用途是制取芳磺酰氯、醇的硫酸盐以及进行N-磺化反应。

亚硫酸钠和亚硫酸氢钠也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,属于亲核取代反应。表7-4是对各种常用的磺化和硫酸盐化试剂的综合评价。

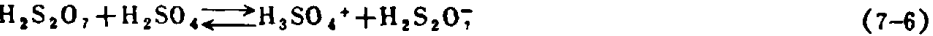
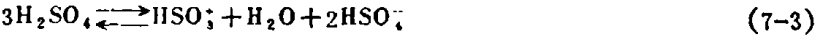
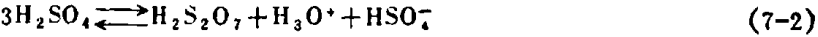
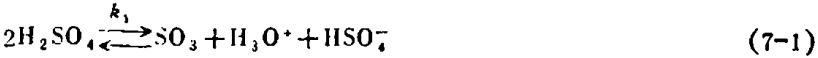
表 7-4 各种常用的磺化与硫酸盐化试剂评价

试 剂	分 子 式	物 理 状 态	主 要 用 途	应 用 范 围	活 泼 性	备 注
三氧化硫	SO ₃	液 态	芳香化合物的磺化	很 窄	非常活泼	容易发生氧化、焦化，需加入溶剂调节活性
		气 态	广泛用于有机产品	日益增多	高度活泼，等摩尔，瞬间反应	干空气稀释成2~8% SO ₂
20%，30%，65%发烟硫酸	H ₂ SO ₄ ·SO ₃	液 态	烷基芳烃磺化，用于洗涤剂 and 染料	很 广	高度活泼	
氯磺酸	ClSO ₃ H	液 态	醇类、染料与医药	中 等	高度活泼	放出HCl，必须设法回收
硫酰氯	SO ₂ Cl ₂	液 态	炔烃磺化，实验室方法	主要是研究用	中 等	生成SOCl ₂
96~100% H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	液 态	芳香化合物的磺化	广 泛	低	
二氧化硫与氯气	SO ₂ +Cl ₂	气体混合物	饱和烃的氯磺化	很 窄	低	移除水，需要催化剂，生成SOCl ₂ 和HCl
二氧化硫与氯气	SO ₂ +O ₂	气体混合物	饱和烃的磺化氧化	很 窄	低	需要催化剂，生成磺酸
亚硫酸钠	Na ₂ SO ₃	固 态	卤烷的磺化	较 多	低	需在水介质中加热
亚硫酸氢钠	NaHSO ₃	固 态	共轭烯烃的硫酸盐化，木质素的磺化	较 多	低	需在水介质中加热

7.2 动力学、热力学与反应历程

7.2.1 磺化与硫酸盐化的反应动力学

7.2.1.1 磺化反应的活泼质点与动力学 各种浓度的硫酸和发烟硫酸是一个多种质点的平衡体系，包括以下平衡反应：



以上这些平衡反应随着酸的浓度及外界条件的改变而改变，增加了研究其动力学的困难。例如，试验中发现，当硫酸浓度由100%改为99.5%，氯苯的磺化速度降低几个数量级；对于1,6-萘二磺酸的磺化，当硫酸的浓度由98.99%降低到98%，磺化速度相当原来的1/39。

在这些质点当中，参加磺化反应的质点有SO₃、H₂SO₄、H₂S₂O₇、HSO₃⁺和H₃SO₄⁺，不过它们之间的反应活泼性相差很大。

长期以来，人们认为SO₃是主要的磺化活泼质点，如对硝基甲苯在发烟硫酸中磺化时，服从以下二级反应动力学方程式。

$$v = k_2 [\text{ArH}] [\text{SO}_3] \quad (7-7)$$

当对硝基甲苯在过量92~99% H₂SO₄中磺化，则其动力学方程式是

$$v = \frac{k(\text{ArH})}{w(w+c)} \quad (7-8)$$

式中 k 是表观速度常数； w 是水的浓度； c 是NaHSO₄的浓度。在含少量水的硫酸中，H₃O⁺和HSO₄⁻的浓度都等于水的浓度 w （式7-4）。已知在92~99% H₂SO₄中加入一些NaHSO₄时，

三氧化硫的浓度应该是（由式7-1导出）

$$[\text{SO}_3] = \frac{k_1 [\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_4^-]} = \frac{k'}{w(w+c)} \quad (7-9)$$

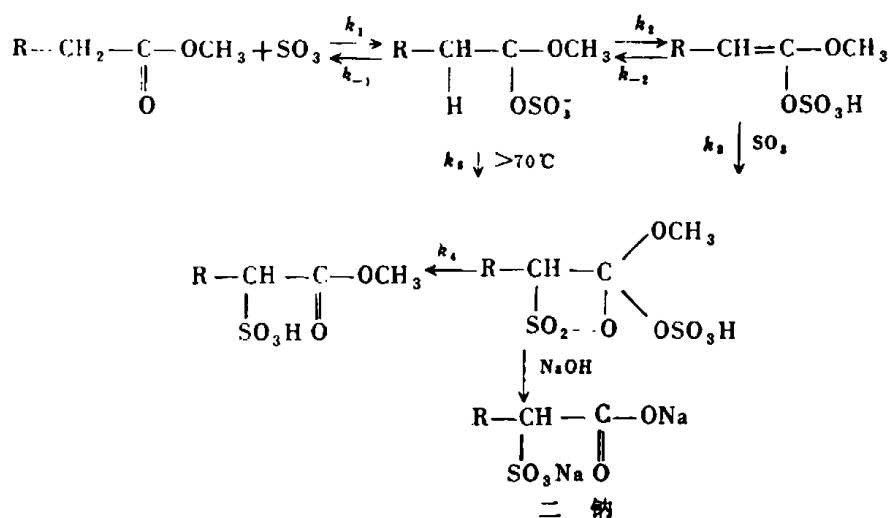
比较式（7-8）和（7-9）可以看出，在92~99% H_2SO_4 中磺化的活泼质点应是 SO_3 。有人曾利用数学模型处理复杂的磺化动力学方程式体系，同样认为 SO_3 是主要的磺化活泼质点。

但是根据近年来对磺化动力学的进一步研究，有人提出了新的见解，认为在较浓的硫酸中，参加反应的主要活泼质点是 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ （即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ）；在较稀的硫酸中，参加反应的主要活泼质点是 H_3SO_4^+ （即 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{SO}_3$ ）。按照这个新论点，可以较好的解释以下实验事实：当改变磺化剂浓度时，可使异构体比例发生变化；与 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 相比， H_3SO_4^+ 的活泼性较低，因而选择性较好； $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 的活泼性较高，但其选择性不如较稀的硫酸。

磺化的活泼质点主要不是 SO_3 ，而是体积比它大得多的 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 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硝基的邻位或迫位，以及其它有空间位阻的位置，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^- ，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。

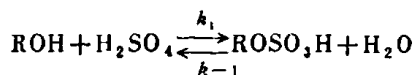
加美吉太等人研究了苯与甲苯用硫酸为磺化剂的非均相磺化^[84]，发现反应发生在酸相的薄膜中，有机物的扩散速率低于化学反应速率，即反应受传质控制。所生成的甲苯磺酸异构体之比，则与在均相系统中得到的结果一致。

李天栋等研究了脂肪酸甲酯用三氧化硫在 $<70^\circ\text{C}$ 时磺化的反应动力学及反应历程^[85]，其反应历程如下式所示：



根据动力学研究，反应的最后一步（即 k_4 ）是反应速度的控制阶段。二钠的含量随 SO_3 / 甲酯比例的增加而增加，随反应温度升高而降低。因此，为了降低二钠的含量， SO_3 / 甲酯比越低越好。但比值过低会降低磺化率，即磺化不完全。根据动力学研究结果，作者给出在进行工业生产时磺化率达98%，同时也给出了二钠含量为最低时，温度与 SO_3 / 甲酯摩尔比之间的相互关系。

7.2.1.2 硫酸盐化的反应动力学 醇类用硫酸进行硫酸盐化是一个可逆反应。



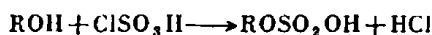
它的动力学方程是

$$v = k_1 h_0 \{ [\text{H}_2\text{SO}_4][\text{ROH}] - \frac{1}{K} [\text{ROSO}_2\text{OH}][\text{H}_2\text{O}] \}$$

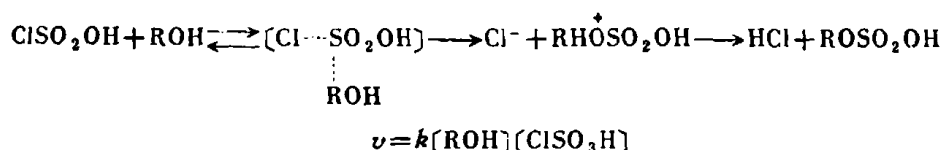
式中 h_0 为介质的酸度； K 为平衡常数。

表明反应速度不仅与硫酸和醇的浓度有关，而且酸度和平衡常数也直接对速度产生影响。

氯磺酸广泛用于醇类的硫酸盐化，它的活泼性很高，甚至可以在室温下进行反应。

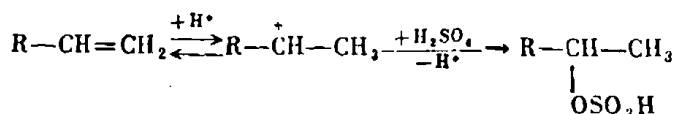


当以氯磺酸为反应剂时，对于醇和酸都是一级，醇分子对硫原子的攻击是反应速度的控制阶段。



当采用气态三氧化硫进行醇类的硫酸盐化时，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上完成。

正烯烃与硫酸反应得到的是仲烷基硫酸盐。



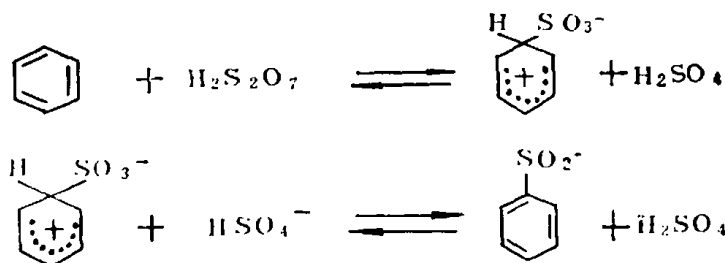
反应速度的控制阶段是形成碳正离子中间产物，其动力学方程式是

$$v = kh_0[\text{烯烃}]$$

式中 h_0 是介质的酸度，它与硫酸的浓度有关。

7.2.2 磺化与硫酸盐化的反应历程

7.2.2.1 磺化反应历程 当芳香化合物用硫酸或发烟硫酸磺化时，反应分成两步进行。

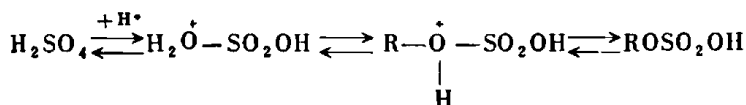


首先是亲电质点向芳环发生亲电攻击，生成 σ 络合物，然后在碱(HSO_4^-)的存在下脱去质子得到苯磺酸。这一历程与芳烃的硝化、卤化比较，有一个明显的区别，即所生成 σ 络合物的电荷呈中性，其稳定性高于相应的带正电荷的硝化或卤化中间络合物。因此，磺化的第二步脱质子过程要比相应的硝化、卤化慢得多，表现为用来结合质子的碱量对反应起重要作用。例如，当卤苯用一水合物(98~100% H_2SO_4)或发烟硫酸磺化时，可观察到动力学同位素效应，如果改用96% H_2SO_4 磺化，则没有同位素效应。这说明在浓酸中磺化，脱质子是

反应速度的控制阶段；在较稀的酸中磺化，则生成 σ 络合物是反应速度的控制阶段。9d-蒽在二噁烷中在40℃用 SO_3 磺化，由于空间位阻的缘故，可观察到高的同位素效应。

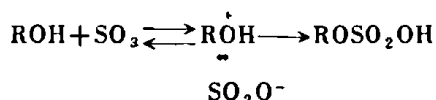
脂肪酸甲酯用三氧化硫磺化的反应历程已在上一节中提到，是通过 SO_3 在羰基上的加成开始的（见7.2.1.1）。

7.2.2.2 硫酸盐化反应历程 醇类用硫酸进行硫酸盐化，酸既作为溶剂，又是催化剂，反应历程中包括S—O键断键。

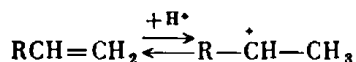


在醇类进行硫酸盐化时，条件选择不当，会产生一系列副反应，如脱水得到烯烃，对于仲醇，尤其是叔醇，生成烯烃的量更多。此外，硫酸还会将醇氧化成醛、酮，并进一步产生树脂化和缩合。

用三氧化硫硫酸盐化时，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。

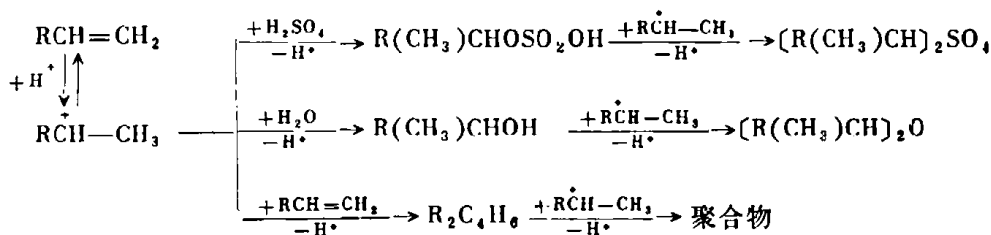
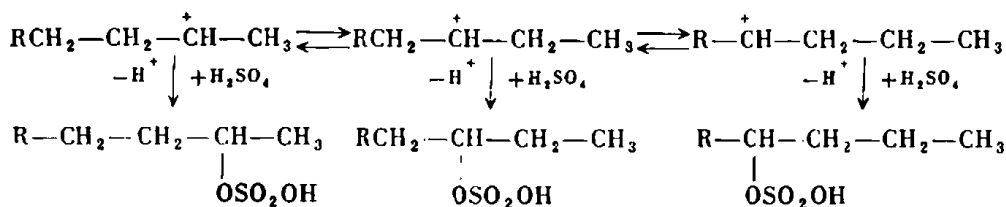


烯烃的硫酸盐化则通过生成碳正离子的中间过程，它是反应速度的控制阶段。



硫酸对烯烃分子的加成符合马科尼科夫规则，由正烯烃出发，得到的是仲烷基硫酸盐。所生成的碳正离子在保持碳架不变的情况下，通过氢离子转移，可快速产生异构化现象，因而得到的是磺酸酯基处在不同位置上的仲烷基硫酸盐混合物。

此外，烯烃与硫酸的反应还可连串进行下去，得到一烷基与二烷基硫酸盐，以及烯烃的聚合物。如果硫酸中含水，则还会生成醇和醚。

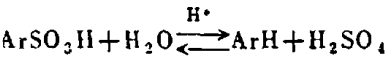


α -烯烃用 SO_3 磺化，则得到的是 α -烯烃磺酸，其反应过程可参看7.5.2。

7.2.3 磺基的水解和异构化

芳磺酸在含水的酸性介质中在一定温度条件下会发生水解反应使磺基脱落，这可看作是

磺化的逆反应，这时的亲电质点是H₃O⁺。



带有吸电子基的芳磺酸，其磺基不易水解；带有供电子基的芳磺酸，其磺基容易水解。

磺基不仅能够发生水解反应，在一定条件下还可以从原来的位置转移到其它位置，通常是转移到热力学更稳定的位置，称为“磺基的异构化”。例如，甲苯用98% H₂SO₄磺化时，温度对异构体的生成比例有明显的影响（表7-5）。随着温度升高，邻位含量逐渐下降，150℃左右对位含量达到最大值，200℃间位异构体占优势。这种异构体比例随温度的变化，是由于水解-再磺化和磺基的异构化同时起作用的结果。

表 7-5 温度对甲苯磺化异构体分配的影响

磺化产物	异构磺酸生成比，%							
	0℃	35℃	75℃	100℃	150℃	175℃	190℃	200℃
邻甲苯磺酸	42.7	31.9	20.0	13.3	7.8	6.7	6.8	4.3
间甲苯磺酸	3.8	6.1	7.9	8.0	8.9	19.9	33.7	54.1
对甲苯磺酸	53.5	62.0	72.1	78.7	83.2	70.7	56.2	35.2

7.2.4 磺化与硫酸盐化的热效应

芳烃的磺化，醇类和烯烃的硫酸盐化都是放热反应。例如，芳烃磺化的热效应大致为117.2kJ/mol；1摩尔醇用1.9摩尔100% H₂SO₄硫酸盐化的热效应为146.5kJ/mol。需要指出，由于用硫酸作反应剂时反应生成水，放出热量的一个重要来源是酸的稀释热，酸的浓度越高，其放热量越大，因此放热量的大小与所用酸的浓度及配比有直接关系。

放热量的大小还与选用何种磺化剂有关，其计算通式如下：

$$\Delta H_C = \Delta H_V - \Delta H_D$$

式中 ΔH_C 是由SO₃构成的化合物为磺化剂时的反应热； ΔH_V 是气体SO₃磺化的反应热； ΔH_D 是磺化剂分解为SO₃气体及其结合剂时的分解热（吸热），其数值与SO₃气体和结合剂作用时的反应热相等，但符号相反。

不同浓度的硫酸或发烟硫酸其 ΔH_D 是不同的。需要指出，由于决定热量分配的因素常常是复杂的，以上公式只能是一种估算，对于每一个特定反应的确切数据，往往需要通过实验求得。

7.3 影响因素

7.3.1 有机化合物的性质

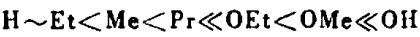
前已指出，醇与硫酸的反应是可逆反应，其平衡常数与醇的性质有关。例如，当同样采用等摩尔配比时，伯醇硫酸盐化的转化率约为65%，仲醇为40~45%，叔醇则更低得多。按反应活泼性比较，也有同样的顺序，伯醇的反应活泼性大约是仲醇的10倍。

在硫酸的存在下，醇类脱水生成烯烃是进行硫酸盐化时的主要副反应。产生脱水副反应由易到难的顺序是



烷基硫酸盐的主要用途是作表面活性剂，其表面活性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C₁₂~C₁₈α-烯烃最适合用来合成烷基硫酸盐型洗涤剂。

芳烃的结构对磺化反应的影响研究得比较深入。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。近期文献报道了取代基对苯系衍生物和萘系衍生物磺化难的影响^[9]。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：



含吸电基团的磺化速率按以下顺序递减：

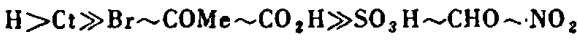


表7-6是苯及其衍生物用三氧化硫磺化时的速度常数和活化能数据。

表 7-6 苯及其衍生物用SO₃磺化的速度常数和活化能

被磺化物	速度常数K L/mol·s (40℃)	活化能 E kJ/mol	被磺化物	速度常数K L/mol·s (40℃)	活化能 E kJ/mol
苯	48.8(40.8)	20.1(23.0)	硝基苯	7.85×10^{-8}	47.7
氯苯	2.4	32.3	对硝基甲苯	9.53×10^{-4}	46.2
溴苯	2.1	32.8	对硝基苯甲醚	6.29	18.1
间二氯苯	4.36×10^{-3}	38.6			

磺基的体积较大，所以磺化时的空间效应比硝化、卤化大得多，特别是当环上取代基的体积也较大时尤为显著。例如，叔丁苯磺化时没有邻位磺酸生成；环上已有取代基的体积越大，则磺化速度越慢（表7-7）。

表 7-7 烷基苯用硫酸磺化的相对速率(在硝基苯中)

化 合 物	相 对 速 率	化 合 物	相 对 速 率
甲 苯	1.00	叔丁苯	0.56
乙 苯	0.95	邻二甲苯	3.50
异丙苯	0.66		

萘磺化时低温有利于磺基进入α位，高温有利于进入β位。当加热磺化液时，α位磺基会转移到β位。根据磺化条件不同，可以制得萘的各种单磺酸和多磺酸（图7-2）。

2-萘酚的1位、6位和8位都是电荷密度较高的位置，根据条件不同，可制得羟基吐氏酸、薛佛酸、G酸和R酸等重要中间体（图7-3）。

蒽醌环很不活泼，要求采用发烟硫酸作磺化剂。蒽醌的一个边环引入磺基后，对另一环的钝化作用不大，为了减少二磺酸的生成量，要求控制转化率在50~60%，未反应的蒽醌回收再用。

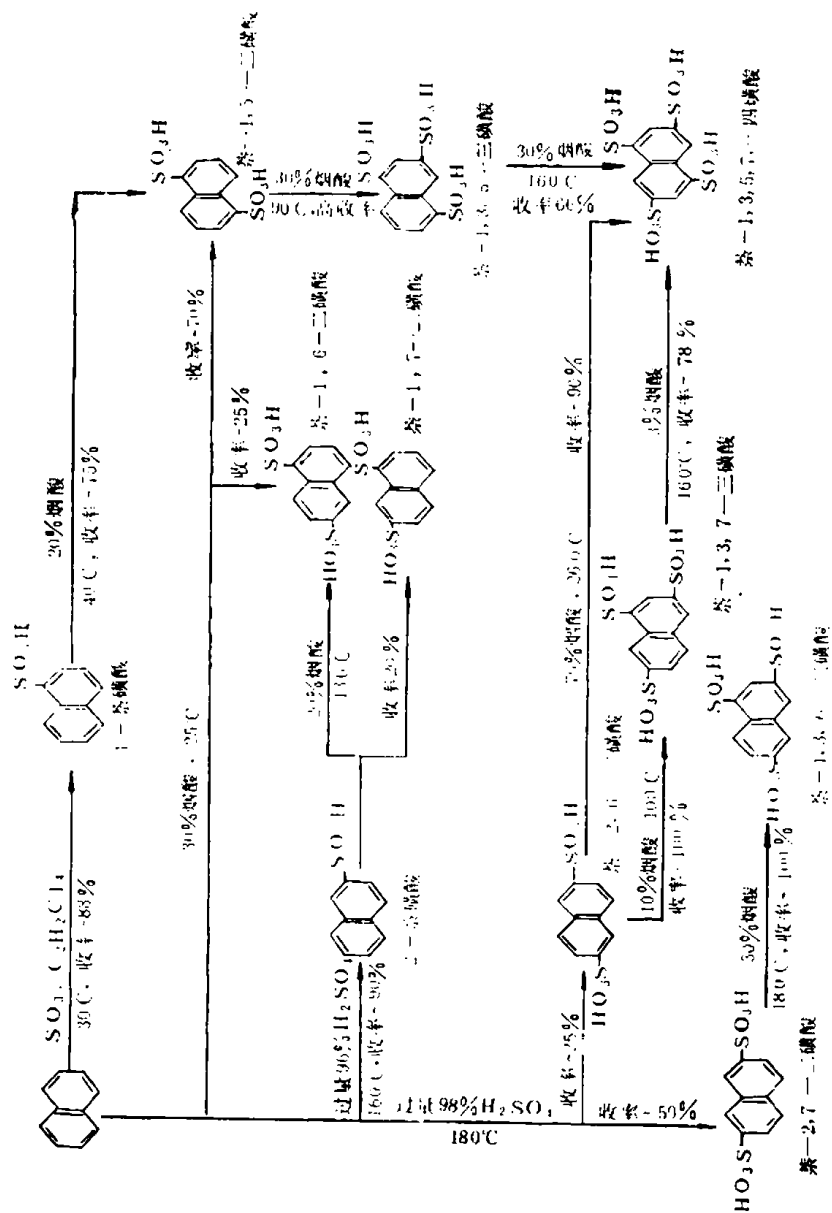


图 7-2 素在不同条件下磺化时的主要产物

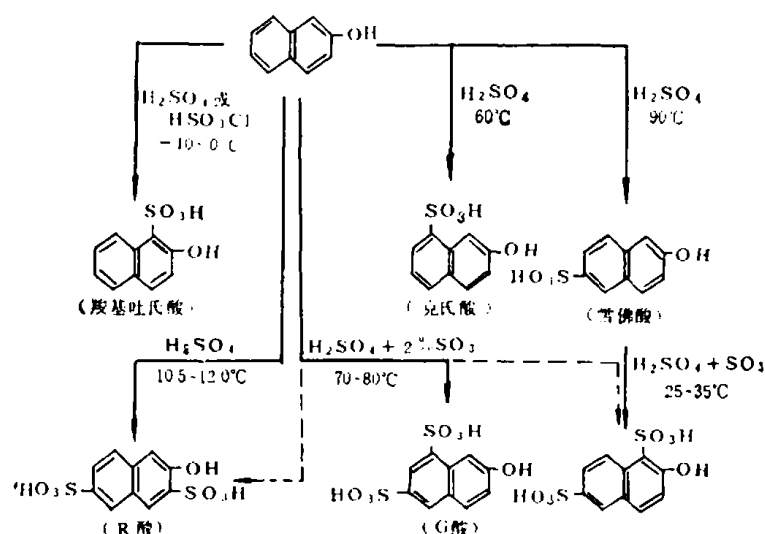


图 7-3 2-萘酚磺化时的主要产物 (虚线表示副反应)

许多杂环化合物如呋喃、吡咯、咪唑、噻吩、苯并呋喃及其衍生物，在酸的存在下要发生分解，因而不能采用三氧化硫或它的水合物进行磺化。酞菁的磺化产物在染料工业中有重要的用途，常常采用发烟硫酸或氯磺酸作磺化剂。

7.3.2 磺化剂的浓度和用量

在采用硫酸作磺化剂时，每引入一个磺基，同时生成1摩尔水。随着硫酸浓度降低，反应速度急剧下降，当酸的浓度降低到一定程度时，反应几乎停止进行，这时的硫酸浓度叫作“废酸”浓度，通常用含三氧化硫的重量百分数表示，称为磺化的 π 值。对于不同化合物的磺化， π 值的数值是不同的。容易磺化的物质， π 值较小；难磺化的物质， π 值较大。例如，硝基苯的磺化 π 值大于81.6，即废酸的浓度高于100% H_2SO_4 。

当原料酸的浓度确定以后，按照物料平衡原理，可按式求出磺化时的磺化剂用量。

$$x = \frac{80n(100 - \pi)}{(a - \pi)}$$

式中 x ——原料酸的用量 (kg)；

a ——原料酸含 SO_3 重量百分数；

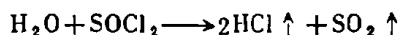
π ——废酸含 SO_3 重量百分数；

n ——引入磺基的个数。

由上式可知，在产品质量及收率都无影响的前提下，使用较高浓度的酸可以节省酸的用量。使用过量酸的重要原因是由于反应水对酸的稀释作用，为了保持酸的浓度以节省酸的用量，可采取以下方法。

(1) 用物理方法脱水 使用过量的烃不断带走反应生成水，如苯及甲苯均可采用本法磺化。对于萘的 β 位磺化，可以利用高温($160 \sim 165^\circ\text{C}$)带出水分，仅需要加入过量40%的酸。如已知磺化每摩尔萘，约可以蒸出0.95摩尔水。这一方法被推广应用于芳胺的磺化，利用邻二氯苯为溶剂，加入等摩尔的酸在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 磺化，利用共沸去水，从而使反应顺利进行。

(2) 用化学方法脱水 向磺化物中加入能与水作用的物质，如 BF_3 、 SOCl_2 。以 SOCl_2 为例，可将水分解为氯化氢和二氧化硫。



但本法费用高，仅被用在实验室中。

(3) 用三氧化硫磺化 三氧化硫的反应能力强, 并且不生成水, 因而仅需加入接近理论用量的三氧化硫。例如, 过去采用100% H_2SO_4 为磺化剂进行十二烷基苯的磺化, 硫酸必须大大过量, 近年来大多改为以干燥空气稀释的气态三氧化硫为磺化剂, 仅需过量3%^[10]。

7.3.3 温度和时间

磺化是可逆反应, 正确选择温度和时间, 对于保证反应速度和产物组成有十分重要的影响。表7-5数据表明, 温度对于甲苯磺化产物组成起决定性作用。同一现象也表现在萘用浓硫酸-磺化时, 温度与异构体分配的关系见表7-8。

表 7-8 温度对萘一磺化异构体比例的影响

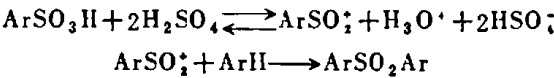
温度, °C	80	90	100	110.5	124	129	138.5	150	161
α , %	96.5	90.0	83.0	72.6	52.4	44.4	23.4	18.3	18.4
β , %	3.5	10.0	17.0	27.4	47.6	55.6	76.4	81.7	81.6

在醇类硫酸盐化时, 烯烃和烷基化合物的生成量随温度升高而增多, 这些副产物将会影响表面活性剂的质量。抑制副反应的一项重要措施, 是使温度保持在20~40℃。

7.3.4 添加剂

加入少量试剂, 对于某些磺化反应常常有明显的影响, 其影响表现在不同方面。

(1) 抑制副反应 磺化时的主要副反应是形成砒、多磺化和生成不希望的异构体及氧化。当磺化剂的浓度和温度都较高时, 有利于砒的生成。芳磺酸先与硫酸作用生成芳砒阳离子, 而后与芳烃反应得到芳砒。



加入硫酸钠可以抑制砒的生成, 它的作用原理是硫酸钠在酸性介质中能解离产生 HSO_4^- , 后者按浓度平方关系使平衡移向左方。

在羟基蒽醌磺化时, 常常加入硼酸, 它能与羟基作用形成硼酸酯, 可以阻碍氧化副反应的发生。

(2) 改变定位 蒽醌用发烟硫酸磺化时, 加入汞盐得到的是 α -蒽醌磺酸, 不加汞盐则得到的是 β -蒽醌磺酸。除汞以外, 钡、铊与铯也对蒽醌磺化有很好的 α 定位效应^[11]。

(3) 使反应变易 加入催化剂有时可以降低反应温度、提高收率和加速反应。例如, 当吡啶用三氧化硫或发烟硫酸磺化时, 加入少量汞可使收率由50%提高到71%。又如, 2-氯苯甲醛与亚硫酸钠的磺基置换反应, 在加入铜盐催化剂时, 可使反应容易进行。

7.4 磺化方法与磺酸的分离

7.4.1 三氧化硫磺化法

用三氧化硫磺化或硫酸盐化, 其用量接近理论量, 近年来它的应用日益增多。

三氧化硫既是活泼的磺化剂, 又是氧化剂, 使用时必须注意安全。要注意控制温度和加料顺序, 以防止爆炸事故发生。采用三氧化硫磺化或硫酸盐化, 有以下几种方法: 用干燥空气把 SO_3 稀释成2~8%的气体; 以液体三氧化硫作反应剂; 以二氯甲烷、二氯乙烷或硫酸与二氧化硫为溶剂。第一种方法可以以十二烷基苯的磺化为例。第二种方法适合于不活泼液态

芳烃的磺化，如由硝基苯制间硝基苯磺酸。最后一种方法的应用范围较广，它的优点是反应缓和而且容易控制，可适用于原料或产物是固体的过程，如萘的二磺化。

7.4.2 过量硫酸磺化法

这种方法的适用面较广，一般先向磺化锅中加入被磺化物，然后慢慢加入磺化剂，以免生成较多二磺化物。如果在反应温度下被磺化物是固态物料，则可先加磺化剂，再在低温下加入被磺化物而后升温反应。这种磺化方法的缺点是生产能力较低，得到较多的酸性废液或废渣。

7.4.3 共沸去水磺化法

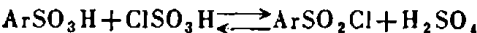
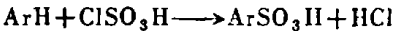
苯的一磺化如果采用过量硫酸法，需使用过量较多的发烟硫酸，因而工业上宁愿采用共沸去水磺化法。它的原理是向浓硫酸中通入过量苯蒸汽，利用苯蒸汽带走反应水，使磺化剂得到充分利用。但是当磺化液中游离硫酸的含量下降到3~4%时，便应停止通苯，否则，将生成大量副产物二苯砜。

7.4.4 氯磺酸磺化法

氯磺酸是一种强磺化剂，根据用量不同可制得芳磺酸或芳磺酰氯。通常是把有机物慢慢加入到氯磺酸中，反过来加料会产生较多砜副产物。对于固体有机物则有时需使用溶剂。采用等摩尔或稍过量的氯磺酸磺化，得到的产物是芳磺酸。



用过量很多的氯磺酸磺化，则得到的产物是芳磺酰氯。



后一反应是可逆的，因而要求加入过量的氯磺酸，一般为1:4~5（摩尔比）。

也有时采用化学方法移除硫酸。例如，在制苯磺酰氯时，除了氯磺酸以外，加入适量氯化钠，可使收率由76%提高到90%。氯化钠的作用是使硫酸转变为硫酸氢钠与氯化氢。另一方案是同时加入氯化钠和惰性溶剂（如CCl₄），溶剂的存在可以减少氯磺酸的用量（表7-9）。

表 7-9 添加剂对苯磺酰氯收率的影响

方 法	苯 (mol)	氯 磺 酸 (mol)	NaCl (mol)	收 率 (%)
无NaCl，无溶剂	2	6	无	76
加入NaCl	2	10.7	2.1	90
加入NaCl和CCl ₄	2	6	2.1	90

有时单独使用氯磺酸不能使磺基全部转化成磺酰氯（如铜酞菁的氯磺化），需要加入一定量氯化亚砷。



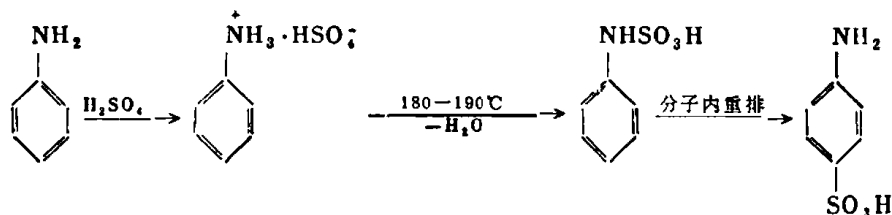
醇类的硫酸盐化常常采用氯磺酸作反应剂，它的优点是可采用等摩尔配比，所制得的表面活性剂中不含无机盐。用氯磺酸硫酸盐化遇到的一个特殊问题是氯化氢的移除，因为反应物料逐渐变稠。解决的办法是选用比表面大的反应设备，以利于氯化氢的释出（参看7.5.3）。

必须指出，氯磺酸遇水立即分解放出大量气体和热量，容易发生事故，因而所有原料及

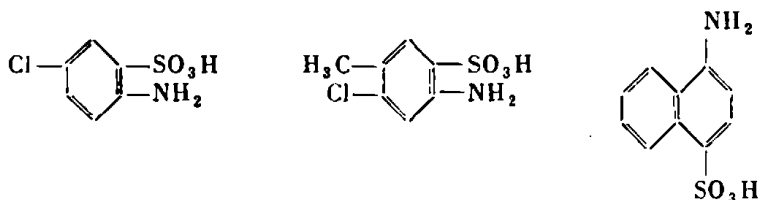
设备都必须干燥无水。

7.4.5 芳胺的磺化

将芳伯胺与等摩尔硫酸混合制成芳胺硫酸盐，然后在高温下烘焙脱水，同时发生分子内重排，得到芳胺磺酸。磺基进入氨基的对位，当对位存在取代基时则进入邻位。例如，苯胺磺化，得到的是对氨基苯磺酸。

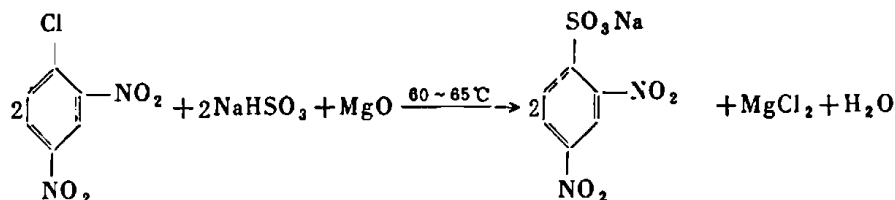


这种方法的缺点是容易引起苯胺中毒，而且操作笨重，因而大多数已改用有机溶剂（如邻二氯苯）脱水。1982年公布的西德专利是以二氯乙烷为溶剂，在高压釜中反应，定期排出溶剂和水。采用本法还可制得以下化合物^[12]。

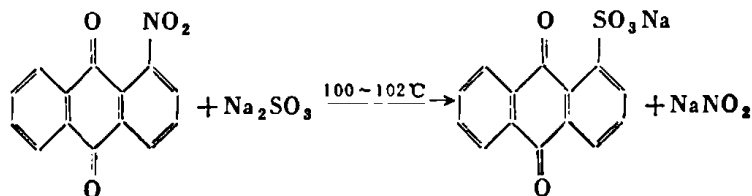


7.4.6 亚硫酸盐磺化法

这是利用亲核置换引入磺基的方法，采用 SO_3^- 去置换芳环上的卤原子或硝基，通过这条途径可以制得某些不易由亲电取代得到的磺化合物。例如，2,4-二硝基氯苯与亚硫酸钠作用，可制得2,4-二硝基苯磺酸钠，经还原便得到间苯二胺磺酸，它是一种重要的染料中间体。



1-硝基蒽醌与亚硫酸钠作用得到 α -蒽醌磺酸，进一步氯基置换可获得不易由直接氯化法得到的1-氯蒽醌。



利用此反应可以方便地从间二硝基苯粗品中除去邻位和对位二硝基苯异构体（参看8.7.1）。

这一反应也被用来精制三硝基甲苯（TNT）。在甲苯三硝化产物中所含的2,3,4-和2,4,5-三硝基甲苯，其3位硝基将快速被磺基置换，而2,4,6-异构体则保持不变。

7.4.7 磺酸的分离

磺化产物中常常含有过剩的酸及副产物（多磺化物、异构体或砜），选择适当的分离方

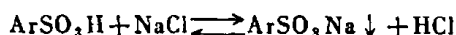
法,对于提高收率和保证产品质量至关重要。

磺化产物的后处理方法不外两种,一种是产物不经分离,直接进行下一步单元反应。例如,在制备1-氨基8-萘酚-3,6-二磺酸(H酸)时,在得到萘1,3,6-三磺酸以后,不经分离,直接加入含硝酸量很高的混酸进行硝化。另一种是分离得到磺化产物。常用的方法有以下几种:

(1) 加水稀释法 某些磺酸化合物在中等浓度硫酸(50~80% H_2SO_4)中的溶解度相对小得多,高于或低于此浓度则溶解度增大,因此可采取控制稀释水量以达到分离的目的。如十二烷基苯磺酸、对硝基氯苯邻磺酸、萘二磺酸^[12]等的分离。

芳磺酰氯不溶于水,通常是将反应物料慢慢注入冰水中而实现分离。

(2) 直接盐析法 常用的是氯化钠,也有时用硫酸钠或氯化钾盐析。



虽然反应是可逆的,但只要加入适当浓度的盐水及冷却,可以使平衡移向右方。盐析法被用来分离许多常见的磺酸化合物,如硝基苯磺酸、硝基甲苯磺酸、萘磺酸,萘酚磺酸等。不同磺酸的金属盐常常具有不同的溶解度,利用此性质可分离某些异构磺酸。例如,在2-萘酚磺化时将同时生成2-萘酚-6,8-二磺酸(G酸)和2-萘酚-3,6-二磺酸(R酸),前者的钾盐溶解度较小,后者的钠盐溶解度较小。

采用氯化钾或氯化钠直接盐析分离的缺点是有盐酸生成,对设备的腐蚀性强。

(3) 中和盐析法 磺化物稀释后,加入亚硫酸钠、氨水或氧化镁中和,利用中和后产生的硫酸盐达到盐析分离的目的。这种分离方法对设备的腐蚀小,是生产上常用的分离手段。例如,用磺化-碱熔路线制2-萘酚时,可以利用碱熔副产物亚硫酸钠来中和磺化物。

(4) 石灰中和法 当磺化物中含有大量废硫酸时,可以先用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 CaCO_3 中和,这时磺酸钙进入滤液中,再加入 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 进行离子交换,滤除 CaCO_3 或 CaSO_4 沉淀,即得到磺酸钠盐。本法操作复杂,并需处理大量硫酸钙滤饼,一般尽量避免采用。

分离的方法选择适当,可同时起分离与提纯的作用。例如,用水稀释甲苯磺化物时,对位不溶,而邻位溶解;用氯化钾盐析 α -萘醌磺酸,在85℃过滤,可使萘醌-1,5-二磺酸留在滤液中。七十年代中期日本专利介绍用叔胺的甲苯溶液去萃取磺化物,这时叔胺与 β -萘磺酸可形成络合物进入甲苯层,再用碱中和使磺酸回入水层,从而使芳磺酸与废酸分开,叔胺和甲苯可回收再用^[14]。

7.5 反 应 实 例

7.5.1 用三氧化硫磺化生产十二烷基苯磺酸钠及其它苯系磺酸衍生物

十二烷基苯磺酸钠具有很好的发泡性能和较强的去污能力,它在硬水、酸性水及碱性水中均很稳定,可用来洗涤棉纤维和毛、丝等织物,因而生产吨位很大。它的缺点是生物降解性差,污染较严重。近年来它的重要性已下降。

过去采用20%发烟硫酸为磺化剂,用间歇法或连续法生产,控制温度在32.2~46.1℃,酸与烷基苯的摩尔比为3.6:1。

也可以采用液体二氧化硫作溶剂,用液体三氧化硫在-10~-11℃间歇磺化,得到的是高质量的磺化产物。除了二氧化硫以外,还可以用己烷、二氯乙烷等其它溶剂。这种生产方法的主要缺点是生产能力低和需要回收溶剂,所以很快被气体三氧化硫磺化法取代。

最初采用的是间歇法，由于存在局部过热，产品质量不稳定，生产能力低、分布器发臭和能耗高等缺点。从六十年代起，逐步为连续法所代替。图7-4是用气体三氧化硫薄膜磺化连续生产十二烷基苯磺酸的工艺流程。它的优点是停留时间短、原料配比精确、热量移除迅速和能耗低。

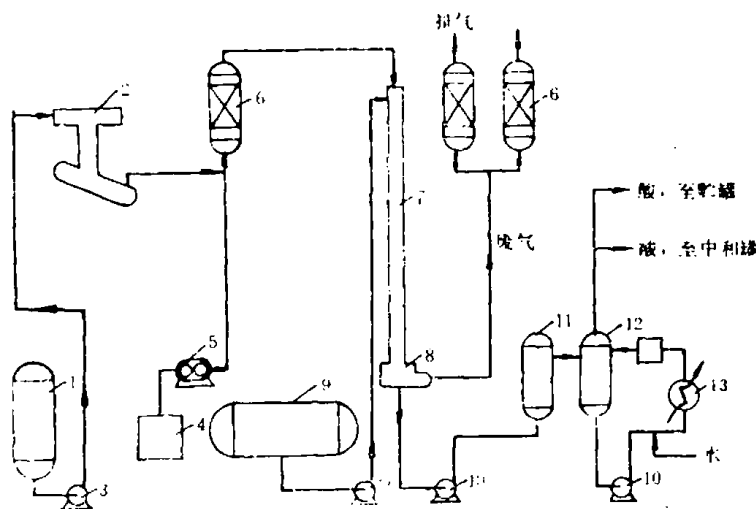


图 7-4 用气体SO₃薄膜磺化连续生产十二烷基苯磺酸

1—液体SO₃储罐；2—汽化器；3—比例泵；4—干空气；5—鼓风机；6—除沫器；7—薄膜反应器；
8—分离器；9—十二烷基苯储罐；10—泵；11—老化罐；12—水解罐；13—热交换器

必须用干燥空气将三氧化硫气体稀释到最大浓度不超过10%，以免反应过于激烈。每摩尔十二烷基苯与1.03摩尔浓度为10%的三氧化硫进行反应，相当于每一单位体积有机原料通入800体积含三氧化硫的反应气，可以得到满意的产品。如果SO₃气体的浓度低于10%，则通入的反应气体积相应增大。气体在反应器中的停留时间一般小于0.2s，磺化反应可在瞬间完成，反应速度受气体扩散速度控制。进入连续薄膜反应器的气体应保持高流速，以保证气-液接触呈湍流状态，具体操作过程如下：

由储罐9用比例泵将十二烷基苯打到列管式薄膜磺化反应器顶部的分配区，使形成薄膜沿着反应器壁向下流动。另一台比例泵将所需比例的液体SO₃送入汽化器，出来的SO₃气体经来自鼓风机的干空气稀释到规定浓度后，进入薄膜反应器中。当有机原料薄膜与含SO₃气体接触，反应立即发生，然后边反应边流向反应器底部的气-液分离器，分出磺酸产物后的废气，经过滤和碱洗除去微量二氧化硫副产品放空。

分离得到的磺酸在用泵送往老化罐以前，须先经过一个能够控制SO₃进气量的自控装置。制得的磺酸在老化罐中老化5~10min，以降低其中游离硫酸和未反应原料的含量。然后送往水解罐，约加入0.5%的水以破坏少量残存的酸酐。

图7-5是目前应用比较广泛的一种薄膜化反应器，它是带垂直水夹套的不锈钢同心圆柱形设备。用泵打上来的有机原料在分配区流入一个小型的圆周窄缝分布器后，形成均匀的薄膜连续流向反应区的内壁和外壁。空气-SO₃的混合物也被输送到分布器的上方，经过同心圆间的环隙，与刚刚形成的有机薄膜相遇而发生反应。

在反应区的上部，空气-SO₃气体与有机原料相互接触，在物料向下流动的时间内，便可完成磺化反应，这时SO₃的浓度已接近零。反应热由夹套冷却水移除。废气与磺酸产物在分离区进行分离。

迄今为止，已经出现了许多类型的三氧化硫薄膜磺化反应器，预计在不久的将来，所有新建的表面活性剂生产车间，都将逐步采用薄膜磺化工艺代替原来的发烟硫酸磺化法。

硝基苯、硝基甲苯和对硝基氯苯的磺化，现也普遍采用 SO_3 为磺化剂。例如，将稍过量的液态三氧化硫慢慢滴加到硝基苯中，让温度自动上升至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ ，然后在 $95\sim 120^\circ\text{C}$ 保温到硝基苯完全消失，将磺化物稀释，中和，即得到间硝基苯磺酸钠。将气态 SO_3 通到由对硝基甲苯与 $96\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 配成的混合物的液面以下，在 $100\sim 105^\circ\text{C}$ 反应1h，可得到99.3%对硝基甲苯邻磺酸^[15,16]。向液态对硝基氯苯中加入少量硫酸，在 $85\sim 110^\circ\text{C}$ 加入液态 SO_3 或气态 SO_3 ，控制反应温度在 $110\pm 5^\circ\text{C}$ ， SO_3 的消耗量接近理论量，对硝基氯苯邻磺酸的收率是 $95\sim 98\%$ 。在反应物中添加少量硫酸可以抑制 SO_3 的氧化作用和其它副反应^[17]。

三氧化硫磺化法虽然已在苯系衍生物的磺化反应中得到较广泛的应用，然而对于苯、甲苯、二甲苯和异丙苯的磺化，尽管目前已出现用三氧化硫磺化制苯磺酸的报道，但十分可能仍将主要采用硫酸作磺化剂（参看7.5.4）。

7.5.2 用三氧化硫磺化生产 α -烯烃磺酸

α -烯烃磺酸盐是 $\text{C}_8\sim\text{C}_{30}$ 烯烃磺酸钠和 $\text{C}_8\sim\text{C}_{24}$ 烷基磺酸钠的混合物，它具有优良的洗净、起泡和乳化能力，其生物降解能力良好，在主要的阴离子表面活性剂当中，是毒性最小，对皮肤的刺激性也小的品种，因而被作为家用洗涤剂、化妆品、香妆品的基料，作为原毛洗净剂和再生纸脱墨剂，以及各种纺织油剂的原料。

α -烯烃磺酸采用 SO_3 连续薄膜磺化工艺生产。其工艺过程是将 α -烯烃和 SO_3 -空气的混合物一起送入立式水冷管式反应器的顶端，在物料向下流动过程中进行磺化反应。反应完成后使产物与尾气分离，然后中和，送去作进一步加工。为了保证烯烃的高转化率，要求 SO_3 微过量。得到的产物中包括单磺酸、双磺酸、磺酸内酯和未反应的烯烃，其中某些中间产物需要在老化过程中完成异构化（图7-5），以保证产品的质量。

在磺化产物中含有一定量的1,2-磺酸内酯，由它所产生的2-羟基磺酸的溶解度不大，因而需要将其转化。如果在中和以前保持老化 $2\sim 15\text{min}$ ，1,2-内酯便异构化为1,3-内酯，由1,3-内酯生成的3-羟基磺酸的溶解度要大得多。但是老化时间过长，则得到较难水解的1,4-磺酸内酯。此外，在新鲜制备的 α -烯烃磺酸中还可能含有低聚物。

用苛性钠中和老化以后的磺化产物，加入的碱量应同时满足中和与皂化的需要。在进行皂化以前，要先让中和后产物老化数日，这样做可明显改善产品的性能。

在磺化内酯的水解产物中包括烯烃磺酸盐和羟基烷烃磺酸盐。水解速度按以下顺序递减。

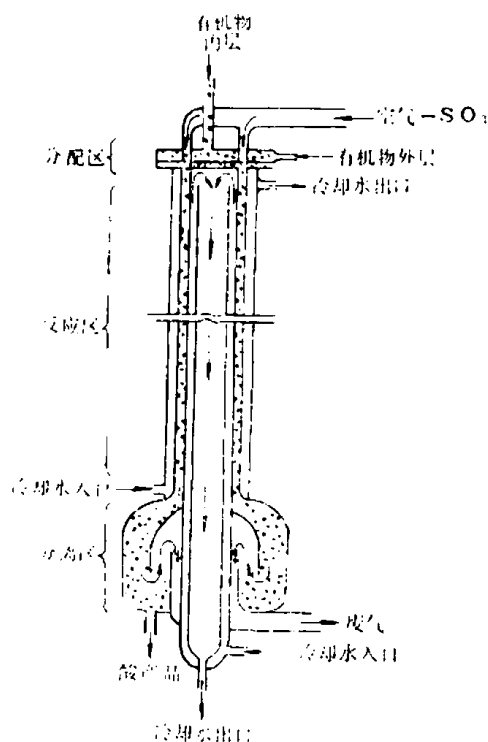
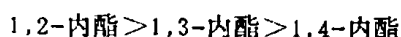
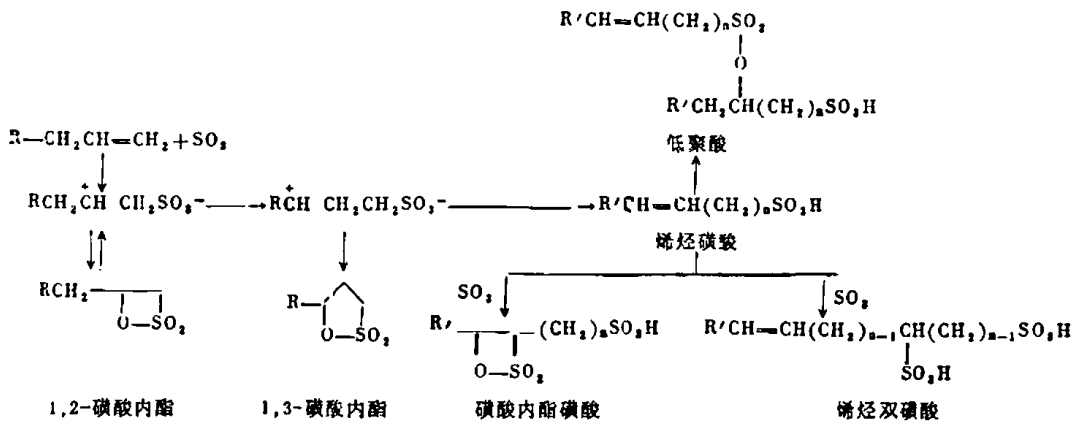


图 7-5 管式薄膜磺化器

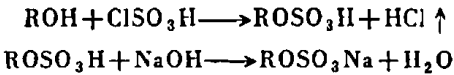
1,3-内酯在稀的苛性钠溶液中回流1 h后,即可全部发生水解。1,4-内酯的水解则要困难得多,常压条件下水解99%需要34h,在高压釜中反应,则可在0.5h内水解完全。水解条件的选择,将会影响产物的成分分配。缓和的水解条件有利于生成羟基烷烃磺酸盐,升高温度则有利于生产烯烷磺酸盐。一般情况下,当采取在90~100℃水解,得到的产物组成大致是含有53%烯烷磺酸盐和47%羟基烷烃磺酸盐。

产品的色泽与原料质量、反应设备以及操作条件有关。当产品的色泽偏深时,可以采用0.5~3% NaClO漂白。



7.5.3 用氯磺酸或三氧化硫磺酸盐生产脂肪醇磺酸钠

脂肪醇磺酸钠可作为洗涤剂和纺织助剂,也可用于发泡、灭火和制造高级牙膏。它以脂肪醇为原料,经氯磺酸酯化,而后中和制得。其反应式如下:



月桂醇(十二醇)与氯磺酸按摩尔比1:1.03进行酯化,而后加碱中和成月桂醇磺酸钠,调整pH,加入絮凝剂絮凝除去杂质,用双氧水漂白,最后喷雾干燥得到成品^[18]。

在用氯磺酸进行醇类磺酸盐化时,由于物料逐渐变稠,生成的氯化氢难以除去。有人曾提出加添加剂或减压操作等解决措施,而最佳的方案是设计具有大的比表面以利于氯化氢释出的反应设备。图7-7是这类设备的示意图。设备中装有带侧冷却管的浅盘、夹套及搅拌,氯磺酸与醇加到浅盘的中部,已部分参加反应的物料穿过侧冷却管沿被夹套冷却的反应器壁向下流动,处于薄膜状态的物料在流动过程中完成反应,并释放出氯化氢气体,得到的反应物送往中和单元。

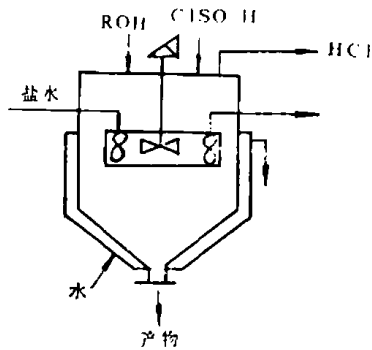


图 7-7 醇用氯磺酸磺酸盐化反应器

三氧化硫的价格低于氯磺酸,并且不放出氯化氢气体,因此近年来改用三氧化硫进行磺酸盐化的工厂逐渐增多。遇到的主要困难是反应速度过快和强烈放热,解决的办法是用干空气稀释到4~7%(体积比)。图7-8是脂肪醇磺酸盐洗涤剂的生产流程。

向薄膜反应器1中连续通入醇、空气及由空气稀释的SO₂气体，再送入分离器2，从液体中分出的废气在吸收塔3除去残留的SO₂，得到的脂肪醇硫酸在设备4用浓的苛性钠中和，通过外循环冷却使中和温度不超过60℃，然后在设备6中和到pH=7。送往混合器7，在此设备中加入其它添加剂（磷酸盐或焦磷酸盐、纯碱、漂白剂、羧甲基纤维素），然后用泵打到喷雾干燥塔8，干燥后的粉状物料在旋风分离器9捕集下来，通过螺旋输送机10进行成品包装。

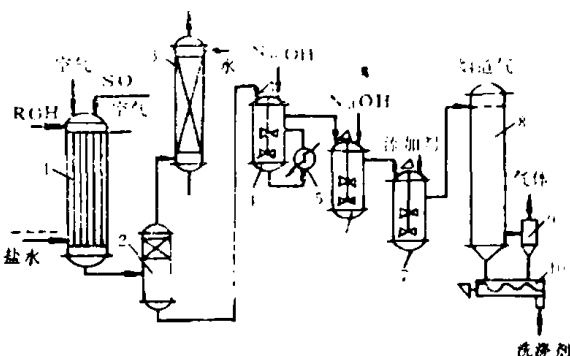


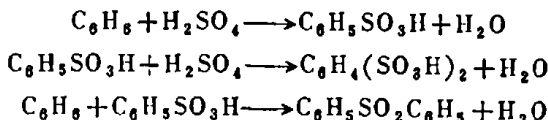
图 7-8 脂肪醇硫酸盐洗涤剂的生产流程

1—反应器；2—分离器；3—吸收塔；
4、6—中和设备；5—冷却器；7—混合器；
8—喷雾干燥器；9—旋风分离器；10—螺旋输送机

7.5.4 用共沸去水磺化法生产苯磺酸

苯磺酸钠是按磺化-碱熔路线制苯酚的重要中间体。除苯以外，所用的主要原料是硫酸和苛性钠。碱熔过程中的副产物亚硫酸钠，除可用于中和磺化物外，还可供造纸厂使用。随着异丙苯法制苯酚路线的兴起（见14.7.1），这条路线的重要性已下降，如目前在美国已仅占合成苯酚总量的5%左右，不过在我国仍占有较大的比重。

苯磺化制苯磺酸包括下列反应式：



向磺化锅中加入92.5% H₂SO₄，预热至90~120℃，苯经汽化及过热至150℃后，连续鼓泡送入磺化锅中，利用反应热自动升温至180~190℃，在160~170℃保温，当磺化液中游离酸含量下降到3.0~3.5%，即应停止反应。磺化液中含苯磺酸88.5~91.5%，苯二磺酸1%，砒约1%。在减压下脱苯，用亚硫酸钠溶液中和，得到的苯磺酸钠溶液含量约43~50%，可直接作为碱熔的原料。图7-9是用共沸去水法生产苯磺酸的示意流程。

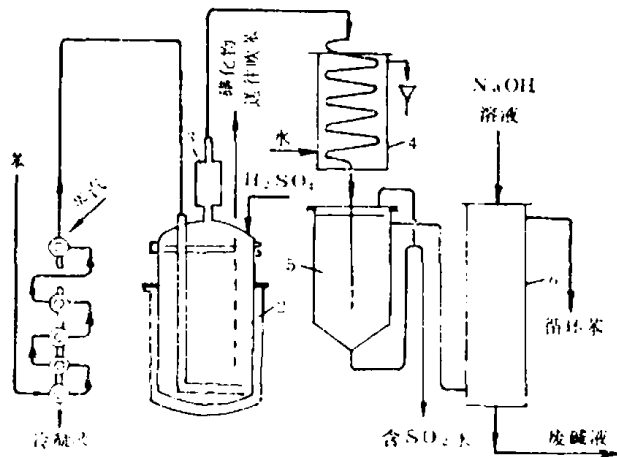


图 7-9 苯的磺化工艺流程

1—苯的汽化器；2—磺化锅；3—泡沫捕集器；
4—回流苯冷凝器；5—苯水分离器；6—中和器

通入的苯量约为理论量的6~8倍，过量的苯蒸汽经中和、冷凝、干燥后循环使用。苯的气相磺化也可以采用连续法^[5]。

采用亚硫酸钠中和磺化液，中和时放出的二氧化硫用来酸化碱熔物（参看14.3.4.1），从试剂消耗上看，这种做法是经济合理的。但也需要指出，二氧化硫不仅是强刺激性的有毒气体，而且腐蚀性较强，要求设备密闭化和选用耐腐蚀的材质，因而也有些工厂宁愿改用碳酸钠来中和磺化物，而将全部亚硫酸钠作为副产物出售。

甲苯的磺化也可以采用这条工艺路线，如果要制备间苯二磺酸，则不能采用气相磺化工艺。为了减少砒的生成，通常采用两段磺化法。近年来苏联研究成功用65%发烟硫酸在硫酸

钠存在下的一段磺化方法,它的优点是可以大大减少酸的用量,由每摩尔苯消耗5.4摩尔硫酸降低到仅消耗3.4摩尔。

文献中已有以气体三氧化硫为磺化剂制优质苯磺酸的报道^[18]。该方法的主要工艺参数是苯与SO₃的摩尔比为2.025:1,苯磺酸钠与苯的重量比是1.102:1,磺化温度50℃,收率90.79%。本方法的特点是预先加入大量苯磺酸钠,它的作用是阻止副产物砒的生成,这种砒抑制剂的好处是既不会在反应中损失,也不会玷污产物。

7.5.5 萘系磺化化合物的生产

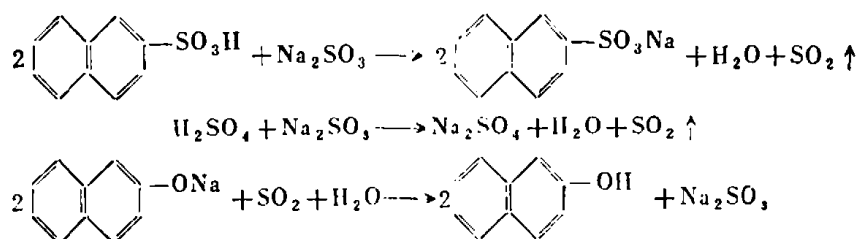
7.5.5.1 2-萘磺酸 2-萘磺酸的主要用途之一是制取2-萘酚。国外曾开发成功由2-异丙萘制2-萘酚的路线(参看14.7.3),后来由于工艺过程复杂和成本偏高而失去竞争力。由萘合成2-萘磺酸共包括磺化、水解吹萘和中和盐析三道工序。

(1) 磺化 将已熔融的精萘加到带有锚式搅拌和夹套的磺化锅中,加热到140℃,慢慢加入98% H₂SO₄,摩尔比1:1.09,在160~162℃保温2h,这时有少量萘及反应水蒸出,当磺化液的总酸度达到25~27%, 2-萘磺酸含量为67.5~69.5%时,停止反应。

(2) 水解吹萘 将磺化液送入水解锅。加少量水稀释,在140~150℃通入水蒸气,使大部分1-萘磺酸水解成萘,并随水蒸气一同蒸出,冷却后回收再用。

在水解吹萘前,向锅中加入少量碱液,以便将小部分2-萘磺酸转变为下步盐析时的品种,由此加快过滤速度和减少产品中的无机盐含量。

(3) 中和盐析 在装有桨式搅拌和耐酸衬里的中和锅中加入水解后磺化液和亚硫酸钠溶液(碱熔副产),利用负压将中和产生的二氧化硫气体送往酸化锅酸化碱熔产物2-萘酚钠盐。其反应式如下:



将中和液冷却至32℃左右,离心过滤(这时亚硫酸钠的溶解度最大),用15%盐水洗涤,得到的湿滤饼便可作为碱熔的原料。

2-萘磺酸除了可用于制取2-萘酚外,也可进一步磺化制成萘-1,6-;2,6-;2,7-二磺酸;以及萘-1,3,6-三磺酸;还可进行硝化制成5-与8-硝基-2-萘磺酸,还原后便得到染料中间体克立武酸;将磺化物与甲醛缩合,则可制得有用的润湿剂、分散剂。

2-萘磺酸的生产工艺近年来取得许多新的进展。例如,苏联学者利用数学模型对萘的磺化反应进行了细致的考察^[20],提出当萘与92% H₂SO₄(摩尔比1:1.1)在160℃磺化,如果先加入四分之三量的硫酸,反应2.5h后,再加入其余四分之一硫酸,可制得约93% 2-萘磺酸。如果一次加入全部硫酸,则只能得到78.8% 2-萘磺酸。

原东德专利报道^[21],用95% H₂SO₄进行连续磺化,可得到82% 2-萘磺酸,选择性91%。捷克专利^[22]的连续化条件是温度180℃,当萘的转化率为85.1%时,得到79.98%-磺酸,其中含α-异构体5.94%,β-异构体94.06%。

除了温度、时间和磺化剂以外,搅拌强度也对2-萘磺酸的收率有一定的影响,增强搅拌可以使β-异构体的含量达到74~76%,α-异构体的含量降为2.5~3%^[23]。

液相磺化的一个新的研究趋向是在有机溶剂存在下磺化,所选用的溶剂有己烷、饱和脂肪烃、环丁砜、二噁烷和二氯乙烷等⁽²⁴⁾。在磺化后期向磺化物中吹入干燥空气,可以使 α -位磺基脱落,并将大部分萘吹出回收⁽²⁵⁾。

过量硫酸磺化法除了用于由萘制取2-萘磺酸外,应用范围比较广泛。例如,用发烟硫酸在155℃进行间苯二胺的磺化,而后在140℃加水处理,可得到间苯二胺磺酸,收率93%⁽²⁶⁾。萘-1,3,6-三磺酸是制备重要染料中间体H酸的必经过程,萘的磺化条件选择不当,将明显影响收率及产品质量。1978年联邦德国专利给出的磺化条件是以发烟硫酸为磺化剂,在140~240℃磺化,按萘计算,萘1-1,3,6-三磺酸的收率为72% (参看图7-2及14.3.4.4)⁽²⁷⁾。

7.5.5.2 1-萘磺酸 萘用过量的96% H_2SO_4 在20~50℃磺化,得到超过85% 1-萘磺酸,其余主要是2-萘磺酸。这种方法的缺点是硫酸过量太多,不仅浪费酸,而且分离过程繁琐。较新的方法是在0~30℃往萘的四氯乙烯溶液中通入气态三氧化硫,1-萘磺酸的收率是88%。也可以在-35℃用氯磺酸的二氯乙烷溶液磺化⁽²⁷⁾ (参看14.3.4.3)。

7.5.6 用氯磺酸磺化生产2-萘酚-1-磺酸

由2-萘酚-1-磺酰胺化制得的2-萘胺-1-磺酸(又名吐氏酸)是制造偶氮染料和有机颜料的重要中间体。

2-萘酚分子中最活泼的是1-位,其次是8-位和6-位,而且也容易发生二磺化(参看图7-3)。要想得到高纯度的2-萘酚-1-磺酸,必须严格控制磺化条件和选择适当的磺化剂。虽然硫酸的价格低廉,但在这一反应中其定位能力则不如氯磺酸,因而近年来大多数生产厂宁愿以氯磺酸为磺化剂。

将2-萘酚溶于硝基苯中,然后加入溶在硝基苯中的氯磺酸在5℃磺化,可制得纯的2-萘酚-1-磺酸⁽³⁾。

必须指出,2-萘酚的1-位十分活泼,在引入磺基以后,仍容易发生脱磺化反应得到原料2-萘酚。一旦磺化物料中含有2-萘酚杂质,则在进行胺化反应时,将生成具有强致癌毒性的2-萘胺。近年来各国在降低2-萘胺含量方面提出许多有效的办法,方法之一是向磺化物中加入硼酸,它能与2-萘酚-1-磺酸形成环状酯,可以起防止磺基脱落的作用⁽²⁸⁾。关于用萃取方法降低2-萘胺含量的方案可参看13.5.4.6。

7.5.7 用氯磺酸磺化生产1-氨基蒽醌-2-磺酸

1-氨基蒽醌-2-磺酸是制造重要的蒽醌系染料中间体溴氨酸(1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸)的中间产物,它是由1-氨基蒽醌用发烟硫酸或氯磺酸磺化制得的,近年来则以采用氯磺酸为磺化剂的报道占多数。例如,将1-氨基蒽醌与氯磺酸在邻二氯苯中在硫酸钠存在下于110~115℃反应,可得到98.0% 1-氨基蒽醌-2-磺酸⁽²⁹⁾。

在1-氨基蒽醌-2-磺酸中往往含有少量4-位异构体,可采取向磺化物中加水稀释,升温至95~100℃的方法,使4-位磺基水解脱落,而后用氯苯萃取除去1-氨基蒽醌,水相中为提纯后的1-氨基蒽醌-2-磺酸⁽³⁰⁾。

7.6 磺化过程的控制及产品鉴定

磺化过程的控制常常是通过测定磺化液中的硫酸含量。例如,苯的气相磺化要求控制游离硫酸的含量在3.0~3.5%,苯磺酸的含量在88.5~91.5%,方法是先用碱滴定总酸度,然

后再用氯化钡沉淀法或容量法测出硫酸根含量，以玫瑰红酸钠为指示剂，由二者之差求出磺酸的含量。

取磺化试样溶在丙酮或乙醇中，可根据荧光强度判断磺化程度^[31]。

近年来应用色谱分析定性及定量鉴定磺酸化合物的工作十分普遍。例如，采用纸色谱或薄层色谱可以定性鉴别某些异构芳磺酸产物，所用的展开剂有碱性体系（如不同比例或浓度的吡啶-水、氨水、碳酸氢钠水溶液）和酸性体系（如丁醇-醋酸-水、丁醇-盐酸-水）。展开后的斑点在紫外灯下观察其 R_f 值（萘磺酸及萘醌磺酸在紫外光下都有明显的荧光）。也可以将展开后的色层纸在烘箱中加热到200℃，这时会出现暗棕色到黑色的斑点。图7-10是各种1-萘胺磺酸异构体经色层展开后的纸色谱。

应用硅胶G薄板，以正丁醇:氨水:水=2:1:1作展开剂，可分离各种萘醌磺酸异构体，然后采用紫外分光光度计进行定量测定^[32]。薄层色谱已广泛应用于分析多种阳离子和非离子表面活性剂^[33]。

2-萘胺是强致癌物质，精确测定吐氏酸中的2-萘胺含量具有重要意义。采用气相色谱分析工业吐氏酸中的2-萘胺含量，其最小检出浓度为20ppm^[34]。

反相离子对高效液相色谱可用于分析萘的一磺化和二磺化产物，也可用来分析H酸的纯度^[35]。

除了色谱技术常被用来分析磺酸化合物外，某些经典方法也仍有一定的实用价值。例如，把磺酸化合物转变成有固定熔点的磺酰氯或磺酰胺；利用许多磺酸化合物能够与S-苄基异硫脲反应生成有固定熔点的化合物等^[36]。表7-10是某些磺酸化合物与S-苄基异硫脲反应所生成衍生物的熔点。

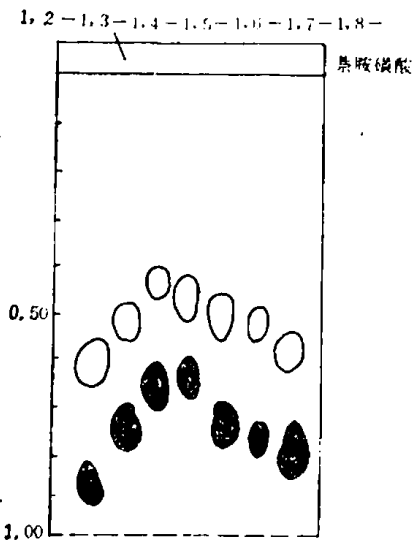
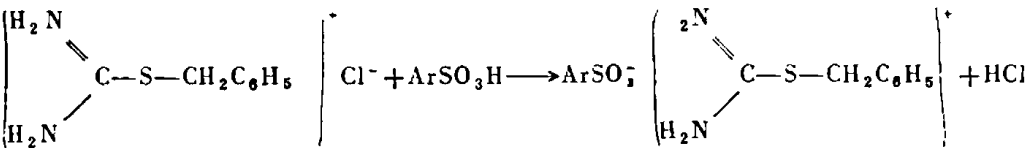


图 7-10 1-萘胺磺酸异构体的纸色谱
展开剂为正丙醇:5%NaHCO₃=2:1;
黑色斑点—滤纸用NaHCO₃预处理;
透明斑点—滤纸未经预处理



间硝基苯磺酸钠在还原成间氨基苯磺酸钠后，能够与溴发生定量反应，生成2,4,6-三溴-3-氨基苯磺酸。利用这一性质可采用溴酸盐法定量测定工业间硝基苯磺酸钠或间氨基苯磺酸钠的含量^[37]。

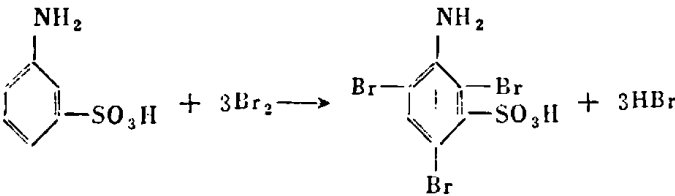
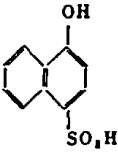
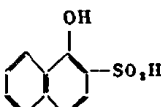
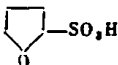
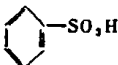
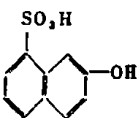
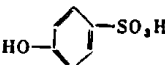
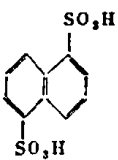
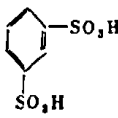
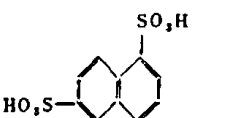
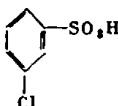
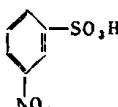
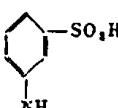
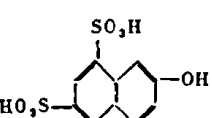
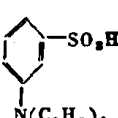
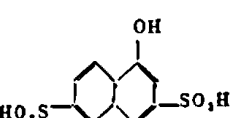
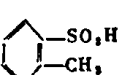
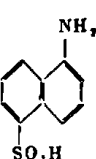
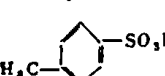
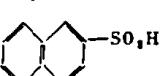
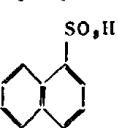
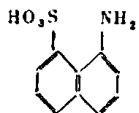
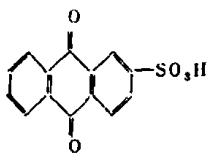
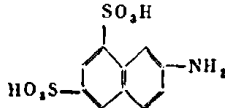


表 7-10 某些磺酸衍生物的熔点

磺酸化合物结构	苄基异硫脲盐 的熔点, °C	磺酸化合物结构	苄基异硫脲盐 的熔点, °C
$C_2H_5SO_3H$	115		123
$(CH_2)_3CH_2SO_3H$ OH	155~156		170
	205		217
	148		218
	169		217
	214		81
	175		256
	146		205
	148		233
	182		228
	182		217
	270		175
	182		
	191		
	137		

续表

磺酸化合物结构	苄基异硫脲盐 的熔点, °C	磺酸化合物结构	苄基异硫脲盐 的熔点, °C
	300		211
	276		

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Vol. 2, chapt. 5, Mir Publishers Moscow, 1984.
- [2] P. H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, 5th ed., chapt. 7, McGraw Hill Book Company, 1958.
- [3] Л. С. Эфрос, М. В. Горелик, Химия и Технологии Промежуточных Продуктов ГЛ. 3, Издательство «ХИМИЯ», 1980.
- [4] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 22, 1~45 (1983).
- [5] а.唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第三章, 化学工业出版社, 1984;
в. Б. Е. Беркман, Сульфирование и Щелочное Плавление В Промышленности Органического Синтеза, Госхимиздат, 1960.

一般参考文献

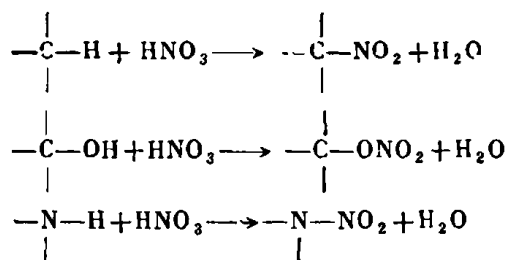
- [6] 孙寿康, 染料工业, [1], 54 (1977).
- [7] 志村武彦, 萬田荣一郎, 日本化学会誌, [11], 1532 (1978).
- [8] а. E. Kumigita et al, 日本化学会誌, [9], 1358 (1977);
в. 李天殊等, 油脂原料洗涤用品国际学术讨论会论文集, 137, 1987 (广州).
- [9] Bogoczek, Romuald (Pol.), Pr. Nauk. Ekon. im Oskara Langego Wroclawiu, 191163 (1982);
C. A., 98, 142670 (1983).
- [10] Ger. Offen, 3024051 (1981); C. A., 94, 208542 (1981).
- [11] Ger. Offen, 2041547 (1972); 日公开特許, 昭51-100063;
日公开特許, 昭51-100064.
- [12] Ger. Offen, 3114829 (1982); C. A., 98, 53402 (1983).
- [13] Ger. Offen, 2923930 (1980); C. A., 93, 7897 (1980).
- [14] 日公开特許, 昭50-130747; C. A., 84, 73890 (1976).
- [15] Eur. P., 83555 (1983); C. A., 99, 122029 (1983).
- [16] 日公开特許, 昭55-04357; C. A., 93, 71290 (1980).
- [17] 丁文卿等, 染料工业, [1], 22 (1984).
- [18] 旅大市化学工业局编, 旅大化工产品手册, 388~389.

- [19] C. A., 91, 211020 (1979) .
- [20] Б.В.Пасем, Жур. Прикл. Хим., 51, №7, 1636 (1978) .
- [21] Ger. (East) P., 129324 (1978) ; C. A., 89, 59798 (1978) .
- [22] Czech CS, 208603 (1983) .
- [23] С. А. Аношин и др., Хим. Пром., [7] , 496 (1978) .
- [24] 史英杰, 染料工业, [2] , 20 (1980) .
- [25] 日公开特許, 昭58-180466; C. A., 100, 85438 (1984) .
- [26] 日公开特許, 昭57-48961; C. A., 97, 38666. (1982) .
- [27] a. Ger. Offen, 2716029 (1978) ; C. A., 90, 56339 (1979) ;
b. MTP International Rev. of Science, Vol. 3, Ed. by Zollinger, 317, Butterworths
University Park Press, 1973.
- [28] U. S. P., 3840591 (1974) ; C. A., 82, 3988 (1975) .
- [29] 日公开特許, 昭57-72956; C. A. 97, 55513 (1982) .
- [30] Czech CS, 164613 (1976) ; C. A., 86, 139701 (1977)
- [31] U. S. S. R., 363903 (1973) .
- [32] 王雪梅, 染料工业, [5] , 28 (1979) .
- [33] 邵玉昌, 邵素文, 精细化工, [1] , 59(1987).
- [34] 吴晓光, 谢玉清, 染料工业, [2] , 36(1983).
- [35] 申铨金, 王荣真, 第四次全国色谱学术报告会文集, 336, 1983 (上海) .
- [36] Реакции и Методы Исследования Органических Соединений, Том. 2, 304~313,
Госхимиздат, 1952.
- [37] 卓肇祯, 染料工业, [3] , 27(1984).

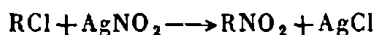
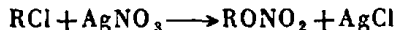
第八章 硝 化

8.1 概 述

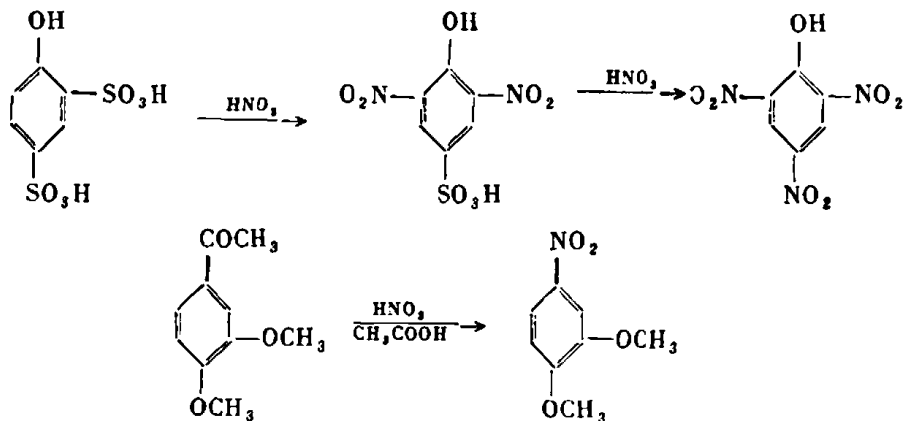
向有机分子中引入硝基的反应称为硝化反应。硝化反应又可进一步分成C—硝化，O—硝化和N—硝化。其中C—硝化是指硝基与碳原子相连接的反应，得到的产物称为硝基化合物；O—硝化是指硝基与氧原子相连接的反应，得到的产物是硝酸酯，因此也可看作是酯化反应；N—硝化是指硝基与氮原子相连接的反应，得到的产物是硝胺。



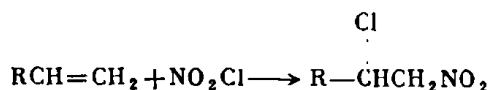
以上三种硝化都属于硝基取代氢原子的反应，也是工业上应用最广泛、最重要的引入硝基的方法。除此以外，有时也可以用硝基去置换其他原子或官能团。例如，某些卤代烷能够与硝酸银反应生成相应的硝酸酯，与亚硝酸银反应生成相应的硝基化合物。



某些芳环上的磺酸基或乙酰基也可被硝基所置换。如



除了取代反应以外，通过硝酰氯与烯烃加成，也可以制得硝基化合物。



芳香族硝基化合物一般均通过亲电取代反应制得，芳烃的硝化是在合成精细化工产品时经常遇到的有机单元反应，对其理论和生产工艺的研究比较深入，因而本章的重点是讨论芳

烃的硝化。

制备脂肪族硝基化合物要比制备芳香族硝基化合物困难得多,因此直到1935年才开始合成得到脂肪族硝基化合物。脂肪族硝基化合物的合成方法可分为气相法和液相法两大类。气相硝化法属于游离基反应,烷烃用此方法硝化时常常得到混合硝化产物;液相硝化法则通常采用稀硝酸或氮的氧化物在升温升压条件下完成反应。例如,由甲烷经气相硝化可制得硝基甲烷,由乙烷(或丙烷)与氮的氧化物或硝酸在加压下反应则得到硝基乙烷(或硝基丙烷)。上述这些低碳链-硝基烷烃常可作为溶剂使用,而多硝基烷烃(如四硝基甲烷)则大多属于炸药类产品,其合成方法更为专门化。由于另有专著^[5],本章将不介绍这方面的内容。

向芳环上引入硝基的目的大体可归纳为以下三个方面。

(1) 作为制取氨基化合物的一条重要途径;(2) 硝基是一个强吸电基团,向染料分子中引入硝基,常常可以使染料的颜色加深;(3) 利用硝基的强吸电性质,使芳环上的其他取代基活化(如卤原子),容易发生亲核置换反应。此外,硝基本身有时也可作为离去基团,被其他亲核基团所置换,后一反应在有机合成中的应用,正在受到人们的重视^[6]。某些芳香族多硝基化合物,如三硝基甲苯(TNT)或三硝基苯酚(苦味酸)都是烈性炸药。有的硝基化合物被作为溶剂或温和的氧化剂使用。

硝化是强放热反应,其放热量为126kJ/mol,根据被硝化物不同而略有上下。向芳环上引入一个硝基与引入一个磺基所产生的热效应相近,然而由于硝化反应速度快,其放热量集中,因而热量的移除便成为控制硝化反应的突出问题之一。

工业硝化方法主要有以下几种:

(1) 稀硝酸硝化 一般用于含有强的第一类定位基的芳香族化合物的硝化,反应在不锈钢或搪瓷设备中进行,硝酸约过量10~65%。

(2) 浓硝酸硝化 这种硝化往往要用过量很多倍的硝酸,过量的硝酸必须设法利用或回收,因而使它的实际应用受到限制。

(3) 浓硫酸介质中的均相硝化 当被硝化物或硝化产物在反应温度下为固态时,常常将被硝化物溶解于大量浓硫酸中,然后加入硫酸和硝酸的混合物进行硝化。这种方法只需要使用过量很少的硝酸,一般产率较高,缺点是硫酸用量过大,如邻甲苯胺的低温硝化。

(4) 非均相混酸硝化 当被硝化物和硝化产物在反应温度下都是液态时,常常采用非均相混酸硝化的方法,通过强烈的搅拌,使有机相被分散到酸相中而完成硝化反应。这种硝化方法具有许多优点,是目前工业上最常用、最重要的硝化方法,也是本章的重点。

(5) 有机溶剂中硝化 这种方法的优点是采用不同的溶剂,常常可以改变所得到的硝基异构产物的比例,避免使用大量硫酸作溶剂,以及使用接近理论量的硝酸。随着溶剂价格的降低,这种方法的应用范围将有可能扩大,常用的有机溶剂有乙酸、乙酐、二氯甲烷、二氯乙烷等。

除了上述几种已经工业化的硝化方法以外,近年来又陆续提出一些值得重视的新的硝化方法。以含游离磺酸基的失水树脂(如苯乙烯磺酸聚合物)代替浓硫酸,它的优点是容易再生,硝化反应在树脂表面上发生^[7,8]。使用超强酸(如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)或它与五氧化二磷的混合物来结合反应生成水,后一种情况要求在二氯甲烷或二氯乙烷等惰性有机溶剂中进行反应^[9]。

近年来相继公布了一系列以二氧化氮为硝化剂的专利,虽然都还属于探索性工作,但颇有吸引力。例如,在一个装有二硝基甲苯和98% HNO_3 混合物的压力容器,在70~80℃和

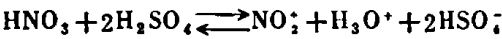
5.1MPa压力下向液面下通入甲苯、NO₂和O₂，保持停留时间15min，可同时得到二硝基甲苯和高浓度硝酸^[10]。

硝化反应历程与所用原料及操作条件有关。对于芳烃、许多杂环化合物，各种羟基化合物（如醇类、纤维素），以及胺类的硝化，常常是离子反应历程；而石蜡、环烷和烯烃的硝化，则往往是游离基反应历程；不过也有少部分芳香化合物的硝化属于游离基反应历程。

8.2 硝化动力学与反应历程

8.2.1 活泼质点

把少量硝酸溶于硫酸中，将发生如下反应：

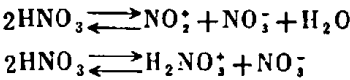


经拉曼光谱检测，NO₂⁺和HSO₄⁻分别相当于频率为1400cm⁻¹和1050cm⁻¹两根谱线。根据频率为1400cm⁻¹的谱线强度，可以求出溶液中NO₂⁺的含量。例如，由无水硝酸和无水硫酸所配成的混酸，当硝酸的含量<10%时，硝酸全部转化成NO₂⁺。继续增大硝酸比例，则转化成NO₂⁺的百分比逐步减少（表8-1）。

表 8-1 由无水硝酸和硫酸所配成混酸中NO₂⁺的百分含量

混酸中HNO ₃ %	5	10	15	20	40	60	80	90	100
转化成NO ₂ ⁺ 的HNO ₃ %	100	100	80	62.5	28.8	16.7	9.8	5.9	1

已知无水硝酸存在以下平衡：



各个质点的重量含量分别为NO₂⁺ 1%，未解离硝酸分子97%，NO₂⁻约1.5%，H₂O约0.5%。

NO₂⁺被普遍认为是大多数芳烃以及各种其他烃类参加硝化反应的活泼质点，因此硝化剂中硝鎓离子的浓度变化，一直是人们十分重视的问题。利用三角坐标图来表示H₂SO₄-HNO₃-H₂O三元系统中的硝鎓离子浓度分布，是一种常用的方法（图8-1）。

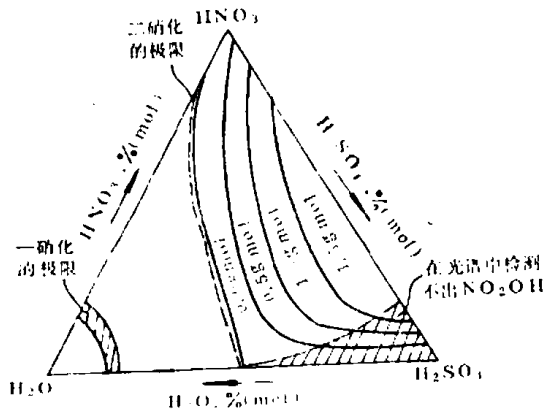


图 8-1 H₂SO₄-HNO₃-H₂O三元系统中NO₂⁺的浓度(克离子/1000克溶液)

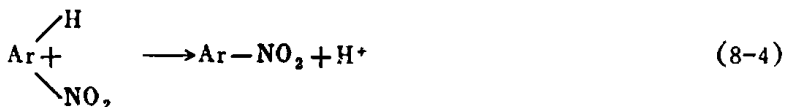
从图8-1可以看出，随着混酸中水的含量增加，NO₂⁺离子的浓度逐渐下降，代表NO₂⁺离子可测出极限的曲线，与硝基苯发生硝化反应所需混酸组成极限的曲线基本重合。

参加硝化反应的活泼质点除了NO₂⁺和H₂NO₂⁺以外，尚存在其他形式的质点。例如，在用稀硝酸硝化时，参加反应的活泼质点可能是NO⁺、N₂O₄或NO₂，其反应历程与NO₂⁺是不同的(参看8.2.4.3)。

8.2.2 均相硝化动力学

8.2.2.1 在有机溶剂中硝化 活泼芳烃(如甲苯、二甲苯或三甲苯)在有机溶剂和过量

很多的无水硝酸中低温硝化时，包括以下四个反应。



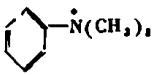
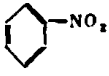
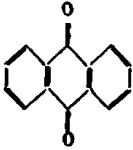
根据动力学测定的数据证明，硝化反应对于芳烃的浓度为零级反应，解释是式(8-3)的正反应比式(8-2)的逆反应快得多，按式(8-2)生成硝鎓离子是反应速度的控制步骤。向反应体系中加入水，将使式(8-2)的逆反应速度加快。当加水量达到一定数值时，由零级反应转变为一级反应，即与芳烃浓度的一次方成正比，这时式(8-3)成为反应速度的控制步骤。

8.2.2.2 在硫酸存在下硝化 硝基苯在浓硫酸介质中的硝化是一个二级反应，其动力学方程式如下。

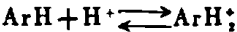
$$v = k_2 [\text{ArH}] [\text{HNO}_3]$$

即硝化反应速度与芳烃和硝酸各自浓度的一次方成正比。式中的 k_2 是表观速度常数，它的大小随硫酸的浓度而变。在采用各种不同结构的芳香化合物进行硝化时，发现都是当硫酸浓度在90%左右时，反应速度常数为最大值(表8-2)^[11]。

表 8-2 在不同浓度硫酸中的硝化速度常数(25℃)

被作用物	$k_2 (\text{L/mol} \cdot \text{s})$		$k_2 (90\%)$
	90% H_2SO_4	100% H_2SO_4	$k_2 (100\%)$
	2.08	0.55	3.8
	3.22	0.37	8.7
	0.248	0.0053	48

不难理解，当硫酸浓度低于90%时，随着硫酸浓度提高，有利于增大 NO_2^+ 的浓度，因而使反应速度加快。当硫酸浓度由90%提高到100%时，硝化速度减慢，有几种不同的理论解释。一种解释是随着硫酸浓度增大，被硝化物的质子化比例增加，即有利于平衡右移。



已知芳烃的质子化产物发生硝化要比中性分子困难得多，因而导致硝化速度下降。然而有的芳香族化合物(如苯基三甲基铵盐)即使在浓硫酸中也很难产生质子化，在90% H_2SO_4 介质中同样出现反应速度最大值，显然这是不能用质子化理论解释的。“溶剂效应”

是当前较能为大家所接受的另一种理论解释。按照溶剂效应理论（参看2.3.2.2），当反应过程中所生成的活化络合物的电荷密度小于起始原料时，则溶剂的介电常数增加，将不利于活化络合物的形成，因此反应速度减慢。已知90% H_2SO_4 的介电常数比100% H_2SO_4 的小，前者更有利于形成活化络合物，因而反应速度要比在100% H_2SO_4 中大得多。

8.2.3 非均相硝化动力学

非均相硝化反应要比均相硝化反应复杂得多，原因是除了化学反应以外，传质因素也对反应速度产生直接的影响。由于传质和化学反应两种因素交织在一起，增加了研究其动力学的困难，但随着科技的进步，到七十年代初期，这一领域已取得较大进展。

已经证明，在非均相介质中硝化时，硝化反应主要在酸相和两相的界面处进行，在有机相中的反应极少（<0.001%）。通过近年来对苯、甲苯和氯苯的非均相硝化动力学研究，认为非均相硝化反应的反应速度同样与硫酸的浓度密切相关，并可将其区分为缓慢型、快速型和瞬间型三种动力学模型。

8.2.3.1 缓慢型 亦称动力学型。它的特点是芳烃在两相界面处发生反应的数量远远少于芳烃扩散到酸相中发生反应的数量；它的动力学方程式是反应速度与硝酸浓度和酸相中的芳烃浓度成正比。

$$R_A = k_2 [\text{HNO}_3] [\text{T}]_A$$

式中 R_A ——单位体积的反应速度（mol/L·s）；

k_2 ——均相硝化的反应速度常数（L/mol·s）；

$[\text{HNO}_3]$ ， $[\text{T}]_A$ ——硝酸浓度和酸相中的甲苯浓度（mol/L）。

当甲苯在62.4~66.6% H_2SO_4 中硝化时，服从这一动力学模式。

8.2.3.2 快速型 亦称慢速传质型。随着硫酸浓度提高，使得酸相中的硝化速度加快，当芳烃从有机相传递到酸相中的速度与它参加硝化反应而被移除的速度快速达到稳定态时，则反应从动力学型过渡到传质型，它的动力学方程式是反应速度与单位酸相容积的交界面积、总传质系数及酸相中的芳烃浓度成正比。换句话说，反应速度由动力学控制转变为传质控制，这时的硝化反应主要在酸膜中或者在两相的边缘层上进行。

$$R_A = a' K [\text{T}]_A$$

式中 a' ——单位酸相容积的交界面积（cm⁻¹）；

K ——总传质系数（cm/s）。

已知当甲苯在66.6~71.6% H_2SO_4 中硝化时服从上述动力学模式。因此，可以作出以下的推断：当甲苯在釜式串联设备中连续一硝化时，在第一台釜中反应受传质控制；而在第二台釜中则由于反应生成水使硫酸浓度稀释，反应受动力学控制。

8.2.3.3 瞬间型 亦称快速传质型。当硫酸的浓度继续提高，硝化反应速度越来越快，在达到某一浓度后，反应快速到在两相的界面上发生，它的动力学方程式表现为与传质和化学反应速度两种因素都有关系。

$$R_A = a' \sqrt{D k_2} [\text{HNO}_3] [\text{T}]_A$$

式中 D ——甲苯在酸相中的扩散系数（cm²/s）。

已知当甲苯在71.6~77.4% H_2SO_4 中硝化时属于这一动力学模式。

图8-2是根据实验数据按甲苯一硝化的初始反应速度对 $\log k_2$ 作图得到的曲线，图中同时表示出相应的硫酸浓度范围。从图中曲线可以明显看出非均相硝化反应的特点，以及这三种动力学类型的差异。当硫酸浓度从62.4%增加到77.8%时， k_2 值的增加幅度在 10^5 以上，而

初始反应速度仅增大6倍，充分说明传质因素对实际反应速度的重要影响。在缓慢型时初始反应速度随 k_2 增加缓慢提高，表现出反应速度受动力学控制的基本特征。到了快速型时，虽然 k_2 值不断增大，但初始反应速度基本不变，显示出速度受传质控制的特征。在瞬间型时，随着 k_2 值增大，初始反应速度明显加快，反映出这时的实际反应速度又与动力学因素相关。

8.2.4 硝化反应历程

8.2.4.1 混酸或浓硝酸硝化 前已指出，大部分芳烃、甘油及其他烃类在采用混酸或高浓度硝酸硝化时，硝化活泼质点是 NO_2^+ 。自从1950年以来，按硝鎓离子硝化的反应历程已经得到学术界的普遍承认。在芳烃用混酸硝化时首先是 NO_2^+ 向芳环发生亲电攻击生成 π 络合物，然后转变为 σ 络合物，最后脱去质子得到硝化产物。根据其动力学，同位素效应接近于1，说明形成 σ 络合物是反应速度的控制阶段。以苯的硝化为例，其反应历程可以用下式表示。

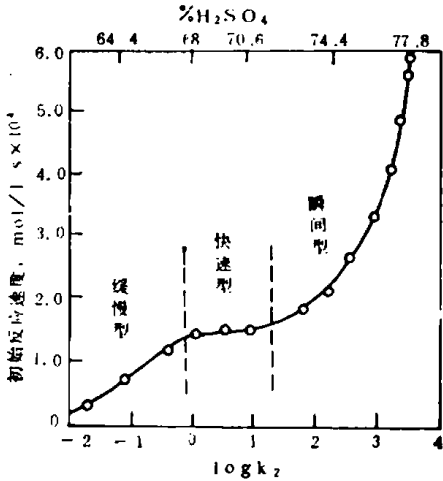
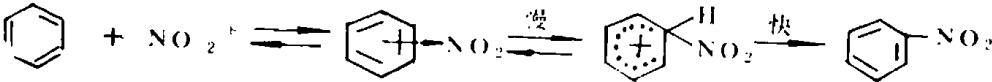
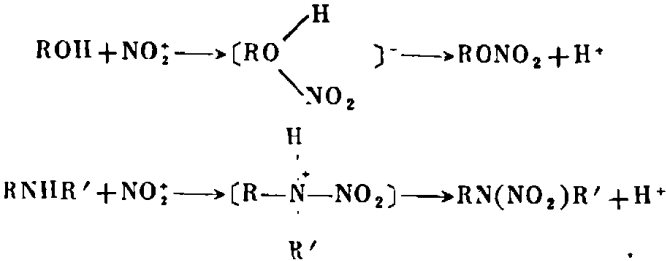


图 8-2 在无挡板容器中甲苯的初始反应速度与 $\log k_2$ 的变化关系 (25°C, 2500r.p.m.)



需要指出，芳烃的硝化虽然一般都不存在同位素效应，然而当某些被硝化物在形成 σ 络合物以后的脱质子阶段存在空间位阻时，则表现出明显的同位素效应。例如，当蒽被硝化为9-硝基蒽时，其 $k_H/k_D=2.25\pm0.05$ 。

对于醇、乙二醇、甘油或胺类、硝鎓离子参加反应的历程如下式所示。



8.2.4.2 硝鎓盐硝化 硝鎓盐的硝化能力比混酸强得多，常用的硝鎓盐有 NO_2BF_4 和 NO_2PF_6 。当活泼芳烃采用硝鎓盐硝化时，由于它是十分活泼的硝化剂，根据推测， k_r/k_s 的比值应当较小，对于甲苯环上不同位置取代也应是低选择性的(有关 k_r/k_s 的定义可参看2.4.3.3)。然而实验结果表明(表8-3)，对被硝化物的低选择性虽然十分明显，但其在芳环上

表 8-3 甲苯在不同条件下硝化的异构体比例分配

硝化条件	异构体比例, %			k_r/k_s
	邻位	间位	对位	
NO_2BF_4 , 环丁酮, 25°C	65.4	2.8	31.8	1.67
HNO_3 , 硝基甲烷, 25°C	61.5	3.1	35.4	26.4
HNO_3 , 乙醇, 0°C	61.4	1.6	37.0	27

的异构体生成比例分配则与采用其他硝化剂时基本相同。

对于这一实验事实提出以下的理论解释。当采用硝鎓盐作硝化剂时，由于攻击试剂的反应能力很强，使形成苯与甲苯的 π 络合物的难易程度相差不远，然而一旦形成 π 络合物后再进一步转化为 σ 络合物时，则所生成各种异构体的比例大小，将取决于形成不同 σ 络合物的相对难易程度。已知生成邻、对位 σ 络合物所需的能量较少，因而较易生成，在产物中邻、对位异构体所占的比例较大，表现为环上定位的高选择性。在这一反应中形成 π 络合物是反应速度的控制阶段。

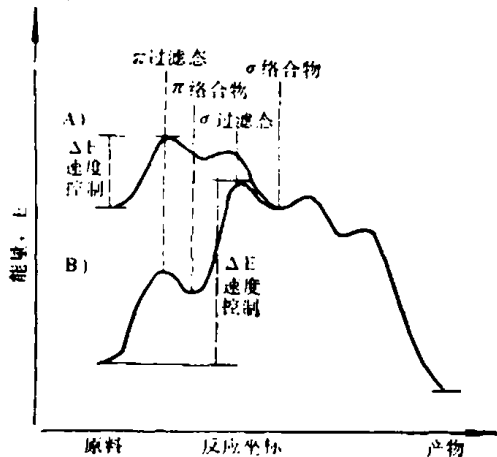
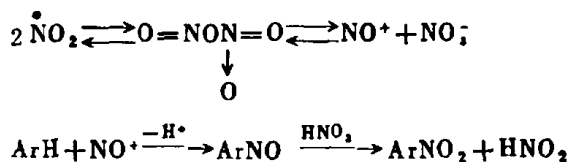


图 8-3 芳香族化合物硝化的能阶图
A—高活性的硝基盐（如 NO_2BF_4 ）为硝化剂，
B—硝化能力较弱的乙酰硝酸酯为硝化剂

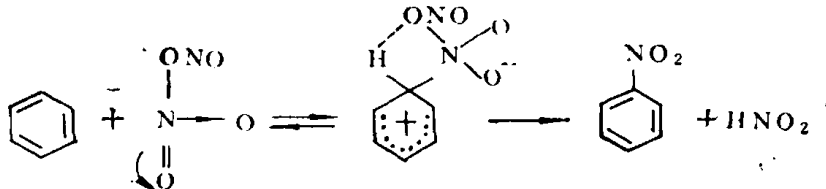
图8-3是按两种不同反应历程硝化的能阶图，图中曲线A表示采用 NO_2BF_4 进行硝化时的能量关系变化，其中达到 π 过渡态是反应速度的控制阶段，而后转变为 π 络合物，接着是分别形成邻位、间位与对位 σ 络合物。图中未标出脱质子阶段，因为它在整个反应过程中不起控制作用。曲线B表示采用硝化能力较弱的乙酰硝酸酯（ $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ ）进行硝化时的能量关系变化，其中达到 σ 过渡态是反应速度的控制阶段。

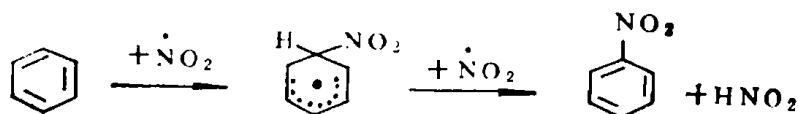
需要指出，这一理论解释目前虽已为多数人接受，但也尚存在争议，如有人发现在以 NO_2BF_4 为硝化剂时， k_t/k_s 的比值与搅拌强度有极大关系。当混合效果不好时， k_t/k_s 比值小；如果增强搅拌和改变 NO_2BF_4 浓度，则甲苯的相对硝化速度可以达到甚至超过用硝酸硝化时的相对硝化速度。因而有人不同意上述解释，认为表8-3中 $k_t/k_s=1.67$ 的数据是在混合效果不好的实验条件下测得的^[12]。

8.2.4.3 稀硝酸硝化 酚、酚醚以及某些N-酰基芳胺的硝化，常常采用稀硝酸作硝化剂。从动力学研究中发现，硝化反应速度与芳烃浓度和亚硝酸浓度成正比，因而对其反应历程提出以下假设：被硝化物或其中所含的少量杂质把部分硝酸还原成四氧化二氮，由四氧化二氮分解得到二氧化氮游离基，或亚硝基正离子和硝酸根负离子，亚硝基正离子与芳烃作用生成亚硝基化合物，再被硝酸氧化成硝基化合物。

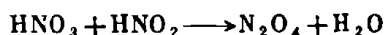


但是以上假设与某些实验事实不符，如稀硝酸也能使许多不能够进行亚硝化的化合物完成硝化反应，因而又提出另外两种可能的反应历程。一种历程认为四氧化二氮是参加反应的活泼质点，另一种历程则认为活泼质点是二氧化氮。





迄今为止，关于稀硝酸硝化的活泼质点及其反应历程还没有完全清楚，但有一点是明确的，即如果反应体系中不存在四氧化二氮，反应便不能发生，一旦反应开始以后，则将进行到底。按上面所提到的任何一种历程，反应中都能产生亚硝酸，得到的亚硝酸与硝酸作用将重新生成四氧化二氮。



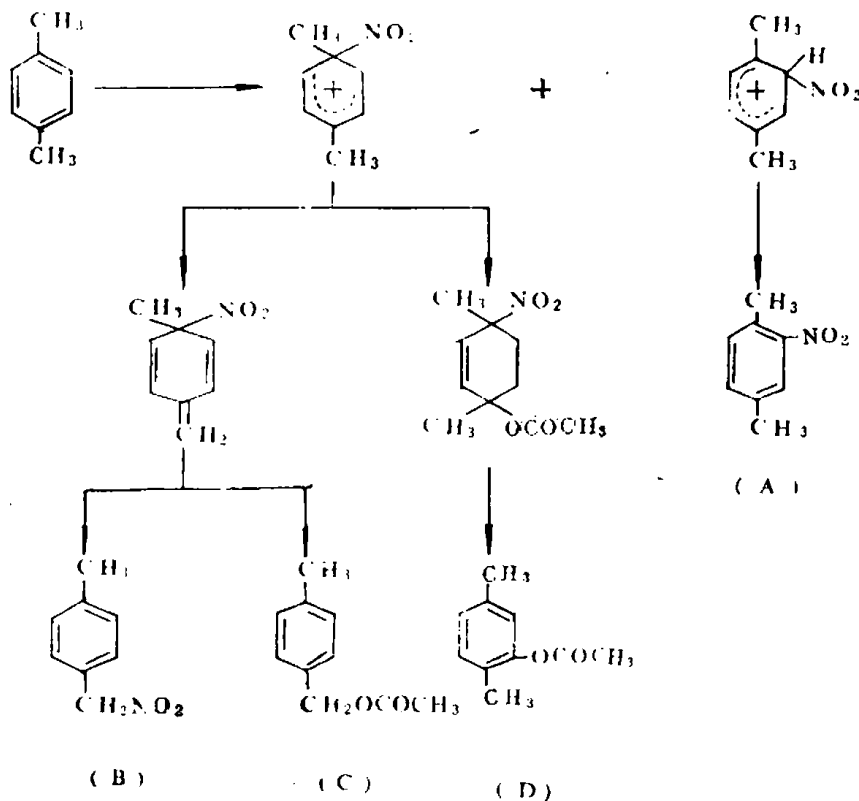
8.2.4.4 其他硝化反应历程

(1) 在乙酐中硝化 乙酐中的硝化反应比较复杂，目前认为最可能的活泼质点是 NO ；和 $\text{CH}_3\text{COONO}_2 \cdot \text{H}^+$ ，其反应历程可参阅文献[12]。

(2) 有汞盐存在时的氧化硝化 芳烃在汞盐存在下硝化将得到多硝基酚，其反应历程可参阅文献[14]。

(3) 用四氧化二氮硝化 在气相中四氧化二氮大量分解为二氧化氮，因此属于游离基反应历程^[5]。

(4) 依泼束硝化 (ipso nitration)^[15] 所谓依泼束硝化是指活泼的硝化质点，向芳环上连有取代基的碳原子发生亲电攻击，而后通过取代、分子内移位或进一步亲核加成，得到具有环己二烯结构的中间产物等不同途径所完成的硝化反应。以下举对二甲苯在乙酐介质中用乙酰硝酸酯为硝化剂的硝化反应为例来说明这一硝化过程。在进行硝化时利用核磁共振技术研究硝化产物的组成，证明产物的组成十分复杂，根据测定结果，提出以下理论解释。



从所得到的四种产物来看，只有产物（A）是硝基取代甲基邻位的氢原子，其余（B）、（C）、（D）三个产物都是先通过依泼束攻击生成中间络合物，然后进一步转化得到的。由此可见，依泼束硝化理论可作为芳香族取代理论的一个重要补充，它可用来解释许多原来不能解释的问题，目前这一理论正处在发展中。

根据芳烃结构和所选的反应条件不同，在总的反应产物中通过依泼束亲电攻击途径所占产物的比例，有时可高达25~85%。例如，图8-4是甲苯硝化时各相应位置上的分速度因数。

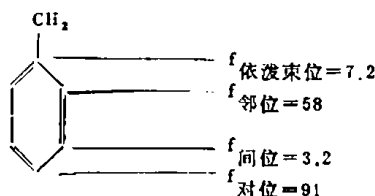


图 8-4 甲苯硝化时环上各位置的分速度因数

8.3 硝化过程的副反应⁽¹⁶⁾

在硝化过程中除了向芳环上引入硝基的主反应以外，还常常伴随发生许多副反应，在这些副反应当中影响最大的是氧化副反应。根据发生氧化的位置又可将其分为两种。

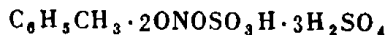
（1）环上氧化 当活泼的被硝化物硝化时，比较容易发生这种氧化副反应。例如，在甲苯氧化时将副生成硝基甲酚，萘硝化时将副生成2,4-二硝基萘酚等。

（2）侧链氧化 连接在芳环上的烷基，在硝化过程中有可能被氧化。例如，当乙苯硝化时可副生成苯乙酮、苯甲醛以及苯甲醇等化合物。许多实验证明，二氧化氮是使烷基产生氧化的有效氧化剂，如果没有亚硝酸存在，便不会发生侧链氧化副反应。

必须指出，在芳烃硝化过程中产生一些酚类副产常常是不可避免的。例如，在苯用混酸硝化时，产物中总会或多或少包含一些硝基苯酚，当甲苯硝化时酚的生成量更多，这些酚类副产必须在洗涤过程中除去，否则，如果让这些酚类化合物随硝基物一同进入蒸馏设备是十分危险的。已经查明，在硝基苯或硝基甲苯生产工厂发生的历次爆炸事故中，常常与所蒸馏的硝基物中含酚有关。

为了防止事故发生，可采取以下措施：严格控制硝化条件和改进硝化设备（如采用环形硝化器），随时排出产生的二氧化氮，以尽量减少酚的生成；加强洗涤以确保除去产物中所含的酚盐；改进蒸馏装置，注意防止乳化液进入蒸馏塔（参看8.5.5）；严格岗位责任制和加强分析控制。

除了氧化副反应以外，在烷基苯硝化时有时会发现硝化物的颜色发黑变暗，尤其是在接近硝化终点时，更容易出现这种现象。实验证实这是由于烷基苯与亚硝基硫酸及硫酸形成了络合物的缘故。以甲苯为例，所生成的络合物结构如下：



产生这种有色络合物常常是由于硝酸的用量不足。一旦形成这种络合物后，在45~55℃及时补加一些硝酸便可将其破坏。但是当温度超过65℃，络合物会自动沸腾升温至85~90℃，此时即使再补加硝酸，也已经难以挽救，生成深褐色的树脂状物。

络合物的形成与已有取代基的结构、个数及位置等因素有关。不含任何取代基的苯不易形成此种络合物，带有吸电子基的苯衍生物次之，带有烷基的苯系芳烃最易发生这一副反

应，并且碳链越长，越容易形成此种络合物。

许多副反应的发生，常常与反应体系中存在氮的氧化物有关，因此设法减少硝化剂内氮的氧化物含量，严格控制反应条件以防止硝酸分解，是减少副反应的重要措施。

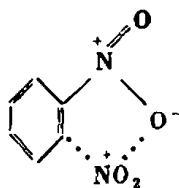
8.4 影 响 因 素

8.4.1 被硝化物的性质

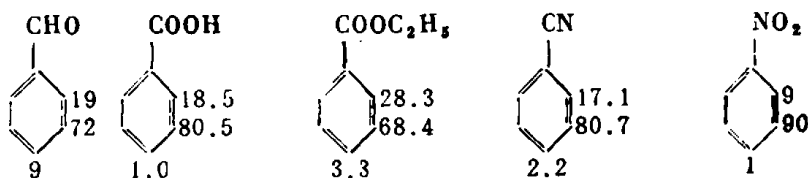
被硝化物的性质对于硝化方法的选择、硝化反应速度以及产物组成有十分重要的影响。例如，当苯环上存在供电子基时，硝化速度快，要求选用较缓和的硝化剂和硝化条件；当苯环上存在强吸电子基时，则硝化速度慢，需采用较剧烈的硝化剂和硝化条件。

硝化与磺化虽然同属亲电取代反应，由于硝化剂的亲电性强，反应活泼质点的体积较小，空间位阻小以及硝化反应的不可逆性等特点，它的定位选择性不如磺化。例如，氯苯硝化时分别得到33%邻硝基氯苯，66%对硝基氯苯和1%间硝基氯苯；而氯苯磺化时则几乎完全得到对氯苯磺酸。在甲苯一硝化时改变反应条件一般对于异构体的比例分配影响不大，然而当甲苯一磺化时，则随着温度不同异构体的生成比例发生显著变化。如在0℃时反应产物的异构体比例为邻:间:对=42.7:3.8:53.6；而在100℃时反应，则相应的异构体比例为13.3:8.0:78.7。

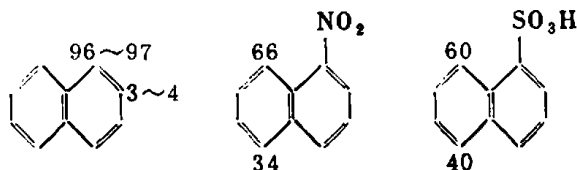
过渡态的稳定态和 σ 络合物的稳定性对于硝化定位有很大影响。例如，已知硝鎓离子具有与环上吸电子基团（如—CHO、—COOH、—NO₂、—SO₃H）形成环构配价的可能性，因而在硝化产物中含有较多邻位异构体。



下面结构式中给出的数字是这些化合物在一硝化时的异构体分配比。



当萘硝化时，由于形成 α -位 σ 络合物的稳定性较高，因此主要生成 α -硝基衍生物。



8.4.2 硝化剂

不同的硝化对象往往要求采用不同的硝化剂，相同的硝化对象当所用硝化剂不同时，则常常得到不同的产物组成。例如，乙酰苯胺在采用不同的硝化剂硝化时，产物的组成相差很

大（表8-4）。

混酸中硫酸的含量越多，其硝化能力越强，对于极难硝化的物质，可采用三氧化硫与硝酸的混合物作硝化剂，以提高反应速度。在有机溶剂中用三氧化硫代替硫酸，可使硝化废酸的量大幅度减少。

表 8-4 乙酰苯胺用不同硝化剂硝化的影响

硝 化 剂	温度, ℃	邻位, %	间位, %	对位, %	邻位/对位
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	20	19.4	2.1	78.5	0.25
90% HNO ₃	-20	23.5	—	76.5	0.31
80% HNO ₃	-20	40.7	—	59.3	0.69
HNO ₃ 在乙醇中	20	67.8	2.5	29.7	2.28

不同的硝化介质常常能够改变异构体组成的比例。例如，1,5-萘二磺酸在浓硫酸中硝化的主产品是1-硝基萘-4,8-二磺酸，而在发烟硫酸中硝化，则主产品将是2-硝基萘-4,8-二磺酸。又如在二氧化硫介质中和三氧化硫存在下进行氯苯一硝化时，得到90%对位异构体；进行苯甲酸一硝化时，得到93%间位异构体；而如果采用一般的方法硝化，则分别得到66%对硝基氯苯和80%间硝基苯甲酸。带有强供电基的芳香化合物（如苯甲醚）在非质子传递溶剂中硝化时，常常生成较多的邻位异构体，而在质子溶剂中硝化，则得到较多的对位异构体。解释是在质子溶剂中电子富有的原子容易被氢键溶剂化，从而增大了取代基的体积，使邻位攻击受到空间位阻。表8-5是苯甲醚在不同介质中硝化时的异构体分配数据。

某些添加剂能够改变异构体的分配比例，如甲苯硝化时向混酸中加入适量磷酸，可增加对位体的收率，磷酸的作用可能是使硝化活泼质点发生变化^[17]。

采用NO₂BF₄作硝化剂进行芳腈的硝化，可得到高收率的一硝基芳腈和二硝基芳腈，改用其他硝化剂时，则腈基容易水解。

表 8-5 苯甲醚在不同介质中硝化时的异构体分配

硝 化 条 件	邻位, %	对位, %	邻位/对位
HNO ₃ —H ₂ SO ₄	31	67	0.46
HNO ₃	40	58	0.69
HNO ₃ 在乙酸中	44	55	0.80
NO ₂ BF ₄ 在环丁酮中	69	31	2.23
HNO ₃ 在乙醇中	71	28	2.54
C ₆ H ₅ COONO ₂ 在乙腈中	75	25	3.00

8.4.3 温度

硝化是一个强放热反应，在以混酸作硝化剂时，混酸中的硫酸被反应水稀释并将放出稀释热，其热量约相当于反应热的7.5~10%。以苯为例，在一硝化时总的热效应为134.0kJ/mol。这样大的热量如不及时移除，势必会使反应温度迅速上升，不仅会引起多硝化、氧化等多种副反应，使产品质量变坏，同时还将造成硝酸分解，产生大量红棕色二氧化氮气体，污染周围环境，严重时甚至发生爆炸事故。要想得到优质的产品，严格控制温度是

十分重要的。因此在硝化设备中一般都带有夹套、蛇管等大面积换热装置。

8.4.4 搅拌

大多数硝化过程属于非均相体系，为了保证反应能够顺利进行和提高传热效率，必须有良好的搅拌装置。加强搅拌，有利于提高反应速度。图8-5是转速对甲苯一硝化转化率的影响。当转速从600r.p.m.提高到1100r.p.m.时，转化率快速增加，超过1100r.p.m.后对转化率的影响即不明显。解释是搅拌增大有利于液滴分散，可以增大交界面积和减小传质阻力，在达到一定的转速后，继续增强搅拌对液滴的分散不再有明显作用，因而对反应速度的影响便不显著了。

在硝化过程中，尤其是在间歇硝化的反应开始阶段，停止搅拌或由于搅拌器桨叶脱落，导致搅拌失效是非常危险的。因为这时两相将快速分层，使大量活泼的硝化剂在酸相中积累，一旦再次开动搅拌，便会由于激烈反应在瞬间释放出大量热量而使温度失去控制，它是造成硝化车间爆炸事故的又一重要原因。因此要求在硝化设备上装有自控装置，一旦设备停止搅拌或温度超过规定范围，即能自动停止加料和报警。

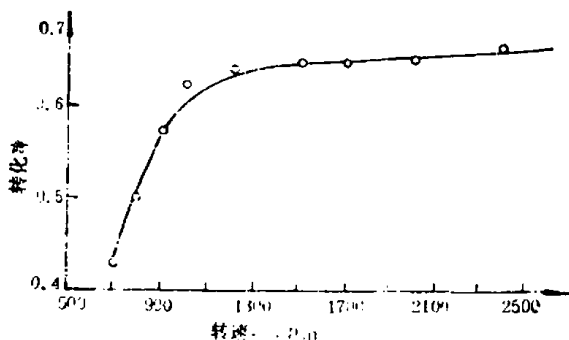


图 8-5 转速对甲苯一硝化转化率的影响

成硝化车间爆炸事故的又一重要原因。因此要求在硝化设备上装有自控装置，一旦设备停止搅拌或温度超过规定范围，即能自动停止加料和报警。

8.4.5 相比与硝酸比

相比有时也叫酸油比，是指混酸与被硝化物的重量比。在进行非均相硝化时，选择适宜的相比是保证反应顺利进行的重要因素。相比过小，反应初期酸的浓度过高，反应太激烈，温度很难控制；相比过大，则设备生产能力下降，废酸量大大增多。生产上常常是向硝化反应器中加入适量的废酸来调节相比，它的优点是反应比较平稳，有利于反应热的分散和传递，而废酸的总量则并不增多。

硝酸比是指硝酸和被硝化物的摩尔比。有时也采用硝酸过剩率表示，即实际硝酸用量较理论硝酸用量过量的百分数。为了使硝化反应进行完全，通常在采用混酸作硝化剂时，对于易硝化的物质硝酸过量1~5%，对于难硝化的物质和进行多硝化，则要求过量10~20%，以保证硝化进行完全。在采用溶剂硝化法时，硝酸的过量可以少些，也有时可采用理论量的硝酸。绝热硝化法（参看8.8.1）是七十年代开发的新硝化方法，它的特点之一便是采取芳烃过量代替传统硝化法的硝酸过量，其优点是有利于降低多硝基物生成和充分利用硝酸。

8.5 混 酸 硝 化

工业上芳烃的硝化常常采用混酸作硝化剂。其优点是：硝化能力强，反应速度快，生产能力高；硝酸的用量接近理论量，硝化后废酸可回收利用；硫酸的热容量大，可使硝化反应比较平稳地进行；通常可以采用普通碳钢或铸钢作反应设备，不过对于连续化装置则需采用不锈钢材质。

8.5.1 混酸组成的选择

合理选择混酸组成对生产过程的顺利进行十分重要，生产上常常采用以下两种方式来表示混酸的硝化能力，即硫酸脱水值和废酸计算浓度。

8.5.1.1 硫酸脱水值(简称脱水值) 脱水值是指硝化终了时废酸中硫酸和水的计算重

量之比, 通常用符号D.V.S. (Dehydrating Value of Sulfuric Acid) 表示。

$$D.V.S. = \frac{\text{废酸中硫酸的重量}}{\text{废酸中水的重量}}$$

用已知组成的混酸及指定的硝酸比进行芳烃的一硝化反应时, 可按下式求出其D.V.S.值(设反应完全进行, 无副反应发生)。

$$D.V.S. = \frac{S}{(100-S-N) + \frac{2}{7} \times \frac{N}{\varphi}}$$

式中 S——混酸中硫酸的重量百分数;

N——混酸中硝酸的重量百分数;

φ ——硝酸比。

当 $\varphi=1$ 时, 则上式可简化为

$$D.V.S. = \frac{S}{100-S-\frac{5}{7}N}$$

需要指出, 如果硝酸的用量低于理论量时, 则以上计算公式应作相应修正。

8.5.1.2 废酸计算浓度(亦称硝化活性因数) 废酸计算浓度是指硝化终了时废酸中的硫酸浓度, 用符号F.N.A. (Factor of Nitrating Activity) 表示, 其计算公式是:

$$F.N.A. = \frac{140S}{140-N} \quad (\text{当}\varphi=1)$$

或
$$S = \frac{140-N}{140} \times F.N.A.$$

D.V.S.与F.N.A.的互换关系式如下:

$$D.V.S. = \frac{F.N.A.}{100-F.N.A.}$$

或
$$F.N.A. = \frac{D.V.S.}{1+D.V.S.} \times 100$$

由以上D.V.S.或F.N.A.的计算式可知, 当D.V.S.或F.N.A.为常数, 而S、N为变数时, 是一个直线方程, 在这一直线上的所有混酸组成都可满足相同D.V.S.值或F.N.A.值的要求。图8-6是以摩尔百分数表示的混酸成分三角坐标图。在硝化过程中硫酸的摩尔百分数保持不变, 每消耗1摩尔硝酸, 则生成1摩尔水, 即反应前后总的摩尔数不变。设原料混酸成分为A, 在发生硝化后, 酸的成分沿着平行于 HNO_3-H_2O 轴的方向移向A'(未考虑副反应)。图中的AA', BB'和CC'表示三种不同的等脱水直线。

在选择混酸成分时一般应符合以下原则:

- (1) 可充分利用硝酸;
- (2) 可充分发挥硫酸的作用;
- (3) 在原料酸所能配出的范围以内;
- (4) 废酸对设备的腐蚀性小。

现利用图8-6来讨论这些原则的贯彻。当硝基苯硝化时，从理论上讲，图中极限线以右区域所包括的混酸都可用来制取二硝基苯，然而如果选用AA'线上的混酸，则废酸A'中尚含有大量未反应的硝酸；如果选用CC'线上的混酸，则从C'看尚没有充分发挥硫酸的作用，因为C'在极限线以右，向其中补加硝酸还可继续硝化。从图上看，选择BB'线上的混酸成分较为合理，可以使硝酸和硫酸都得到充分利用。但是BB'线上的混酸成分仍然很多，如果选用的混酸成分接近B'，混酸的用量将很大；如果选用的混酸成分接近B，虽然混酸用量最少，但开始阶段反应过于激烈，而且需要用无水硫酸与无水硝酸来配制。用E（浓硫酸）D（浓硝酸）两种原料酸配成的混酸成分都在ED线上，ED线与BB'线的交点为F，所以如果用E、D和B'三种酸作为配制混酸的原料酸时，混酸成分应在FB'线上。表8-6给出用于氯苯一硝化的

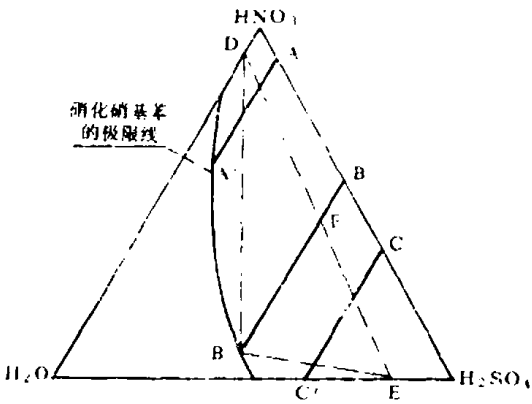


图 8-6 硝化过程中的混酸组成变化

表 8-6 氯苯一硝化时选用三种不同混酸的比较

硝酸比 $\varphi=1.05$		混 酸 I	混 酸 II	混 酸 III
混酸组成 {	H ₂ SO ₄ , %	44.5	49.0	59.0
	HNO ₃ , %	55.5	48.9	27.9
	H ₂ O, %	0.0	4.1	13.1
	F. N. A.	73.7	73.7	73.7
	D. V. S.	2.80	2.80	2.80
1kmol 氯苯 {	所需混酸, kg	119	141	237
	所需100% H ₂ SO ₄ , kg	53.0	69.1	139.8
	废酸生成量, kg	74.1	98.0	192.0

三种混酸组成，其F.N.A.值和D.V.S.值均相同，选择第一种混酸时，硫酸的用量最省，但相比太小，操作难以控制，容易发生多硝化和其他副反应；选择第三种混酸则生产能力低，废酸量大；因此，具有实用价值的是第二种混酸。

总之，为了保证硝化过程顺利进行，对于每个具体产品都应通过实验确定适宜的脱水值（或废酸浓度）和酸油比，表8-7是某些重要硝化过程的技术数据。

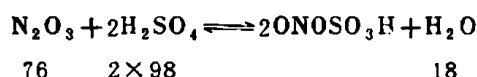
表 8-7 某些重要硝化过程的技术数据

被硝化物	主要硝化产物	硝 酸 比	脱 水 值	废酸计算 浓度, %	混 酸 组 成		备 注
					H ₂ SO ₄	HNO ₃	
苯	一硝基苯	1.07~1.08	1.27	56	27.84	52.28	加58%废酸
苯	硝基苯	1.01~1.05	2.33~2.58	70~72	46~49.5	44~47	连续法
甲 苯	邻和对硝基甲苯	1.01~1.05	2.18~2.28	68.5~69.5	56~57.5	26~28	连续法
氯 苯	邻和对硝基氯苯	1.02~1.05	2.45~2.8	71~72.5	47~49	44~47	连续法
氯 苯	邻和对硝基氯苯	1.02~1.05	2.50	71.4	56	30	间歇法
硝基苯	间二硝基苯	1.08	7.55	~88	70.04	28.12	间歇法
氯 苯	2,4-二硝基氯苯	1.07	4.9	~83	62.88	33.13	连续法

8.5.2 混酸配制

8.5.2.1 配酸计算 用几种不同的原料酸配制混酸时,可根据物料平衡原理建立联立方程式,求解各原料酸的用量。

需要指出,在废酸中往往含有少量的硝化产物和氮的氧化物,而氮的氧化物能与硫酸发生下述反应:



为此在配酸以前,需要对废酸进行全分析,求得各组分的含量,并在配酸计算时加以修正。方法如下:

$$\text{每份N}_2\text{O}_3\text{消耗的硫酸量为} \frac{2 \times 98}{76} = 2.58(\text{份})$$

$$\text{每份N}_2\text{O}_3\text{生成的水量为} \frac{18}{76} = 0.24(\text{份})$$

例: 萘二硝化时的工艺条件是D.V.S.=3, $\varphi=1.20$, 酸油比=6.5, 计算所采用混酸的组成。

解: 以1公斤摩尔萘为计算基准。

$$G_{\text{混酸}} = 128 \times 6.5 = 832(\text{kg})$$

$$G_{\text{HNO}_3} = 2 \times 63 \times 1.2 = 151.2(\text{kg})$$

$$\text{D.V.S.} = \frac{G_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{G_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \times 18} = 3$$

$$\therefore G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3 \times G_{\text{H}_2\text{O}} + 108 \quad \text{①}$$

$$G_{\text{混酸}} = 832 = G_{\text{H}_2\text{SO}_4} + G_{\text{HNO}_3} + G_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{②}$$

解①、②求得 $G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 537.6\text{kg}$, $G_{\text{H}_2\text{O}} = 143.2\text{kg}$

$$\text{H}_2\text{SO}_4\% = \frac{G_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{G_{\text{混酸}}} \times 100 = 64.6\%$$

$$\text{HNO}_3\% = \frac{G_{\text{HNO}_3}}{G_{\text{混酸}}} \times 100 = 18.2\%$$

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{混酸}}} \times 100 = 17.2\%$$

8.5.2.2 配酸工艺 配制混酸有连续和间歇两种方式,前者的生产能力大,适用于大吨位的生产品种,后者的生产能力较小,但比较灵活,适用于多品种小批量的生产。配酸设备除了要求有效的机械混合装置以外,还应配备导出热量的冷却措施,使温度控制在40℃以下,以减少硝酸的挥发和分解。

配完的混酸还必须进行成分分析,如发现不合格,应补加相应的酸调整组成。

8.5.3 硝化操作

随着被硝化对象的增多,以及对硝化反应的研究日益深入,引入硝基的方法也在不断增多,从反应物料的物理状态来分,则有气相硝化、气-液相硝化和液相硝化。本节将主要讨论工业上应用最多的以混酸为硝化剂的液相硝化。

以混酸为硝化剂的液相硝化,一般有正加法、反加法和并加法三种加料顺序,采用何种方式加料取决于被硝化物的性质和生产方式。

(1) 正加法 正加法是指将混酸逐渐加入到被硝化物中, 这种加料方式的优点是反应比较缓和, 常用于被硝化物容易硝化的过程。

(2) 反加法 反加法是指将被硝化物逐渐加入到混酸中, 这种加料方式的优点是 在反应过程中始终存在过量的混酸, 因而反应速度快, 适用于制备多硝基化合物和难硝化的过程。

(3) 并加法 这种加料方式常常应用在连续硝化过程, 即将被硝化物和硝化剂按规定比例同时加到多台串联的第一台硝化器中。将多台硝化器串联起来的优点是可以减少物料短路, 以及在不同硝化器中控制不同的温度。图8-7是一种三釜串联的连续硝化装置。表8-8是氯苯连续一硝化的测定数据。

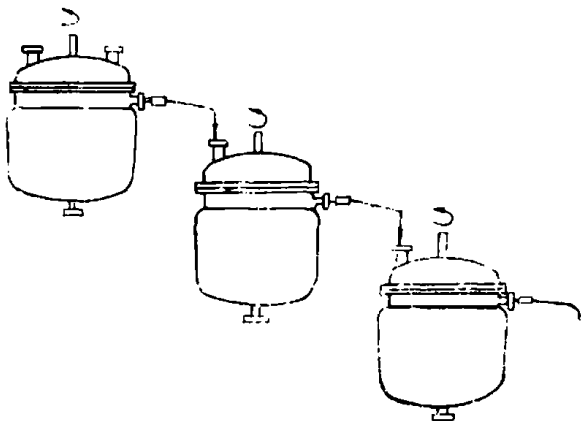


图 8-7 三釜串联的连续硝化装置

表 8-8 氯苯连续一硝化的测定数据

名 称	第一硝化釜	第二硝化釜	第三硝化釜
酸相中HNO ₃ % (重)	13.4	4.0	2.1
有机相中氯苯 % (重)	14.4	2.8	0.7
氯苯转化率, %	80	16	3
反应速度比	26.7	5.3	1

8.5.4 硝化釜与环形硝化器

间歇硝化釜通常用铸铁或钢板制成, 连续硝化设备则常常采用不锈钢材质。浓度低于 68% 的硫酸, 对钢板有强腐蚀作用, 因此硝化后废酸的浓度一般不低于 68~70% H₂SO₄。硝化反应热由夹套和蛇管导出, 其传热系数分别为:

夹套

$418.7 \sim 837.4 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

蛇管

$2093.4 \sim 2512.1 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$

常用的搅拌器有桨式、推进式及涡轮式三种, 其转速为 100~400 r.p.m.。为了增强混合效果, 在釜中安装导流筒, 或利用蛇管兼起导流筒的作用。蛇管之间必须进行焊接, 以免物料在蛇管的缝隙产生短路。图8-8是几种常见的硝化釜结构, A 是间歇设备; B 是利用蛇管作导流筒的连续硝化釜, 适用于小量生产; C 的传热面较大, 适用于大型连续硝化装置。

连续硝化釜要求采用推进式搅拌器, 转速的大小一定要使物料在搅拌过程中产生旋涡, 在液而造成压差 ΔP , 这样方能使加进去的物料不致走短路而直接出锅。

为了改进传质、传热和除去反应中可能产生的氮的氧化物气体, 以减少氧化副反应, 近年来国外一些大型工厂已由原釜式反应器改为环形反应器。这种硝化器的优点是 传热 效果好, 产品质量高, 产物中酚与多硝基化合物的含量低。我国也已有一些工厂选用了这种结构的

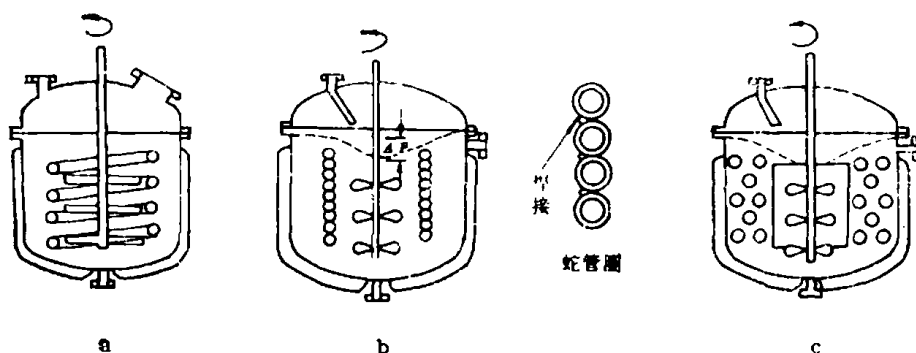


图 8-8 硝化釜

反应器^[18]。环形硝化器的结构型式较多，图8-9是其中效果较好的一种。硝化器的一侧是管式反应器，另一侧是热交换器，整个环形的直径都是 $\Phi 400\text{mm}$ 。物料由右侧进入反应器后，经过多个推进式搅拌器使之混合均匀。在搅拌区的反应热主要靠冷却后的物料带走，因而传热效果好，反应温度低，产物中的未硝化物、酚和二硝基物的含量均较低。

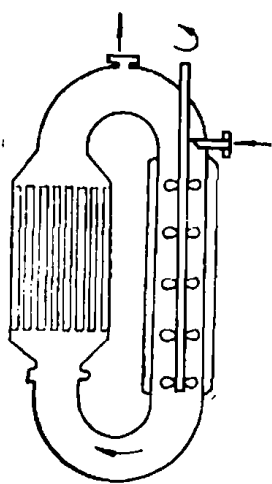


图 8-9 环形硝化器

8.5.5 硝化产物的分离

由硝化器流出的物料沿切线方向进入连续分离器中，利用硝化产物与废酸的比重差实现分离。在连续分离器中加入叔辛胺，可以加速硝化物与废酸的分层，其用量为硝化产物重量的0.0015~0.0025%^[19]。

分出废酸后的硝基化合物中，除了含有少量无机酸外，还常常含有一些氧化副产物，主要是酚类，因而必须通过水洗、碱洗除去这些杂质。硝化液在水洗过程中有时出现乳化而影响分层。如果由于操作失误或分层不好而使乳化液进入蒸馏设备，不仅会增加热量消耗，严重的是会将硝基酚盐带入加热室，形成潜在的爆炸危险。

回收废酸中所含的杂质往往是产生乳化的主要原因，因此回收的浓缩后废酸要尽量沉降以除去杂质。其次，在洗涤时搅拌速度不能太快，否则也容易造成乳化。一旦出现乳化现象，可加些破乳剂，但常常收效不大。一种简便的方法是将水洗后的粗硝基苯用文氏管蒸汽加热到95~100℃，使大部分的水及未反应的苯挥发，以减少乳化的可能性。

8.5.6 废酸处理

妥善处理硝化后废酸是硝化车间必须解决的重要课题。废酸中含有少量未反应硝酸和硝基化合物，通常是利用原料芳烃先在一定温度下对废酸进行萃取，然后蒸发浓缩，将硫酸浓度增浓到92.5~95%后，再用于配制混酸。也有的工厂是利用萃取、吸附或过热蒸汽吹出等手段来除去废酸中所含有机杂质，然后加氨水制成化肥^[20]。

在采用二段硝化法制二硝基甲苯时，如何回收利用一硝化废酸，是需要妥善解决的课题。最近公布的美国专利提出一种新的处理方案，即向废酸中补加适量硝酸，采用大于计算量的一硝基甲苯与强化后的废酸进行绝热硝化，可成功地回收废酸中所含硝酸，脱硝后废酸再送去浓缩^[21]。

8.5.7 在二氯甲烷中硝化

以二氯甲烷作为混酸硝化时的溶剂，具有以下优点：二氯甲烷的沸点是41℃，对于低温下的硝化便于控制反应温度；一般仅需加入理论量的硝酸；利用二氯甲烷萃取硝化产物，可起提纯产品的作用。例如，苯甲酸在二氯甲烷中用混酸一硝化，只需加入理论量硝酸，收率99.2%^[22]；对氯苯甲酸在二氯甲烷中用混酸硝化，可得到优质的3-硝基-4-氯苯甲酸，其收率接近理论量^[23]。

8.5.8 绝热硝化

绝热硝化是国外七十年代开发成功的硝化新技术，并已建成年产19万吨硝基苯的生产装置^[24]。它与传统硝化方法相比，存在以下重要区别：增加混酸中水的含量；改原来的硝酸过量为芳烃过量；取消硝化器中的冷却装置，利用反应热使物料逐渐升温，在压力下完成硝化反应。采用绝热硝化法具有以下特点：（1）由于取消冷却装置，及利用反应热在真空闪蒸蒸发器中浓缩废酸，与传统硝化方法比较，可节能90%左右；（2）硝化反应是在封闭系统和压力下进行的，可以避免芳烃的挥发，有利于环境卫生和降低芳烃的消耗定额；（3）硝化时采用过量芳烃和高含水量的混酸，有利于提高产品质量，使二硝基物含量低于500ppm；（4）虽然取消了冷却装置，根据计算，苯的绝热硝化的最高温度是136℃，它比产生大量副反应的危险温度190℃尚低很多，因而操作是安全的。同时在设备上装有防爆膜，一旦超压，苯和水都会大量挥发而带走热量，减少爆炸危险。具体操作工艺见8.8.1.1。

然而也需要指出，苯的绝热硝化工艺及设备与传统硝化法相比出入较大，同时由于混酸中的含水量多，废酸的浓度低，闪蒸设备要求采用特殊材质铝，这给老工艺的改造带来一定的困难。

除了苯的绝热硝化以外，不久前国外又研究成功氯苯的绝热硝化^[21,25]。从专利报道来看，除了增加一台静态混合器以外，与传统的氯苯硝化方法较为接近（参看8.8.1.2）。表8-9是苯和氯苯用绝热法与传统法硝化的工艺参数比较。

表 8-9 苯和氯苯用绝热法与传统法硝化的比较^(*)

项 目		苯 的 一 硝 化		氯 苯 的 一 硝 化	
		绝 热 法	传 统 法	绝 热 法	传 统 法
混酸组成	HNO ₃ , %	3~7.5	44~46	10~13	44~47
	H ₂ SO ₄ , %	58.5~66.5	46~48	67~76	47~49
	H ₂ O, %	28~37	6~10	19~21	6~7
硝酸与芳烃摩尔比		1.0:1.1	1.02:1.0	1.0:1.1	1.04:1.0
硝化器		四锅串联，无冷却装置	三锅串联，有冷却装置	三锅串联，加泵和混合器，无冷却装置	两锅串联，有冷却装置
操作压力		0.44MPa	常 压	常压，后段稍加压	常 压
操作温度，℃		90~135	60~75	45~70；70~110	60~75
停留时间，min		11.2	30	150	240
废酸浓度，%		65.6	71	74.4	72.5
收 率，%		99.1	98.5	98.5	96.9
二硝基物含量，%		<0.05	<0.3	<0.1	0.5~1.0
闪蒸或浓缩条件		90℃，8kPa	320℃	—	320℃

8.6 其他硝化方法

混酸硝化法虽然是目前工业上应用最广泛的方法,不过其他方法也仍有一定的实际意义和相应的适用范围。

8.6.1 硝酸硝化

采用混酸硝化的优点虽然较多,亦有其不足之处,主要的缺点是废酸需要处理和在洗涤硝化产物时产生大量含有机物的废水。很早就有人提出单用硝酸硝化的方法,主要困难是反应生成水会使硝化速度迅速下降,因而必须设法保持较高的硝酸浓度。已经提出的方法有液相硝化、气相硝化、让苯和硝酸一同通过高分子膜进行硝化等^[27,28]。由于单独用硝酸硝化的设备必须是不锈钢材质,投资费用高,而且要使反应过程中硝酸保持高浓度,还需有耐腐蚀精馏装置,因此这种硝化方法虽具有吸引力,并陆续有新的研究成果发表,但迄今为止,工业上除少数品种曾采用浓硝酸(如蒽醌的一硝化)或稀硝酸(如对二乙氧基苯的硝化)为硝化剂以外,尚未能在生产上普遍推广使用。

8.6.2 氮的氧化物硝化

早在二十世纪初便有以氮的氧化物作硝化剂的研究,但因操作复杂,收率不高,没有受到重视。近年来由于传统的混酸硝化法所带来的废酸浓缩问题、硝酸硝化的腐蚀和安全因素比较棘手,而以氮的氧化物为硝化剂的研究又趋活跃。其中多数是在催化剂存在下以二氧化氮为硝化剂进行气相硝化,所用催化剂有叁-三芳基膦氯化铈^[29]、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[30]、 SO_2/SiO_2 ^[31]、 H_2SO_4 ^[32]、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$ ^[33]、分子筛^[34]等。此外,尚有苯在紫外光照射和氧的存在下用二氧化氮硝化^[35];在压力下向反应物料液面下连续通甲苯、二氧化氮和氧,同时得到二硝基甲苯和高浓度硝酸(参看8.1)等。

由此可见,近年来国外对以氮的氧化物作硝化剂的合成路线十分重视,并已取得一些进展,只是目前尚未见付诸工业实施。

8.6.3 有机硝酸酯硝化

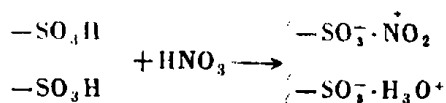
单一的有机硝酸酯没有硝化能力,当有质子酸、路易氏酸或碱性物质存在时,则可用来硝化不同的有机化合物。用有机硝酸酯作硝化剂时,反应既可在酸性介质,也可在碱性介质中进行。

例如,先将甲苯与乙酰硝酸酯混合,再在搅拌下逐渐加入浓硫酸,保持反应温度在40℃左右,一硝基甲苯的收率接近理论量。

带有第一类取代基的芳香化合物用乙酰硝酸酯硝化时,硝基主要进入已有取代基的邻位。乙酰硝酸酯通常是由浓硝酸与乙酐作用制得,可直接利用得到的溶液进行硝化。必须指出,纯的乙酰硝酸酯很容易引起剧烈爆炸,所以严禁制取及使用乙酰硝酸酯纯品。

8.6.4 硝酸与磺酸离子交换树脂硝化

六十年代以来国外对用硝酸-磺酸离子交换树脂的混合物作硝化剂的研究逐渐增多。例如,当甲苯用硝酸-磺酸聚苯乙烯硝化时,可制得一硝基甲苯。这种磺酸离子交换树脂的作用是促使硝酸解离生成硝鎓离子,并形成离子对作为亲电进攻的试剂。



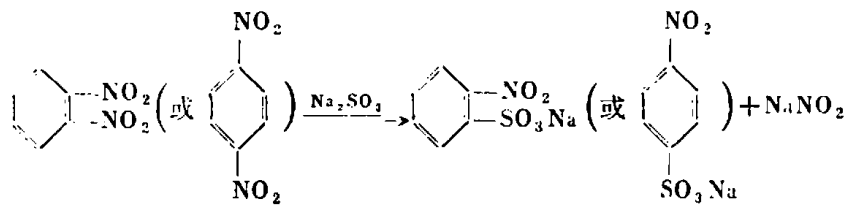
采用这种硝化方法的特点是产品中对硝基甲苯的含量较高，硝化温度是25~50℃，收率是53~85%〔36〕。

8.7 硝化异构产物的分离

硝化产物常常是异构混合物，其分离提纯方法通常有化学法和物理法两种。

8.7.1 化学法

利用几种异构体的不同化学性质，通过进行某一化学反应而达到分离的目的。例如，在硝基苯硝化制间二硝基苯时，不可避免要副产生成一部分邻二硝基苯和对二硝基苯。过去工业上均采用亚硫酸钠精制，精制的原理是利用间二硝基苯与亚硫酸钠不反应，而邻，对二硝基苯则发生亲核置换生成可溶于水的相应硝基苯磺酸钠。



采用亚硫酸钠法精制的缺点是收率偏低，生成的硝基苯磺酸钠难以回收，而且其废液不易生化处理。

在相转移催化剂存在下用氢氧化钠溶液处理是国内近期研究成功的新方法〔37〕，该法的优点是产品纯度不变而收率提高，得到的邻硝基苯酚可回收利用，废水可以生化处理。表8-10是两种精制方法的比较。

8.7.2 物理法

一种常用的分离手段是根据异构产物的沸点和凝固点不同，采用精馏与结晶相配合的方法实现分离。例如，表8-11是氯苯一硝化产物的组成及各种异构体的物理性质。异构体的具

表 8-10 两种精制方法的比较

项 目	亚 硫 酸 钠 法	相转移催化法
收 率, %	93.66	97.00
纯 度, %	100	100
COD _{Cr} , ppm	1687.7	153.0
TOC, ppm	2703.0	339.5

表 8-11 氯苯一硝化产物的组成及物理性质

异 构 体	组 成, %	凝 固 点, ℃	沸 点, ℃	
			101kPa	1.07kPa
邻 位	33~34	32~33	245.7	119
对 位	65~68	83~84	242.0	113
间 位	1	44	235.6	—

体分离过程可参阅文献〔38〕。

混合硝基氯苯和混合硝基甲苯的分离也可以采用精馏法直接完成〔39〕。近期美国专利提出选用不同型号的沸石，利用其对不同结构一硝基甲苯的不同吸附能力而实现异构体的分离〔40〕。日本专利则报道将硝基氯苯异构体（其中含对位92.5%，邻位5.0%，间位2.5%）在70℃、10MPa压力下挤压，可得到含99.5%对硝基氯苯的滤饼〔41〕。

利用各种异构体在不同有机溶剂或不同酸度介质中的溶解度差别，也可达到分离的目的。例如，可利用二氯乙烷来分离1,5-与1,8-二硝基萘〔42〕；利用环丁酮、1-氯萘、或二甲苯来分离1,5-与1,8-二硝基蒽醌〔43〕。

8.8 反 应 实 例〔44〕

8.8.1 苯及其衍生物的硝化

8.8.1.1 硝基苯 硝基苯的主要用途是制取苯胺和聚氨酯泡沫塑料。早期采用的是混酸间歇硝化法，随着对苯胺需求量的迅速增长，六十年代以后逐步发展了釜式串联、管式、环式或泵式循环等连续硝化工艺。目前我国广泛采用的是低温混酸硝化法，将几个硝化釜或环形硝化器串联起来实现连续生产。

（1）低温连续硝化工艺 如图8-10按表8-7给出的物料配比，以及一部分循环废酸连续加入1号硝化釜中，釜温控制在68~70℃；然后使其溢流入2号釜，温度保持在65~68℃；

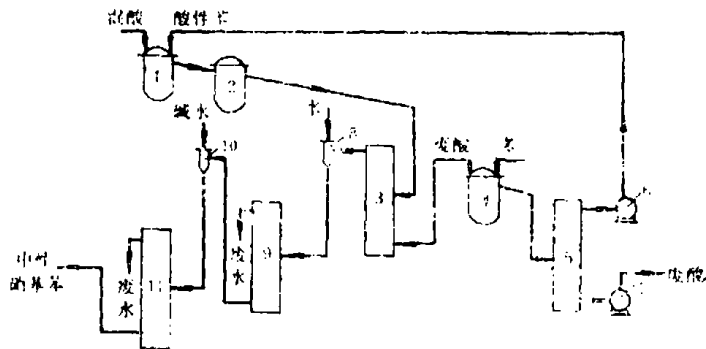


图 8-10 苯连续一硝化流程示意图

1,2—硝化釜；3,5,9,11—分离器；4—萃取釜；6,7—泵；8,10—文丘里管混合器

由2号釜流出的物料在连续分离器中自动连续分离酸性硝基苯和废酸：废酸进入萃取釜4用新鲜苯连续萃取，萃取后酸性苯中约含2~4%硝基苯；将它与一部分废酸一道用泵连续送往1号硝化釜，大部分废酸则被送去浓缩成浓硫酸再用。酸性硝基苯经过连续水洗、碱洗和分离等操作，便得到中性硝基苯，再在蒸馏设备中蒸馏即得到成品。

前已指出，上述工艺过程的主要缺点是产生大量废酸和含硝基物废水，且能耗较高。

（2）绝热硝化工艺 绝热硝化法是将超过理论量10%的苯和预热到90℃的混酸（ HNO_3 5.0~8.5%、 H_2SO_4 60~70%、 $\text{H}_2\text{O} \geq 25\%$ ）一同加到四个串联的硝化釜中，在0.44MPa压力下进行反应。釜中设有冷却装置，利用反应热升温，物料的出口温度在132~136℃。分出的废酸（约120℃）进入闪蒸器，利用本身热量将废酸浓度提高到70%，温度降为85℃，与65% HNO_3 混合后循环使用。有机相经过水洗和碱洗后，蒸出未反应的过量苯即得到硝基苯粗品〔18,24,25〕。图8-11是用绝热硝化法生产硝基苯的流程示意图。

与低温硝化法比较,采用绝热硝化法可以节能90%,基建投资减少较多,使生产成本降低,产品质量提高。

8.8.1.2 硝基氯苯 邻,对硝基氯苯是由氯苯一硝化制得的。由于氯苯的-I效应,氯苯的硝化大约比苯慢7~8倍,大多采用釜式串联的连续硝化方法,其工艺过程与苯相似,其配料比例见表8-7。最近国外研究成功用绝热硝化法生产硝基氯苯的方法^[25],图8-12是氯苯的绝热硝化流程。

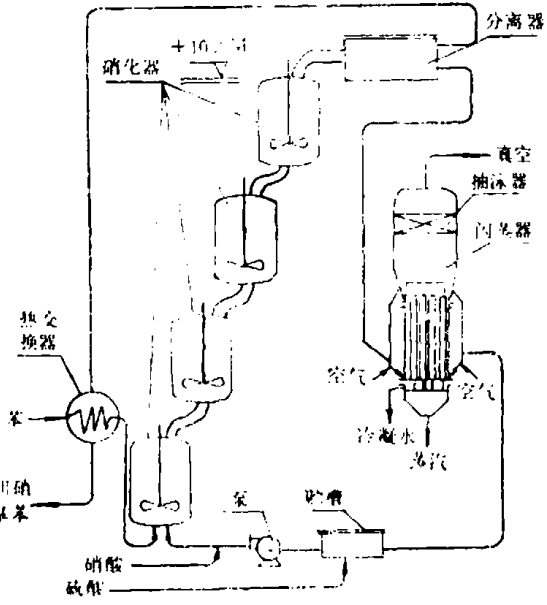


图 8-11 苯绝热硝化工艺流程示意图

将氯苯与混酸 (H_2SO_4 77~78%, HNO_3 22~23%) 连续加到硝化釜中,在 100~110℃ 进行绝热硝化反应。产物流出后用泵送往静态混合器中继续反应,然后进入分离器使粗硝基氯苯与废酸分离。硝基氯苯进行水洗;废酸则在脱水器中进行闪蒸脱水,增浓后

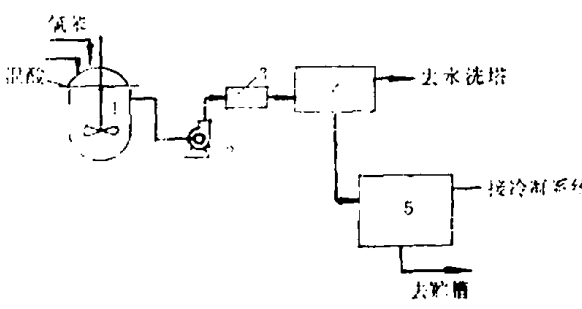


图 8-12 氯苯的绝热硝化流程示意图

1—硝化釜; 2—泵; 3—静态混合器; 4—分离器; 5—浓缩釜

的酸送入贮罐中。有关硝化异构产物的分离见8.7.2。

改变反应条件,可以改变氯苯一硝化产物的异构体分配比例。例如,使氯苯在离子交换树脂存在下用硝酸硝化,在三氧化硫存在下在二氧化硫介质中硝化,或采用向硝化醌酸中加入醋酸等方法,可以增加对位异构体的生成量^[46]。

8.8.1.3 硝基甲苯 由甲苯生产一硝基甲苯与苯的传统一硝化方法基本相同,其具体配比已见表8-7。设备流程也大体相同,所不同的主要是异构体分离部分。

由甲苯一硝化得到的产物中含邻位55~57%、对位38~42%和间位3~4%,改变常规硝化条件对异构体的分配比例影响不大。按照目前的生产路线,邻/对位比为 1.36~1.45,即对位生成量比邻位少得多。由于对位的用途远大于邻位,多年来化学家们一直在研究提高对位比例的途径^[47],虽然提出的方法较多,有的效果也很显著,但均尚属于实验性研究,离实现工业化还有较大距离。例如,其中一种方案是在多孔材料存在下硝化,使一部分硝化反应在微孔中进行,邻位取代受到空间位阻,使邻/对位比发生显著改变^[48]。

一硝基甲苯异构体的分离过去均采用结晶与精馏相结合的方法,近年来有的工厂已全部改用精馏法,提高了生产能力,劳动条件也得到改善。

8.8.1.4 其他

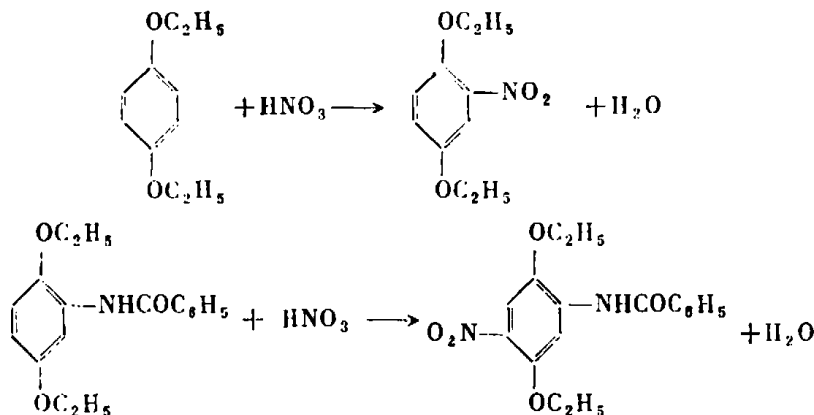
(1) 2,4-二硝基氯苯 2,4-二硝基氯苯是制2,4-二硝基苯胺和2,4-二硝基苯酚的中间体,一般由氯苯两段连续硝化制得。一段硝化温度为55~60℃,二段硝化温度为90~100℃。硝化后产物流入分离器中进行分离。用氯苯萃取废酸中所含硝基化合物和少量硝酸,萃取后废酸送往浓缩,萃取后氯苯则送往硝化。熔融状态的二硝基氯苯经水洗碱洗后,即可送入成

品贮罐。

(2) 二硝基甲苯 二硝基甲苯是制备甲苯二异氰酸酯的重要中间体,后者用于制造聚氨酯泡沫塑料。

在两个串联的硝化釜中用混酸进行甲苯的连续二硝化时,2,4-与2,6-异构体的比例是80:20;如果利用邻硝基甲苯为原料进行硝化,则2,4-与2,6-之比是65:35。在低于0℃(最好是一35~一5℃)进行甲苯的二硝化,可使2,4-异构体的含量达到90%^[45]。在硝化过程中加入一些氨基磺酸或尿素以除去硝化剂中所含氮的氧化物,对于减少焦油副产物是有利的。向反应物中加入一定量磷酸可改进二硝基甲苯的质量。

(3) 2,5-二乙氧基-4-硝基-N-苯甲酰苯胺 2,5-二乙氧基-4-氨基-N-苯甲酰苯胺是一种重要的冰染色基(蓝色基BB),在其制备过程中包括两步硝化,都是用稀硝酸作硝化剂。由于稀硝酸对铁有严重的腐蚀作用,要求采用不锈钢釜或搪瓷釜反应器。



对二乙氧基苯的硝化是采用34% HNO₃在70℃反应,硝酸与对二乙氧基苯的摩尔比为1.5:1。

2,5-二乙氧基-N-苯甲酰苯胺的硝化是采用17% HNO₃在沸腾下反应,硝酸与酰化物的摩尔比为1.9:1。

8.8.2 萘及其衍生物的硝化

8.8.2.1 1-硝基萘 萘的硝化比苯容易得多,在制备1-硝基萘时,只需使用接近理论量的硝酸和含水较多的硫酸在50~60℃进行反应。

将研细的萘悬浮在30~40℃的1.7~3倍量的61~65% H₂SO₄中,逐渐加入混酸(HNO₃ 28~42%, H₂SO₄ 42~57%, H₂O 15~16%),硝酸过量1~3%。在硝化终了时温度达到52~62℃。分去废酸后用热水和碱溶液洗涤硝基物数次,以除去其中所含少量2,4-二硝基-1-萘酚副产物。有时尚需吹入蒸汽以除去少量未反应的萘。将熔融状态的硝化产物放到冷水中,即可得到粒状产品(其中含4~5% 2-硝基萘和3% 二硝基萘),可用于制取1-萘胺。

必须指出,在萘硝化时应尽量设法减少2-硝基萘的生成,因为在还原制1-萘胺时将同时得到具有致癌毒性的2-萘胺。据报道,用硝酸在乙腈中硝化只得到1-硝基萘,然而成本过高,未能实现工业化。

8.8.2.2 萘一、二和三磺酸的硝基衍生物 萘一、二和三磺酸的硝化产物是合成染料的常用中间体。通常是先进行萘的磺化,磺化产物不经分离即进行下一步硝化。得到的硝基磺酸或其磺酸盐易溶于水,一般采取加水稀释后加热脱硝的方法;然后再用石灰乳或碳酸钙中和

以除去硫酸,将制得的硝基萘磺酸镁盐还原成相应的氨基萘磺酸,由于后者的溶解度小得多,即可分离得到固体产品。有必要指出,按上述条件所制得的产品常常是几种异构体的混合物,应根据需要进行分离和精制。

当萘环中磺酸基个数增多,要求采用更剧烈的硝化条件,如萘一磺酸硝化时的废酸浓度约为70%;萘二磺酸硝化时是78%;而萘三磺酸硝化则为82%。此外,萘一磺酸的硝化只需加入理论量的硝酸,如果是萘三磺酸,则硝酸需过量10~20%。

8.8.3 萘醌及其衍生物的硝化

8.8.3.1 1-硝基萘醌 1-氨基萘醌是萘醌系重要中间体,过去采用汞盐催化磺化路线先制得萘醌-1-磺酸,然后再氨解得到1-氨基萘醌。这条路线的优点是产品质量好,最大缺点是容易造成严重的汞害,因而促进了人们对硝化路线的重视。伊万斯和傅雷(Evans, Frey)研究了萘醌用纯硝酸硝化的反应动力学,指出当萘醌在大大过量的浓硝酸中硝化是均相反应。反应物组成随时间变化的曲线见图8-13^[50]。

根据动力学研究,在萘醌环 α 位、 β 位引入硝基,以及进行二硝化时的活化能分别为 $E_{\alpha}=60.3\text{kJ/mol}$, $E_{\beta}=68.2\text{kJ/mol}$, $E_{\text{二}}=67.2\text{kJ/mol}$,三者的数值相差不大。这说明在制取1-硝基萘醌时十分容易伴随生成2-硝基萘醌和二硝基萘醌。升高温度可使硝化速度加快,但通过增长倍数比较可知,其中 β 位硝化和二硝化速度常数的增大倍数大得多,因此低温硝化有利于获得较多1-硝基萘醌。采用多釜串联或管式反应器可减少二硝基物的生成量;降低硝酸用量,或硝酸中水和氧化氮的含量增多,会使硝化速度显著下降。

早期的生产路线采用过量浓硝酸作硝化剂,后来发现有机化合物能与硝酸组成易爆炸的混合物,因而各国均相继改为混酸硝化法。所用的原料可以是萘醌,也可以是邻苯甲酰基苯甲酸(简称BB酸)。后者先在浓硫酸介质中高温下脱水闭环生成萘醌,不经分离即进行下一步硝化。例如,向硝化锅中加入含水量为10~15%的BB酸400kg, 98% H_2SO_4 1500kg,浓硝酸427kg,在150℃进行闭环反应2h,加水将硫酸浓度调节到80.5%,于40±2℃硝化8h,加水稀释,过滤,水洗,得1-硝基萘醌粗品^[51]。

产物中所含的副产物2-硝基萘醌和二硝基萘醌(其中主要是1,5-;1,8-;1,6-与1,7-四种异构体),一般是用亚硫酸钠溶液处理,使2-位硝基被磺酸基置换而溶于水;二硝基萘醌则是在硝基被还原成氨基以后再精制除去。

我国最初采用纯硝酸硝化法生产1-硝基萘醌,后来均改为非均相混酸硝化,通过不断改进工艺,产品质量已达到过去由磺化氨解路线制1-氨基萘醌的水平。近年来国外有的工厂由于萘醌硝化车间曾发生爆炸事故,又恢复汞盐催化路线,为了防止汞中毒的危害,在劳动保护和三废治理方面,采取了十分严格的安全措施。

8.8.3.2 二硝基萘醌 二硝基萘醌也是萘醌系重要中间体。生产方法之一是将萘醌溶于硫酸中,在25℃滴加混酸,最后升温到90℃,得到的硝化产物组成一般为1,5-40%;1,8-35%;2,6-、2,7-、2,5-和2,8-13.2%。此外,尚生成少量1-硝基萘醌、羟基萘醌、萘醌磺酸

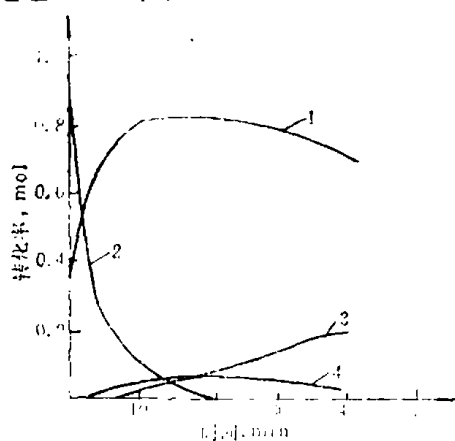


图 8-13 萘醌用浓硝酸硝化时的组成变化

1—1-硝基萘醌; 2—萘醌; 3—2-硝基萘醌;
4—2,6-二硝基萘醌; 萘醌20.8g; 硝酸250g
(N_2O_5 0.18%, H_2O 0.34%)

和焦油。常用的精制方法是用亚硫酸钠处理以除去2-硝基蒽醌和红色的羟基蒽醌。

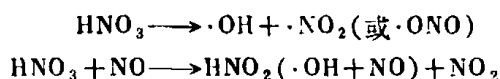
8.8.4 石蜡的硝化^(2,4)

硝基石蜡是有用的溶剂、添加剂、以及发动机和火箭的燃料。硝基石蜡与醛缩合可制得许多硝基羟基化合物，这些化合物在工业上有广泛的用途。

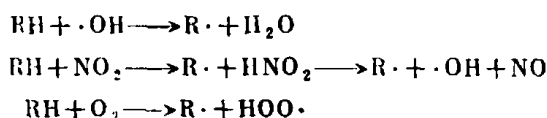
石蜡的硝化可分为气相硝化和液相硝化两种类型，都属于游离基反应。由于液相硝化的收率低，转化率亦较低，同时副反应多，在工业上的重要性不如气相硝化。

石蜡的气相硝化是一个相当复杂的游离基反应，可以举出以下五种类型的反应：

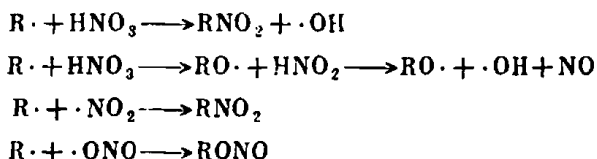
(1) 硝酸的反应



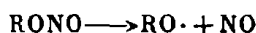
(2) 石蜡的反应



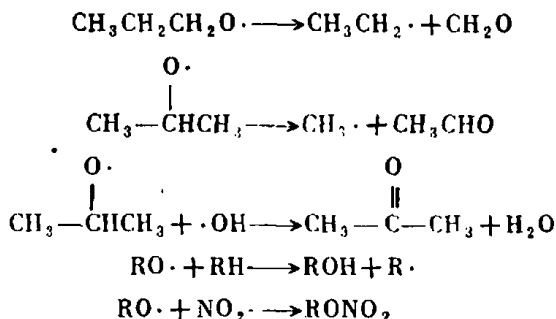
(3) 烷基游离基的反应



(4) 亚硝酸烷基酯的分解



(5) 烷氧游离基的反应



气相硝化工艺是硝酸蒸汽与烃类通过热的管子来完成，硝化温度为350~450℃。在较低的温度反应，则反应速度慢，需要增加管道长度；但温度过高，则副反应增多。因此，控制适当的温度和设计相应长度的反应管道，是提高收率和保证产品质量的重要前提。尽管如此，得到的气体仍是一个多组分的混合物，其中包括烃类、硝化剂、硝化产物和惰性气体等。在反应过程中，除了硝基置换氢以外，还会发生C-C断键，因此所制得硝基石蜡的碳原子数往往小于石蜡分子原来的碳原子数。在反应中硝酸不仅是硝化剂，同时也是氧化剂，因而除了硝化产物以外，还会产生一系列氧化产品，如甲醛，CO、CO₂等。在上述反应条件下，大约有60~80%的硝酸转化成硝基石蜡。按石蜡计算，收率约60~80%。

为了防止反应器中的温度失控，可采取下列措施：

(1) 加入过量的烃，使烃与硝化剂之比为4:1；

(2) 通入惰性气体,如水蒸气或氮;

(3) 选用有效的热交换设备,如使用小直径的铝管和熔盐浴,或采用流化床反应器;

(4) 利用反应热使硝酸汽化至反应温度。

向反应物中加入 O_2 、 O_3 、 Cl_2 或 Br_2 作为添加剂,可以提高转化率,但由于副产物增多,以及会使设备腐蚀加剧等,工业上并不采用这种方法。

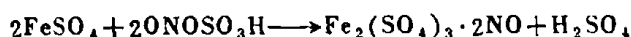
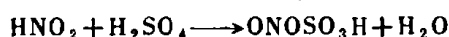
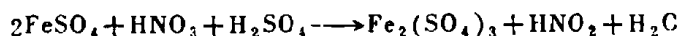
必须指出,硝基烃类属于危险品,其中多数是有毒物,而且大部分易燃易爆,因而在生产、储运和使用时,应高度重视安全。

8.9 分析控制和产品鉴定

8.9.1 硝化过程的控制

硝化过程的控制可以通过检测硝化剂和有机物组成两方面的变化来实现。

硝化剂中的硝酸用量是严格按照规定配比投料的,因此通过测定硝酸的含量,往往可判断出反应的进程。一种较常用的方法是取一定量的废酸,在过量硫酸中^[1]、15℃以下用 $FeSO_4$ 标准溶液滴定。当硝酸被全部还原成亚硝酸时,将生成三价铁的亚硝酸络合物,溶液呈红棕色时便是滴定终点。其化学反应式如下:



利用氧化-还原的电位变化来控制硝化过程是一种十分有效的手段。例如,用这种方法来控制2-萘磺酸的硝化时,可以使硝化周期从原来的16h缩短到5~6h。将它用于控制对二氯苯、苯甲酸、以及二硝基苯酚的硝化过程,可以使硝化剂的用量分别降低9%、29.5%和16%,而并不影响产品的质量。在萘-1,3,6-三磺酸硝化时,也可以采用氧化-还原电位进行控制^[52]。

有机原料和各种硝化异构体在薄层色谱展开时常常具有不同的 R_f 值,因此常被用来控制硝化过程和判断反应终点。测定硝化产物的凝固点,也是目前生产上较常用的控制方法。

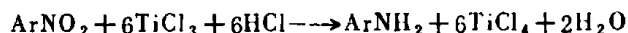
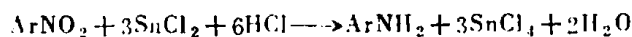
8.9.2 产物的分析鉴定

色层技术是分析硝基化合物的重要手段之一。例如,可以利用氧化铝柱来分离及定量测定萘的硝基衍生物;利用荧光硅胶薄板和选用适当的展开剂进行苯、萘及蒽醌系的多种硝基化合物的分离。通过在紫外灯下观察斑点位置,结合已知标样可以方便的对产物结构作出定性鉴定;如果再配合薄层扫描仪还可对产物的纯度进行定量分析^[53]。气相色谱可用来定量测定甲苯的硝化产物。由于分析所需的时间一般较短,也可用于硝化过程的控制。高效液相色谱在分析精细化工产品方面的应用日益增多,例如可用它来分析硝基萘醌和硝基蒽醌的纯度^[54]。

芳香族多硝基化合物在碱性介质中能与丙酮发生颜色反应,因而可以采用光电比色法来分析2,4-与2,6-二硝基甲苯的混合物^[55]。

色质联用技术可用来分析萘的二硝化产物中的异构体分配比例。采用红外光谱可以鉴定氯苯的硝化产物和甲苯的硝化产物。

一种经典的定量分析方法是利用二氯化锡或三氯化钛的标准溶液滴定硝基化合物,分别按以下反应式的定量关系计算出硝基的含量。



另一种经典分析方法是使用过量的锌粉，在酸性介质中将硝基还原成氨基，然后用重氮化法滴定氨基值，从而求出硝基含量。

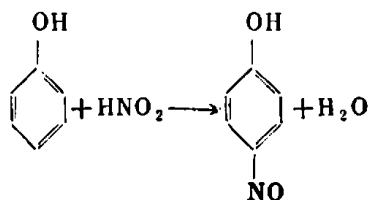
8.10 亚硝化

亚硝酸仅能与活泼的芳香化合物发生反应，因而其应用范围要比硝化窄得多。向芳环的碳原子上引入亚硝基的反应，常常局限于酚类和芳香叔胺类，而且主要得到对位取代产物。向芳香仲胺的环上引入亚硝基，通常是先制成N-亚硝基衍生物，而后在酸性介质中进行分子内重排。

8.10.1 酚类的亚硝化

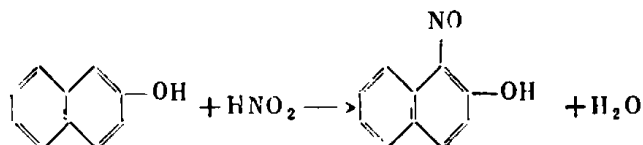
亚硝化反应一般都在低温下进行，如果温度超过规定限度，则不仅收率下降，而且影响产品质量。比较重要的中间体有对亚硝基苯酚和1-亚硝基-2-萘酚。

对亚硝基苯酚是制备硫化蓝的重要中间体。



苯酚水溶液在稀硫酸介质中在0℃左右与亚硝酸钠搅拌一段时间，即可得到对亚硝基苯酚的沉淀。

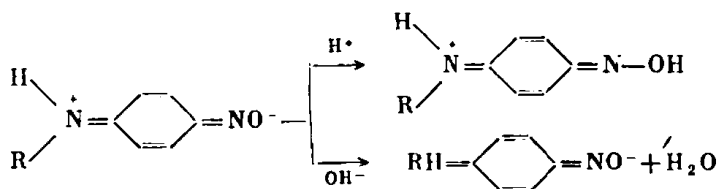
1-亚硝基-2-萘酚是制备1-氨基-2-萘酚-4-磺酸的中间产物，后者是制取含金属偶氮染料的重要中间体。



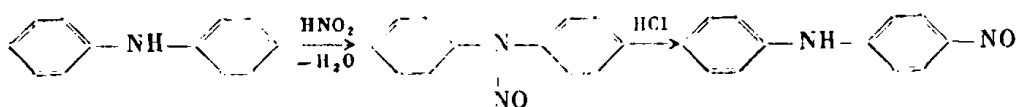
将稀硫酸在低温下慢慢加入到2-萘酚和含相等摩尔数NaNO₂的水溶液中，搅拌数小时后即可得到1-亚硝基-2-萘酚。

8.10.2 仲胺及叔胺的亚硝化

游离的芳仲胺亚硝基衍生物是以双极性离子的形式存在的，因而能够与酸或碱作用生成盐。

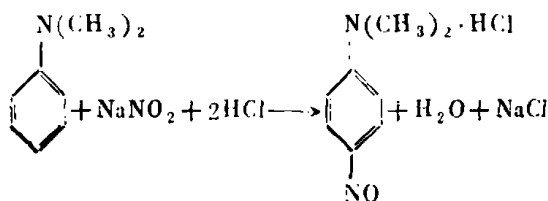


对亚硝基二苯胺是由二苯胺通过N-亚硝化再进行分子内重排制得的。



将 NaNO_2 与硫酸水溶液作用于溶在三氯甲烷中的二苯胺，然后加入甲醇盐酸进行重排，即可得到对亚硝基二苯胺。

N,N -二甲基苯胺盐酸溶液在 0°C 与微过量的 NaNO_2 溶液搅拌数小时，即可得到对亚硝基 N,N -二甲基苯胺盐酸盐。



参 考 文 献

主 要 参 考 文 献

- [1] 唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第四章, 化学工业出版社, 1984.
- [2] P. H. Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., chapt. 4, McGraw Hill Book Company, 1958.
- [3] Л. С. Эфрос, М. В. Горелых, *Химия и Технология Промежуточных Продуктов*, гл. 4, Издательство «Химия», 1980.
- [4] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 15, p. 841~853 (1981).

一 般 参 考 文 献

- [5] Henry Feuer, *The Chemistry of Nitro and Nitroso Compounds*, Pt. I and II, New York, Interscience, 1970.
- [6] J. R. Beck, *Tetrahedron*, 34, No. 14, 2057 (1978).
- [7] Kameo T, et al, *J. Chem. Soc. Jap. Chem. a Ing. Chem.* [1], 122~130 (1974).
- [8] U. S. P., 2948759 (1960); C. A., 55, 3544d (1961).
- [9] D. B. P., 2249373 (1974); C. A., 81, 13324 (1974).
- [10] U. S. P., 4028425 (1977); C. A., 87, 134448 (1977).
- [11] Mare and Ridd, *Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation*, chapt. 5, Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [12] W. S. Tolgyesi, *Can. J. Chem.*, 43, 343 (1965).
- [13] S. R. Hartshorn, et al, *J. Chem. Soc. B.*, 2454 (1971).
- [14] H. H. 伏洛茹卓夫, 熊欣润等译, 中间体及染料合成原理, 第4版, 110~113, 高教出版社, 1958.
- [15] L. F. Albright and C. Hanson, *Industrial and Laboratory Nitration*, chapt. 4; chapt. 5, American Chemical Society, 1975.
- [16] *ibid*, chapt. 8.
- [17] *ibid*, chapt. 20; chapt. 21.
- [18] 翁绍琳, 染料工业生产中的技术问题, 1986, 大连 (未发表).

- [19] U. S. P., 2791617 (1957) .
- [20] 化工部科技局, 染料工业, [5], 1(1979).
- [21] U. S. P., 4496782 (1985) .
- [22] G. Davis, N. Cook, Chemtech, 7, No. 10, 626 (1977) .
- [23] 姚蒙正, 刘月善, 大连化工, [4], (1983).
- [24] U. S. P., 4091042 (1978).
- [25] U. S. P., 4453027 (1984).
- [26] 李树德, 姚蒙正, 染料工业, [1], 20 (1987).
- [27] 南京化工厂, 国外硝基苯生产技术进展 (1980).
- [28] C. A., 101, 170910 (1984).
- [29] U. S. P. 3928457 (1975).
- [30] H. S. P., 4426543 (1984).
- [31] Eur. P. 78247 (1983).
- [32] U. S. P., 4123466 (1978).
- [33] U. S. P., 4347389 (1982).
- [34] U. S. P., 4107220 (1978).
- [35] Ger. Offen, 2713262 (1977) .
- [36] 真锅修, 龟尾贵, 染料と薬品, 19, No.6, 154 (1974)
- [37] 祁国珍, 王贤教, 染料学术论文摘要集, 109, 第四届染料学术报告会, 1987(芜湖).
- [38] Б. Е. Берман, Промышленный Синтез Ароматических Нитросоединений и Амминов, 96~110, Издательство «Химия», 1964.
- [39] 陈大昌等, 上海化工, [6], 14 (1978).
- [40] U. S. P., 4270013 (1981) .
- [41] J. P., 85, 233039 (1985); C. A., 104, 168102 (1986) .
- [42] Н. Н. Ворожцов мл., Хим. Пром., 6, 21 (1947) .
- [43] Ger. Offen, 2517435; 2517436; 2524747 (1976) .
- [44] 史英杰, 染料工业, [5], 6 (1982) .
- [45] U. S. P., 4021498 (1974).
- [46] K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 3, p. 106~109, Academic Press, 1970.
- [47] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 15, P. 929 (1981) .
- [48] J. Nishino, et al, J. Syn. Org. Chem. Japan, 34, No. 4, 232~235 (1976).
- [49] U. S. P., 3708546 (1973); C. A., 78, 58008 (1973) .
- [50] 同文献15, 第16章.
- [51] a. 林雨佳, 染料工业, [6], 1(1978); b. 张雯, 非汞路线制备1-氨基蒽醌, 1980年染料学会论文(青岛); c. 上仲搏著, 张鹤译, 染料工业, [6], 51 (1988) .
- [52] C. A., 89, 181213 (1978); C. A., 91, 5032 (1979) .
- [53] 张若衡, 姚蒙正, 大连工学院学报, 24, No.2, 71 (1985) .
- [54] 王结成, 染料工业, [2], 31 (1983); 陈骅, 染料工业, [4], 27 (1988) .
- [55] А. Я. Каминский и др., Жур. Анал. Хим., 21, 1380 (1960) .

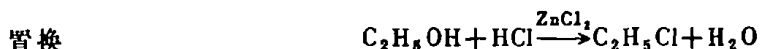
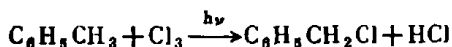
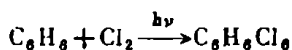
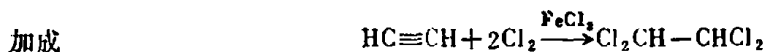
第九章 卤 化

9.1 概 述

向有机分子中引入一个或一个以上卤原子的反应称为卤化。氟、氯、溴、碘虽然同属卤素，但其性质存在较大差异，因而其合成方法有很大区别。原料的性质，以及所要制备产物的结构，常常对卤化方法的选择有密切关系。

氯碱工业在生产烧碱的同时联产得到大量氯气，促进了人们对氯化反应的研究和重视。大批氯化产品如氯乙烷、四氯乙烯、氯苯等具有广泛的工业用途。溴的资源相对较少，然而溴化物常常具有某些功能性用途，如，许多含溴化合物可作为性能优良的阻燃剂；向染料和药物分子中引入溴原子，可改进染料和药物的性能；此外，溴化物中的溴原子比较活泼，较易为其他基团置换，这一性质常被应用于精细化工产品的有机合成。氟的自然资源较广，许多氟化物具有突出的优点，例如，氟代烃类是近年来新开发的新型表面活性剂；含有一个或多个氟原子的卤烃(商品名氟里昂)是一种常用的致冷剂；含氟染料常常具有许多优异的应用性能等，因此近年来人们对含氟化合物的合成十分重视。碘的价格昂贵，资源也比其他几种卤素少得多，相对氯化、溴化和氟化而言，它的应用范围要小得多。

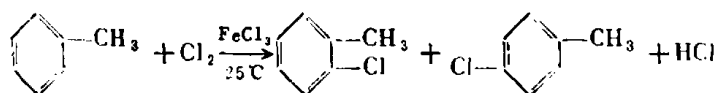
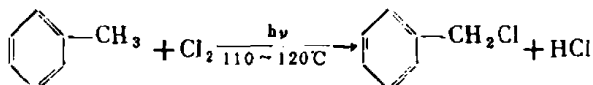
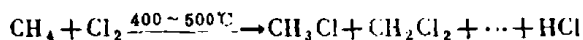
引入卤原子的方法主要有加成、取代和置换已有取代基(如羟基或磺酸基)三种类型。以氯化反应为例：



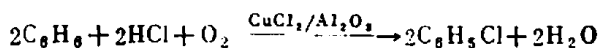
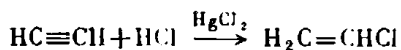
从以上反应式中可以看出，在完成卤化反应时除了加入特定的卤化剂以外，常常还需加入适当的催化剂或活化剂。光能、热能或游离基引发剂(如过氧化二苯甲酰)都是活化剂，它将使少量卤分子均裂为卤原子，从而开始游离基卤化反应。

如果按所用氯化剂分类，常用的氯化方法如下：

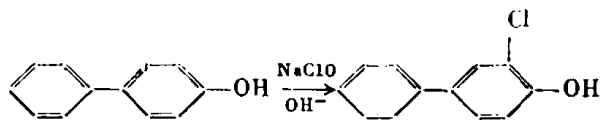
(1) 氯气作氯化剂



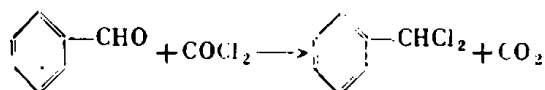
(2) 氯化氢作氯化剂



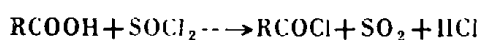
(3) 次氯酸钠作氯化剂



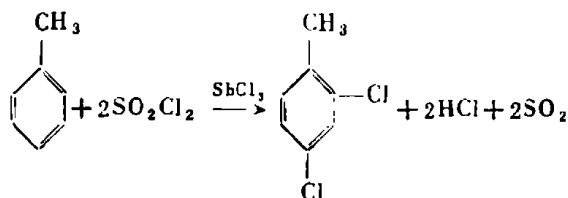
(4) 光气作氯化剂



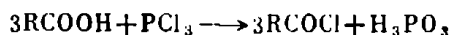
(5) 氯化亚砷作氯化剂



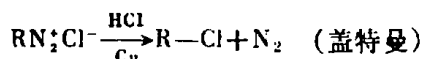
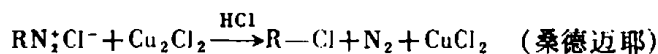
(6) 硫酰氯作氯化剂



(7) 三氯化磷作氯化剂



(8) 用桑德迈耶反应或盖特曼反应制备氯化物



溴化方法常常与氯化相似，如可以用溴、溴化物、溴酸盐以及次溴酸盐代替相应的氯化物作溴化剂，也可以用桑德迈耶反应或盖特曼反应制取溴化合物。

在酚类溴化时常常是将溴溶在水中作为溴化剂。向溴的水溶液中加入溴化钾，由于发生下面的平衡反应，从而可以增大溶液中溴的溶解量。

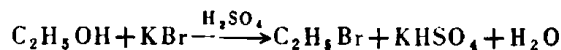


溴在有机溶剂（醋酸、氯仿、四氯化碳）中的溶液是缓和的分子溴化剂。

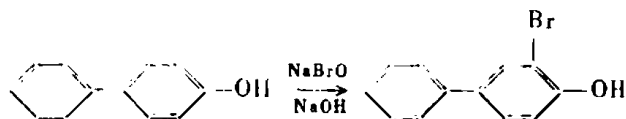
(1) 用溴作溴化剂



(2) 用溴化钾作溴化剂



(3) 用次溴酸钠作溴化剂

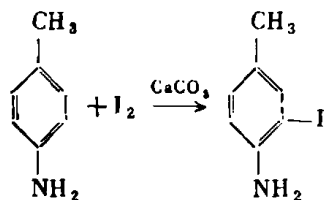


氯化与溴化都是不可逆反应，而碘化则是可逆反应，要使反应进行完全，必须设法移除

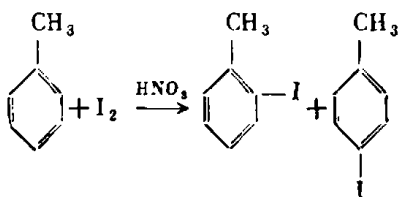
反应中生成的碘化氢。

常用的碘化剂有以下几种：

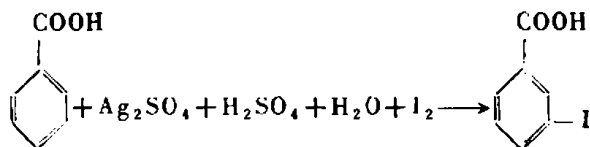
(1) 元素碘



(2) 碘与氧化剂

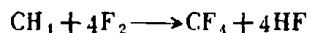


(3) 碘正离子

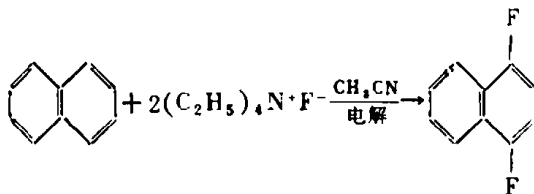


氟分子的键能较弱（约154.9kJ/g键），容易均裂成氟原子，而其电离电位则很高，极难形成氟正离子，因此直接氟化反应是快速的游离基反应。氟化反应的反应热很大，容易使有机分子产生断键，增加了反应的复杂性。可以举出以下一些较重要的氟化方法。

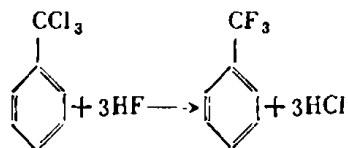
(1) 用惰性气体(如N₂)稀释的气态氟作氟化剂



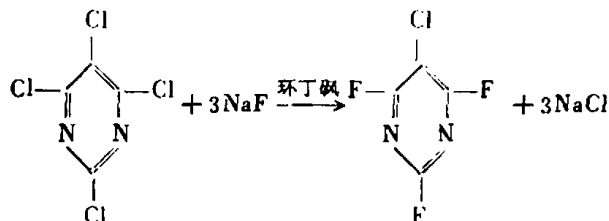
(2) 用电解法氟化



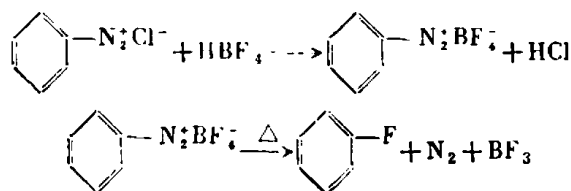
(3) 用氟化氢作氟化剂



(4) 用碱金属氟化物氟化



(5) 利用重氮盐制取芳香氟化物(希曼反应)



9.2 卤化热力学、动力学与反应历程

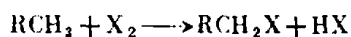
9.2.1 卤化热力学

对于某一个化学反应,由键的生成能之和减去键的裂解能之和,可以近似求出该反应的反应热,所求得数值的负值即为此反应的 ΔH 值。表9-1列出几个相关的键能数据。

(1) 取代卤化 在烃类的取代卤化反应中,氟化是高放热反应,氯化是放热反应,溴化为中等放热,而碘化则是吸热反应。在所有温度条件下,氟化、氯化和溴化反应都有利于向右方进行,而碘化反应则恰好相反。以下给出在25℃时烷烃取代卤化的 ΔH 数值,所有原料及产物均为气态和常压。

表 9-1 25℃时的某些键能数据 (kJ)

键 的 类 型	F	Cl	Br	I
X—X	154.9	242.0	193.0	152.0
H—X	618.0	430.8	365.9	299.8
C—H	434.6	278.8	221.9	162.0
C—C	235.3	I—Br		179.6
C=C	401.1	I—Cl		213.5
C≡C	521.3	Br—Cl		220.6
C—H	367.2	Cl—F		361.7
H—H	434.6			

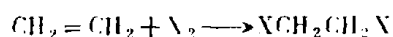


$-\Delta H_{25^\circ\text{C}}$
(kJ/mol X_2)

X=F	460.5
X=Cl	104.7
X=Br	33.5
X=I	-50.2

脂肪化合物氯化时的 ΔH 值随键长增加有所增大,芳香化合物取代氯化的 ΔH 值较高。

(2) 加成卤化 不饱和烃类的加成卤化对于所有的卤素都是高放热反应,反应均有利于向右方进行(碘化反应指在50℃以下),下面列出其 ΔH 数值。



$-\Delta H_{25^\circ\text{C}}$
(kJ/mol X_2)

$\text{X}=\text{F}$	544.3
$\text{X}=\text{Cl}$	167.5
$\text{X}=\text{Br}$	92.1
$\text{X}=\text{I}$	16.7

采用HX为卤化剂时的放热量比用 X_2 时要小，只是所有用HX的反应都是可逆反应。

9.2.2 卤化动力学

反应速度常数与活化能之间的关系常常可以用阿累尼乌斯公式来表示。

$$k=Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 k 是速度常数， A 是频率因子， E 是活化能。 E 值越小，则反应速度越快。对于两个竞争反应来说，即使二者的活化能仅相差1kJ，由于是指数关系，活化能较低的反应将明显占优势。某些复杂反应的活化能可以采用量子力学方法进行计算，但所得数值的误差较大。

9.2.2.1 脂肪烃氯化动力学 表9-2与表9-3归纳了若干脂肪烃氯化的文献数据^①。

从这两个表中可以总结出以下六条规律。

(1) 饱和碳上的氢的取代氯化速率大于不饱和碳上氢的取代氯化速率。将乙烷和丙烷的

表 9-2 脂肪烃及氯代脂肪烃的氯化数据^①

烃 类	240℃	280℃	320℃	360℃	400℃
乙 烷	19	85	95		
丙 烷	18	97			
生成1-氯丙烷	9				
生成2-氯丙烷	9				
乙 烯	11	60		大 量	大 量
取 代	1	8		大 量	大 量
加 成	10	52		小 量	小 量
丙 烯	26	80		大 量	大 量
取 代	10	50		大 量	大 量
加 成	16	30		小 量	小 量
氯乙烷	7	26	59	96	100
生成1,1-二氯乙烷			47		
生成1,2-二氯乙烷			12		
氯乙烯	12	47	72	84	90
取 代	0	1	19	54	84
加 成	12	46	53	30	6

①表中数据是指 Cl_2 :原料: N_2 或 $\text{CO}_2=1:2:3$ (摩尔比)，在总流速为300ml/min时参加反应的氯的百分数。

表 9-3 氯丙烷与氯丁烷的氯化数据^①

氯 烃	200 ~ 208℃	260℃	312 ~ 319℃	340℃	380 ~ 383℃
正氯丙烷					
生成1,1-二氯丙烷		14		6	34
生成1,2-二氯丙烷		24		4	0
生成1,3-二氯丙烷		14		7	36
异氯丙烷					
生成1,2-二氯丙烷	40		22		21
生成2,2-二氯丙烷	50		32		64
正氯丁烷					
生成1,1-二氯丁烷	15		17		10
生成1,2-二氯丁烷	14		0		0
生成1,3-二氯丁烷	59		43		23
生成1,4-二氯丁烷	40		38		17
仲氯丁烷					
生成1,2-二氯丁烷	0		0		0
生成1,3-二氯丁烷	31		33		32
生成2,2-二氯丁烷	19		22		22
生成2,3-二氯丁烷	30		16		0

① 表中数据是根据实验得到的产品的重量 (g)。

氯化速率与乙烯和氯乙烯的氯化速率相比较,这一结论是明显的。因此,当石蜡和烯烃的混合物一起进行氯化,尤其是在温度高于300℃时,占优势的是石蜡的取代氯化。当丙烯在350℃氯化时,得到高收率的烯丙基氯。采用量子力学方法计算饱和氢与不饱和氢发生取代氯化的活化能分别是125.6kJ和188.4kJ,与上述结论一致。

(2) 在高温下氯化时,饱和碳上的取代氯化速率大于双键加成氯化速率;在低温下氯化,

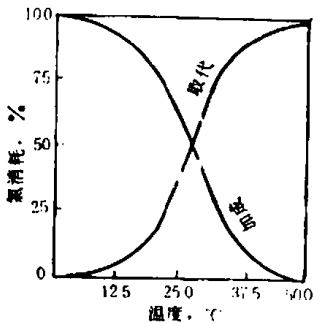


图 9-1 丙烯氯化时加成反应与取代反应之比

则正好相反。图9-1是丙烯在进行气相氯化时温度对两种不同类型氯化反应的影响。由图中曲线可见到一个转折点温度。当氯化反应超过此温度时,占优势的是取代氯化,随着碳链增长,此转折点的温度将降低。

(3) 双键的加成氯化速率大于不饱和碳上的氢的取代氯化速率。除了表中给出的数据以外,按照理论计算,乙烯加成氯化的活化能是105.5kJ,而乙烯氢取代氯化的活化能则为181.7kJ。

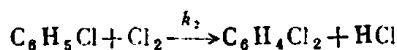
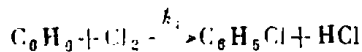
(4) 处在氯的α位氢的取代氯化速率,与该碳原子未氯化前氢的取代氯化速率大体相同。例如,氯乙烷在260℃和280℃氯化时,反应主要在1-碳原子上进行。

(5) 处在氯的β位氢的取代氯化速率明显小于连接氯的碳原子未氯化前氢的取代氯化速率。

(6) 处在氯的γ位氢的取代氯化速率与连接氯的碳原子未氯化前氢的取代氯化速率相近。处在氯的δ位或距离更远的氢,则取代氯化速率与有无氯原子的存在关系不大。

9.2.2.2 芳烃环上氯化动力学

(1) 苯的氯化 苯的核上取代氯化是典型的连串反应,其反应式为



1920年布里翁(Bourion)发表了苯的氯化动力学方程式。

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1 [\text{C}_6\text{H}_6] [\text{Cl}_2] = k_1 c(a-x) \quad (9-1)$$

$$v_2 = \frac{dy}{dt} = k_2' [\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}] [\text{Cl}_2] = k_2' c(x-y) \quad (9-2)$$

式中 a ——苯的初始浓度(纯苯 $a=1$)，mol/L；

x ——已反应苯的浓度，mol/L；

$(a-x)$ ——未反应苯的浓度，mol/L；

y ——二氯苯的浓度，mol/L；

t ——时间，min；

c ——氯的浓度，mol/L；

k_1, k_2' ——一氯化二氯化的速度常数，L/mol·min；

v_1, v_2 ——一氯化二氯化反应速度，mol/L·min；

$(x-y)$ ——氯苯的浓度，mol/L。

令 $\frac{k_2'}{k_1} = K$ ，将式(9-1)和式(9-2)进行整理，可得到以下关系式。

$$y = x - \frac{(a-x)}{(1-K)} \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{1-K} - 1 \right] \quad (9-3)$$

令 $(a-x) = X_a$ ， $(x-y) = X_c$ ，则可将式(9-3)改写成

$$X_c = \frac{a^{1-K}}{1-K} \cdot X_a^K - \frac{X_a}{1-K} \quad (9-4)$$

取一次导数等于零，求得

$$X_c = aK^{\frac{K}{1-K}} \quad (9-5)$$

当温度为25℃时， $K=0.118$ ，可按式(9-5)求出当氯苯含量为最大值时，氯化液组成是氯苯73.5%、苯6.1%、二氯苯20.4%(%重)。氯化温度升高， K 值有所增大。搅拌效果不好，也会使 K 值增大。图9-2是苯在间歇氯化时的产物组成变化曲线，它具有一般连串反应的共同特征。

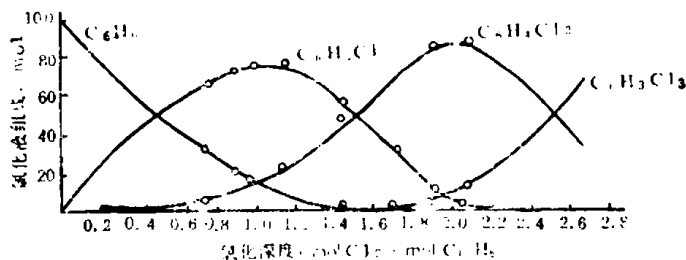


图 9-2 苯在间歇氯化时的产物组成变化

继布里翁以后,又有许多人对苯的氯化动力学进行了研究,并提出了几种不同的动力学方程式。1976年贝尔格(Berg)和韦斯特连柯(Westerink)对这些工作进行了系统归纳,并深入研究了微量水分对苯的氯化速度的影响,提出了 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 是活泼催化剂的新见解。他们

证明当三氯化铁与水的摩尔比1:1时,氯化速度达到最大值;若水含量继续增多,则氯化速度急剧下降^[5]。给出的动力学方程式是

$$v=k_2[\text{Cl}_2][\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}] \tag{9-6}$$

需要指出,以上研究工作是在苯大大过量条件下进行的,在动力学方程式中苯的浓度已被合并到常数项中。图9-3是 $[\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}]$ 的浓度随着水量增加而迅速下降的变化曲线。

表9-4是苯、联苯、萘及菲在醋酸中、在15℃、20℃、25℃及30℃氯化的速度常数和相应的活化能数据^[6]。

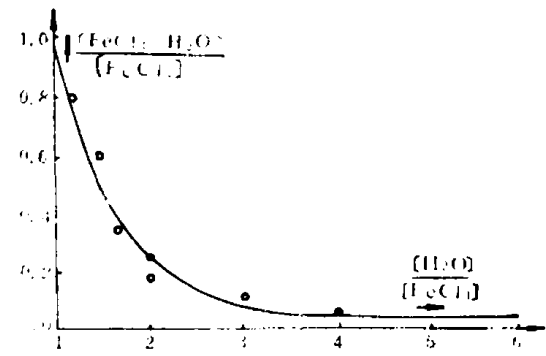


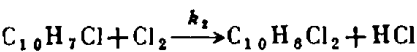
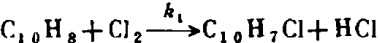
图 9-3 $[\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}]$ 含量与 FeCl_3 中含水量的关系

表 9 4 几种芳烃在不同温度下氯化的速度常数和活化能

烃 类	(ArH) mol	(Cl_2) mol	速 度 常 数 $\text{L/mol}\cdot\text{s}$				E_a kJ/mol
			k_{15}	k_{20}	k_{25}	k_{30}	
苯	0.5	0.04	3.8×10^{-7}	6.8×10^{-7}	1.2×10^{-6}	2.2×10^{-6}	83.7
联 苯	0.2	0.04	3.32×10^{-4}	5.19×10^{-4}	8.62×10^{-4}	1.25×10^{-3}	62.0
	0.1	0.02	—	5.25×10^{-4}	—	1.33×10^{-3}	—
萘	0.04	0.04	3.72×10^{-2}	5.21×10^{-2}	7.30×10^{-2}	1.03×10^{-1}	48.1
菲	0.01	0.002	3.10×10^{-1}	4.55×10^{-1}	—	—	—
	0.05	0.002	3.24×10^{-1}	4.95×10^{-1}	5.91×10^{-1}	7.94×10^{-1}	44.0

由表中数据可以看出,随着芳烃的活泼性增加,活化能降低。

(2) 萘的氯化 萘的氯化产物比苯复杂,一氯化时可得到1-氯萘与2-氯萘两种异构体;二氯化时则有十种异构体,在进行动力学研究时将其简化为一氯化与二氯化两个方程式^[7]。



研究结果表明萘的氯化动力学与苯相似,一氯化速度约为二氯化的9.9倍。

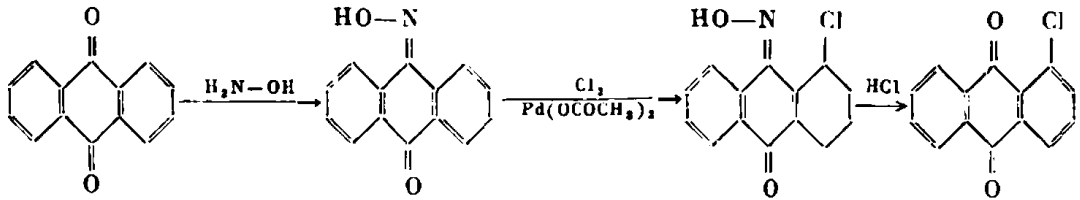
(3) 蒽醌的氯化 利用高效液相色谱可以从蒽醌的直接氯化产物中分离出26种氯化产物^[8]。根据不同条件下氯化产物的组成变化,得出以下一些重要结论:

①在苯和萘的氯化过程中,氯化速度常数随着引入氯原子数目的增加而变小;蒽醌在浓硫酸介质中直接氯化时,随着蒽醌环上氯取代数目的增多而反应速度常数出现不同程度的增大,其原因尚不清楚。因此,采用蒽醌直接氯化法难以得到高收率的1-氯蒽醌。

②蒽醌在浓硫酸中100℃氯化。当用碘作催化剂时,环上α位的活泼性大约比β位高5倍;

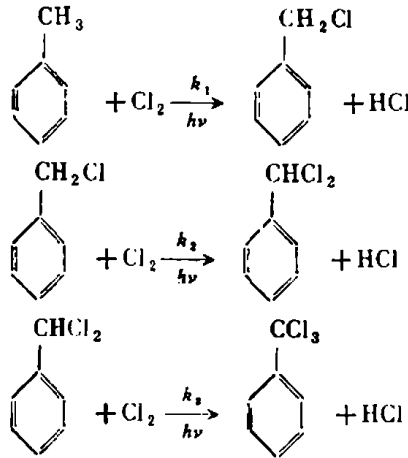
改用醋酸钼作催化剂，反应速度减慢，但 α -位选择性增强， α 位的活泼性比 β 位约高10倍。

③先使蒽醌与羟胺反应得到单肟或双肟^[9]，再以肟为原料在醋酸钼存在下氯化，可使反应趋向于停止在一氯化阶段，这时 α 位选择性更好。但氯化完成后，应该水解脱肟。本方法的缺点是步骤繁多，氯化速度显著减慢，因此实际应用价值不大。



9.2.2.3 芳烃侧链氯化动力学 芳烃氯化动力学研究表明，在有催化剂存在时，芳环上的取代氯化要比环上加成或侧链氯化快得多，因此，在催化剂存在下氯化，只能得到环上取代产物。而在光照、加热、或引发剂存在下通氯，侧链氯化又比环上加成氯化快得多。因此，只要反应条件选择适当，可使芳烃氯化反应按照所要求的方向进行。

在光照、加热或引发剂存在下的芳烃侧链氯化属于游离基反应，同时也是一个连串反应。例如，甲苯在光照下进行氯化，包括以下三个反应：



哈林(Harling)与诺尔(Knol)在进行甲苯侧链氯化的动力学研究时，采取向反应器中大量通氯的方法，使反应液始终为溶解的氯所饱和，从而可把氯的浓度看作常数，将此反应简化为假一级反应，即反应速度仅与甲苯及其侧链氯化物的浓度有关^[10]。在此基础上分别求出采用不同光源和温度时的 k_1 、 k_2 和 k_3 数值。表9-5是部分实验数据。

表 9-5 不同温度和光源条件下甲苯侧链氯化的速度常数

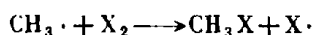
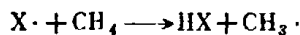
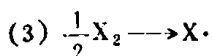
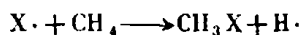
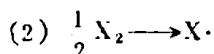
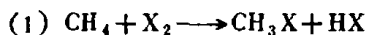
光 源	k_1		k_2		k_3	
	40℃	100℃	40℃	100℃	40℃	100℃
黑 暗	—	0.21	—	0.035	—	0.006
黄 光	0.9	0.73	0.11	0.12	0.013	0.002
蓝 光	10.7	5.2	1.3	0.85	0.15	0.15
紫外光	6.0	3.2	0.71	0.53	0.083	0.003

表9-5数据表明，在黑暗中40℃时不能使氯分子解离成游离基，因此反应不能进行；在

光照下反应进行,而且40℃时的侧链氯化速度明显大于100℃(指 k_1 、 k_2),原因是低温时氯气在反应液中的溶解度较大;蓝光与紫外光的波长短,能量较高,有利于氯分子的均裂,因而反应速度加快。

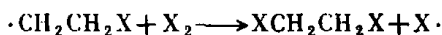
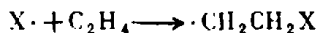
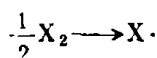
9.2.3 卤化反应历程

9.2.3.1 脂肪烃卤化的反应历程 当甲烷或石蜡进行取代氯化时,存在三种可能的反应历程。现以甲烷的氯化为例进行说明。



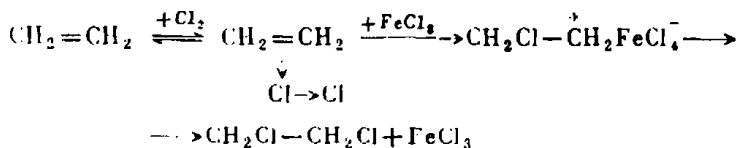
氧的存在对于上述反应有强烈的阻碍作用,由此推断,它属于游离基反应历程。采用量子力学方法按历程(2)与历程(3)分别估算其反应活化能数值,并与实验数据对照,证明脂肪烃的取代卤化主要按历程(3)进行。

烯烃在气相中进行加成卤化的反应同样受到氧的强烈阻碍作用,因而提出以下游离基反应历程。

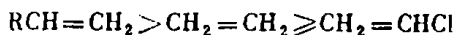


根据量子力学计算,乙烯加成氯化的活化能明显低于乙烯的取代氯化活化能,因此加成氯化应当优先进行。这一理论推断与实验事实是一致的(参看9.2.2.1)。

然而,当烯烃的卤化反应在液相中进行时,则不再是游离基历程,它不需要光照或加入化学引发剂,在低温下便可顺利反应;而加入路易氏酸作催化剂(如 FeCl_3)则可加速反应,因此该反应属于亲电加成历程。在反应过程中形成 π 络合物和 σ 络合物。以乙烯的液相加成氯化为例,其反应历程如下:

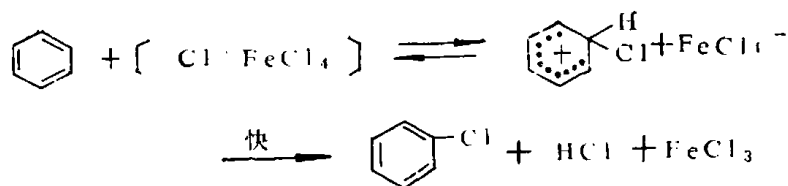


烯烃活泼性高低取决于其正离子中间产物的稳定性。烯烃活泼性顺序如下:

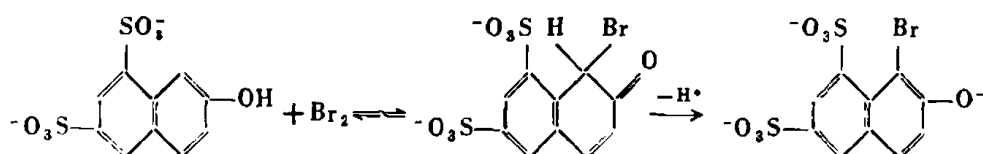


9.2.3.2 芳烃环上卤化的反应历程 芳烃环上取代卤化通常是以金属卤化物作催化剂,向芳烃中通入氯气而实现的。以工业上最常用的 FeCl_3 为例,其反应历程如下:



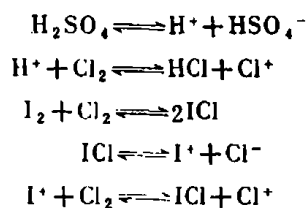


一般情况下卤化反应没有同位素效应，即脱质子是快速阶段。然而当G酸(2-萘酚-6,8-二磺酸)溴化时，则由于脱质子过程受到8位磺酸基的空间位阻，表现出明显的同位素效应，使脱质子成为反应速度的控制阶段。

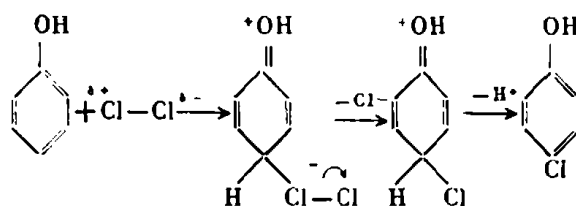


苯氯化时，由于催化剂的需要量很少，微量三氯化铁能溶解在苯中，因此苯的氯化属于均相催化反应。当苯中的三氯化铁浓度达到0.01%(重)时，便可满足反应的需要。进一步提高苯的质量，其浓度还可降低到0.002~0.004%^[11]。有必要指出，近期研究工作证明，催化剂的活泼质点应为 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (参看9.2.2.2)。

除了用金属卤化物作催化剂外，有时也采用硫酸和碘作催化剂，它们的作用原理是产生氯正离子，可用以下反应式来表示。



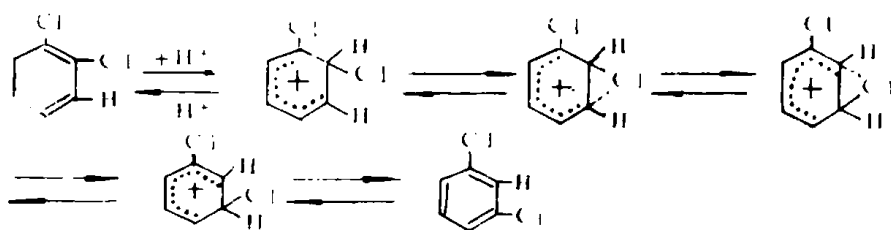
对于胺类、酚类以及多烷基苯等活泼物质的氯化反应，不需要外加催化剂，攻击质点就是氯分子本身，其反应历程如下：



不同氯化剂在进行环上氯化时的活泼顺序是：



9.2.3.3 芳香氯化物的异构化 研究芳香氯化物的异构化条件及其反应历程，有助于制取某些有价值的产品。已知在氯化氢存在下三氯化铝是一种良好的异构化催化剂，可以将邻二氯苯或对二氯苯异构化成难以由直接氯化法制得的间二氯苯。通过示踪原子对此反应进行研究，证明此异构化反应为分子内位移历程^[12]。



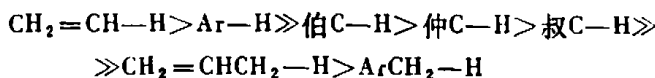
采用相似的方法也可将1-氯萘异构化得到2-氯萘。

甲苯环上氯化时由于邻、对位定位效应很强（参看表9-6），难以得到间氯甲苯，采用硅酸铝盐催化剂在固定床反应器中、2~6MPa和液相非临氢状态下，将含量在98%以上的邻氯甲苯进行异构化，可使产物中邻氯甲苯的含量降到45~55%，间氯甲苯的含量达到45~55%^[13,14]。

9.3 取代氯化

氯气的来源丰富，价格较低，工业上许多氯化产品均采用氯气作氯化剂。但是为了产品质量上的需要，其他氯化剂也有一定应用，但相对少得多。

取代氯化是合成有机氯化物最重要的途径，主要包括脂肪烃取代氯化、芳烃侧链取代氯化及芳烃环上取代氯化。取代氢的位置与C—H键断键的能量有关，其能量顺序如下：



而取代氢的相对活泼性顺序则正好相反，即侧链取代最容易发生。

9.3.1 脂肪烃的取代氯化

前已指出，脂肪烃取代氯化乃是游离基反应，一旦氯分子受到激发产生一定量的活泼氯原子后，反应便会迅速发生。例如，从图9-4丙烷与氯的摩尔比对氯化速度影响的曲线图中可以看到，反应是以燃烧甚至爆炸速率进行的，一分钟之内即可使丙烷几乎全部消失。因此必须采取有效措施，才能保证安全生产，下面提出一些使反应缓和的办法。

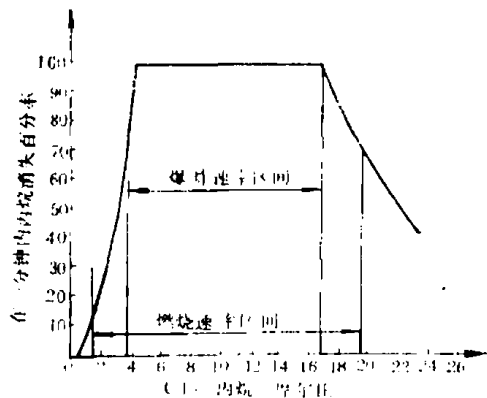
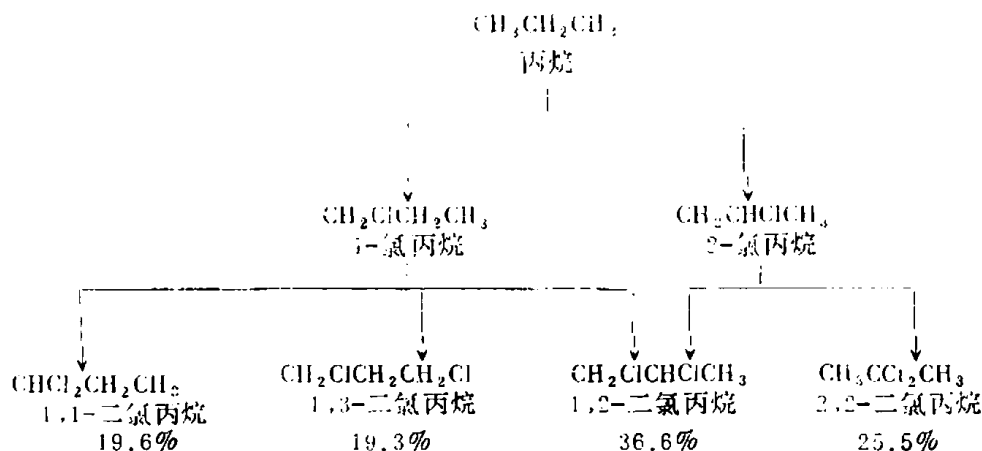


图 9-4 氯与丙烷的摩尔比对氯化速度的影响

- (1) 采用大过量的烃类蒸汽。
- (2) 在稀释气（如氮、循环气等）的存在下进行反应。
- (3) 将反应气体通入某种惰性溶剂中。
- (4) 先采用一种反应缓和的卤素作反应剂，然后再用氯去置换此卤原子。
- (5) 分段进行卤化，每段仅加入部分卤化剂。

以丙烷的氯化为例，当丙烷在150~250℃、及压力下进行二氯化时，将得到四种二氯丙烷异构体。



石蜡氯化是脂肪烃取代氯化的一个重要应用方面,按其用途不同,石蜡氯化的工业产品有几种不同的规格。13-氯化石蜡中的含氯量为12~14%,它是由煤油或石油中的 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{16}$ 馏分氯化得到的。产物是一种混合物,主要是仲一氯烷烃,还含有部分伯氯异构体和二氯衍生物,可用来合成烷基芳基磺酸盐型的表面活性剂。液体氯化石蜡的含氯量在40~49%之间,被用作聚乙烯的增塑剂和润滑油的添加剂。含氯量达70~72%的固体氯化石蜡可作为阻燃剂添加到塑料或合成橡胶制品中。后二种氯化产品是以软石蜡或固体石蜡为原料氯化得到的。多氯石蜡的生产可采用外冷式间歇氯化器(参看图9-7a)。

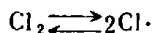
将氯气以一定速度通到液体石蜡中,由于是放热反应,要求通过冷却装置使温度保持在90~100℃。氯气和氯化氢都对金属设备有腐蚀性,应考虑设备材质的防腐。生产上常常采用紫外光照射来引发反应。在制备含氯量达70%的多氯石蜡时,要求氯化反应在溶剂存在下进行,反应完成后回收溶剂和粉碎所制得的产品。

9.3.2 芳烃侧链的取代氯化

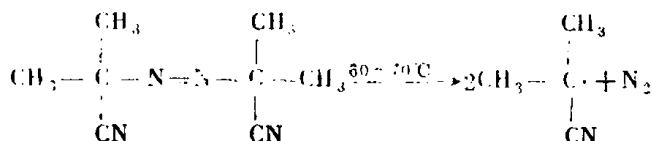
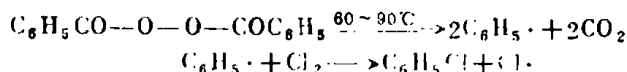
芳烃侧链取代氯化也是游离基反应,氧气的存在将阻碍反应进行,而光照、加热或加入引发剂将起促进作用。以甲苯的侧链氯化为例,其产品有苄基氯、 ω -二氯甲苯和 ω -三氯甲苯。苄基氯是常用的烷化剂, ω -二氯甲苯和 ω -三氯甲苯可用来制苯甲醛和苯甲酰氯。

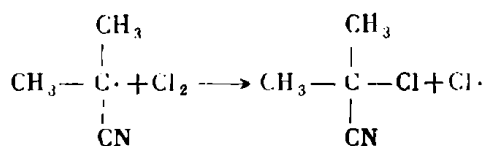
与一般游离基链锁反应一样,侧链氯化反应由链的引发、链的传递和链的终止三步组成。

(1) 链的引发 氯分子的热解离能为242.8kJ/mol,光解离能为250.0kJ/mol,前者要求温度大于100℃,后者要求光的波长 $\leq 4875 \times 10^{-10}\text{m}$ (4875Å)。氯化时的光量子产率随温度升高而增大,如在一80℃时每吸收一个光量子只有25个氯分子参加反应,而在20℃时则光量子收率达到 8×10^4 。



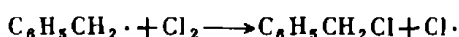
除了光能和热能以外,常用的引发剂有过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈,它们的作用原理可以用反应式表示。



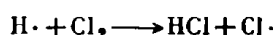
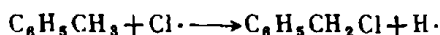


由于这些引发剂具有爆炸性，生产上不常采用。近年来报道了一种新的引发剂，它是三氯乙醛的 α, α -二羟基过氧化物的二乙酰基衍生物 $[\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}(\text{O}-\text{OCOCH}_3)_2]$ 。这种引发剂的优点是比较安全，对于碰撞或摩擦不敏感，在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 进行甲苯的氯化，苧基氯的收率可达90%^[15]。

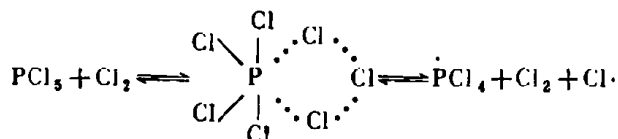
(2) 链的传递 由上述方法之一生成的氯原子，按下述方式进入链的传递阶段。



或



加入 PCl_3 可以加速反应及减少副产物生成，这是由于 PCl_3 与 Cl_2 所形成的 PCl_4 能与氯分子形成配位化合物，此配位化合物将进一步解离而产生氯原子^[16]。



在以紫外光为引发剂进行甲苯或二甲苯的侧链氯化或溴化时，加入0.01~5% N,N-二甲苯甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或其他类似化合物，可以使反应大大加速^[17]。

(3) 链的终止 对于纯的化合物，链的传递可达到数万次，而在实际操作中当使用的是工业品时，链的传递将减少到仅数百次。以下情况都会使链反应终止下来：发生在器壁或填料上 $\text{Cl}\cdot + \text{器壁} \longrightarrow \text{Cl}_{\text{吸附}}$ ；两个游离基相互结合，如 $2\text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ， $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ；与某些杂质相结合，如与氧气作用生成 $\text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \cdot\text{ClO}_2$ ， $\cdot\text{ClO}_2$ 是一种不活泼的质点。因此，对于游离基反应必须尽可能采用纯化合物。此外，有时为了防止链反应发生，也可以在阻化剂的作用下使链终止，可作为阻化剂的有酚类和硫的化合物等。

当有催化剂存在时，环上取代氯化的活化能低于侧链氯化的活化能，其速度常数比侧链氯化快几个数量级。应当十分注意不要使反应物中混入能够发生环上取代氯化的催化剂。生产上要求采用搪瓷、搪玻璃或衬镍的设备。为了除去反应物中可能存在的痕量杂质，有时加入乌洛托品。

值得注意的是，据近期专利报道，当对二甲苯在羧乙基胺存在下在四氯化碳介质和紫外光照射下通氯气时，即使存在三氯化铁杂质，仍可以得到纯度 $\geq 99\%$ 的对 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$ ，收率 $\geq 95\%$ ^[18]。

进行侧链氯化时，能够产生环上加成氯化副反应，低温时尤为显著，因此一般侧链氯化均要求在高温下进行。

9.3.3 芳环上的取代氯化

芳环取代氯化的应用范围较广，芳香化合物的性质对卤化条件和产物组成有直接影响。例如，胺类和酚类的氯化不需要加入催化剂，反应可以在水介质中在室温下完成。当活泼的

芳胺氯化时，容易发生多氯化，如需制取一氯衍生物，常常先要将伯胺转化成酰胺。卤化是亲电取代反应，它在芳环上的定位作用与硝化相似。表9-6是某些苯一取代衍生物与Cl₂和Br₂反应时的异构体分配比例。

表 9-6 苯一取代衍生物在卤化时的定位

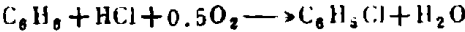
已有取代基	试 剂 Cl ₂			$\frac{1}{2}$ 邻/对	试 剂 Br ₂			$\frac{1}{2}$ 邻/对
	邻-, %	间-, %	对-, %		邻-, %	间-, %	对-, %	
OH	50	—	50	0.50	10	—	90	0.06
NHCOCH ₃	30	—	70	0.21	—	—	~100	—
OCH ₃	21	—	79	0.13	~4	—	~96	0.02
C ₂ H ₅	~60	—	~50	0.50	—	—	~100	—
CH ₃	59.8	0.48	39.7	0.75	32.9	0.3	66.8	0.25
(CH ₃) ₂ C	21.8	2.1	76.1	0.14	8	—	92	0.04
F	—	—	~90	—	10.7	0.2	89.1	0.06
Cl	39	6	55	0.35	10.7	0.1	89.2	0.06
Br	42	6	52	0.40	13.4	0.1	86.5	0.08
COOH	—	~100	—	—	—	—	—	—
NO ₂	1	95	4	0.13	—	~100	—	—

除原料和产物在反应温度下都是液态（如苯、甲苯）可直接进行氯化外，多数氯化反应要求在溶剂存在下完成。在进行氯化时选择适当的介质是十分重要的，较常用的介质有水、硫酸和有机溶剂。当被氯化物和其产物都是固体，而且氯化比较容易发生时（如对硝基苯胺的氯化），可以用水作介质，使反应在悬浮状态下进行。当氯化比较困难（如蒽醌的氯化）时，则常常选用硫酸或发烟硫酸作介质。当要求反应在较缓和的条件下进行，或是为了定位的需要，有时宁愿选用适当的有机溶剂。例如，已知在醋酸、三氟醋酸及5摩尔硫酸中进行甲苯的氯化，其邻位异构体的含量分别为60%、67%和90%〔19〕。

各种异构体的用途常常差异较大，如果比例不当，往往有的供不应求，有的则严重积压。利用催化剂来改变定位比例是一项很有意义的工作，这方面的研究报道也较多〔20, 21〕。

(1) 苯及其衍生物的氯化 苯环上引入一个氯原子后，对芳环的活泼性降低较少，二氯化仅比一氯化慢7~8倍。只有在反应刚开始时能得到纯的一取代物（参看图9-1）；随着通氯量增加，多氯取代物不断增多，直到生成六氯苯。图9-5是以k₃为基准，各步氯化反应的相对速度常数〔20〕。

氯苯是制取农药、染料及其他有机产品的重要中间体，亦可作为溶剂，其生产吨位较大。各国普遍采用的生产路线是沸腾氯化法（详见9.9.2）。另一条生产路线是氧化氯化法，即将苯蒸汽与氯化氢在200~250℃一同通过含二价铜的催化剂，在空气存在下使氯化氢被氧化成氯气，随即与苯进行氯化，其总方程式为：



苯的转化率约10%，氯苯的收率是90%。得到的氯苯可用气相水解法制取苯酚。此方法的优点是不会发生多氯化，并且原料费用少；缺点是腐蚀性强，对设备材质要求很高。这一方法从1971年起已淘汰。

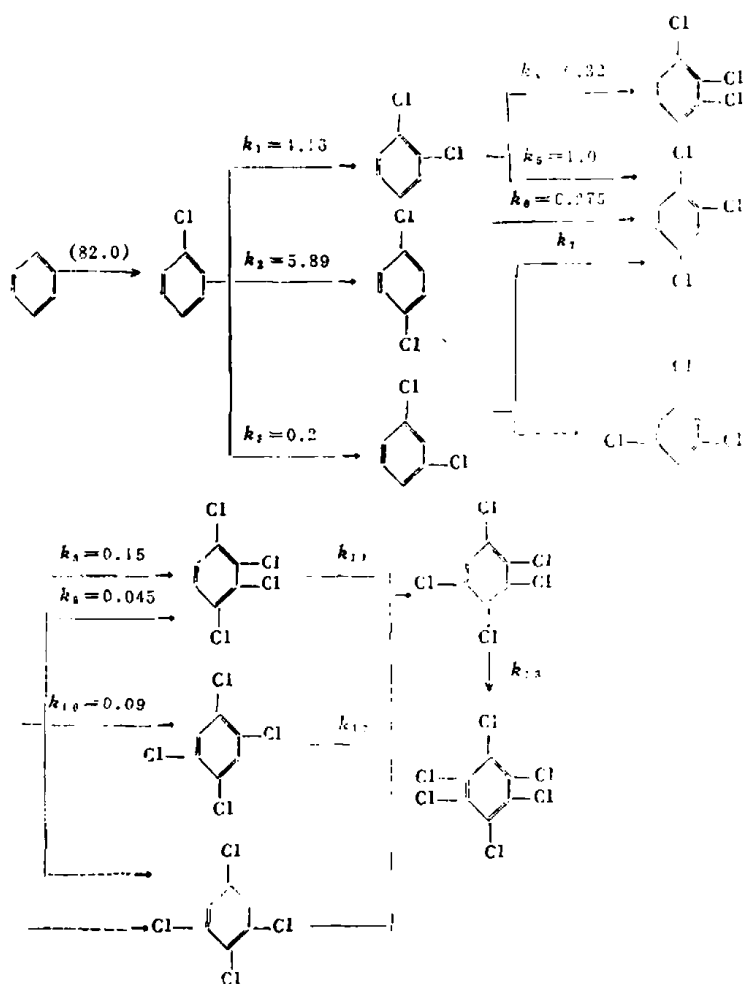
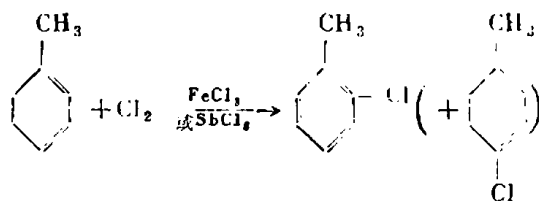


图 9-5 苯液相氯化时各步相对反应速度常数(虚线表示次要的副反应)

在三氯化铁存在下氯苯将继续氯化得到二氯苯，其中对二氯苯的用途较大，可用来制备杀虫剂和氨解制成对苯二胺等。苯的深度氯化产物也有一定的用途。如由1,2,4,5-四氯苯可制得2,4,5-三氯苯酚和2,4,5-三氯硫酚，它们都是制取农药除草剂的中间体。

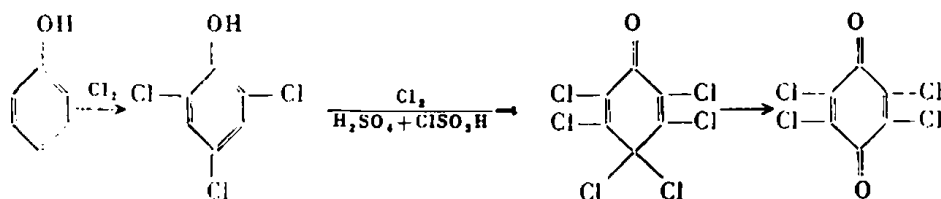
甲苯氯化生产物的生产吨位比氯苯小得多，通常均采用间歇法生产，在以 FeCl_3 或 SbCl_3 作催化剂时，得到的主要是邻氯甲苯和对氯甲苯的混合物，其异构比接近1:1，间位异构体的生成量极少。



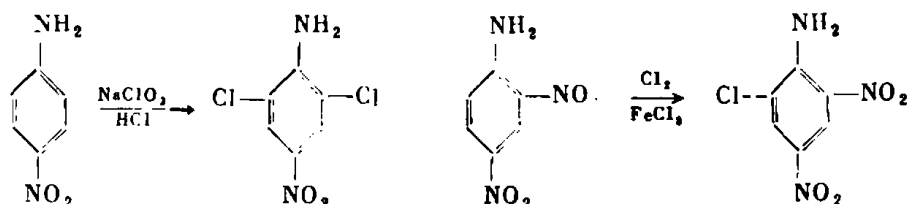
邻、对、间混合氯甲苯的分离过去曾采用精馏或冷冻方法，但由于彼此的沸点十分相近，而冷冻结晶所需温度低，采用这两种分离方法时对设备要求高，能耗较大。不久前国内研究成功以分子筛作吸附剂、用固定吸附床在常压下进行气相吸附与解吸以实现分离的新方法，分离后的邻氯甲苯含量达到97%，对氯甲苯含量达到95%，其质量均高于精馏法^[13]。

邻氯甲苯可用来合成邻氯苯甲醛和邻氯苯甲酸，对氯甲苯可用来合成对氯苯甲醛和对氯苯甲酸。由于对氯甲苯的用途比邻氯甲苯大，近年来的研究重点是设法提高对位体含量。据近期文献报道，将叔丁基次氯酸 $[(CH_3)_3C-ClO]$ 负载在沸石上，在温和条件下氯化，可显著提高对位选择性^[21]。

苯酚的氯化产物中最重要的是2,4-二氯苯酚和五氯苯酚，前者是制备除草剂和植物生长刺激剂2,4-D的中间体，后者本身及其钠盐被广泛用作抗菌剂。以三氯化铁为催化剂在60~70℃向苯酚中通入氯气，即可得到2,4-二氯苯酚。苯酚在 $AlCl_3$ 存在下在100~180℃通氯5~15h，则得到五氯苯酚。苯酚先在50~60℃通氯制得2,4,6-三氯苯酚，然后再将后者溶在一水合物与氯磺酸的混合物中继续氯化，可得到很有用的中间体2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌^[22]。

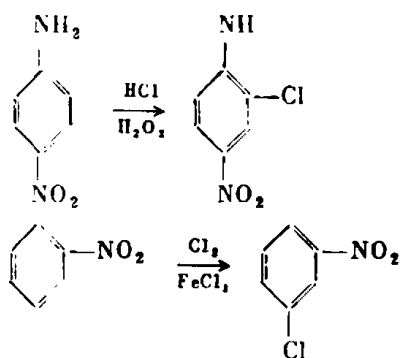


将氯酸钠水溶液加到对硝基苯胺的盐酸悬浮液中，可顺利得到4-硝基-2,6-二氯苯胺。2,4-二硝基苯胺悬浮在水中，在 $FeCl_3$ 存在下通氯得到2,4-二硝基-6-氯苯胺。



在双氧水存在下盐酸与对硝基苯胺作用可得到4-硝基-2-氯苯胺。

在 $FeCl_3$ 存在下在35~40℃进行硝基苯的氯化，得到间硝基氯苯。在氯化时还将副生成一定量的一氯和二氯异构体，需采用精馏法进行分离。有关专利报道了连续氯化法制间硝基氯苯的方法^[23]。



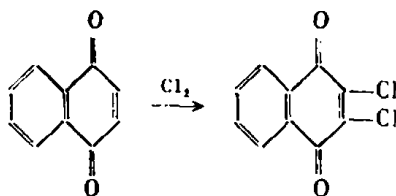
(2) 萘及其衍生物的氯化 萘的氯化比苯容易得多，在进行氯化时甚至可以采用苯作溶剂。

萘的一氯化产物主要是1-氯萘，同时副产9~10% 2-氯萘和多氯萘。工业上萘的氯化以 $FeCl_3$ 为催化剂，在110~120℃向熔融的萘中通氯，控制氯化液比重为1.2(20℃)，用苛性钠中和后，利用真空蒸馏分离产物^[24]。

在催化剂存在下向熔融萘中分段升温通氯，可得到不同含氯量的多氯萘。例如，在200℃

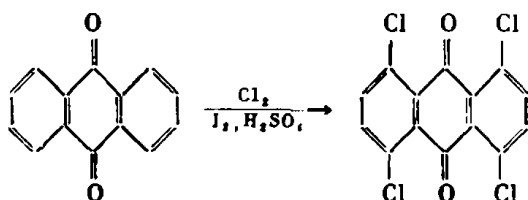
反应将获得八氯萘。用多氯萘浸泡的织物及纸张具有阻燃性质。

将1,4-萘醌溶在二氯乙烷中,并加入一些尿素,在75~80℃氯化,制得2,3-二氯萘醌,它本身就是一种农药,也可用来合成染料^[25]。

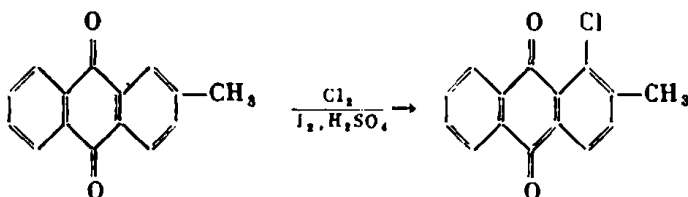


(3) 蒽醌及其衍生物的氯化 在9.2.2中已经指出,当蒽醌直接氯化时,氯化反应很难停止在一氯化阶段,因此直接氯化法主要用于制取1,4,5,8-四氯蒽醌,它是合成还原染料的重要中间体。

在浓硫酸介质中加入蒽醌和一定量的碘作催化剂,在100℃左右通氯,当氯含量达到35~41%时为氯化终点。得到的产品中异构体较多,要求用硫酸或有机溶剂精制。

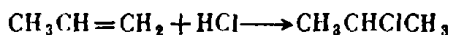
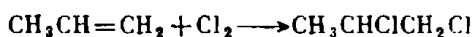


在少量碘的存在下以硫酸或发烟硫酸作介质进行2-甲基蒽醌氯化,得到1-氯-2-甲基蒽醌,它是合成还原染料的中间体。



9.4 加 成 氯 化

加成氯化通常在溶剂存在下进行。当烯烃与氯反应时,氯原子与双键的两个相邻碳原子连接;如果是与氯化氢作用,将服从马科尼科夫规则,卤原子连接在含最少氢原子的碳上,氢则加到双键另一端的碳原子上。



(1) 1,2-二氯乙烷 由乙烯氯化制1,2-二氯乙烷有液相法和气相法。液相法是以产物二氯乙烷为介质,加入0.05~0.25% FeCl₃作催化剂,保持乙烯与氯的摩尔比为1:1:1,在40℃进行反应,这时97.2%的氯生成1,2-二氯乙烷,尚有1.75%的氯发生取代反应。

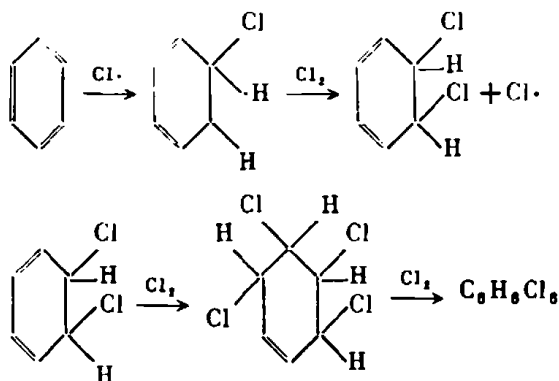
在铜或铁的存在下,令等摩尔的氯和乙烯在填充有铜屑或铁屑的管式反应器中80~100℃进行气相反应,可得到收率为90~95%的1,2-二氯乙烷。将乙烯、氯化氢和空气在高温下一同通过CuCl₂/KCl催化剂,使氯化氢氧化成氯,随即发生氯化反应,这个方法称为氧化氯化法。它是目前制备1,2-二氯乙烷的重要工业方法。

(2) 卤烷 制备卤烷的常用方法有两种，一种是使醇与卤化氢作用；另一种是由不饱和烃与卤化氢加成。本节介绍的是后一种方法。

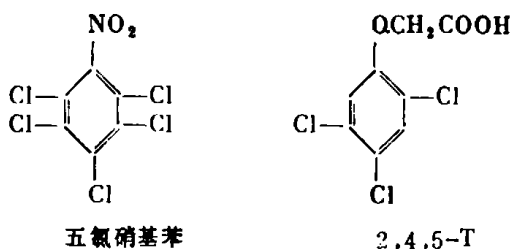
烯烃与氯化氢的加成反应常常采用 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BiCl_3 、 ZnCl_2 或 SnCl_4 作催化剂，反应可以在液相或气-固相完成。例如，以 AlCl_3 为催化剂，由氯化氢与乙烯加成可制得氯乙烷。氯乙烷可被用作致冷剂、麻醉剂，以及用来生产乙基纤维素和四乙基铝。

(3) 六六六 六六六是一种农药，过去曾经广泛采用，近年来发现其残毒能引起污染，已逐步为其他新农药所取代。

苯环上的加成氯化是在光照下产生氯游离基而实现的。它与侧链取代氯化的主要区别是，苯与氯游离基反应时，一般不会停止在中间阶段，即当游离基的攻击一旦破坏了环的芳香性，反应便会迅速进行下去，直到生成六氯环己烷为止。其反应历程如下：



六六六可以采用间歇法或连续法生产，氯化温度是 $15\sim 25^\circ\text{C}$ ，得到的产物是含八种几何异构体的混合物，其中仅丙体具有杀虫效能。可以将分离出丙体后的无毒异构体制成1,2,4-三氯苯，进而制得杀菌剂五氯硝基苯和除草剂2,4,5-T。



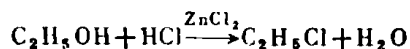
9.5 置换已有取代基的氯化

利用卤原子置换已有取代基是合成有机卤化物的另一条重要途径。可被置换的基团较多，常见的有羟基、磺酸基、硝基和重氮基等。

9.5.1 置换羟基

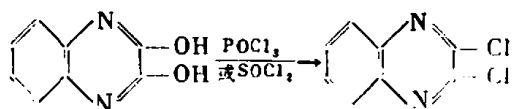
醇羟基、酚羟基以及羧酸中的羟基都容易被氯置换，常用的氯化剂有 HCl 、 SOCl_2 、 PCl_3 、 POCl_3 、 COCl_2 等。

叔醇与浓盐酸作用，可以顺利地将羟基置换成氯。伯醇和仲醇与盐酸的反应较慢，需要在催化剂的存在下完成反应。常用的催化剂是 ZnCl_2 。例如：

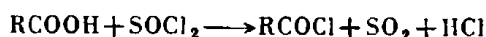


需要指出,在采用盐酸作氯化剂时,容易发生碳架重排(参看2.1.4),因而在由伯醇、仲醇或叔醇制取其相应氯化物时,常常宁愿以 SOCl_2 或 PCl_3 作氯化剂。

活泼的酚羟基可以用 SOCl_2 或 POCl_3 将其置换成氯。如2,3-二羟基喹啉及其衍生物,在有机溶剂和缚酸剂存在下与 POCl_3 或 SOCl_2 一同回流2~3h,即可将羟基置换成氯^[26,27]。



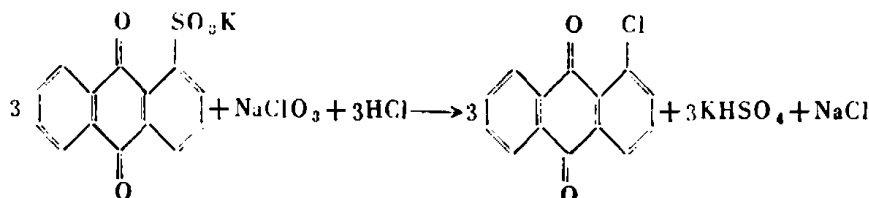
用 SOCl_2 或 PCl_3 与羧酸反应是合成酰氯最常用的方法。



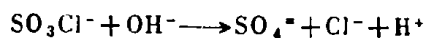
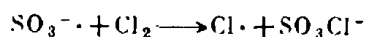
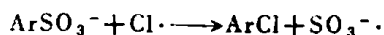
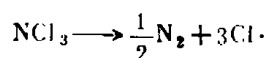
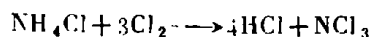
在用氯化亚砷作氯化剂时,反应中产生的副产物都是气体,容易从酰氯中除去,同时氯化亚砷本身的沸点低,过剩量可以蒸馏回收,因而在生产上广泛采用。

9.5.2 置换磺酸基

蒽醌环上的磺酸基可以方便地被氯原子置换,工业上常常采用这一方法来生产1-氯蒽醌,以及由相应的蒽醌磺酸制备1,5-和1,8-二氯蒽醌。方法是在96~98℃将氯酸钠溶液加到蒽醌磺酸的稀盐酸溶液中,并保温一段时间,反应即可完成,收率97~98%。

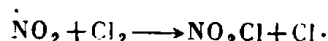
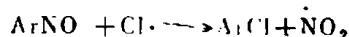


然而将这一反应应用于生产时,反应速度较慢,而且某些重金属盐尤其是锰盐,会阻碍反应的进行。苏联学者曾研究其反应历程,发现在光或引发剂的存在下可使反应加速。例如,在紫外光照射或是在能形成氯原子的引发剂(如氨基磺酸、氯化铵等)存在下,向蒽醌磺酸中通氯气,可以顺利地得到氯蒽醌。当采用氯化铵作引发剂时,其反应历程如下^[28]。



9.5.3 置换硝基

硝基被氯置换的反应是游离基反应^[29],其反应历程如下



以适量1-氯蒽醌作助熔剂,在230℃向熔融的1-硝基蒽醌中通入氯气,便可得到1-氯蒽醌。

间二硝基苯在222℃时与氯反应可制得间二氯苯。

通氯的反应器应当是搪瓷或搪玻璃的。如果反应在铁制容器内进行,则由于生成极性催

化剂, 将使离子型反应与游离基反应同时发生, 得到一部分环上取代氯化产物。

9.5.4 置换重氮基

用卤原子置换重氮基是制取芳香卤化物的方法之一。先由芳胺制成重氮盐, 再在催化剂作用下得到卤化物, 被称作桑德迈耶反应。



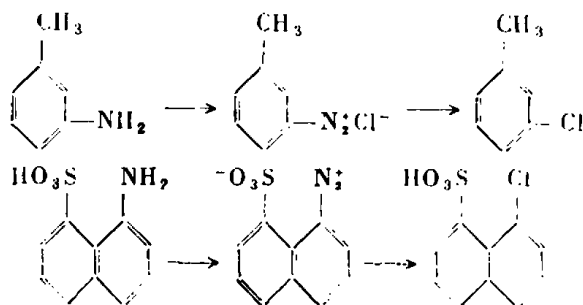
式中 $\text{X} = \text{Cl} \cdot \text{Br}$ 。

在反应过程中同时副产生成偶氮化合物和联芳基化合物。芳香氯化物的生成速度与重氮盐及一价铜的浓度成正比。增加氯离子浓度可以减少副产物生成。

重氮基被氯原子置换的反应速度, 随重氮基与芳环相连接碳原子上正电荷的增加而增加, 因此对位取代基对反应速度的影响顺序是

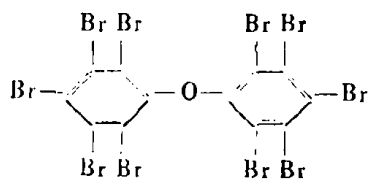


采用这条路线制得的重要卤素衍生物可以举出间氯甲苯^[30]和1-氯-8-萘磺酸^[31]为例。



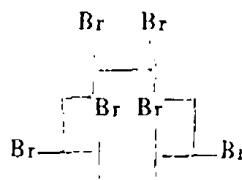
9.6 溴 化

近年来对含溴化合物的合成及应用取得了许多新的进展。D.普洛斯(D.Price)等人于1988年出版了《溴化合物的化学与应用》专著^[32], 书中总结了溴化合物作为精细化工产品的若干重要用途, 其中一个很大的用途是合成一系列含溴阻燃剂。他们根据溴化合物的结构与应用性能将其划分成添加型(additive type)和反应型(reactive type)两大类, 化合物 I、II 是添加型的重要例子, 化合物 III、IV 是反应型的重要例子。



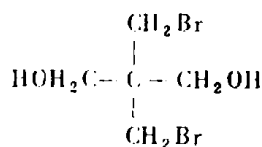
(I)

十溴联苯醚 (DBDPO)



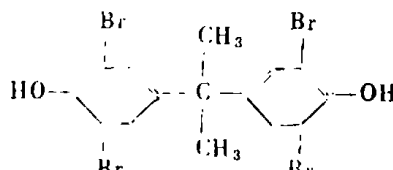
(II)

六溴环十二烷



(III)

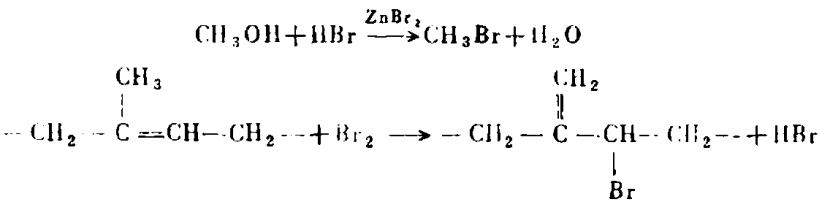
二溴新戊二醇 (DBNPG)



(IV)

四溴双酚A

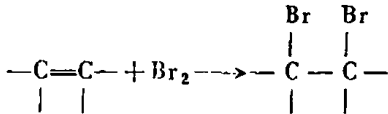
此外，溴化反应还在合成药物、农药、染料和高分子化合物等方面有较广泛的应用。例如，在美国和欧洲溴甲烷被大量用作熏蒸剂；溴丁橡胶具有良好的应用性能；含溴染料色泽鲜艳，在全世界范围其年需要量较大等。另外，由于溴原子的活泼性较高，在有机合成中还常常利用溴化物来制取其他衍生物。



9.6.1 溴化方法

溴化方法与氯化方法有较多相似之处。由于溴的活泼性比氯低，它的反应较为缓和，但选择性较好。在溴化时常常需要加入溶剂，所用的溶剂有水、稀碱、冰醋酸、浓硫酸、甲醇、氯仿、二硫化碳等。使用溶剂可以改善反应状况，溶剂的选择与有机原料的性质和它们在这些溶剂中的活泼性有关。例如，甲苯与溴在二硫化碳中生成苄基溴的速度远远大于在硝基苯中的速度，这是由于具有强离子化能力的溶剂（如硝基苯、醋酸）有利于发生核上取代。

溴的水溶液能够与不饱和化合物迅速发生加成反应，因而常被用于定性或定量检测不饱和度。



当溴与不饱和化合物作用时，即使分子中有醛、酮、胺等其他官能团，也不会造成干扰，因为溴与双键的加成反应速度更快。

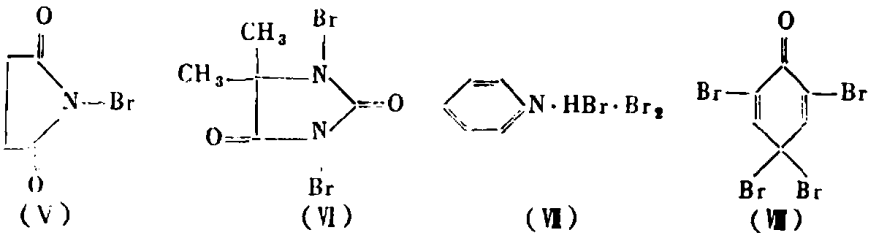
环上溴化与环上氯化所用的催化剂相似，如苯的溴化可以用 MgBr_2 、 ZnBr_2 等金属溴化物作催化剂，也有的溴化反应加入少量碘作催化剂。采用不同溴化剂溴化时，其速度常数依下列顺序急剧下降。

Br^+	BrCl	Br_2	BrOH
110,000	43,000	80	0.12

溴的价格较贵，要求能够充分利用。一种办法是捕集释出的溴化氢，将其再生成溴继续使用；另一种办法是直接向反应器中加入氧化剂，使生成的溴化氢即刻被氧化成溴。常用的氧化剂有 Cl_2 、 NaClO 、 H_2SO_4 等。当生产吨位较大时，采用前一种溴化氢回收方案更为合理。

不久前文献中报道了一种新型溴化剂（ $\text{Br}_2 + \text{R}'\text{SO}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ，其中 $\text{R}' = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-}$ 、 $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}$ ），采用此种溴化剂进行硝基苯的溴化，3-溴硝基苯的收率为43~83%^[33]。

除了上述溴化剂以外，在合成药物及其他精细化工产品时，还可举出以下一些工业用溴化剂：N-溴丁二酰亚胺(V)、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲(VI)、溴化氢过溴吡啶鎓(VII)和2,4,4,6-四溴-2,5-环己二烯酮(VIII)^[34]。

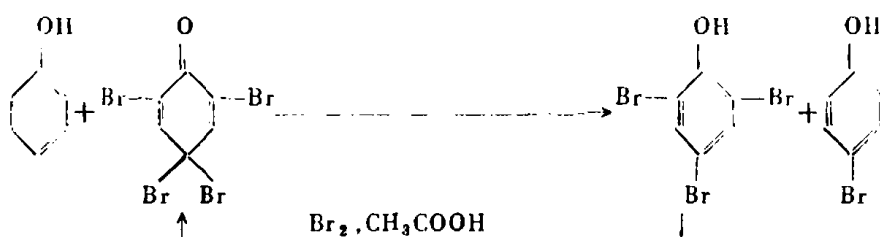


N-溴丁二酰亚胺(V)简称NBS, 作为溴化剂和氧化剂被应用于药物可的松和荷尔蒙的合成。NBS能够与不饱和键相邻的基团发生溴化, 而不会进行双键的加成。有时溴化产物的结构与所选反应条件有关。例如, 当以NBS为溴化剂在氯仿或四氯化碳中进行苯酚的溴化, 可获得高选择性的邻位溴化物; 然而在极性非质子传递溶剂中溴化, 则主要得到对溴苯酚。

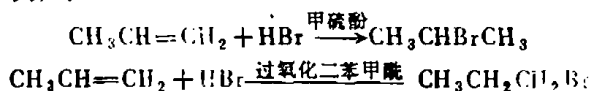
1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲(VI)是制药工业中常用的溴化剂。它的许多反应性质与NBS相似, 优点是稳定性较高, 溶解度较大, 如可用来进行烯丙位溴化反应, 进行酮和活泼芳烃的溴化, 它还能将芳醛氧化成酰基溴(RCOBr)和将仲醇氧化成酮。

溴化氢过溴吡啶鎓(VII)是一种温和的溴化剂, 可用来溴化对酸敏感的化合物, 如吲哚。

用分子溴进行苯酚的溴化, 得到的是2,4,6-三溴苯酚, 而不能制得一溴化物; 采用2,4,4,6-四溴-2,5-环己二烯酮(VIII)作溴化剂, 则几乎完全得到对溴苯酚。这种溴化剂的优点还在于很容易再生, 实现循环使用, 方法是用碱萃取反应中生成的三溴苯酚副产物使之与产物分离, 酸化萃取液即可沉淀析出三溴苯酚, 后者在醋酸介质中溴化, 即重新生成(VIII)。如下式所示:

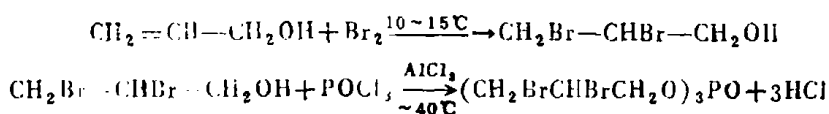


在进行不饱和化合物加成溴化时, 也可以采用氢溴酸作溴化剂。向反应体系中加入过氧化物还是加入抗氧剂, 直接影响到烯烃与溴化氢加成产物的结构。当没有过氧化物存在, 或是加入抗氧剂时, 加成产物结构符合马科尼科夫规则; 然而在有过氧化物存在时, 则溴原子将加到烯烃端部双键的1-碳原子上。常用的抗氧剂有二苯胺、硫酚和甲硫酚, 常用的过氧化物是过氧化二苯甲酰。例如:

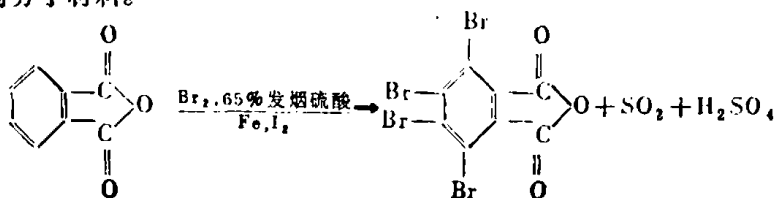


9.6.2 溴化物的合成

(1) 磷酸三(2,3-二溴丙酯) 将丙烯醇在10~15℃进行溴化, 生成1,2-二溴丙醇, 制得的溴化物在无水三氯化铝催化下在苯中与氧氯化磷在40℃反应, 即得到磷酸三(2,3-二溴丙酯)。它是一种性能优良的添加型阻燃剂, 可用于聚苯乙烯、聚氨酯泡沫等多种高分子合成材料中, 可达到自熄或不燃的效果^[35]。

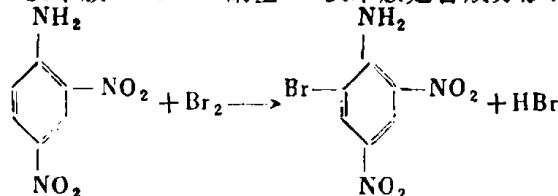


(2) 四溴邻苯二甲酸酐 四溴邻苯二甲酸酐是性能良好的反应型阻燃剂, 可用于多种聚酯和聚氨酯高分子材料。



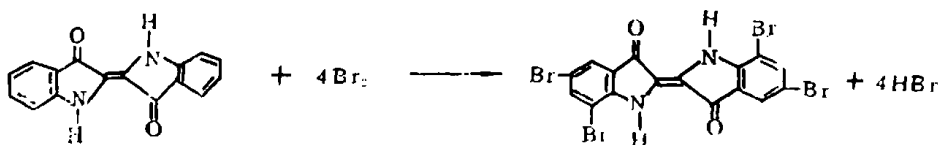
将邻苯二甲酸酐溶于65%发烟硫酸中,加入少量碘与铁粉作催化剂,加热至90℃,慢慢加入溴,后期升温至105℃。由于所产生的溴化氢立即被介质中的三氧化硫重新氧化成分子溴,反应中并不释放出溴化氢。加溴完毕后,蒸出过量的溴和三氧化硫,并加热至140℃使反应完成。冷却至室温,过滤,洗涤,干燥,即得到成品^[32,36]。

(3) 2,4-二硝基-6-溴苯胺 2,4-二硝基-6-溴苯胺是合成分散染料的中间体^[37]。

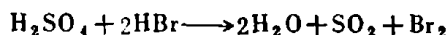


2,4-二硝基苯胺在溴化设备中与水、盐酸及少量氯苯搅匀,加溴,在50~55℃反应6h,然后慢慢加入次氯酸钠溶液,保温3h,再加入少量亚硫酸钠溶液破坏未反应的溴,过滤,即得到产品。

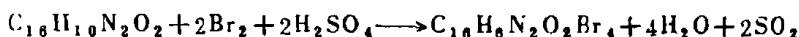
(4) 四溴靛蓝 四溴靛蓝是一个性能优良的还原染料品种,它是由靛蓝四溴化制得的。



溴化反应在98~99% H_2SO_4 中完成,硫酸既作溶剂,又是氧化剂,溴的实际用量仅是上述反应式的二分之一。



因此反应的总方程式可以改写成,



由于反应生成水稀释硫酸,使其氧化能力减弱,在反应过程中需不断加入发烟硫酸以保持硫酸浓度在规定范围以内。但硫酸浓度过高会引起染料的磺化,亦是不允许的^[3]。

有关其他芳香化合物与芳香杂环化合物的溴化可参阅文献[38]。

9.7 碘 化

9.7.1 碘化方法

由于碘的价格昂贵,碘化反应的实际应用受到很大限制。碘化反应是可逆的,要使反应进行完全,必须移除反应中生成的碘化氢。

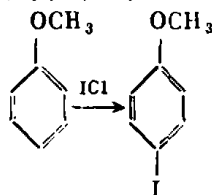
在芳香族取代反应中分子碘是活泼性最低的反应剂,除非十分活泼的芳香化合物(如苯酚)可直接采用分子碘作碘化剂以外,通常均要求加入氧化剂(如 HNO_3 、 HIO_3 、 SO_3 与 H_2O_2 等),使碘氧化成较强的亲电质点^[39]。 ICl 是一种较强的碘化剂,动力学研究表明,当水杨酸或苯胺用 ICl 碘化时,其反应速度是用 I_2 和 KCl 作碘化剂的 10^5 倍^[40]。在三氟醋酸和另一有机溶剂与碘配成的混合液中阳极氧化,将生成高度活泼的 I^+ 质点,它甚至能够与极不活泼的一取代苯(如硝基苯、三氟甲苯)发生碘化反应,得到高收率的碘化产物^[41]。 I^+ 质点的活泼性与所选溶剂的性质关系极大。例如,以含10% CF_3COOH 的二氯甲烷为溶剂,或以

10%CF₃COOH的1,2-二氯乙烷为溶剂进行硝基苯碘化时,3-碘硝基苯的收率分别为47%和78%。重氮盐与碘化钾反应,通过亲核攻击也可以向芳环上引入碘^{〔42〕}。

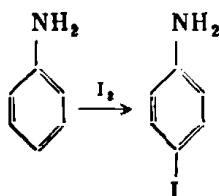
采用对碘苯胺或对碘-对'氨基联苯作重氮组分所制得的含碘偶氮染料,具有耐晒、耐升华和耐洗等优良应用性能^{〔43〕}。

9.7.2 碘化物的合成

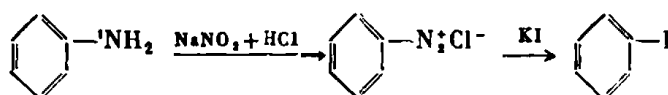
(1) 对碘苯甲醚 先使碘片与氯气反应制得氯化碘。将苯甲醚与冰醋酸均匀混合,慢慢加入ICl,回流3.5h后,在冰水中析出对碘苯甲醚。



(2) 对碘苯胺 在100℃时向碘化亚铜、浓氨水、氯化铵和碘化铵的混合物中通空气使其氧化成碘,然后将它加到苯胺与氨水的混合物中,在65℃反应,便可得到对碘苯胺^{〔44〕}。



(3) 碘苯 向苯胺重氮盐溶液中加入KI溶液,放置过夜,再在蒸汽浴上加热到不再有气体释出,而后冷却静置,用苛性钠溶液洗有机层,经水蒸气蒸馏即得到碘苯。



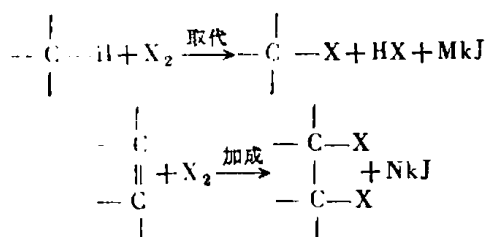
9.8 氟 化

9.8.1 氟化反应的特点

向有机分子中引入氟有两个重要作用,一是可以提高化学稳定性(如耐水解),二是由于强的诱导效应,可使分子中其他官能团的活泼性明显增大。此外,将氟代烃类与氯代烃类的沸点相比较,每一个氯原子被氟原子取代后,其沸点平均降低50℃;与许多常见的化合物比较(如水、溴甲烷、苯、辛烷等),氟代烃类的表面张力低得多^{〔45〕}。氟衍生物的这些优良的物理性质和化学性质,使它在国民经济的各个领域得到广泛的应用。如合成致冷剂、新型药物、新型表面活性剂、各项牢度优异的染料新品种等。

在常压条件下氟与许多有机化合物相遇(如苯、醚、松节油等),立即产生剧烈反应,给有机合成造成较大的困难。在9.1中已经指出,氟原子具有高的正核电荷,要从其外层轨道上完全移除一个电子形成F⁺离子极其困难,而氟分子的均裂则比较容易,因此直接氟化反应常常是游离基反应。

氟化反应的热效应很大。从以下反应式所给出的热化学数据可以清楚看出,无论是取代还是加成,引入氟原子所产生的反应热均远大于使C—C键断键所需要的能量。已知C—C键的离解热约297.3kJ,因而在进行氟化反应时容易发生有机分子断键,而氯化反应则不能。

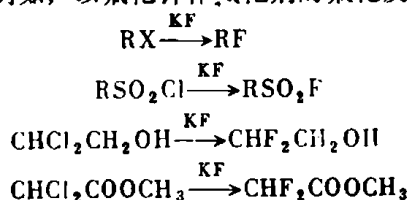


当X=F, M=431.2, N=448.0; X=Cl, M=96.3, N=138.2。

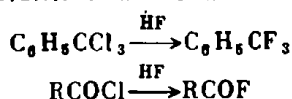
9.8.2 氟化方法

由于氟化反应的强烈热效应,要使反应顺利进行,必须采取相应的措施,或采用专门的氟化方法。以下是几种较重要的方法。

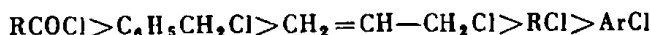
(1) 卤原子交换 这是一种广泛采用的氟化方法,容易被置换的顺序是I>Br>Cl。最常用的氟化剂是金属氟化物,尤其是氟化钾。另外两种广泛使用的氟化剂是HF和SF₄,后者也可用来置换羰基氧及羟基。例如,以氟化钾作氟化剂的氟化反应可以举出以下一些例子。



HF是一种相对来说不活泼的氟化剂,只能置换活泼卤原子。如

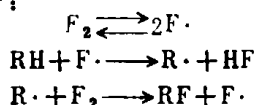


氟被置换的活泼性顺序是:

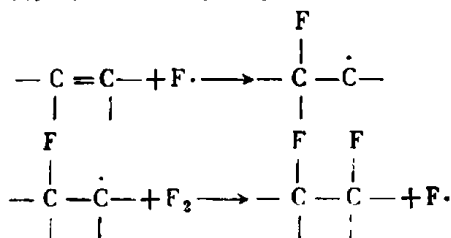


(2) 氢的置换 有三种取代氢原子的方法,即用元素氟与C—H键反应的直接氟化法、用金属氟化物与C—H键反应的方法以及电解氟化法。

①直接氟化法 使用元素氟作氟化剂的主要缺点是,反应放热量大,造成明显的C—C键断键,并产生聚合副反应。为了克服这一缺点,常采用氮气稀释氟的方法,并采用导热好的反应装置。直接氟化反应的历程如下:



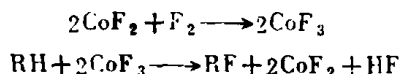
室温便可引发反应。如果原料是不饱和烃,则将发生氟的加成。



例如,用氮和氮稀释的气态氟与苯的6%乙腈溶液在-35℃反应,得到间、邻和对二氟苯,以及氟苯的混合物,其组成大致为1:4:5:60⁽⁴⁶⁾。从所得产物的组成看仍相当复杂,限制了它的实际应用及发展。

②用金属氟化物氟化 直接氟化法目前在工业上已不重要，而是改用高价金属氟化物作氟化剂氟化。它的主要优点是，生成每个C—F键所释放的热量为192.6kJ/mol，远比直接氟化放出的热量要小，而后者是431.2kJ/mol，因而收率要高得多。

实际应用的金属氟化物有两种，即AgF₂和CoF₃。进行氟化反应的过程是让氟在升温下通过装有AgCl或CoF₂的床层使反应生成高价氟化物，然后将需要氟化的原料在150~300℃以蒸汽态与氮气流一同通入反应器中。反应完成后，再通F₂使CoF₂再生。因此反应实际上是半连续的，其反应式如下：



这两步反应都是放热反应，总的反应热为460.5kJ/mol^{〔2〕}。图9-6是采用金属氟化物氟化的反应装置。

反应器是一个水平钢管，带有转速为20r.p.m.的叶轮混合装置，管内装有将近一半的CoF₃，用5~10倍氮气稀释有机物蒸汽，由管的左方加料口进料，让产品先通过出料管，在此除去夹带的氟化钴颗粒，而后至冷却、分离单元，由反应器的另一端出料。

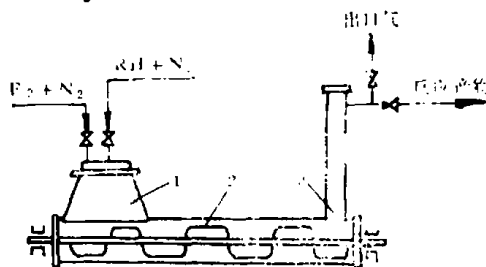


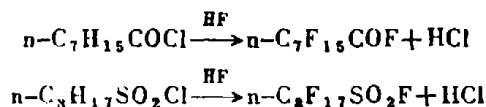
图 9-6 金属氟化物氟化反应器
1—加料器；2—叶轮混合装置；3—出料管

进口温度150~200℃，出口温度300~380℃，适宜的接触时间是2~3min；当反应进行到50%CoF₃已转化为CoF₂时，停止通入烃类，改为吹氮；而后在250℃通入用氮稀释的氟；在用氮气吹出痕量的氟以后，又重新开始烃类的氟化。本方法的缺点是步骤较繁，包括氟化与再生两步，而且需要两次吹氮。

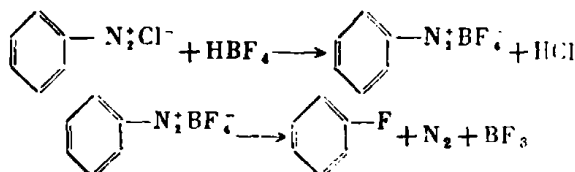
以上氟化方法也可用于不饱和烃的加成。

③电解氟化 将有机原料在液体无水HF中、在低于释放氟的电压下电解，即可在阳极发生氟化反应。这一反应受到温度的限制（通常是0℃）以及作用物在HF中的溶解度。例如，蒽在乙腈介质中在四乙基铵盐氟化物(C₂H₅)₄N⁺F⁻存在下电解，可得到1,4-二氟蒽，收率70%。当上述反应在(C₂H₅)₄N⁺F⁻·3HF存在下进行，则主产物是1-氟蒽^{〔47〕}。

将C₇~C₉的脂肪酸酰氯溶于无水氢氟酸中，经电解可得到全氟化产物。



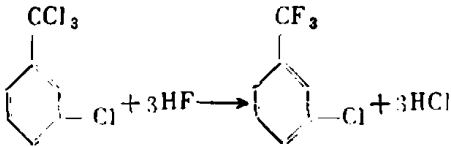
(3)间接氟化法 许多芳香族氟衍生物是由间接氟化法制得的，其中通过加热重氮硼氟酸盐是向芳环上引入氟原子的常用方法，称为希曼反应(Schiemann reaction)。希曼反应属于S_N1型历程。例如，由苯胺重氮盐可制得氟苯^{〔48〕}。



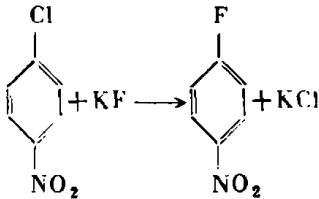
9.8.3 氟化物的合成

(1) ω-三氟甲苯及其衍生物 在MoCl₅存在下ω-三氯甲基芳香化合物与无水HF在75℃

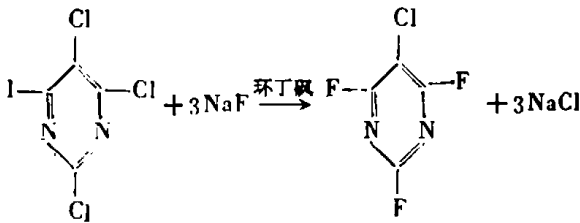
反应，得到ω-三氟甲基芳香化合物，收率99.4%^{〔48〕}。间氯-ω-三氯甲苯与无水HF（摩尔比1:4）在高压釜中在100~110℃、2.5MPa压力下反应，制得间氯-ω-三氟甲苯。间氯-ω-三氟甲苯是合成冰染染料的重要中间体。



(2) 对硝基氟苯 对硝基氯苯与KF在环丁酮中在230~235℃反应6h，经减压蒸馏得到纯度大于98%的对硝基氟苯，收率84.5%^{〔50〕}。



(3) 2,4,6-三氟-5-氯嘧啶 2,4,6-三氟-5-氯嘧啶是合成活性染料的重要中间体，它是由2,4,5,6-四氯嘧啶与氟化钠在环丁酮中回流制得的，收率87.5%^{〔51〕}。



9.9 工艺概述与反应实例

9.9.1 工艺概述

液相游离基氯化反应一般在较低的温度下进行（40~150℃），采取加入引发剂或光照的办法引发反应。与热氯化引发相比，引发剂的价格较高，加入引发剂会增加原料成本，同时还会在产物中引入引发剂分解产物；采用光照的办法虽然不会造成玷污，却使得设备复杂化，需要增加设备投资和能量消耗。因此上述方法主要适用于生产那些不耐高温的氯化物（如带有长碳链的一氯化石蜡在高温下会脱去氯化氢），以及当采用热氯化法时会使反应选择性下降的反应。此外，向有机分子中引入二个或三个以上氯原子的热效应较大，为了使热量便于导出，有时也宁愿采用低温液相氯化。液相游离基氯化反应器通常有三种基本类型（见图9-7）。

图9-7a是一种间歇式氯化器，为外冷式空

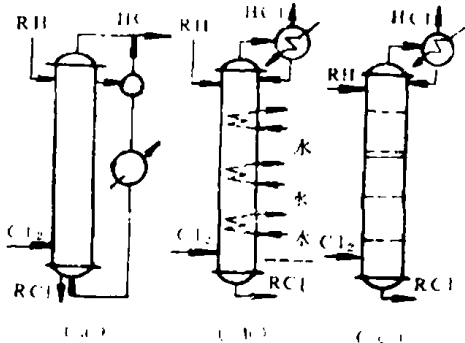


图 9-7 液相游离基氯化反应器的几种基本类型

a—外冷式间歇氯化器；b—内冷式连续氯化器；
c—利用蒸发传热的连续氯化器

心鼓泡塔，用泵使反应物经过冷却器强制循环，或利用比重差自然循环。因为塔内物料温度较高，并有气体鼓泡，而流过冷凝器的物料由于温度下降使比重增大，且其中已不含气体，从而可以实现自然循环。可采用这种设备来生产多氯石蜡。外冷式反应器不适宜于连续化生产，因为强烈的搅拌使选择性下降。图9-7b所示连续氯化器是一种内冷式鼓泡塔，通常采取液体和气体按逆流方式进料，以减少横向混合。在反应器中安装塔板或者将几个反应器串联起来使用，有利于提高选择性。当被氯化物是低沸点物质时，可通过低沸点物蒸发来移除反应热，因而不需要安装内部冷却器，而只需连接一个回流冷凝器（图9-7c）。

气相氯化法被用来生产少部分氯的衍生物，如甲烷氯化物、烯丙基氯、以及二氯丁烯等。反应一般在常压下进行，将两种反应试剂混合以后连续通过氯化器，一个重要的操作是使原料在瞬间便能达到均匀混合，因而要求采用专门的混合装置。不同氯化过程的反应接触时间为0.1~2s。

气相氯化反应器也有三种基本类型（见图9-8），一个共同点是设备内要求衬陶瓷以保护钢材可耐高温和腐蚀。利用反应所释放的热量来加热混合物至所需温度，可抵消向周围散失的热量。

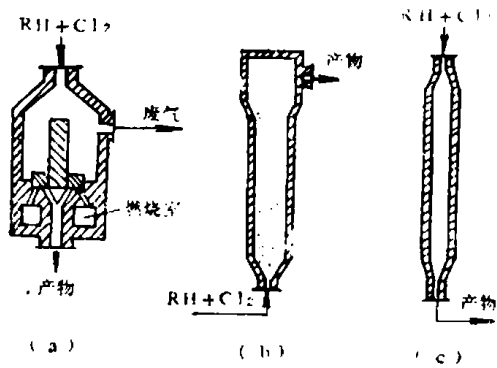


图 9-8 气相氯化反应器的几种基本类型
a—装有填料作载热体；b—采用流化床装置，以催化剂作载热体；c—要求反应原料先预热的氯化器

根据整个过程的热量平衡，确定应对反应原料进行冷却或预热。设备类型（a）是通过热的填料将冷的反应物迅速加热到所需温度；设备类型（b）是通过流化床中的热催化剂颗粒传递热量；当加入氯化器中的原料是经过预热的（如烯丙基氯的合成），则它们在混合装置中便可能已开始反应，所选用的氯化器应是具有相当大高径比的空心管子（图9-8c）。

离子催化卤化反应包括卤素对双键或叁键的加成、烯烃的氯醇化、氢氯化反应、核上取代卤化以及某些含氧化合物和含氮化合物的氯化。通过这些反应可得到许多重要的卤素衍生物，如1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1,2-环氧氯丙烷、氯乙烯、氯苯和三氯乙醛等。在液相中进行离子催化氯化的反应器可以举出三种基本类型（见图9-9）。

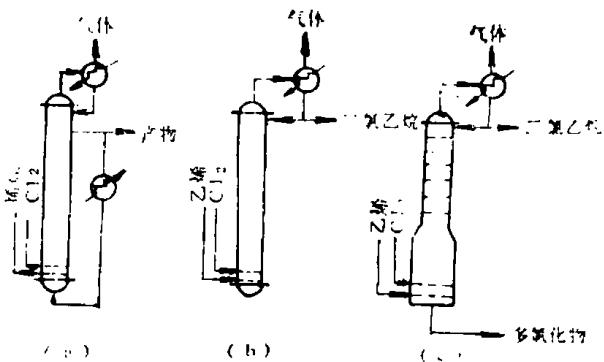


图 9-9 液相离子催化氯化反应器的三种类型

a—外冷式氯化器；b—利用蒸发移除热量；c—氯化 and 分馏反应器

a是一个带有外冷却与回流冷凝装置的鼓泡塔，被带出的反应物蒸汽由尾气中冷凝下来仍

回入反应器中，聚集起来的氯化产品则由侧面出料管流出送往精制单元。

生产较易挥发的1, 2-二氯乙烷时，由于相当大量的反应热可通过回流冷凝器 移除，因此不再需要外部冷却，也不必从反应器侧面出料；调节回流比，可使一部分冷凝液作为产品流出，一部分回入鼓泡塔（图9-9b）。采用这种形式的设备氯化，产品不会被催化剂沾污，同时催化剂的消耗定额亦降低较多。

设备c是将氯化与分馏合在同一反应器中完成的装置。乙烯与氯由釜的底部进 料，并即刻发生氯化反应，利用塔的分馏段分离得到二氯乙烷，多氯化物则从釜底流出。采用这种设备的优点是可以利用反应热来分离产品。

卤化剂和卤化物常常具有高毒性，因此要求设备的密闭性好，车间或实验室必须有良好的通风，同时在工作地点应备有防毒面具。卤素能与烃类及一氧化碳构成爆炸混合物，较低级烷烃和烯烃与卤素构成的混合物，其爆炸限为5~60%（烃的体积比），因而在烃类与卤素混合时，特别是高温气相反应，应格外引起重视。许多卤素衍生物能与空气形成爆炸混合物，同样应采取必要的预防措施。分子中卤原子数目增多，爆炸危险性减小。

9.9.2 反应实例

9.9.2.1 烯丙基氯 烯丙基氯广泛用于向各种化合物中引入烯丙基，如合成烯丙基酯、烯丙胺、烯丙基蔗糖，特别是用来生产甘油和环氧氯丙烷，后者可用于合成环氧树脂。

烯丙基氯是由丙烯采用气相氯化工艺制得的，其工艺流程如图9-10。

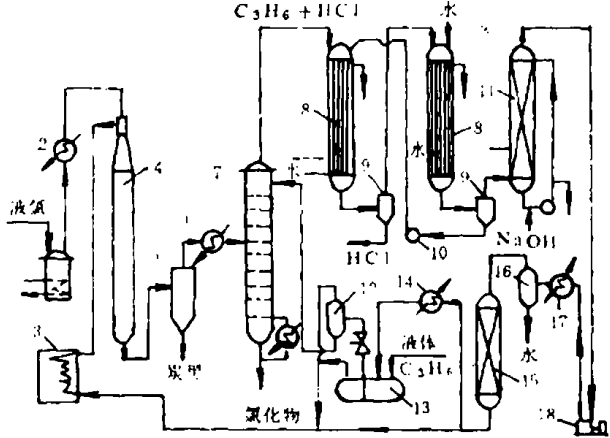
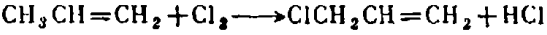


图 9-10 烯丙基氯的工艺流程

- 1—蒸发器；2—加热器；3—管式炉；4—氯化器；5—旋风分离器；
6、17—冷却器；7—汽提与冷凝塔；8—薄膜吸收器；9、12、
16—分离器；10—循环泵；11—苛性钠洗涤塔；13—液体丙烯储罐；
14—冷凝器；15—吸附干燥器；18—压缩机

液氯在蒸发器1中蒸发，在加热器2中微加热，而后通过流量计进入氯化器4。在管式炉3中将丙烯加热到350℃，由氯化器的上部进料，得到的反应气先流经旋风分离器5以分出焦炭和炭黑，再经过冷却器6进入汽提-冷凝塔7，在塔中利用液态丙烯的蒸发吸热冷却反应气体，使氯的衍生物全部冷凝下来。丙烯与氯化氢气体从塔7的上部流出，通过薄膜吸收得到副产浓盐酸。在苛性钠洗涤塔11中进一步除去丙烯气体中剩余的氯化氢，用压缩机18将未转化的丙烯压缩至1.5~2MPa，经过冷却器17冷却，分掉冷凝水，再在Al₂O₃上吸附干燥，一部分

干燥的气态丙烯流往管式炉3，其余的丙烯通过冷凝器14冷凝后流入丙烯贮罐13。由汽提-冷凝塔7底部流出的氯化产物被送往分馏设备，从而分离得到产品烯丙基氯⁽²⁾。

9.9.2.2 苯基氯 苯基氯又名氯化苯或 ω -一氯甲苯，是甲苯侧链氯化的三个产品当中产量最大、用途最广的一种，目前国内外均采用间歇或连续光氯化法生产⁽³²⁾。

反应在釜式或塔式氯化器中进行，设备内要求搪玻璃或衬镍，内部安装日光灯，不允许有能引起环上取代的催化剂存在。要求采用液氯作氯化剂，液氯尾气由于含氧不宜使用。氯化温度在65~100℃，如温度偏低，环上取代氯化副产物将增多。利用氯化液比重或气相色谱来控制氯化深度，一般要求甲苯的转化率不大于50%，以减少 ω -二氯甲苯的生成，这时的比重大约在1.06左右。按甲苯计算总收率在90%以上。

侧链氯化产物容易水解，因此利用空气来吹除氯化液中的残余氯化氢，然后送往精馏分离。精馏设备的材质也应当是搪瓷或搪玻璃的，如果设备中存在铁或铁的化合物，会使产品缩合生树脂状副产物。

如果主产物是制备 ω -二氯甲苯，则应增加通氯量，比重控制在1.28~1.29；如果主产物是制备 ω -三氯甲苯，则要求在100~140℃通氯至比重为1.38~1.39，这时产物中三氯取代物的含量>95%，二氯化物的量已较少。

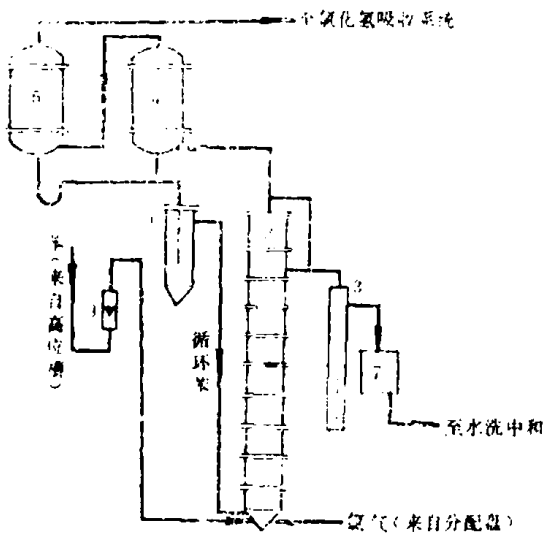


图 9-11 苯的沸腾氯化流程

1—转子流量计；2—氯化器；3—液封槽；
4、5—管式石墨冷却器；6—聚苯分离塔；
7—氯化液冷却器

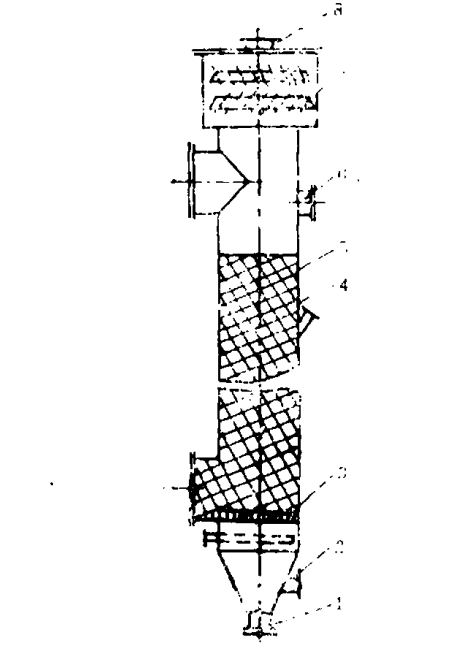


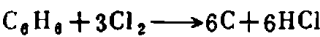
图 9-12 沸腾氯化器
1—酸水排放口；2—苯及氯气入口；3—炉条；
4—填料铁圈；5—钢壳衬耐酸砖；6—氯化液出口；
7—挡板；8—气体出口

9.9.2.3 氯苯 氯苯的用途较广，其生产吨位较大，目前大多采用沸腾氯化法生产，工艺流程见图9-11。

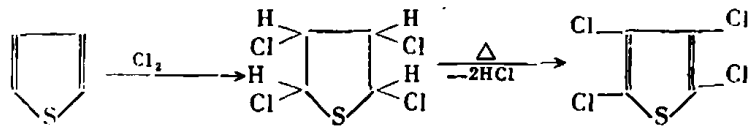
将经过干燥的苯及氯气按规定流量由氯化器2的底部进料，部分氯气与铁环反应生成FeCl₂并溶于苯中，保持反应温度在75~80℃。氯化液溢流入液封槽3，经冷却进入贮罐。控制氯化液比重在0.935~0.950/15℃，其重量组成大致为氯苯25~30%、苯66~74%、多氯苯<1%，经水洗、中和，送往蒸馏分离，蒸出的苯循环使用。除氯苯外，同时副产若干邻二氯苯和对二氯苯，氯化氢气体则送往吸收系统回收副产盐酸。

沸腾氯化器是一种塔式设备（图9-12），内壁衬耐酸砖，塔底装有炉条以支承铁环，塔顶是扩大区，安装有二层导流板以促进气液分离，利用苯的汽化带出热量。在设计氯化器时必须防止出现滞流区，否则容易产生多氯苯，

导致设备堵塞，甚至发生生成碳的副反应而引起燃烧⁽⁵⁰⁾。文献中已有苯的氯化器数学模型及其最优化的报道⁽⁵³⁾。



原料纯度对反应的影响很大。当苯中含有噻吩时，它能与 FeCl_3 作用生成黑色沉淀包在铁环的外表面而使催化剂失效；所产生的噻吩氯化物在精馏氯化液时会分解放出氯化氢，增加对设备的腐蚀，因而最好采用石油苯为原料。

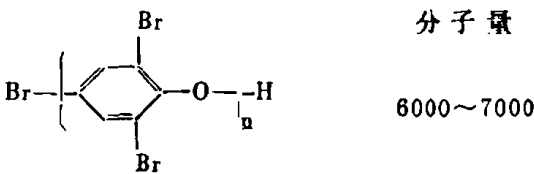


当苯中含水量达到0.02%，氯化反应便不能进行。这是因为 FeCl_3 在水中的溶解度比在苯中大得多，因此生产上要求原料苯和氯气的含水量都应小于万分之四。氯气中氢的体积含量要求 $<4\%$ ，超过此限度会引起火灾甚至爆炸事故。

用沸腾氯化法生产氯苯的主要优点是生产能力大，在相同氯化深度条件下二氯苯的生成量较少，这是由于减少了返混的缘故。

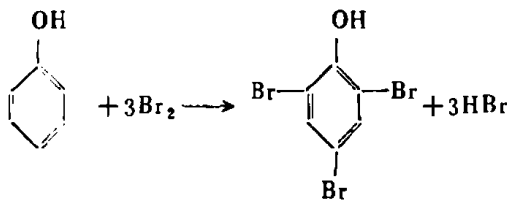
近期苏联文献报道了在盐酸介质中电化合成氯苯的方法，由此法可得到98%~99%氯苯，电流效率75~78%⁽⁵⁴⁾。

9.9.2.4 聚2,6-二溴苯醚 这是一种新开发的性能优良的添加型阻燃剂，被应用于高分子材料中。它的结构式如下：



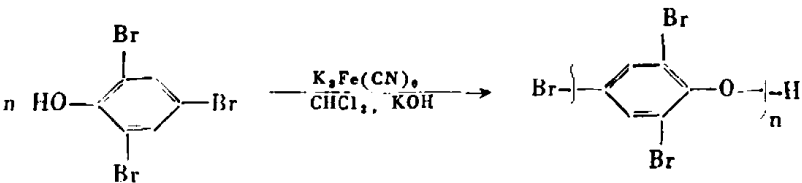
它的制备方法包括单体合成和单体缩聚两步⁽⁵⁵⁾。

单体的合成是通过苯酚三溴化得到2,4,6-三溴苯酚。



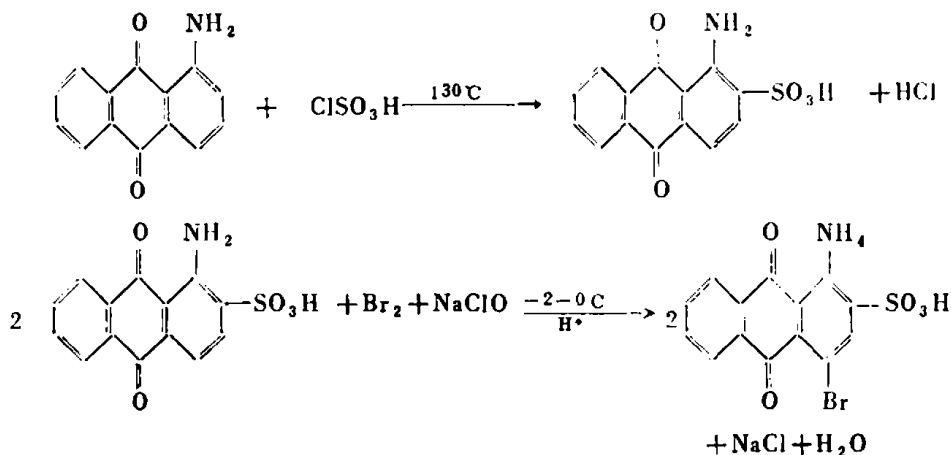
将苯酚溶于四氯化碳和25% HBr 水溶液中，在40℃滴加溴，滴完后再在40℃保温一段时间，过滤，洗涤，即得到2,4,6-三溴苯酚。

单体的缩聚有两种方法，一种是溶液缩聚法，另一种是水相沉淀缩聚法。所谓溶液缩聚法是指将单体溶于氯仿中，然后加入氢氧化钾水溶液，在氮气保护下于30℃滴加 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液，保温一段时间后分出油层，将其滴加到1%盐酸甲醇溶液中使产品析出。



所谓水相沉淀缩聚法是指将单体、氢氧化钠、十二烷基硫酸钠（作为分散剂）与水一道，先在氮气保护下在40~100℃反应一段时间，而后加入过氧化二苯甲酰（作为引发剂），再在55℃继续反应至完成。

9.9.2.5 溴氨酸 溴氨酸是合成蒽醌系染料的重要中间体，以1-氨基蒽醌为原料，经过磺化和溴化两步反应制成。其反应式如下：



先由1-氨基蒽醌与氯磺酸在130℃磺化得到1-氨基蒽醌-2-磺酸，再在0~-2℃进行溴化反应。向1-氨基蒽醌-2-磺酸钠盐的水悬浮液中慢慢加溴，磺化物与溴的摩尔比为1:0.58。加完溴后，再慢慢加入次氯酸钠溶液，以使溴得到充分利用。反应中生成少量2,4-二溴蒽醌副产物，通过热水重结晶，再往滤液中加食盐盐析，即得到溴氨酸成品。一种改进的工艺路线是采用发烟硫酸为磺化剂，产物不经分离即直接向磺化器中加溴，捕集并回收反应中放出的溴化氢气体^[56]。采用溴化钠与溴酸钠的水溶液在酸性介质中在5℃溴化，溴氨酸的收率为84%^[57]。

9.10 产 品 鉴 定

将一小块灼烧过的氧化铜与极少量试验物质，在白金丝制成的小环上一起灼烧，如果试验物质中含有卤素，则火焰呈绿色或浅蓝绿色。

采用在铂催化下将有氯化物在氧气中高温燃烧分解，而后滴定氯离子浓度的氧瓶燃烧法，可定量测定有机分子中的氯含量^[58]。

各种近代仪器分析手段已广泛应用于有机卤化物的定性及定量分析。例如，苯、萘以及蒽醌的氯衍生物，可采用气相色谱进行分析^[59,60]；蒽醌的直接氯化产物，可采用高效液相色谱进行分析^[6]；某些蒽醌卤化物可利用纸色谱进行鉴定^[61-63]；二氯苯的异构混合物和二氯萘的异构混合物可通过红外光谱进行分析^[64,65]；苯、萘以及蒽醌的氯衍生物可采用极谱法测定^[66,67]；等等。

参 考 文 献

主 要 参 考 文 献

- [1] P. H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, 5th ed., chap. 6, McGraw Hill

Book Company, 1958.

- [2] N.N. Lebedev Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Vol. 1, chapt. 2, Mir Publishers Moscow, 1984.
- [3] Л.С. Эфрос, М. В. Горелик, Химия и Технологии Промежуточных Продуктов, ГЛ. 5, Издательство «ХИМИЯ», 1980.
- [4] 唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第五章, 化学工业出版社, 1984.

一般参考文献

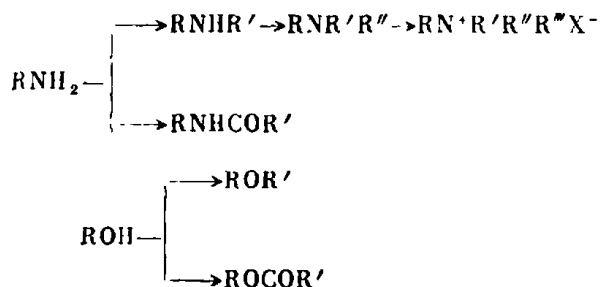
- [5] Berg and Westerink, Ind. Eng. Chem. Fundamental, 15, No. 3, 164 (1976).
- [6] S. F. Mason, J. Chem. Soc., 1233 (1959).
- [7] 郑州大学学报, [2], 67(1977).
- [8] 伊藤等, 日本化学会誌, [1], 82(1977).
- [9] Ito, et al, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 50, No.1, 327(1977).
- [10] Harling and Knol, Chem. Proc. Eng., 45, 580(1964); ibid, 46, 38(1965).
- [11] В. Е. Беркман, Промышленный Синтез Хлорбензола, ГЛ.3, Госхимиздат, 1957.
- [12] K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 3, 123, Academic Press, 1970.
- [13] 李见心, 染料学术论文摘要集, 111, 第四届染料学术报告会, 1987(芜湖).
- [14] Eur. P. 164045(1985); C. A., 104, 168092 (1986).
- [15] MTP International Rev. of Science, Vol. 3, Aromatic Compounds, Edit. by Zollinger, 322~326, Butterworths University Park Press, 1973.
- [16] С. В. Фидланд и др., Усп. Хим., 47, No.8, 1397(1978).
- [17] Л. С. Эфрос, М. В. Горелик, Химия и Технологии Промежуточных Продуктов, стр. 385, Издательство «Химия», 1980.
- [18] 日公开特許, 昭52-77022; C. A. 89, 215045(1978).
- [19] K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 3, 120, Academic Press, 1970.
- [20] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 5, 800(1979).
- [21] K. Smith, M. Butters, Synthesis, [12], 1157(1985).
- [22] Е. А. Шилов и др., Жур Физ Хим., 28, No.9, 1680(1954).
- [23] D. B. P., 2156285(1973); C. A., 79, 31654 (1973).
- [24] Н. Доналдсон, Химия и Технологии Соединения Нафталинового Ряда, Пер. с Англ. Под. Ред А. И. Королева М, Госхимиздат 1963.
- [25] J. P., 76, 68554(1976); C. A., 85, 94136.(1976)
- [26] U. S. P., 3475374(1970).
- [27] Czech. P., 116695(1966).
- [28] Н. С. Докуншин, Жур. Всес. Хим. О-ва им. Менд., 21 No. 3, 292(1978).
- [29] 同文献19, 122.
- [30] BIOS, 1145, 19.
- [31] BIOS, 986, 98.
- [32] D. Price, et al, Bromine Compounds--Chemistry and Application, chapt. 1, Elsevier, 1988.
- [33] H. Klaus, E. Frang, Synthesis, [9], 693(1978).

- [34] 同文献32, 72~74; 182~183.
- [35] 世界精细化工手册, 续编, 677, 化工部科技情报研究所, 1986.
- [36] *ibid*, 674.
- [37] 上海染料, (1), 15(1977).
- [38] 同文献32, chapt.4; chapt. 7.
- [39] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2nd ed., 484, McGraw Hill Book Company, 1977.
- [40] C. A. 93, 70673(1980).
- [41] C. A., 93, 94406(1980).
- [42] Horning, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 11, 351.
- [43] C. A., 89, 199066(1978).
- [44] 日公开特許, 昭53-132530; C. A., 90, 151782(1979).
- [45] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 10, 831(1980)
- [46] 同文献15, 320.
- [47] И. Н. Рожков и др., ДАН, 193, No.8, 1322(1970).
- [48] Horning, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. 11, 295.
- [49] U. S. P., 4183873(1980); C. A., 92, 215034(1980).
- [50] 日公开特許, 昭58-170735; C. A., 100, 174414(1984).
- [51] 林立群等, 染料工业, (1), 37(1979).
- [52] 扬鼎文, 重庆化工, (1), 42(1984).
- [53] C. A., 91, 107731(1979).
- [54] Д. А. Ашуров и др., *Электрохимия*, 20, No.5, 600(1984).
- [55] 同文献35, 676.
- [56] Ger. Offen, 2740885; 2740888; 2740889(1979).
- [57] C. A., 86, 155398(1977).
- [58] 兰州大学化学系, 有机微量定量分析, 182~186, 科学出版社, 1978.
- [59] R. A. Tropsch, et al, *Anal. Chem.*, 30, 129 (1958).
- [60] P. B. D. DeLa Mare, et al, *J. Chem. Soc. B*, 834 (1966).
- [61] Н. С. Докучаев и др., *Жур. Анал. Хим.*, 21, 888 (1966).
- [62] Н. С. Докучаев и др., *Жур. Всес. Хим. О-ва им. Менд.*, 7, 597 (1962).
- [63] Н. С. Докучаев и др., *Жур. Анал. Хим.*, 20, 398 (1965).
- [64] R. L. Hudson, *Anal. Chem.*, 29, 1717 (1957); S. K. Freeman, *Anal. Chem.*, 29, 63 (1957).
- [65] В.А. Коптюг и др., *Жур. Общ. Хим.*, 31, 4023 (1961).
- [66] Э. С. Левин и др., *Жур. Физ. Хим.*, 28, 601 (1954).
- [67] Л. Я. Хейфец и др., *Жур. Общ. Хим.*, 37, 299 (1967).
- В. Д. Безуглый и др., *Жур. Общ. Хим.*, 32, 783 (1967).

第十章 烷化与酰化

10.1 概 述

氨基、羟基、巯基及酰胺基等官能团上的氢被烷基取代的反应称为烷化反应；官能团上的氢被酰基取代的反应称为酰化反应。烷化和酰化单元过程是合成仲胺、叔胺、季铵盐、酰胺及醚类化合物的重要方法。可以用下面的通式来概括这二种单元过程。



通过烷化和酰化可以合成种类繁多的产品，它们的应用广泛。比如仲胺、叔胺、酰胺和醚类是有机合成的重要中间体，有些产品本身就具有功能性，如可作为显影剂、固化剂等；季铵盐是阳离子表面活性剂和相转移催化剂的重要品种；用环氧化物烷化得到的聚醚是非离子表面活性剂的主要品种。

本章涉及的反应是取代连接在带有孤对电子的氮、氧、硫原子上的氢，如 $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 、 $-\dot{\text{O}}\text{H}$ 、 $-\ddot{\text{S}}\text{H}$ 的反应。由于对于这些基团来说是亲电取代，反应活性与孤对电子的活性成正比，所以脂肪族的氨基和羟基都比芳香族的氨基和羟基的反应活性高。与官能团相连的分子上有供电子基团能增加反应活性，有吸电子基团会使反应活性下降。在接近中性条件下氨基上氢的反应活性高于羟基的氢，在强碱性条件下羟基的反应活性大于氨基。由于烷基的供电性，引入第一个烷基后，第二个氢尚有反应活性，因此氨基的烷化是连串反应。对于烷化剂和酰化剂来说，则可以看作是被氨基或羟基取代。本章将从氨基和羟基的角度讨论问题。本章只涉及酚类的酰化，醇类与酰化剂的反应将在酯化一章中讨论。

10.2 烷化的类型及烷化剂

烷化是合成仲胺、叔胺、季铵盐和醚类的反应。

10.2.1 烷化反应的类型

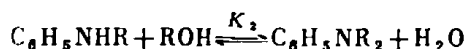
烷化反应分为取代型、加成型和缩合-还原型。

(1) 取代型



醇, 由于价廉易得, 是常用的烷化剂。用醇可以进行气相烷化, 也可以进行液相烷化, 气相烷化大多采用连续化工艺, 液相烷化则多采用间歇工艺。

10.3.1.1 用醇进行的液相烷化 苯胺与醇反应时存在如下平衡:

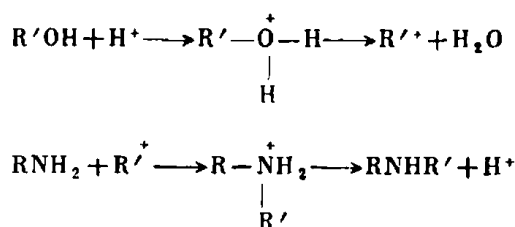


根据标准焓和熵的变化, 计算得到的平衡常数在225℃甲基化时 $K_1=9.2 \times 10^2$, $K_2=6.8 \times 10^5$ ^[3]。在这种情况下—甲基苯胺含量很少。在245℃乙基化时, 平衡常数的计算值为 $K_1=5.07$, $K_2=1.14$ ^[4]。另外, 通过实验测得的乙基化平衡常数为 $K_1=30$, $K_2=2.7$, 在反应达到平衡时, 一乙基苯胺的含量接近于30%, 二乙基苯胺的含量接近于60%^[5]。因此, 为了生产二乙基苯胺, 用乙醇作烷化剂是不合适的。用丙醇在盐酸或硫酸催化下在245℃进行丙基化, 当苯胺与丙醇的摩尔比为1:3时, 产物中—丙基苯胺收率为48~51%, 二丙基苯胺为46~47%^[6]。丁醇及其他醇也可以作为烷化剂。

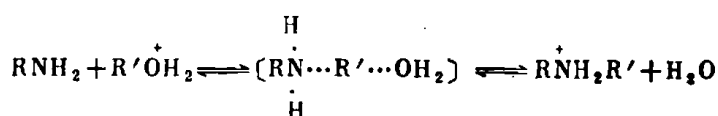
用醇作为烷化剂进行液相烷化多用酸催化, 硫酸、氢卤酸和磷酸都有催化活性。苯胺与甲醇在225℃反应, 在氢离子浓度接近的情况下催化活性顺序是:

32%盐酸>35%氢溴酸≈92%硫酸>45%氢碘酸>90%磷酸

苯胺与乙醇反应, 催化活性也有相似的顺序。由于氢卤酸腐蚀性强, 因此工业上多采用浓硫酸为催化剂。硫酸与胺的摩尔比为0.06~0.3:1。酸的作用是:



随着醇的结构和反应条件不同, 也可能不是先解离成阳离子, 而是旧键的断裂与新键的建立同步进行。



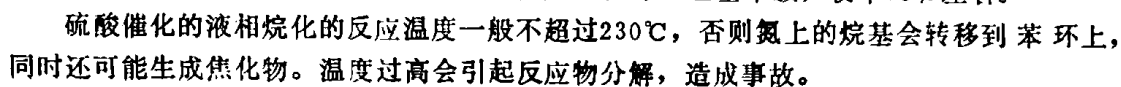
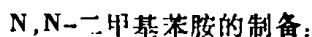
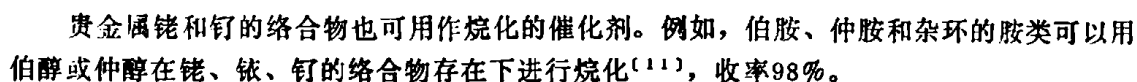
除上述酸催化以外, PCl_3 也可作催化剂, 加入量为胺的0.8~0.9%, 270℃反应, 它可以使反应时间缩短很多, 而且产率较高。间歇法生产N-正丁基苯胺就是按上述条件进行的。

用 POCl_3 代替 PCl_3 作催化剂, 可以减轻对设备的腐蚀作用, 如将苯胺、甲醇和 POCl_3 按1:1:0.001摩尔比在280℃, 8MPa反应, 产物中苯胺、—甲基苯胺、二甲基苯胺的含量分别为39%、43%、17%^[7]。

碘也可以作为催化剂, 将苯胺与甲醇按摩尔比1:2混合, 加苯胺重量1%的碘, 在220℃、3.5MPa下反应14h, 得24.5%的—甲基苯胺和72.5%的二甲基苯胺^[8]。

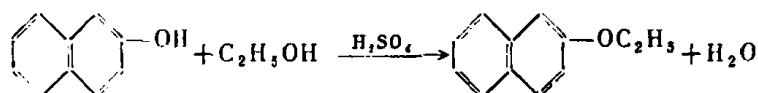
卤化铵也可以作为N-烷化的催化剂, 其中 NH_4Br 与 NH_4Cl 的催化效果最好^[9]。将苯胺与过量的甲醇及氯化铵在高压釜中300℃加热2h, N,N-二甲基苯胺的收率可达98%; 如果用溴化铵催化, 收率接近100%。将乙醇与苯胺在类似条件下反应5h, N,N-二乙基苯胺的收率为

为了将体积较大的烷基引入仲胺，可以用醇铝作催化剂。例如，将芳香仲胺与正丙醇或异丙醇在叔丁氧基铝和骨架镍作用下，在苯或二甲苯中回流加热，然后用苛性钠溶液分解得到的络合物，则得到丙基叔胺，收率为94~98%^[10]。



酚类也可以用醇为烷化剂，在硫酸催化下进行O-烷化，β-萘酚的甲醚和乙醚都是常用的香料。

β-萘乙醚（香料耶拉耶拉）的合成是将β-萘酚溶在乙醇中（摩尔比1:4），逐渐加入0.1摩尔浓硫酸，回流反应。



物料冷却后加水稀释，析出的结晶与水分离后，用热的5%苛性钠溶液洗去未反应的β-萘酚即得到粗产品。用类似的方法可以合成萘甲醚。

对羟基苯甲醚是香料和抗氧剂的重要中间体，由对苯二酚单醚化制得，一般情况下在单醚化时会有双醚化副反应。近期专利提到，以甲醇为烷化剂，硫酸为催化剂时，加入少量对苯醌可使单醚收率达100%^[13]。

10.3.1.2 用醇或醚进行的气相烷化 胺类与醇或醚的混合蒸气通过固定床催化反应器可以进行烷化。这种多相催化过程多在常压下进行，工艺比较简单，后处理步骤较少，因此受到人们的重视。早在三十年代就有工业装置投入试生产，这方面的研究工作还在不断地进行。

典型的脱水催化剂活性氧化铝是最早用于气相烷化的催化剂，将醇和胺的蒸气（常常混入少量氮气），于300~400℃通过活性氧化铝，可以发生一烷化和二烷化，反应器出来的混合气冷凝后分出水层即可得到粗产品。邻位或对位甲基苯胺也可以采用气相烷化法制造相应的仲胺和叔胺。气相烷化的关键是选择高效的催化剂，它需要有高的活性和选择性，并易于再生，因为有机物在高温时分解产生的碳化物和焦油状物质会沾污催化剂表面，使之失去活性。

含有氧化铁的氧化铝（铁矾土）^[14]以及含有Na-Cu-Zn氧化物的氧化铝^[15]可以改进催化性能。将Al(OH)₃、H₃BO₃及H₃PO₄混合物成型后再经400℃煅烧可制成烷化催化剂。将苯胺和甲醇蒸气在275℃通过这种催化剂可以得到66%的N,N-二甲基苯胺^[16]。

硅酸盐和硅铝酸盐等脱水催化剂也有催化活性。苯胺和甲醇蒸气在350℃通过钠沸石可以得到N-甲基苯胺^[17]。苯胺和过量甲醇通过硅酸盐载体上的铜催化剂，N-甲基苯胺的收率可达97%^[18]。

用二氧化硅和氧化锌载体上的银催化剂，可以得到95%的N,N-二甲基苯胺^[19]。钛和锆的硫化物在240℃，可使苯胺与过量的甲醇作用转化为N,N-二甲基苯胺，收率可达99.5%。类似情况下可以得到N,N-二乙基和N,N-二丁基苯胺。邻位和对位取代的苯胺也可以通过上述烷化方法得到相应的N,N-二甲基胺类^[20]。

苯胺和甲醇蒸气在220℃通过磷酸及苯磺酸混合物将使92%的苯胺转化为N,N-二甲基苯胺，5%转化为N-甲基苯胺^[21]。

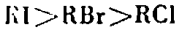
另外，二甲醚和二乙醚也可用于气相烷化，反应温度可以比用醇作烷化剂时低些。例如，乙醚与邻甲苯胺蒸气在250~255℃通过活性氧化铝可以得到N-乙基-邻甲基苯胺和N,N-二乙基-邻甲基苯胺。

10.3.2 用卤烷或酯类进行烷化

卤烷和酯类，特别是强酸的酯是比较活泼的烷化剂，由于它们常常是由醇合成的，因此比相应的醇价格要高，常用于不太活泼的氨基或羟基的烷化或季铵化。但也有些卤烷如氯

苯、氯乙酸等比相应的醇容易制备，因此苯基化或羧甲基化多用卤烷为烷化剂。

由于氯甲烷常温为气体，使用不太方便，甲基化可以采用硫酸二甲酯或对-甲苯磺酸甲酯，乙基化则多用氯乙烷（沸点12℃）或溴乙烷为烷化剂。卤烷的反应活性顺序是：

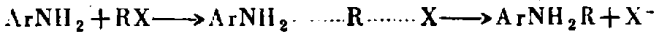


同系物的反应活性随碳链增长而减弱。硫酸二甲酯的毒性较大，使用时须注意安全。

10.3.2.1 胺类用卤烷或酯进行烷化 由于卤烷和酯的反应活性高，反应条件要比用醇时缓和得多，一般不超过100℃。卤烷与胺的反应一般表现为二级动力学关系，即

$$v = k[RNH_2][R'X]$$

脂肪胺的反应活性大于芳香胺，苯胺的活性介于脂肪胺和芳香胺之间。取代的苯系芳胺烷化反应速度常数的对数值与胺的 pK_b 值有线性关系，它们都符合哈梅特方程。例如，用溴丙烯进行苯胺衍生物的烷化时， ρ 值为-2.0⁽²²⁾。另外，这种反应与介质的极性有很大关系，反应速度随介质的极性增大而加速。上述事实说明反应可能是按一步历程进行的。



用卤烷为烷化剂，反应中要放出卤化氢，为了使反应顺利进行，常常要加缚酸剂，如氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠和氧化镁等。在合成仲胺时也可以用过量的伯胺为缚酸剂，而在合成叔胺时则使卤烷过量，并另外加碱缚酸。

对位有硝基、氰基、羧酸酯等吸电子基团的苯胺衍生物用溴丙烯、溴化苯或硫酸二甲酯烷化时，加入KY型沸石可以促进反应，特别是有利于提高仲胺的选择性。这可能是由于反应发生在晶格孔隙中，使仲胺进一步烷化受到阻碍。不同类型沸石对对硝基苯胺丙烯基化的影响见表10-1⁽²³⁾。

表 10-1 不同沸石对对硝基苯胺与溴丙烯反应的影响①

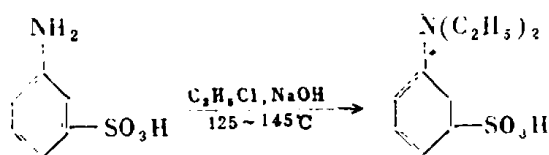
沸 石 类 型	反 应 收 率, %	仲 胺/叔 胺
Na-Y	15	24
K-Y	79	19
Cs-Y	36	无叔胺
Na-X	25	49
K-X	14	52

①反应介质为苯，反应温度为50℃，时间为5h。

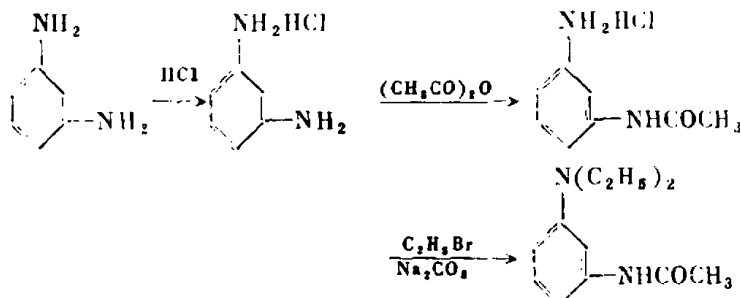
最常用的酯类烷化剂是硫酸酯和磺酸酯，此外，还有磷酸酯。最近有报道碳酸酯也可用作烷化剂。例如苯胺在碘甲烷存在下148℃与碳酸二甲酯反应，可以得到85%的N,N-二甲基苯胺和15%的N-甲基苯胺⁽²⁴⁾。

工业上生产N,N-二乙基苯胺是以氯乙烷为烷化剂。将苯胺，过量的氯乙烷及氢氧化钠混合，在215~230℃、5MPa左右反应，降压后水蒸气蒸馏出烷化产物，二乙基苯胺中含有很少量的N-乙基苯胺。必要时可将N-乙基苯胺酰化，再蒸馏，可得到纯的N,N-二乙基苯胺。

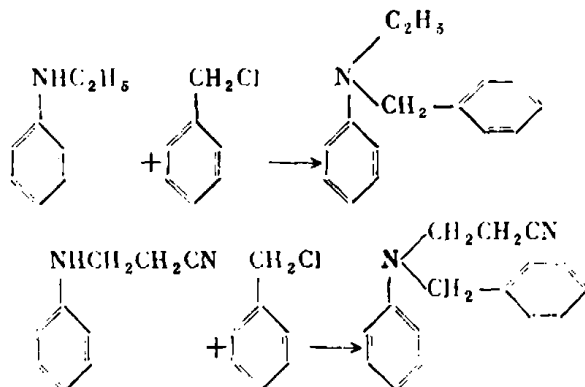
间-(N,N-二乙基)氨基苯磺酸是生产间-(N,N-二乙基)氨基苯酚的中间体，它用于合成氧蒽型染料，前者可由间氨基苯磺酸与过量氯乙烷反应得到，烷化收率约87%⁽²⁵⁾。



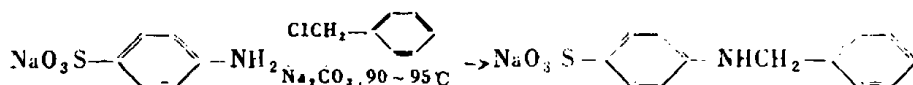
间乙酰氨基-N,N-二乙基苯胺是分散染料的中间体，它可以由间苯二胺部分酰化后与溴乙烷在乙醇介质中回流得到。



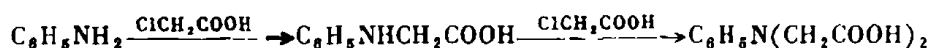
N-乙基苯胺或N-苄基苯胺在90~100℃与氯化苄作用，可得到相应的苄基衍生物。



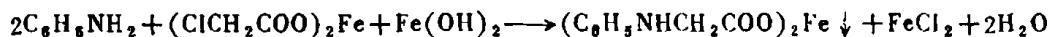
对氨基苯磺酸的苄基化产物是染色助剂。苄基化反应是在水介质中弱碱性条件下进行。



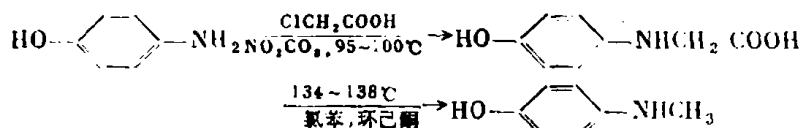
苯胺与氯乙酸在水介质中反应，得到羧甲基苯胺，它是合成靛蓝染料的中间体。



为避免二烷化，可以在物料中加氢氧化亚铁，除了能中和反应中生成的氯化氢以外，还能使难溶于水的一烷化物铁盐由反应系统中沉淀出来。

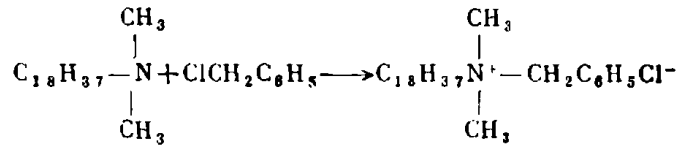


胺类的羧甲基化产物在高温脱羧后可以得到N-甲基苯胺。对氨基苯酚的羧甲基化产物以及脱水得到的对-(N-甲基)氨基苯酚都是重要的显影剂^[26]。



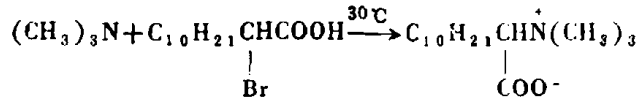
季铵化多用卤烷或酯作烷化剂，N,N-二甲基十八胺和N,N-二甲基十二胺的苄基化产物

是重要的阳离子表面活性剂和相转移催化剂。如将N,N-二甲基十八胺在80~85℃加入接近等摩尔的氯化苄，然后在100~105℃反应至pH达6.5左右，收率接近95%。



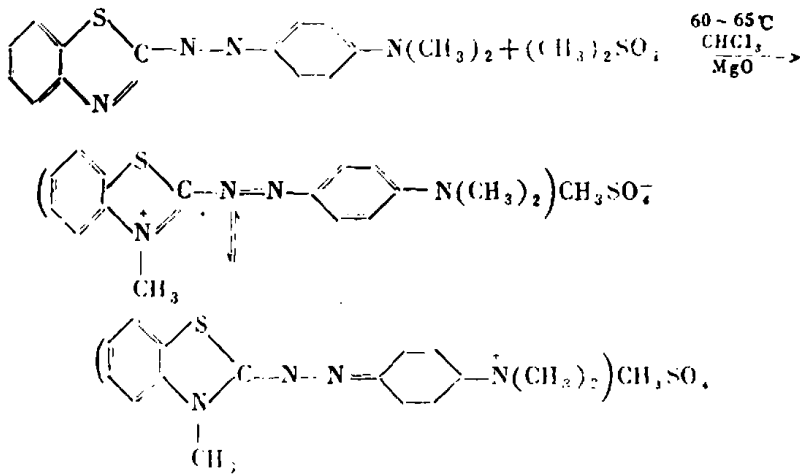
用类似方法可以得十二烷胺的季铵盐。

三甲胺用溴代十二酸进行季铵化可制得两性表面活性剂。

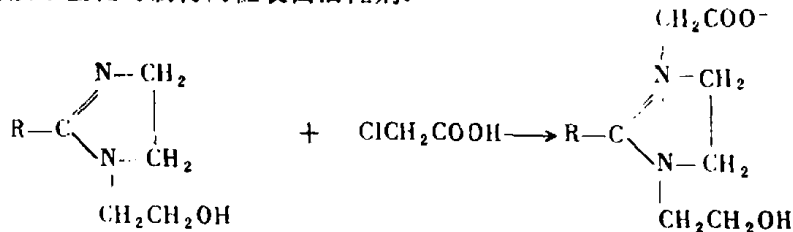


α -溴代十二酸是由十二酸在三氯化磷存在下95℃与溴素反应制得的。

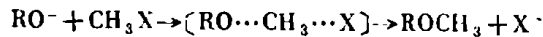
季铵化不但用于脂肪族和芳香族叔胺，还适用于氮杂环中氮原子的烷化，如咪唑型阳离子染料的合成。



咪唑啉衍生物羧甲基化可制得两性表面活性剂。

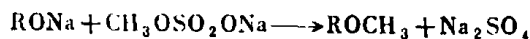
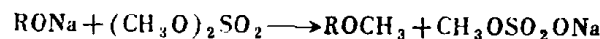


10.3.2.2 用卤烷或酯进行羟基和巯基的烷化 卤烷和强酸的酯是羟基物最常用的烷化剂，这种反应一般是在碱性介质中进行，属于一步历程。

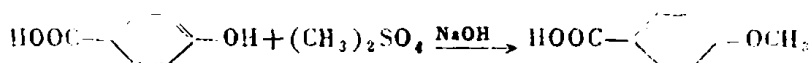


个别情况如叔丁基化可能按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行。

甲基化可以用氯甲烷，由于它的沸点低于常温，必须在耐压设备中反应，使用硫酸二甲酯或对甲苯磺酸甲酯则可以在常压下反应。硫酸二甲酯在烷化过程中分两步反应：

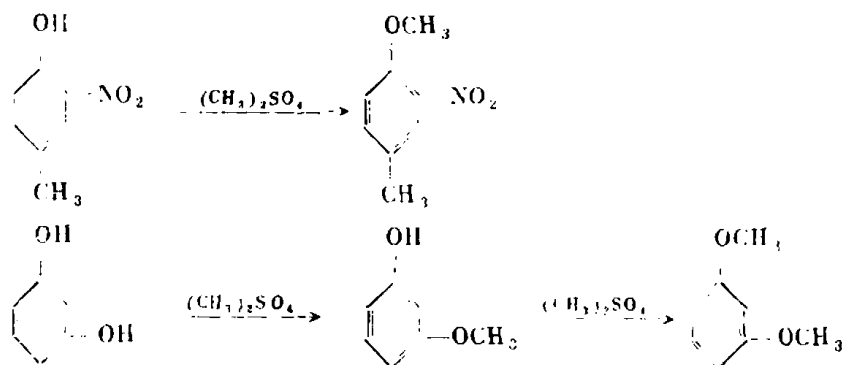


第一步反应活性很高,可以在100℃以下反应,硫酸甲酯的反应活性比二甲酯低得多;第二步反应要在较高温度才能进行。对羟基苯甲酸甲基化实例如下:



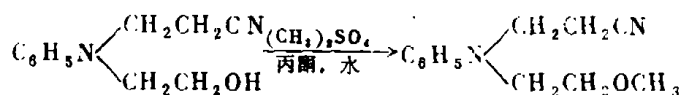
将对羟基苯甲酸溶于30%的苛性钠溶液中,加入硫酸二甲酯(羟基物与甲酯摩尔比为1:0.6),在98℃保温反应后,将反应物用活性炭脱色并过滤,滤液酸化析出结晶,过滤得对甲氧基苯甲酸,收率83%。

用类似方法可以进行下述烷化:

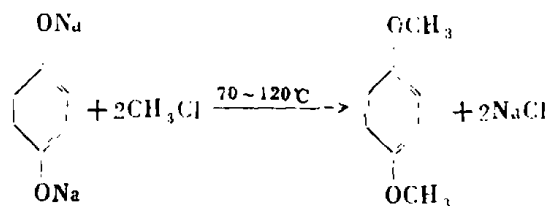


为了制备间苯二酚的单甲醚,可以在水及有机溶剂存在下在pH9~10的条件下反应,原料溶于稀碱中,反应生成的单甲醚及时进入有机相可以避免二烷化。单甲醚是偶氮染料的中间体。

用硫酸二甲酯进行伯醇羟基的烷化可以在丙酮-水介质中进行。例如^[48]:

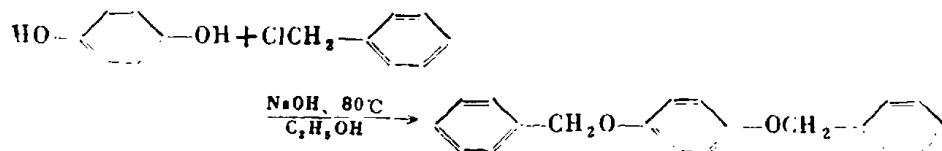


用卤烷烷化实例如下:

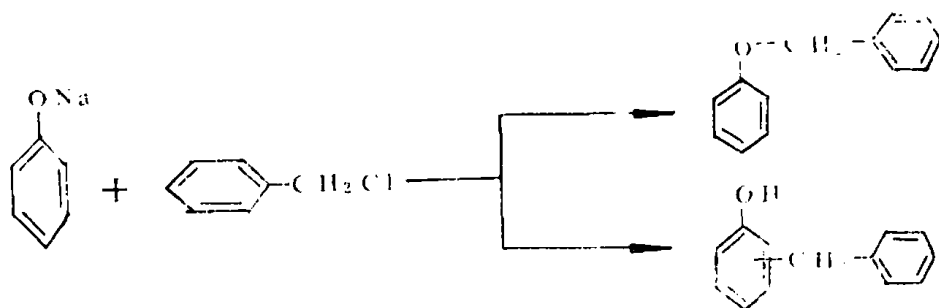


将对苯二酚先溶解在17%的苛性钠溶液中,压入氯甲烷(与对苯二酚的摩尔比3.1~3.5:1),先在75℃、1.5MPa加热,然后在120~125℃、2.0MPa左右反应至釜内压力降到0.2MPa左右,物料的凝固点大于50℃时为反应终点。冷却后用热的氢氧化钠溶液洗去未反应的酚,再水洗后过滤,收率85%左右。用类似方法将对苯二酚与氯乙烷反应可以制备二乙醚,收率90%左右。

将对苯二酚溶于酒精中,加入固体烧碱,在回流情况下加入氯化苄可制得对苯二酚二苯醚,即橡胶防老剂DBH。

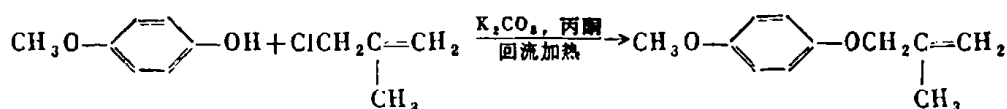


酚类烷化时溶剂对烷基进入的位置有明显影响。如苯酚钠盐与氯苄反应时,以醚或二甲亚砜为溶剂时只发生O-烷化,而在强质子化溶剂中则可能发生C-烷化。



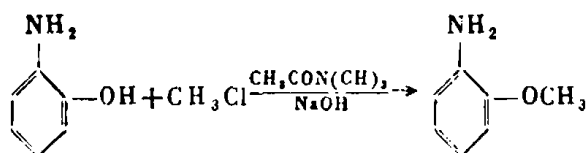
在水介质中C-烷化物占24%，在苯酚介质中C-烷化物占69%，这可能是由于溶剂中的质子与酚盐负离子形成氢键结合，隔离了酚盐的负离子反应中心。类似情况，β-萘酚钠盐与溴苄反应时，在二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中也发生O-烷化，而在水介质中C-烷化产物占84%。（参看2.3.2.2）。

对羟基苯甲醚与氯丁烯反应可以得到不对称的对位苯二醚



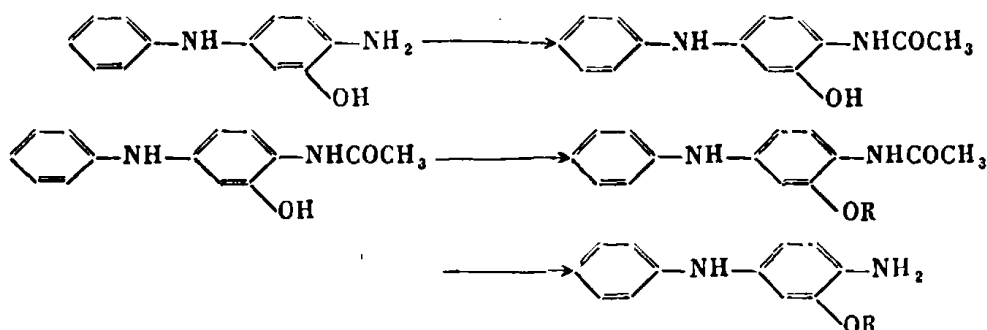
产物是香料。

氨基酚既含有羟基又含有氨基，在中性或弱酸性介质中氨基的亲核能力大于羟基，而在碱性介质中酚盐负离子的亲核性大于氨基，因此在碱性介质中有可能使羟基烷化而保留氨基。有的专利提出，在非质子化溶剂中，在醇钠或氢氧化钠存在下可以得到氨基苯基醚。例如，邻氨基酚在二甲基乙酰胺介质中，在氢氧化钠存在下与氯甲烷在80℃反应，邻氨基苯甲醚收率可达89.5%。

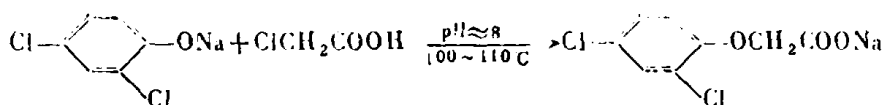


用类似条件可以得到对氨基苯乙醚和间氨基苯基异丙基醚⁽²⁷⁾。

进行氨基酚类的O-烷化时也可以先将氨基酰化，然后进行烷化，引入烷基后再将酰基水解掉。如：

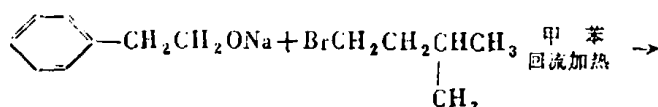
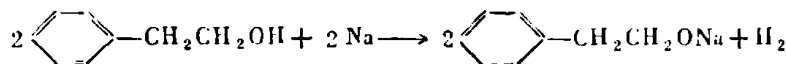


氯代苯酚与氯乙酸反应可以得到植物生长激素。如将2,4-二氯苯酚在氢氧化钠水溶液中与氯乙酸反应可制得2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）。



同样方法可以制得2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)。

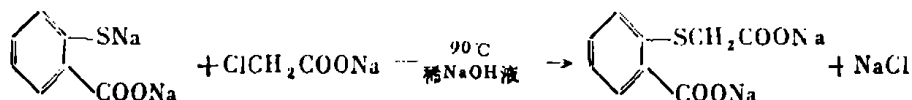
醇钠与卤烷反应可以合成不对称脂肪醚。如:



产物是香料。

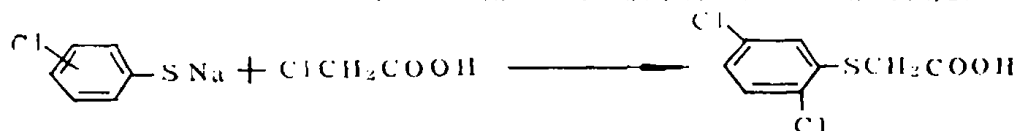
巯基具有较强的亲核性,所以比较容易烷化,与酚类相似,多在碱性水溶液中反应。

如:

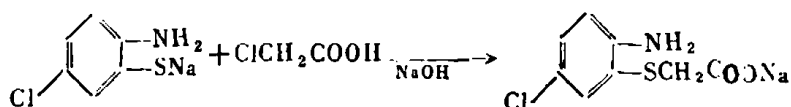


收率83%。产物为硫脲染料的中间体。

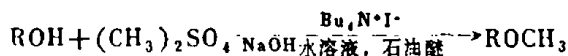
二氯苯硫乙酸既可促进植物生长,又可用于制造硫脲染料,它们的合成方法是:



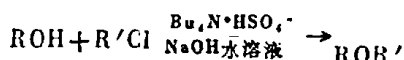
巯基胺类与氯乙酸反应时,由于巯基反应活性高,能够选择性地巯基的烷化。



相转移催化剂在烷化反应中的应用受到人们的重视,它可以降低反应温度并缩短反应时间。季铵盐和季磷盐是常用的相转移催化剂。四丁基碘化铵用于苯基取代醇类以及异戊醇等化合物与硫酸二甲酯的烷化,反应在50~70℃进行15~30min。

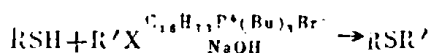


苯基取代醇的甲基化收率为86~93%,2,2-二甲基丙醇甲基化收率为70%〔28〕。四丁基硫酸氢铵在醇类和氯烷化反应中可作为相转移催化剂,在25~70℃反应时,醚的收率为47~97%。



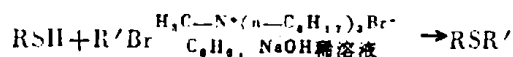
其中丁醇与氯化苯反应,醚的收率可达92%〔29〕。

十六烷基三丁基溴化磷在乙硫醇或苯硫酚与C₅~C₈氯烷或溴烷反应时有催化作用。



对反应物料的定量分析表明硫醚的生成率可达95~100%,相转移催化剂可以回收使用^[30]。

三辛基-甲基溴化铵也有类似催化作用,苯硫酚及正丁基硫酚与硫酸二甲酯或C₂~C₈碳溴烷在苯和稀氢氧化钠介质中反应15min,当硫酚与烷化剂摩尔比为1:1时,收率为88~94%;当采用2摩尔R'Br时收率达96~98%^[31]。

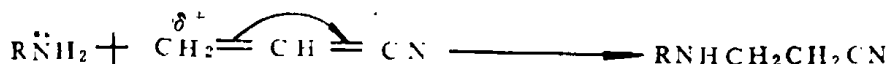


10.4 加 成 烷 化

丙烯酸衍生物、丙烯腈、丙烯醛和环氧化合物,都是常见的加成烷化烷化剂。以下分别讨论它们的反应性质和实际应用。

10.4.1 用丙烯酸衍生物进行烷化

丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醛都是乙烯分子上连接一个吸电子基团的化合物,吸电子基团使双键极化,从而使β-碳原子可以参加氨基和羟基的亲电加成。

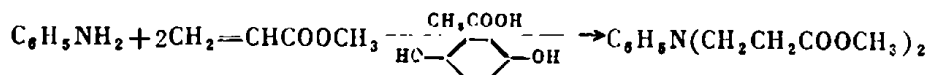


伯胺可以引入两个烷基,但在引入第一个烷基衍生物以后,反应活性将下降。二烷化时需要加催化剂,常用的催化剂是铜盐,如CuCl₂、CuCl、CH₃COOCu,还有极性催化剂如乙酸、三乙胺、三甲胺及吡啶等。

丙烯酸衍生物都是容易聚合的物质,反应温度超过140℃,聚合反应将加剧,因此这类化合物的烷化一般不超过130℃。为了防止烷化剂聚合,还要在反应物中加阻聚剂,最常用的阻聚剂是对苯二酚。

苯胺或间乙酰氨基苯胺与丙烯酸甲酯或丁酯反应,用乙酸催化效果最好。

将苯胺与丙烯酸甲酯以1:3~4摩尔比混合,并加入乙酸和对苯二酚,在120~125℃反应。



产品中含有少量仲胺,可以用化学方法在下一步合成染料的同时将它除去^[32,33]。

有的专利上提出,上述烷化可以用三甲胺水溶液催化^[34]。

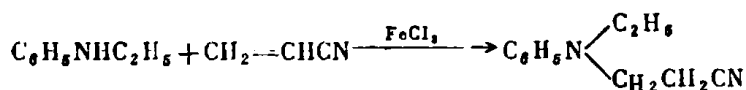
丙烯腈可以在催化剂存在下与胺类反应,催化剂有酸、铜盐、锌盐以及铁盐,个别情况可以不加催化剂。乙酸铜、氯化铜、氯化亚铜和硫酸铜等铜盐都有催化活性,其中乙酸铜的催化作用曾有人进行了系统研究^[35]。对于氯化锌或氯化锌加乙酸的催化作用,也有人进行过研究^[36-38]。为避免金属盐催化剂的回收问题,人们又提出单独使用乙酸作催化剂^[39]。这方面的综合论述可参阅文献[40]。

氰乙基化一般在90~100℃丙烯腈回流情况下反应,将设备密闭并提高反应温度至120~130℃,可以缩短反应时间。反应实例如下:

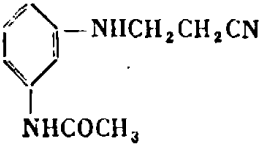
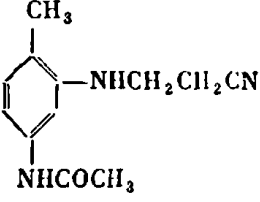
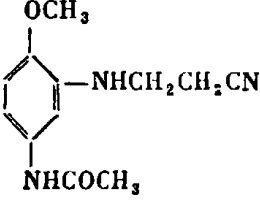
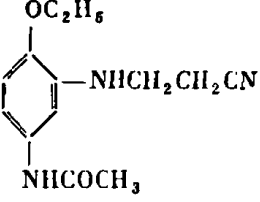
苯胺与丙烯腈以1:1.2~1.3摩尔比混合,在乙酸和对苯二酚存在下或再加ZnCl₂,在90~96℃回流反应,冷却后析出氰乙基苯胺,收率可达90~96%,熔点50~51℃。类似条件下可

以使间乙酰氨基苯胺或甲胺引入氰乙基。

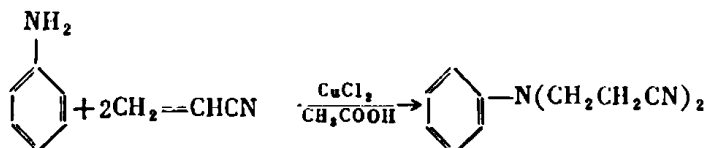
N-乙基苯胺在无水三氯化铁作用下130℃与丙烯腈反应转，化率为60~64%，收率可达88~90%。



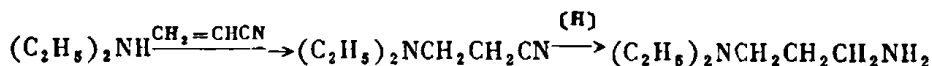
间乙酰氨基苯胺及其衍生物的氰乙基化可以将胺悬浮在2~4%的甲酸或乙酸水溶液中，水量为胺重量的3~4倍，并加入丙烯腈（与胺摩尔比为1.3~1.75:1），在封闭设备中100~130℃反应2~10h，冷却后产物可以析出，分别得到下列产品：

产品结构	收率，%
	93~94
	82
	88
	—

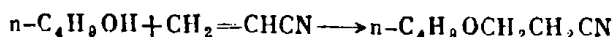
苯胺与过量的丙烯腈（摩尔比1:2.5~2.8），在氯化铜和乙酸作用下，90~110℃回流或在密闭情况下于120~140℃反应，可以得到N,N-二氰乙基苯胺。



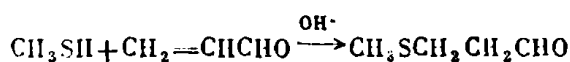
脂肪胺氰乙基化以后再加氢可以得到丙二胺衍生物，它们可用作环氧树脂的固化剂。



醇类也可以进行加成烷化。如：



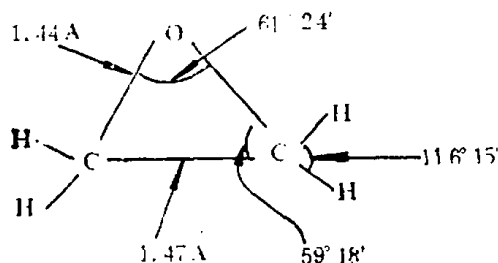
甲硫醇与丙烯醛在碱催化下发生加成烷化，生成甲基硫代丙醛。



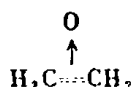
它是合成重要氨基酸——蛋氨酸的中间体（参看11.8.4.5）。

10.4.2 用环氧化物进行烷化

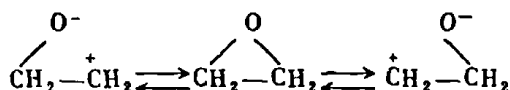
10.4.2.1 环氧化物的特性 环氧化物属于三元杂环，它的结构参数如下：



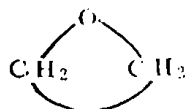
其中，C—C键键长 1.47 Å，介于单键的 1.54 Å 和双键的 1.33 Å 之间；C—H键之间的键角 $\angle \text{HCH}$ 为 $116^\circ 15'$ ，介于四面体的 $109^\circ 28'$ 和三角形的 120° 之间。根据计算，碳原子的杂化情况相当于 $\text{sp}^{2.22}$ 杂化，因此有人提出环氧乙烷的结构可以用类似于 π 络合物的表示方法表示。



正端在碳上，负端在氧原子上。另外有人根据分子轨道理论，基于本征负电性数据而提出以下共振式。

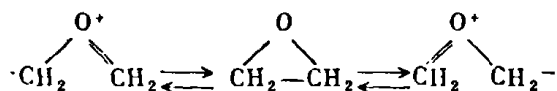


也有人根据C—C原子轨道轴线与原子核间的轴线之差达 37° ，C—O轨道轴线与C—O核间轴线之差为 14° ，提出以弧线表示。

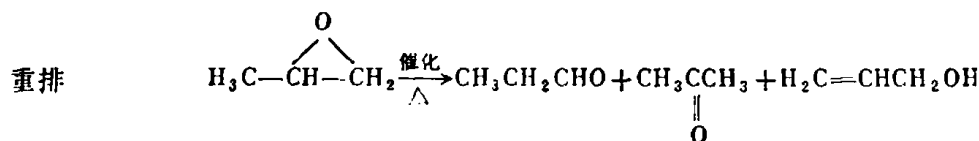
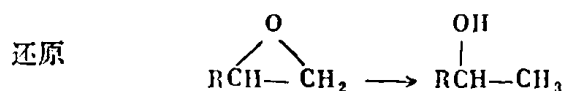


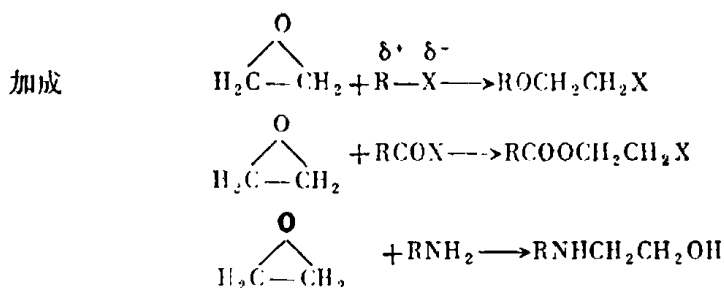
上面的数据说明碳原子具有亲电性，氧原子具有亲核性。

但也有与上述结论相矛盾的数据，根据核磁共振和碱性的数据、氧原子上电子云密度较低，因而又有人提出如下共振式。



总括起来环氧结构的分子其极性和键张力都比较大，因此化学性质很活泼，可以参加很多类型的反应。如



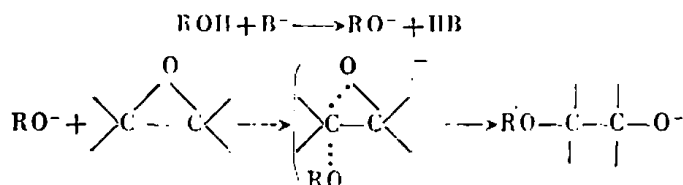


由于环氧化物比较活泼，不但可以进行氨基和羟基的烷化，还可以与酰胺和羧酸发生反应。

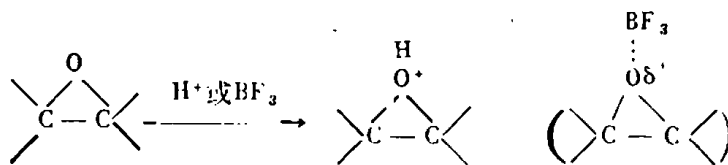
10.4.2.2 用环氧化物烷化的反应历程和注意事项 用环氧化物烷化，可以碱催化、酸催化，有些胺类烷化也可以不用催化剂。碱催化剂有氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠和醇钾。还有人提出钙、锶、钡的醇盐对醇、酚、羧酸和胺的烷化也有催化作用^[41]。酸性催化剂有三氟化硼、酸性白土等。硫酸镍也可作为催化剂。

根据环氧化物烷化的历程，对于被烷化的官能团来说是环氧化物的亲电加成；而从环氧化物角度看，则属于官能团对环氧化物的亲核取代。

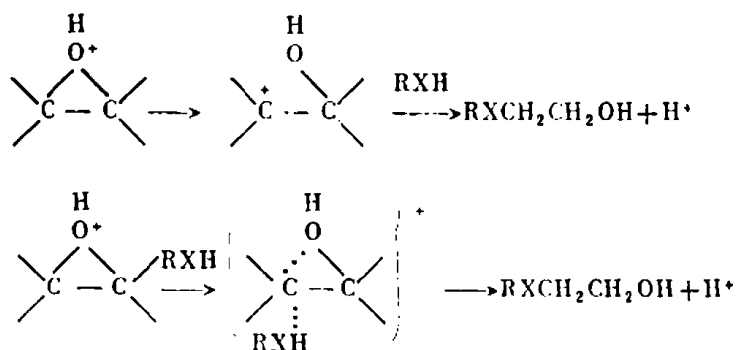
碱催化时通常按一步历程进行，催化剂作用于各官能团。以醇和酚为例：



酸催化时催化剂作用于环氧化物：

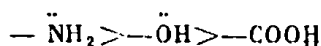


接下去可能按如下两种极限情况反应：



前一种情况与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程一致，后一种情况与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程一致。

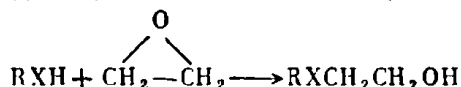
由反应历程不难看出，酸催化或无催化时，各种官能团的反应活性是：



碱催化时，由于羧酸和酚容易解离为负离子，所以反应活性是：

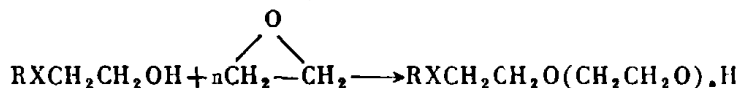


用环氧化物进行的烷化反应可以分为两个阶段。第一阶段是被烷化的官能团与一分子环氧化物反应，得羟乙基化合物，这是典型的烷化反应。以环氧乙烷为例：



式中 X代表—NH—，—O—，—CONH—，—COO—。各官能团的反应活性以及所需的催化剂是有差别的，但符合上述规律。

反应的第二阶段是生成的羟乙基物与环氧化物齐聚。



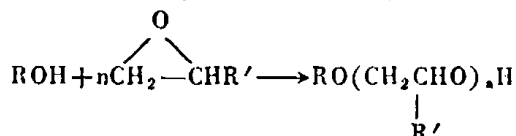
这步反应是处于端位的伯醇羟基与环氧化物的阴离子齐聚（聚醚化），原始的官能团在性能上的差别这时已不再起主要作用。这种齐聚多用碱催化。由不同官能团烷化所得到的羟乙基物的齐聚，反应条件和反应历程基本相同。

如果是为了制备羟乙基物，不希望发生聚醚化，则应避免使用有利于聚醚化的碱催化剂，而选择其他催化剂或不加催化剂。

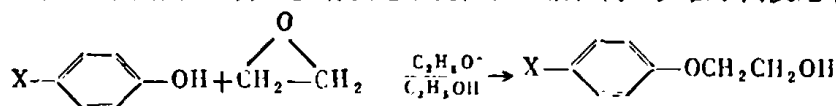
在制备聚醚时，大多数情况下是第一步和第二步反应一次完成，这时多用碱催化。特殊情况，如制造仲醇的聚醚时，由于碱催化活性低，则先用酸催化，在仲醇羟基上引入羟乙基后，再在碱催化下合成聚醚。

环氧乙烷的沸点10.7℃，贮运时要用钢瓶，反应过程也要在耐压设备中进行。由于环氧乙烷与空气的混合物具有爆炸性，而且爆炸限很宽，在加入环氧乙烷之前要把设备中的空气用氮气彻底置换。方法是将设备抽真空，然后通入氮气，多次重复置换才能保证安全。另外，环氧乙烷有毒，使用时应注意安全，还应注意车间的通风。

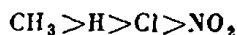
10.4.2.3 环氧化物对醇和酚的烷化 醇和酚与环氧化物作用生成的醚键较稳定，性能较好，这类聚醚是非离子表面活性剂的主要品种，反应一般用碱催化。



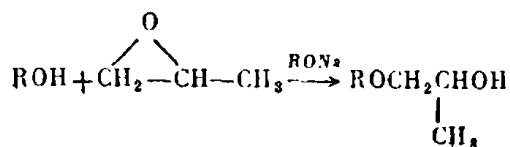
一般情况下，伯醇反应迅速，仲醇反应慢，叔醇反应困难。对于同系物低碳醇反应活性高，高碳醇反应活性低。对于酚类，芳环上有供电子基团反应活性高。如在下面反应中



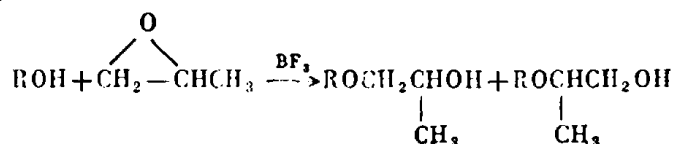
不同取代基X的苯酚反应活性是：



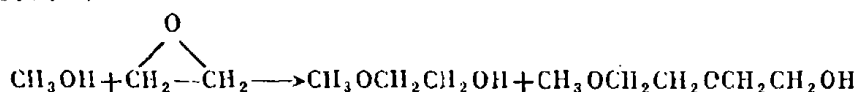
当以环氧丙烷作烷化剂时，随反应条件的差异，参加反应的碳的位置也不同。以醇钠催化时，



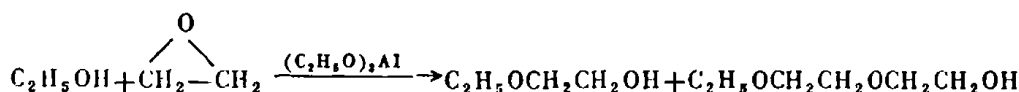
以三氟化硼催化时,



如上节所述,制备醇和乙二醇单醚需要有特殊措施,用过量很多的醇和特殊的条件,如合成乙二醇单甲醚时,可将摩尔比为10:1的甲醇和环氧乙烷气体在90℃通过用铝离子交换过的蒙脱陶土(硅铝酸盐)催化剂,这时转化率为100%,乙二醇单甲醚的收率为91.8%,二乙二醇甲醚收率6%⁽⁴²⁾。



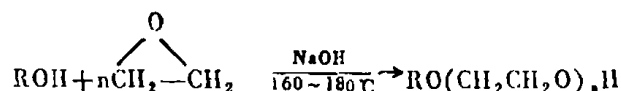
合成单乙醚可将摩尔比4:1的乙醇和环氧乙烷在三乙氧基铝催化下,于160℃反应,乙二醇单醚的收率为85.9%,二乙二醇乙醚的收率为13.1%⁽⁴³⁾。



将无水乙醇或甲醇与环氧乙烷按摩尔比6~8.5:1的混合物在3.5~4MPa, 200~210℃通过装有铁环的填料,使环氧乙烷全部转化,这时醚的总收率90~95%,粗品中单醚含量85%,二乙二醇醚含量10%,聚醚含量2~3%。

乙二醇聚醚的合成方法与单醚的合成方法不同,它是在催化剂存在下将计量的环氧乙烷通入被烷化物中。

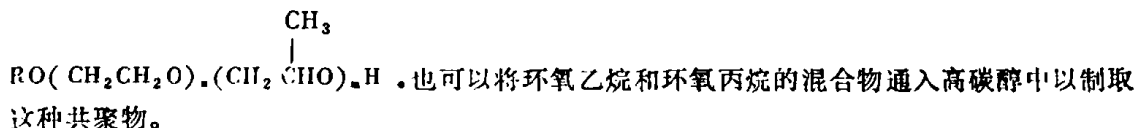
高碳伯醇聚醚的合成方法是:将高碳醇与其重量1%左右的氢氧化钠配成的溶液混合,在真空下逐步升高温度至110~120℃,进行真空脱水;然后用氮气反复置换设备中的空气,升温至150℃开始压入环氧乙烷,保持压力0.1~0.2MPa,用环氧乙烷的通入量控制聚合度,在160~180℃反应至终点;冷却至60~80℃,加乙酸中和,用少量双氧水进行漂白处理后得脂肪醇聚醚。



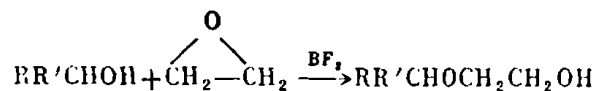
当采用十二醇为原料,控制环氧乙烷的聚合度为20~22的聚醚 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20 \sim 22}\text{H}$,是一种优良的非离子表面活性剂,商品名乳化剂O或匀染剂O。

如要得到分子量分布窄的聚醚,可以采用 $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{AlO}\}_2\text{Mo}^{(44)}$ 或 $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{AlO}\}_2\text{Zn}^{(45)}$ 为催化剂,令醇和环氧乙烷在170℃反应,得 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 。

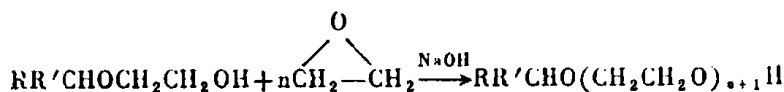
为了改进聚醚的性能,有时可以交替加入环氧乙烷和环氧丙烷,制成的产物结构是



仲醇在碱催化下反应活性低,可先用三氟化硼催化引入第一个羟乙基。

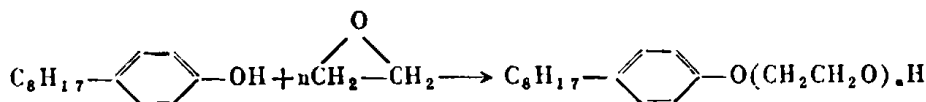


得到的羟乙基物再用氢氧化钠催化,即可得到仲醇的聚醚。



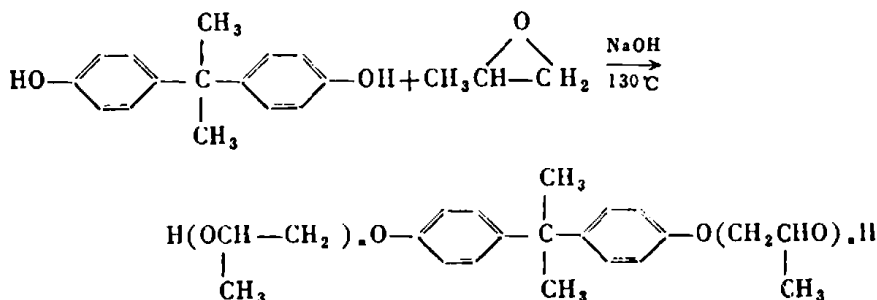
长碳链硫醇在氢氧化钠催化下也可以与环氧乙烷反应，发生S-烷化。

将辛基苯酚与其重量1%的氢氧化钠所配制的水溶液混合，真空脱水，氮气置换，160~180℃通入环氧乙烷，中和漂白，得到聚醚产品，商品名OP型乳化剂。

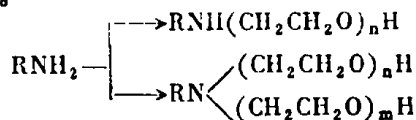


环上含有卤素和烷基的苯酚在KOH作用下可以制备相应的聚醚⁽⁴⁶⁾。

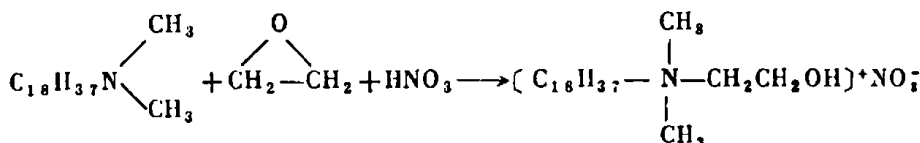
双酚A在氢氧化钠作用下与环氧丙烷作用可以制成相应的聚醚⁽⁴⁷⁾。



10.4.2.4 环氧化物对胺和酰胺的烷化 高碳脂肪胺可以在催化剂存在下，也可以在无催化情况下与环氧乙烷反应。

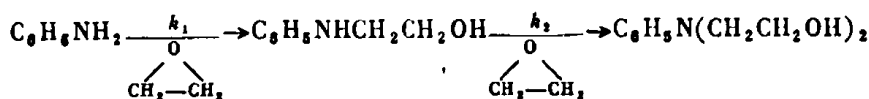


叔胺与环氧乙烷作用制得的硝酸季铵盐，可用作抗静电剂



合成过程是将十八烷基二甲胺溶解在异丙醇中加入硝酸，氮气置换后，90℃通入环氧乙烷，在90~110℃反应，反应完成后冷至60℃，加双氧水漂白即得。

芳胺用环氧乙烷烷化的目的多半是为了制造羟乙基芳胺，而不是聚醚，因此不用碱催化的方法，反应可以在水存在下进行。如：



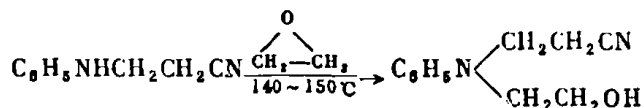
由于 $k_1 \approx k_2$ ，若为了合成单羟乙基化物，常常将苯胺过量很多；如果为了合成双羟乙基化物，则环氧乙烷稍过量。

N-羟乙基苯胺的制备方法是将苯胺与水混合，加热至60℃，在冷却下分批加入环氧乙烷，苯胺与环氧乙烷的摩尔比为2.4:1，在60~70℃保温3h。完成烷化以后真空蒸馏，收集150~160℃/800Pa馏分，N-羟乙基苯胺收率83~86%。

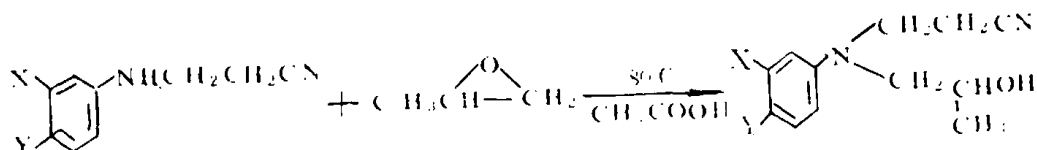
N,N-二羟乙基苯胺的制备方法是：在105~110℃、0.2MPa分批往苯胺中加入环氧乙烷。

摩尔比为1:2.02, 加完后在95℃保温5h, 真空蒸馏收集190~200℃/600~800Pa馏分, N,N-二羟乙基苯胺收率88%左右。

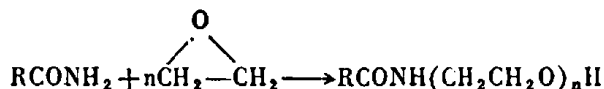
N-氰乙基-N-羟乙基苯胺的合成是: 向反应器中加入N-氰乙基苯胺, 用氮气置换后, 140℃、0.4~0.5MPa通环氧乙烷, 环氧乙烷与胺的摩尔比为1.05:1, 在145~150℃保温反应, N-氰乙基-N-羟乙基苯胺收率92~93%^[48]。



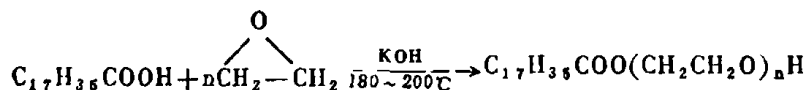
取代的芳胺可以在乙酸催化下与环氧丙烷反应^[49]。例如, 将N-氰乙基芳胺与环氧丙烷反应, 可制得β-羟丙基衍生物, 转化率97%, 收率90.4%。



酰胺也可以与环氧化物作用合成相应的聚醚, 它们是表面活性剂。

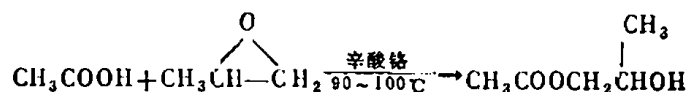


脂肪酸也可以与环氧乙烷作用, 得到聚醚。这类聚醚属于酯类, 不属于本章讨论范围, 但它的合成工艺与前面讨论的方法非常类似, 因此在这里进行简单的介绍。脂肪酸与环氧乙烷的酯化反应常用的催化剂是氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠和乙酸钠。例如, 硬脂酸可以在氢氧化钾作用下制备脂肪酸聚醚。



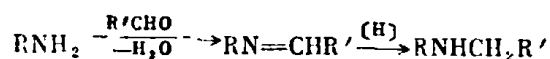
过程是将硬脂酸加热熔化, 加入酸重量1%的氢氧化钾和1%的水, 真空脱水, 升温至140℃, 氮气置换, 在180~200℃逐渐通环氧乙烷, 即可制得硬脂酸聚醚。

乙酸和丙酸在羧酸铬盐作用下和环氧化物反应可以得到羧酸单酯。例如将乙酸与环氧丙烷按摩尔比1:1.2混合, 在辛酸铬作用下90~100℃、0.2MPa下反应, 得到乙酸-2-羟基丙酯^[50]。



10.5 缩合还原烷化

胺类与醛或酮缩合生成席夫碱, 在还原剂作用下可以得到仲胺和叔胺。

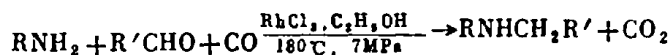


氨与醛缩合并加氢可以得到相应的伯胺。

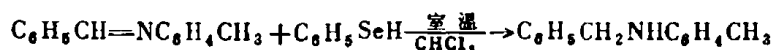


脂肪胺与脂肪醛或酮缩合生成的席夫碱容易分解或聚合，所以必须在缩合的同时进行还原。当胺或羰基物的任何一方含有芳基时，则形成的席夫碱是稳定的，这种情况允许将席夫碱分离出来，然后再还原，不过一般情况下没有必要这样做。

还原可以用锌粉在酸性介质如硫酸或盐酸中进行，也可以在碱性介质中进行。甲酸是一种常用的还原剂。此外在 RhCl_3 存在下，一氧化碳可以作为还原剂制备仲胺或叔胺^[51]。

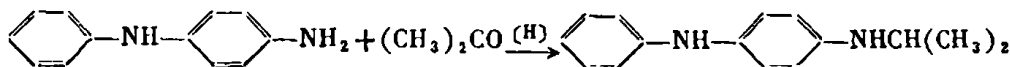


还可以用苯硒酚在室温下还原席夫碱。例如：

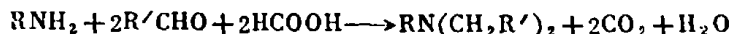


收率95%；也可以同步缩合和还原，收率可达92%^[52]。

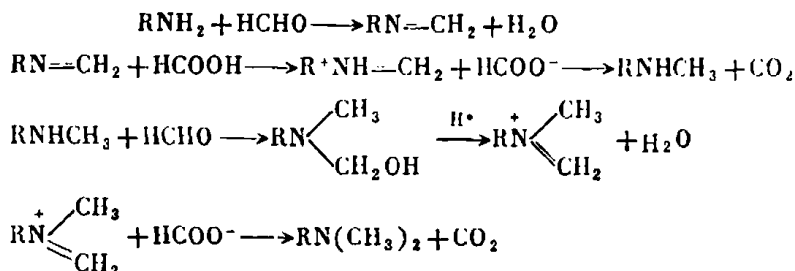
催化加氢条件下的缩合还原烷化是有工业意义的一种方法，如防老剂4010NA的合成。



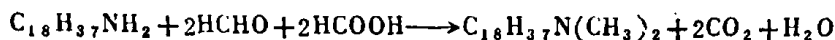
叔胺的一种重要工业制法是将伯胺，醛及甲酸共热。



这个反应可能是按下述步骤进行的。以甲醛为例：



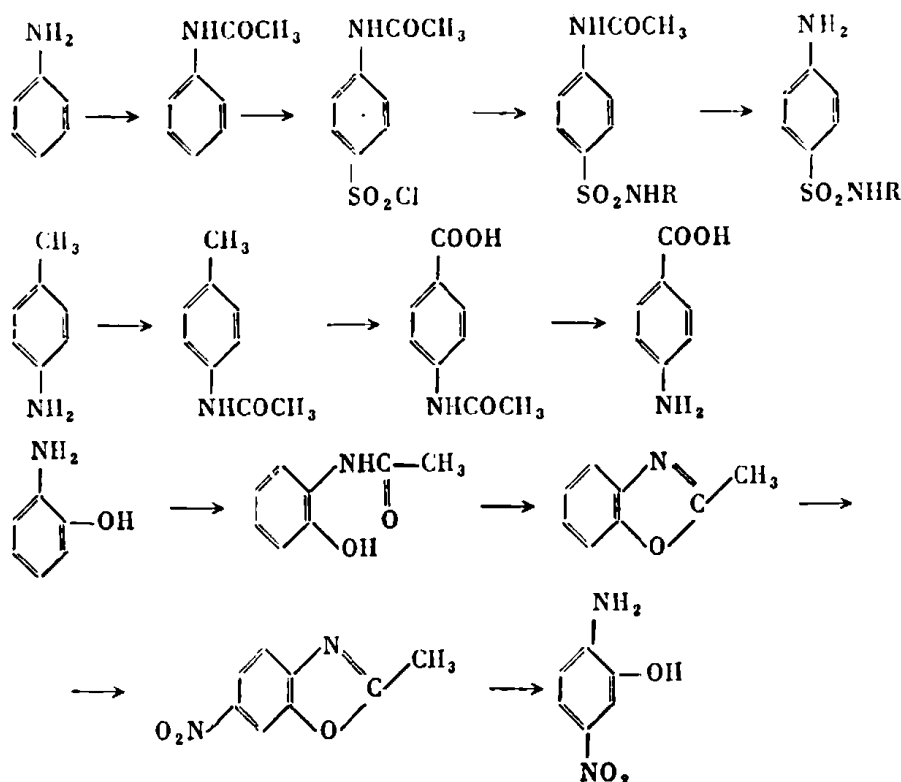
生产实例：合成N,N-二甲基高碳脂肪胺是将十八胺或十二胺溶解在乙醇中，35℃加入甲酸，然后在50℃左右加入甲醛。胺与甲醛、甲酸的摩尔比为1:5.9~6.4:2.6~2.9，在乙醇回流温度加热后，冷却后加碱中和，分出水分。产品是合成季铵盐型阳离子表面活性剂的重要中间体。



10.6 酰化剂和酰化反应历程

氨基或羟基等官能团与酰化剂作用可以转变为酰胺或酯，引入酰基后可以改变原化合物的性质和功能。如染料分子中的氨基或羟基酰化前后的色光、染色性能和牢度指标都将有所变化；有些酚类用不同羧酸酯化后会产生不同的香气；医药分子中引入酰基可以改变药性。

酰化的另一作用是提高胺类化合物在化学反应中的稳定性或使芳香族亲电取代反应发生在氨基的邻、对位，以满足合成工艺的要求。有些氨基物在反应条件下容易被氧化，酰化后可以增强抗氧化性。有些芳胺在进行硝化、氯磺化、氧化或部分烷化之前，常常要把氨基进行“暂时保护”性酰化，反应完成后再将酰基水解掉。例如：



10.6.1 酰化剂

酰化剂可以用AcZ表示。其中，

酸类， $Z=\text{OH}$ ，如甲酸、乙酸、2-羟基-3-萘甲酸；

酸酐， $Z=\text{>O}$ ，如乙酸酐、丙酸酐、邻苯二甲酸酐；

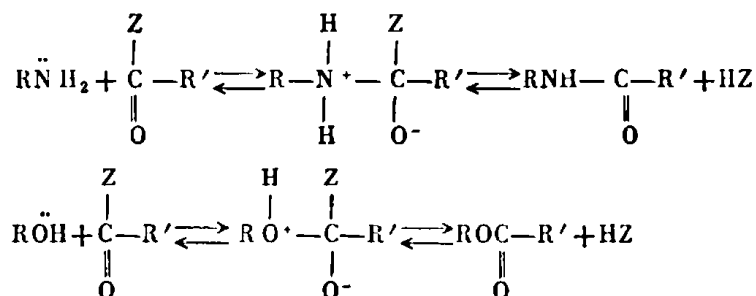
酰氯， $Z=\text{Cl}$ ，如乙酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯，光气、三聚氯氰等；

其他，如弱酸的酯类、酰胺类、乙烯酮以及二乙烯酮等。

最常用的是前三类。

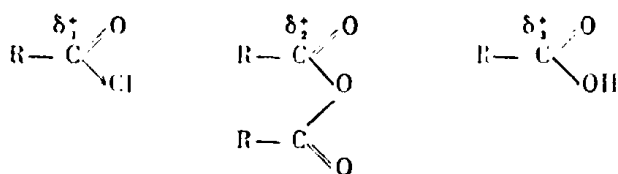
10.6.2 酰化反应历程

酰化反应属于酰化剂对官能团上氢的亲电取代。酰化反应的难易与被酰化的官能团上孤对电子的活性以及酰化剂的亲电性有关。酰化反应历程如下：



10.6.3 酰化剂的活性

酰化剂的反应活性取决于羰基碳上部分正电荷的大小，正电荷越大反应活性越强。对于R相同的羧酸衍生物，离去基团Z的吸电能力越强，酰基上部分正电荷越大。



$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$ 。所以反应活性：酰氯 > 酸酐 > 酸本身。

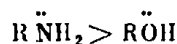
芳香族羧酸由于芳环的共轭效应，使酰基碳上部分正电荷被减弱。



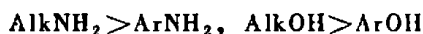
所以 $\delta_1^+ > \delta_2^+$ ，即离去基团 Z 相同时，脂肪酸的反应活性大于芳香羧酸。另外，高碳羧酸的反应活性低于低碳羧酸。

10.6.4 被酰化物反应活性

被酰化基团反应活性取决于官能团上孤对电子的活性，因此在接近中性介质中相同母体上氨基的反应活性大于羟基：



脂肪胺和脂肪醇的反应活性分别大于芳香胺和酚类：



酚类在碱性介质中当形成酚盐时，反应活性有很大提高：

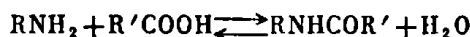


对于芳香族化合物来说，环上有吸电子基团使氨基和羟基的反应活性下降；有供电子基团使反应活性增加，哈梅特公式的 ρ 值为负。如哈梅特方程的 ρ 值为 -3.21 。



10.7 用羧酸酰化

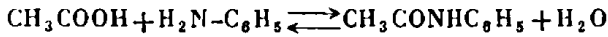
羧酸与羧酸酐和羧酰氯相比，是最便宜最常用的酰化剂，但羧酸的反应能力不如酸酐和酰氯高，而且，用羧酸酰化是可逆过程。



要除去反应中生成的水，才能使酰化完全。脱水是这类反应的共同问题。如果反应物和生成物都是难挥发物质，则可以不断地将反应生成水蒸出；如果反应物能与水形成共沸混合物，冷凝后又可以与水分层，则可以采用共沸蒸馏，冷凝后使有机层返回反应器；也可以往反应器中加入苯或甲苯等能与水形成共沸的物质帮助脱水；少数情况可以加入化学脱水剂如五氧化二磷，三氯化磷和氧氯化磷等。

乙酰化，不论是永久性还是暂时保护性目的，都是最常用的酰化过程。由于反应是可逆的，一般要加入过量的乙酸，当反应达到平衡后，逐渐蒸出过量的乙酸，并将水分带出。如合成乙酰苯胺时是将苯胺与过量 10~50% 的乙酸混合，在 120℃（乙酸的沸点 118℃）以下回

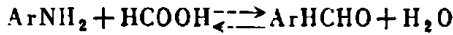
流一段时间，使反应达到平衡，然后停止回流，逐渐蒸出过量的乙酸和生成水，即可使反应趋于完全。



邻位或对位甲基苯胺，以及邻位或对位烷氧基苯胺，也可以用类似的方法酰化。

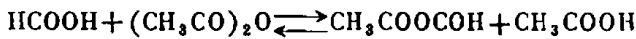
含有磺酸基的芳胺，如对氨基苯磺酸，在酰化之前需要把磺酸基中和，使其变为水溶性的胺。

在暂时保护性酰化时常常使用过量的甲酸与芳胺作用。

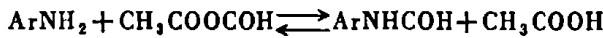


反应是在保温一段时间后，真空下、150℃把生成的水全部蒸出，反应即可完成。

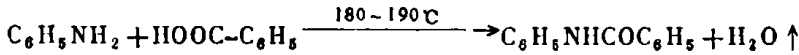
个别情况下，为了加速反应并提高收率，可以在反应时加入适量乙醇。



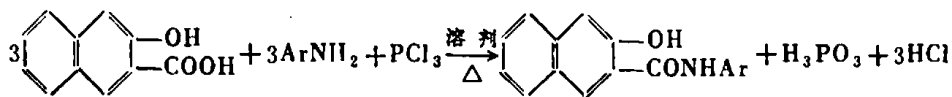
混合酸酐中甲酰基比乙酰基活泼，和胺作用时生成的是甲酰化物。



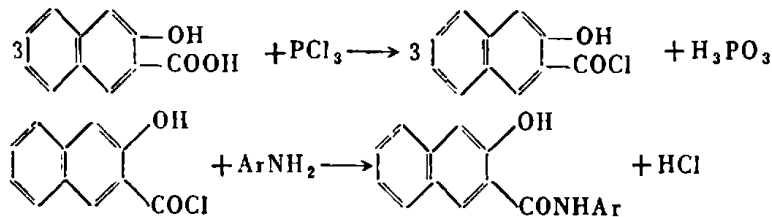
合成苯甲酰苯胺时，由于反应物沸点都较高，可以采用高温加热除水的办法。



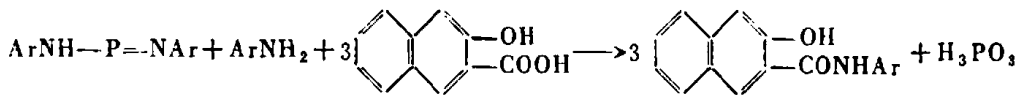
2-羟基-3-萘甲酰芳胺是冰染染料的偶合组分，称为冰染色酚。用不同的芳胺可以得到一系列色酚。合成这类色酚的酰化剂是2-羟基-3-萘甲酸，由于羧酸基连接在芳环上，而且邻位有羟基，使羧酸的反应活性变得很低，因此在反应中需要加入三氯化磷。



三氯化磷的作用可能经由两种途径表现出来，一是先与酸作用形成酰氯，接下来反应活性高的酰氯参与酰化反应。



二是三氯化磷先与芳胺作用，形成磷氮化合物，再与羧酸作用形成酰胺。



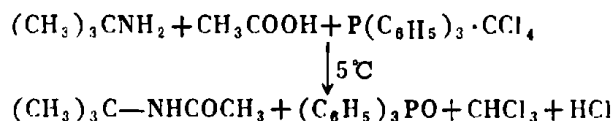
这种酰化过程，由于三氯化磷遇水分解，所用的物料应预先干燥。反应中生成的氯化氢对金属有腐蚀性，因此生产中多采用搪瓷设备。各种物料的摩尔比为2-羟基-3-萘甲酸：芳胺：三氯化磷=1:1:0.4。另外还要加有机溶剂，溶剂可以是氯苯、多氯苯及甲苯等惰性物质。

酰化过程有两种加料方式，一种是将芳胺及2-羟基-3-萘甲酸在溶剂中混合后，逐渐加入溶于溶剂中的三氯化磷。另一种是先将2-羟基-3-萘甲酸和三氯化磷混合，然后加入芳胺。也可以交替加料，加料温度一般为65~80℃，加料完毕在120~130℃反应至无氯化氢放出为止。

以苯胺的酰化为例。在搪瓷反应器中加入氯苯及全部2-羟基-3-萘甲酸，然后加入部分三

氯化磷与氯苯的混合液，接下去加入超过理论量10%左右的苯胺，然后在70℃左右均匀地加入其余的三氯化磷与氯苯的混合液，加完后在130℃反应至无氯化氢放出。反应完成后物料加到稀的碳酸钠溶液中，用直接蒸汽蒸出氯苯，析出的物料过滤，热水洗，干燥，产物收率95%左右。

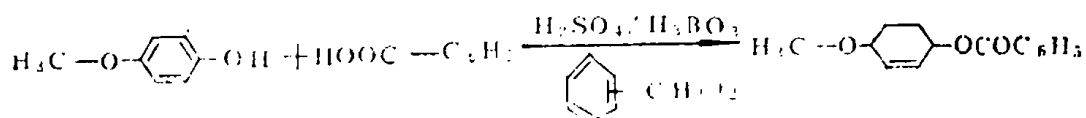
对于有立体位阻难以酰化的胺，用羧酸酰化时，可以用特殊的含磷试剂促进反应。如



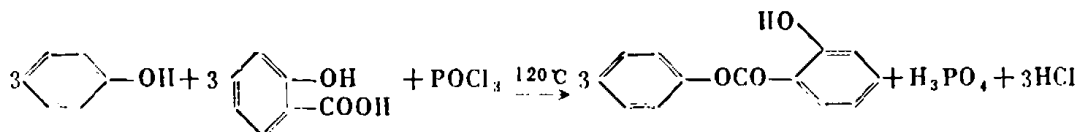
产物收率达97%^[53]。

酚类用羧酸酰化比较困难，反应中要加催化剂，通常用强酸催化，如盐酸、硫酸或磺酸等。

对甲氧基苯酚与苯甲酸在硫酸存在下可以发生酰化反应，收率88%^[54]。



苯酚与水杨酸在氧氯化磷作用下发生酰化反应。



10.8 用酸酐酰化

酸酐是比酸活性高的酰化剂，但价格比酸贵，多用于活性较低的氨基或羟基的酰化。

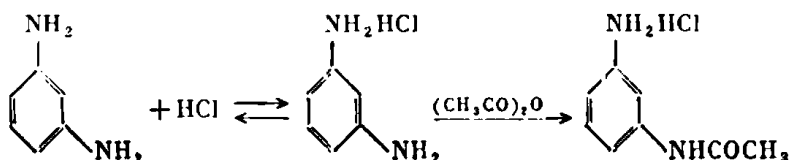
一般情况下，酸酐比相应的酰氯的价格要低些，但酸酐需要专用设备和在特殊条件下生产。如乙酐是在700℃左右进行乙酸热分解生成乙烯酮，然后用乙酸吸收，或用乙醛催化脱氢生成乙酰正离子，再与乙醇作用得到的。因此工业上常用的酸酐类酰化剂仅是比较容易制造的乙酐、丙酐和邻苯二甲酸酐等少数几种。

用酸酐进行酰化是不可逆的，在低温下酸酐水解较慢，因此用乙酐酰化时可以在水介质中进行。

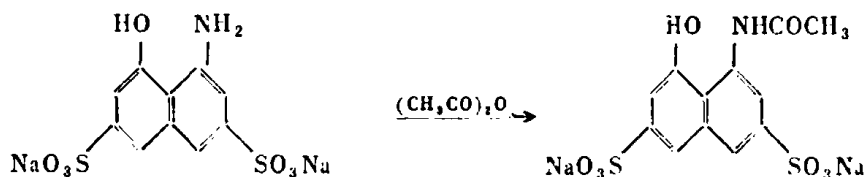
胺类酰化可以用硫酸或盐酸催化，碱性较强的胺酰化时一般不需要加催化剂。伯胺和仲胺都能与乙酐反应，脂肪族伯胺与乙酐反应时，主要产物是N,N-二乙酰基胺。芳香族伯胺与乙酐反应的主产物是一酰化物。芳胺长时间与乙酐作用也可以得到二乙酰化物，但它在水中不稳定，容易脱去一个酰基。

苯胺与水的混合物在常温下滴加乙酐，酰化反应立即进行，并放出热量，物料搅拌冷却后即可析出乙酰苯胺。甲苯胺、甲氧基苯胺或乙氧基苯胺都很容易与乙酐反应。

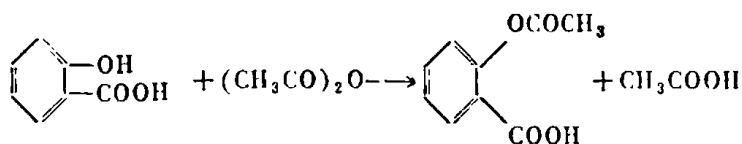
间苯二胺与等摩尔的盐酸作用，生成间苯二胺的单盐酸盐，然后控制在40℃以下加入过量5%的乙酐，可得到间乙酰氨基苯胺的盐酸盐。



将H-酸悬浮在水中，用氢氧化钠调节pH为6.7~7.1，在30~35℃滴加稍过量的 乙 酐，可以制得N-乙酰H-酸。

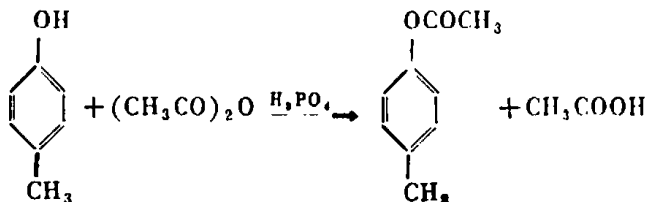


酚类用酐酰化可以用酸催化，或在碱性水溶液中以酚盐形式参加酰化，也可以在没有催化的情况下反应。水杨酸用乙酐酰化可以不加催化剂。将水杨酸与过量10%左右的乙酐，在60~70℃反应后，用上批的乙酸母液稀释，冷却后析出结晶，过滤后用乙酸洗去未反应的水杨酸，干燥后即得粗产品（阿斯匹林）。



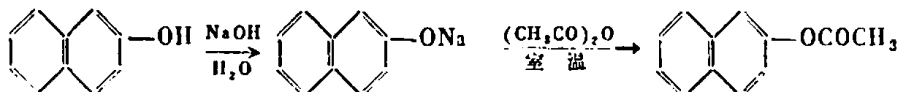
水杨酸的酰化也可以加入浓硫酸作催化剂在60℃左右反应。

对甲酚在磷酸催化下与乙酐作用得到乙酸对甲基苯酯。



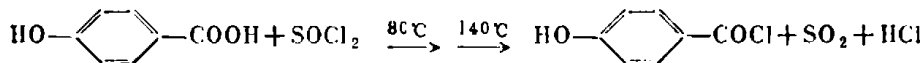
反应后蒸出乙酸，用氯仿萃取，并用稀碱洗出未反应的甲酚，蒸出氯仿后，减压蒸馏，取83~84℃/800~900Pa馏分，收率90~94%。

2-萘酚用乙酐进行乙酰化可以在碱性水溶液中进行。

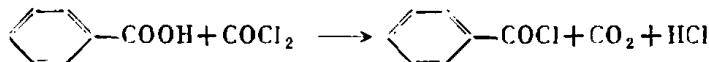


10.9 用 酰 氯 酰 化

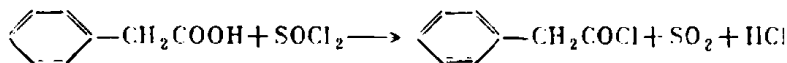
酰氯是最强的酰化剂，适用于活性低的氨基或羟基的酰化，当酸本身的酰化活性不够时，可以将酸转变为酰氯，羧酰氯可以由羧酸与稍过量的氯化亚砷作用而制得。例如：



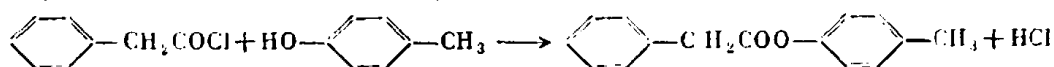
羧酰氯也可以由光气或三氯化磷制造。



例如，香料苯乙酸对甲基苯酯的合成过程是：将苯乙酸在40℃减压脱水，冷却后滴加氯化亚砷，反应至无氯化氢放出为止，得到苯乙酰氯。

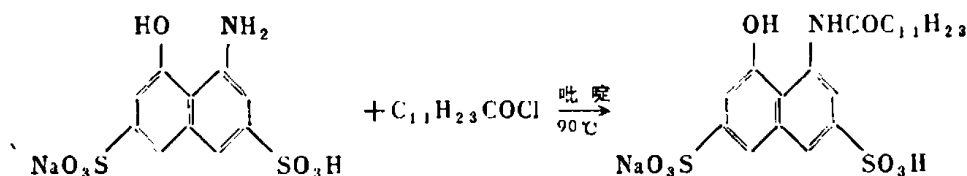


不经分离直接往物料中加入对甲酚，至无氯化氢放出，将温度升至90℃，这时又有氯化氢放出，当再次停止放出氯化氢即为反应终点。



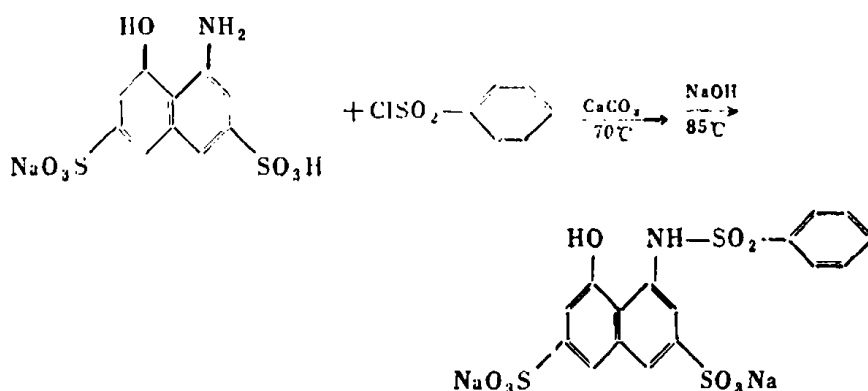
经中和洗涤后，搅拌冷却，析出结晶过滤，得粗香料。

用酰氯酰化，由于放出氯化氢，会使物料酸性增加，为此有时要往反应物中加入缚酸剂，它可以是无机碱，也可以是有机碱，如H-酸用十二酰氯酰化时是在吡啶介质中反应。

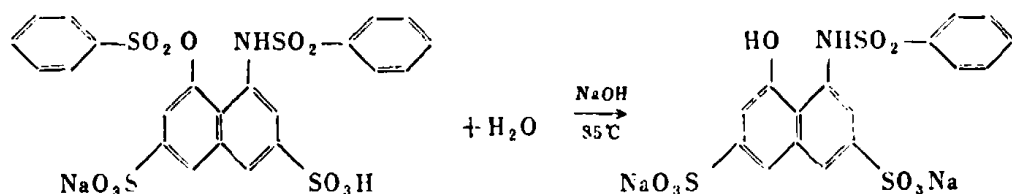


用弱碱缚酸可以避免碱性过强，使羟基解离为酚负离子而引起羟基也被酰化，另外，还可防止酰氯的水解。下面的例子也可以说明这个问题。

H-酸苯磺酰化是将H-酸水溶液在碳酸钙或氧化镁存在下与苯磺酰氯反应。

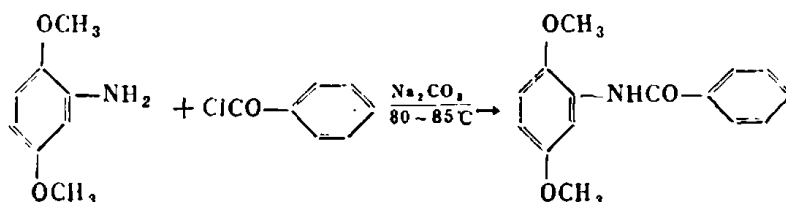


开始用CaCO₃缚酸是为了抑制羟基的酰化，酰化终了后加入氢氧化钠并升高温度，是使生成的少量羟基酰化物水解。



为避免碱性过高，可以在反应中逐渐加碱以维持介质始终在中性左右。

使用不易水解的酰氯酰化时，可以一次加碱，如2,5-二甲氧基苯胺进行苯甲酰化时，可以在碳酸钠水溶液中进行反应。

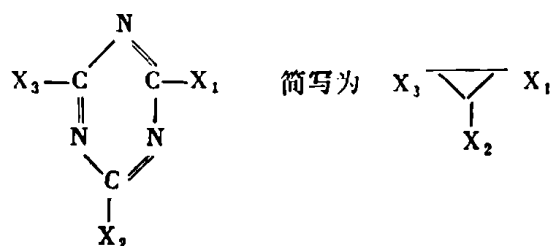


10.10 用其它酰化剂酰化

10.10.1 用三聚氯氰酰化

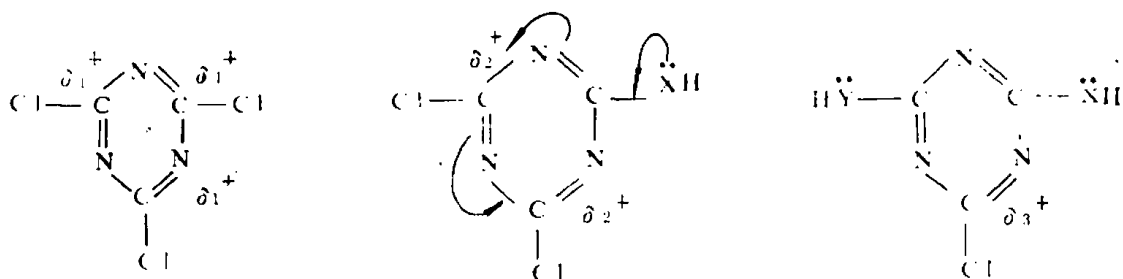
三聚氯氰或称三氯均三嗪可以看作是三聚氰酸的酰氯,也可以看作是芳香杂环的氯代物,从后一种情况分析,三聚氯氰的反应属于杂环上氯基被亲核试剂置换。

三聚氯氰分子中与氯原子相连的碳原子都能参与酰化,可以置换氨基、羟基及巯基等官能团上的氢原子,用以合成大量功能性精细化工产品,它们的结构可以用下面的通式表示:



X_1 、 X_2 、 X_3 可以分别代表 OH 、 NH_2 、 SH 、 NHR 、 OR 、 SR 等官能团。这些精细化工产品包括活性染料、水溶性荧光增白剂、表面活性剂及农药等。随着三聚氯氰生产技术的进步,用三聚氯氰生产的精细化工产品越来越多。

三聚氯氰分子上三个与氯原子相连的碳原子都可以参与反应,但它们的反应活性不同。由于它们是连接在共轭体系中,第一个氯原子被亲核试剂取代后,其余两个氯原子的反应活性将明显下降。同理,两个氯原子被取代后,第三个氯原子的反应活性将进一步下降。



$\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$, 利用这个规律,控制适当的条件,可以用三种不同的亲核试剂置换分子中的三个氯原子。

三个氯原子逐个取代主要通过反应温度进行控制。实践证明,在水介质中反应活性表现在温度上的差异是:第一个氯原子在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 就可以反应,第二个在 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 比较合适,第三个则需 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 才能反应。在某些有机溶剂中反应温度可以提高。

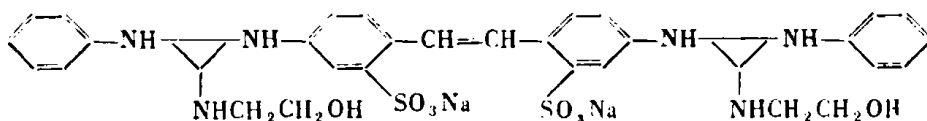
三聚氯氰在水中溶解度较小,多数反应是将三聚氯氰悬浮在水介质中参加反应,必要时可以加表面活性剂或相转移催化剂。也可以在有机溶剂如丙酮-水,氯苯-水,二噁烷及三氯乙烯等中进行反应。

在水介质中酰化要考虑酰化剂的水解,因为水也是亲核试剂。三聚氯氰在中性介质中比较稳定,随着介质酸度和碱度的增加,氯的反应活性增加,水解速度也增加。碱度增加使羟基负离子增加,从而加快水解,这是比较容易理解的。酸度对反应活性的促进,是由于质子与环上氮原子结合,增加了氮原子的吸电子性,从而增加了碳原子上的部分正电荷,使反应

活性加大。

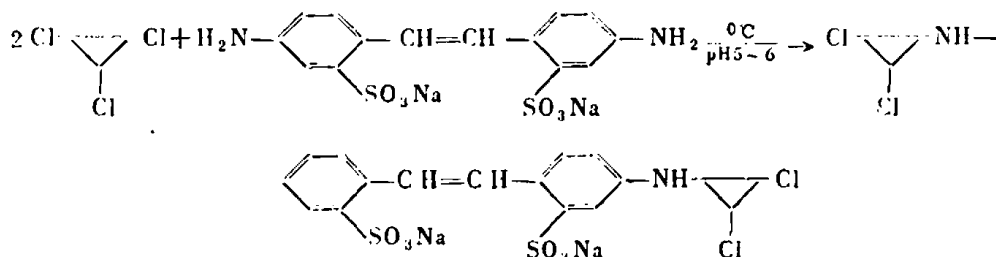
正确地控制介质的pH值,是提高产品质量和收率的关键,缚酸剂多使用氢氧化钠或碳酸钠水溶液,也有时使用碳酸氢钠或氨水。

下面以荧光增白剂-VBL为例,介绍不对称三取代过程。产品的结构式为:



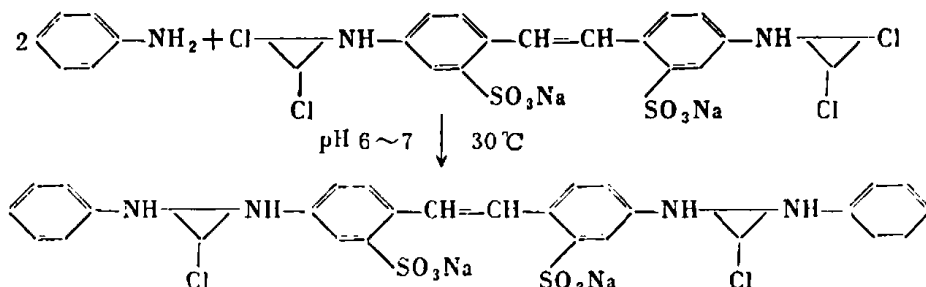
第一次酰化:

首先将三聚氯氰悬浮在冰水中并加入一些乳化剂,在 $0\sim 3^{\circ}\text{C}$ 滴加4,4'-二氨基二苯乙炔2,2'-二磺酸(DSD酸)的水溶液,同时滴加 Na_2CO_3 溶液控制pH5~6, DSD酸加完后,反应至pH不再变化为反应终点。



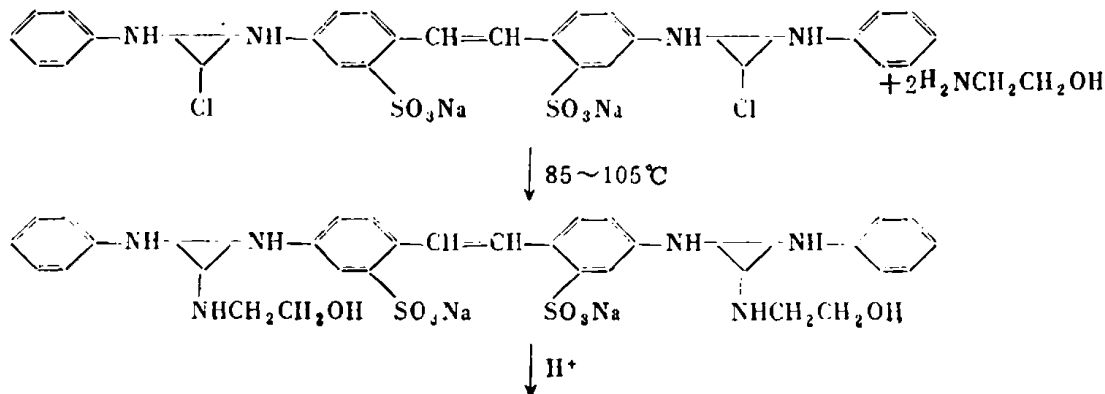
第二次酰化:

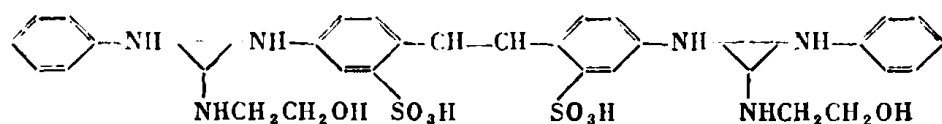
往第一次酰化物中加 Na_2CO_3 溶液,使pH达6~7,然后加入苯胺并缓慢升温至 30°C ,用 Na_2CO_3 溶液调节pH为6~7。



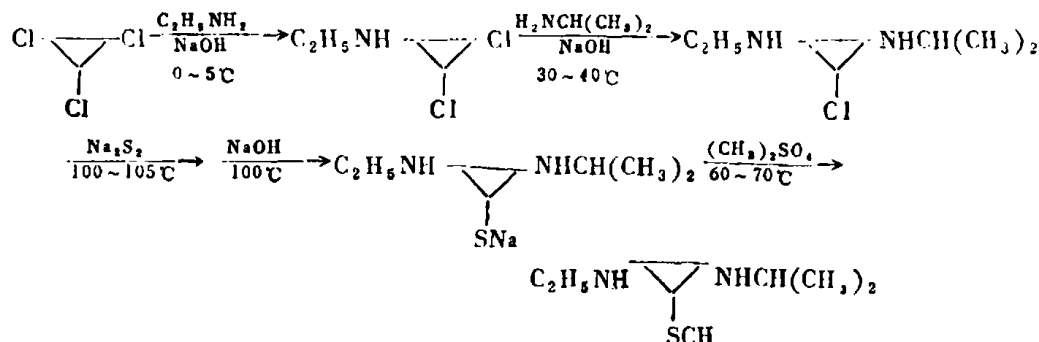
第三次酰化:

往第二次酰化物中一次加入乙醇胺,升温至 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$,加入适量氨水,密闭情况下在 105°C 左右反应3h,冷却后过滤,滤液酸化即析出产物。





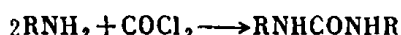
农药阿特拉津也是不对称的三取代物，它的合成是在水和氯苯介质中进行，以氢氧化钠为缚酸剂，反应的主要过程如下：



对称的取代物合成方法较简单，可以一步完成。

10.10.2 用光气酰化

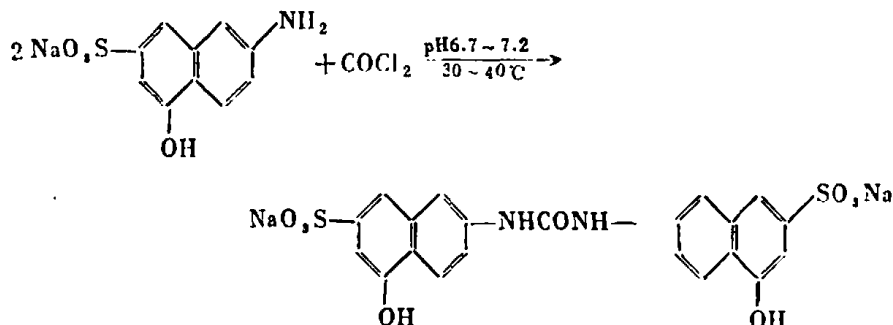
光气是碳酸的酰氯，由于羰基的作用两个氯都比较活泼，既可以和氨基作用也可以和羟基作用。它与两个氨基作用，可以得到脲衍生物，



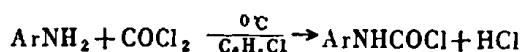
光气与一分子胺或酚作用，得到相应的甲酰氯 RNHCOCl 或 ArOCOCl ；此取代的甲酰氯与第二分子胺或酚作用则得到不对称的光气衍生物。

用光气酰化制得的产品有三类：一是脲衍生物；二是氨基甲酸衍生物；三是异氰酸酯类。

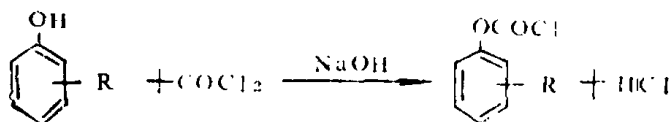
在水溶液中较低温度下向芳胺中通入光气，则可以得到脲衍生物。



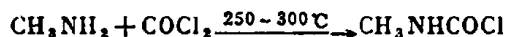
在低温下于有机溶剂中光气与胺类或酚类反应得到取代的甲酰氯。如芳胺在甲苯或氯苯中低温通光气则发生以下反应：



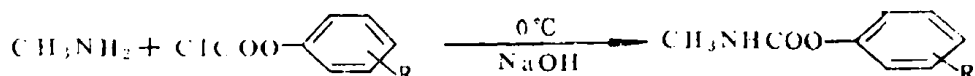
酚类也有类似反应，把酚类溶解在甲苯或四氯化碳中低温下通入光气，然后在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 加入稀氢氧化钠溶液即发生酰化。



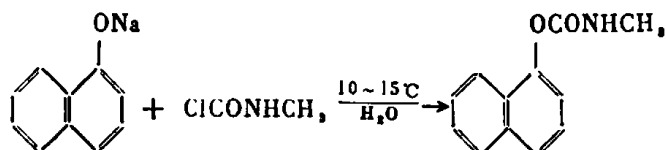
气体胺类在较高温度、短时间与光气作用，然后快速冷却或用冷的溶剂吸收，也可以得到氨基甲酰氯。



上面制得的甲酰氯衍生物在较低温度与第二个分子胺或酚作用，则得到不对称的脲衍生物或氨基甲酸酯衍生物。如在 0°C 左右同时往甲胺溶液中滴加氯甲酸酯和碱液，则得到氨基甲酸酯类农药。

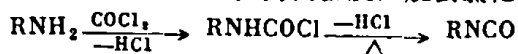


酚类加碱溶在水中，低温下加入氨基甲酰氯，也可以制得氨基甲酸酯。

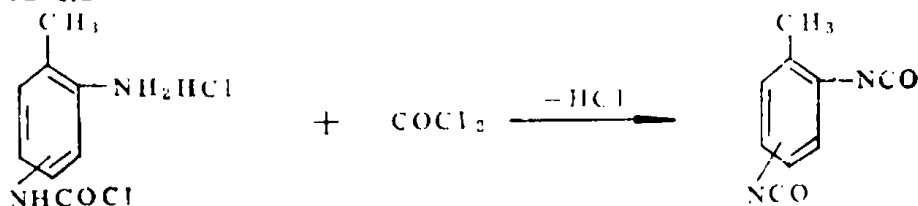


胺类和光气作用生成的氨基甲酰氯类化合物，在较高温度很容易脱掉氯化氢生成异氰酸酯类。异氰酸酯是一种很活泼的物质，与氨基化合物或羟基化合物反应，分别得到脲衍生物和氨基甲酸酯衍生物。多元醇或羟基聚醚与多异氰酸酯类化合物制得的聚氨基甲酸酯是最主要的泡沫塑料。

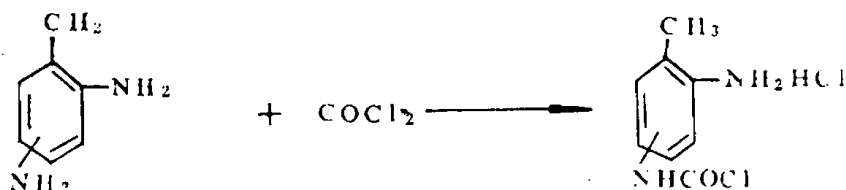
合成异氰酸酯是将游离胺或胺的盐酸盐溶解或悬浮在氯苯或二氯苯等溶剂中，在较低温度与光气反应生成氨基甲酰氯，进一步升高温度，脱去氯化氢生成异氰酸酯。



甲苯二异氰酸酯的制造是将二氨基甲苯先溶解在氯苯或二氯苯中，在 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 通入光气，发生部分光气化。



然后将反应物升温至 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ ，进一步与光气反应生成二异氰酸酯。

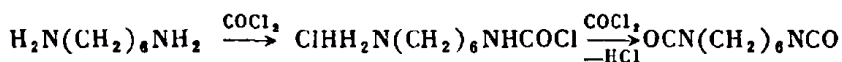


产物在冷却下用氮气吹出溶解在溶剂中的氯化氢，然后蒸出溶剂，进一步减压蒸馏得甲苯二异氰酸酯。也可以将二氨基甲苯在二氯苯中先通入干燥的氯化氢，制成胺的盐酸盐悬浮液，然后通入光气。采用后一种方法二异氰酸酯的选择性可达97%。

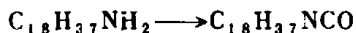
4,4'-二氨基二苯甲烷，4,4',4''-三氨基三苯甲烷，以及苯胺与甲醛缩合物，都可以用类似方法制备异氰酸酯。

脂肪胺也可以用类似方法制造异氰酸酯。将己二胺溶于二氯苯中，先通入二氧化碳，然

后在冷却下，在 -5°C 通入光气，直至变为透明溶液为止，完成冷光气化。将反应物加入到 70°C 的二氯苯中，再在 150°C 通入光气进行热光气化。

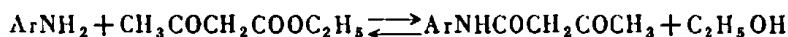


十八胺在氯苯中于 80°C 和 130°C 与光气反应可以制得十八烷基异氰酸酯。

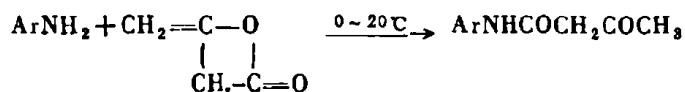


10.10.3 用酐或二乙烯酮酰化

乙酰乙酸本身是不稳定的化合物，为了引入乙酰乙酰基，传统方法采用乙酰乙酸乙酯为酰化剂，可以制得乙酰乙酰胺类产品。它们可以作为偶合组分，用于冰染染料或颜料和色淀的生产。



由于乙酰乙酸乙酯成本较高，现在多用二乙烯酮为酰化剂，它是由乙酸高温裂解制成的。



由于二乙烯酮的反应活性很高，用它作酰化剂可以得到接近理论量的产率。

10.11 酰化物的水解

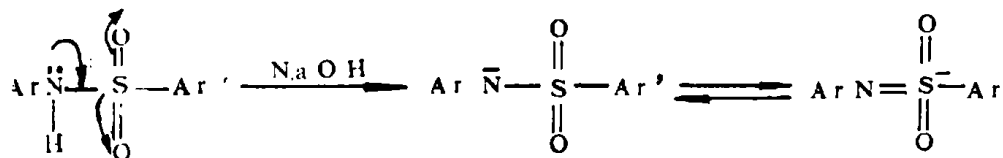
酰胺基和酯基可以在酸或碱催化下水解，这是暂时保护性酰化的后续工序。

酰化物既可以在稀酸中水解，也可以在稀碱中水解，它们各有优缺点。碱性水解对设备腐蚀性小，但生成的胺类和酚类在碱性介质中高温下容易被氧化，不如在酸中稳定，但稀酸对设备的腐蚀要比碱严重得多。

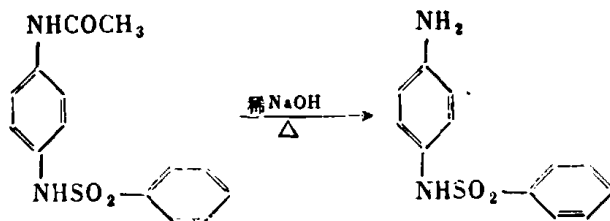
选择水解介质的另一因素是各类酰化物在不同介质中的水解活性，一般情况下在酸性介质中不同酰化物的反应活性是：

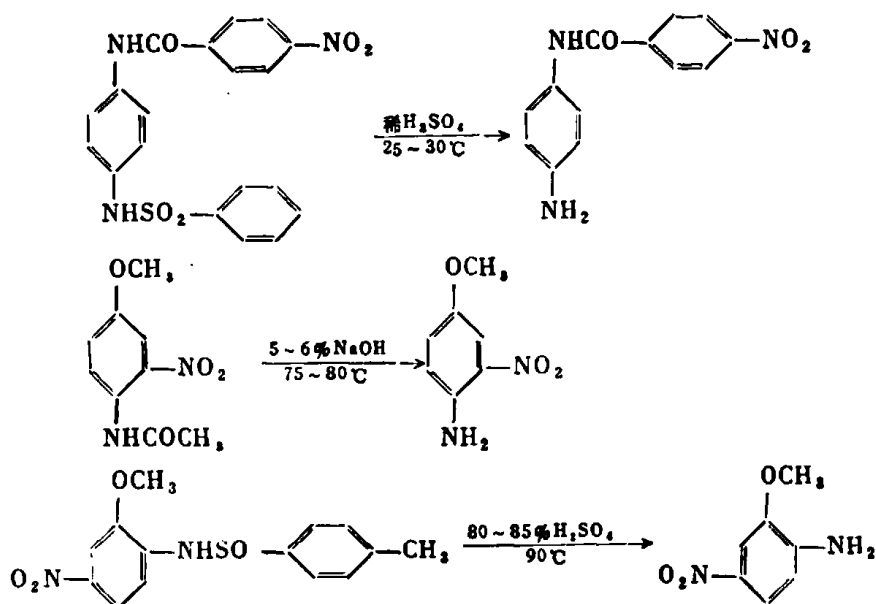


在碱性条件下磺酰胺不易水解，这是由于在磺酰基的作用下，氢原子的酸性增加，在碱的作用下可以给出质子，形成较稳定的氮—硫键。



利用上述规律可以进行选择性水解。例如，





参 考 文 献

主要参考文献

- [1] Л. С. ЭФрос, М. В. Горелки, Химия и Технология Промежуточных Продуктов, Издательство «Химия», 1980.
- [2] Н. Н. 伏洛茹卓夫著, 熊啓涓等译, 中间体及染料合成原理, 高教出版社, 1958.

一般参考文献

- [3] A. K. Bhattacharyya, et al, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15, 201(1976).
- [4] A. K. Bhattacharyya, et al, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14, 162(1975).
- [5] G. N. Vriens, et al, Ind. Eng. Chem., 44, 2732(1952).
- [6] D. K. Nandi, et al, J. Appl. Chem. Biotechnol., 25, 737(1975).
- [7] Ger. Offen, 2918023(1980); C.A., 94, 158513(1981).
- [8] Pom. P, 65766 (1978); C. A., 92, 11064 (1980).
- [9] 柏木寛等, 日本化学会誌, (2), 279(1980).
- [10] M. Botta, et al, Synthesis, 722 (1977); C. A., 88, 6459(1978).
- [11] R. Grigg, et al, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 611 (1981).
- [12] W. Yoshihisa, et al, Tetrahedron Lett., 22,2667 (1981).
- [13] 日公开特許, 昭54-81132; C. A., 91, 140564 (1979).
- [14] P. Goyal, et al, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 9, 26 (1970)
- [15] U. S. S. R., 1139499 (1985); C. A., 102, 168674 (1985).
- [16] 日公开特許, 昭54-81228; C. A., 92, 22228 (1980).
- [17] Г. О. Чивадзе и др., Изв. Акад. Наук ГССР. Сер. Хим., 10, 232 (1984).
- [18] Eur. P, 6590 (1980); C. A., 93, 71258 (1980).
- [19] 日公开特許, 昭60-81153; C.A., 103, 141615 (1985).
- [20] 日公开特許, 昭58-146534; C. A., 100, 67977 (1984).
- [21] Ger. Offen, 2754285 (1979); C. A., 92, 22227 (1980).

- [22] G. P. Panigrahi, et al, *Indian J. Chem.*, 15B, 561 (1977).
- [23] M. Onaka, et al, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1202 (1985).
- [24] Ger. Offen., 3007196 (1980); C. A., 94, 65300 (1981).
- [25] 細田豊, 染料化学, 459技報堂.
- [26] 有機合成化学協会, ドイツ有機合成技術, I, 303丸善株式会社.
- [27] Ger. Offen., 2549741 (1977); C. A., 87, 201080 (1977).
- [28] A. Merz *Angew. Chem.*, 85, 868 (1973).
- [29] H. H. Freedman, *Tetrahedron Lett.*, 3251 (1975)
- [30] D. Landini et al, *Synthesis*, 565 (1974).
- [31] A. W. Herriott, *Synthesis*, 447 (1975).
- [32] 大连工学院染料教研室, 上海染料, (5), 1 (1978).
- [33] 王家儒, 大连工学院科技资料, (1), 25 (1980).
- [34] 日特許公告, 昭49-14739 (1974).
- [35] S. A. Heininger, *J. Org. Chem.*, 22, 1213 (1957).
- [36] Pol. P., 93096 (1977); C. A., 90, 87097 (1979).
- [37] U. S. P., 3496213 (1970); C. A., 72, 90105 (1970).
- [38] Ger. Offen., 2000509 (1970); C. A., 75, 141975 (1971).
- [39] Ger. Offen., 2519002 (1976); C. A., 86, 72246 (1977).
- [40] 林雨佳, 染料工业, (4), 18 (1983).
- [41] Eur. P., 26546 (1981); C. A., 95, 98586 (1981).
- [42] Ger. Offen., 2940452 (1980); C. A., 93, 185755 (1980).
- [43] 日公开特許, 昭52-89606; C. A., 88, 37253 (1978).
- [44] Eur. P., 180267 (1986); C. A., 105, 62747 (1986).
- [45] Eur. P., 180266 (1986); C. A., 105, 62748 (1986).
- [46] Czech. P., 181005 (1980); C. A., 93, 204253 (1980).
- [47] 日公开特許, 昭60-48942; C. A., 103, 23034 (1985).
- [48] 日特許公告, 昭59-28739 (1974); C. A., 82, 86185 (1975).
- [49] U. S. P., 4374068 (1983); C.A., 99, 5368 (1983).
- [50] Eur. P., 1904 (1979); C. A., 91, 210917 (1979).
- [51] W. Yoshihisa, et al, *Tetrahedron Lett.* 1289 (1978).
- [52] K. Fujimori, et al, *Tetrahedron Lett.* 21, 3385 (1980).
- [53] L. E. Barstow et al, *J. Org. Chem.*, 36, 1305 (1971).
- [54] W. W. Lowrance Jr, *Tetrahedron Lett.* 3453 (1971).

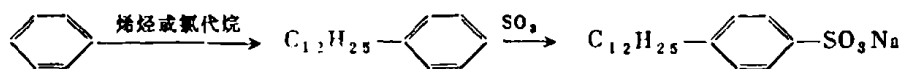
第十一章 缩 合

11.1 概 述

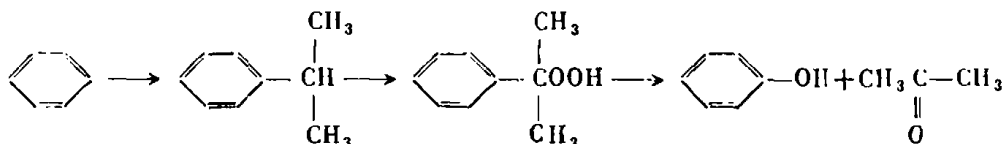
本章的内容是碳—碳缩合，包括向芳环上引入烷基、氯甲基、醛基、羧基及酰基等含碳基团，以及羰基化合物与含有活泼氢化合物的碳—碳缩合过程。

烷基芳烃除甲基、乙基或多甲基芳烃外，都不能从煤焦油工业和石油化学工业中得到，因此往芳环上引入各种含碳基团是精细有机合成中常遇到的单元过程。

由苯经烷化再磺化制得的烷基苯磺酸钠是现在通用的洗衣粉。

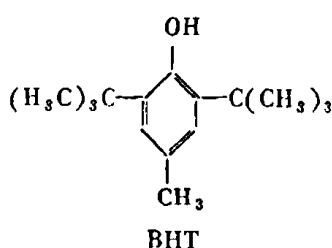
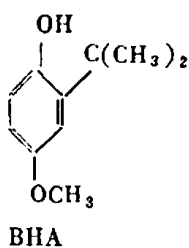
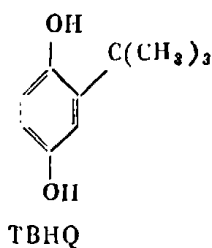
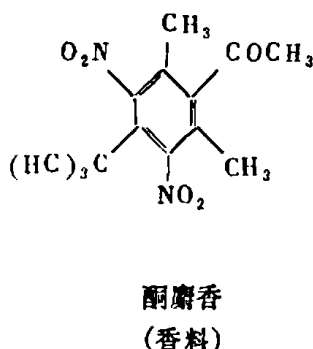
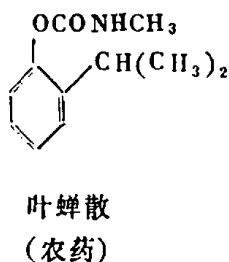
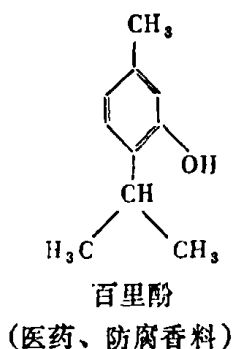


苯经异丙基化→氧化→分解是合成苯酚、联产丙酮的最合理的工艺路线。



芳烃衍生物的异丙基化、叔丁基化产物是香料、各种添加剂及农药等精细化工产品。

例如：

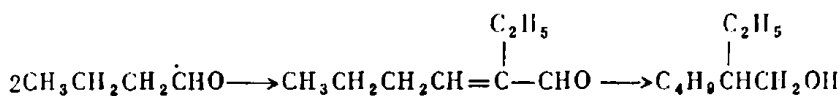


TBHQ, BHA, BHT都是抗氧化剂和食品添加剂。

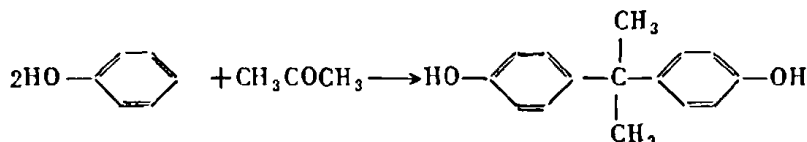
羰基化合物与含活泼氢化合物的缩合，是脂肪族和芳香族化合物增长碳链的有效方法，也是精细有机合成中常用的反应。

由二分子丁醛缩合再加氢制得的2-乙基己醇是制造邻苯二甲酸二异辛酯的原料，这种酯

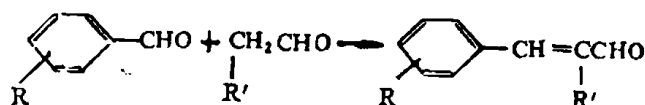
是一种性能优良的增塑剂和绝缘材料。



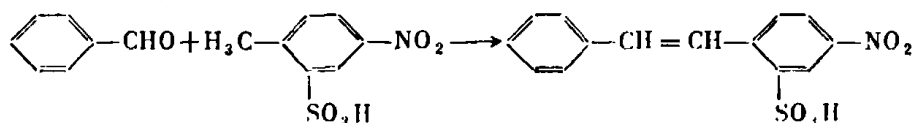
苯酚和丙酮缩合制得的4,4'-二羟基-二苯基丙烷(双酚A)是环氧树脂和聚碳酸酯、聚砒等工程塑料的单体。



苯甲醛衍生物与乙醛衍生物缩合得肉桂醛衍生物,它们是合成香料的中间体。



杂环的醛或芳醛与甲基芳烃缩合是合成不对称芳基乙烯衍生物的有效方法。例如:

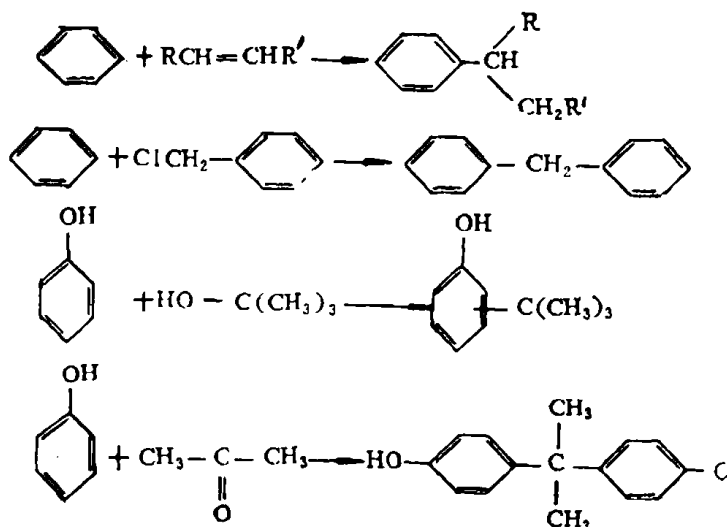


11.2 芳烃C-烷化的催化剂和反应历程

C-烷化是在催化剂作用下往芳环上引入烷基制备侧链芳烃的过程,属于芳香族亲电取代,常称为Friedel-Crafts烷化反应。这类反应的特点是需要有极性催化剂,同时只有活泼的芳烃才能发生反应。环上带有供电子基团对进行Friedel-Crafts烷化反应的影响不太敏感。例如,甲苯的反应活性只比苯高一倍,二甲苯只比苯高两倍。然而它对吸电子基团的影响却十分敏感,如氯苯的反应活性只有苯的十分之一,单独带有羰基、羧基、氰基和硝基等吸电子基团的芳烃衍生物不能参加C-烷化反应。

11.2.1 烷化剂和催化剂

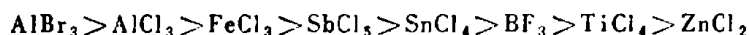
烷化剂有烯烃,卤烷、醇以及醛和酮。如:



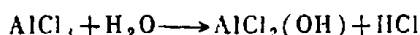
烯烃是各类烷化剂中生产成本最低,也是石油工业可以大量提供的原料,它是生产长碳链烷基苯和异丙苯最合理的烷化剂。卤烷和醇类也是常用的烷化剂,特别适合于小吨位的产品,或是在引入较复杂的烷基时使用,如氯化苄就是一种。醛和酮用于合成二芳基或三芳基甲烷衍生物。

催化剂有路易斯酸型和质子酸型,还有一些其他类型。如,酸性氧化物、有机铝化合物、硅烷等。

路易斯酸型以氯化物为主,它们的催化活性大致为如下顺序:



无水三氯化铝是用金属铝或氧化铝和焦炭在高温下与氯气作用制得的,成本较低,是工业上最常用的催化剂,一般制成粉状或小颗粒状。它的吸水性极强,与湿空气接触即发生水解,并放出氯化氢,同时结块并失去活性。



因此无水三氯化铝的贮存和运输都应注意密封。不久前有人提出,在用氯烷作烷化剂时,可以往原料中加入铝粉或将铝块放在烷化反应器中,就地生成催化剂三氯化铝。由于三氯化铝的催化活性较高,反应温度多控制在100℃以下,生成的多烷基芳烃可以送回烷化器进行歧化。

质子酸催化剂主要是氢氟酸、硫酸和磷酸,它们的催化活性有如下顺序:



无水氟化氢的催化活性很高,常温就可以使烯烃与苯缩合。氟化氢的沸点19.6℃,为了使其保持液态,贮存和使用时要稍加压力。氟化氢与有机物的互溶性较差,烷化时需要注意扩大相与相间的接触。反应后氟化氢可以与有机物分层,循环使用;物料中溶解的少量氟化氢可以加热蒸出。氟化氢遇水后具有强腐蚀性,因此应避免与潮湿空气接触。由于氟化氢价格较高,因而限制了它的使用。

磷酸是较缓和的催化剂,正磷酸熔点为42.3℃,在高温时能脱水变为焦磷酸。



工业上使用的磷酸催化剂多是将磷酸沉积在硅藻土、硅胶或沸石载体上的所谓“固体磷酸”,由于催化活性较低,所需反应温度比较高。此外,它的脱烷基催化活性低,烷化时生成的多烷基物需要在外加的脱烷基器中歧化,因此采用这种工艺时,烷化深度控制在较低范围。

上述路易斯酸和质子酸有足够的催化活性,是传统上应用最广泛的催化剂。但它们对设备有腐蚀性,后处理工艺也较麻烦,因此开发了一些新型催化剂,如离子交换树脂。然而,虽然离子交换树脂没有腐蚀性,后处理也简单,但成本较高,催化活性较低,多用于酚类的烷化。

二元或多元氧化物,有些具有明显的酸性,催化性能良好,因此受到人们的重视。硅铝氧化物就是其中酸性最强的一种,它本身以及含有其他金属的多元氧化物硅铝酸盐都有催化活性。分子筛是人工合成的硅铝氧化物,沸石是天然的硅铝氧化物,沸石的催化活性与硅铝含量的比例有较大关系。含硅量高的Y型沸石活性高。人工脱铝制得的超高压沸石^[3],含有铁^[4]、铜、锌^[5]、镍^[6]等金属的氧化物,以及用稀土阳离子置换的沸石^{[7][8]},催化活性都可以提高。在硅铝催化剂中加三氯化铝也可以提高催化活性^[9]。

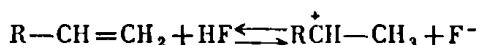
有机铝化合物对于往酚类或芳胺类的羟基或氨基邻位引入烷基有特殊的选择性。

硅氧烷、氯化硅烷 (如 $\text{SiO}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}^{(10)}$, $\text{RR}'\text{SiCl}_2^{(11)}$ 等), 对芳烃烷化也有催化活性。

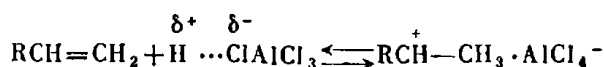
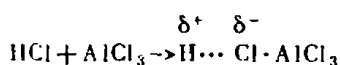
11.2.2 反应历程

11.2.2.1 用烯烃烷化的反应历程 用各种烷化剂进行的烷化反应都属于芳香族亲电取代历程。

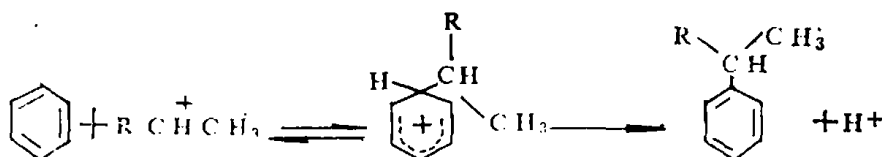
烯烃用质子酸催化时, 质子首先加到烯烃分子上形成活泼质点碳正离子。如



用路易斯酸催化时, 必须有少量 HCl 参加。例如, AlCl_3 在干燥的苯和烯烃中催化活性很小, 因为它实际上不溶解, 少量的 HCl 能促使产生 σ 络合物而使 AlCl_3 溶解。平时使用的 AlCl_3 由于接触湿空气都含有少量 HCl 。当采用干燥的有机原料时, 常常往苯中加入少量氯烷, 后者在反应条件下可以提供所需的 HCl , 而吸附在 AlCl_3 分子上的 HCl 发生极化后加成到烯烃分子上。

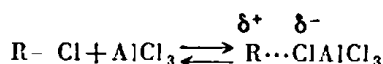


接下来, 活泼质点与芳烃形成 σ 络合物, 进一步脱去质子生成烷化物。如

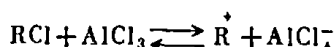


C-烷化没有发现动力学同位素效应, 因此 σ 络合物的生成是反应速度的控制步骤。由正碳离子反应历程不难看出, 即使端烯烃也是 β -碳参加反应, 得到的却不是端位线型烷基芳烃, 而是带支链的烷基芳烃。

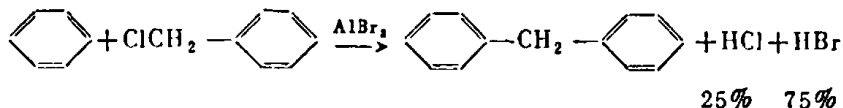
11.2.2.2 用卤烷烷化的反应历程 催化剂首先使卤烷极化,



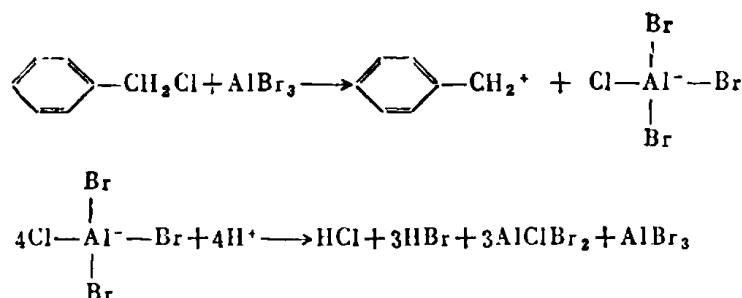
在极限情况下产生正碳离子。



由于正碳离子的稳定性顺序是 $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{CH}^+ > \text{RCH}_2^+$, 因此伯卤烷部分极化的可能性大, 而叔卤烷及苄卤全部解离的可能性大。卤烷与路易斯酸能产生正碳离子, 可以通过下面的事实得到证明: (1) 三氯化铝, 卤烷和芳烃的溶液能导电; (2) 当以三溴化铝为催化剂, 进行苯与氯苄的反应时, 生成的溴化氢量恰好是氯化氢的 3 倍。



这一结果可以通过形成苄基正离子作如下解释: 与氯化苄解离为苄基正离子的同时, 会形成等摩尔三溴一氯化铝负离子, 后者与质子作用, 将以摩尔比 1:3 放出氯化氢和溴化氢。



11.2.3 C-烷化的特点

C-烷化很容易发生连串反应，同时又容易发生可逆反应。容易发生连串反应是由于烷基是供电子基团，引入烷基后芳环被活化，有利于和第二个烷化剂分子反应；但烷基同时又有空间效应，阻碍第二个质点的进攻；两种效应的综合结果与催化剂类别和反应条件有关，表现在不同条件下苯的一烷化和二烷化的相对速度常数是不同的。实验数据列于表11-1。

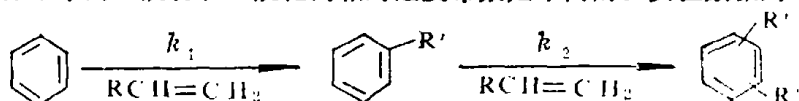
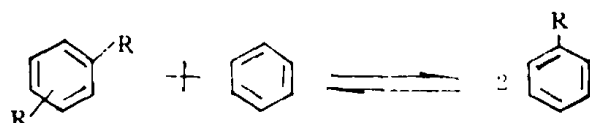
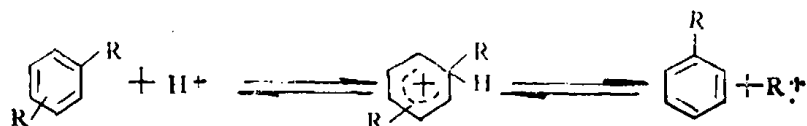


表 11-1 苯-烷化及二烷化的相对速度常数^[12-17]

烯 烃	温 度, °C	催 化 剂	k_1	k_2
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	70	AlCl_3	1	0.52
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	40	AlCl_3	1	0.85
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	60	AlCl_3	1	0.58
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	50	$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	1	0.22
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	—	HF	1	0.8

由于二烷化的相对速度常数较大，为了减少二烷化物的生成，工业上要控制反应深度，办法是芳烃的投料量大大超过烷化剂的摩尔数。

另一点，由于烷基的供电性使芳环的亲质子活性加大，即烷基苯与质子作用形成σ络合物的几率增加，从而容易发生逆反应，利用这个性质可以使多烷基芳烃脱掉烷基或发生歧化。例如：



脱烷基和歧化的反应速度与催化剂及反应条件有关，工业生产中，确定烷化深度时要考虑逆反应活性这一因素。当采用对逆反应催化活性较高的催化剂，如三氯化铝时，反应深度可以控制大些，并把分离出来的二烷化物与原料芳烃一起送入反应器，使二烷化物在烷化反

应器中脱掉烷基，这样作比较经济。当采用对逆反应催化活性小的催化剂，如固体磷酸时，反应深度应控制得低些。

还应指出，在动力学控制的情况下，第2个烷基优先进入对位。当物料在反应区长期停留时，则热力学稳定性高的间位异构体将逐渐增多。

11.3 芳烃的高碳烷化

长碳链烷基苯（以十二碳为主）是烷基苯磺酸钠型合成洗涤剂的主要中间体。合成长碳链烷基苯所用的烷化剂有氯烷和烯烃，催化剂有AlCl₃、HF、BF₃、Al₂O₃、H₂SO₄等。这些催化剂所适宜的反应条件是不同的。三氯化铝法：烯烃、苯、三氯化铝的摩尔比为1:7~10:0.15，反应温度50~60℃，停留时间10min，烯烃转化率95%，一烷基物的选择性为92%^{〔18,19〕}。BF₃-Al₂O₃法的条件是，60~110℃，0.6MPa，停留时间2h，烯烃转化率≤98%，选择性96~98%。HF法的条件是，用含12%烯烃的C₁₀~C₁₂烷烯烃混合物，在30~40℃、0.35~1MPa反应，苯、烯烃摩尔比5~10:1，停留时间1h，转化率95~97%，选择性95~96%^{〔21〕}。Olsen比较了HF、AlCl₃和H₂SO₄的催化性能，实验结果见表11-2^{〔22〕}。

表 11-2 催化剂对于苯用1-十二烯进行烷化反应的影响

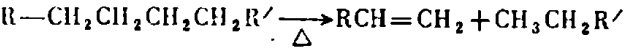
条 件 和 影 响	HF	AlCl ₃	H ₂ SO ₄
1-十二烯、苯、催化剂摩尔比	1:10:10	1:5:0.5	1:10:33
反应温度,℃	16±3	30~53	5~10
一烷基苯, %	92	68	72
二烷基苯, %	5	21	—
苯与烷基结合的位置			
1位碳	0	0	0
2位碳	20	32	41
3位碳	17	22	20
4位碳	16	16	13
5位碳	23	15	13
6位碳	24	13	13

由表11-2可以看出：氟化氢的催化活性高，一烷化的选择性好，但烷化物中双键重排明显；三氯化铝的催化活性低，一烷化选择性差，但双键重排不显著；硫酸的催化活性介于二者之间，双键重排的几率最少。

11.3.1 烷化剂高碳烯烃的制备

高碳烯烃的生产路线较多，除第三章提到的丙烯四聚和烷基铝乙烯齐聚以外，还可以采用石蜡裂解和正构煤油脱氢，下面介绍后两种方法。

11.3.1.1 石蜡裂解 石蜡裂解的通式如下：



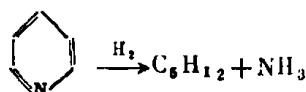
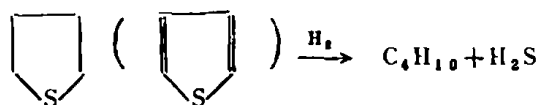
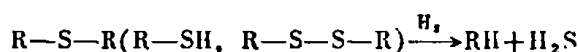
由于1摩尔高碳烷烃裂解可以得到1摩尔较低碳的烯烃和另1摩尔较低碳的烷烃，因此裂解用石蜡的碳数为所生产的烯烃的二倍左右较为合适。为了制备C₁₀~C₁₄的烯烃，一般选用C₂₁~C₂₅的石蜡。将石蜡加水蒸气预热到450℃使之汽化，在550~580℃进行裂解，不难看出：热裂过程由于石蜡分子中各个碳-碳键能量相等，断裂的几率差不多。因此裂解产物碳

链长度的分布必然非常宽，必须进行有效分离。由此导致的设备投资和能量消耗都较大，因此在烷烃脱氢工艺问世以后，热裂工艺已逐渐淘汰。

11.3.1.2 煤油直链烷烃脱氢 煤油馏分是 $C_{10} \sim C_{14}$ 烃类的混合物，其中正构烷烃含量约20%，经分子筛分离将这部分正构烃提取出来，然后脱氢得正构 $C_{10} \sim C_{14}$ 烯烃。分子筛分离正构烃是本世纪60年代开发的技术，催化脱氢是70年代初开发的先进技术，由于工艺比较合理，受到各国的重视。

由煤油制正构烯烃分三个工序，即：加氢除杂质；分子筛提取正构烷烃；催化脱氢制烯烃。

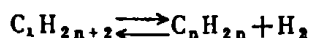
(1) 煤油加氢除杂质 为了保护分子筛的活性，在煤油通过分子筛之前需要用加氢方法将其中的硫、氮、砷化合物破坏并除去，其化学过程是：



催化剂是以氧化铝为载体的钼、镍、钴复合物，反应温度为 $400 \sim 420^\circ\text{C}$ ，操作压力6MPa左右。

(2) 分子筛提取正构烷烃 加氢除去杂质的煤油，进行分子筛吸附法提取正构烷烃。煤油中除正构烷烃外，还有芳烃、异构烷烃和环烷烃等。分子筛是具有立方晶格的硅铝酸盐，5A分子筛能选择性地吸附5Å以下的分子。正构烷烃的横向尺寸是 $4.4 \sim 4.9 \text{ Å}$ ；因而能被吸附，而横向尺寸大于 5.6 Å 的异构烷烃和芳烃分子则不能被吸附。被吸附在分子筛中的正构烃用溶剂将其脱附，脱附剂是正戊烷和异辛烷的混合物，也可以用高温水蒸气脱附。脱附物料经蒸馏得正构烷烃。尿素晶体有类似的选择吸附能力，也可以用于正构烷烃的提取。分子筛提取得到的正构烃纯度达98.5%，其中 $C_{10} \sim C_{14}$ 烷烃含量达98%，小于 C_4 和大于 C_{14} 的正构烷烃占0.5%。

(3) 正构烃脱氢 这是新技术的关键。由于C—H键能($402 \sim 414 \text{ kJ/mol}$)大于C—C键能($339 \sim 356 \text{ kJ/mol}$)，如果没有催化剂，则碳链裂解要比脱氢容易。另外，由于高碳烷烃脱氢常常伴随芳构化，因此由直链烷烃脱氢制直链烯烃到70年代才工业化。其反应式为：



所用催化剂是载在 Al_2O_3 上的多组分物质，以铂为主，含量为0.375~0.75%，有铂-锂-砷型和铂-锂-铝型；锡、镁等元素可作为助催化剂。

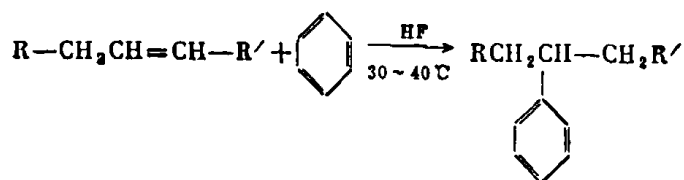
脱氢是加氢的逆反应，压力高对脱氢不利，因此反应是在接近常压， $460 \sim 490^\circ\text{C}$ 下进行。单烯烃进一步脱氢形成双烯烃的反应速度比烷烃脱氢要快，多烯烃容易环化和芳化而影响烷基苯的质量，因此脱氢的单程转化率控制在10%左右，选择性接近90%。脱氢产物中 α -烯烃含量较少（约5~10%），其余为双键在不同位置的内烯烃。

11.3.2 烷化工艺

用于制造洗涤剂的长碳链烷基苯，有烯烃和氯烷两种原料路线，目前都在使用。它们的

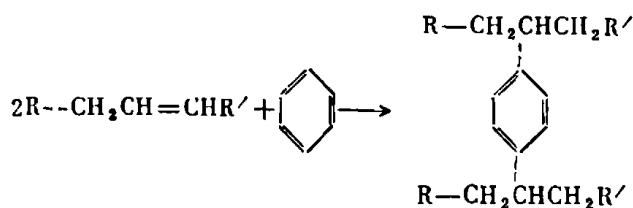
合成工艺是：

(1) 以烯烃为烷化剂，氟化氢为催化剂的烷化反应。其主反应为：

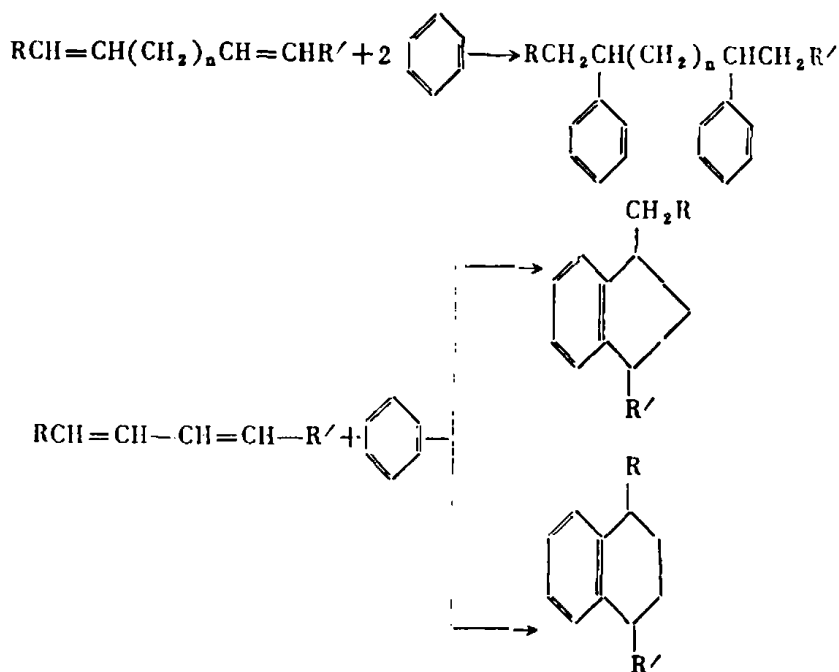


式中 R和R'——烷基或氢。

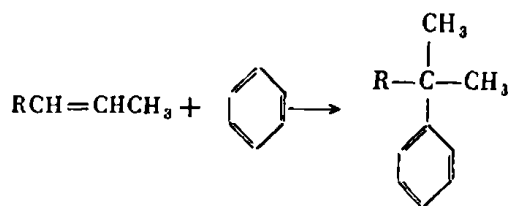
副反应有二烷基化：



二烯烃生成的产物是二苯基烷烃，烷基茚满及烷基萘满等：



烷基异构化后生成异构烷基苯，如：



氟化氢法烷基苯生产工艺流程如图11-1所示。反应器1和2是筛板塔。将含烯烃9~10%的烷烃、烯烃混合物及10倍于烯烃摩尔数的苯、以及有机物二倍体积的氟化氢在混合冷却器中混合，保持30~40℃，这时大部分烯烃已经反应。将混合物由塔底送入反应器1。为了保持氟化氢（沸点19.6℃）为液态，反应在0.5~1MPa下进行。物料由顶部排出至静置

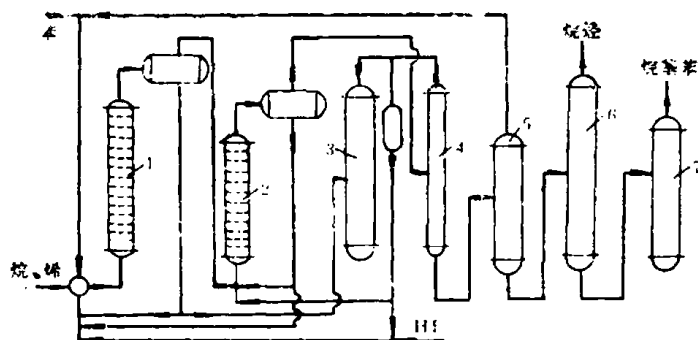
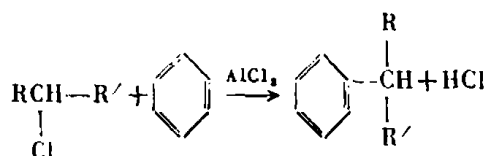


图 11-1 氟化氢法生产烷基苯工艺流程

1、2—反应器；3—HF蒸馏塔；4—脱HF塔；5—脱苯塔；6—脱烷烃塔；7—成品塔

分离器1，上层的有机物和静置分离器2下部排出的循环氟化氢及蒸馏提纯的新鲜氟化氢进入反应器2，使烯烃反应完全。反应产物进入静置分离器2，上层的物料经脱氟化氢塔4及脱苯塔5，蒸出氟化氢和苯；然后至脱烷烃塔6进行减压蒸馏，蒸出烷烃；最后至成品塔7，在96~99kPa真空度、170~200℃蒸出烷基苯成品。静置分离器1下部排出的氟化氢溶解了一些重芳烃，这种氟化氢一部分去反应器1循环使用，另一部分在蒸馏塔3进行蒸馏提纯，然后送至反应器2循环使用。

(2) 以氯代烷为原料合成烷基苯。长碳链氯代烷是由煤油经分子筛或尿素抽提得到的直链烷烃氯化制得的，氯代烷烷化的主反应是：



其副反应及后处理与上述以烯烃为烷化剂的情况类似，不同点在于烷化器的结构、材质以及催化剂。

氯代烷烷化的反应器为带冷却夹套的搪瓷塔，塔内放有小铝块，苯和氯代烷由下口进入，可以单塔，也可以多塔串联。如果是多塔串联，后几个反应器可以不加铝块，反应温度70℃左右，总的停留时间约0.5h，实际上5min时转化率即可达90%左右。为了降低物料的粘度和抑制多烷化，苯与氯代烷的摩尔比为5~10:1。传统方法是把AlCl₃粉末与苯、氯代烷两种原料或其中一种先混合，或是往反应器中加入AlCl₃粉末，但劳动条件都不好。近年开发的直接往反应器中加入小铝块形成催化剂的工艺，简化了操作，避免了AlCl₃粉尘飞扬，改善了劳动条件和环境卫生。这是基于当反应中AlCl₃的摩尔数大于氯代烷的5%时，反应速度与催化剂浓度的关系不大。一般控制在8%左右，反应器中AlCl₃的生成速度能够满足这个要求。

由反应器出来的液体物料中有未反应的苯、烷基苯、正构烷烃、少量HCl及AlCl₃络合物，后者静置分离成为红油（泥脚）分出。这种红油的一部分可以循环使用，其余用硫酸处理转变为Al₂(SO₄)₃沉淀下来，上层有机物用氨气或氢氧化钠中和，水洗，然后进行蒸馏分离。

氯代烷烷化也可以往反应器中加铝粉，用以产生AlCl₃，氯代烷的转化率可以达到99.94%^[23]。

11.4 芳烃的低碳烷化

低碳烷化指的是往芳环上引入甲基、丙基、丁基或戊基的过程。

11.4.1 低碳烷化的影响因素

低碳烷化中，异丙苯的合成最为典型，下面以它的合成为主讨论共性。异丙苯法合成苯酚联产丙酮是比较合理的先进方法，工业上以丙烯为原料进行苯的烷化是合成苯酚的第一步。三氯化铝和固体磷酸是目前较广泛使用的催化剂，新建的工厂几乎都采用固体磷酸。三氟化硼也是可用的催化剂，以沸石为代表的复合氧化物催化剂是近年较活跃的开发领域。

三氯化铝催化时，烷化产生的多异丙苯经分离后可以送回烷化器，就地进行脱烷基或歧化。例如，将苯、丙烯、三氯化铝按摩尔比2~3.5:1:0.006和循环的多异丙苯一起送入反应器，在90℃、0.1~0.11MPa压力下反应，生成物中含苯52.2%，异丙苯40.3%及多异丙苯7.5%。蒸出苯和异丙苯以后，剩余的多异丙苯，一部分直接送回烷化器，其余经真空蒸馏提纯后再送入烷化器循环^[24]。也可以将分出的多异丙苯送入外加的歧化器中，在较低温度下与苯反应^[25]。

固体磷酸的催化活性较低，要求较高的反应条件，一般在220~235℃、2~3.5MPa、气相或液相条件下反应^[26, 27]。使用这种催化剂需另加脱烷化设备，因此这种工艺的烷化深度多控制在较低范围。通常用投料比控制烷化深度。苯与丙烯摩尔比对烷化物组成的影响见图11-2^[28]。

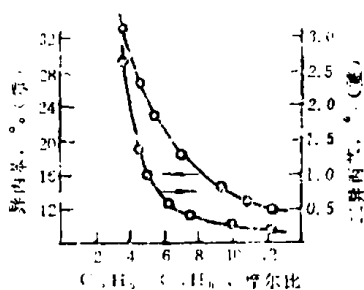


图 11-2 苯与丙烯摩尔比对烷化物组成的影响
(反应条件: 230℃, 3.5MPa)

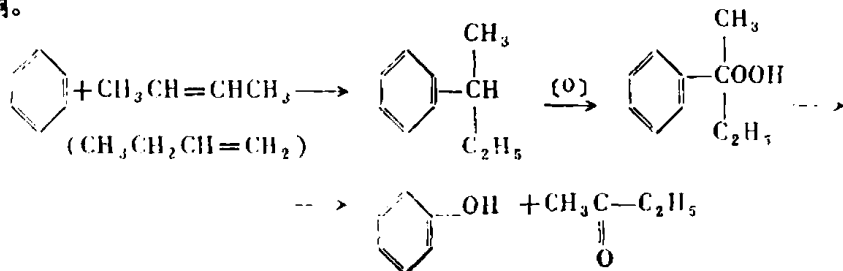
根据图11-2的数据，反应的最佳条件是：

苯与丙烯的摩尔比为6:1，反应温度230℃，压力3.5MPa。烯烃转化率100%，烷化液的重量组成是：异丙苯21.5%，二异丙苯0.6%，低聚物0.1~0.25%，苯77.7~77.8%。物料中加入少量水或水蒸气可以使磷酸较好的附着在载体上，同时还可以减少丙烯的低聚，提高丙烯的选择性^[29]。

二氧化硅也可以作为磷酸的载体，适用于气相烷化，在250~350℃，0.3~1.0MPa条件下反应。

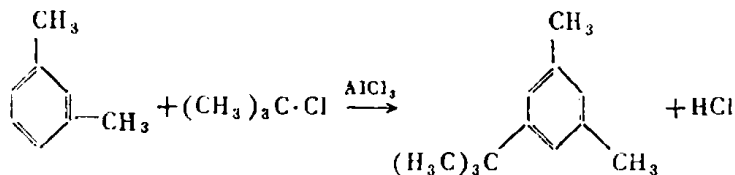
硅-铝氧化物为主的硅酸盐催化剂可在200~300℃，2~3MPa条件下操作。如以SiO₂/Al₂O₃比为4.4/1的Y型沸石为催化剂，在200~210℃，2.5MPa采用分段的固定床反应器，产物中异丙苯30%左右，二异丙苯6%左右^[30]。

采用类似异丙苯的条件，苯与丁烯作用得异丁苯，后者经氧化、酸分解可以制得苯酚和甲乙酮。

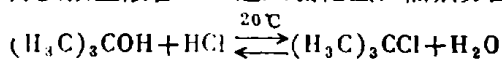


甲苯通过异丙基化，可以合成间甲酚和对甲酚。

间二甲苯的叔丁基化产物是合成酮麝香和二甲苯麝香的中间体，可以用氯叔丁烷在三氯化铝作用下进行叔丁基化。



氯叔丁烷是由叔丁醇及浓盐酸在20℃通入氯化氢，然后分出水层得到的。



叔丁基化是将稍过量的间二甲苯与氯叔丁烷混合，在0℃加入AlCl₃，0~2℃反应4~5h，再在20~30℃反应4h，然后缓慢倒入冰水中，分出油层水洗，减压蒸馏，收集105℃/1.3kPa馏分。

11.4.2 低烷化化的工艺过程

三氯化铝法合成异丙苯的工艺流程见图11-3。首先在釜1中配制催化络合物，该设备是带加热夹套和搅拌器的间歇反应釜。先加入PAB（多烷基苯）或PAB和苯的混合物及AlCl₃，后者与芳烃摩尔比为1:2.5~3.0，接着在加热和搅拌下加入氯丙烷，制备好的催化络合物周期性地注入烷化塔2。烷化反应是连续操作，丙烯、经共沸脱水干燥的苯、多烷基苯及热分离器下部分出的催化剂络合物由烷化塔2底部加入，塔顶蒸发的苯被换热器3冷凝后回到烷化塔，未冷凝的气体经PAB吸收塔8回收未冷凝的苯，在水吸收塔9捕集HCl后排放。烷化塔上部溢流的烷化物经热分离器4分出大部分催化络合物。热分离器排出的烷化物中含有苯、异丙苯和多异丙苯，同时还含有少量其他苯的同系物。烷化物的重量组成是：苯45~55%，异丙苯35~40%，二异丙苯8~12%，副产物（包括其它烷基苯及焦油）占3%。烷化物进一步被冷却后，在冷分离器5中分出残余的催化络合物，然后经水洗塔6和碱洗塔7除去烷化物中溶解的HCl和微量AlCl₃，然后进行多塔蒸馏分离。异丙苯的收率可达94~95%，每吨异丙苯约消耗10kg三氯化铝。

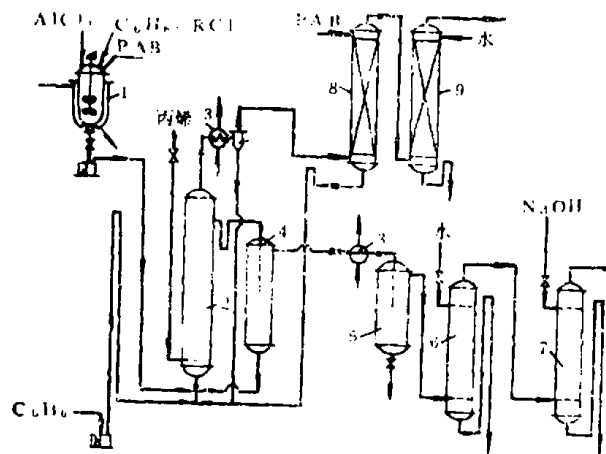


图 11-3 三氯化铝法合成异丙苯工艺流程

1—催化剂配制釜；2—烷化塔；3—换热器；4—热分离器；5—冷分离器；
6—水洗塔；7—碱洗塔；8—多烷基苯(PAB)吸收塔；9—水吸收塔

固体磷酸气相烷化工艺以磷酸-硅藻土为催化剂，可以采用列管式或多段塔式固定床反应器。工艺流程如图11-4所示。

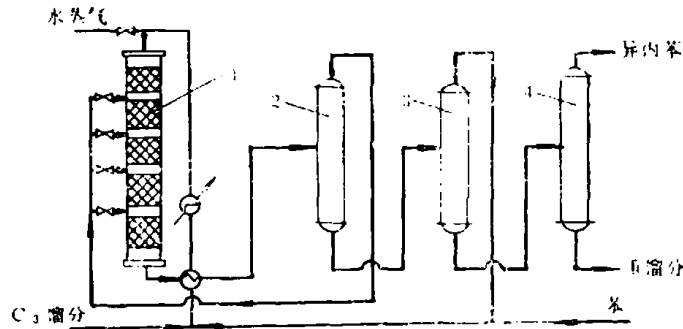


图 11-4 磷酸法生产异丙苯工艺流程

1—反应器；2—脱丙烷塔；3—脱苯塔；4—成品塔

操作条件一般控制在230~250℃，2.3MPa，苯与丙烯摩尔比为5:1。将丙烯-丙烷馏分与苯混合，经换热器及预热器与水蒸气混合后由上部进入反应器。各塔段之间加入丙烷调节反应温度。反应物由下部排出，经脱丙烷塔，脱苯塔进入成品塔，蒸出异丙苯。脱丙烷塔蒸出的丙烷有部分作为载热体送往反应器，异丙苯收率90%以上。催化剂寿命1年左右。

甲苯用类似的固体磷酸工艺可制备间甲基异丙苯和对甲基异丙苯，用于合成对应的甲苯酚。制间甲基异丙苯和对甲基异丙苯与制异丙苯的不同点是烷化物脱丙烷以后的蒸馏精制，蒸出的是甲苯和甲基异丙苯各种异构体的混合物，其中邻位占40%左右，间位和对位各占30%。将这种混合物再在AlCl₃存在下在110℃进行异构化和歧化，异构化以后各种异构体的比例是邻位3%，间位67%，对位30%。由于各异构体沸点接近，需要进行吸附分离。在这个过程中对位被吸附，间位不被吸附，从而得到较纯的间甲基异丙苯和对甲基异丙苯。邻位异构体通过对吸附操作的调整可以一同进入对位，也可以一同进入间位。

异丙苯进一步与丙烯反应则生成邻、间、对二异丙苯的混合物。各种二异丙苯的异构体经氧化、酸分解则得到相应的苯二酚。对苯二酚的一种工业生产方法就是采用这条途径。对二异丙苯的生产工艺流程如图11-5所示^[31]：

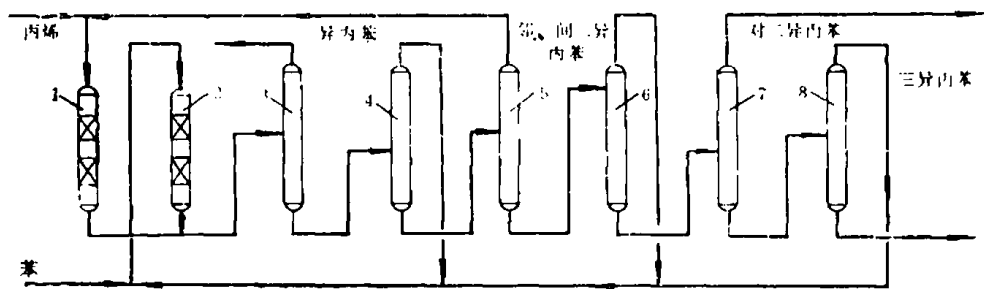


图 11-5 对二异丙苯合成工艺流程

1—烷化塔；2—歧化塔；3,4,5,6,7,8—蒸馏塔

异丙苯的烷化和多异丙苯的歧化都在塔式设备中进行，烷化和歧化都采用氧化硅-氧化铝复合催化剂。由塔5分出的异丙苯与丙烯-丙烷混合物在塔1进行烷化，然后在塔3、塔4、塔5、塔6、塔7和塔8分别蒸出丙烷、苯、异丙苯、邻二异丙苯和间二异丙苯的混合物、对二异丙苯和三异丙苯。邻二异丙苯、间二异丙苯和三异丙苯一起送入塔2与新鲜的苯

进行歧化反应，然后与烷化塔 1 的物料一起进行多塔分离，得到的对二异丙苯，送去氧化（5.3.2节），再经酸分解则得对苯二酚。

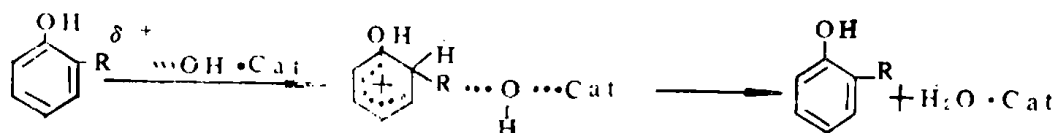
通过萘异丙基化，氧化，酸分解可以制2-萘酚和丙酮。萘异丙基化的催化剂可以是 AlCl_3 、 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 、固体磷酸和硫酸等。将丙烯与萘在 80°C 、 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 催化下进行烷化，分出上层，它是含2-异丙基萘95%、1-异丙基萘5%的混合物。冷至 3°C 使其自然结晶，离心分离后得纯度为98.4%的2-异丙基萘。分出的1-异丙基萘可在 $350\sim 370^\circ\text{C}$ 、固体磷酸作用下进行异构化，转变为2-异丙基萘^[32]。

11.4.3 酚类的C-烷化

不少烷基酚具有功能性，本身就是精细化工产品，它们还可作为中间体广泛用于非离子表面活性剂和其他精细化工产品的合成。如叔丁基酚是抗氧化剂，广泛用于合成材料、润滑油及食品添加剂；2,6-二甲苯酚是聚苯氧树脂的单体；对叔丁基酚也是树脂的单体；邻异丙基酚和叔丁基酚是合成农药叶蝉散、巴沙和特丁威的中间体。

由于羟基和烷氧基的供电子作用，能提高芳环参加亲电取代的反应活性。例如，虽然硝基苯本身由于苯环钝化不能参加C-烷化，但邻硝基苯甲醚却可以参加C-烷化。基于上述原因，酚类和芳醚的C-烷化除质子酸和路易斯酸以外，还可用不太活泼的催化剂，如阳离子交换树脂，镁、铝等金属氧化物，它们的优点是反应物后处理简便。

酚类的C-烷化有可能首先发生羟基的烷化，然后重排到芳环上。例如，苯酚与甲醇在 250°C 通过 Al_2O_3 时只得到苯甲醚和邻甲酚，温度升到 355°C 时苯甲醚的量下降，邻甲酚的量增加，同时还生成间和对甲酚可以作为这种理论的实验依据。在上述两种温度条件下，苯甲醚本身通过 Al_2O_3 也可以得到类似的结果^[33]。



酚类的C-烷化也有可能通过烷化质点直接进攻芳环这一途径。依据是，当苯酚与甲醇通过 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂可得到邻甲酚，选择性很好，而单独将苯甲醚通过这种催化剂时根本不发生重排^[34]。

苯酚烷化时，在初始阶段反应受动力学控制，生成的邻、对位异构体几乎相等；当延长时间或升高温度，则热力学稳定的对位异构体的比例增多。后一种条件对合成对位烷基酚有利。

硫酸作催化剂可用于多种酚的烷化。例如，苯酚的叔丁基化用硫酸催化，用量为酚重量的3~5%，采用液化的含有丁烷的异丁烯为烷化剂，利用液体的蒸发使反应温度稳定在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，便得对叔丁基酚^[35]。

对甲酚以硫酸为催化剂生产的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，商品名防老剂 264，是重要的酚类抗氧化剂。生产中采用多段串联设备，后面的几台烷化器要逐步减少异丁烯的通入量，并将反应温度降到 $50\sim 70^\circ\text{C}$ ，这样的操作可使二叔丁基甲苯酚在烷化物中的含量由约70%增至82.2%，烯烃聚合物由8.9%降至3.7%^[36]。

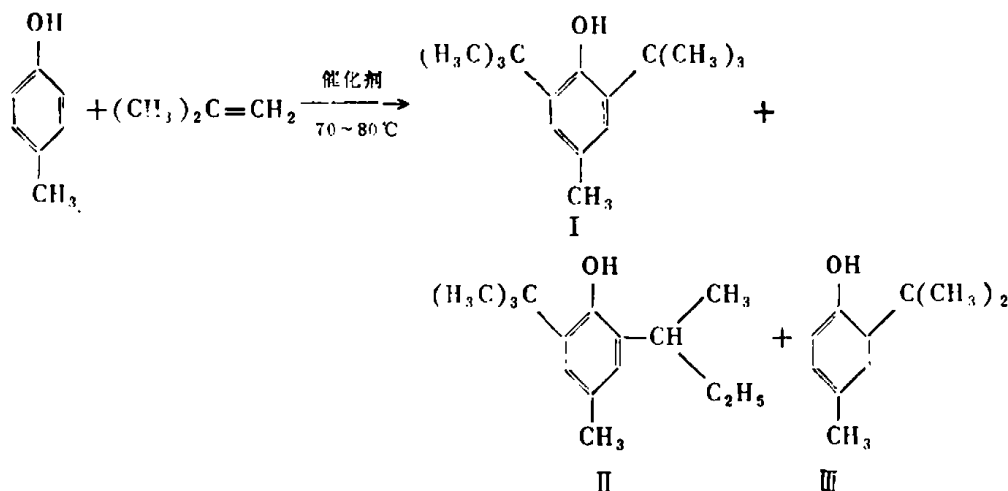
采用含水12%的硫酸和磷酸混合催化剂，使苯酚和异戊烯在室温下反应，一烷化物和二烷化物的总收率接近90%，其中对位烷化物占60%^[37]。

磺酸也有催化活性，酸性常数对异构体的生成量有明显影响，参看表11-3^[38]。

表 11 3 磺酸的酸性常数与烷化物中对叔丁基酚含量的关系

催 化 剂	酸 性 常 数, K	烷化液中对叔丁基酚含量, %
对甲苯磺酸	8.96×10^{-3}	34.5
苯磺酸	1.50×10^{-2}	44.0
对氯苯磺酸	3.8×10^{-2}	62.0
对硝基苯磺酸	2.6×10^{-2}	73.0
间苯二磺酸	4.7×10^{-2}	78.0
三氟甲基磺酸	3.88×10^{-1}	84.0

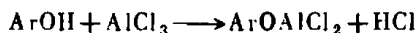
由上表看出, 磺酸的酸性越强, 对位异构体的收率越高。酸性强的磺酸还可用于烷基的重排。如间苯二磺酸用于使邻位体转变为对位体, 收率可达84%。三氟甲基磺酸对于邻位和对位烷基酚转变为间位异构体也有催化作用。苯酚以长碳链烷基苯磺酸为催化剂与高碳烯烃反应, 可得到长碳链烷基苯酚^[39]。例如, 以70%对甲苯磺酸水溶液为催化剂, 由对甲酚制二叔丁基对甲酚。



产物中 I 的含量92%, II 2%, III 4%, 蒸馏得2,6-二叔丁基-4-甲酚, 收率85.6%^[40]。

BF₃和HF也用于催化酚的烷化。苯酚与等摩尔的二聚异丁烯、二聚丙烯或四聚丙烯, 以BF₃或HF为催化剂在50℃左右反应, 是制造异辛基、异壬基或十二烷基苯酚邻、对、间异构体混合物的工业方法, 这些烷基酚都用于制造非离子表面活性剂。

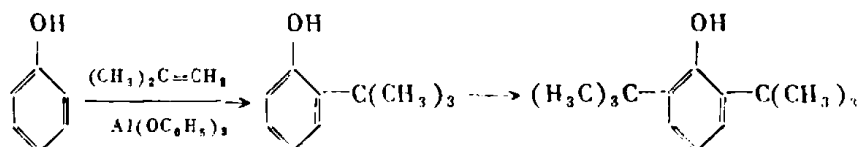
由于AlCl₃能和酚起反应, 一般不用它作酚类烷化的催化剂。如有必要, 催化剂用量应该比不含羟基的芳烃烷化时所用的量多0.1~0.4摩尔。



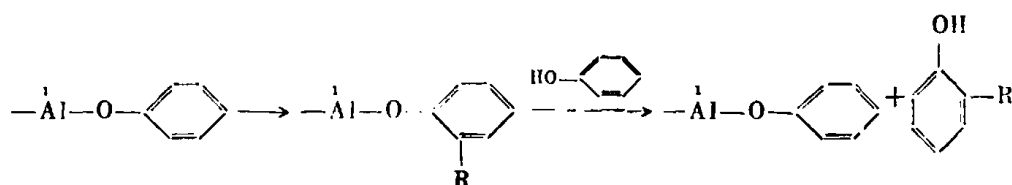
邻位烷基酚可用于合成树脂、抗氧化剂和农药, 这些合成可以用金属氧化物作催化剂进行气相烷化, 也可以用铝盐作催化剂。例如, 苯酚与甲醇以Al₂O₃为催化剂在300~360℃、4~7MPa下反应, 可以得到较多的邻甲酚。如果再提高温度和压力, 则主产物是2,6-二甲基苯酚, 并有少量2,4-二甲基苯酚。

以脱阳离子Y-沸石为催化剂, 在200℃左右用烯烃进行苯酚的烷化, 烷基酚收率80%左右, 其中主要是邻位异构体^[41]。

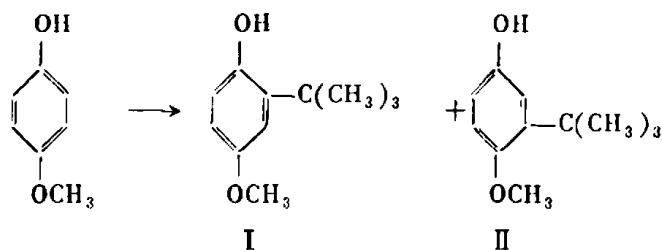
有机铝盐对于向羟基邻位引入烷基有特殊的催化功能。它可以是醇铝 $\text{Al}(\text{OR})_3$ ，也可以是酚铝 $\text{Al}(\text{OAr})_3$ 。多数反应选用与被烷化的酚相同的酚盐，或与烷化剂相对应的醇盐作催化剂。如苯酚的邻位叔丁基化可以采用苯酚铝^[42]或叔丁氧基铝 $\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ ，也可以采用 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2(\text{O}-\text{Me}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{AlH}$ 。后者是由苯酚铝与2-叔丁基苯酚作用后得到的，用它作催化剂，苯酚与异丁烯在110℃反应，2,6-二叔丁基苯酚收率80.1%^[43]。



上述反应中两个叔丁基都进入羟基的邻位，而对位则空着。对于这种现象的解释还很少，有人认为这种情况下，烷化可能首先发生在酚盐芳环的一个邻位上，接下来烷基酚盐中的烷基被酸性较强的未烷化的苯酚所置换。



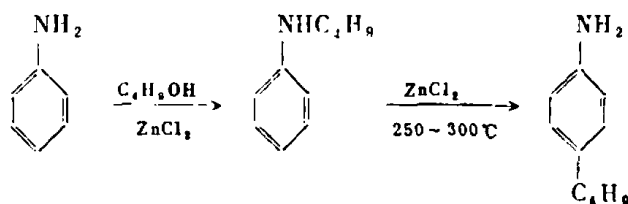
在合成抗氧化剂叔丁基-对羟基苯甲醚（BHA）的专利中，采用了这类催化剂。对羟基苯甲醚叔丁基化通常得到的是两种异构体的混合物。



I 的抗氧化性能优于 II。用 $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$ ^[44]或 $\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ 作催化剂，烷化产物中 I 的含量可达82.3%^[45]。

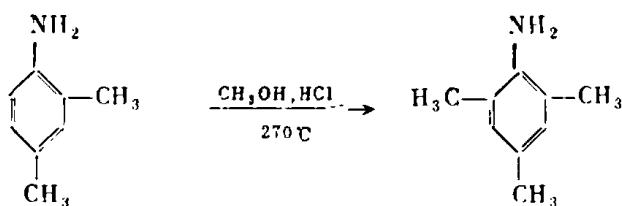
11.4.4 芳胺的C-烷化

芳胺在较缓和的条件下先发生N-烷化，当温度超过240℃，则N-烷化产物发生重排，烷基转到芳环上。苯胺与氯丁烷或丁醇在催化剂作用下得N-丁基苯胺，然后将它与氯化锌在250~300℃加热则发生重排，得到对丁基苯胺。

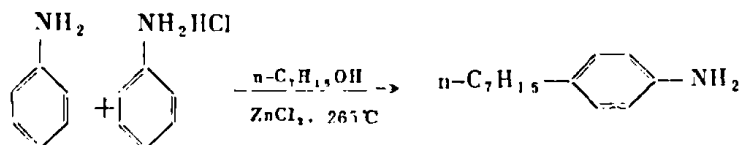


所以芳胺的C-烷化都在250℃以上进行。

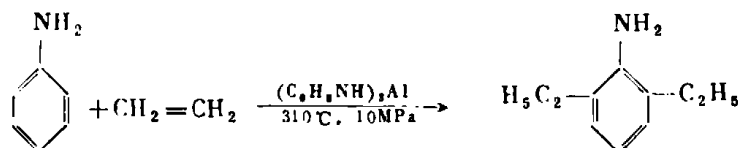
将2,4-二甲基苯胺及其盐酸盐与甲醇在270℃共热，则得到2,4,6-三甲基苯胺。



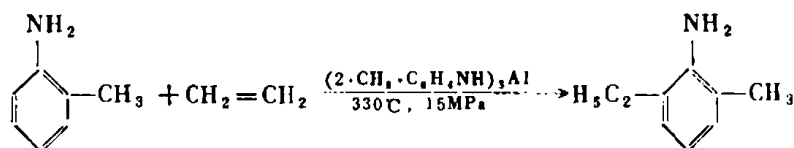
苯胺及其盐酸盐在 ZnCl_2 存在下与戊醇或庚醇在 265°C 反应，可以得到对戊基或对庚基苯胺〔46〕。



为了获得氨基邻位的C-烷化物，可以用芳胺基铝和烷基铝为催化剂。例如，以苯胺铝为催化剂，苯胺与乙烯共热可得到2,6-二乙基苯胺〔47〕，它是重要的除草剂的中间体。

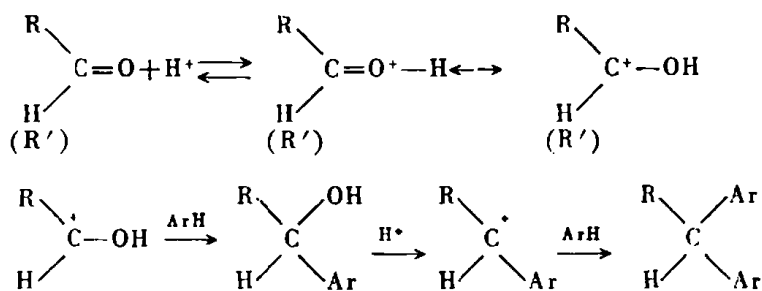


将邻甲苯胺与邻甲苯胺铝预热后与乙烯一起连续送入反应器，可以得到2-甲基-6-乙基苯胺，收率91%〔48〕。



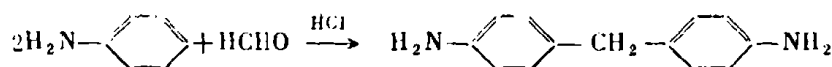
11.4.5 用醛和酮进行C-烷化

醛和酮可以和两个芳环缩合，是制备对称的二芳基或三芳基甲烷衍生物的有效途径。这类反应多采用质子酸为催化剂。羰基首先与质子作用形成羟基碳正离子；碳正离子作为亲电试剂参加芳香族亲电取代生成相应芳醇；而得到的仲醇在同一催化剂作用下很容易脱掉羟基形成新的碳正离子；由于这种碳正离子的活性大于羟基碳正离子，它以较快的速度与另一分子芳烃反应，得到二芳基甲烷衍生物。如果以芳醛为烷化剂，则得到三芳基甲烷衍生物。

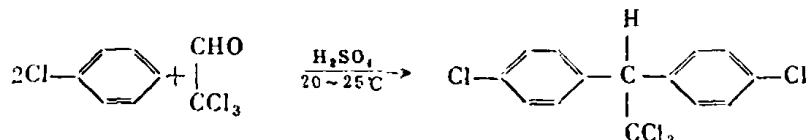


根据上述反应历程不难看出，这类反应的反应活性与羰基活性一致，羰基被供电子基团钝化，被吸电子基团活化，因此醛比酮活泼。

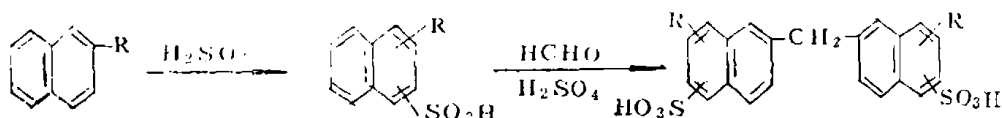
甲醛与苯胺在盐酸作用下得聚氨酯树脂的单体4,4'-二氨基二苯甲烷。



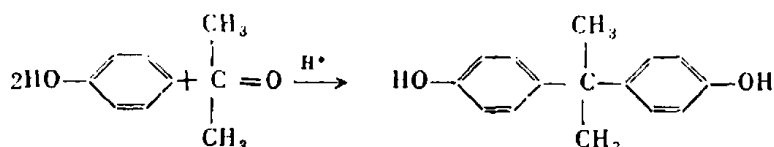
三氯乙醛与氯苯在浓硫酸作用下反应，得到杀虫剂DDT。



苯及其烷基、苄基衍生物磺化后再与甲醛作用，制得一系列苯系磺酸甲醛缩合物，用作染料助剂及水泥减水剂。



苯酚与丙酮在酸催化下反应，得到2,2-双(对羟基苯基)丙烷(双酚A)，它是中间体和助剂。



工业上用硫酸、盐酸、氯化氢或阳离子交换树脂为催化剂^{〔40〕}（前三种无机酸都有很高的催化活性），同时配以助催化剂，双酚A的收率可达90~96%。但这些催化剂对设备有严重腐蚀。阳离子交换树脂作为催化剂已在工业上应用，它的后处理简单，腐蚀性也小。

助催化剂以硫化物为主，硫化氢、硫醇、巯基脂肪酸都可以作为助催化剂。甲硫醇性能好，它和氯化氢是低沸点物质，容易从反应物中分出，便于循环，缺点是毒性大并有极不愉快的气味。巯基乙酸气味小，缺点是沸点高不容易再生，因此使产品成本提高。

氯化氢连续化法的工艺过程是：将苯酚与丙酮按摩尔比20:1和重量0.2%的甲硫醇混合后注入第一个反应器，并由反应器底部通入氯化氢；在50℃停留15min后进入第二个反应器，并补加丙酮使苯酚与丙酮的总摩尔比达到10:1；在62℃反应30min，产物送入精馏系统；第一塔蒸出甲硫醇、氯化氢、水及部分苯酚；第二塔蒸出苯酚；第三塔用直接蒸汽蒸出残余的苯酚，得到的双酚A造粒包装。原料利用率接近100%，氯化氢消耗量是20kg/t产品。

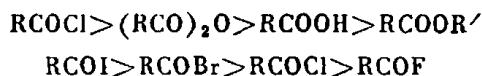
离子交换树脂法也是连续化工艺，采用固定床反应器，催化剂是苯乙烯-二乙烯苯型阳离子交换树脂。离子交换树脂只有在无水情况下才有催化活性，因此物料要求脱水。将含水量低于0.2%，摩尔比为10:1的苯酚与丙酮预热，并送至第一反应器，反应温度65~75℃，使丙酮转化36%，送去蒸馏；在真空下蒸出反应物量13%的含水馏分，剩余物料中含湿量为0.02%，再补6.2%的丙酮，送入第二反应器；在65℃反应，使丙酮转化37%，双酚A收率83%。物料进行真空蒸馏，蒸出丙酮和水及部分苯酚，剩余物料冷却至40℃，双酚A-苯酚加合体即由液态苯酚中析出；过滤并用苯酚洗涤后，将滤饼熔化，在减压下蒸出苯酚，冷却后造粒包装。

11.5 芳烃的C-酰化

11.5.1 C-酰化的反应历程和特点

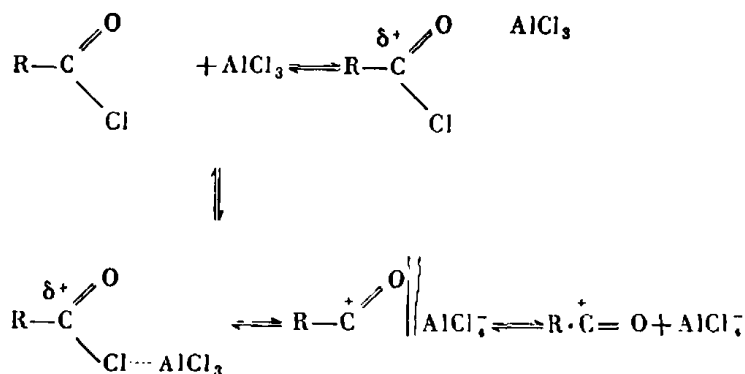
在催化剂存在下往芳环上引入酰基是制备芳酮的重要方法,属于芳香族亲电取代。

酰化剂有酰氯、酸酐、酸、酯等羧酸衍生物,最常用的是酰氯和酸酐。各类酰化剂的反应能力是:

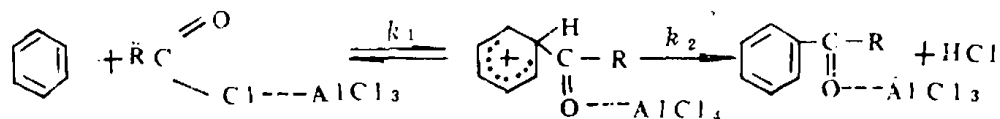


最常用的催化剂是三氯化铝,其他路易斯酸和质子酸如 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 SbCl_5 、 BF_3 、 I_2 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 等也有催化能力。

反应历程与C-烷化相似,不同之处是反应的活泼质点可能不止一种,因为催化剂既可以和酰氯分子中的氯原子络合,也可以和酰氯分子中的氧原子络合,另外络合物在溶剂中还可能以离子或离子对型式存在。以酰氯为例,当酰化剂、催化剂和溶剂不同时,可能形成以下几种质点:



这几种质点都是亲电试剂,可以和芳环形成 σ 络合物,如



以乙酰卤和五卤化锑制成的 $\text{CH}_3\text{CO}^+\cdot\text{SbCl}_6^-$ 或 $\text{CH}_3\text{CO}^+\cdot\text{SbF}_6^-$ 为酰化剂,进行苯、六氘代苯、甲苯和环上氘代的甲苯($\text{CH}_3\text{C}_6\text{D}_5$)的C-酰化反应时,发现有不强的动力学同位素效应,其数值为2.25~3.25,因此说明C-酰化反应速度部分受 σ 络合物脱质子阶段控制。另外还发现,将甲苯侧链甲基的氢原子也氘代形成 $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ 以后,C-酰化的反应速度又有所下降,说明这个反应还有第二动力学同位素效应^[50]。

作为芳香族亲电取代的C-酰化反应与典型的芳香族亲电取代反应如硝化、卤化、C-烷化相比,另一不同之处是取代芳烃C-酰化时,邻位选择性往往要比其他亲电取代小得多。如烷基苯C-酰化时,虽然间位的选择性与典型的亲电取代基本一致,在1~8%之间,但邻位选择性却相当小。在二氯乙烷中,以三氯化铝为催化剂,乙酰氯为酰化剂进行烷基苯C-酰化时,在甲苯、乙苯的酰化物中邻位异构体的含量只有1.2和0.3%,而在异丙苯和叔丁苯的C-酰化产物中没有发现邻位异构体。

氟苯、氯苯、溴苯和碘苯以 AlCl_3 催化、以 CH_3COCl 为酰化剂进行C-酰化时，邻位异构体含量不超过0.5%，几乎100%是对位取代物，这种现象可能是由于酰化剂与催化剂形成的活化络合物体积较大造成的空间位阻引起的。

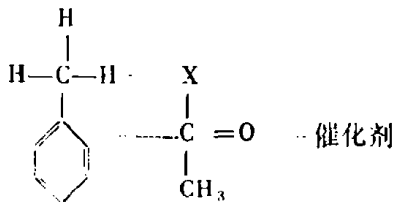
酰化剂和催化剂对异构体的选择性是有影响的，甲苯用不同酰化剂和催化剂在过量甲苯存在下进行非均相C-酰化时，各种异构体的生成量如表11-4⁽⁵¹⁾所示。

表 11-4 酰化剂和催化剂对甲苯C-酰化异构体分布的影响^①

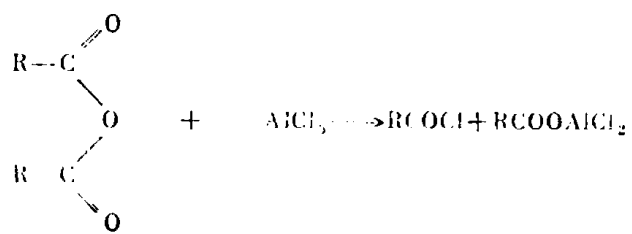
酰 化 剂	催 化 剂	异 构 体 含 量, %		
		邻	间	对
CH_3COF	AlCl_3	5.9	5.3	88.8
CH_3COF	BF_3	1.8	1.4	96.8
CH_3COF	FeCl_3	1.7	1.2	97.1
CH_3COCl	AlBr_3	2.9	3.1	94.0
CH_3COCl	AlCl_3	3.0	3.1	93.9
CH_3COCl	FeCl_3	2.7	1.6	95.7
CH_3COCl	I_2	35.3	2.3	62.9
CH_3COCl	ZnCl_2	17.0	4.7	78.3
CH_3COBr	AlBr_3	4.0	3.7	92.3
CH_3COBr	AlCl_3	2.3	4.7	93.0
CH_3COBr	FeCl_3	2.1	2.6	95.3
CH_3COBr	I_2	48.0	0.7	51.3
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	AlCl_3	6.2	5.2	88.6
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	BF_3	5.0	0.9	94.1
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	I_2	29.0	3.2	67.7
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	ZnCl_2	13.6	3.1	83.3

①反应在甲苯回流温度进行。

上表说明，用乙酰氟为酰化剂时邻位产物最少，三氯化铁催化时邻位产物只占1.7%；用乙酰溴为酰化剂时邻位较多，碘催化下邻位体达48%。为了解释酰化剂和催化剂对邻位选择性的影响，Olah认为，这可能与活泼质点，即酰卤与催化剂的络合物中的卤原子和侧链甲基上的氢原子之间氢键的轨道交盖程度有关，还可能与催化剂和羰基上氧原子的结合强度有关⁽⁵¹⁾。

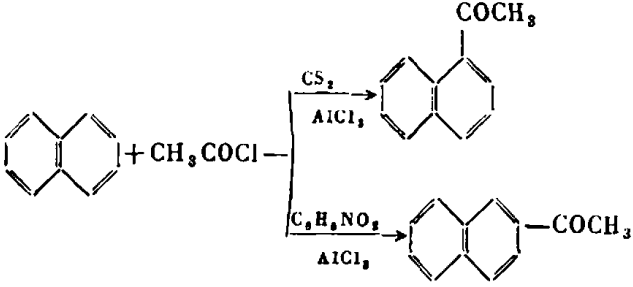


C-酰化与C-烷化不同之处是各种羰基物，包括生成的酮都能和三氯化铝形成稳定的络合物，而酮分子上络合的三氯化铝将失去催化能力，因此三氯化铝的用量应当大于酰氯的摩尔数。如果用酸酐为酰化剂，则酸酐首先与1摩尔三氯化铝作用生成酰氯。



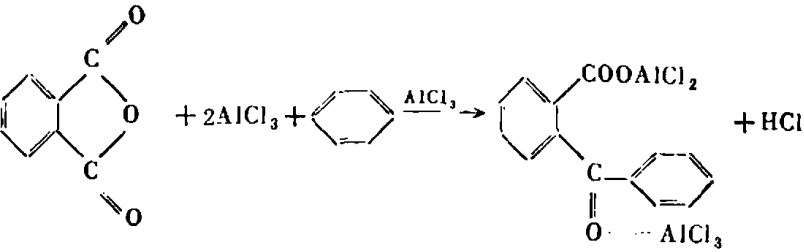
因此，三氯化铝的用量需要超过酸酐摩尔数的二倍。还应指出，引入酰基后使芳环钝化，不容易发生连串反应，也不容易接受质子进攻，所以C-酰化是不可逆的。还有，芳环上的取代基对芳烃在酰化中反应活性有较明显的影响，如甲苯的C-酰化速度比苯快110~150倍。C-酰化时哈梅特方程的ρ值为-2~-3，而C-酰化时达到-9。

为了保持反应物料的流动性，反应需要在溶剂中进行。如果被酰化的芳烃是液体，可用过量的芳烃为溶剂；如果被酰化物在反应温度下是固体，则需要另加溶剂。最常用的溶剂是硝基苯，二硫化碳和二氯乙烷。溶剂还会影响到酰基进入的位置。例如：

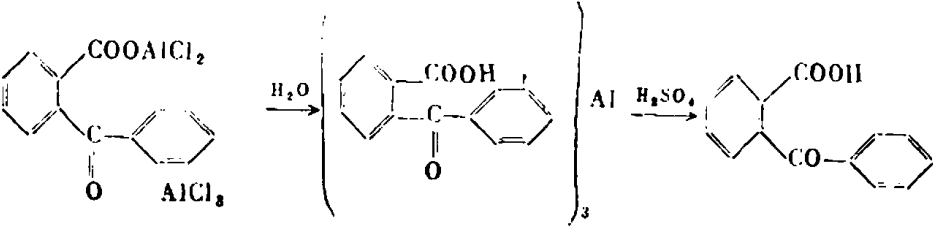


11.5.2 C-酰化工艺

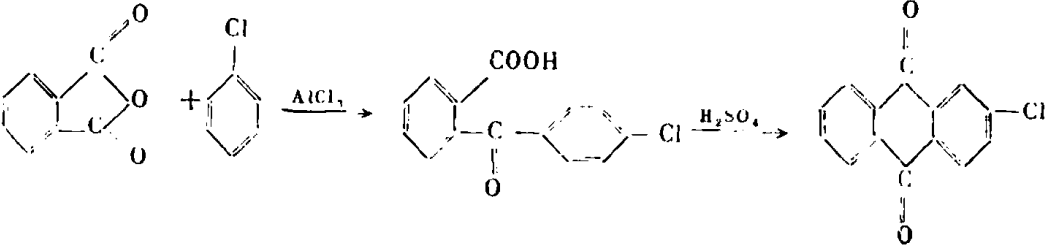
邻苯甲酰基苯甲酸及其衍生物是合成蒽醌衍生物的中间体，它们是由邻苯二甲酸酐与苯或甲苯或氯苯反应得到的。将邻苯二甲酸酐和三氯化铝逐步加到过量的芳烃中，邻苯二甲酸酐、三氯化铝、苯的摩尔比是1:2.2:6~7，60~70℃反应，直到不再放出氯化氢为止。



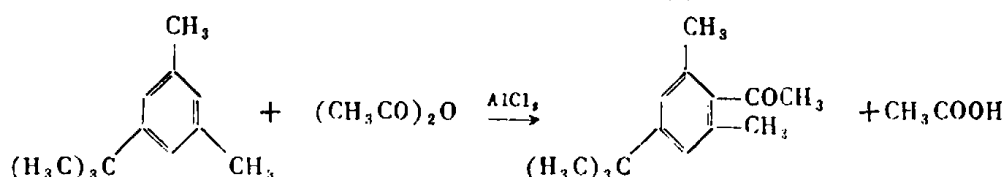
然后将反应物慢慢加到水和稀硫酸中进行水解。



用水蒸气蒸出过量的苯。冷却后过滤，干燥，然后在浓硫酸中130~140℃脱水闭环即得到蒽醌。用同样的方法可以生产甲基蒽醌和氯蒽醌，这时甲基和氯原子都应该在蒽醌的β位。

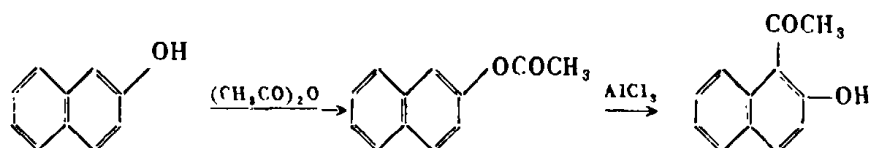


2,6-二甲基-4-叔丁基苯乙酮是香料酮麝香的中间体,原料1,3-二甲基-5-叔丁基苯是间二甲苯的叔丁基化(11.4.1)产物。将乙酐在30~40℃滴加到1,3-二甲基-5-叔丁基苯及三氯化铝的混合物中,60℃反应4h,再在70~80℃反应至不再放出氯化氢为止。



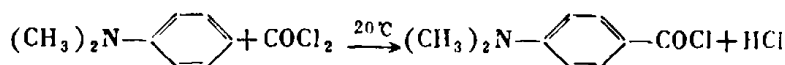
可以用乙酰氯代替乙酐作酰化剂,也可以在二硫化碳中回流反应。

酚类和芳醚都可以进行C-酰化。酚类酰化时首先发生羟基的酰化,得到的酯化物在三氯化铝作用下酰基重排到芳环上。例如1-乙酰基-2-羟基萘的合成:

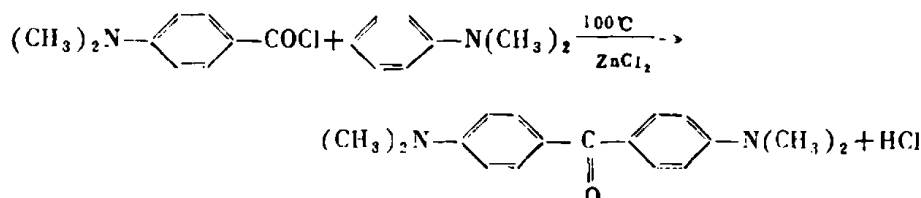


首先将2-萘酚用乙酐酯化,然后将干燥的酯化物加到硝基苯中,溶解后分批加三氯化铝,温度不超过10℃,加完后再搅拌1h,室温放置48h,将反应物加到冰水中稀释,用硫酸分解络合物,水蒸气蒸出硝基苯即得到粗产品。

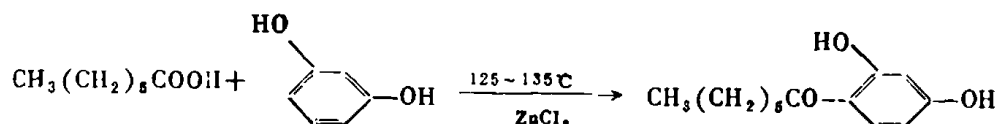
光气是碳酸的酰氯,是很强的酰化剂,而且有两个活泼位置可以反应,含有很强供电子基团的N,N-二甲基苯胺,在很缓和的条件下不用加催化剂也可以与光气反应。



得到的甲酰氯在稍高的条件下用ZnCl₂为催化剂,可以和第二分子芳胺反应,得到米氏酮。



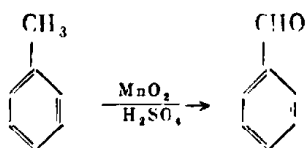
间苯二酚比较活泼,可以用羧酸进行C-酰化。



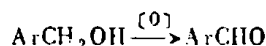
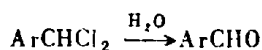
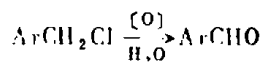
11.6 芳烃的甲酰基化和氯甲基化

往芳环上引入甲酰基可以制备芳醛衍生物,有些芳醛本身就是功能性产品;芳醛或氯甲基化合物还可以进一步转化为其他化合物,特别是在制备侧链芳香族衍生物时常采用这条途径。

芳醛的合成主要有三条途径:一是侧链芳烃的选择性氧化,主要用于制备没有其他取代基的芳醛;如



二是其他官能团的转变：如

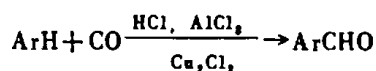


三是芳环直接引入甲酰基，这种方法特别适用于含有其他取代基的芳烃，有通用性，因此应用较广泛。

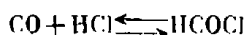
芳烃的甲酰基化与烯烃的氢甲酰基化虽然同是引入甲酰基，但原始物不同，特别是反应类型和反应历程不同。这一节介绍的芳烃甲酰基化和氯甲基化与芳烃的C-烷化、C-酰化同属芳香族亲电取代历程，因此都放在一章中讨论。

11.6.1 用一氧化碳及氯化氢甲酰基化法 (Gatterman-Koch反应)

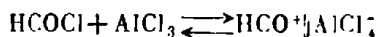
用干燥的一氧化碳和氯化氢在三氯化铝和氯化亚铜存在下向芳环引入甲酰基。



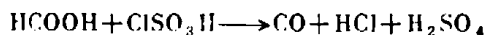
这个反应可以看作是用甲酰氯进行的C-酰化，它是酰氯C-酰化的一个特例。由于甲酰氯在常压下不稳定，因而改用一氧化碳和氯化氢，它们可以在反应体系中形成甲酰氯。



反应历程与C-酰化相同。



在压力下有利于甲酰氯的存在。实验数据说明在10~25MPa下进行酰基化，芳醛的收率较高。氯化亚铜有利于固定一氧化碳，这可能是形成了羰基铜 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ 离子，从而提高了液相中一氧化碳的浓度。所以在低压下有氯化亚铜存在时，也可以获得较好的效果。反应温度可以在20~60℃之间，一般选用35~40℃。在实验室可以往甲酸中滴加氯磺酸，方便地得到等摩尔的一氧化碳和氯化氢。

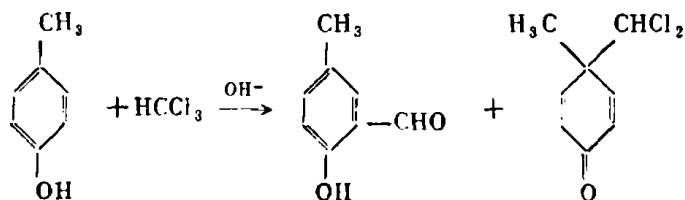


这种甲酰基化方法适用于甲苯、乙苯、高碳烷基苯及萘系芳烃，主要得到对位烷基苯甲醛。由氯苯可以得到对氯苯甲醛，而溴苯和氟苯则不能反应。苯本身反应困难，可能是由于三氯化铝在苯中溶解度太小的缘故，用 AlBr_3 代替 AlCl_3 或以硝基苯作反应介质都可以改善反应结果。异丙苯进行这种甲酰基化反应时会发生歧化，生成二异丙基苯甲醛和苯甲醛。酚类和醚类不能进行这个反应。但是用氰化氢代替氯化氢则可以进行酚和醚的甲酰基化。

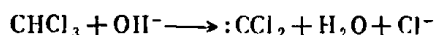
11.6.2 氰仿甲酰基化法 (Reimer-Tiemann反应)

这种方法适用于酚类和某些杂环化合物的甲酰基化，它是甲酰基化方法中仅有的碱催化

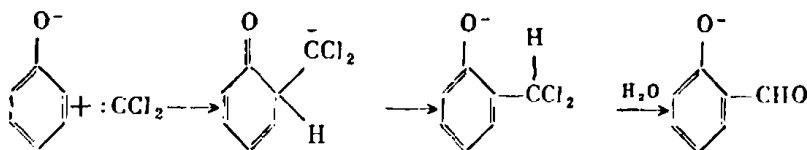
法。通常情况下，甲酰基进入羟基的邻位，当邻位被占时可以进入对位。当羟基对位有甲基时会发生加成副反应：



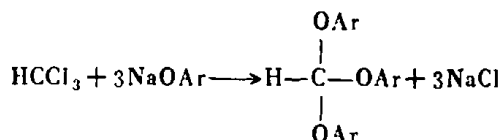
这种甲酰基化的反应历程是，氯仿在碱作用下生成二氯卡宾： CCl_2 ，



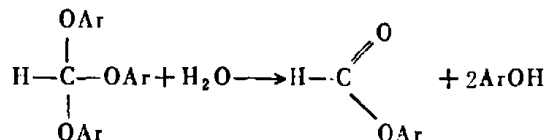
二氯卡宾是中性质点而不是离子，但碳原子上有六个电子，因而是亲电质点，可以发生亲电取代，得到的二氯化物进一步水解成醛。



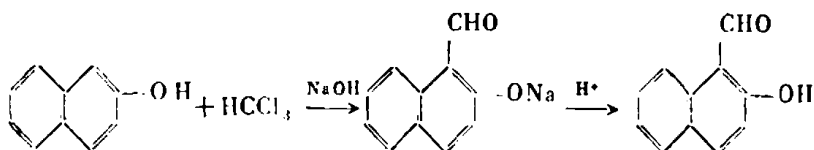
这种甲酰基化法的副反应较多，如生成的醛在碱性中可以和酚类反应，有树脂化的可能。另外，氯仿在碱性溶液中可以和醇或酚作用生成原甲酸酯。



这种酯在碱性介质中是稳定的，存在于反应物中，而在微酸性时可以水解为甲酸酯和酚类。



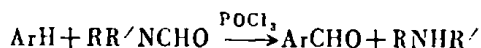
由此可知，在反应物酸化时可以分离出约20%的酚，可能就是这个原因。由于上述一些副反应，此法产率较低。尽管如此，由于原料方便，简单易行，因此仍有实际意义，特别是对于2-萘酚和2-羟基-6-萘磺酸的甲酰基化可以得到较好的结果。用醇作溶剂可以提高产率。由2-萘酚制1-甲酰基-2-羟基萘按下式进行。



在乙醇溶剂中加入2-萘酚及液碱，加热使其溶解，在75~78℃滴加氯仿，2-萘酚、氯仿及氢氧化钠的摩尔比为1:1.5~1.6:7，在78℃保温2h，蒸出乙醇和氯仿，中和后得到1-甲酰基-2-羟基萘。它是合成香豆素型荧光增白剂的中间体。

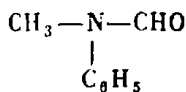
11.6.3 用二取代的甲酰胺甲酰基化法 (Vilsmeier反应)

这种方法是目前最常用的芳烃甲酰基化法。

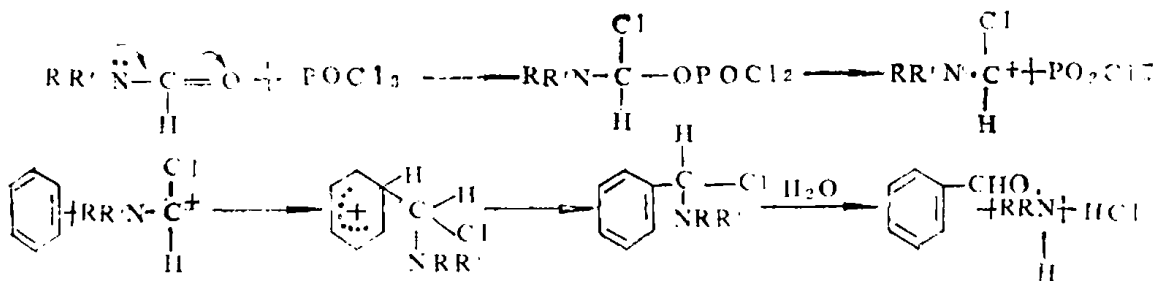


适用于有供电子基团的芳烃，如芳胺或酚类。常用的甲酰基化剂是二甲基甲酰胺和N-苯基

-N-甲基甲酰胺。

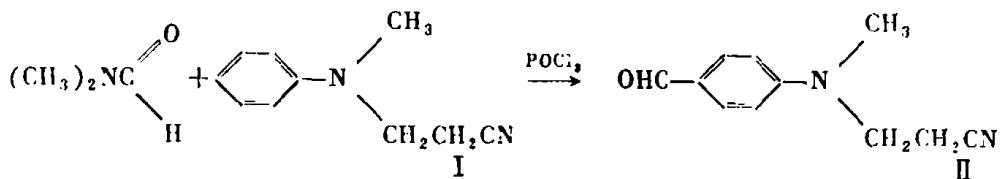


反应历程可能是:



也有的文献上提到活泼质点是 $RR'NC^+HOPOCl_2$ 。

由二取代的苯胺合成芳醛的实例如下:



将N-甲基-N-氰乙基苯胺与二甲基甲酰胺混合，在25℃以下滴加氧氯化磷。N-甲基-N-氰乙基苯胺、DMF及POCl₃的摩尔比为1:3:1.05，加完后慢慢升温到40~45℃，保温2h，在90~95℃再保温3h，冷却后加水稀释，得到产物II。

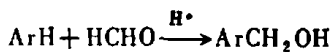
N,N-二甲基苯胺也可以采用上述工艺引入甲酰基。根据具体情况，加料方式可以改变，如先把胺类和氧氯化磷混合，然后滴加DMF也可以。

11.6.4 间接引入甲氧基

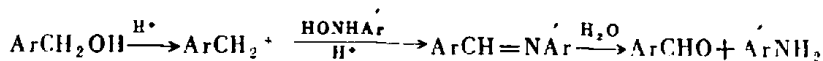
有些不容易进行直接甲酰基化的取代芳烃，可以用间接方法引入甲酰基。间接法的主要途径有两条：一条是取代的芳烃与甲醛或其它醛作用生成芳醇，芳醇进一步被氧化为醛；另一条是先引入氯甲基，再经氧化水解得醛。

3-甲氧基-4-羟基苯甲醛（香兰素）是采用前一条路线合成的，有两种工艺，即甲醛一步法和乙醛酸两步法，它们都是工业上应用的方法。

一步法是：芳烃、甲醛、以及亚硝基物或硝基物在无机酸介质中首先发生羟甲基化生成芳醇，

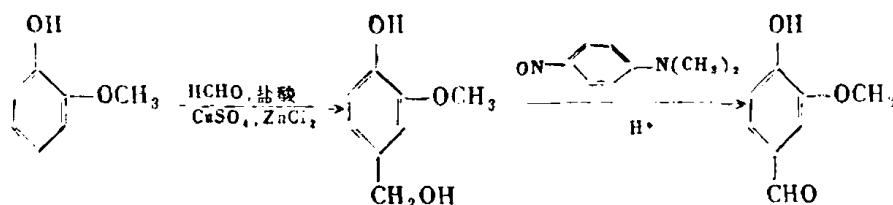


接着与亚硝基化合物或羟基芳胺（亚硝基物的还原产物）缩合，生成席夫碱，后者水解后得醛。



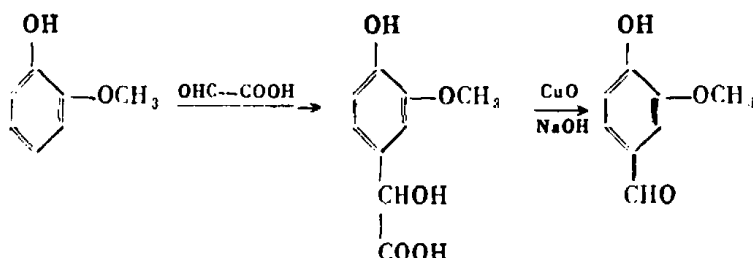
所有反应是在一个设备中一步完成。例如，3-甲氧基-4-羟基-苯甲醛（香兰素）的合成

路线如下:



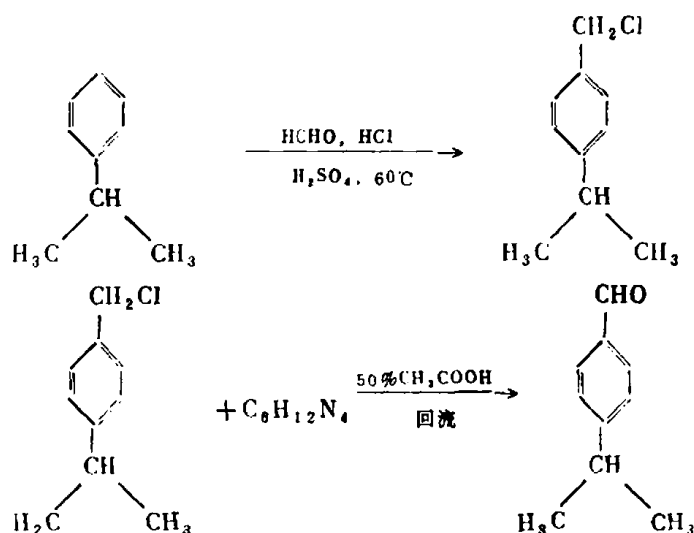
先往反应器中加入盐酸、亚硝基物、催化剂 ZnCl_2 及 CuSO_4 ，预热后再加入邻羟基苯甲醚及甲醛或六亚甲基四胺（乌洛托品）的酒精溶液，在 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 反应后，用苯萃取，萃取液蒸出苯以后得香兰素粗制品。

两步法是：以乙醛酸为烷化剂，氧化铜为氧化剂反应。

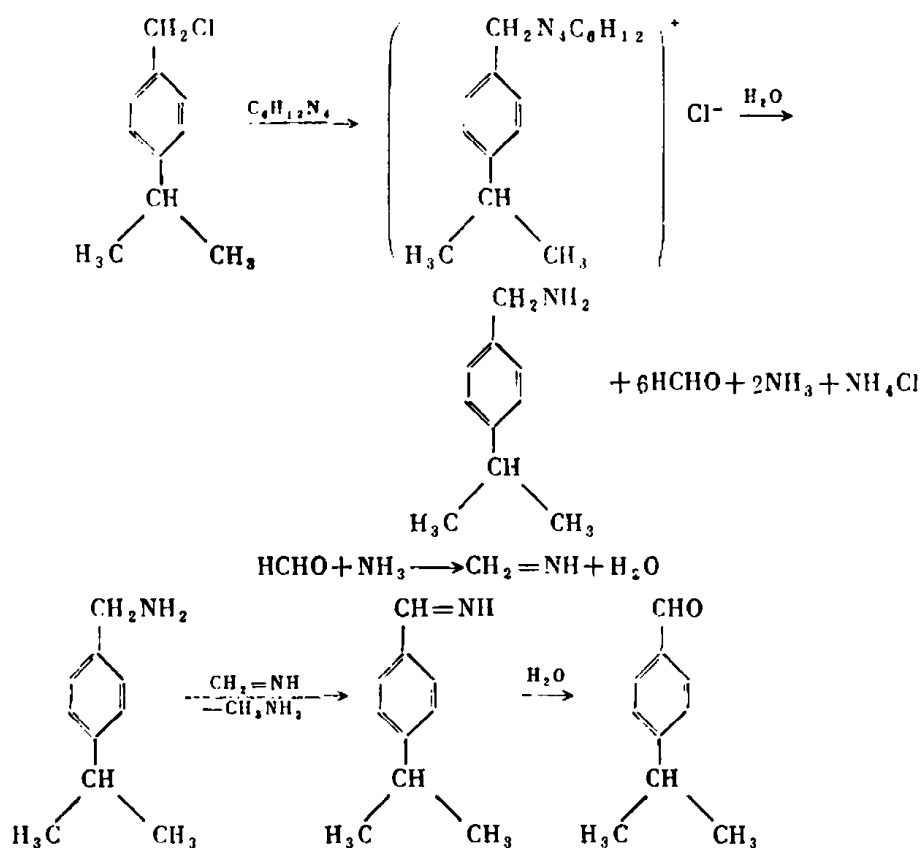


首先将邻羟基苯甲醚溶在氢氧化钠溶液中，在 15°C 加入乙醛酸溶液，室温下反应24h；酸化后用苯萃取出未反应的邻羟基苯甲醚，然后将烷化物在碱性条件下加入氧化铜， 135°C ， 0.13MPa 下反应；冷却后过滤出 Cu_2O 、滤液酸化后用苯萃取，蒸出苯以后得粗香兰素。也可以用三氯乙醛代替乙醛酸作烷化剂。

先氯甲基化再氧化水解也是制备芳醛的一种有效方法。容易在Gatterman-Koch反应中发生歧化副反应的异丙苯和叔丁苯等，就可以采用这种醛基化方法。氯甲基化合物在稀乙酸中与乌洛托品作用即可得到醛。



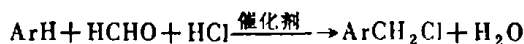
反应首先形成铵盐离子，它在乙酸中水解为苄胺，苄胺又被水解时放出的甲亚胺所氧化，再水解即得到醛。



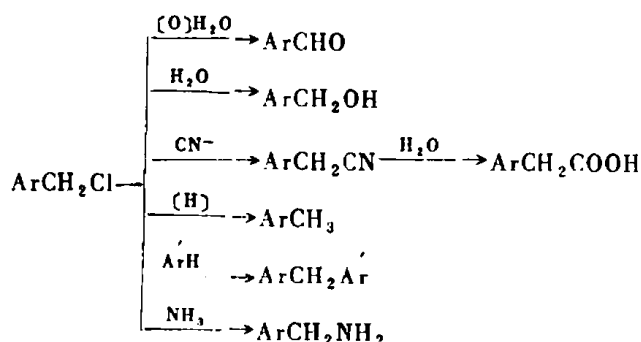
反应过程是 1 摩尔氯甲基物与 2 摩尔乌洛托品在 50% 乙酸中回流 2h 即得到醛，必要时可在回流以后补加些浓盐酸再回流 15min，以彻底水解席夫碱。 α -氯甲基萘用类似条件可制得 α -萘甲醛。

11.6.5 氯甲基化

芳烃、甲醛与浓盐酸在催化剂作用下可以引入氯甲基。

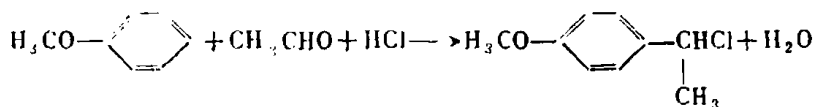


通过氯甲基化可以制备一系列化合物：



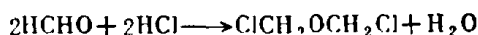
烷基芳烃、芳醚和氯代芳烃能发生氯甲基化反应，第二类取代基有钝化作用，如硝基苯能发生氯甲基化，但产率低，二硝基苯不能反应。胺类和酚类容易生成二芳基甲烷衍生物，甚至发生聚合，因此不用这种方法引入氯甲基。萘环可以进行氯甲基化，第一个氯甲基进入 1 位，第二个进入 5 位。

除甲醛外，乙醛和丙醛也可参加反应，但高碳醛反应困难。如乙醛可以参加如下反应：



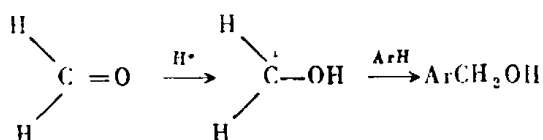
溴化氢和碘化氢可以代替氯化氢生成相应的卤甲基芳烃。

氯甲基化剂主要是甲醛溶液，不活泼的芳烃可以用氯甲基醚或双氯甲基醚作氯甲基化剂。后者是用甲醛溶液在冰浴冷却下通入氯化氢制得的。它不溶于水，可分层分离（双氯甲基醚刺激皮肤）。

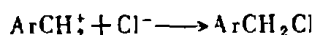


常用的催化剂有 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等，磷酸和乙酸的混合液有时有良好的催化效果。

氯甲基化的反应历程，一般认为首先发生羟甲基化得到醇，

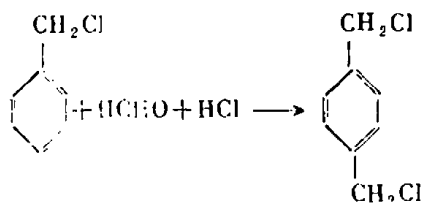


醇羟基进一步被氯取代。



苄基正离子除了与氢离子反应外，还有可能进攻芳环。在苯的氯甲基化时，苄基正离子与氯离子的反应速度比它与苯的反应速度快，如果使用的芳烃比苯的活性大很多，则可能生成较多的二芳基甲烷衍生物。反应温度高，催化剂用量过大，特别是反应时间过长都会增加二芳基甲烷副产物。

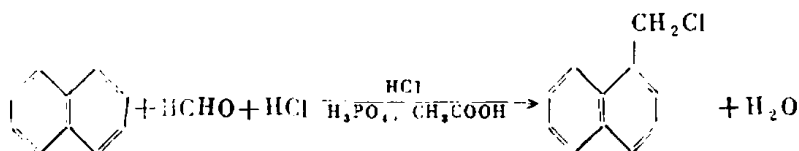
另一种副反应是多氯甲基化。



为此有时采用过量的芳烃。

苯的氯甲基化是将苯、40%的甲醛溶液及无水氯化锌按摩尔比4:1:0.5混合，在65℃左右通入HCl气体，苯氯甲烷的收率以甲醛计为65%左右。

萘的氯甲基化是将萘、聚甲醛、乙酸、磷酸及浓盐酸按摩尔比1:1.8:2.2:1.2:2.2混合，剧烈搅拌下于85℃反应，1-氯甲基萘的收率以萘计为70%左右。



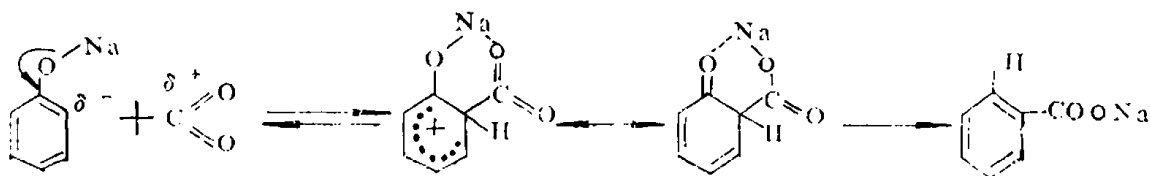
异丙苯、甲醛、盐酸及硫酸在60℃左右反应，得到以对位为主的氯甲基化产物，产物中

含有少量邻位异构体和二氯甲基化产物。

11.7 酚类的C-羧基化

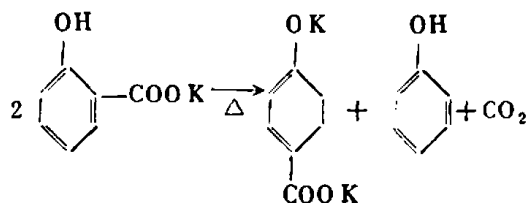
二氧化碳是非常弱的亲电试剂，与一般芳烃不能反应，但由于酚盐有较高的反应活性，可以与二氧化碳反应生成羟基芳香羧酸，其中水杨酸和2-羟基-3-萘甲酸是工业规模生产的。无水苯酚钠盐在180℃与二氧化碳反应得到邻羟基苯甲酸，即水杨酸；当将钠盐换成钾盐，铷盐或铯盐，在类似条件下得到的是对羟基苯甲酸。

不同金属离子在定位上的差异，尚不能作出有说服力的解释，可能是钠盐有利于整形结合，稳定了羟基邻位的σ络合物。



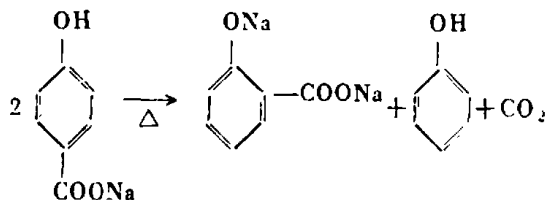
而较大的金属原子整合能力较弱，亲电试剂二氧化碳容易进攻较活泼的羟基对位。

此外，不同金属盐还能引起羧基重排。如无水的水杨酸钾盐在220~250℃加热，即发生重排反应。

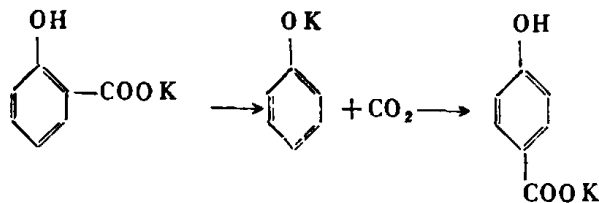


铷盐和铯盐也有类似反应。

反之，将对羟基苯甲酸单钠盐加热到280~290℃，也会发生重排反应。

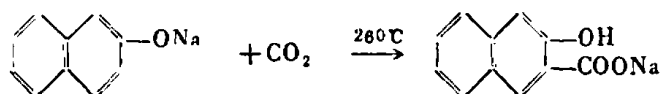


上述两个事实说明重排是可逆的。一般认为重排首先是脱二氧化碳，接着再与酚盐反应。

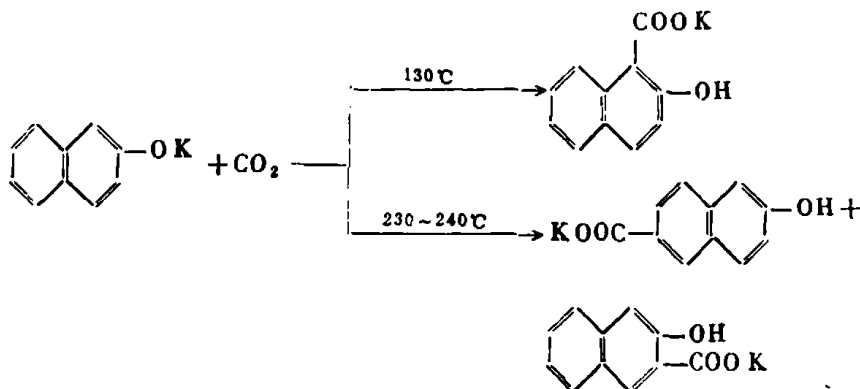


生成的二氧化碳可以用很多方法检测到，如利用示踪碳同位素实验，在产物中发现有同位素碳。

萘酚的不同金属盐在不同温度下通CO₂得到不同的异构体。2-萘酚钠盐在压力下与二氧化碳反应得到2-羟基-3-萘甲酸，收率可达72%。



2-萘酚钾盐在130℃与二氧化碳反应，得2-羟基-1-萘甲酸，收率可达87%。当钾盐在230~240℃反应，则得到2-羟基-6-萘甲酸和2-羟基-3-萘甲酸，收率分别为50%和12%。



1-萘酚在120~140℃羧基化，得1-羟基-2-萘甲酸。

间苯二酚的反应活性高，可以在温和条件下羧基化。将间苯二酚在碱的水溶液中通二氧化碳，可以获得2,4-二羟基苯甲酸。

间氨基酚也可以羧基化，得对氨基水杨酸（PAS），它是一种药物原料。

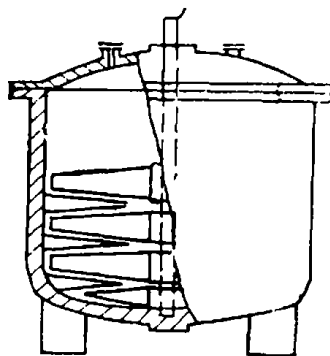
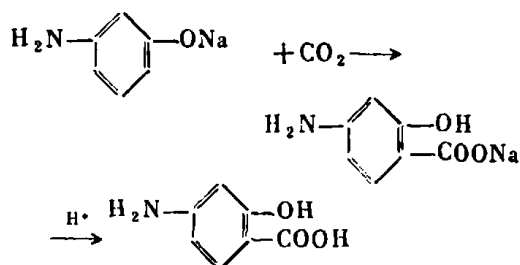
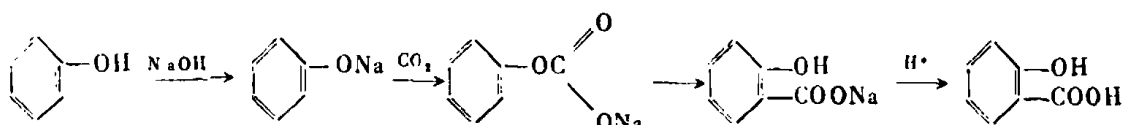


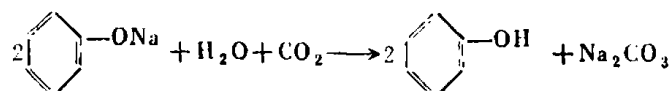
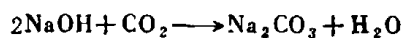
图 11-6 羧基化反应器

羧基化反应是固体的酚盐与气体二氧化碳作用，属于气-固相反应，反应器采用剪切刮刀式搅拌，轴上安装多层桨式搅拌叶片，在搅拌桨的间隙有多层固定在釜壁上的挡板，使固体物料容易被粉碎。设备简图见图11-6。

由苯酚制造水杨酸包括如下化学过程：

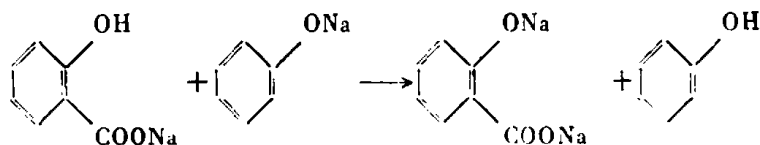


配制酚钠时碱不能过量，脱水要充分，否则将发生如下副反应。



酚钠吸收二氧化碳生成苯基碳酸酯的过程须控制在较低温度，如果温度高，在生成碳酸

酯的同时会发生重排，得到的水杨酸单钠盐就可能和尚未反应的酚钠发生如下反应：

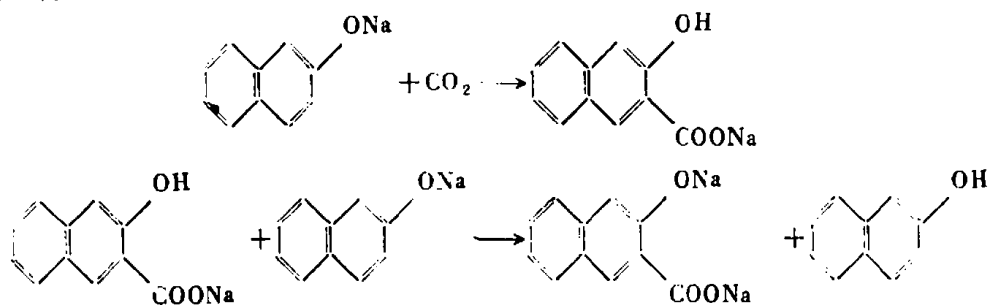


这样，将会有较多的苯酚失去羧化的能力而残留在反应器中。

重排反应需控制在140℃左右，温度过高会产生对羟基苯甲酸，为避免发生脱羧副反应，重排过程需保持二氧化碳压力在0.6~0.7MPa。

水杨酸的制造过程是，首先将苯酚溶于微过量的氢氧化钠水溶液中，搅拌下进行真空脱水，脱水温度为150~160℃，脱水完毕降温至100~110℃，排除真空，在冷却下保持在120℃通入二氧化碳，当二氧化碳不再被吸收，说明碳酸酯化已完成。继续通二氧化碳使反应釜内压力达0.6~0.7MPa，加热至140℃进行重排，当釜内温度发生突跃至180℃，说明重排完毕。回收多余的二氧化碳，并在真空下或用水汽蒸出未反应的苯酚（约10%）。然后加水将水杨酸单钠盐溶解，加活性炭或亚硫酸钠煮沸脱色，然后过滤，滤液用35%左右的硫酸酸化，离心过滤，水洗，干燥，得工业级水杨酸，纯度99%左右。医药用水杨酸需进一步升华精制。

2-羟基-3-萘甲酸的合成过程与水杨酸相似，不同之处是碳酸酯化和重排同步进行。先配制2-萘酚钠盐水溶液，真空下230℃脱水后在240℃~250℃、0.4~0.6MPa压入二氧化碳，反应生成1摩尔2-羟基-3-萘甲酸双钠盐和1摩尔2-萘酚。



游离出来的2-萘酚需要蒸出，否则它的熔化会使物料粘结，影响进一步吸收二氧化碳。真空蒸出游离的2-萘酚以后，再次在上述温度、压力下通入二氧化碳，再排压并蒸出2-萘酚。如此多次重复通二氧化碳和蒸出游离2-萘酚，然后加水溶解2-羟基-3-萘甲酸的双钠盐和未反应的2-萘酚钠盐，用硫酸中和，使pH达5~5.5，这时未反应的2-萘酚游离析出；过滤回收，滤液进一步用硫酸酸化至pH3左右，析出成品。过滤，水洗，干燥得2-羟基-3-萘甲酸，以消耗的2-萘酚计收率为73%左右。

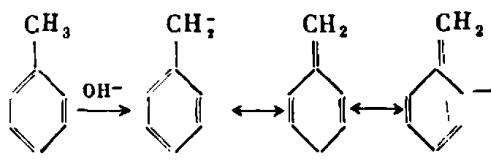
11.8 羰基化合物与含活泼氢化合物的缩合

11.8.1 反应历程与催化剂

羰基的碳氧双键由于极化使碳原子一端带有部分正电荷，可以接受亲核质点的进攻产生新的碳—碳键。虽然，碳—氮重键和碳—硫双键—C=N—、—C=N、—C=S，也有类似反应，但羰基缩合最重要。

含有活泼氢的化合物是亲核质点，主要一类是含有α-活泼氢的亚甲基化合物，如Z—CH₂

$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{Z}' \text{ 或 } \text{CH}-\text{Z}' \\ | \\ \text{Z} \end{array}$
 其中, Z和Z'是能使 α -氢活化的吸电子基团, 如 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{COR}$ (酸酐), $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SOR}$ (亚砷)、 $-\text{SO}_2\text{R}$ (砷)、 $-\text{SO}_2\text{OR}$ (磺酸酯) 等; 而且, Z或Z'其中一个可以是氢。还有其他含有活泼氢的化合物, 如氯仿、 α -甲基吡啶、端烯烃、环戊二烯、甲苯及个别芳环等, 因为这些化合物脱掉质子以后能形成较稳定的碳负离子, 所以是亲核质点。如甲苯脱掉质子后由于苯环的分散作用, 可以形成较稳定的碳负离子。



特别是当甲基邻、对位有吸电子基团时, 能形成更稳定的亲核质点。

醛与酮分子间的醇醛缩合, 可用来合成新的不饱和醛或酮。醛或酮与丙二酸衍生物作用, 以及芳醛与有机酸酐作用可合成不饱和酸及其衍生物。芳醛与甲基芳烃作用, 可制备不对称的二芳基乙烯衍生物。

11.8.1.1 反应历程 羰基化合物与含活泼氢化合物的缩合多数情况用碱催化, 少数情况用酸催化, 这两种情况的反应历程不同, 区别在于亲核质点和亲电质点进攻的顺序和位置。

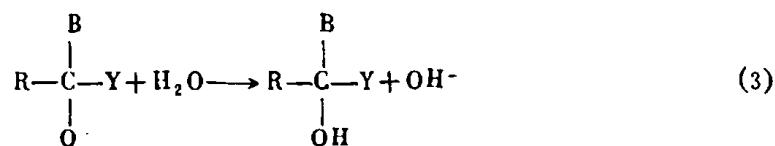
碱催化反应历程的第一步是亲核催化剂进攻含有活泼氢的分子, 夺取活泼氢使之形成亲核质点:



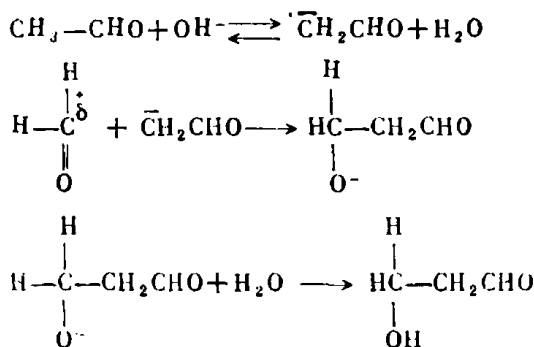
第二步是亲核加成:



接下来形成羟基加成物。



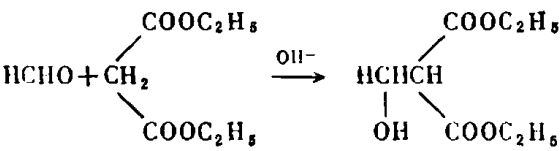
例如:



根据动力学的研究，少数情况反应速度受第一步控制，如上面的甲醛与乙醛的缩合，对乙醛是一级反应，对甲醛是零级。

$$v=k[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{OH}^-]$$

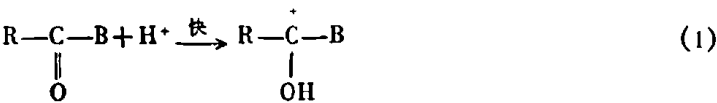
而多数情况反应速度受第二步控制，如甲醛与丙二酸酯的反应，



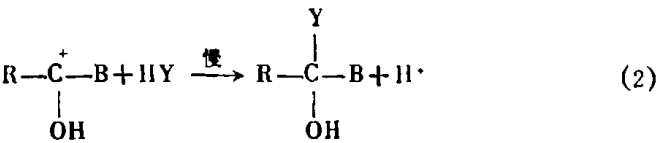
反应对甲醛和丙二酸二乙酯都是一级反应。

$$v'=k[\text{HCHO}][\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2][\text{OH}^-]$$

酸催化的反应历程是质子先进攻羰基的氧原子形成碳正离子：



第二步形成加成物。



反应速度的控制步骤是第二步。

11.8.1.2 分子结构与反应活性 根据上述反应历程，羰基化合物和亚甲基化合物的活性对反应都有影响。羰基的活性受电子效应和空间效应的影响，空间位阻较大时它将起主要作用。当B为烷基时，由于烷基既是供电子基团，又有位阻使羰基活性下降，所以酮比醛的活性低。取代基对芳醛活性的影响，可以通过与乙酐的反应观察到，见表11-5。

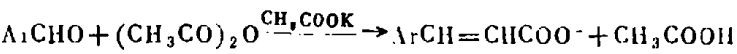
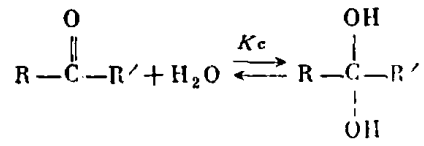


表 11-5 苯环上取代基对缩合收率的影响

芳 醛 结 构	收 率, %	芳 醛 结 构	收 率, %
	45 ~ 50		71
	15		63
	23		52
	33		82
	0		

从上表可以看出邻位甲基的位阻是明显的。

脂肪族羰基化合物的活性可以参考羰基化合物的水合平衡常数来判断。

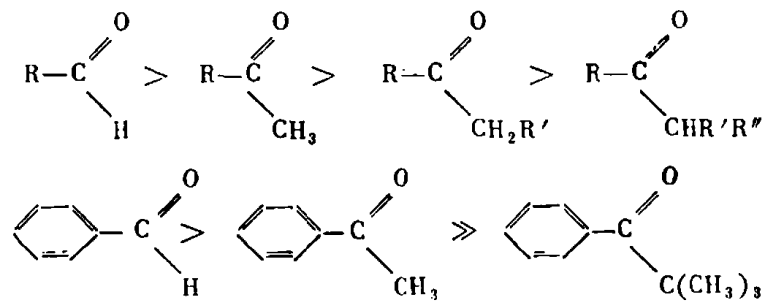


$$K_c = \frac{[\text{水合物}]}{[\text{羰基化合物}]}$$

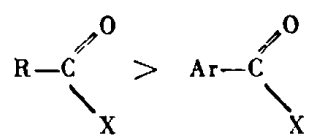
表 11-6 羰基化合物的水合平衡常数

羰基化合物	K_c	羰基化合物	K_c
HCHO	2280	CH_3COCH_3	1.4×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	1.08	$\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$	0.11
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	0.85	F_3CCOCH_3	35
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	0.61	F_3CCOCF_3	1.2×10^6
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	0.23	$\text{F}_3\text{CCOC}_2\text{H}_5$	78
CF_3CHO	2.9×10^4		

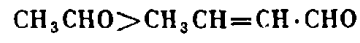
一般来说，羰基化合物的活性顺序是：



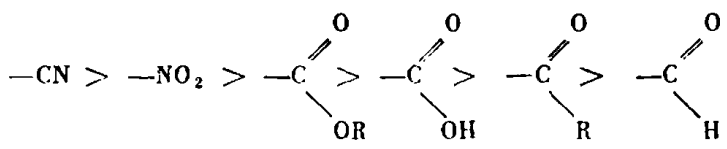
由于芳环对电子云的分散作用，降低了羰基的极性，脂肪族羰基化合物的活性比芳香族羰基化合物高。



共轭双键也会使羰基活性下降。



亚甲基化合物 ($\text{ZCH}_2\text{Z}'$, RZCHZ') 的活性取决于吸电子基团Z和Z'，Z或Z'的吸电能力越强， α -碳上的氢越活泼。它们的活泼顺序是：

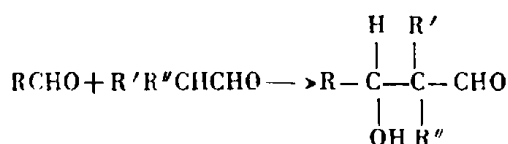


如果Z和Z'都是吸电子基团则反应活性更大，因此丙二腈的反应活性很高。

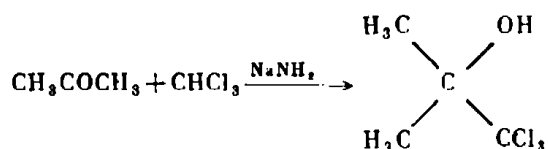
11.8.1.3 催化剂 羰基化合物与含活泼氢化合物的缩合一般采用碱催化比较有效，个

别情况用酸催化。碱催化剂又分为无机碱和有机碱。无机碱如氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钙等多在水溶液中使用；有机胺如二乙胺、三乙胺、吡啶、氯化吡啶等由于碱性较弱，多在试剂活性较高的情况使用。碱性强的醇盐如 RONa 、 ROK 、 R_3COK 、 $\text{Al}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ 等多用在试剂活性不高的情况。当与活性低的酯类缩合时，甚至需要更强的碱如三苯甲基钠 Ph_3CNa 和胺化锂 LiNH_2 。 KCN 、 NaCN 、 ZnCl_2 、 CH_3COONa 等在羰基化合物与酸酐缩合时可作为催化剂。

11.8.1.4 缩合物的脱水 缩合的加成产物是羟基化合物，由于 α -碳邻位的吸电子基团的影响，以及脱水后能形成稳定的共轭体系，因此加成产物很容易脱水。由于共轭双键的能量低，所以伴随脱掉的氢是 α -碳上的，如果加成产物不存在 α -氢（如下面的情况），则不能脱水。



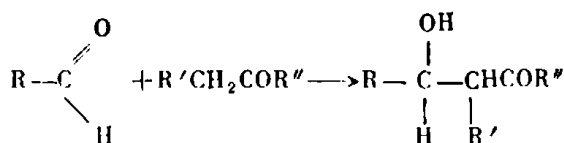
或



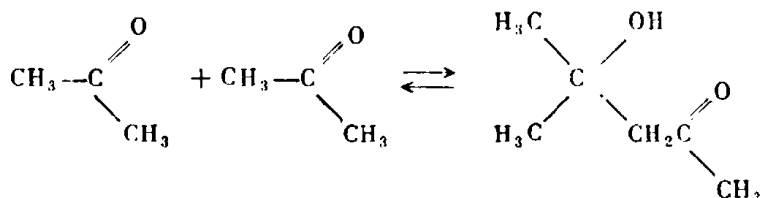
如果需要合成饱和的羟基化合物，则必须将反应温度控制很低，如 0°C 左右；反之，如果为了制备不饱和化合物，则应该将反应控制在较高温度。在加成后加入盐酸、硫酸或氯化锌等可以促进脱水，有时加入少量碘也有利于脱水。

11.8.2 醇醛缩合

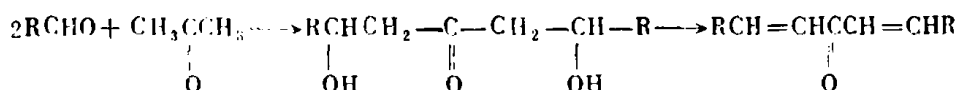
由两分子相同的醛缩合制备不饱和醛是最简单的醇醛缩合。如果是两分子不同的醛则难免发生交叉缩合，因而工业上很少采用。但芳香醛或甲醛与另一脂肪醛缩合则是常用的方法，因为它们没有活泼的 α -氢，只能作为亲核试剂的接受体，而不能作为亲核试剂去进攻另一分子醛。醛与酮的缩合也较简单，因为两种羰基的活泼性不同，酮主要起亲核试剂的作用，主产物是羟基酮。



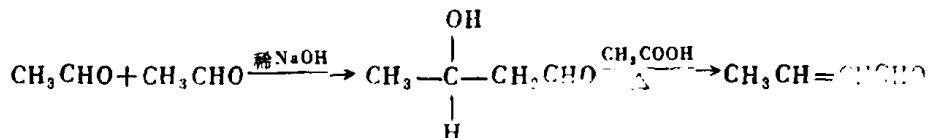
在这种情况下常常是将酮先与碱性试剂混合，冷却后向其中滴加醛，以减少醛与醛之间的副反应。甲醛与另一脂肪醛缩合是制备多元醇的工业方法。两种酮的缩合比较困难，而且反应是可逆的。



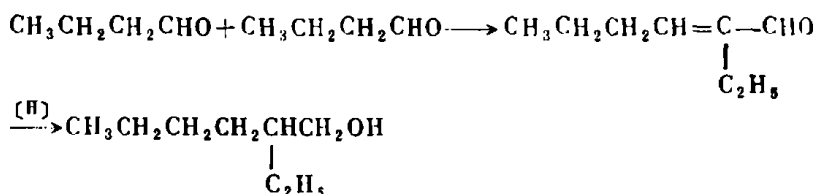
平衡倾向于左方，醇酮含量较低。当酮作为亲核试剂时，有可能发生双缩合副反应。例如：



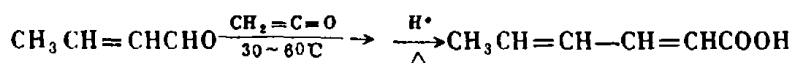
11.8.2.1 醛与醛缩合 从乙醛制巴豆醛



将乙醛与稀氢氧化钠溶液混合，通过外部冷却的管式反应器保持反应温度为20~25℃。为防止过分缩合，转化率控制在50%左右，加入少量乙酸反应立即停止，蒸出乙醛后得醇醛，然后蒸出水分，这时醇醛即脱水得到巴豆醛。巴豆醛是很有用的原料，加氢可得正丁醛或正丁醇，正丁醛采用类似的工艺，可以制得2-乙基己醇（异辛醇）。

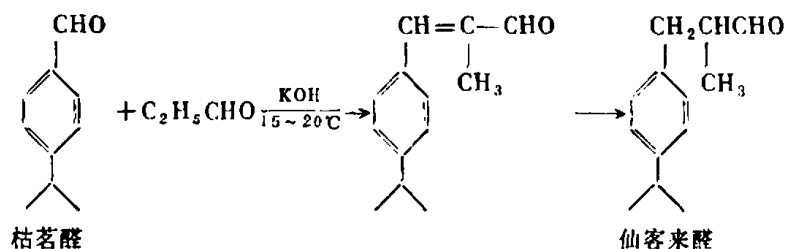


异辛醇是无毒增塑剂的原料。巴豆醛还可以合成重要的食品防腐剂山梨酸。



目前，正丁醛多数是由丙烯的氢甲酰基化制得，但有些工厂仍采用巴豆醛路线。

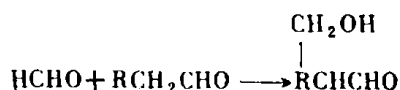
11.8.2.2 芳醛与脂肪醛缩合 芳醛与脂肪醛反应时，芳醛不能作为亲核试剂进攻脂肪醛，因此不会发生交叉缩合副反应，一些香料就是用这种方法合成的，如百合醛（铃兰醛）、仙客来醛（兔耳草醛）和肉桂醛等。以仙客来醛为例，它是由对异丙基苯甲醛（枯茗醛）与丙醛合成的。



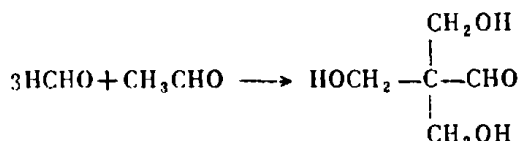
将枯茗醛溶解在10% KOH及乙醇中（摩尔比醛：氢氧化钾：乙醇=1:0.1:5），冷至15℃，在此温度滴加稍过量的丙醛，在15~20℃反应2h，用稀盐酸中和，蒸出乙醇，用热水洗，得粗品，减压蒸馏得精制品。

用叔丁基苯甲醛代替异丙基苯甲醛可制得百合醛。由苯甲醛与乙醛反应可制得肉桂醛。庚醛、辛醛与苯甲醛反应得到烷基肉桂醛，它们都用于合成香料。

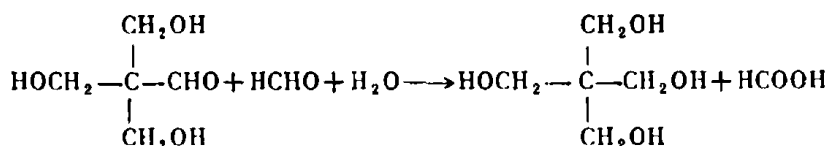
11.8.2.3 甲醛与其他脂肪醛缩合 甲醛与芳醛由于没有α-活泼氢在与其他脂肪醛缩合时不会发生交叉缩合，利用这种特性可以用甲醛和其他醛缩合成一系列羟甲基醛。



如果采用过量甲醛，则可能在脂肪醛上引入多个羟甲基。如



生成的多羟甲基醛又会与过量的甲醛发生康尼查罗反应，使醛基被还原为新的羟甲基，甲醛被氧化为甲酸。

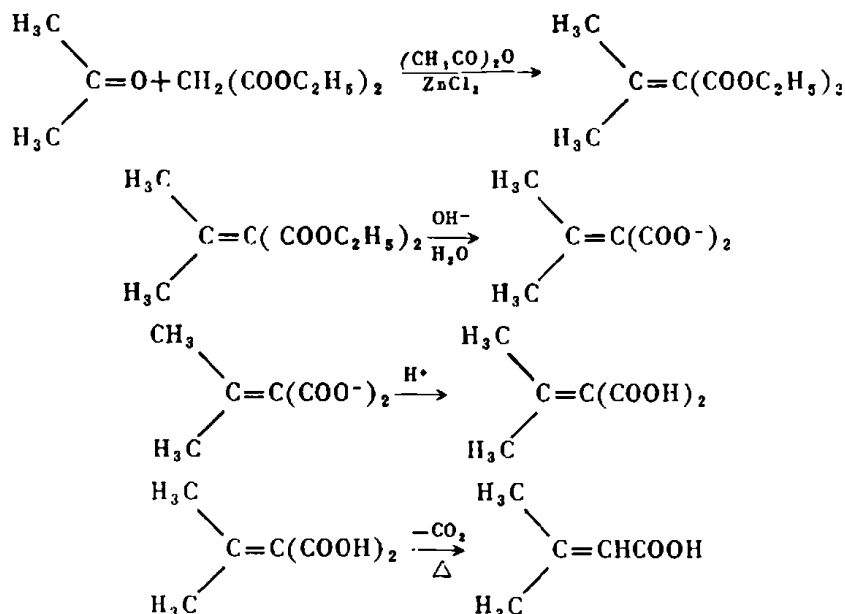


乙醛与甲醛的缩合物季戊四醇是生产醇酸树脂、炸药、增塑剂和乳化剂的原料。正丁醛与甲醛的缩合物是三羟甲基丙烷，它是聚酯或聚氨基甲酸酯的单体，也是甘油的代用品。异丁醛与甲醛的缩合物是二甲基丙二醇。

这类多元醇的合成可以用无机碱或有机碱以及离子交换树脂为催化剂，缩合反应在15~45℃进行。为减少副产物多元醇醚的生成，缩合时甲醛是过量的。如乙醛与甲醛按摩尔比1:15在氢氧化钙作用下得季戊四醇，反应选择性为90%左右。

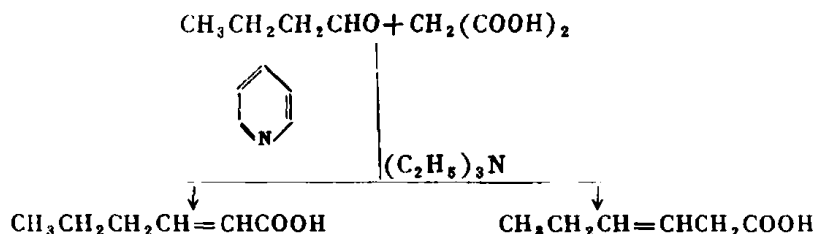
11.8.3 醛或酮与丙二酸衍生物的缩合

脂肪醛和芳香醛都可以和丙二酸及其衍生物反应，常用的丙二酸衍生物是丙二酸酯 $\text{CH}_2(\text{COOR})_2$ 、丙二腈 $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 及氰基乙酸。由于丙二酸衍生物含有两个吸电子基团，其 α -氢很活泼，可以用不太强的碱作催化剂，如吡啶、氢化吡啶、二乙胺、三乙胺和喹啉等，有些氨基酸和伯胺也有催化作用，其中氢化吡啶效果较好。弱碱性催化剂可以减少醛的自身缩合。也有个别反应采用乙酸、乙酐和氯化锌为催化剂，如丙酮与丙二酸二乙酯缩合制备2-异戊烯酸的反应即是以乙酐和氯化锌作催化剂。

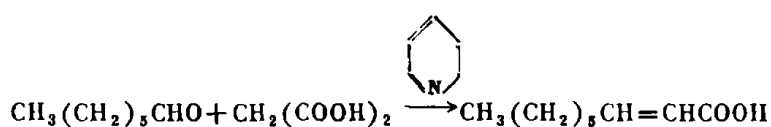


当使用三乙胺、三(羟乙基)胺和N,N-二甲基苯胺作催化剂时，生成的不饱和酸常常发生双键转移，得到的不是 α,β -不饱和酸而是 β,γ -不饱和酸。如正丁醛与丙二酸作用，当

以吡啶为催化剂时,得到 α,β -不饱和酸;而用三乙胺为催化剂时,则得到 β,γ -不饱和酸。

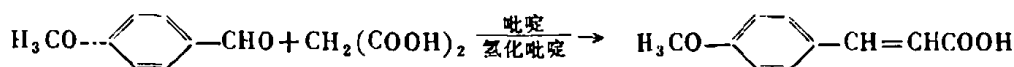


醛或酮与丙二酸作用多用于制备不饱和酸,这些酸多是合成香料的中间体,如正庚醛与丙二酸合成壬烯酸。



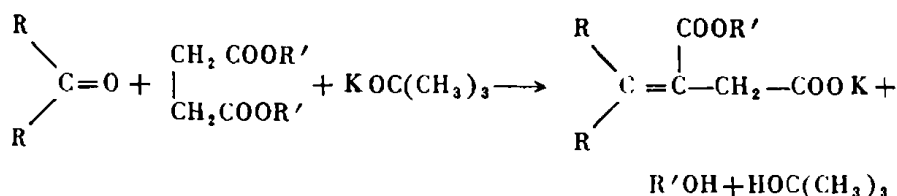
将正庚醛、丙二酸及吡啶按摩尔比1:1:0.2加到与油水分离器相连的反应器中,并加入脱水用的苯,然后加热;反应生成的水被蒸汽带出,冷凝后经苯水分分离器被分出,苯再回到反应器;脱水完成后蒸出苯及吡啶,物料放到10%的盐酸中;剩余的少量吡啶溶在酸中,水洗后,将油层进行减压蒸馏即得壬烯酸。

用类似的方法可以从对甲氧基苯甲醛合成对甲氧基肉桂酸。

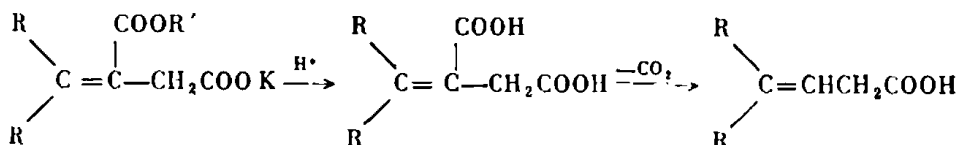


醛、丙二酸及吡啶的摩尔比为1:1:3,并加入少量氢化吡啶(在这里吡啶既是催化剂又是溶剂),将物料在90~100℃加热,再在120~125℃加热,然后将物料放到稀盐酸中,析出结晶,过滤,水洗即得粗品。用乙醇重结晶得精制品。

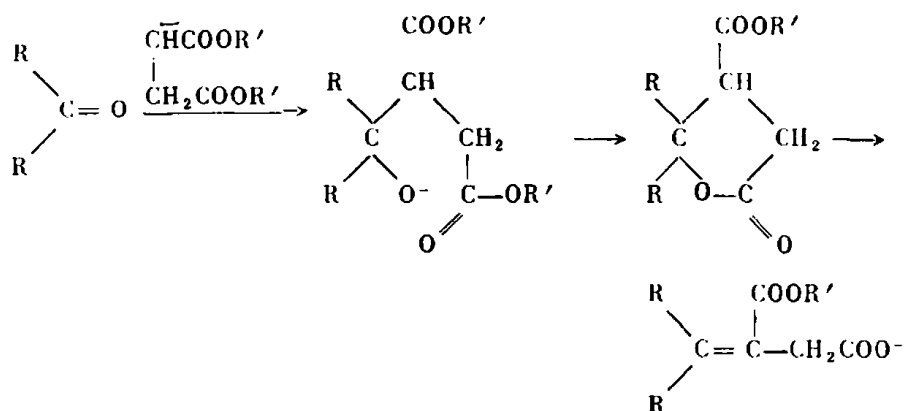
上面介绍的是醛或酮与丙二酸酯作用制备不饱和酸的方法,其特点是在原有碳链的基础上增加了两个碳原子。要使碳链延长三个碳原子,可以采用醛或酮与丁二酸作用制 β,γ -不饱和酸的方法。反应第一步为缩合脱水,



然后酸化,水解,脱羧。

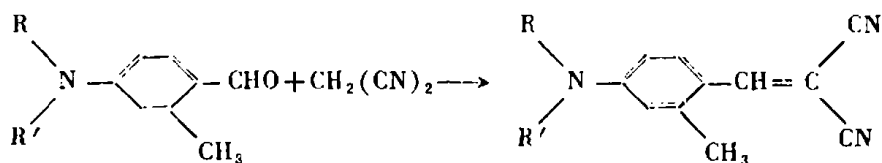


第一步缩合脱水的历程可能是经过酯交换并形成环内酯,然后开环等步骤。

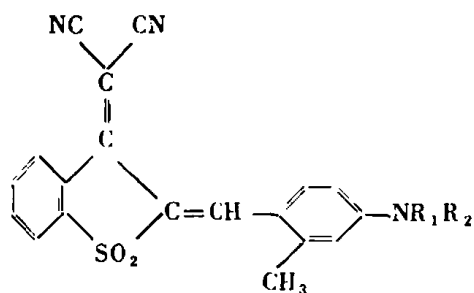


合成过程是首先制备催化剂，将干燥的叔丁醇与金属钾在回流条件下反应，使金属钾全部溶解，然后加入干燥的酮或醛及丁二酸酯，摩尔比是酮：丁二酸酯：金属钾为1:1.5:1.1，回流下反应，然后将物料酸化，蒸出醇，再进一步水解，脱羧即得 β ， γ -不饱和酸。

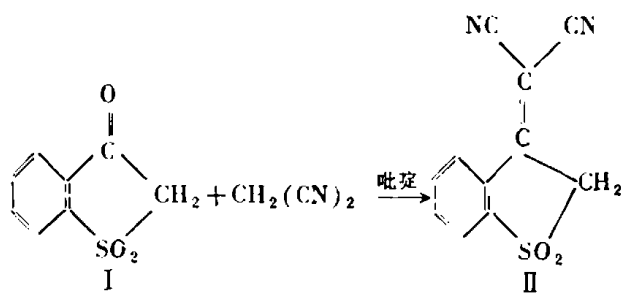
丙二腈引入染料后常常增加染料的艳度和摩尔消光系数。如：



这是一类很鲜艳的黄色染料。不久前开发的非常鲜艳的蓝色分散染料也属于这一类，其结构为：



其中间体就是通过酮与丙二腈反应制得的。

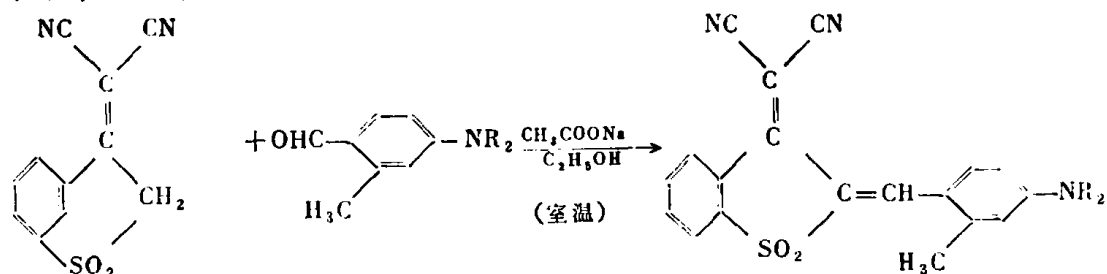


将化合物 I、丙二腈及氢化吡啶按摩尔比1:1.1:0.004加到乙酸及乙醇溶剂中，于60℃加热6h，再补加 $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 0.55摩尔，再加热16h，冷却过滤，醇洗即得到产品 II [52]。

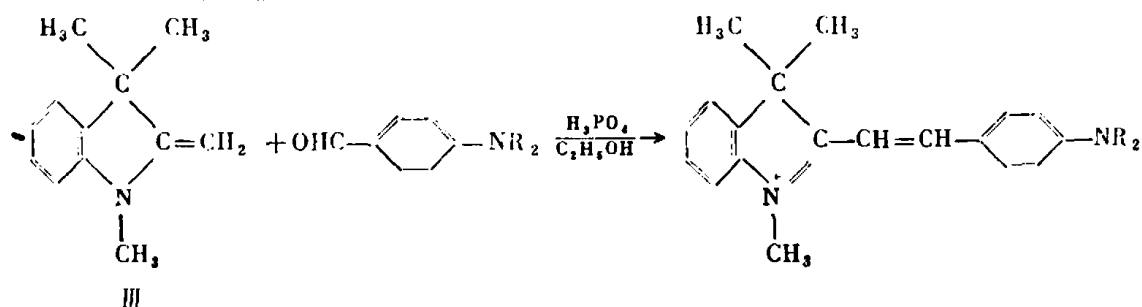
11.8.4 醛或酮与其他含有活泼氢化合物的缩合

11.8.4.1 醛与杂环的活泼氢反应 上面得到的中间体 II 也是含有活泼氢的化合物，处

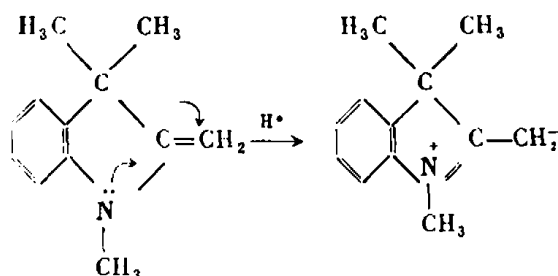
在杂环上的氢被腈基和氰基双重活化，可以进一步与醛缩合。



有的反应在酸催化下进行，如

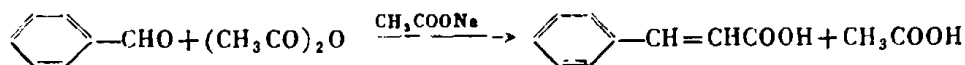


这里的亚甲基吲哚啉衍生物（Ⅲ）并不含有活泼氢，但在酸性介质中能使供电子的叔胺转变成吸电子的季铵离子，因此使亚甲基形成亲核质点。



11.8.4.2 芳醛与酸酐缩合 醛或酮与丙二酸及其酯作用制备不饱和酸是较好的方法，但丙二酸的合成较复杂，是以乙酸为原料经氯化，氰基化，再水解制得，因此成本较高。用酸酐代替丙二酸可降低成本。

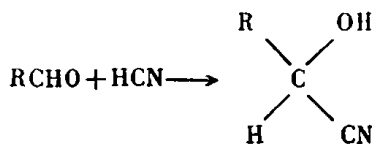
酸酐活性较低，因此反应条件较高。另外，酸酐只能与芳香醛以及共轭系统与芳环相连的醛（如肉桂醛 $C_6H_5CH=CHCHO$ ）反应。由于脂肪醛不能与酸酐作用，因此这种方法是制备芳香族不饱和酸的特殊方法。催化剂是与酸酐对应的羧酸盐。典型的例子是苯甲醛与乙酐在乙酸钠的作用下制备肉桂酸。



在装有分馏塔的反应器中加入苯甲醛、无水乙酸钠及过量乙酐，逐渐升温至 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ ，反应生成的乙酸开始蒸出，必要时再滴加一些乙酐；当不再能蒸出乙酸时，提高反应温度至 180°C ，再保持 3h，然后蒸出乙酐；冷却，加入氢氧化钠，用水蒸气蒸馏，蒸出未反应的苯甲醛，过滤出树脂状杂质，滤液酸化，析出肉桂酸结晶；过滤，水洗，干燥，得产品。

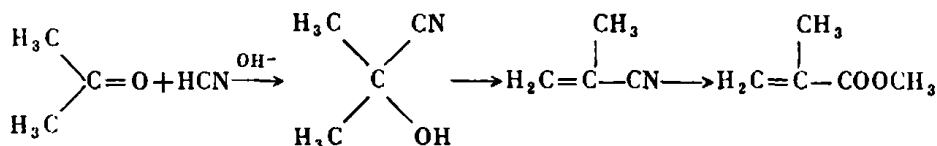
如果采用高碳脂肪酸酐，则可以得到带支链的肉桂酸衍生物。带芳基的酸酐也可以进行这种反应。

11.8.4.3 醛或酮与氰化物缩合 (Strecker合成) 羰基化合物可以和氰化物加成。

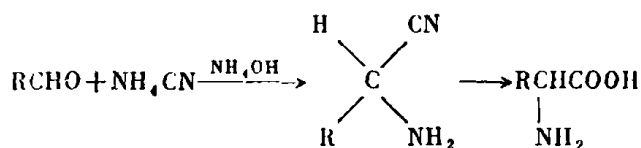


氰基加成产物又可以转化为其他衍生物。

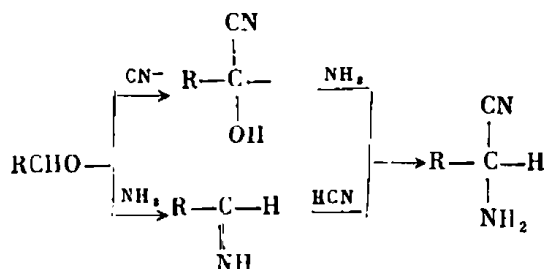
丙酮与氰化氢加成产物在硫酸催化下与醇作用, 即得到甲基丙烯酸酯。



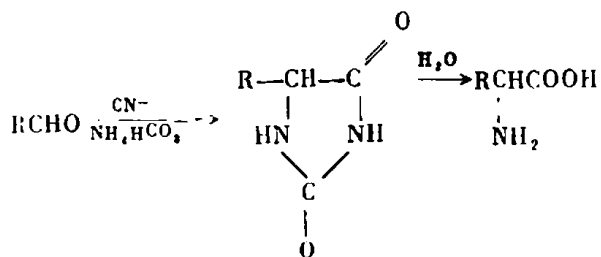
各种醛与氰基加成是人工合成氨基酸的重要途径。在氨水中进行的加成称为 Strecker 反应, 加成产物水解即得到氨基酸。



Strecker反应可能是通过两种历程完成的。

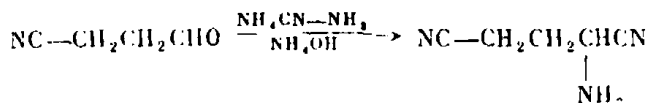


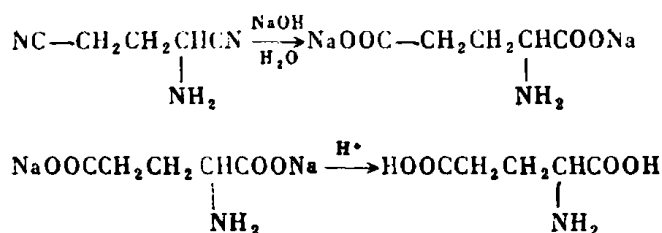
如果以碳酸氢铵代替氨水, 则生成环状乙内酰脲衍生物, 后者加压水解即得氨基酸。



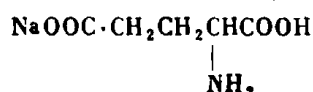
通过上述方法合成的氨基酸都是外消旋混合物, 有些产品需要进行光学拆分, 拆分的原理是利用左旋或右旋的羧酸或胺类与外消旋混合物作用, 前者可以选择性地与一种旋光体反应, 然后将成盐的旋光体与未成盐的旋光体分开。

谷氨酸的人工合成是将β-氰基丙醛(4、2、4、4)在过量10倍的氨水中与NH₄CN—NH₃在110~120°反应3~60s, 冷却后加氢氧化钠溶液再在180~200℃反应20min得水解产物, 水解物酸化则得到外消旋谷氨酸^[53, 54]。

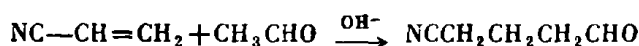




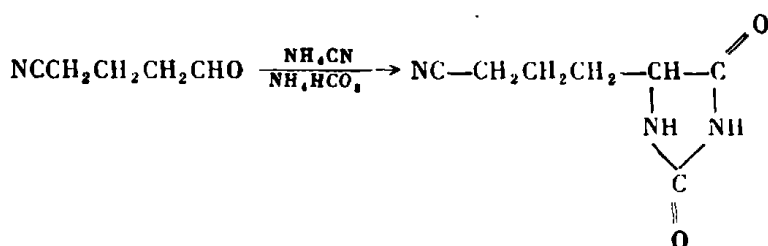
得到的外消旋D, L-谷氨酸进行光学拆分。方法是將D, L-谷氨酸在50%酒精中與L-Ph—CH₂CH—(NH₂)C(Ph)₂OH一起在90℃加熱，L-谷氨酸與它成鹽，分出D-谷氨酸以後，再將L-谷氨酸鹽用5%氨水處理得L-谷氨酸銨鹽溶液，然後用四氯化碳萃取，蒸出溶劑後用鹽酸酸化得L-谷氨酸⁽⁵⁵⁾。進一步製成單鈉鹽，即為味精。



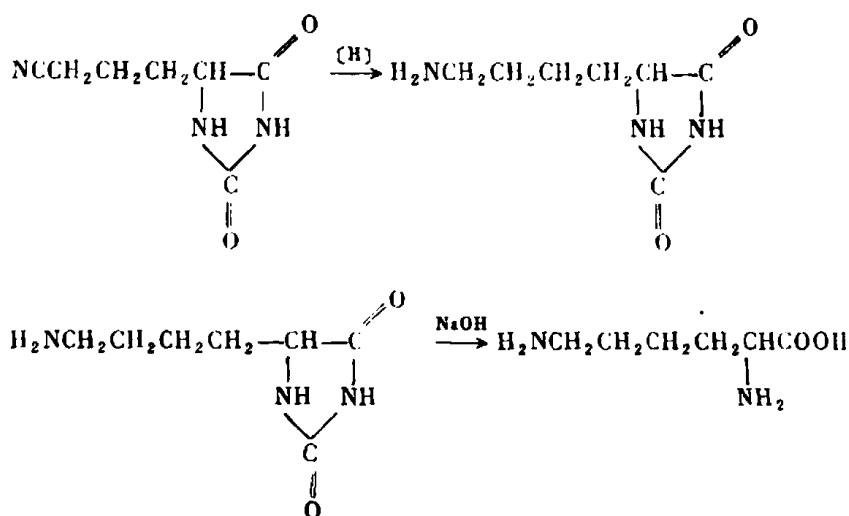
賴氨酸H₂NCH₂CH₂CH₂CH(NH₂)COOH的化學合成是以丙烯腈和乙醛為原料，第一步在強鹼催化劑存在下得γ-氰基丁醛。



第二步是在碳酸氫銨水溶液中與氰化銨加成得乙內酰脲。

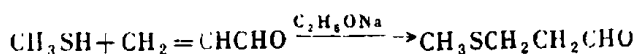


然後進行氰基加氫和水解。

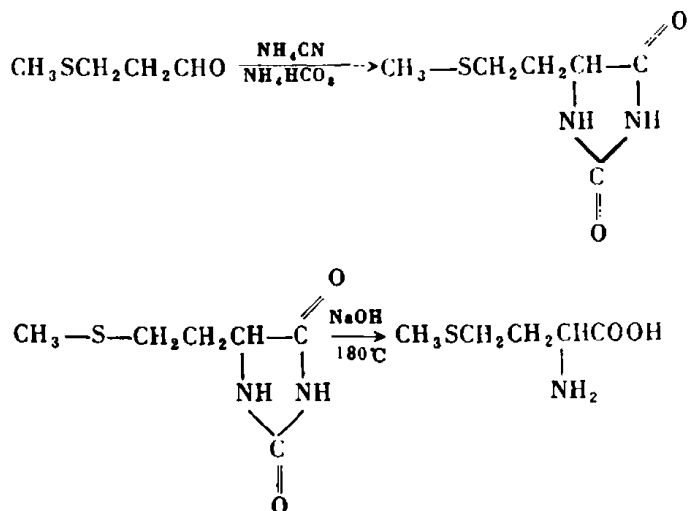


合成得到的外消旋混合物用左旋吡咯烷酮羧酸進行光學拆分，即得到左旋賴氨酸。

蛋氨酸CH₃—S—CH₂CH₂CH(NH₂)COOH的化學合成是以甲硫醇與丙烯醛為原料，首先在室溫鹼催化下進行巯基的烷基化，得β-甲硫基丙醛。

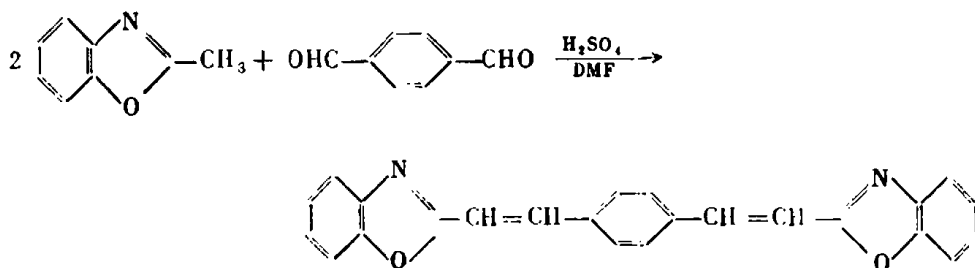


然后在碳酸氢铵水溶液中90℃与氰化铵加成，再经水解即得蛋氨酸。

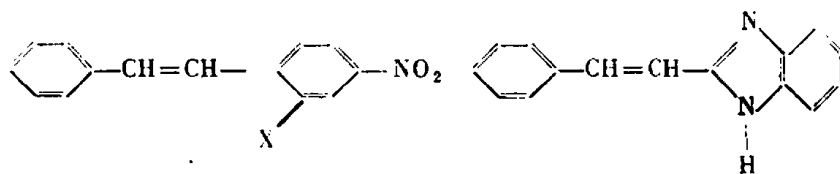


左旋和右旋蛋氨酸都有营养功能，因此外消旋混合物不必分离。

11.8.4.4 醛与芳环或杂环上的甲基缩合 芳醛与芳环或杂环上的甲基缩合多采用酸性催化剂，如硫酸、磷酸、氯化锌、溴化锌等；反应温度较高，一般控制在100~200℃；以二甲基甲酰胺作介质对反应有利。例如：



采用相似的方法，还可以合成一系列不对称的乙烯衍生物。如



其中X=SO₃H, SO₂NH₂, CN。这一类化合物多是具有荧光的物质，可用于荧光增白剂的制造。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] Л. С. Эфрос, М. В. Горещик, Химия и Технология Промежуточных Продуктов.

Издательство «Химия», 1980.

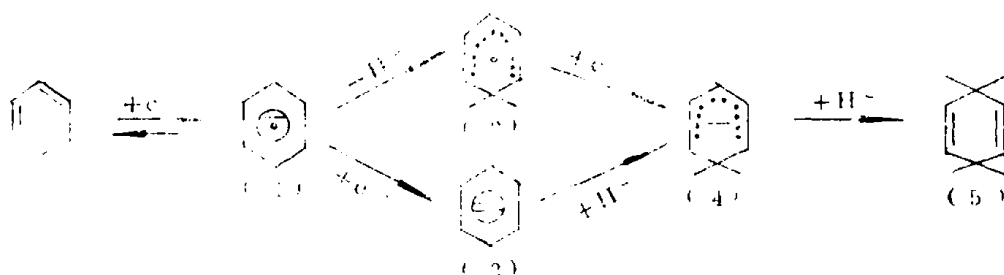
- [2] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Mir Publishers Moscow, 1984.

一般参考文献

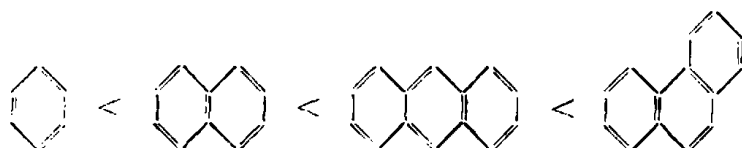
- [3] К. В. Гопчисва и др, Нефтехимия, 21, 684 (1981) .
[4] U. S. S. R., 1234393 (1986) ; C. A., 105, 172028 (1986) .
[5] Н. И. Иванова и др., Нефтехимия, 24, 805 (1984) .
[6] S. R. Mirzabekova, et al, Tezisy Dokl. Vses. Konf; C.A., 92, 58337 (1980) .
[7] S. A. Arystanbekova, et al, Vestn. Mosk. Univ. Ser 2 Khim, 23, 24 (1982) ; C.A., 96, 142338 (1982) .
[8] U. S. P., 4395372 (1983) ; C.A., 99, 139469 (1983) .
[9] И. М. Колесников и др., Жур. Прикл. Хим., 58, 833 (1985) .
[10] A. Saus, et al, Stud. Surf. Sci. Catal., 20, 383 (1985) ; C.A., 103, 177995 (1985) .
[11] Н. Н. Белов, Жур. Физ. Хим., 58, 1580 (1984)
[12] В. В. Коршак и др, Жур. Общ. Хим., 14, 1092 (1944) .
[13] V. G. Plyushin, et al, Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR Ural. Filial, [4] , 21 (1960) ; C. A., 58, 4394 (1963) .
[14] Е. П. Бабин и др, Жур. Физ. Хим., 37, 656 (1963) .
[15] Е. П. Бабин и др, Жур. Физ. Хим., 37, 68 (1963) .
[16] В. Г. Плюшин и др, Жур. Физ. Хим., 34, 267 (1960) .
[17] В. Г. Плюшин и др, Жур. Физ. Хим., 31, 2464 (1957) .
[18] В. В. Лобкина и др, Нефтепер. Нефтехим., [6] , 38 (1980) .
[19] Н. Л. Михайликова, Нефтепер. Нефтехим., [1] , 33 (1981) .
[20] Kh. M. Yagubov, et al, Azerb. Khim. Zh., [5] , 58 (1984) ; C. A., 103, 37133 (1985) .
[21] Х. М. Якубов и др, Хим. Пром., [6] , 341 (1985) .
[22] A. C. Olson, Ind. Eng. Chem., 52, 833 (1960) .
[23] Czech. P., 219986 (1985) ; C.A., 104, 224675 (1986) .
[24] Pol. P., 127094 (1985) ; C.A., 104, 131942 (1986) .
[25] Eur. P., 46678 (1982) ; C.A., 96, 219653 (1982) .
[26] Г. П. Павлов и др, Хим. Пром., [6] , 339 (1980) .
[27] Kh. E. Khchevan, et al, Tezisy Dokl. Vses. Konf., 165 (1977) ; C.A., 92, 58326 (1980) .
[28] В. Н. Филин и др, Нефтепер. Нефтехим., [8] , 21 (1985) .
[29] G. P. Pavlov, et al, Tezisy Dokl. Vses. Konf., 115 (1977) ; C. A., 92, 58338 (1980)
[30] В. Л. Бамбурский и др, Хим. Технол. Топлив Масел, [7] , 20 (1986) .
[31] A. H. Olzinger, Chem. Eng., 82, No.12, 51 (1975) .
[32] 南京化工厂技术情报组, 染料工业 [5] , 23 (1976) .
[33] 小方芳郎等, 工業化学雑誌, 72, 1102 (1969) .
[34] T. Kotanigawa, et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1961 (1971)
[35] U. S. S. R., 295751 (1971) ; C. A., 75, 63406 (1971) .
[36] Ger. Offen., 2558522 (1977) ; C. A., 87, 134575 (1977) .
[37] U. S. S. R., 531799 (1976) ; C. A., 86, 120969 (1977) .
[38] U. S. P., 3932573 (1976) ; C. A., 85, 177056 (1976) .

- [39] Rom. P., 59446 (1977) ; C. A., 88, 190388 (1978) .
- [40] 日公开特許, 昭51-113833; C. A., 86, 120970 (1977) .
- [41] U. S. S. R., 352868 (1972) ; C. A., 78, 43033 (1973) .
- [42] Ger. Offen., 2736059 (1978) ; C. A., 88, 190382 (1978) .
- [43] Neth. Appl., 77-03108 (1977) ; C. A., 89, 190383 (1978) .
- [44] Ger. Offen., 2248703 (1973) ; C. A., 79, 5129 (1973) .
- [45] 日公开特許, 昭50-77330, C. A., 83, 163821 (1975) .
- [46] Pol. P., 124624 (1983) ; C. A., 103, 87626 (1985) .
- [47] E. Vertesi, et al, Hung. J. Ind. Chem., 7, No.2, 165 (1979) ; C. A., 92, 21708 (1980) .
- [48] Hung. Teljeb, 24844 (1983) ; C.A., 100, 85375 (1984) .
- [49] 梁恕湘, 双酚A, 化学工业出版社, 1981.
- [50] G. A. Olah, et al, J. Am. Chem. Soc., 86, 2203 (1964)
- [51] G. A. Olah, et al, J. Am. Chem. Soc., 86, 2198 (1964) .
- [52] U. S. P., 4281115 (1981) .
- [53] 日特許公告, 昭44-30251 (1969) ; C. A., 72, 44126 (1970) .
- [54] 日特許公告, 昭43-29932 (1968) ; C. A., 70, 115558 (1969) .
- [55] 日特許公告, 昭32-5419 (1957) ; C. A., 52, 6398 (1958) .

在这类还原反应中，对其历程研究得最多的是以液氨或醇为介质，用碱金属还原芳香化合物的反应。它称作伯尔契还原 (Birch reduction)。以苯为例，其历程如下：

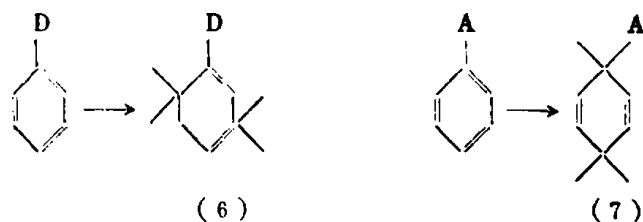


当碱金属溶解于液氨以后，金属的外层电子加成到芳香化合物中首先形成负离子游离基 (1)，这种负离子游离基的稳定性是：



根据芳香化合物的性质不同，这一反应的平衡状况是不同的。对苯而言，平衡强烈的移向左方，要使反应右移，必须使苯质子化生成游离基 (2)。作为质子的来源可以是醇或氨。负离子游离基 (1) 也可以再与一个电子结合而得到双负离子 (3)，质子化后形成负离子 (4)，再接受一个质子生成环己二烯 (5)。也可以是向游离基 (2) 中添加一个电子而后再质子化。由于质子的攻击部位取决于负电荷的所在位置，第二个质子的加成位置将优先发生在电子云密度最大的碳原子上，所以由苯或萘还原得到的是 1,4-二氢化衍生物，而由蒽或菲还原得到的是 9,10-二氢化衍生物。

当芳环上存在供电子基团 D 时，得到的还原产物是结构 (6)；芳环上存在吸电子基团 A 时 (如 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$)，得到的还原产物是结构 (7)。因此，在芳香族化合物还原时，按照反应历程，第一步是获得电子生成负离子游离基或双负离子，然后进一步在电子云密度最大的原子上质子化。相同的反应历程也适用于电化还原。



锌、锡、铝、铁作为还原剂在工业上的应用远比碱金属多，其还原历程也基本相似。铁、锌、锡及二氯化锡可用来还原多环酮、醌、硝基、亚硝基、以及偶氮化合物，还原产物的结构与所选反应条件有关。在电解质中以铁屑为还原剂进行硝基化合物还原的历程见 12.3.2.1。

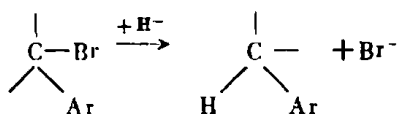
12.2.2 传递氢离子的还原

这一反应是以含 H^- 离子的还原剂与有机化合物在搅拌下完成的。所用的还原剂有金属氢化物、甲酸、异丙醇铝、以及有机硅烷衍生物 (R_3SiH) 等。在这些还原剂中最常用的是 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 和 KBH_4 ，它们可以给出四个 H^- 离子，其中以氢化铝锂给出 H^- 离子的能力最强，硼氢化钾和硼氢化钠的能力要弱得多。当在氢化铝锂分子中引入烷氧基后 (如 $LiAlH$

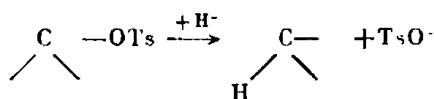
(OC_2H_5)₃)，还原活泼性明显下降，但选择性增强。

采用 H^- 离子的还原反应可以分为亲核取代型和亲核加成型两类，不过都要求被还原对象在反应条件下能够形成缺电子中心，以便从还原剂中接受 H^- 离子。

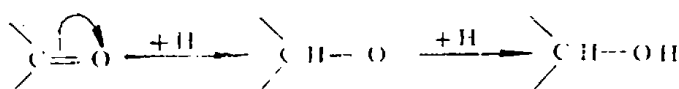
例如，当用氢化铝锂去还原含活泼卤原子的化合物时，发生的是亲核取代反应。



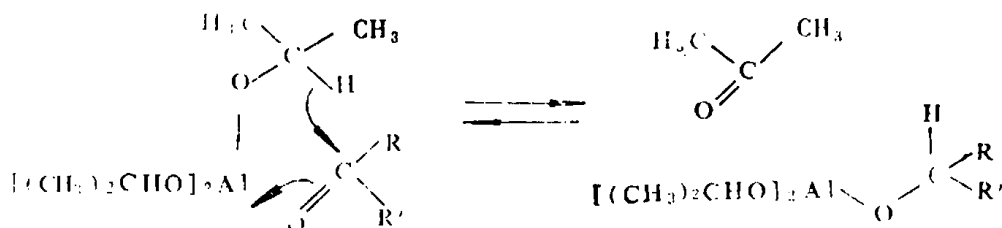
用 H^- 离子进行亲核取代的反应还可以举出对甲苯磺酸酯被氢化铝锂还原的例子（对甲苯磺酸根以符号 TsO^- 表示）。



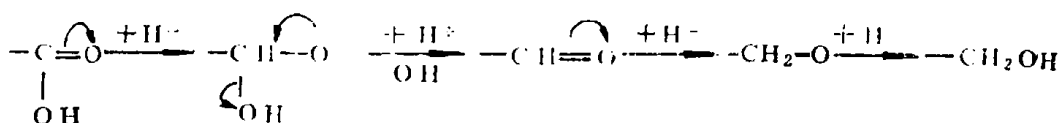
金属氢化物很容易将醛和酮还原成相应的醇，其历程为亲核加成型。



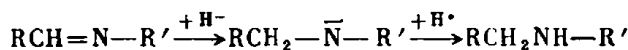
当以异丙醇铝进行酮的还原时，氢负离子的传递是通过形成六元环过渡态中间过程实现的。



用金属氢化物还原羧酸、羧酸酯和羧酰氯生成醇的反应，分为两个阶段，第一步先得到醛，而后还原成醇。



腈和羧酰胺被金属氢化物还原时，将生成相应的伯胺或仲胺。与此相似，偶氮甲碱则被还原成仲胺。



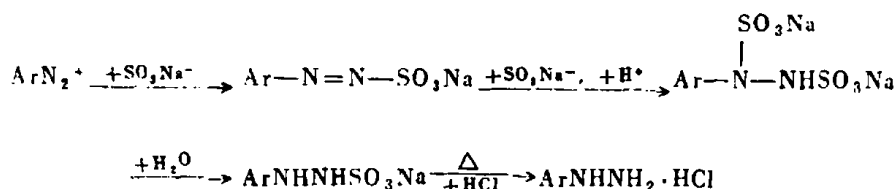
需要指出，由于含弱极性 $\text{C}=\text{C}$ 双键的化合物不能形成缺电子中心，不能够接受 H^- 离子，这类化合物的还原不宜采用金属氢化物作还原剂。

12.2.3 由亲核试剂传递一对电子的还原

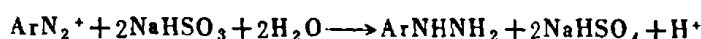
由亲核试剂传递一对电子的还原反应分为两个阶段：第一步是亲核试剂将本身的一对电子与被攻击化合物共有；进行第二步时这对电子并不失去，而是从介质中取得质子。因此这类反应的反应历程首先是被还原物获得一对电子，而后又得到质子。这类反应具有较大的实

用价值,但其中只有少数反应已完全了解历程。

用亚硫酸盐将重氮盐还原成肼是这类反应中历程已了解的一个例子。反应的第一步是芳香重氮盐与亚硫酸钠作用,得到共价结合的芳香重氮磺酸盐,后者在偶氮基上与亚硫酸氢钠进行加成,生成N-芳基-1,2-亚肼基双磺酸盐,产物中的一个磺酸基在冷的条件下脱去而得到N'-芳肼磺酸盐。当在酸性介质中加热时,又脱去第二个磺酸基得到还原产物芳肼的盐酸盐。



总的反应式是:



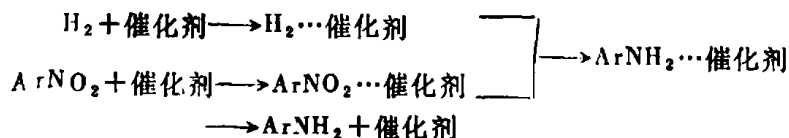
12.2.4 加氢还原

在6.1.2中已经对烃类的加氢历程作过讨论,本节将只介绍硝基化合物的加氢历程。

硝基加氢还原有气相法与液相法两种工艺。液相法不受硝基物沸点的限制,适用范围广,因而研究工作也更为深入。液相加氢还原常常是气-液-固多相反应,包括以下基本过程:

- (1) 硝基物分子和氢分子扩散到固体催化剂表面;
- (2) 二者在催化剂表面发生化学吸附;
- (3) 吸附的分子发生化学反应;
- (4) 反应产物从催化剂表面解吸;
- (5) 反应产物通过扩散离开催化剂表面。

以上过程可以用图解法表示如下:



由于在催化剂表面的加氢还原速度很快,整个反应过程的控制往往取决于反应组分的化学吸附,详见12.3.1.1。

硝基物加氢是一个较复杂的化学反应过程,以硝基苯为例,其反应历程如图12-1。图中的粗线表示还原反应,细线表示中间产物的相互反应,虚线表示中间产物的异构化反应^[6]。

由图可见,硝基苯加氢反应是分段进行的,根据催化剂性质、溶剂以及所选介质的pH值不同,将分别得到不同的产物。例如,生成苯胺可以有三条途径,即:

(1) 按箭头上所示1、2、3反应路线得到苯胺,这时没有中间产物积累,而是直接生成苯胺。

(2) 由亚硝基苯与苯基羟胺先按反应路线4缩合生成氧化偶氮苯,而后按反应路线5、6、7得到苯胺。

(3) 由苯基羟胺经反应路线8生成氧化偶氮苯,而后经反应路线7得到苯胺。

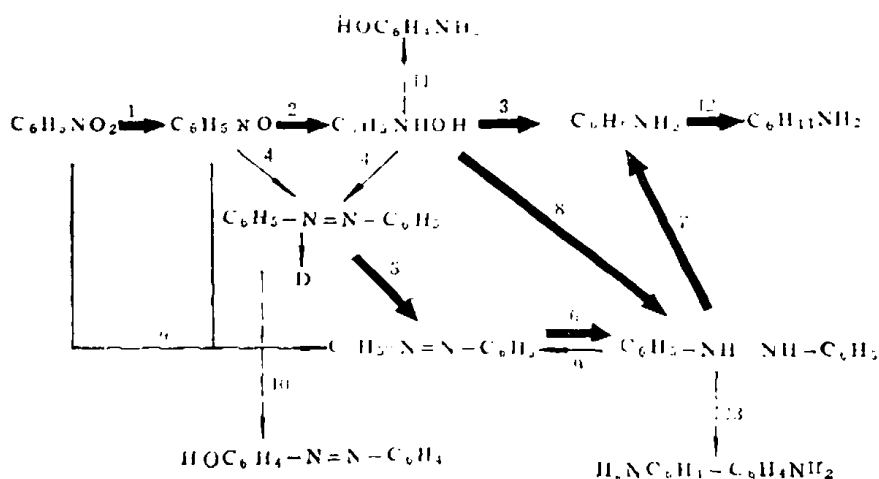


图 12-1 硝基苯加氢还原历程

上述反应用铂黑作催化剂在中性介质中反应，没有发现中间产物存在，所以可以推论是按第一条途径得到苯胺。如仍用铂黑作催化剂，但在溶剂中加入20%吡啶，则几乎定量生成氢化偶氮苯，如再与盐酸作用，便重排得到联苯胺。当加氢在强酸性介质中进行时，则通过苯基羟胺重排，可生成相当数量的对氨基苯酚（路线11）。

12.3 硝基化合物的还原

许多具有广泛用途的胺类化合物（如苯胺、二氨基甲苯）常常是通过硝基还原反应得到的。硝基还原的方法很多，其中最重要的有：

- (1) 催化加氢还原；
- (2) 在电解质存在下用金属还原；
- (3) 硫化碱还原。

12.3.1 催化加氢还原

12.3.1.1 加氢还原动力学 在加氢还原过程中氢气与硝基物在催化剂表面的化学吸附，往往是整个反应的控制步骤。以下首先讨论氢的吸附。如图12-2所示，在催化剂表面饱和的氢，存在着各种不同形态氢的吸附平衡^[6]。

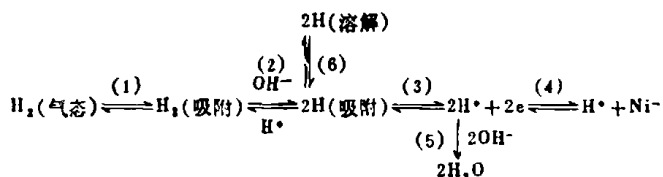


图 12-2 催化加氢时氢的活化形态

这些不同形态的氢由吸附的氢分子到质子都有可能参加还原反应，何者为主，取决于硝基物对催化剂的吸附强弱程度，可以通过测定催化剂表面氢的电位值变化作出判断。当硝基物与催化剂之间的吸附较弱时（如采用铂黑在50%乙醇-水介质中进行还原），这时催化剂表面氢的电位变化是190mV，表明参加反应的是化学吸附后的氢分子或氢原子。当硝基物与催化剂之间的吸附很强时（如采用骨架镍在50%乙醇-水介质中进行还原），氢的电位变化

是270mV，表明参加反应的是化学吸附后的氢原子或质子。

介质的酸碱性对反应速度有明显的影响，表12-1是pH值对加氢速度影响的具体数据。其中以中性介质的反应速度为最快，这也可以由图12-2所示pH值对氢的吸附形态的影响作出解释。酸性不利于氢的吸附，碱性将会有部分质子经反应途径(5)生成水分子。

表 12-1 不同pH值对硝基苯加氢速度的影响(T=25℃)

催 化 剂	反 应 介 质	吸氢速度, ml/min
铂 黑	50%乙醇-水	6.5
	0.1 N KOH-50%乙醇	3.4
	0.1 N HCl-50%乙醇	2.6
骨 架 镍	50%乙醇-水	6.6
	0.1 N KOH-50%乙醇	1.5

以下讨论硝基物的吸附及其浓度对反应速度的影响。反应级数与硝基物的浓度有关，大于某一浓度时是零级反应，等于或小于此浓度时为一级反应^[6]。例如，当以钯黑为催化剂，在水-乙醇介质中25℃进行硝基苯催化加氢还原时，该反应对于硝基苯是零级反应，对于催化剂为一级反应^[7]。氢气的压力高低有时也对反应级数产生影响。例如，在采用钯催化剂进行邻硝基苯甲醚的加氢还原，当压力为1MPa时，反应对氢是零级反应；如果压力降到0.65MPa，则对氢是一级反应^[6]。

向苯环上引入取代基会使硝基化合物被催化剂吸附的能力发生改变^[5]。已知当采用钯黑为催化剂时，硝基化合物在催化剂表面的化学吸附是反应速度的控制阶段，引入吸电子基团能够增强其吸附能力，因而使反应速度加快；而引入供电子基团则导致吸附减弱，使反应

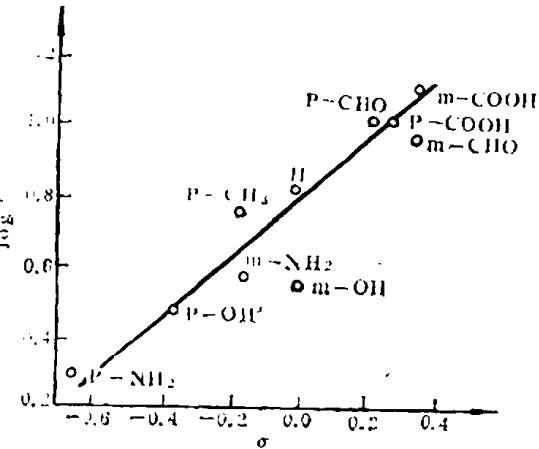
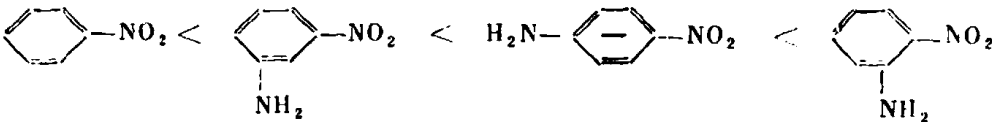


图 12-3 取代基的哈梅特常数与logk的关系
催化剂：钯黑；25℃；50%乙醇-水

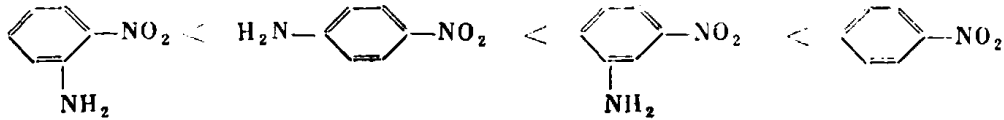
速度，其顺序是



速度减慢。取代基的σ值与logk之间呈线性关系，即取代基对反应速度的影响符合哈梅特方程式（图12-3）。然而如果采用骨架镍作催化剂，则情况恰好相反，这时反应速度的控制阶段不是硝基物的吸附，而是氢的吸附，因此当向苯环上引入吸电子基团时，由于催化剂对硝基物的吸附增强，导致对氢的吸附减弱，使反应速度减慢。反之，如果向苯环上引入供电子基团，则将使反应速度加快。取代基对反应速度的影响，同样也符合哈梅特方程，只是其斜率为负值。

按照上述理论可以圆满地解释硝基苯及硝基苯胺在骨架镍催化下、在中性介质中的还原

而在铂黑催化下的还原速度顺序则恰好相反，即：



12.3.1.2 液相加氢还原催化剂 液相加氢还原催化剂的种类很多，通常有两种分类方法。一种是按金属的性质分为贵金属系和一般金属系。贵金属系以铂、钯为主，此外还有铑、铈、钼、钨、钽、铌等；一般金属系以镍为主，其次是铜、钴、铁等。另一种分类方法是按催化剂的制法分为还原型、骨架型、载体型等七类，见表12-2^[8]。

表 12-2 各类加氢还原用催化剂

种 类	常用的金属	制 法	举 例
还原型	Pt, Pd, Ni	金属氧化物用氢还原	铂黑、钯黑
甲酸型	Ni, Co	金属甲酸盐热分解	镍粉
骨架型	Ni, Cu	金属与铝的合金用氢氧化钠溶出铝	骨架镍
沉淀型	Pt, Pd, Rh	金属盐溶液用碱沉淀	胶体钯
硫化物型	Mo	金属盐溶液用硫化氢沉淀	硫化钼
氧化物型	Pt, Pd, Re	金属氧化物以硝酸钾熔融分解	PtO ₂
载体型	Pt, Pd, Ni	用活性炭、SiO ₂ 浸渍金属盐再还原	Pd-C

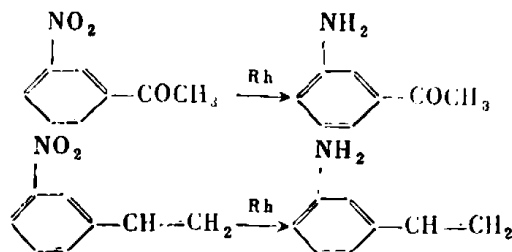
各类催化剂的反应活泼性差异很大。例如，几种不同的金属-活性炭型催化剂对硝基苯加氢的活性顺序是^[9]



骨架镍是一种常用催化剂，随着制备条件不同，其活性有很大差别，它在空气中会自然，使用时应注意安全（参看6.3.4）。

在贵金属中钯的价格相对较低，工业上应用较多，其特点是在常压或低压下进行反应。

近年来对铑的研究增多，它的优点是选择性好，可以只还原硝基而不影响其他官能团。例如：



在加氢还原芳香族硝基卤素化合物时，常常容易产生脱卤副反应，不仅影响收率和产品纯度，还会增强对设备的腐蚀，因此有关防止脱卤副反应的研究报道很多。例如，采用Pt与Pd的硫化物为催化剂^[10]，在Pt-C中加入噻吩^[11]、氨水^[12]等试剂，都具有一定的防止脱卤效果。

有机金属络合物是加氢催化剂的新领域，属于均相加氢催化剂，如RuCl₃(PPh₃)₂^[13]、(PhCN)₂PdCl₂^[14]、Rh₆(CO)₁₆·C₆H₅CH₂N(CH₃)₂^[15]等。当采用RuCl₂(PPh₃)₃为催

化剂时，可以得到几乎定量的芳胺，而不会影响卤原子、烷氧基、乙烯基、酯基、氰基等其他取代基，并且可用于二硝基化合物的部分还原。当采用 $\text{Rh}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 进行硝基苯加氢还原时，转化率与选择性均接近100%。

有机金属络合物催化剂的优点虽然很多，但催化剂存在于溶液中，使分离回收比较困难。为了克服此缺点，有人提出把它连接在高分子聚合物上，制成有机载体型金属络合物催化剂^(16,17)。

12.3.1.3 液相加氢还原的影响因素 影响还原反应的因素很多，其中包括催化剂的选择和用量、硝基物纯度以及其他反应条件。

(1) 催化剂的选择及负荷 催化剂是影响加氢还原的主要因素，应当根据被还原的对象、设备条件以及成本等具体情况来选择催化剂。在选定催化剂的基础上，还必须确定催化剂的浓度、用量、负荷以及损耗量。

一般来说，反应速度随催化剂浓度的增加而增加，但是当浓度超过一定界限后，反应速度的增长率逐渐缓慢⁽¹⁸⁾。每种催化剂都有允许范围的负荷，负荷的定义是单位时间内单位重量催化剂所担负硝基物的重量。

$$\text{负荷} = \frac{\text{硝基物的重量流量}}{\text{反应器内催化剂总量}} \text{ kg/kg} \cdot \text{h}$$

负荷的大小与催化剂的活性高低有直接关系。同一种催化剂如选用的负荷太小，则生产能力降低；负荷过大，容易使反应转化不完全和催化剂寿命缩短。表12-3是几种常见催化剂的允许负荷⁽¹⁹⁾。

(2) 硝基物的纯度 在硝化产物中往往含有少量硝基酚(参看8.3)。这些杂质对催化剂有显著的毒化作用。例如，在用Pd-C催化剂还原二硝基甲苯时，应控制硝基酚含量<200ppm，当含量达到1000ppm时，不仅收率很低和产生许多焦油，而且催化剂会很快失效⁽²⁰⁾。

对于水溶性硝基化合物(如硝基芳磺酸、硝基芳羧酸)的还原，则应控制原料中无机盐含量在5%以下⁽²¹⁾。

表 12-3 液相加氢还原的催化剂负荷

硝基化合物	催化剂	催化剂负荷, kg/kg·h	转化率, %
硝基苯	Ni-C	0.8	99.5~100
邻硝基甲苯	Ni-C	0.5	99.0~99.5
硝基二甲苯	Ni-C	0.5	99.5~100
间氯硝基苯	Pt-C	0.25~0.30	99.8~100
对氯硝基苯	Pt-C	0.25~0.30	99.8~100
3,4-二氯硝基苯	Pt-C	0.25	99.8~100

(3) 混合作用 液相加氢还原常常是气-液-固三相反应，因此传质效果如何对反应速度有重要的影响。对于釜式反应器主要表现在搅拌速度、搅拌器形状及装料系数三个方面。图12-4是搅拌速度对间二硝基苯还原速度的影响⁽¹⁸⁾。

据有关文献介绍，高压釜的装料系数宜控制在三分之一左右，装料过多会使釜中氢的有效容积减少，从而使反应速度下降⁽¹⁸⁾。

在塔式间歇反应器中还原，则应控制氢气的空塔速度和装料系数，空塔速度在0.01~

0.02m/s, 装料系数在50%左右^[21]。图12-5是塔式加氢还原的示意流程。

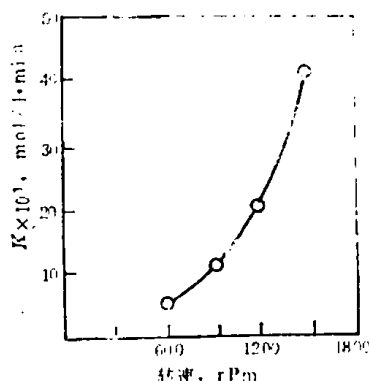


图 12-4 转速对间二硝基苯加氢速度的影响

溶剂: 甲苯; 催化剂: 5% Pd-C;

温度: 105℃; 压力: 2~4MPa

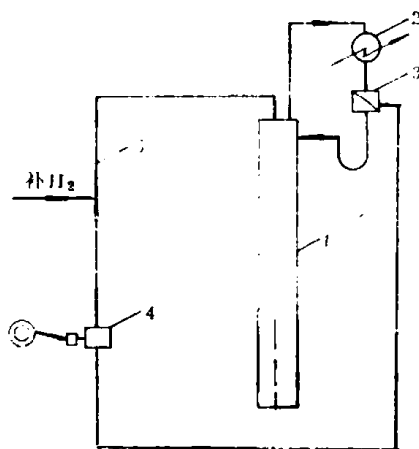


图 12-5 塔式加氢还原流程

1—加氢塔; 2—冷凝器; 3—分离器;

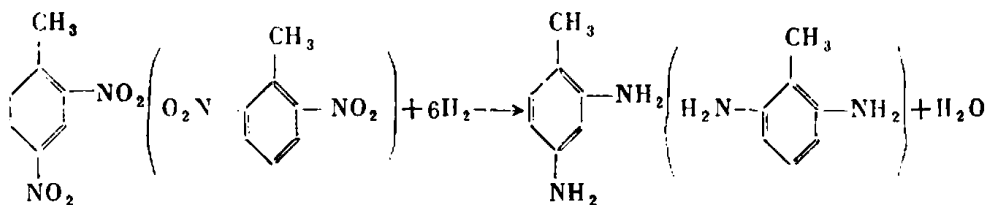
4—循环泵; 5—氢气通入管

(4) 温度与压力 不同催化剂所要求的反应温度差异较大, 一般来说, 活性低的催化剂要求较高的反应温度。加氢还原的压力与催化剂的活性密切相关, 活性高的贵金属系催化剂, 可在常压或低压下加氢, 而采用骨架镍为催化剂, 则需要的压力是5~10MPa^[22, 23]。

(5) 溶剂 进行液相加氢还原常常要求加入溶剂以改进传质, 最常用的溶剂是醇类, 如甲醇、乙醇或异丙醇, 选用何者取决于原料来源和价格。也有时采用芳烃(如苯、甲苯)或芳胺(常常是还原产物本身)作溶剂。对于含水溶性基团的硝基化合物, 如硝基芳磺酸和硝基芳羧酸, 则可以以水作为溶剂^[24]。不同溶剂对还原速度的影响可参阅文献^[25]。

12.3.1.4 液相加氢制二氨基甲苯 液相加氢反应器可分为泥浆型、三相固定床和三相流化床三种类型^[26]。由于反应强烈放热(约502.4kJ/mol), 以及要求气-液-固三相充分混合, 因此无论选用何种反应设备都应保证有效的传质和传热。

由甲苯二硝化得到的产物是2,4-与2,6-二硝基甲苯的混合物, 其中2,4-与2,6-异构比为80/20。将此混合二硝基甲苯液相加氢, 得到二氨基甲苯, 它是生产聚氨酯泡沫塑料的重要中间体, 其反应方程式及工艺流程图如下^[27]:



混合二硝基甲苯与甲醇的1:1溶液用泵输入串联的高压反应器中, 与此同时, 向反应器中加入含0.1~0.3%(重)骨架镍的浆状催化剂和适量的氢气。在每台反应器中装有两组水冷装置, 使反应温度保持在100℃左右, 氢压保持在15~20MPa。由第一台反应器流出的产品, 分别进入并联的第二、三台设备, 当物料从最后一台反应器流出时, 反应已进行完全。降压, 在气液分离器中分出氢气, 由沉降分离器中分出催化剂, 分出的氢及催化剂均循环使用。粗产品依次脱甲醇、脱水, 最后精馏得到纯度为99%的二氨基甲苯, 从残渣中可再回收一部分产品。

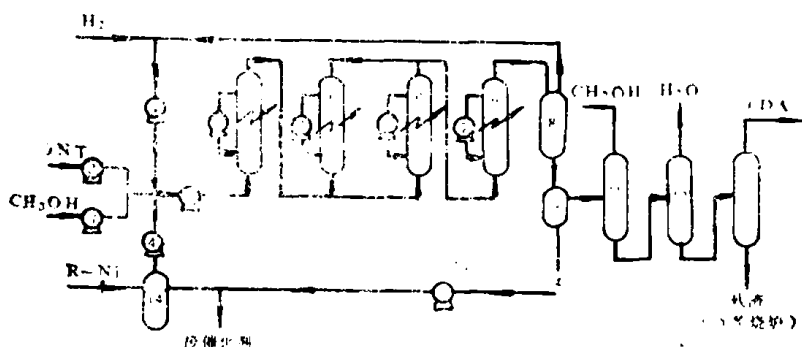


图 12-6 二硝基甲苯的连续液相加氢还原

1—氢循环机；2、3、4、5—送料泵；6—反应器；7—物料循环泵；8—气液分离器；
9—沉降分离器；10—循环泵；11—脱甲醇塔；12—脱水塔；13—蒸馏塔；14—贮罐
DNT—二硝基甲苯；TDA—二氨基甲苯；R-Ni—骨架镍

由硝基甲苯生产甲苯胺也可以采用骨架镍为催化剂，以异丙醇作溶剂，压力为8~10MPa，其生产工艺过程基本相似。总之，液相加氢还原适用于含多种官能团硝基化合物的还原^[28]。

在适当的条件下，还可以通过加氢还原由硝基化合物制得氢化偶氮化合物与芳基羟胺；并由多硝基化合物制得部分还原产物。例如，2,4-二硝基苯胺用Pd-C催化剂在水介质中40℃还原，得到1,2-二氨基-4-硝基苯；改用Pt-C催化剂在硫酸和醋酸介质中85℃还原，则得到1,4-二氨基-2-硝基苯^[29,30]。

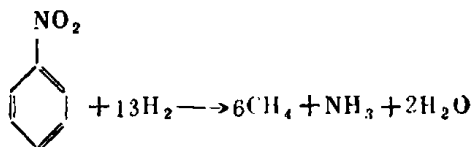
12.3.1.5 气相加氢还原 气相加氢还原的优点是，不需要使用溶剂，采用较廉价的铜催化剂和常压（或低压）反应，成本比液相法低。由于反应要使硝基物汽化，本法仅适用于生产苯胺、甲苯胺和氨基二甲苯等少数芳胺品种。所用的反应器有流化床和固定床两种，目前国内工厂大多采用流化床反应器，2万吨苯胺的流化床装置，不仅产品质量好，而且催化剂单程寿命长，生产持续稳定。根据资料介绍，国外七十年代以后新建的车间则以固定床或固定床和流化床相串联的反应器占优势^[31,32]。

铜-硅胶载体型催化剂是最常用的催化剂，其优点是成本低、选择性好，缺点是抗毒性差。当原料中含微量有机硫化物（主要来源于焦油苯中所含的杂质噻吩），极易使催化剂中毒失效，因此加氢还原用的硝基苯均要求以石油苯为原料。

铜-硅胶催化剂的制法是将硅胶在硝酸铜溶液中浸渍并干燥，使用前用氢活化，其含铜量为14~16%。催化剂的耐磨强度及颗粒大小对保证良好的流化质量十分重要，一般以直径0.2~0.3mm为宜^[33]。催化剂的单程寿命约600~800h，再生方法是在高温下通空气烧去吸附在表面的有机物，使铜转化为氧化铜，而后通氢气还原成活性铜。多次再生后即失去活性，催化剂的总寿命在几千小时以上。

除了铜-硅胶以外，还可以使用铜-氧化铝（其中含Cu15%、Cr、Ba、Zn各0.3%）^[33]、铜-浮石^[34]以及硫化物系催化剂（如NiS、MoS₃、WS₃、CuS等）。硫化物系催化剂具有抗中毒能力。例如，以NiS-Al₂O₃作催化剂由硝基苯加氢还原制苯胺时，收率可达99.5%，催化剂寿命在1600h以上^[34]。硫化物催化剂是由其金属氧化物通硫化氢还原得到的。

使用铜-硅胶催化剂的适宜负荷是0.3~1.2kg/l·h，适宜的反应温度为250~270℃，温度过高，往往会使催化剂的活性显著下降，并增加副反应。例如，当温度超过400℃，会产生以下副反应，释放出苯、氨和甲烷。



加氢还原是一个很强的放热反应，为了控制反应温度，通常采用水或其他高温有机载体作为传热介质。氢气与硝基苯的理论摩尔比3:1，实际用量大约是9:1左右，过量的氢气是为了保证床层流化和带走反应热。

苯胺是一个用途十分广泛的中间体,其主要工业生产路线有硝基苯加氢还原和苯酚氨解(见13.5.4.5)两种。据统计,全世界范围内目前大部分苯胺是经由硝基苯加氢路线生产的^[36,37]。图12-7是气相加氢还原的工艺流程。

硝基苯在汽化器中汽化，与理论量3倍的氢混合后，通过分配盘进入装有铜-硅胶催化剂的流化床反应器中，控制反应温度在270℃，由热交换器及过量氢气移除反应热，出口气体要先通过多孔不锈钢过滤管或旋风分离器捕集，以防止催化剂被带出。在气-液分离器中分出过量的氢并循环使用。由分离器4分出的苯胺水溶液送往萃取，粗苯胺则依次进入粗馏塔和精馏塔，得到纯度 $\geq 99\%$ 的苯胺。

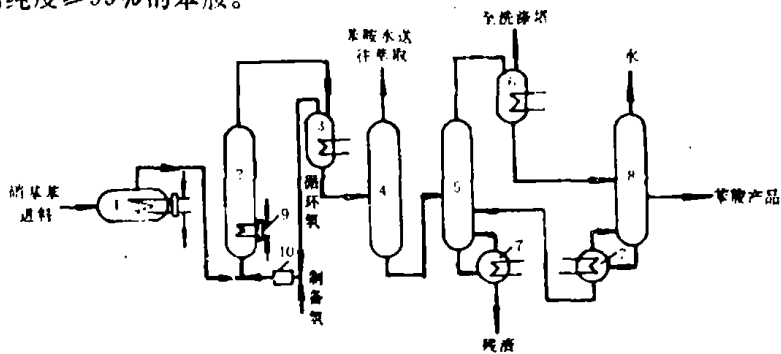


图 12-7 连续流化床硝基苯的气相加氢还原

: 1—汽化器; 2—反应器; 3, 6—气-液分离器; 4—分离器; 5—粗馏塔; 7—再沸器;
8—精馏塔; 9—冷却器; 10—压缩机

世界各国专利相继报道了几种改进气相加氢制苯胺的催化剂,一种 是Pd-Rh薄膜催化剂^[38],另一种是含Ni5~10%、Cu1~3%、Cr₂O₃1~3%和TiO₂84~93%的混合催化剂^[39]。采用装有铜催化剂的固定床反应器两段加氢,转化率99.50~99.99%^[40]。此外,尚有由硝基苯电化还原制苯胺的专利发表^[41]。

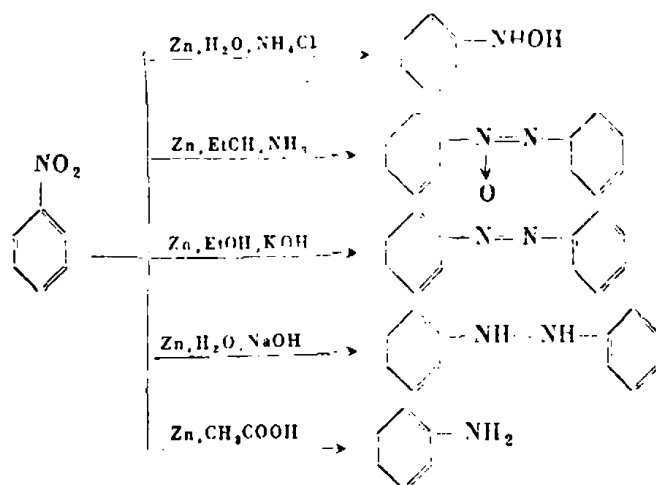
国外有的工厂采取在低压下(0.2~0.5MPa)进行硝基苯的流化床加氢,并且利用低压氢气通过喷嘴将硝基苯喷成雾状送入反应区中,利用反应热来汽化硝基苯,从而可以节省蒸发设备和能量消耗^[81, 88, 89]。

除了苯胺以外，一些沸点较低的硝基化合物也可以采用气相加氢还原路线生产。例如，由邻硝基甲苯还原得到邻甲苯胺，由硝基二甲苯还原得到氨基二甲苯，其工艺过程均与硝基苯制苯胺近似⁽⁴²⁾。邻甲苯胺是合成农药和染料的中间体，氨基二甲苯是汽车燃料的优良抗震剂。

12.3.2 在电解质存在下用金属还原

这是最早采用的硝基化合物的还原方法，也是应用较广的一类还原反应。从理论上讲，电动势排在氢以前的金属，在一定条件下都可以作为还原剂，如Li、Na、K、Ca、Mg、Zn、Fe等。金属与供质子剂的反应越激烈，其还原效果一般越差，原因是质子容易形成氢气逸出。

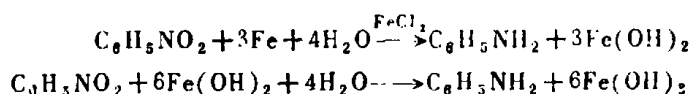
对于同一种原料，当采用不同金属或不同的供质子剂还原时，常常可生成不同的还原产物：同一种金属和相同的供质子剂，只是pH值不同，也将得到不同的产物。例如：



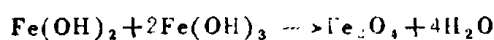
在所有金属当中，若从经济因素出发，应用最多的是铁屑，无论国外或国内都曾长期采用铁屑法生产苯胺。由于铁屑法排出大量含苯胺废水，以及废渣的处理十分困难，从环境保护及减轻劳动强度出发，基本都已被加氢还原法所取代。尽管如此，但由于铁屑还原法的适用范围广，生产较易控制，产品质量好，对于不少生产吨位较小的芳胺，尤其是生产含水溶性基团的芳胺，仍不失为硝基还原的一种重要方法。

12.3.2.1 理论解释 芳香族硝基化合物用铁屑还原时，可以举出两种反应历程，一种是根据所生成中间产物提出的化学历程，另一种是按照电子理论提出的电子历程。

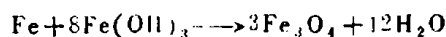
(1) 化学历程 当硝基苯在沸腾温度下用铁粉及由强酸所生成的金属盐（如 FeCl_2 ）作催化剂，在水介质中于玻璃容器内进行还原时，初期出现绿色沉淀（生成氢氧化亚铁），接着沉淀变成棕色（转化为氢氧化铁）。



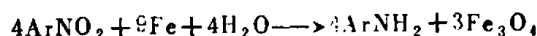
所生成的二价铁和三价铁按下式转变为黑色的磁性氧化铁 Fe_3O_4 。



或

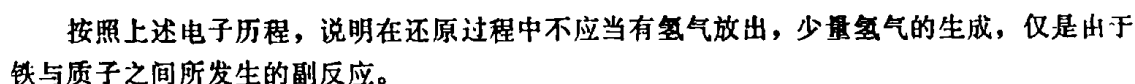
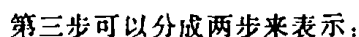
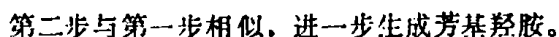
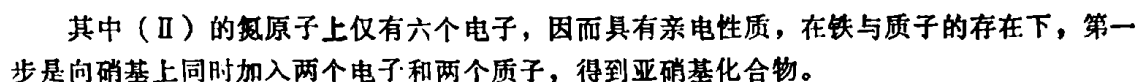


整理以上各式得到总的还原方程式为：



将穆斯堡尔谱用于铁泥组成分析是研究铁屑法还原反应的新进展，根据对还原后铁泥的穆斯堡尔谱测定，提出在还原过程中氯化亚铁并非起催化作用，而是也参加化学反应的新见解^[43]。取 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进行模拟反应，经穆斯堡尔谱检测，表明二者很容易反

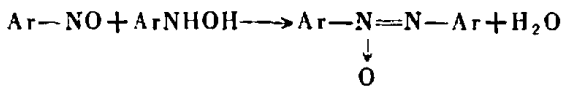
(2) 电子历程 硝基化合物存在以下两种结构式:



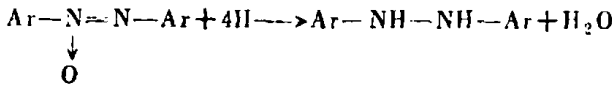
采用锌粉或铁粉在强碱性介质中还原硝基苯，而后在酸性介质中重排，曾经是生产联苯胺的重要工业生产路线，后来却由于发现联苯胺具有强致癌毒性而停产。然而，某些联苯胺系衍生物，如3,3'-二氯联苯胺和3,3'-二甲基联苯胺，则被认为毒性较低，仍有一定量生产，其合成原理与生产联苯胺是相同的。



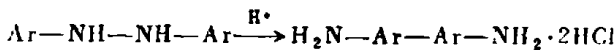
前已指出，硝基化合物还原时能依次生成亚硝基苯和苯基羟胺，如果在强碱性介质中还原，以上两种还原中间产物将相互作用得到氧化偶氮化合物。



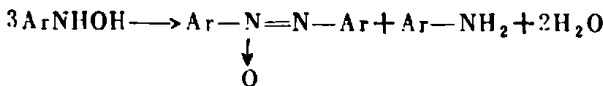
进一步还原生成氢化偶氮化合物。



若在酸性介质中重排，则得到联苯胺系衍生物。



在还原过程中要避免羟胺化合物积累，否则会产生以下副反应。



氢化偶氮苯的重排属于分子内重排反应，反应速度与酸浓度的平方成正比。重排时主要得到4,4'-二氨基联苯衍生物，同时生成少量2,4'-二氨基联苯异构体。

12.3.2.2 影响因素

(1) 铁屑的质量及用量 硝基化合物的还原速度是铁氧化速度的函数。工业上常常采用干净、粒细、质软的灰铸铁作还原剂。灰铸铁中富含碳，并含有少量锰、硫、硅、磷元素，它能在电解质水溶液中构成微电池，以碳为正极，铁为负极，促进铁的电化腐蚀，从而使还原速度加快。这种铸铁的另一优点是质脆，在搅拌过程中易被粉碎，从而使接触面积不断增大，有利于加速反应。铁屑的粒度在1~5mm左右较好。每摩尔硝基物理论上需2.25mol铁屑，实际用量为3~4mol。过量多少与铁屑的质量及粒度大小有关。

Jiri Terc 研究了铁屑质量对2,5-二氯硝基苯还原时产生少量脱氯副反应的影响，指出脱氯是由于铁屑中所含微量镍离子(≥0.05%)的催化作用所致⁽⁴⁵⁾。

(2) 电解质 当使用化学纯的铁及蒸馏水还原时，无论在煮沸或低温条件下，还原速度都很慢，向水介质中加入电解质，可以促进还原反应。表12-4列出了不同电解质对还原速度的影响。

表 12-4 电解质对还原速度的影响^①

电 解 质	苯胺收率, %	电 解 质	苯胺收率, %
NH ₄ Cl	95.5	MgCl ₂	68.5
FeCl ₂	91.3	NaCl	50.4
(NH ₄) ₂ SO ₄	89.2	Na ₂ SO ₄	42.4
BaCl ₂	87.3	CH ₃ COONa	10.7
CaCl ₂	81.3	NaOH	0.7

①电解质浓度0.78N；还原时间30min。（本表引自Органические Полупродукты и Красителей, сб. статей, Вып. I, стр. 40, Москва, 1959.）

由表12-4可知，采用NH₄Cl还原速度最快，FeCl₂次之。适当提高电解质浓度，可使还原

速度加快, 浓度过高则会减慢反应速度. 通常每摩尔硝基物, 大约需要电解质 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol}$, 其浓度在3%左右.

向反应器中加入少量酸, 使酸与铁屑作用生成电解质, 并回流半小时左右, 以除去表面的油污和铁锈, 可以明显提高铁屑的反应活泼性^[46]. 工业上把这一操作称为“铁的预蚀”. 虽然使用 NH_4Cl 和 FeCl_2 的还原速度最快, 有时也需选用其他电解质. 例如, 在对硝基-N-乙酰苯胺还原时, 为了防止酰基脱落, 宜用醋酸亚铁作电解质.

(3) 溶剂 最常用的溶剂是水, 水同时又是还原反应中氢的来源. 采用冰醋酸作反应介质, 反应速度大大加快, 产物容易分离; 缺点是产物中包含大量氨基酰化物^[47].

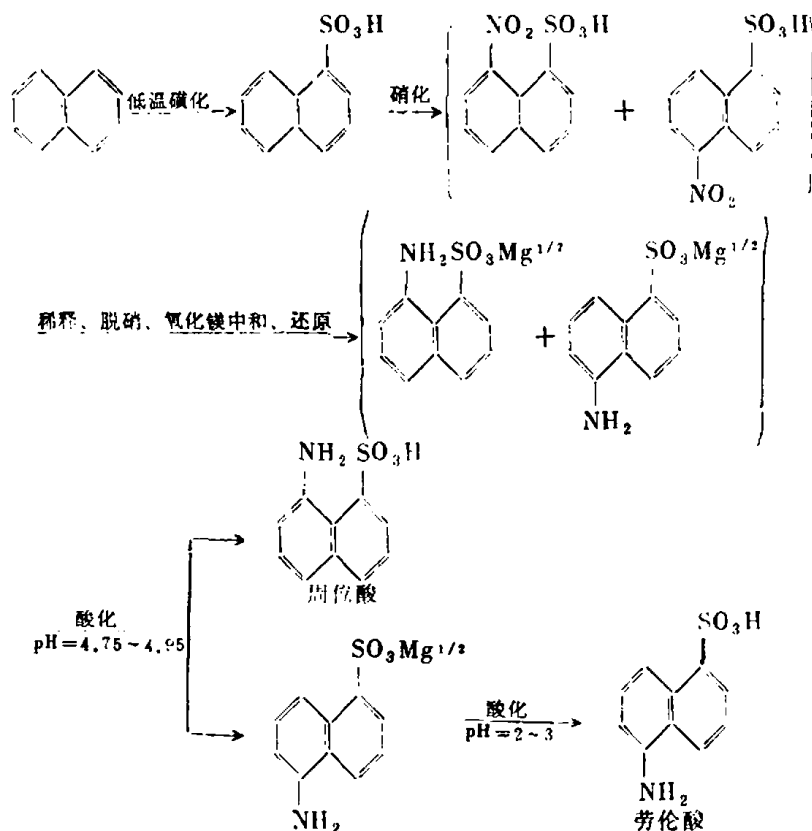


改用乙醇代替冰醋酸, 酰化物的含量可显著减少, 但还原速度明显减慢^[48]. 采用经过预活化的铁屑, 在稀醋酸-乙醇介质中还原, 具有反应速度快, 产物纯度高的优点^[18].

12.3.2.3 反应实例 由于环境保护等原因, 世界各国目前大多采用加氢或氨解路线生产苯胺. 尽管如此, 从近年发表的文献资料看, 铁屑法在一些小吨位精细化工产品合成中, 仍有一定的重要性, 以下举出铁屑法应用的若干近期进展.

(1) 完全还原 将对硝基苯酚与水混合, 加热到 80°C , 加到含铁屑的稀醋酸介质中, 在 $96 \sim 99^\circ\text{C}$ 反应 70 min , 得到99.1%对氨基苯酚^[49] (参看12.4.1). 用铁屑作还原剂由1-硝基萘-5-磺酸连续还原制得1-萘胺-5-磺酸 (劳伦酸)^[50].

含有磺酸基的芳胺在还原以后先调成碱性, 过滤除去铁泥后, 再用酸析或盐析的方法析出产品. 下面的式子是由萘制备周位酸与劳伦酸的化学反应流程. 周位酸与劳伦酸都是合成染料的常用的中间体.



例〔51〕

生成 (51) .

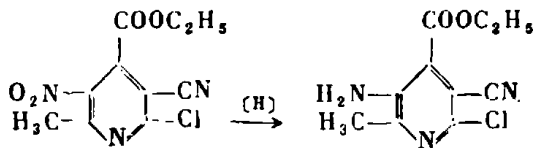
表 12-5 多硝基化合物用铁屑法选择还原

反 应 物	介 质	温 度 ℃	时 间 min	产 物	收 率 %
2,4-二硝基苯酚	稀盐酸	85	120	2-氨基-4-硝基苯酚	90
1,2-二甲氧基-4,5-二硝基苯	醋 酸	回 流	13	4,5-二甲氧基-2-硝基苯胺	74
2,4-二硝基-1-取代苯 ^①	醋 酸	回 流	5~10	2-氨基-4-硝基-1-取代苯	55~88

①取代基为 $-\text{NHCN}$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{SCN}$ 等。

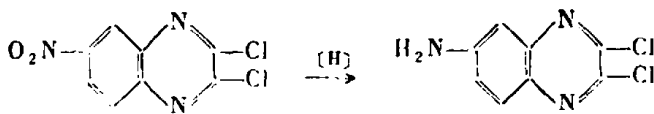
络合物将其遮盖起来,从而大大降低镍离子的催化活性^[45]。

化合物较好的方法。例如，在维生素B₉的合成过程中涉及如下反应：



乙醇介质中还原，则收率可达90%⁽⁵²⁾。

以下〔53〕。



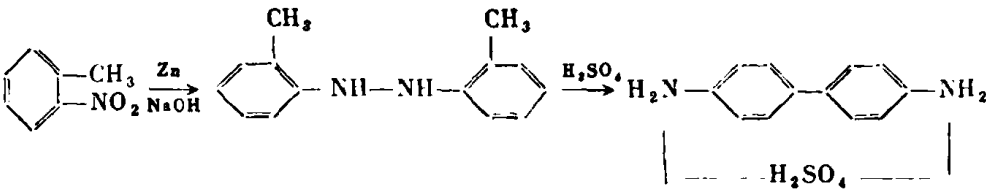
用经过预处理的铁屑在稀醋酸乙醇介质中还原,不仅速度快,而且收率在80%以上^[44]。

除了铁屑以外，锌粉还原在工业上也有一定应用。

多，因而现在仍有生产，并不断有新的研究成果公布。

邻硝基甲苯用锌粉、50%NaOH在有机溶剂存在下还原，而后在22.5% H_2SO_4 中重排。

即生成联甲苯胺重氮盐，用液碱中和后得到联甲苯胺。由于锌粉的价格较高，还提出过其他还原方法，如硅铁粉法、加氢法和电解法^[54]。



3,3'-二氯联苯胺是合成黄色有机颜料的重要中间体，近年来有关它的合成报道较多，如有的采用NaHS/Na₂S₂O₃为还原剂^[55]，有的采用加氢路线^[56]，有关合成工艺路线综述见^[56]。

12.3.3 硫化碱还原

这类还原过程的特点是反应比较缓和，可使多硝基化合物中的硝基分步还原，或只还原硝基偶氮化合物中的硝基而不影响偶氮基，产物的分离比较方便；缺点是收率一般稍低，废水处理比较麻烦。目前此法在工业上仍有一定应用，不过有的产物的合成已逐步为加氢法所代替。表12-6是各种硫化碱0.1*N*水溶液的pH值。

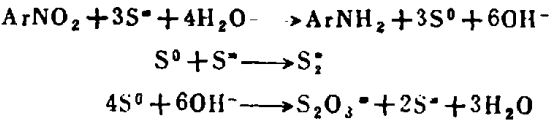
表 12-6 各种硫化碱0.1*N* 水溶液的pH值

硫 化 碱	pH	硫 化 碱	pH
Na ₂ S	12.6	Na ₂ S ₂	11.6
Na ₂ S ₂	12.5	NaHS	10.2
Na ₂ S ₂ ²⁻	12.2	(NH ₄) ₂ S	<11.2
Na ₂ S ₄ ²⁻	11.8	(NH ₄)HS	8.2

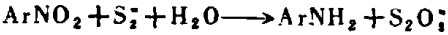
①本表引自：Н.Н.Ворожцов, Основы Синтеза Промежуточных Продуктов и Красителей, 4 изд., 259, ГИТ Издательство. Хим. Литературы Москва, 1955.

12.3.3.1 理论解释 在硫化碱中应用较普遍的是Na₂S、NaHS和Na₂S₂，对这几 种还原剂的反应历程和动力学，已进行过较详细的研究。

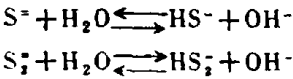
硫化钠在水-乙醇介质中还原硝基物时，起初反应十分缓慢，随着反应中活泼硫原子的生成，将快速与S⁻离子反应生成S₂⁻离子，后者的还原速度要快得多，因而是一个自动催化过程^[57]。其反应历程如下：



还原的总方程式是：

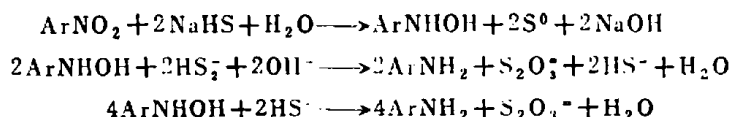


用二硫化钠在水-甲醇介质中还原硝基苯时，其反应速度与硝基苯浓度和二硫化钠浓度的平方成正比^[58]。无论还原剂是硫化钠还是二硫化钠，加入氢氧化钠都可使还原速度加快，原因是它有利于平衡向左移动。

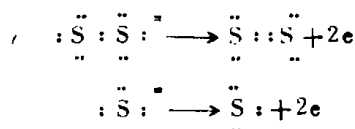


然而碱的浓度过高，将与活泼硫原子作用生成 $S_2O_3^{2-}$ ，使溶液中的 S_2^{2-} 离子浓度降低，导致反应速度下降。

用NaHS溶液还原硝基苯是一个双分子反应，最先得到的还原产物是苯基羟胺，接下来再被 HS_2^- 和 HS^- 还原成芳胺^[59]。



硫化碱还原主要是通过 S_2^{2-} 离子攻击硝基上的氮原子实现的^[58]。 S_2^{2-} 离子的还原速度比 HS^- 或 S^{2-} 快，是由于 S_2^{2-} 离子的水合程度较低，氧化后的电子构型比较稳定的缘故^[57]。

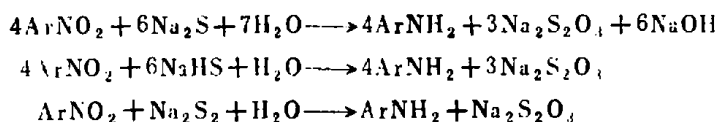


苯环上取代基对反应速度的影响，符合哈梅特方程式^[60]。引入供电子基团阻碍反应，引入吸电子基团加速反应，反应的特征常数 $\rho=3.55$ 。 ρ 的绝对值较大，可用来解释为什么硫化碱适合作为选择还原的还原剂。例如，按哈梅特方程计算，间硝基苯胺的还原速度还不到间二硝基苯的1/1000（参看2.4.6）。

溶剂有时会对多硝基化合物选择还原的选择性产生一定影响。例如，采用NaHS、 Na_2S 或 $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaHCO}_3$ 在10~25%乙醇中还原2,4-二硝基苯胺时，主要是邻位硝基被还原，其选择性在90%左右；当介质中的乙醇含量增高，选择性明显下降^[61]。

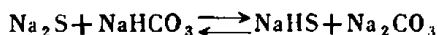
12.3.3.2 反应实例 硫化碱还原的设备易于密闭，对设备的腐蚀性较小，产物容易分离，但生产成本较高，产生的废液量较多。

用 Na_2S 、 Na_2HS 和 Na_2S_2 还原硝基化合物的总反应方程式分别为：



可以按照以上反应式求出各自的理论需要量，实际用量大约比理论量超过10~20%。

制备NaHS的手续比较麻烦，要求向 Na_2S 或NaOH水溶液中通入 H_2S 。1944年Hogson提出，由于 Na_2CO_3 在甲醇中的溶解度较小，所以可通过 Na_2S 与 NaHCO_3 之间的平衡关系生成NaHS^[62]。近期文献报道，在乙醇介质中向硫化钠水溶液中加入等摩尔 NaHCO_3 进行还原反应，其效果与采用事先制备的NaHS溶液相似^[61,63]。



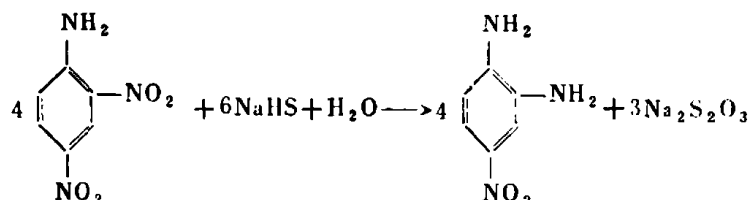
除了以上几种还原剂外，有时采用 H_2S 或FeS作还原剂。

增加碱性虽可加快还原速度，但游离碱的存在往往会对反应造成不利影响（如增加氧化偶氮化合物的生成量），因此，在采用 Na_2S 作还原剂时，有时需加入镁盐，使反应中生成的氢氧化钠转变成氢氧化镁沉淀以降低碱性。

用硫化碱还原后母液中主要含硫代硫酸钠和剩余硫化碱，回收的办法是向里通空气将残留的二硫化钠氧化成硫代硫酸钠，而后蒸发，结晶，以回收硫代硫酸钠（又名大苏打或海波）。硫代硫酸钠在照相工业中用作定影剂。也可以在升温条件下向废液中加入酸及吹入空气使硫磺析出，并用碱吸收释出的二氧化硫，制得高纯度亚硫酸钠，析出的含硫沉淀可供制硫酸用。

(1) 多硝基化合物的部分还原 尽管近年来已有将加氢法和铁屑法用于选择还原的报道,但在多硝基化合物部分还原的实际应用方面,采用较多的仍是硫化碱法。选用的条件是以过量5~10%的NaHS或Na₂S₂溶液在40~80℃反应,通常不把反应温度提高到沸腾,以避免发生硝基的完全还原。有时需要加入其他无机盐控制碱性。

①对硝基邻苯二胺 2,4-二硝基苯胺在10%乙醇介质中,70℃,用过量10%NaHS还原30min,对硝基邻苯二胺的收率88%^[61]。

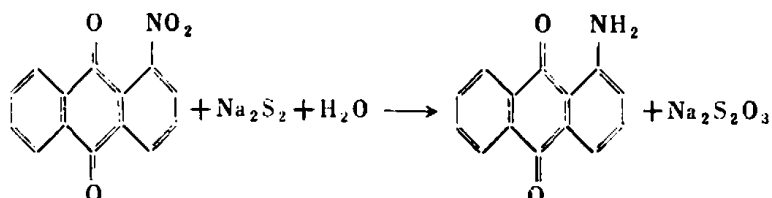


②2-氨基-4-硝基苯酚 2,4-二硝基苯酚用由Na₂S和FeSO₄反应所制得的新鲜FeS为还原剂,在60~80℃还原制成2-氨基-4-硝基苯酚^[64]。也可以用Na₂S/NaHCO₃为还原剂在60~70℃反应制得^[65]。

③2-氨基-4-硝基甲苯 2,4-二硝基甲苯在苯-三乙胺-甲醇-水介质中用硫化氢还原,制得2-氨基-4-硝基甲苯,收率94%。同样方法可以由间二硝基苯制得间硝基苯胺^[66]。

(2) 硝基化合物的完全还原 该反应主要用于制备与硫代硫酸钠水溶液不互溶的芳胺。一般采用过量10~20%的硫化钠或二硫化钠,反应温度在60~100℃。提高温度可以缩短反应时间,但要求使用耐压容器。如果是连续还原,则大多采用二硫化钠作还原剂。

①1-氨基蒽醌 1-氨基蒽醌是合成蒽醌系产品的重要中间体,近年来对它的合成方法研究得很多,如有加氢还原法、硫化碱还原法、磺酸氨解法、硝基物氨解法等。国内目前采用的是硫化碱还原法^[67]。



用过量10~20%Na₂S₂溶液在95~100℃还原1-硝基蒽醌,乘热过滤,即得到粗制1-氨基蒽醌,其中包含一些二氨基蒽醌。精制的方法主要有升华法、硫酸法和保险粉法。

升华法是将粗品在高温和高真空下使1-氨基蒽醌升华,所得产品质量很好,但对设备的要求高,能耗大^[68]。

硫酸法是利用1-氨基蒽醌硫酸盐不溶于冷的60~67% H₂SO₄,而二氨基蒽醌硫酸盐则可溶的性质实现分离,产品纯度可达96%。本法的缺点是产生一定量稀硫酸废液^[69]。

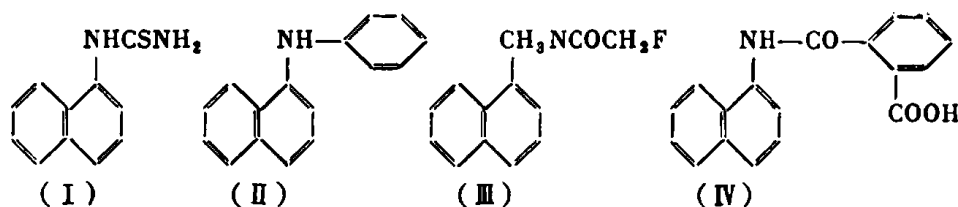
保险粉法是使1-氨基蒽醌还原成隐色体而进入溶液中(参看12.5.2)。正确控制保险粉用量是保证产品纯度及收率的关键。本法的缺点是成本较高^[70]。

近年日本专利报道,用连续精馏法分离1-氨基蒽醌,产品纯度达到96.2~98.2%^[71,72]。

②1-萘胺 用二硫化钠还原1-硝基萘即可制得1-萘胺,还原温度控制在102~106℃,收率85~87%。也可以采用多釜串联实现连续化生产,其生产能力大约可比间歇法提高5倍。

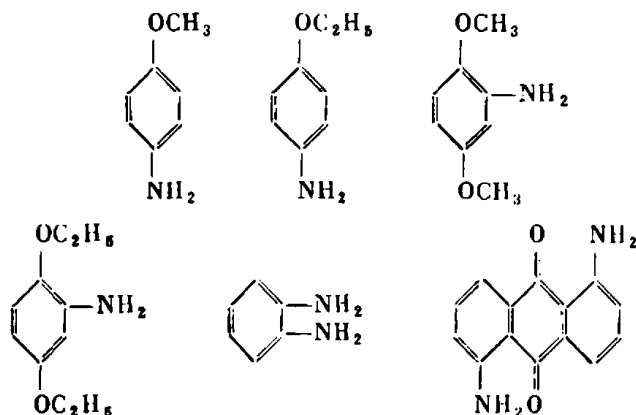
1-萘胺具有较广的用途,除了可作为合成染料的中间体以外,还可用于合成杀鼠剂安妥[学名α-萘硫脲(I)]、橡胶抗氧剂N-苯基-1-萘胺(II)、杀虫剂和杀螨剂尼苏尔(Nissol,

Ⅲ) 和除草剂N-1-萘基邻氨甲酰苯甲酸(Ⅳ)。



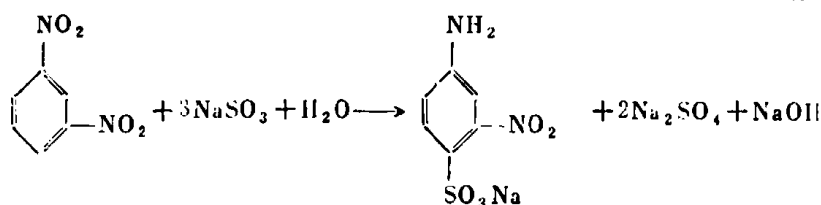
采用二硫化钠或硫化氢为还原剂,也可以由间硝基氯苯连续还原制间氯苯胺^[73,74]。

采用完全还原制得的其他芳胺还可以举出以下几种化合物,都是合成精细化工产品的重
要中间体。



12.3.4 其他硝基还原方法

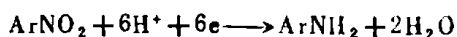
12.3.4.1 用亚硫酸盐还原 硝基物与亚硫酸盐溶液共热而后酸化,除了硝基被还原外,还会发生环上磺化,这种还原兼磺化的方法,在工业生产上具有一定的重要性。例如,间二硝基苯与亚硫酸钠溶液共热,然后酸化煮沸,即得到3-硝基苯胺-4-磺酸^[75]。



12.3.4.2 电化还原 采用电解还原方法制胺的研究工作很多,其优点是可以对还原过程进行控制,收率高,副产物少;缺点是耗电量大,成本较高,因此目前仅限于实验室合成或中型规模生产^[76]。

影响收率和质量的因素很多,其中包括电流密度、温度、电极组成、电解液以及促进剂等。为了使硝基化合物与阴极保持良好接触,可采取加入溶剂、湿润剂及安装搅拌装置等方法。

还原的反应方程式是:



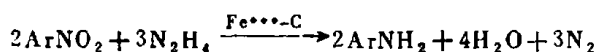
常用的阴极电解液是无机酸的水溶液或水-乙醇溶液。所用促进剂有 SnCl_2 、 CuCl_2 、 TiCl_3 等,阴极材质有铜、镍、铅等。

印度专利曾报道用电化还原法由对硝基氯苯制对氯苯胺^[77],由2,4-二硝基甲苯制2,4-二氨基甲苯^[78]。苏联专利报道由1-硝基萘-3,6,8-三磺酸经电化还原制1-氨基萘-3,

6,8-三磺酸^[79]。对硝基苯胺在稀盐酸介质中在32~35℃电化还原得到对苯二胺,收率92.6%^[80]。

硝基物在碱性阴极电解液中电化还原,根据条件不同,可分别得到氧化偶氮、偶氮或氢化偶氮化合物。

12.3.4.3 肼还原 芳香族硝基物用肼还原,过去常常采用Pd-C、Pt-C或骨架镍作催化剂,后来发现改用三价铁盐和活性炭作催化剂,反应较为缓和,其反应式如下:



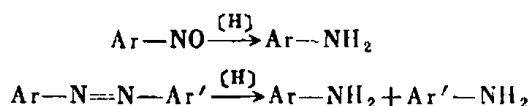
上述反应既可用于完全还原,也可用于部分还原。例如,对硝基甲苯加入适量Fe-C催化剂在回流温度下与肼反应5h,对甲苯胺的收率98.9%。间二硝基苯在Fe-C催化剂存在下在45~48℃与肼反应6h,间硝基苯胺的收率97.4%。

必须指出,肼不仅价格较高,而且有剧毒,对粘膜有强烈的刺激和腐蚀作用,使用时要十分注意,而且,肼还能溶解塑料和橡胶,实验装置应采用玻璃磨口连接,肼与硝酸相遇会发生爆炸。

12.4 其他含氮化合物的还原

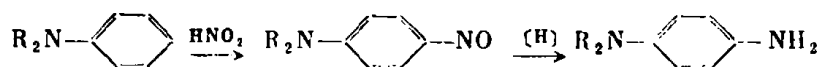
12.4.1 亚硝基化合物与偶氮化合物的还原

由亚硝基化合物或偶氮化合物还原都可得到胺类。当亚硝基或偶氮基的邻、对位存在强供电子基团时,还原反应可顺利进行,得到的产物常常是邻、对芳二胺或邻、对氨基酚。还原的通式如下:



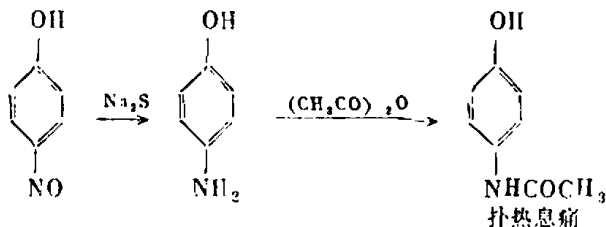
反应所用的还原剂与硝基还原反应相似,有Fe、Zn、Na₂S、NaHSO₃和Na₂S₂O₄等。实验室制备有时采用SnCl₂+HCl。用骨架镍液相催化加氢也是进行亚硝基化合物和偶氮化合物还原的通用方法,采用的溶剂是水或乙醇。

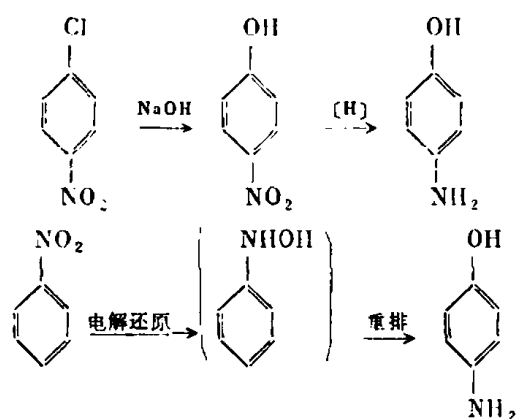
工业上常常以N,N-二烷基苯胺为原料,先经亚硝化制得N,N-二烷基对亚硝基苯胺,而后还原得到N,N-二烷基对苯二胺。



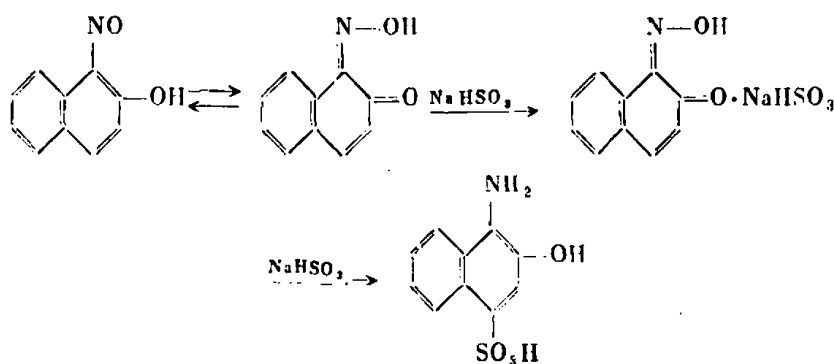
可以在乙醇介质中液相加氢,或是在电解质存在下用铁屑还原。N,N-二烷基对苯二胺用来制备光敏的重氮化合物。

用硫化钠还原对亚硝基苯酚可得到对氨基苯酚。对氨基苯酚的最大用途是通过乙酰化制取解热镇痛药扑热息痛,其他用途是作为制造硫化染料和照相显影剂的中间体。对氨基苯酚的其他工业合成路线是,由对硝基氯苯水解得到对硝基苯酚,而后进行加氢还原^[81];或是由硝基苯电解还原,先生成苯基羟胺,再经重排得到产品^[82]。

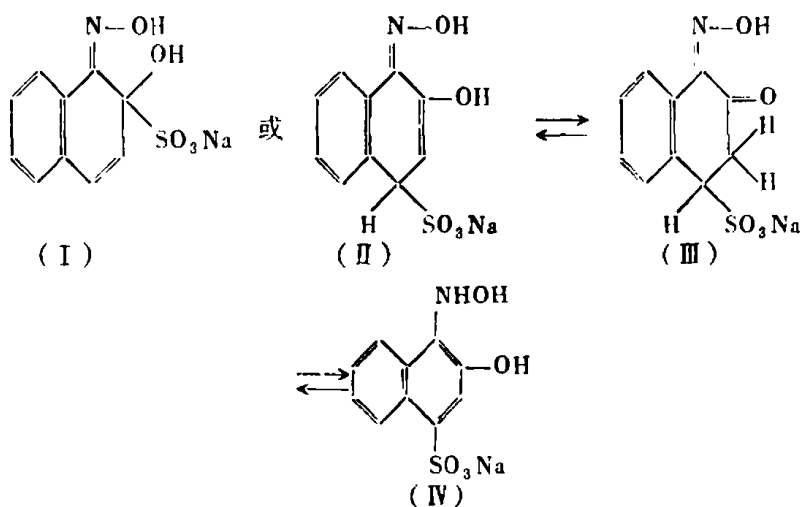




1-氨基-2-萘酚-4-磺酸是合成金属偶氮染料的重要中间体，它是由2-萘酚亚硝化先制得1-亚硝基-2-萘酚，而后再用亚硫酸氢钠还原得到的。采用亚硫酸氢钠作还原剂的特点是在亚硝基被还原成氨基的同时在环上引入磺酸基。其反应历程如下：



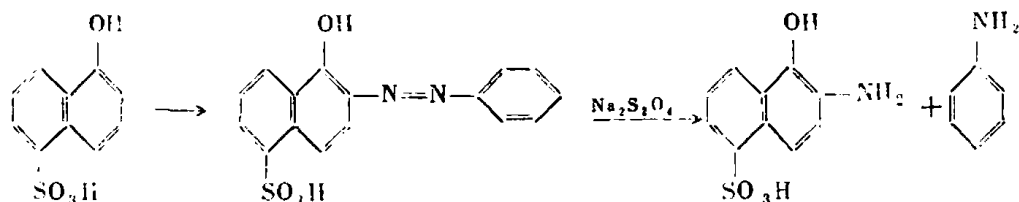
1-亚硝基-2-萘酚存在醌肟互变异构体，当与亚硫酸氢钠作用时生成加成物（I）或（II）。



由（II）转化为（III）、（IV），再进一步还原即得到最终产物。

向1-亚硝基-2-萘酚的悬浮液中加入40%NaHSO₃，再往此溶液中加入一定量食盐和78% H₂SO₄，加热至50~52℃，保持36~40h，过滤，水洗，即得到1-氨基-2-萘酚-4-磺酸，收率80~81%。

某些氨基化合物由于定位规则上的限制，难以由还原相应的硝基化合物制得，而需要先合成得到偶氮化合物。例如，1-羟基-2-氨基萘-5-磺酸是合成光敏化剂和染料的中间体，可按下述路线制得。



偶氮化合物的还原不仅可用来制取某些胺类，在纺织工业中这一反应还可用于染色织物的还原拔染，所用的还原剂是雕白粉（甲醛磺酸钠），在100℃蒸汽条件下完成这一还原过程。

偶氮化合物的还原断键反应也被作为结构剖析的一种有效手段，所用还原剂常常是氯化亚锡加盐酸或催化加氢。

12.4.2 重氮化合物的还原

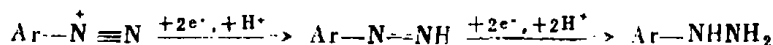
在还原剂的存在下可以用氢去置换重氮基，最早采用的还原剂是乙醇，其反应式如下：



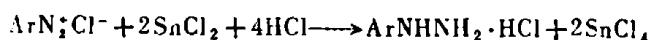
较好的还原剂是次磷酸二氢钠（ NaH_2PO_2 ）。

用氢置换重氮基的反应具有实用价值。例如，由2-硝基-4-甲基苯胺得到间硝基甲苯；由2,4,6-三氯苯胺和2,4,6-三溴苯胺分别制得1,3,5-三氯苯和1,3,5-三溴苯；由1-氨基-2-萘酚-4-磺酸得到2-萘酚-4-磺酸等。

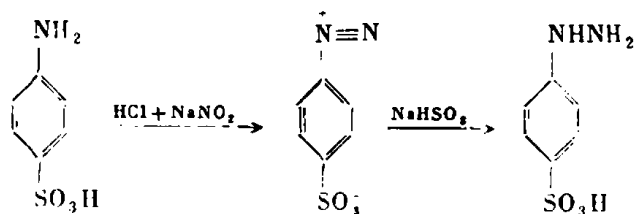
重氮化合物还原的另一重要用途是制取芳肼，肼类化合物在药物合成和染料合成中有较广泛的用途。还原反应分成两段进行。即：



实验室制法以氯化亚锡和盐酸为还原剂。

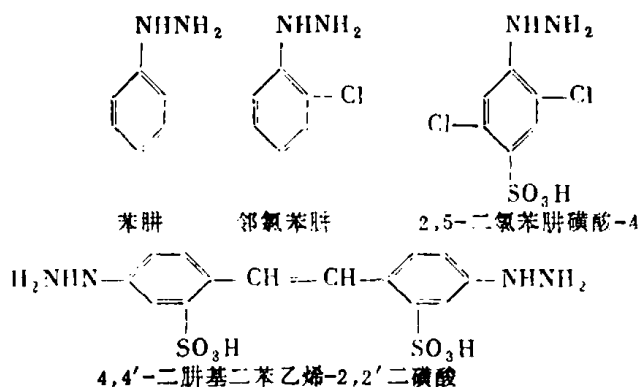


工业上则常常采用 NaHSO_3 作还原剂，其反应历程已在12.2.3中叙述。例如，从对氨基苯磺酸出发，经重氮化、还原，可制得对磺酸苯肼，它是制造含吡唑酮环化合物的中间体。

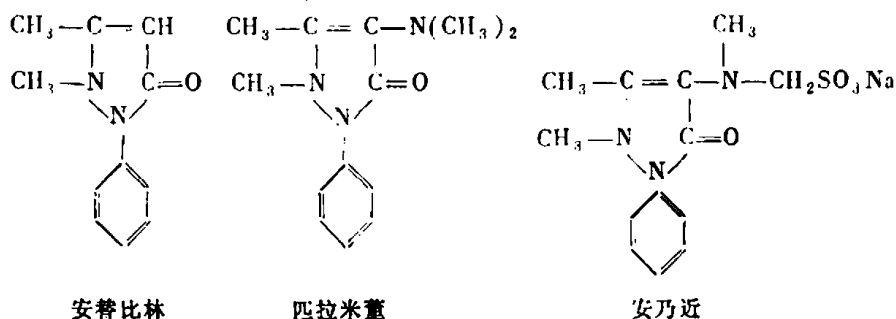


向还原反应器中加水及适量 NaHSO_3 ，用液碱调节 $\text{pH}=6.7\sim 7.0$ ，冷却到16℃，在1.5~2h内加入已制成的对氨基苯磺酸重氮盐悬浮液，在相同条件下继续反应至终点。过滤、酸化，即得到白色对磺酸基苯肼硫酸盐。

采用类似方法可制得一系列其他芳肼。如由苯胺得到苯肼；由邻氯苯胺得到邻氯苯肼；由2,5-二氯苯胺磺酸-4得到2,5-二氯苯肼磺酸-4；由4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸得到4,4'-二肼基二苯乙烯-2,2'-二磺酸等。



由苯肼衍生物出发制得的1-苯基-3-甲基吡唑酮-5衍生物是制备许多医药的中间体。如

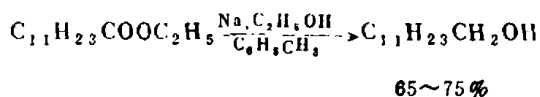
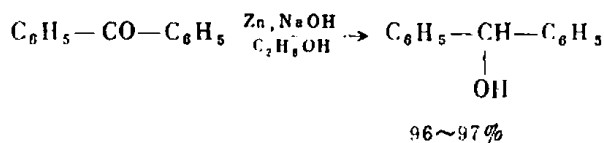
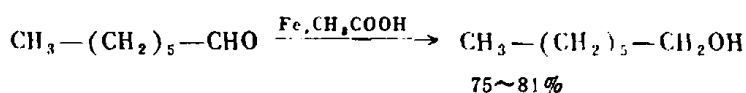


12.5 含氧化合物的还原

12.5.1 醛、酮、酸的还原

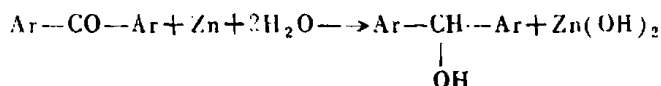
由醛、酮、酸（或酯）还原制取醇或烃类化合物在有机合成中占有重要位置。还原成醇比较容易，而还原到烃则要困难得多。一般由醛、酸（或酯）还原得到的是伯醇，由酮还原得到的是仲醇。常用的还原剂有金属与供质子剂、锌汞齐与盐酸（即克莱门森还原），以及金属氢化物。

金属与供质子剂作为还原剂的组合很多。例如：

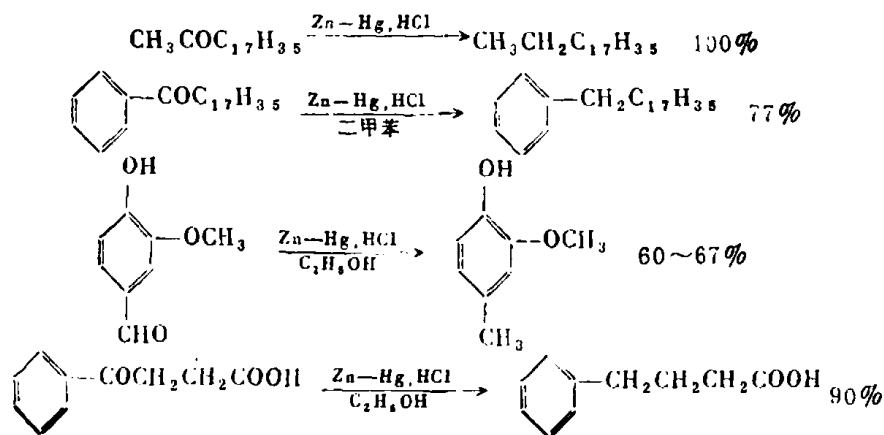


采用相同的方法，由十四酸的酯或十六酸的酯可分别制得十四醇和十六醇。

芳醛与芳酮容易被还原成醇，所用的还原剂有锌、锡、铁等。芳醛的还原比芳酮容易，但酮还原的实用价值更大。常用的还原方法是在锌粉的碱性水溶液或氨溶液中反应，并加入一些乙醇以增加溶解度。



克莱门森还原在合成高分子烷烃、芳烃、高级酚以及多环化合物方面有很多应用，它与用金属及供质子剂还原方法的区别是，金属及供质子剂还原是将羰基还原成羟基，而锌汞齐盐酸还原则是将羰基还原成烃。例如：



从以上例子中可以看到，克莱门森还原可将酮基或醛基还原成烃而并不影响羧基，这种选择还原的性质在有机合成中常常是很有用的。由于反应要求采用浓盐酸作介质，而多数有机化合物难溶于浓盐酸，需要在醋酸、乙醇、二噁烷等有机溶剂存在下进行，因此盐酸与锌汞齐的用量都是大大过量的。不过本法的成本较高，主要用于实验室合成。

金属氢化物作为还原剂的突出优点是选择性好，副产物少，反应速度快，条件温和，并且收率高，因而在有机合成中受到重视。

金属氢化物的种类很多，其中最重要的是氢化铝锂 (LiAlH_4) 和硼氢化钠 (NaBH_4)。

前已指出，金属氢化物的还原作用主要表现在氢负离子对 >C=O 、 >C=N- 、 -N=O 、

-S=O 等极化双键的亲核攻击，对于极化程度较弱的 >C=C< 双键，则一般不能发生反应。金属氢化物还原的特点是能把酸或酸的衍生物方便地还原成醇。表12-7给出某些金属氢化物的还原性能。

表 12-7 某些金属氢化物的还原性能^(*)

基 团	LiAlH_4	LiBH_4	NaBH_4
-COCl	+	+	+
-CHO , -COR	+	+	+
-COOR	+	+	-
-COOH , -CN	+	-	-
-CONR_2	+	-	-
-COO^-	+	-	-

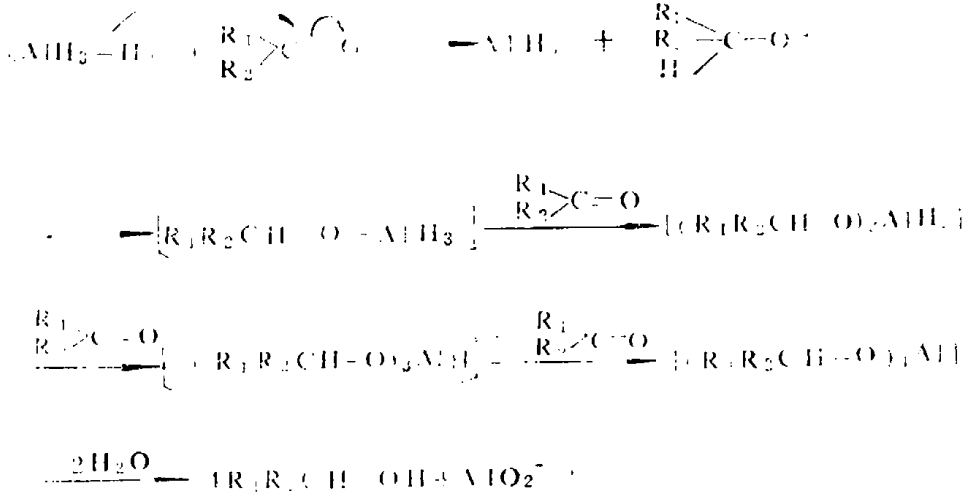
当采用金属氢化物还原时，在含有上列基团的化合物中，腈和酰胺还原得到胺，其余则

还原得到醇。除了羰基化合物以外，氢化铝锂还能将脂肪族硝基化合物和席夫碱还原成胺；将芳香族硝基化合物还原成偶氮化合物；将二硫化物和磺酸衍生物还原成硫醇；将亚砷还原成硫醚。

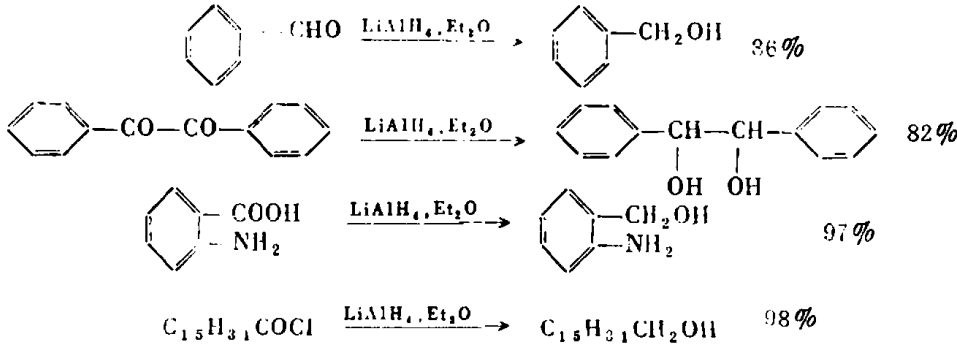
由于金属氢化物还原是通过氢负离子进行的，在反应过程中有可能释放出缺电子的 AlH_3 或 BH_3 。例如，在酸性介质或温度高于 100°C 时，除了亲核攻击以外，还会发生亲电攻击。因此，温度和介质不仅影响反应速度，有时也会影响反应的性质。

金属氢化物中的四个氢原子都具有还原作用，对于氢化铝锂来说，其还原能力依次减弱；而对于硼氢化钠则不然，第一个氢原子的作用较慢，其余氢原子则较易反应。

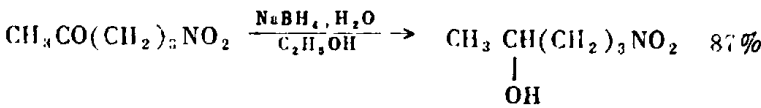
不论是 AlH_4^- 或 BH_4^- ，它们的四个氢原子的还原作用可用通式表示如下：



有必要指出，在选用氢化铝锂为还原剂时，凡是含有活泼氢原子的化合物（包括酸、醇、胺、烯醇等），每一个活泼氢原子要消耗0.25摩尔氢化铝锂，释放出1摩尔氢，这样不仅浪费试剂，甚至使反应难以进行。氢化铝锂的还原反应主要以乙醚为溶剂。例如：

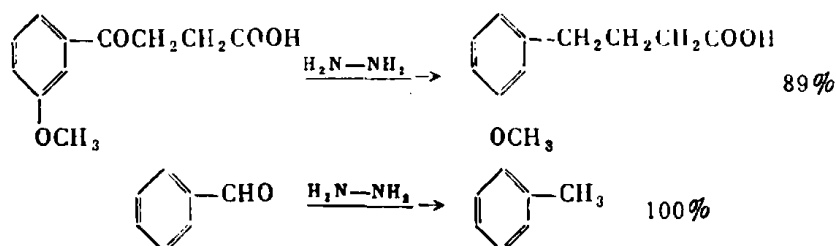


硼氢化钠的反应活泼性较低，在室温不能与水或醇反应，所以可在水、甲醇或乙醇中进行还原。硼氢化钠能较快地还原酰氯和羰基化合物，也可以还原内酯，通常情况下不能还原硝基，因而可作为选择性还原剂。例如：





以肼作还原剂可以将很多醛、酮化合物还原成烃类。我国著名化学家黄鸣龙对于这一类反应曾作出卓越贡献^[84]。例如：

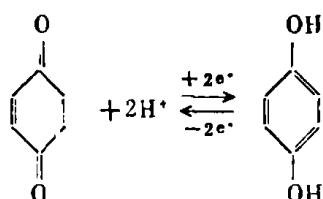


需要指出，由于价格因素的制约，以上所讨论的还原醛、酮、酸的还原方法，多数属于实验室制法，工业上只有在找不到适宜的合成路线时，才考虑选用这种比较昂贵的还原途径。

12.5.2 醌的还原

由醌类还原得到的二元酚（即氢醌）具有重要的实际意义。例如，由1,4-苯醌还原得到的对苯二酚是照相工业和农用化学品的重要中间体；由蒽醌还原得到的蒽酚是合成染料的中间体等。

1,4-苯醌还原为对苯二酚的反应可表示如下：



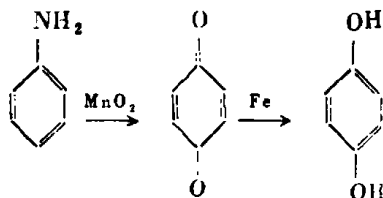
各种醌类还原的难易程度可由其氧化-还原电位高低来进行判断。氧化-还原电位高，意味着形成氢醌时所需的能量多，如邻醌的电位高于对醌，因而较难还原。稠环和杂环的电位较低，当环上存在供电子基团时使电位降低。表12-8给出一些醌类的标准氧化-还原电位^[85]。

表 12-8 一些醌类的标准氧化-还原电位

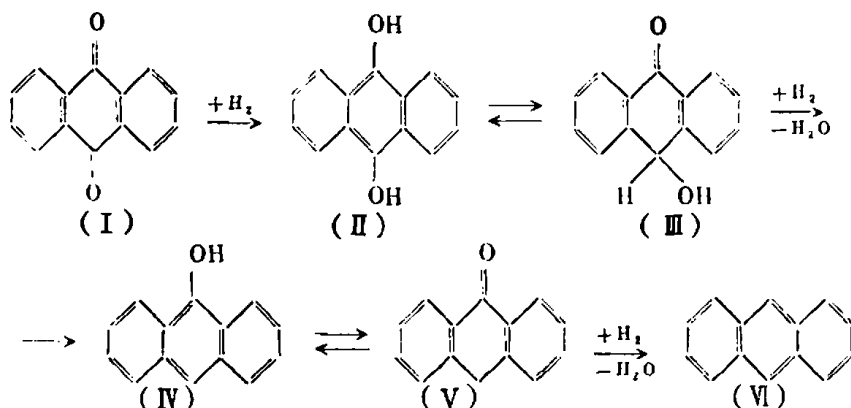
名 称	E°, mV	名 称	E°, mV
1,2-苯醌	783	1,2-蒽醌	490
1,4-苯醌	715(696)	1,4-蒽醌	401
1,2-萘醌	576	9,10-蒽醌	154
1,4-萘醌	484	1,2-菲醌	660
2,6-萘醌	758	1,4-菲醌	523
1,2-萘醌-4-磺酸	630	3,4-菲醌	621
2-甲基-1,4-萘醌	422	9,10-菲醌	416
2-氨基-1,4-萘醌	274	1,6-苊醌	612
2-羟基-1,4-萘醌	362	1,8-苊醌	514
2,3-二氯-1,4-萘醌	499	4,5-苊醌	424

醌 $\rightleftharpoons$ 氢醌平衡常数与氢离子浓度的平方成正比，因此水溶液的pH值高低对氧化-还原电位的影响较大，当pH值改变1个单位时，电位值的改变为59mV。

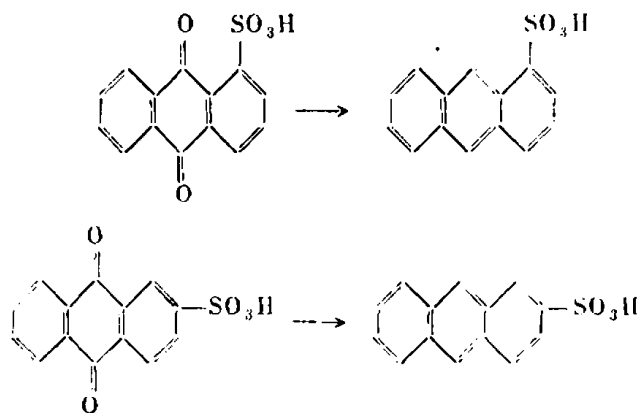
对苯二酚的合成有多条路线^{〔88〕}，我国目前采用的是一条较古老的路线，即以二氧化锰为氧化剂将苯胺氧化成1,4-苯醌，再用铁粉在70~80℃还原1,4-苯醌制得对苯二酚。除了采用铁粉以外，也可采用骨架镍催化加氢还原，或是在稀硫酸介质中进行电化还原。



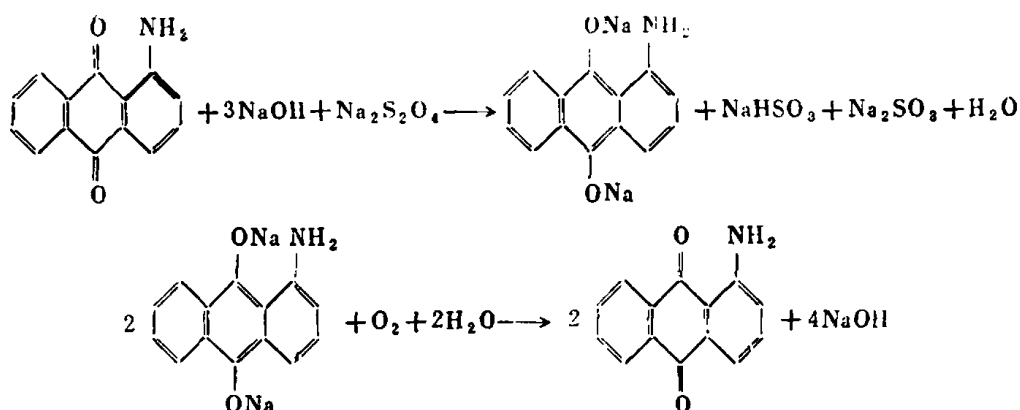
9,10-蒽醌及其衍生物的还原按以下过程进行：



9,10-蒽醌用锌粉在碱性介质中还原很容易生成蒽氢醌(II)，慢慢异构化为10-羟基-9-蒽酮(III)。用锌粉醋酸溶液或是用保险粉和不足量的碱还原10-羟基-9-蒽酮，即顺利生成9-蒽酚(IV)。在酸性介质中(IV)异构化为9-蒽酮(V)。可以以单一结构的形式分离得到(IV)和(V)，但在溶液中二者则处于平衡状态，以何种形态为主，取决于溶剂的性质。在醋酸、吡啶等极性溶剂中，有利于生成烯醇式(IV)；而在丙酮或氯仿中，则有利于生成酮式(V)。在氨水中用锌粉加热还原(V)，即得到蒽(VI)。这一反应的现实意义是能够制取蒽的衍生物，如由1-蒽醌磺酸和2-蒽醌磺酸可分别制得1-蒽磺酸和2-蒽磺酸。

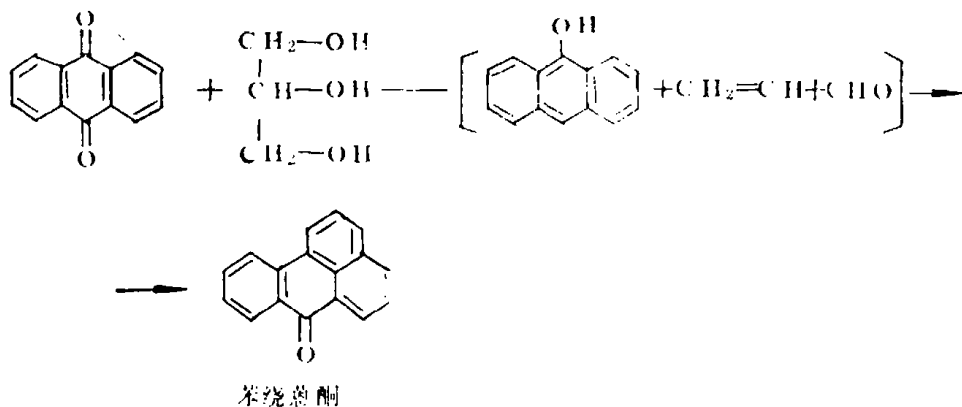


用保险粉精制1-氨基蒽醌即是根据上述反应原理(参看12.3.3.2)，其反应式如下：

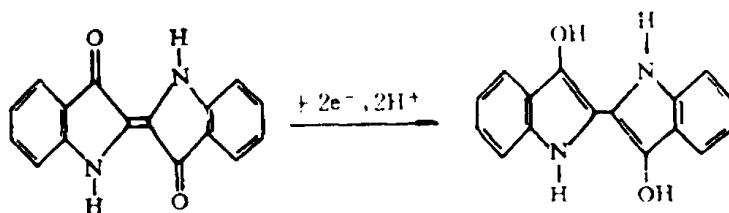


控制还原剂的用量可使1-氨基蒽醌还原成相应的蒽氢醌而进入溶液中，大部分二氨基蒽醌则不溶，过滤，向滤液中通空气氧化便析出精制的1-氨基蒽醌。

9-蒽酚（或其互变异构体9-蒽酮）是由蒽醌制苯绕蒽酮的中间过程。以蒽醌为原料，在硫酸及还原剂的存在下与甘油作用，发生脱氢脱水反应，即可制得苯绕蒽酮。生产上采用较多的还原剂是硫酸铜与锌粉，也有的工厂以细铁粉作还原剂。其反应式如下：

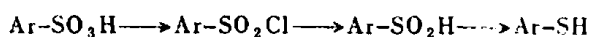


还原染料不溶于水，染色时先要在碱性介质中用还原剂（常用的还原剂是保险粉）将其还原成可溶于水的隐色体，当染料进入纤维后，再在纤维上使之氧化成不溶性染料。例如，靛蓝的还原反应式如下：

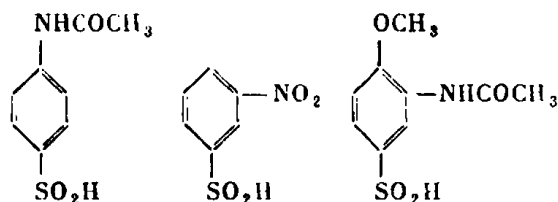


12.6 含硫化合物的还原

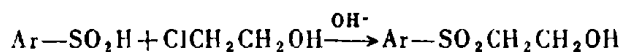
磺酸的还原也像羧酸一样相当困难，因此常常用五氯化磷或氯化亚砷作为反应剂，先将磺酸基转化成磺酰氯，而后再进行还原。还原磺酰氯可依次得到亚磺酸和硫酚。



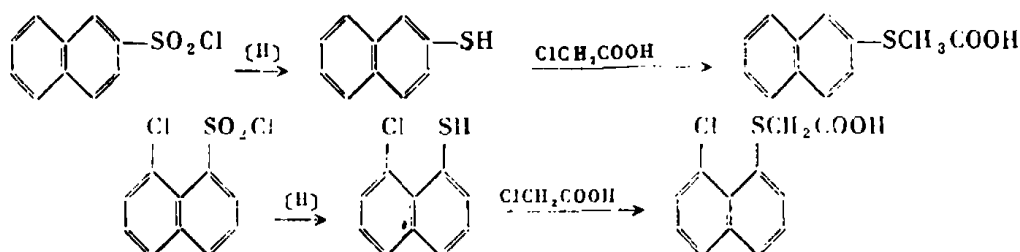
由磺酰氯还原制亚磺酸的还原剂较多,如亚硫酸钠、锌粉等。必须指出,在实际生产上合成亚磺酸所需的磺酰氯,一般并非由磺化合物转化制得,而是以氯磺酸为反应剂,直接向芳环上引入磺酰氯基团。采用这种方法制得的具有实用意义的亚磺酸,可以举出以下一些品种。如:



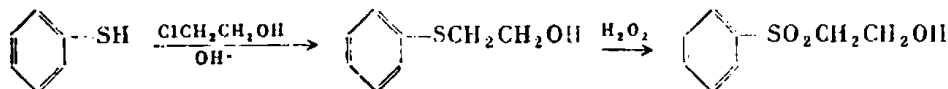
这些亚磺酸在碱性介质中与氯乙醇作用,得到相应的 β -羟乙基磺衍生物,它们都是合成活性染料的重要中间体。



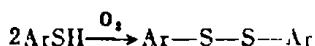
用锌粉在硫酸或浓盐酸中还原芳亚磺酸则得到硫酚;也可以在乙醚介质中用氢化铝锂作还原剂由亚磺酸得到硫酚。例如,由 β -萘磺酰氯得到 β -萘硫酚,再与氯乙酸进行S-烷化反应制得S-(2-萘基)巯基乙酸,它是合成硫靛染料的中间体。采用类似方法可由8-氯-1-萘磺酰氯还原得到8-氯-1-萘硫酚,进一步S-烷化制得S-(8-氯-1-萘基)巯基乙酸。



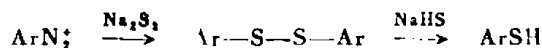
不久前日本专利提出一条将巯基转化成 β -羟乙基磺基的新路线^[67]。方法是令硫酚在氢氧化钠存在下与氯乙醇反应先得到 β -羟乙基苯基硫醚,而后用35% H_2O_2 氧化制得 β -羟乙基苯基磺。



空气中的氧很容易将硫酚氧化成二芳基二硫化物。

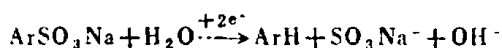


不过多数情况下二芳基二硫化物是由重氮化合物与二硫化钠反应制得。用硫化钠或硫氢化钠还原二硫化物,则可得到硫酚。

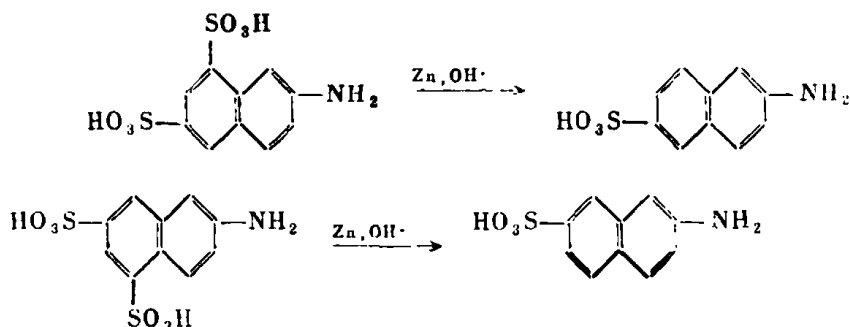


也可以用铁或锌作为还原剂在酸性介质中进行二芳基二硫化物的还原制得硫酚。

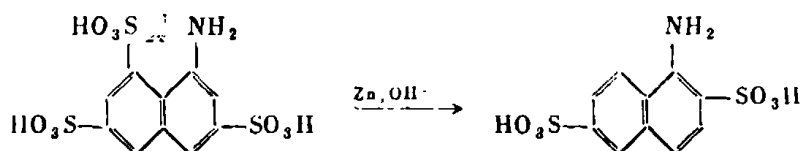
在还原剂作用下,芳磺酸和芳磺酰胺分子中的磺酸基可被氢原子置换,这一反应称为还原脱磺反应。它与第七章中讨论的质子脱磺反应(7.2.3)有所不同。质子脱磺反应是在强酸性介质中进行,而还原脱磺反应则是在碱性或接近中性的介质中进行。后一反应磺酸基带着一对电子从分子中脱落,溶液中得到的是亚硫酸盐负离子。



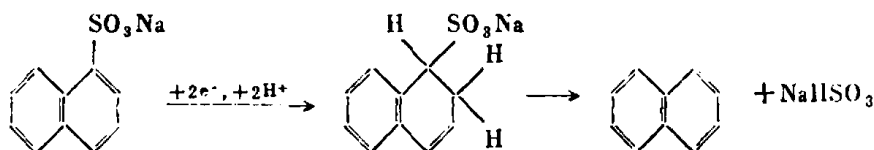
还原脱磺反应在有机合成中有较多的实际应用。例如，可以利用这一反应来除去萘系衍生物环上 α 位的磺酸基，处在 β 位的磺酸基则不受影响，所用的还原剂有Na-Hg或Zn在碱性介质中。采用此方法可以由2-萘胺-6，8-二磺酸得到2-萘胺-6-磺酸：由2-萘胺-5，7-二磺酸得到2-萘胺-7-磺酸。



按照类似的反应条件，还可以由8-氨基萘-1,3,6-三磺酸得到1-氨基萘-3,6-二磺酸，收率93%。



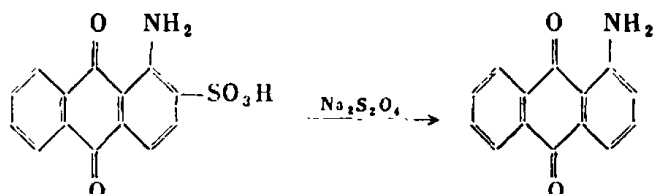
通过对还原脱磺反应条件及其历程的深入研究，其应用范围进一步扩大。例如，采取锌粉与硫酸铜在中性溶液中，或是锌粉与氯化亚锡在碱存在下还原，可明显提高脱磺产品的收率。由反应历程可以证明，它的中间产物是萘环被部分还原，在快速脱去磺酸基后，又恢复为萘环结构和得到亚硫酸盐。



当磺酸基处在 β 位时，亚硫酸盐的脱落比较困难，因而反应将停止在形成二氢萘衍生物阶段，在一定条件下可分离得到此中间产物。

还原脱磺反应也适用于苯系化合物。当磺酸基的邻位或对位存在羧基时，反应较易发生；如果换成氨基，则反应不易进行。

蒽醌系磺酸化合物的还原脱磺反应很容易发生。例如，1-氨基蒽醌-2-磺酸或1-羟基蒽醌-2-磺酸及它们的衍生物，在用保险粉水溶液或水-醇溶液处理时，便可使磺基脱落。



参 考 文 献

主 要 参 考 文 献

- [1] Л. С. Эфрос, М. В. Горелик, Химия и Технология Промежуточных Продуктов, т. 16, Издательство «Химия», 1980.
- [2] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 2, 355~376 (1978).
- [3] 王葆仁, 有机合成反应, 上册, 第二部分, 科学出版社, 1981.
- [4] 唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第六章, 化学工业出版社, 1984.

一 般 参 考 文 献

- [5] Катализаторы Жидкофазной Гидрогенизации, АН Каз. ССРСР, Труды Ин-та Хим. Наук, Том 14 78, Алма-Ата «Наука», 1966.
- [6] Ю. Т. Николаев и др., Хим. Пром., 907 (1974).
- [7] В. П. Шмонина и др., Жур. Общ. Хим., 34, 869 (1964).
- [8] 上海科学技术情报研究所, 国外催化剂发展概况, No. 2, 33 (1974).
- [9] 山中龍雄, 有機合成にすける接触水素化法, 261, 日刊工業新聞社, 1963.
- [10] H. Greenfield, et al, J. Org. Chem., 32, 3670 (1967).
- [11] C. A., 91, 211059 (1979).
- [12] 日公开特許, 昭54-130526.
- [13] 奈良, 科学と工業, 51, No. 8, 304 (1977).
- [14] T. Banerjee, et al, Chem. Ind. (London), 212 (1979).
- [15] R. C. Ryan, et al, J. Mol. Cat. 5, No. 5, 319 (1979).
- [16] Д. А. Тюрenkova и др., Кинетика и Катализа. 14, No. 5, 1358 (1973).
- [17] U. S. P., 3960962 (1976); C. A., 85, 142783 (1976).
- [18] F. S. Dovell, et al, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 224 (1970).
- [19] Н. Н. Овичников и др., Хим. Пром., [3], 215 (1968).
- [20] В. Р., 832153 (1960); C. A., 54, 18435 (1960).
- [21] 大连工学院, 上海染化八厂, 液相加氢还原生产芳胺 (1976).
- [22] D. B. P., 948784; C. A., 53, 4209 (1959).
- [23] В. Р., 821220 (1959); C. A., 54, 7650 (1960).
- [24] C. A., 88, 169729 (1978); C. A., 91, 140620 (1979); C. A., 91, 157597 (1979).
- [25] О. А. Тюрenkova и др., Жур. Физ. Хим. 47, 1052 (1973).
- [26] 俞飞白, 李树德, 染料工业, [2], 11 (1980).
- [27] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 2, 360 (1978).
- [28] M. Freifelder, Practical Catalytic Hydrogenation, 168~205, New York, Wiley Interscience, 1971.
- [29] И. М. Сосонкин и др., Жур. Орг. Хим., 15, No. 7, 1559 (1979).
- [30] Layer, Edwards, et al, Syn. Commun., 12, No. 9, 691 (1982).
- [31] Ullmann, Encyclopedia der Technische Chemie, Band 7, 567 (1974).
- [32] Hydrocarbon Proc., 55, No. 6, Const. Box., 28 (1976).
- [33] L. F. Albright, et al, Chem. Eng., 74, No. 23, 251 (1967).
- [34] Ger. Offen, 1809711 (1968); C. A., 71, 101505 (1969).

- [35] H. H. 伏洛茹卓夫, 钱启渭等译, 中间体及染料合成原理, 第4版, 234, 高教出版社, 1959.
- [36] H. Gans, *Hydrocarbon Proc.*, 11, 145 (1976) .
- [37] J. Wisniak, et al, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, No.1, 44 (1984) .
- [38] U. S. S. R., 685661 (1979) ; C. A., 92, 22232 (1980) .
- [39] U. S. S. R., 525304 (1984) ; C. A., 101, 72409 (1984) .
- [40] B. P., 1452466 (1975) ; C. A., 86, 89365 (1977) .
- [41] Indian 139696 (1976) ; C.A., 92, 94042 (1980) .
- [42] P. H. Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., 183, McGraw Hill Book Company, 1958.
- [43] Z. Busowa, D. Chrstor, *Z. Phys. Chem.*, 120, 89 (1980) .
- [44] 姚蒙正等, 大连工学院学报, 26, No.1, 23 (1987) .
- [45] Jiri Terc, *Chemický Průmysl*, 31, No. 56, 20 (1981) .
- [46] 孙权一, 化学通报, [3], 148 (1980) .
- [47] D. S. Wulfman, C. F. Cooper, *Synthesis*, 924 (1978) .
- [48] D. C. Owsley, J. J. Bloomfield, *Synthesis*, 118 (1977) .
- [49] Ger. Offen, 2930754 (1981) ; C. A., 94, 208532 (1981) .
- [50] Ger. Offen, 2855427 (1979) ; C. A., 92, 41643 (1980) .
- [51] 姚蒙正, 张若衡, 化工进展, [4], 19 (1984) .
- [52] H. M. Wuest, et al, *Rec. Trav. Chim.*, 78, 226 (1959) .
- [53] 苗蔚荣, 大连工学院学报, 20 (增刊2), 61 (1981) .
- [54] 朱国诚, 染料工业, [4], 10 (1985) .
- [55] B. P., 1545782 (1979) ; B. P., 1546087 (1979) .
- [56] a. 日公开特許, 昭55-85554; Eur. P., 45459 (1982) ;
b. 夏振宗, 染料工业, [1], 24 (1989) .
- [57] O. J. Cope, et al, *Can. J. Chem.*, 39, 1695 (1961) .
- [58] Y. Ogata, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2459 (1960) .
- [59] O. J. Cope, et al, *Can. J. Chem.*, 40, 2317 (1962) .
- [60] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 3, 129, Academic Press, 1970.
- [61] 张若衡, 姚蒙正, 大连工学院学报, 24, No. 2, 71 (1985) .
- [62] H. H. Hogdon, *J. Chem. Soc.*, 75 (1944) .
- [63] B. A. Концакин, *Жур. Орг.Хим.*, 19, No. 7 1555 (1983) .
- [64] Rom. P., 74838 (1980) ; C. A., 99, 122014 (1983) .
- [65] 王书金, 第三届染料技术会议报告专辑, 176, 化学工业出版社, 1958.
- [66] Pol. P. 86368 (1976) ; Pol. P. 105581 (1979) .
- [67] 翁绍琳, 染料工业生产中的技术问题, 1986, 大连 (未发表) .
- [68] Ger. Offen, 2334276 (1975) .
- [69] 日公开特許, 昭50-84635; 昭50-134026; 昭50-134027.
- [70] 四川染料厂, 染料工业, [1], 15 (1977) .
- [71] 日公开特許, 昭56-25130.
- [72] 上仲搏著, 张鹤译, 染料工业, [6], 51 (1983) .
- [73] Г. А. Тимохин и др., *Хим. Пром.*, 258 (1966) .
- [74] Pol. P., 99773 (1978) .
- [75] И. И. Воронцов, *Полупродукты Анилинокрасочной Промышленности*, с. 370, Гоехи-

издат. 1955.

- [76] 陈敏元, 染料工业, [1], 16 (1982) .
- [77] Indian P., 143584 (1977) .
- [78] Indian P., 142314 (1977) .
- [79] U. S. S. R., 988808 (1983)
- [80] P. L. Shanna, et al, Electrochim. Acta, 25, No. 5, 683 (1980) ;
C. A., 93, 113634 (1980) .
- [81] 四川省化工研究所, 安阳市染料助剂厂, 河南化工, [2], 10 (1985) .
- [82] 世界精细化工手册, 续编, 1030, 化工部科技情报研究所, 1986.
- [83] 同文献3, 132.
- [84] 同文献3, 239.
- [85] 同文献1, 459.
- [86] 世界精细化工手册, 599, 煤炭工业出版社, 1982.
- [87] 日公开特許, 昭60-123461.

第十三章 氨 解

13.1 概 述

氨解反应是指含各种不同官能团的有机化合物在氨的作用下生成胺类的过程。引申而言,也包括以伯胺和仲胺为胺化剂的反应。在这一广义定义下将讨论伯、仲、叔胺类化合物的合成原理及其工业实践。

合成胺类的方法很多,按反应的类型分,可分为还原、氨解、水解、加成和重排五条路线。

(1) 还原 利用还原反应由含氮化合物合成胺是最重要的合成路线。例如,在还原剂存在下,可以顺利地将硝基化合物、肼、腈、酰胺等各种含C—N键的化合物还原成胺。详见第六章与第十二章。

(2) 氨解 含各种不同官能团的有机化合物通过与氨或胺的氨解反应,例如,卤基氨解、醇或酚氨解、硝基氨解、磺酸基氨解、以及芳环上的直接氨解等,可以合成得到伯、仲、叔胺。

(3) 水解 通过异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯,以及N-取代酰亚胺的水解,可以得到纯伯胺。

(4) 加成 不饱和化合物与氨或胺反应是合成胺类的一种简便方法。例如,含氧或氮的小环化合物很易与氨或胺反应,得到的是 α -羟基胺或二元胺。

(5) 重排 通过重排反应制胺也是一条较重要的合成路线。例如,利用霍夫曼反应进行酰胺的重排。

氨水和液氨是进行氨解反应最重要的胺化剂。有时也将氨溶解于有机溶剂中或是由固体化合物(尿素、铵盐)在反应过程中释放出氨来。应用得最广泛的是氨水,它的优点是来源方便,适用面广,许多化合物如磺酸化合物、铜盐催化剂等均可溶于其中,不足之处是有机氯化物在氨水中的溶解度较小,以及产生少量水解副反应。表13-1是在0.1MPa压力下氨在水中的溶解度数据。

表 13-1 氨在水中的溶解度(0.1MPa)

温 度, $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
g NH_3 /100g溶液	47.4	40.7	34.1	29.0	25.3	22.1	19.3	16.2	13.3	10.2

水或其他溶剂的存在,对于在氨的临界温度(131°C)以上进行的氨解反应起重要作用。例如,在封管中进行2-氨基蒽醌的氨解反应时,悬浮的颗粒与气态氨不能反应,而与氨水则能够发生反应。

当升高氨水温度时,水的分压要比氨的分压增加得更快,换句话说,提高温度将导致水蒸气的活度增大,从而使生成酚的副产物增多^[40],因此生产上往往采用较浓的氨水作反应

剂，以适当降低反应温度。

各种脂肪胺和芳香胺具有十分广泛的用途。例如，由脂肪酸与胺构成的铵盐可用作缓蚀剂和矿石浮选剂；不少季胺盐是优良的阳离子表面活性剂或相转移催化剂；胺与环氧乙烷反应可合成得到非离子表面活性剂；某些芳胺经光气化反应制成的异氰酸酯，是合成聚氨酯的重要单体；等等。

13.2 氨解动力学与反应历程

13.2.1 脂肪族化合物氨解动力学与反应历程

氨与有机化合物的反应总是采用过量的配比，反应前后氨的浓度变化较小，因而常常可以按假一级反应处理，而实际上这是一个二级反应。即

$$\frac{dc}{dt} = kcc'$$

式中 c 与 c' 表示两种试剂的浓度， k 是速度常数。

我们知道，当进行酯的氨解时，几乎仅得到酰胺一种产物；而将脂肪醇与氨反应则得到伯、仲、叔胺的平衡混合物，因而研究得较多的是酯类氨解动力学。酯氨解的反应式如下：



当有水存在时产生少部分水解副反应。烷基的结构对氨解反应速度的影响很大，烷基或芳基的分子量越大，结构越复杂，则氨解速度越慢。表13-2是各种醋酸酯在进行氨解时的相对速度〔46〕。

表 13-2 醋酸酯氨解的相对反应速度(25℃)(以醋酸甲酯为基准)

酯	100h	300h
醋酸苯酯	1365.0	1443.0
醋酸乙烯酯	909.0	957.0
醋酸甲酯	1.000	1.000
醋酸苄酯	0.649	0.678
醋酸乙酯	0.358	0.300
醋酸正丁酯	0.185	0.149
醋酸异丁酯	0.136	0.109
醋酸叔丁酯	0.0750	0.0643

乙二醇是进行酯氨解的较好的催化剂，它的作用是能形成环状氢键结构。

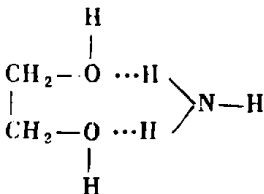
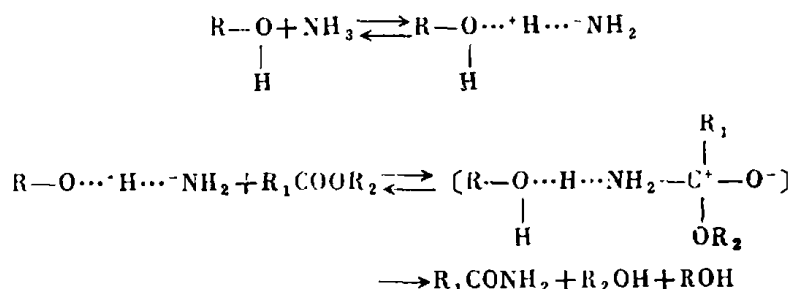
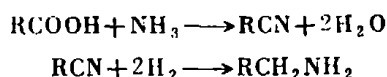


表13-2所测得的氨解相对速度数据，与下面给出的反应历程是一致的。

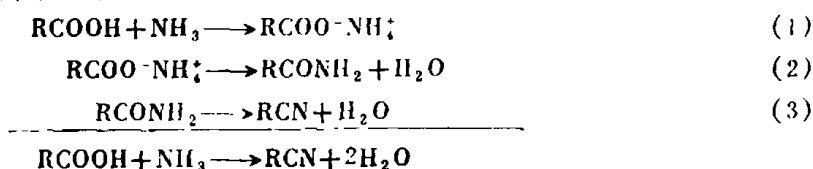


ROH代表含羟基催化剂，R₁和R₂表示酯中的脂肪烃或芳烃基团。

脂肪酸氢氨解制胺包括以下两步反应：



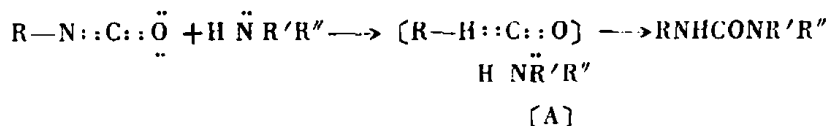
其中，羧酸氨解制腈的历程如下：



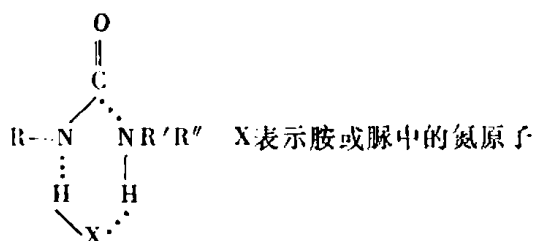
第三步酰胺脱水是反应速度的控制步骤，对于液相反应而言，第三步反应速度要只相当第一步和第二步反应的1/50~1/100。

不同的伯胺与异氰酸苯酯的加成速率差别较大，如烷胺的活泼性比氨高8~10倍，而苯胺的活泼性仅是氨的二分之一^[46]。

异氰酸酯氨解反应的第一步是，由胺中氮原子上的未成对电子攻击异氰酸酯分子中带正电性的碳原子，得到的复合物〔A〕，再通过将胺分子中的氢转移到异氰酸酯的氧或氮原子上而生成脲，氢的转移是反应速度的控制阶段。



胺和产物脲都对此反应有催化作用，所以这是一个自催化反应。其催化原理在于可形成六元环络合物，从而有利于氢的转移。



13.2.2 芳香族化合物氨解动力学与反应历程

13.2.2.1 氨基置换卤原子

(1) 非催化氨解 氨基置换卤原子的反应大多在水相中进行，芳香卤化物在氨水中的溶解度随着氨的浓度和温度的增高而增大。例如，氯苯在29%氨水中160℃时的溶解度约为5%，在200℃时增大到13%，然而在20%氨水中200℃时的溶解度只有6.4%^[5]。

对（或邻）硝基氯苯的氨解反应速度与氨的浓度及氯衍生物的浓度成正比，当氨水大大过量时可按假一级反应处理⁽⁶⁾。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)c \quad (13-1)$$

式中 a ——硝基氯苯的初始浓度，mol/L；
 c ——氨的浓度，mol/L；
 x —— t 分钟后硝基氯苯的浓度减少，mol/L；
 k ——反应速度常数，L/mol·min。

将式（13-1）积分，得到

$$k = \frac{1}{tc} \ln \frac{a}{a-x} \quad (13-2)$$

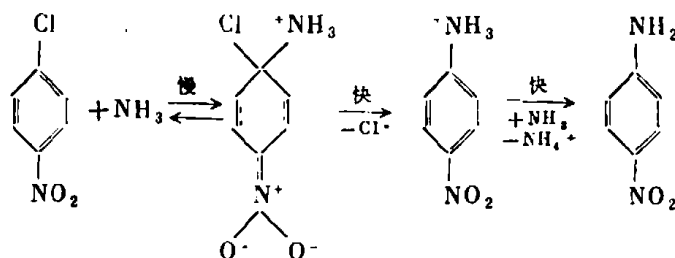
对（或邻）硝基氯苯氨解的速度常数与温度的关系，分别服从式（13-3）与（13-4）。

$$\log k_{\text{对}} = 7.24 - \frac{4681}{T} \pm 0.01 \quad (13-3)$$

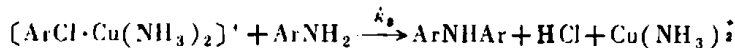
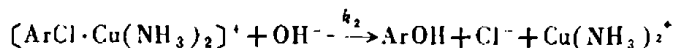
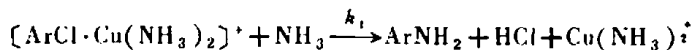
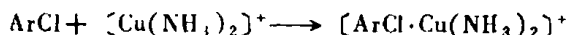
$$\log k_{\text{邻}} = 7.20 - \frac{4482}{T} \pm 0.01 \quad (13-4)$$

式中 T ——绝对温度，K。

非催化氨解的反应历程如下：



（2）催化氨解 加入铜催化剂有利于芳香氯化物的氨解反应。根据动力学研究，反应速度与铜催化剂及芳香氯化物的浓度成正比，而与氨的浓度无关。

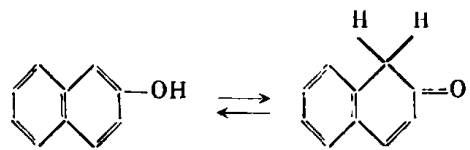


上式中铜离子与芳香氯化物形成中间络合物是反应速度的控制阶段，主、副产物之比则与氨、 OH^- 以及芳胺的浓度有关；增加氨的浓度可降低副产酚的生成，增加氨的用量，则有利于减少二芳胺的产生。

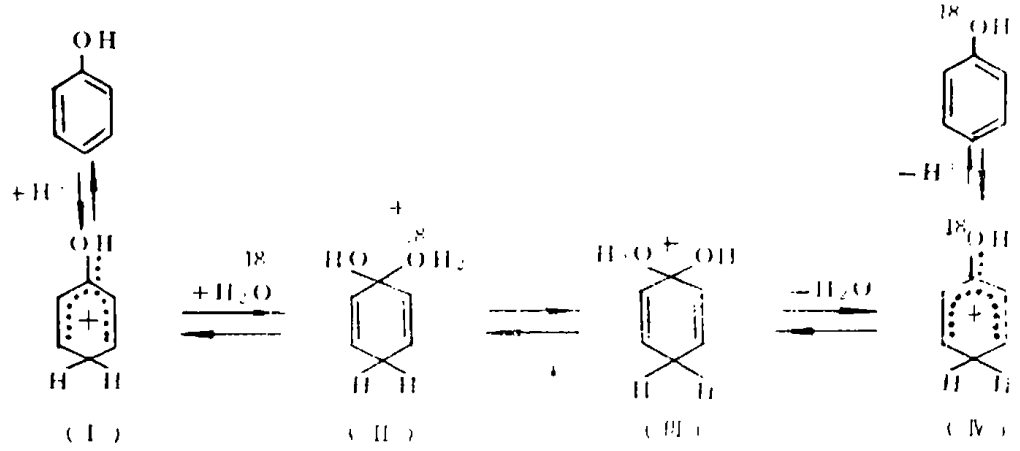
当氯苯用 KNH_2 在液氨中进行氨解时，属于苯炔历程，见2.4.5。

13.2.2.2 氨基置换羟基 羟基被置换成氨基的难易程度与羟基转化成酮式的难易程度

有关。例如，2-萘酚存在以下平衡。



一般来说，转化成酮式的倾向性越大，则氨解反应越容易发生。羟基转化成酮式的倾向性大小，可以利用在盐酸水溶液中 ^{18}O 的同位素变换百分数高低来判断。以苯酚为例，其同位素变换过程如下式所示^[3]：



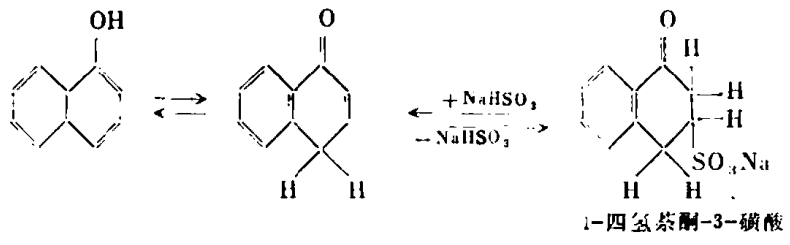
通过质子亲电攻击生成 σ 络合物（I）， H_2^{18}O 作为亲核试剂与其发生反应生成环己烯衍生物（II），经质子变换得到（III），继续脱去水分子和质子生成含 ^{18}O 的苯酚。上述反应可以推广到在酸催化下的其他亲核取代反应，其中也包括氨解反应。表13-3是各种酚类的同位素交换数据^[3]。

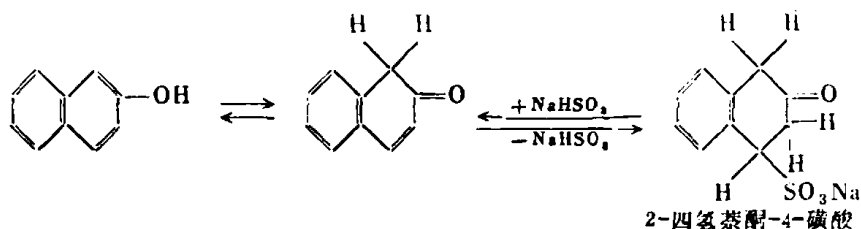
表 13-3 不同酚类的同位素交换数据(10mol/L·HCl,在浓缩 ^{18}O 的水中)

酚 类	同 位 素 交 换, %		
	110℃, 24h	180℃, 6h	180℃, 24h
苯 酚	0	33.3	93.0
间苯二酚	30.0	57.9	—
1-萘酚	41.5	59.7	61.1
2-萘酚	35.1	63.2	66.7

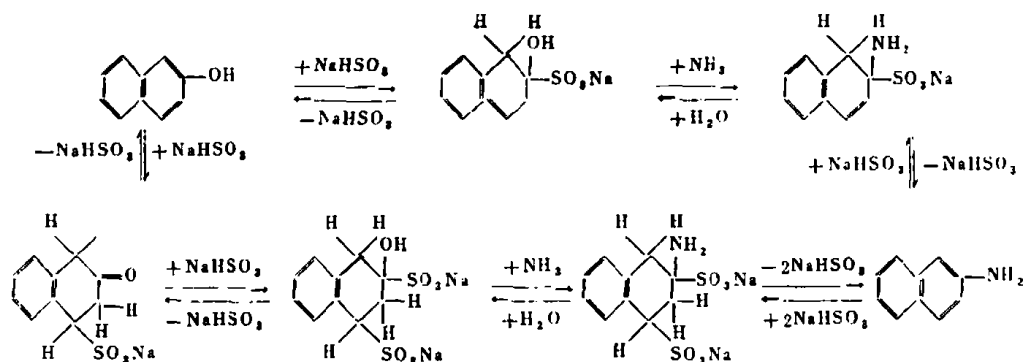
表中数据表明间苯二酚，1-萘酚和2-萘酚的同位素交换速度明显大于苯酚，它们进行氨解反应应当比苯酚容易，这一结论与实验事实是一致的。

萘系羟基衍生物在亚硫酸盐存在下转变为氨基衍生物的反应，称作布赫勒反应（Bucherer reaction）。通过红外光谱测定，证明1-萘酚和2-萘酚能与 NaHSO_3 作用生成以下加成产物。



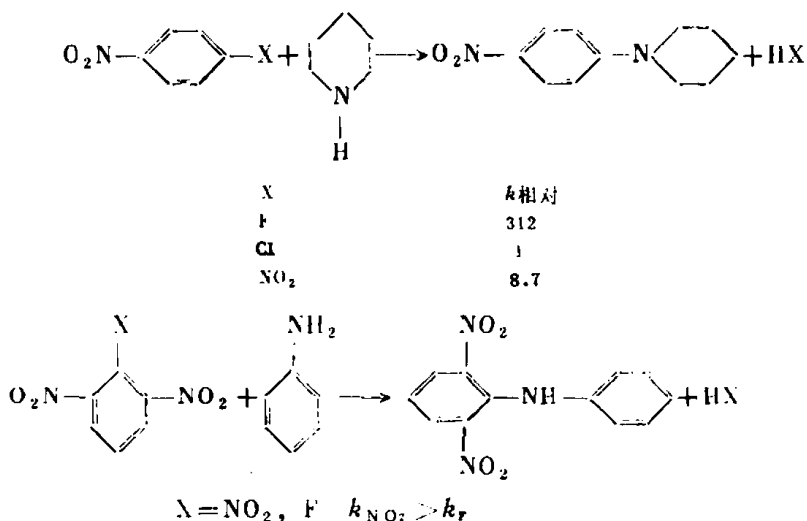


根据动力学研究，1-萘酚-5-磺酸在亚硫酸盐存在下的氨解速度，与羟基物浓度的一次方和亚硫酸盐浓度的二次方成正比，2-萘酚在相似条件下氨解，则反应速度与各自浓度的一次方成正比。此外，已知醛和酮的亚硫酸氢钠衍生物，其羟基和磺酸基连接在同一碳原子上。根据以上实验事实，提出2-萘酚在亚硫酸盐存在下的可能反应历程〔7〕。



反应循两条途径进行，一条要求1分子NaHSO₃，另一条要求2分子NaHSO₃。

13.2.2.3 氨基置换硝基 近年来利用硝基作为离去基团在有机合成中的应用发展较快〔8,9〕。这是因为向芳环上引入硝基的方法早已成熟，它作为离去基团被其他亲核质点置换的活泼性与卤化物相似。例如：

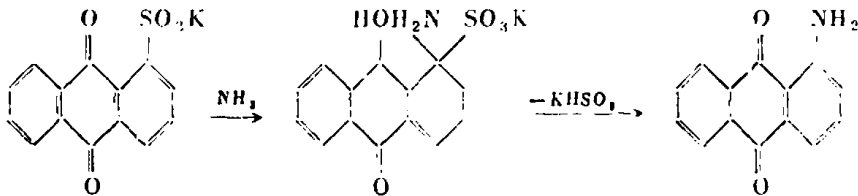


以上例子表明硝基作为离去基团的活泼性明显大于氯，与氟则互有高低。

氨基置换硝基的反应按加成-消除历程进行〔10〕。亲核试剂Y⁻先加成到芳环上形成环己二烯负离子中间体（即迈森海麦尔络合物），然后消去硝基而完成反应（参看2.4.5）。硝

基苯、硝基甲苯等未被活化的硝基不能作为离去基团发生亲核取代反应。

13.2.2.4 氨基置换磺酸基 蒽醌环上的磺酸基由于受到羰基的活化作用，容易被氨基置换，其历程如下：



反应中生成的亚硫酸氢盐能与反应产物作用，使产品的质量 and 收率下降，要求加入温和的氧化剂，将亚硫酸盐氧化成硫酸盐，常用的氧化剂是间硝基苯磺酸钠。

苯系和萘系磺酸化合物，尤其是当环上不含吸电子取代基时，氨解反应困难得多，需采用氨基钠和液氨在加压加热条件下反应。它属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代历程^[11,12]，反应通式是：

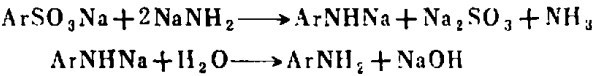


表13-4是以氨基钠为反应剂时的部分反应实例。

表 13-4 取代基对芳磺酸盐氨解的影响

磺 酸 盐	温度，℃	转化率，%	生 成 物	收率，%
1-萘磺酸	80	76.4	1-萘胺	75.8
1,5-萘二磺酸	80	79.4	1-萘胺-5-磺酸	78.5
苯磺酸	100	93.1	苯 胺	84.5
对苯二磺酸	80	95.6	对氨基苯磺酸	94.6

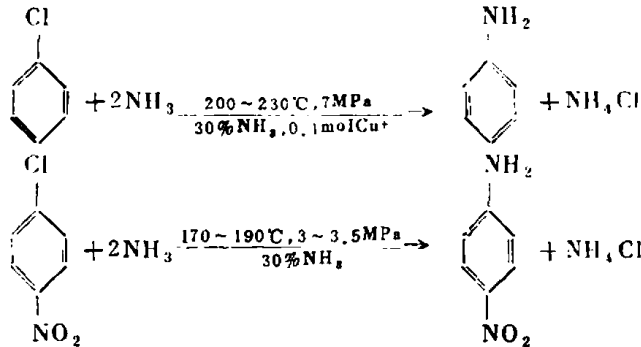
13.3 影 响 因 素

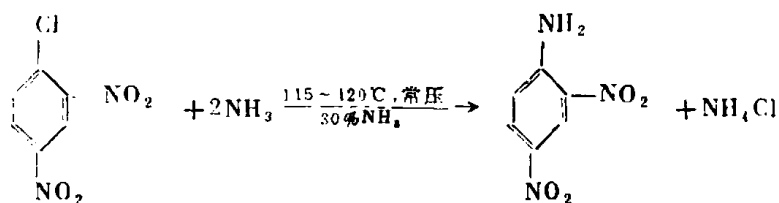
影响氨解的物理及化学因素很多，主要包括卤化物的性质、搅拌、氨水浓度与用量以及温度。

13.3.1 卤化物的性质

工业上采用的卤化物几乎都是氯化物和溴化物。根据卤原子的活泼性以及卤化物的生成热数据，都证明溴的置换比氯容易。例如，在不加催化剂时溴蒽醌的活泼性大约是氯蒽醌的2倍，当4-溴氯苯用氨水在120℃反应10h，只有溴原子被置换成氨基。

当芳环上含有吸电子基团时，氨解反应较易进行。例如：





13.3.2 搅拌

在液相氨解反应中，反应速度与搅拌效果常常密切相关。在无搅拌时比重较大的不溶性有机作用物沉积在反应器底部，反应将仅在两相界面发生。因此对于间歇设备都要求安装有效的搅拌装置，连续管式反应器则要求控制流速使反应物料呈湍流状态。

对于作用物在氨水中难溶的氨解反应，在无搅拌时反应实际不进行，轻微的搅拌反应速度即有明显提高；对于可溶性物质的氨解，则搅拌的重要性降低。

13.3.3 氨水浓度与用量

每摩尔有机氯化物氨解时，氨的理论需要量是2摩尔，实际远大于此值。这是因为加大氨水用量可以增加作用物在氨水中的溶解量，改进流动性，减少仲胺副产物以及降低对设备的腐蚀，但用量过多，会增加回收负荷和降低生产能力。一般间歇氨解的氨用量是6~15mol，连续氨解大约为10~17mol。

选用比较浓的氨水是有利的，其优点可归纳为：氨解较快，转化成伯胺较完全，副产物较少，可选用较低的反应温度以及生产能力较大等。但也应当指出，由于氨在水中的溶解度受到限制（见表13-1），配制高浓度氨水是麻烦的，往往需要向反应器中加一部分液氨；同时在相同温度下，氨的浓度越高，其蒸汽压越大，因此实际生产中还应根据氨解的难易程度以及设备的耐压能力确定氨水的浓度。

13.3.4 温度

提高温度可以增加有机作用物在氨水中的溶解度和加快反应速度，并对缩短反应时间有利；但是温度过高，会增加副反应，甚至出现焦化现象，同时压力也将升高。

氨解反应是一个放热反应，其反应热约为93.8kJ/mol。如果反应速度过快，将使反应热的移除发生困难，因此对于每一个具体氨解反应都规定有最高允许温度。例如，图13-1是邻硝基氯苯的氨解速度常数与温度的关系。邻硝基苯胺在270℃发生分解，因此连续氨解温度不允许超过240℃^[13,14]。

对于有机氯化物的氨解，温度还会影响介质的pH值。由图13-2可以看到28%NH₃在180℃时

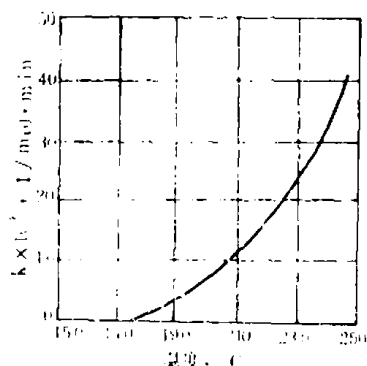


图 13-1 邻硝基氯苯的氨解速度常数曲线

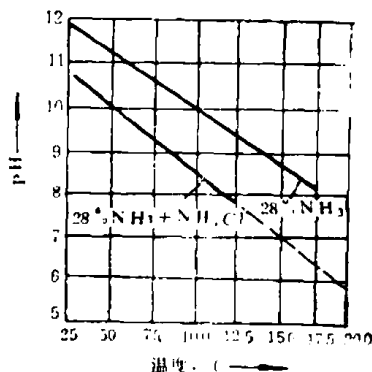


图 13-2 氨水的pH值与温度的关系

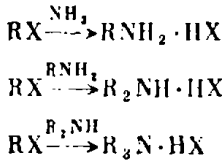
的pH=8,在有氯化铵存在时,则pH降为6.3^[15]。因此从防腐观点考虑,在采用碳钢材质的高压釜中进行间歇氨解时,温度应低于175~190℃;在不锈钢管式反应器中进行连续氨解,可允许在较高温度下反应。

13.4 氨解方法

用氨解法制胺常常可以简化工艺,降低成本,改进产品质量和减少三废,近年来其重要性日益增加,应用范围不断扩大。此外,通过水解、加成和重排反应制胺,工业上也有一定的应用。本节将对这些氨解方法作简要介绍。

13.4.1 卤代烃氨解

卤烷与氨、伯胺或仲胺的反应是合成胺的一条重要路线。由于脂肪胺的碱性大于氨,反应生成的胺容易与卤烷继续反应,因此用本方法合成脂肪胺时,得到的常常是混合胺。



一般来说,小分子量的卤烷进行氨解反应比较容易,可以用氨水作胺化剂。大分子量卤烷的活泼性较低,要求用氨的醇溶液或液氨作胺化剂。卤烷的活泼顺序是 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。当叔卤代烷氨解时,由于空间位阻的缘故,将同时发生消除反应,副生成大量烯烃。因此,一般不宜采用叔卤代烷氨解路线制叔胺。另外,由于得到的是伯胺、仲胺与叔胺的混合物,要求庞大的分离系统,而且必须有廉价的原料卤烷,因此除乙二胺等少数品种外,多数脂肪胺产品已不采用这条路线生产。

芳香卤化物的氨解反应比卤烷困难得多,往往需要强烈的条件(高温,催化剂和强胺化剂)才能进行反应。芳环上带有吸电子基团时反应容易得多,这时氟的取代速度远远超过氯和溴,反应的活泼顺序是 $\text{F} > \text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$ 。这是因为亲核试剂加成形成 σ 络合物是反应速度的控制阶段,氟的电负性最强,最容易形成 σ 络合物。

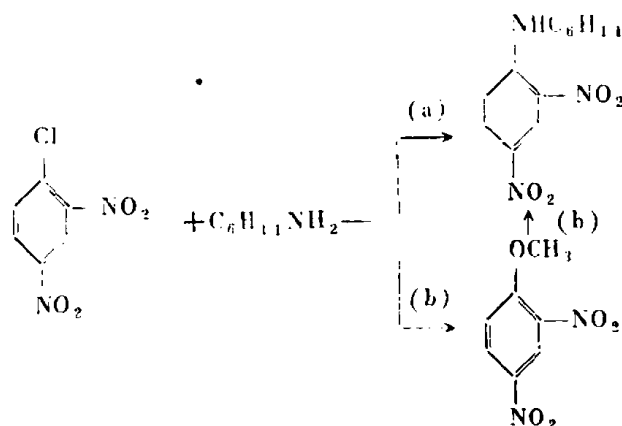
2,4-二硝基-1-卤苯中的卤原子要比相应的苯衍生物活泼(表13-5),这是因为参加反应时卤原子形成过渡态所失去的共振能较小,其反应活化能较低的缘故^[3]。

表 13-5 2,4-二硝基-1-卤苯和2,4-二硝基卤苯与苯胺的反应速度比较^①

卤原子	$k \cdot 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$		$\frac{k_{\text{萘}}}{k_{\text{苯}}}$
	2,4-二硝基-1-卤苯	2,4-二硝基卤苯	
I	224	1.31	171
Br	479	4.06	118
Cl	437	2.69	162
F	1910	168	11.3

① 在乙醇中50℃。

当卤代衍生物在醇介质中氨解时,部分反应可能是通过醇解的中间阶段,即反应循(a)、(b)两条途径进行,其中(b)途径先发生醇解,而后再进行甲氧基置换^[3]。

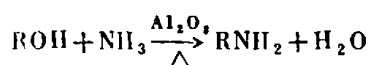


溶剂的性质对多卤蒽醌的氨解产物结构有重要的影响。例如，1, 2, 3, 4-四氟蒽醌与氢化吡啶在苯（非极性溶剂）中80℃反应，得到86% 1-氢化吡啶基衍生物；改用二甲基亚砜作溶剂（极性溶剂），则得到82% 2-氢化吡啶基衍生物⁽⁸⁾。

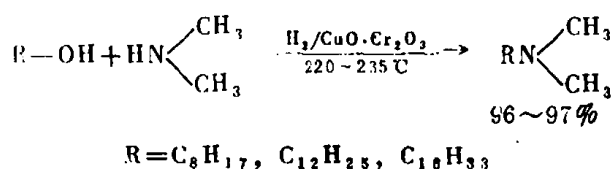
由此可见，卤化物的结构以及反应条件，对氨解反应速度和所得到产物的结构有重要的影响。在选择氨解方法时所必须考虑这个因素。

13.4.2 醇与酚的氨解

13.4.2.1 醇类的氨解 大多数情况下醇的氨解要求较强烈的反应条件，需要加入催化剂（如 Al_2O_3 ）和较高的反应温度。



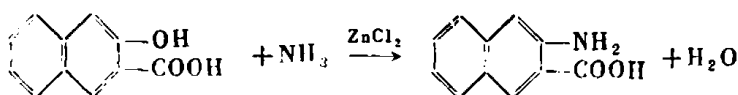
通常情况下，得到的反应产物也是伯、仲、叔胺的混合物。采用过量的醇，生成较多的叔胺；采用过量的氨，则生成较多的伯胺。除了 Al_2O_3 以外，也可选用其他催化剂。例如，在 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂及氢气的存在下，一些长链醇与二甲胺反应可得到高收率的叔胺⁽¹¹⁾。



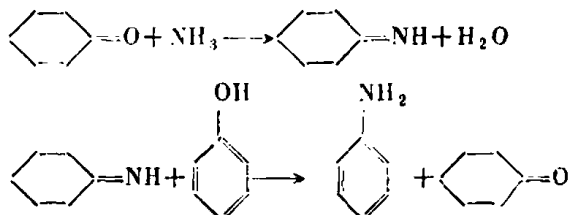
许多重要的低级脂肪胺即是通过相应的醇氨解制得的。例如由甲醇制得甲胺（见13.5.1.1）。

13.4.2.2 酚类的氨解 酚类的氨解方法与其结构有密切关系。不含活化取代基的苯系单羟基化合物的氨解，要求十分剧烈的反应条件。例如，间甲酚与氯化铵在350℃在压力下反应2h，得到等量的间甲苯胺和双间甲苯胺，其转化率仅35%。由苯酚制苯胺的新工艺始于1947年，直到1970年才投入大型生产，称为赫尔康（Halcon）合成苯胺法，将在13.5.4中介绍。从这以后，其他苯系羟基化合物的氨解也取得较多进展。例如，由间甲酚在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂存在下气相氨解，即可制得间甲苯胺^(16, 17)。

2-羟基萘-3-甲酸与氨水及氯化锌在高压釜中195℃反应36h，得到2-氨基萘-3-甲酸，收率66~70%。



苯酚与环己酮的混合物，在Pd-C催化剂存在下与氨水反应，可得到较高收率的苯胺。



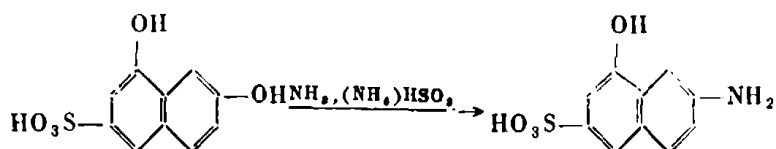
萘系羟基衍生物在亚硫酸盐存在下氨解得到氨基衍生物的反应，即布赫勒反应，适用于许多萘胺磺酸化化合物的制备。通过大量实践总结出以下规律。

(1) 当羟基处于萘环1-位，在2-位或3-位上存在磺酸基时，氨解难以进行；在4-位存在磺酸基，则反应容易进行。

(2) 当羟基处于萘环2-位，在3-位或4-位上存在磺酸基时，氨解难以进行；在1-位存在磺酸基时，则反应容易进行。

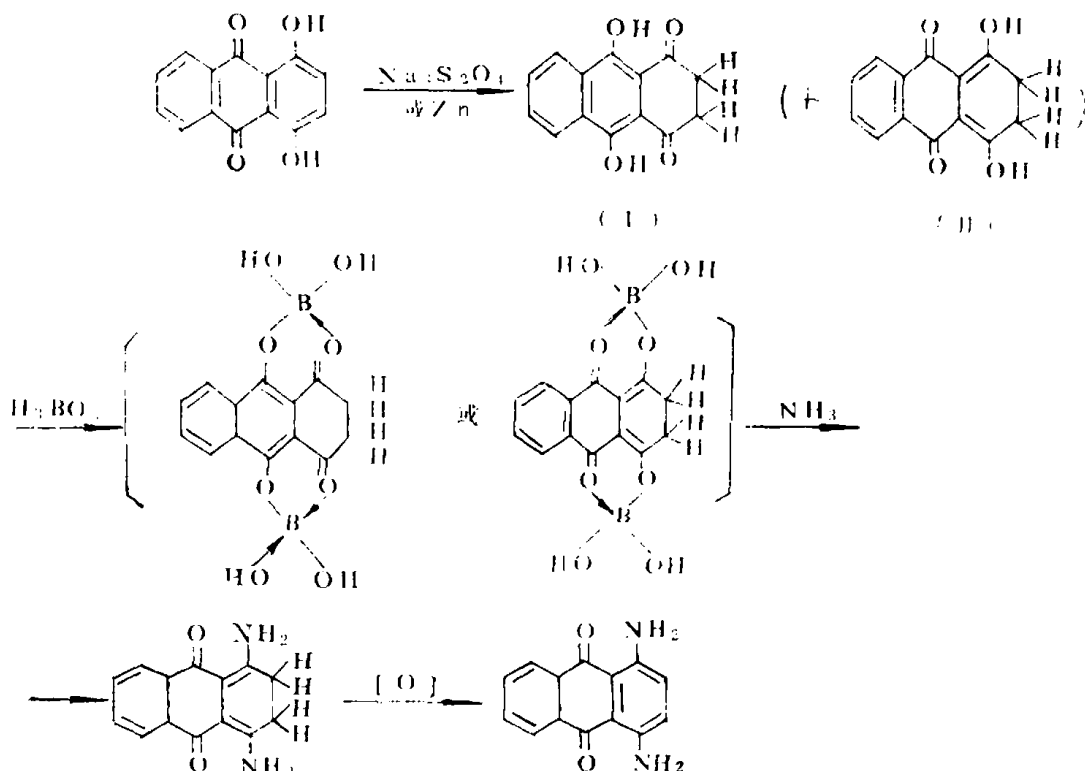
(3) 当羟基与磺酸基不处在同一环时，磺酸基的存在对反应难易的影响很小。

例如，当2,8-二羟基萘-6-磺酸进行氨解时，只有2-位上的羟基被置换换成氨基。



J酸与γ酸是利用这一方法制得的染料中间体，其合成工艺见13.5.4.6。

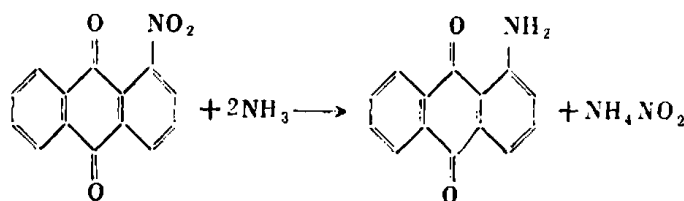
1,4-二羟基蒽醌（醌茜）在保险粉和硼酸的存在下于94~96℃、0.3~0.4MPa条件下与氨水反应数小时，再经氧化可制得1,4-二氨基蒽醌。其反应历程如下⁽¹⁸⁾：



由醌茜还原得到的隐色体，是(I)和(II)两种结构的平衡混合物，加入硼酸的作用是
利用硼原子所形成的络合物使羰基活化，从而易于与氨、烷胺或芳胺发生亲核置换反应。得
到的产物进一步氧化，即生成1,4-二氨基蒽醌。

13.4.3 硝基氨解

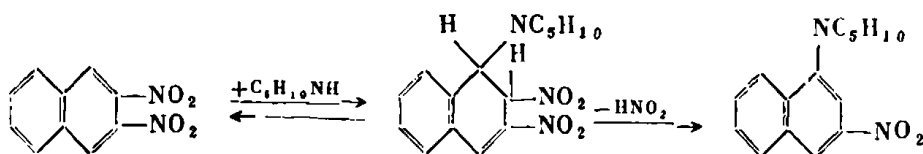
芳环上含有吸电子基团的硝基化合物，环上的硝基是相当活泼的离去基团，硝基氨解是
其实际应用的一个方面。例如，1-硝基蒽醌与过量的25%氨水在氯苯中于150℃和1.7MPa压
力下反应8h，可得到收率为99.5%的1-氨基蒽醌，其纯度达99%^[12]。采用C₁~C₈的直链
一元醇或二元醇的水溶液作溶剂，使1-硝基蒽醌与过量的氨水在110~150℃反应，可得到定
量收率的1-氨基蒽醌^[13]。



反应中生成的亚硝酸铵干燥时有爆炸危险性，因此在出料以后必须用水冲洗反应器，以
防止发生事故。

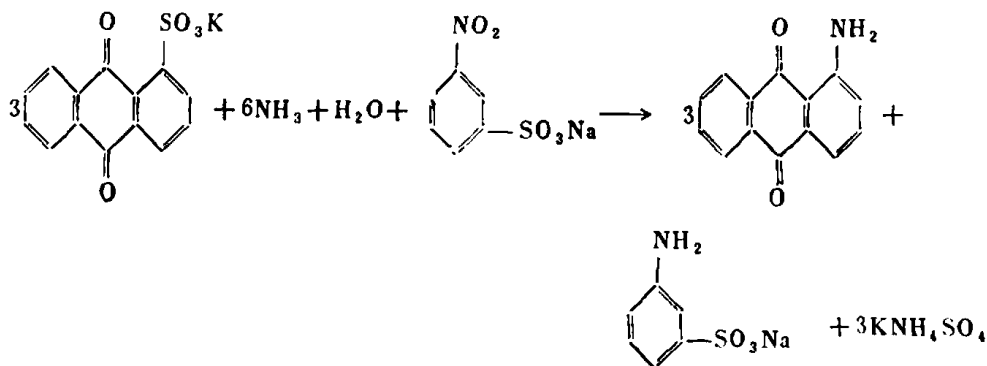
1-硝基蒽醌在苯介质中50℃与氢化吡啶的反应速度是1-氯蒽醌进行同一反应时的12
倍^[20]。1-硝基-4-氯蒽醌与丁胺在乙醇中在50~60℃反应，主要得到硝基被取代的产物，
收率74%^[21]。以上两个例子都说明作为离去基团来说，硝基比氯活泼得多。

当2,3-二硝基萘与氢化吡啶作用，定量生成3-硝基-1-氢化吡啶萘，这是由于亲核攻击
发生在α位，它属于加成-消除历程^[22]。



13.4.4 磺酸基氨解

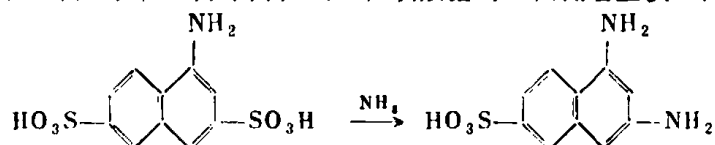
磺酸基氨解的一个重要用途是将α-蒽醌磺酸氨解制成α-氨基蒽醌，其工艺条件是以过量
25%氨水与α-蒽醌磺酸钾盐在间硝基苯磺酸钠及硫酸铵的存在下，在高压釜中于180℃反
应14h，收率76%^[3]。



由这条路线得到的产品质量高，但是磺化时需加入汞盐定位剂。由于汞对操作人员及周

围环境造成严重的危害，七十年代以后这条路线几乎淘汰，而改为硝化-还原或硝化-氨解路线。不久前欧洲一家工厂的蒽醌硝化车间曾发生爆炸事故，导致欧洲各国又相继恢复汞法路线，所不同的是采取了更加严格的安全措施。

由蒽醌2, 6-二磺酸采用类似的氨解方法可制得2, 6-二氨基蒽醌。处在氨基间位的萘系磺酸基，当与氨水及氯化铵在压力下升温反应，磺酸基可以被氨基置换。例如：



将无水芳磺酸盐用氨基钠在液氨中加压加热，可以制得相应的芳胺^{〔24〕}，不过这条合成路线由于成本高，无工业生产价值。

13.4.5 芳环上的直接氨解

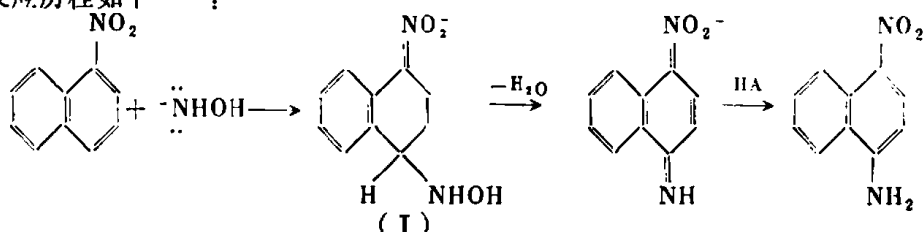
用直接氨解法制备芳胺可以大大简化工艺，因此多年来不断有人从事这方面的研究工作。例如，苯与氨在150~500℃和1~100MPa压力下通过Ni-Zr-稀土元素的混合物，可以得到苯胺。所选用的稀土元素有La、Y、Ho、Dy、Yb、Sm和Pr^{〔25〕}。显然，这些工作尚仅具有理论价值。比较重要的直接氨化反应是以羟胺为反应剂和以氨基钠为反应剂的方法。

在以羟胺为反应剂时，按照反应条件可以分为酸式法和碱式法两种。

所谓酸式法是将芳族原料在浓硫酸介质中（有时是在钒盐和钼盐的存在下）与羟胺在100~160℃反应，直接向芳环上引入氨基的方法。攻击的质点可能是NH₂⁺或NH₂⁺的络合物，这是一个亲电取代反应，当引入一个氨基后，反应容易进行下去^{〔26〕}。

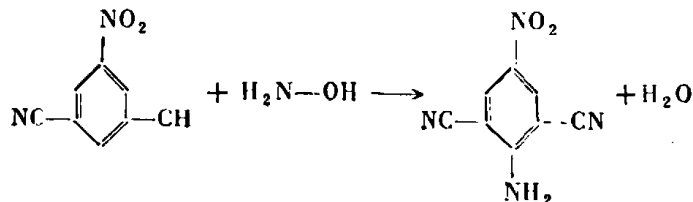
当氟苯与羟胺在浓硫酸介质中以V₂O₅为催化剂在120℃进行反应时，环上将同时引入氨基与磺酸基，产物中包括3-氨基-4-氟苯磺酸和5-氨基-2-氟苯磺酸两种异构体，其总收率达95%。在上述相同条件下进行氯苯或溴苯的氨解，则分别得到3-氨基-4-氯苯磺酸（收率84%）和2-氨基-4-溴苯磺酸（收率90%）^{〔27〕}。

所谓碱式法是指在碱性介质中用羟胺进行氨基化反应。它与酸式法的基本区别是后者属于亲核取代反应。例如，1-硝基萘能在强碱存在下与羟胺发生直接氨解，得到4-硝基-1-萘胺。其反应历程如下^{〔28〕}：



羟胺负离子首先发生亲核加成得到中间络合物（I），再脱水及与酸作用，即生成4-硝基-1-萘胺。具体合成方法可参阅文献〔29〕。

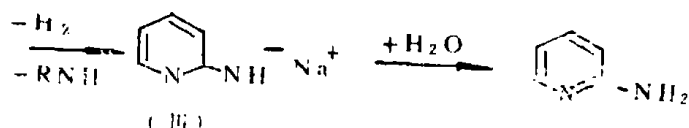
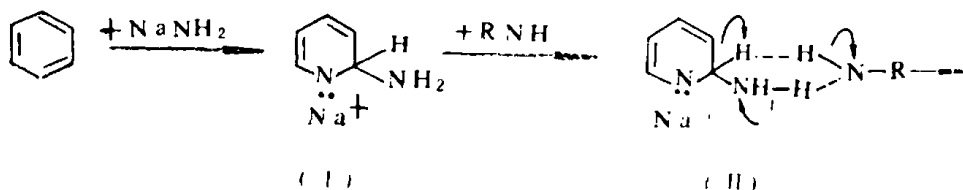
3,5-二氰基硝基苯溶于二甘醇，依次加入羟胺盐酸盐和苛性钾的甲醇溶液，反应2h左右，可制得4-硝基-2,6-二氰基苯胺^{〔30〕}。



采用琪琪巴宾反应 (Chichibabin reaction) 向含氮杂环化合物中直接引入氨基的合成路线, 已被工业上采用来合成2-氨基吡啶和2,6-二氨基吡啶, 以及应用于合成喹啉、异喹啉、嘧啶、苯并咪唑、苯并噻唑和其他氮杂环氨基化合物。按照氮解由易到难的程度, 可排出以下顺序^[31]:



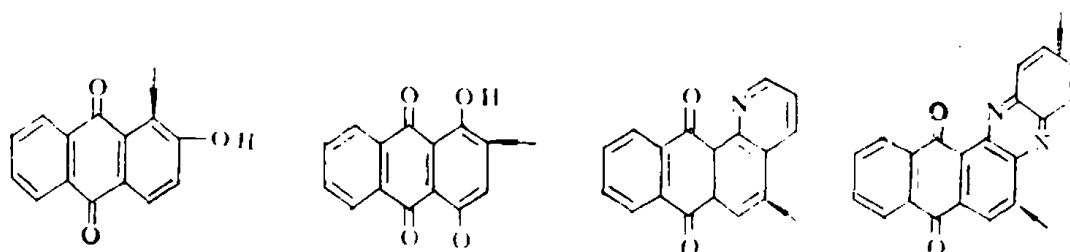
氨基进入到吡啶氮的 α 位, 只有当 α 位被占据时才进入 γ 位, 而且反应条件要激烈得多。反应过程中释放出氢和氨, 反应通常在烃类 (甲苯、二甲苯、十氢萘等)、二甲基苯胺或醚类 (二噁烷、氨基苯甲醚) 溶剂中进行。让杂环化合物与氨基钠在100℃以上共热, 而后用水处理反应物, 其反应历程如下:



经顺磁共振证明, 生成 σ 络合物 (I) 是反应速度的控制阶段, 而后在杂芳胺钠盐的催化作用下, 通过形成六环过渡态结构 (II), 裂去氨基氮原子上的质子, 并与氢负离子结合失去氢分子, 从而破坏 σ 络合物形成结构 (III), 遇水后即得到产物2-氨基吡啶^[31, 32]。

杂环化合物的活泼性大小取决于以下几个因素: 碱性强弱 (Na^+ 与吡啶氮之间的离子-偶极之间的相互作用, 即化合物在 NaNH_2 表面的吸着能力与碱性大小有关), α -碳原子上正电荷 δ^+ 的大小以及在引入 NH_2 后, 可保证负电荷离域的 $\text{C}=\text{N}$ 键的极化度。

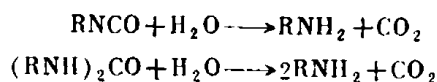
萘醌、羟基蒽醌以及蒽醌稠杂环衍生物环上的某些氢原子, 也可以被氨基取代, 其取代位置如结构式中的箭头所示。

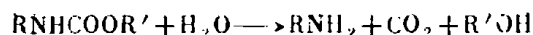


13.4.6 通过水解反应制胺

通过异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯、以及N-取代酰亚胺的水解, 可以获得纯粹的伯胺。由脲酰胺, 对亚硝基-N、N-二烷基苯胺, 以及季亚铵盐水解, 则可制得纯粹的仲胺。

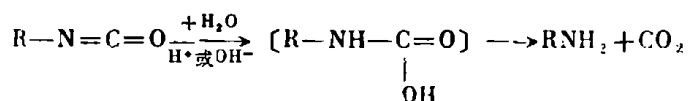
13.4.6.1 异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯和N-取代酰亚胺的水解



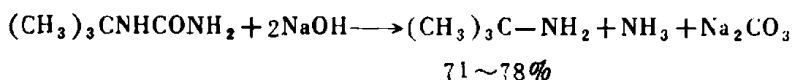


异氰酸酯、脲和氨基甲酸酯的水解，既可在碱性溶液中进行，也可在酸性溶液中进行，氢氧化钠溶液和氢卤酸是常用的试剂。此外，也可以采用氢氧化钙、三氟乙酸和甲酸等试剂。

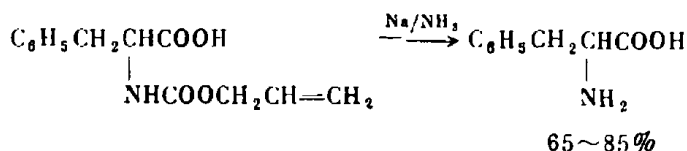
在酸或碱的催化下水分子加成到异氰酸酯的碳氮双键上，得到的N-取代氨基甲酸是不稳定的，进而裂解生成二氧化碳和胺。



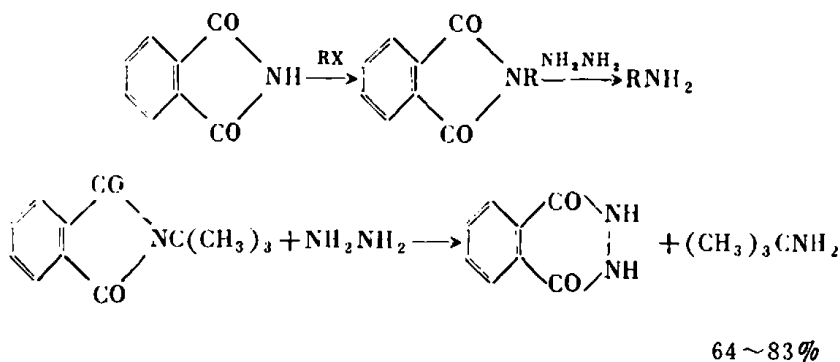
用氢氧化钠溶液处理叔丁基脲，可制得叔丁胺。



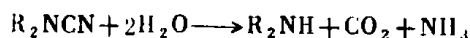
用液氨中的金属钠处理N-(丙烯氧羰基)苯丙氨酸，即可得到苯丙氨酸。



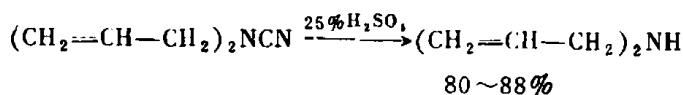
由邻苯二甲酰亚胺与卤烷作用，先得到N-烷基邻苯二甲酰亚胺，再进一步水解或肼解成伯胺，是合成纯净伯胺的一种好方法。



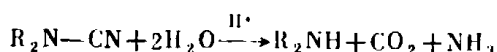
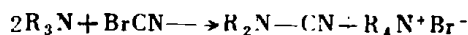
13.4.6.2 氰酰胺、对亚硝基-N,N-二烷基苯胺和季亚胺盐的水解 氰氨化钙（或钠）用卤代烷烷化得到氰酰胺，将氰酰胺水解，即制得纯净的仲胺。水解反应可以在酸或碱的存在下完成。



例如，二烯丙基氰酰胺与25% H_2SO_4 共热，可制得二烯丙基胺。

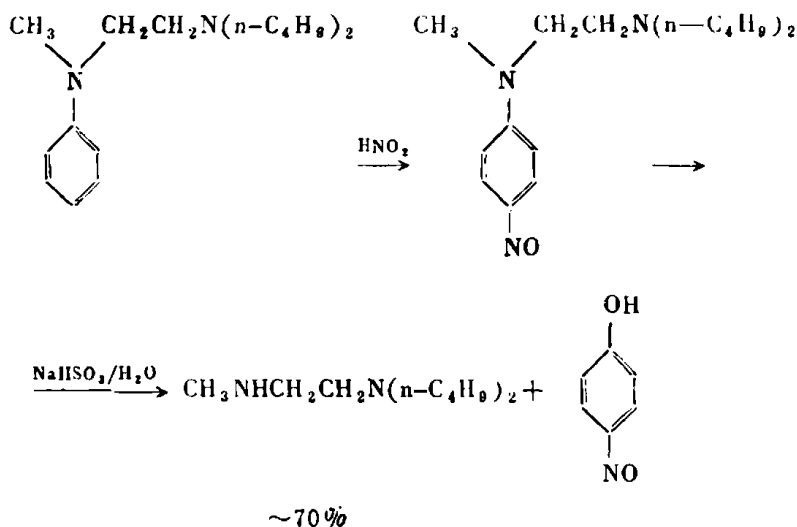


也可以由叔胺与溴化氢反应制得氰酰胺，因此，利用这一反应可由叔胺合成仲胺。

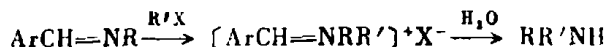


N,N-二烷基芳胺很容易进行亚硝化，用氢氧化钠或亚硫酸氢钠溶液处理得到的对亚硝

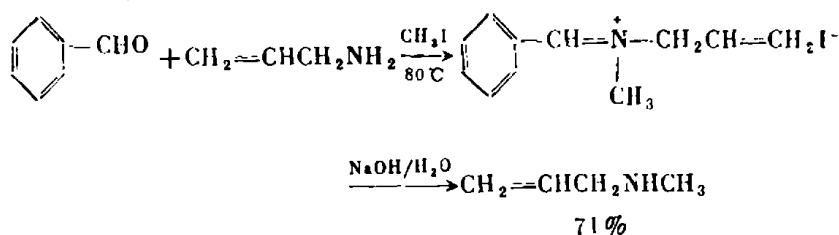
基-N,N-二烷基芳胺，水解即生成仲胺。例如：



席夫碱用卤烷烷化生成季亚胺盐，进一步水解亦可得到仲胺。



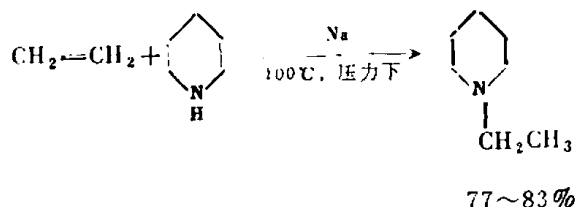
这是制备某些仲胺的好方法，特别是当R'为甲基时，产率良好。苯甲醛与伯胺反应可顺利得到席夫碱，不经分离提纯，便可直接进行烷化。碘甲烷是最好的烷化剂。例如：



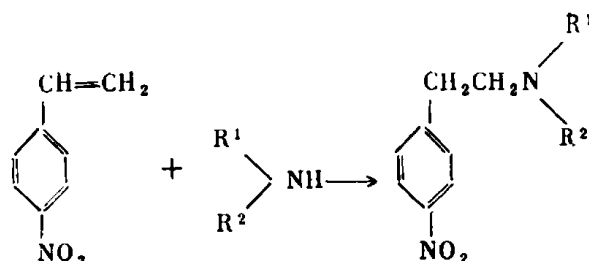
13.4.7 通过加成反应制胶

不饱和化合物与胺的反应是合成胺类的一种简便方法。含氧或氮的环状化合物容易与胺反应，得到 α -羟基胺或二元胺。含活泼氢的化合物与甲醛和胺缩合，则可向分子中引入氨基。

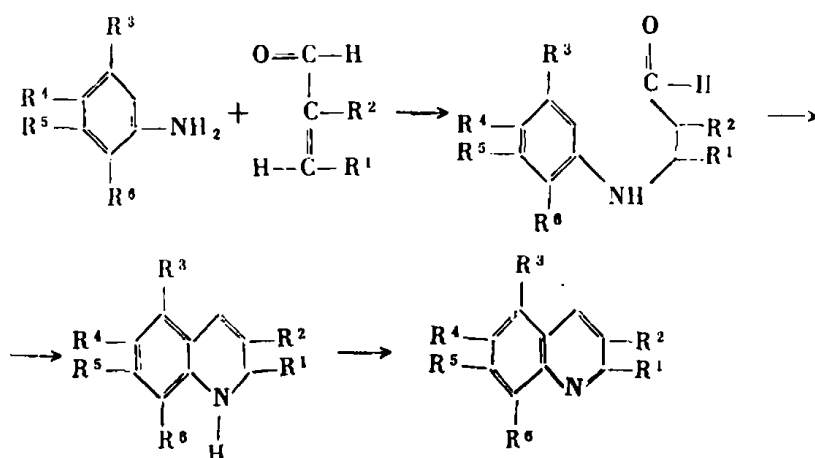
13.4.7.1 不饱和化合物与胺的反应 不饱和化合物与伯胺、仲胺或氨反应能生成胺。简单的不饱和烃（如乙烯、乙炔）具有较强的亲核性，它们与胺的加成反应较难进行，需要加入催化剂和采取较剧烈的反应条件才能进行反应。例如，乙烯、氢化吡啶和金属钠在搅拌下于100℃在高压釜中反应，生成N-乙基氢化吡啶。



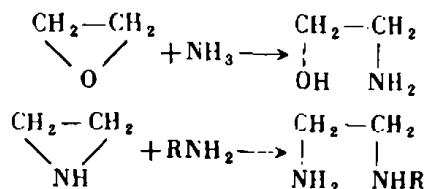
在碱金属存在下，共轭二烯与胺的加成比较容易进行。苯乙烯与胺反应得到N-取代苯乙胺，当苯环上乙烯基的邻位或对位存在吸电子取代基时，则其与胺的反应无需加入催化剂。例如：



当至少有一个邻位未被取代的芳胺与 α -, β -不饱和醛反应时,将首先发生碳碳双键加成,而后与芳环亲电取代成环,最后氧化成喹啉衍生物。这是一条较常用的合成喹啉衍生物的路线。

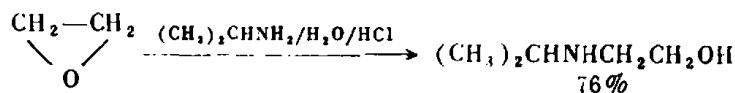


13.4.7.2 环氧乙烷或乙撑亚胺与胺或氨的反应 环氧乙烷或乙撑亚胺能够与胺或氨发生开环加成反应,得到氨基乙醇或二胺。

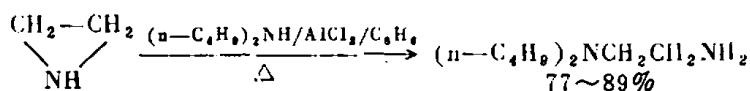


环氧乙烷与氨的反应需在压力下完成,在生成氨基乙醇以后,还能继续与环氧乙烷反应,进一步得到二乙醇胺。控制反应物的配比及反应条件,可以做到以某一产品为主。由于环氧乙烷与环氧丙烷都是易得的原料,这个合成方法对于合成2-氨基乙醇和1-氨基-2-丙醇的衍生物十分有用。

将环氧乙烷加到异丙胺、水和浓盐酸的混合物中,可反应生成 β -异丙氨基乙醇。

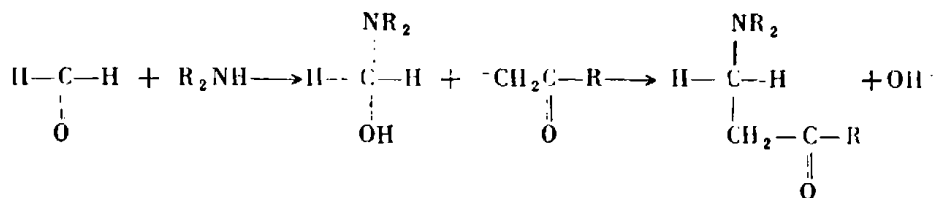


与环氧乙烷相比,乙撑亚胺与胺的反应较难进行,需要加入三氯化铝作催化剂。当反应剂是仲胺时,采用苯作溶剂在约90℃反应;当反应剂是伯胺时,采用四氢萘或联苯作溶剂在约180℃反应;当反应剂是氨水,则反应需在压力下进行。例如,将乙撑亚胺慢慢加到二正丁胺和三氯化铝的苯溶液中,在加热下进行反应,得到N,N-二正丁基乙二胺。



13.4.7.3 氨甲基化反应 具有活泼氢的化合物与甲醛和胺缩合生成氨甲基衍生物的反应，是一类应用范围很广的反应，称为曼尼希反应 (Mannich reaction)。能够发生曼尼希反应的活泼氢化合物有醛、酮、酸、酯、腈、硝基烷、炔、邻对位未取代的酚，以及一些杂环化合物，其中最重要的是酮。将反应物混合在溶剂中回流加热，即可完成反应。常用的溶剂有甲醇、乙醇、异戊醇、硝基苯等。反应历程如下。

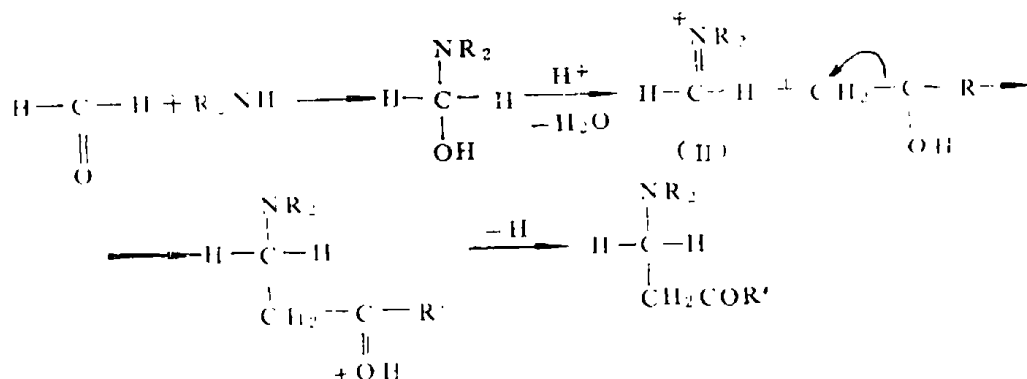
碱催化反应：



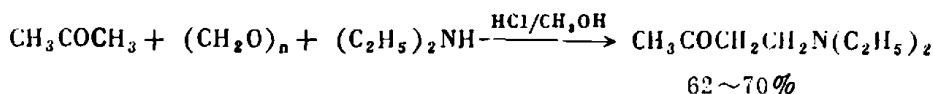
(I)

甲醛先与仲胺反应生成中间产物 (I)，而后发生亲核取代得到所需产物。

酸催化反应：



在酸催化下 (I) 脱水生成 (II)，进一步与活泼氢化合物反应得到产物。例如，由二乙胺盐酸盐、聚甲醛、丙酮和少量浓盐酸在甲醇中反应，生成1-二乙氨基-3-丁酮。

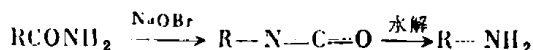


13.4.8 通过重排反应制胺

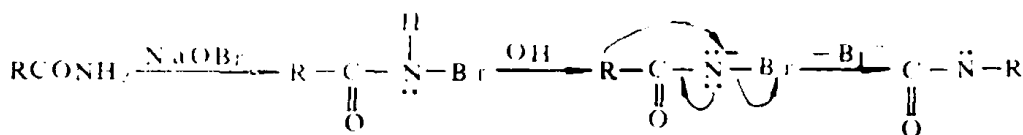
由羧酸及其衍生物转化成减少一个碳原子的胺，有四种不同的方法，即霍夫曼 (Hofmann) 重排、寇梯斯 (Curtius) 重排、洛森 (Lossen) 重排和施密特 (Schmidt) 重排。氢化偶氮苯重排则是合成联苯胺衍生物的重要途径。

13.4.8.1 酰胺的重排 芳环上的羧酸或其衍生物转变为氨基的方法很多，其中最具有实用价值的是霍夫曼重排。

当羧酰胺与次溴酸钠 (或 $\text{NaOH} + \text{Br}_2$) 作用时，首先生成异氰酸酯，不经分离，进一步水解得到的胺。



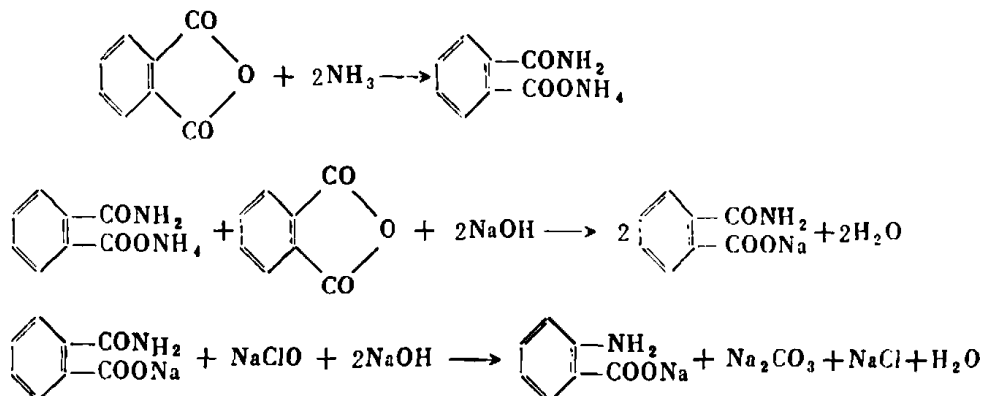
反应历程是：



反应的第一步是发生N溴化生成N-溴代酰胺；第二步是在碱的作用下失去一个质子；第三步是脱去溴离子与芳基（或烷基）的位移同时发生（也有可能是先脱溴离子，再发生芳基或烷基的位移）。由于溴的价格较高，生产上往往改用次氯酸钠作反应剂。

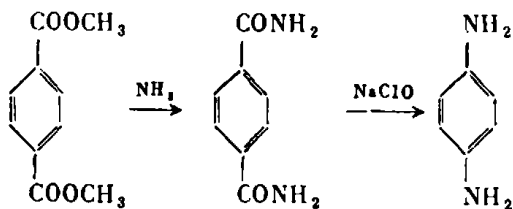
邻氨基苯甲酸和对苯二胺（或间苯二胺）是利用酰胺重排制胺的两个重要实例。

邻氨基苯甲酸的制备以邻苯二甲酸酐为原料，其反应过程如下：



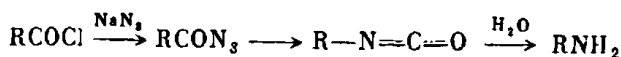
由苯酐、氨水及苛性钠溶液在低温和弱碱性条件下制得邻氨基苯甲酰胺的铵盐溶液，加入冷却到0℃以下的次氯酸钠溶液，搅拌短一段时间后，加稀酸中和，用亚硫酸氢钠破坏过量次氯酸钠，过滤，酸析，即得到邻氨基苯甲酸。近期专利报道了由邻苯二甲酰亚胺用连续方法生产邻氨基苯甲酸^[33]。

随着石油化工的迅速发展，可以方便地由各种二甲苯氧化得到相应的苯二甲酸衍生物。由对苯二甲酸二甲酯与氨反应制得对苯二甲酰胺，再加入次氯酸钠水溶液，前一步在5~25℃，后一步在60~95℃进行，即可得到对苯二胺，收率83.5~94.7%。用相似方法，可制得间苯二胺^[34,35]。



采用这条合成路线，不仅开辟了新的原料来源，而且三废量少，从发展观点看，它将成为制取苯二胺的重要途径。

13.4.8.2 酰叠氮的重排 与霍夫曼反应类似，寇梯斯反应也适合于多种脂肪、芳香和杂环胺的合成。它是由酰氯与叠氮化钠（或酰肼重氮化）制得的酰叠氮，经热分解重排成异氰酸酯，而后水解成胺。



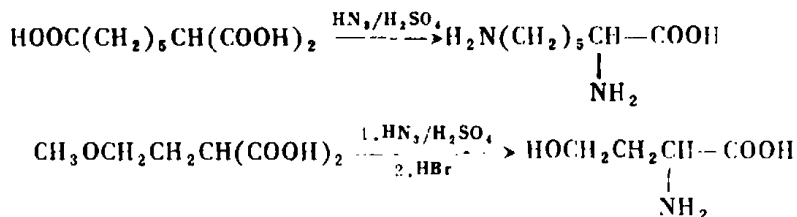
酰叠氮的热分解重排反应在苯或氯仿中进行。某些二元或多元酰叠氮，同样能重排得到二元

$$\begin{array}{c} \text{CONHNH}_2 \\ \diagup \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \\ \text{CONHNH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{HCl, NaNO}_2} \begin{array}{c} \text{CON}_3 \\ \diagup \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \\ \text{CON}_3 \end{array} \xrightarrow[\Delta]{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \diagup \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$$
$$\text{ArCONHOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{ArNH}_2$$
$$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \xrightarrow[115^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{多聚磷酸}} \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$$

收率80%

$$\text{RCOOH} + \text{HN}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$$

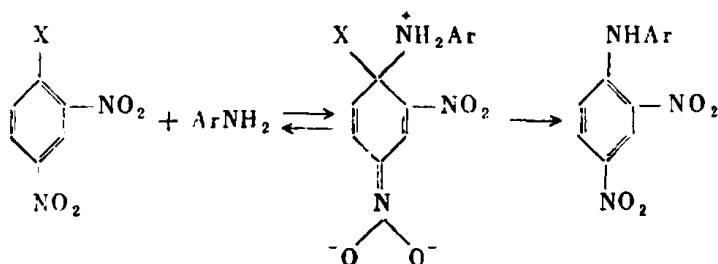
例如，由取代的丙二酸通过施密特反应，可制得高丝氨酸和高赖氨酸。


$$\text{ArY} + \text{Ar}'\text{NH}_2 \longrightarrow \text{ArNHAr}' + \text{HY}$$
$$\text{ArZ} + \text{Ar}'\text{NH}_2 \longrightarrow \text{ArNHAr}' + \text{HZ}$$

400

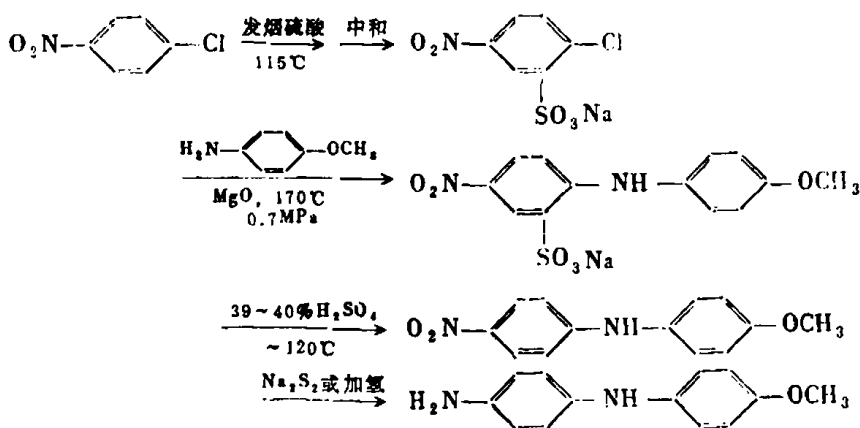
用的催化剂有氯化亚铜和铜粉。

芳胺与2,4-二硝基卤苯的反应是一个双分子亲核置换反应,其反应历程如下:



根据在不同有机溶剂中进行上述反应的动力学研究,当X=Cl时是非碱催化反应,X=F时是碱催化反应^[36]。

安安蓝B色基是制取蓝色冰染染料的重要中间体,它是以对硝基氯苯为原料,按以下合成路线制得的。

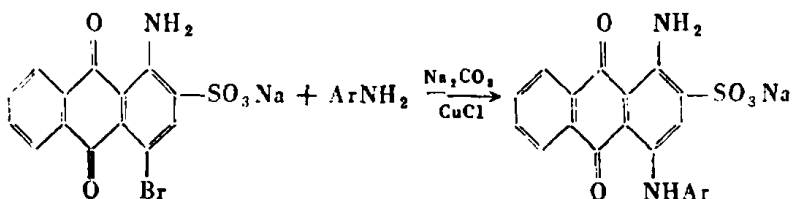


安安蓝B色基

在上述合成路线中先进行磺化是为了增加芳环上氯基的活泼性和水溶性,从而可在较温和的条件下完成芳胺基化反应,而后再在酸性介质中脱去磺酸基。

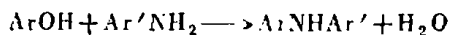
对硝基氯苯的芳胺基化,也可以不先磺化,而采用CuO与锌粉作催化剂,在有机溶剂中以K₂CO₃为缚酸剂,在184~186℃进行反应^[37]。

1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸的芳胺化产物属于蒽醌系性能优良的深色染料,反应在弱碱性介质中进行,并要求加入铜催化剂^[38]。



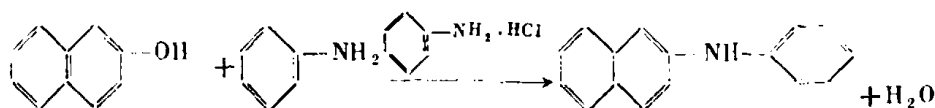
氯苯及其衍生物以铜和醋酸铜为催化剂,以NaHCO₃为缚酸剂,在硝基苯介质中在180~210℃与1-氨基蒽醌反应,可以制得N-芳基-1-氨基蒽醌。

13.4.9.2 羟基化合物的芳胺基化 酚类的芳胺基化可用以下通式表示:



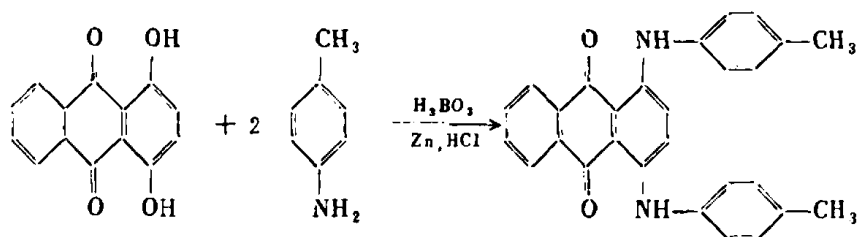
羟基化合物的芳胺基化与氨基化相似，即容易形成酮式互变异构体，则反应容易进行。

2-萘酚与苯胺在少量苯胺盐酸盐的存在下在200~260℃常压回流，得到苯基-2-萘胺，又名防老剂丁。

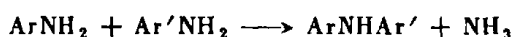


防老剂丁曾经是橡胶工业中重要的防老剂之一，近年来发现它在人体内通过新陈代谢变化会生成少量致癌的2-萘胺，因而已停止生产。

1,4-二羟基蒽醌在硼酸、锌粉及盐酸的存在下与过量的对甲苯胺作用，可制得1,4-二对甲苯氨基蒽醌，其反应历程与由1,4-二羟基蒽醌制1,4-二氨基蒽醌相似。将芳胺化产品进一步磺化，即制得绿色的酸性蒽醌染料^[18]。



13.4.9.3 氨基物的芳胺基化 这类芳胺基化反应可用以下通式表示：



反应须在酸性催化剂存在下进行，有时要用过量的酸中和反应中生成的氨。常用的催化剂有HCl、H₂SO₄、NaHSO₃等。如果是两种不同的芳胺，其中沸点较低的应过量，以利于缩短反应时间和促进反应完全。反应完毕后，过量的芳胺可回收循环使用。

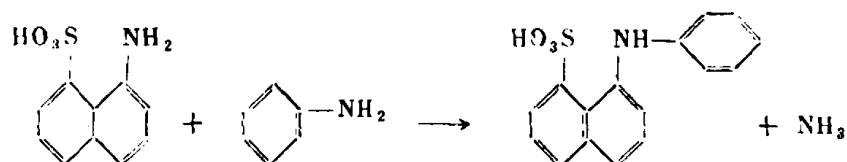
当采用亚硫酸氢钠作催化剂时，反应在较低温度下在水介质中进行，其反应历程与前面所讨论的布赫勒反应基本相同。不过上述反应的反应速度都比较慢，所需的反应时间较长。

以苯胺为原料，在三氯化铝存在下，在300~330℃和0.6~1.3MPa压力下反应可制得二苯胺。

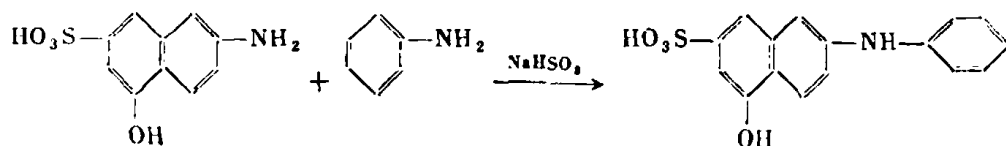


采用SiO₂-Al₂O₃ (7:3) 为催化剂，令苯胺在氮气保护下在高压釜中于350℃反应2h，亦可得到二苯胺。苯胺中包含少量水对提高芳胺基化收率是有利的^[40]。

将周位酸、苯胺和浓硫酸按1:7~8:0.3~0.4摩尔比，在少量水的存在下，在160℃回流12h，得到苯基周位酸。



J酸与苯胺在NaHSO₃存在下、在104~106℃反应40h，得到苯基J酸。



13.4.9.4 磺酸的芳胺基化 杂环化合物和蒽醌系化合物环上的磺酸基,可以顺利地 被芳胺基所置换,苯系与萘系磺酸基的置换则困难得多,要求苛刻的反应条件。在 KOH 或 NaOH 存在下,可以成功地实现苯系和萘系磺酸的芳胺基化,但必须除去反应生成水。加入 KF、KCl、Na₂CO₃或K₂CO₃可使反应速度加快。例如,苯磺酸钠与过量苯胺在KOH存在下、在300℃反应2h,二苯胺的收率99%。由2,6-萘二磺酸钠在270℃反应10h,得到N,N'-二苯基-2,6-萘二胺,收率98%〔41〕。

13.5 生 产 实 例

13.5.1 低碳脂肪胺

低碳脂肪胺是指在氨分子中的一个,二个或三个氢原子被等于或小于六个碳的烷基所取代的衍生物,它们被广泛用来作为生产药物、农用化学品、纤维、橡胶及塑料的中间体。

从各种不同的原料出发生产低级脂肪胺的方法较多,具体选用哪种方法,取决于所需产品的结构、原料是否廉价易得、生产成本以及副产的销路等因素。以下三种方法是目前工业上采用较多的方法〔2〕。

在脱水催化剂的存在下使氨与醇发生反应,是当前应用最广泛的方法。氨与醇的蒸汽按摩尔比2:1至6:1(取决于所需产品的组成)连续通过催化剂床层,维持温度在300~500℃,压力在0.7~3.4MPa,所用的催化剂有Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃等,收率在80%以上。得到的产物是伯、仲、叔胺的混合物。通过连续蒸馏及萃取分出所需产物,其余的成分包括未反应的醇和氨,仍送回反应器中以抑制继续生成不需要的产物。

氨、氢和醇连续通过脱氢催化剂是第二种较常用的生产方法。反应的摩尔比与压力条件与第一种方法基本相同,温度在130~250℃,催化剂是负载在载体上的金属银、镍或铜,通入氢是为了保持催化剂的活性,氢气本身并不消耗。

第三种方法是让氨和醛或酮与氢气一同通过加氢催化剂,采用的条件与上面的方法相似,所不同的是氢气也参加反应。本法的缺点是醛与酮的价格往往高于相应的醇,因而实际采用相对较少。

13.5.1.1 甲胺 甲胺是生产吨位较大的低级脂肪胺,它是在脱水催化剂存在下由甲醇氨解得到的,产物是伯、仲、叔胺的混合物。

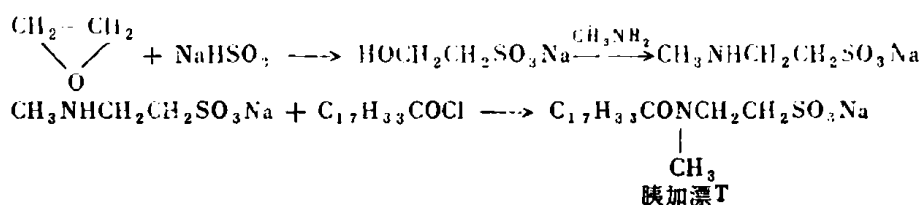


已汽化的甲醇与氨及循环胺相互混合,在规定温度和流速下流过装有脱水型氨解催化剂的氨解反应器,出口气体通过与进口气热交换降温后进入粗产品储罐,在储罐的上方排出少量副产氢气和一氧化碳气。

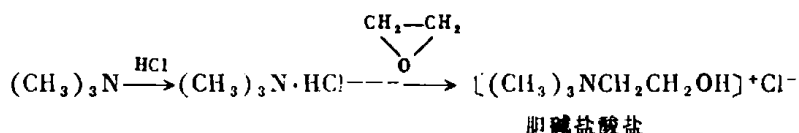
由于甲胺、二甲胺和三甲胺三者沸点十分接近,给产物的分离带来困难,一般需连续通过四个精馏塔才能达到分离目的。在第一个塔中分出过量的氨和一部分三甲胺-氨的共沸物,过量的氨流入循环系统;在第二塔分出三甲胺,它既可作为成品,也可流入循环系统;第三塔用来分离甲胺;第四塔用来分离二甲胺,第四塔的塔底排出残余的废液。

应当指出,整个反应产物是一个平衡体系,因而得到的甲胺、二甲胺和三甲胺既可作为成品包装,也可以根据对产品的需求量将一部分产品打循环,从而抑制该产品的生成量。按照上述生产流程,无论按所消耗氨或甲醇计算,其总收率都在95%以上。

甲胺的一个重要用途是生产农药西维因(参看14.3.4.3),其次是生产表面活性剂。



二甲胺的重要用途之一是用于生产非质子传递极性溶剂二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。三甲胺的最大用途是制取饲料添加剂。



13.5.1.2 C₂~C₈低碳脂肪胺 C₂~C₈低级脂肪胺的制备方法与甲胺的生产工艺基本相似。即相应的醇汽化，在脱水催化剂的存在下进行气相氨解，得到的产物同样是伯、仲、叔胺三者的混合物。有所区别的是三者的蒸汽压一般相差较大，因而分离系统要比甲胺简单些。按醇与氨的消耗计算，其总收率在91%以上。例如，乙胺在常温常压下是气体，但能与水互溶，通常是制成70~72%水溶液，也有时是制成纯度在99%以上的无水产品。二乙胺也能与水互溶，但与三乙胺一样，通常是制成无水的纯品。

13.5.2 高碳脂肪胺

高碳脂肪胺及其盐在工业上的重要性是由于它具有以下许多特点所决定的，如具有较强的碱性、阳离子性以及在许多物质上的强吸附性等。它可作为表面活性剂和相转移催化剂，也可作为石油添加剂（起缓蚀作用），还可用作纤维柔软剂、乳化剂、染色助剂以及抗静电剂等。

合成高碳脂肪伯胺、仲胺和叔胺的方法是不同的，其中合成高碳脂肪伯胺的方法主要有以下几种：

(1) 使用镍催化剂和钴催化剂进行腈基加氢。

(2) 在Ni/Co或Zn/Cr催化剂存在下、在高温（300℃）和压力下进行脂肪酸氢化氨解；也可以将脂肪酸甲酯或甘油酯在相似条件下催化氢氨解成伯胺^{〔42,43〕}。

(3) 脂肪醛或酮在Co-Zr催化剂存在下还原氨解^{〔44〕}。

脂肪族仲胺的工业制法有以下几种：

(1) 先在低温及中压下进行腈的加氢得到伯胺，然后在高温低压下还原脱氢得到仲胺（参看6.6.2）。

(2) 调节醇与氨（或胺）的摩尔比及反应条件，可以得到仲胺与叔胺。

(3) 由卤烷与伯胺反应得到仲胺或叔胺。

脂肪族叔胺的工业制法较多，主要有以下几种：

(1) 由长碳链醇与二甲胺在360℃、硫酸钍催化剂存在下相互作用，得到N,N-二甲基烷胺^{〔45〕}。

(2) 卤烷、硫酸盐与二甲胺一同在压热下反应。

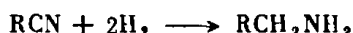
(3) 用短链醇烷化长碳链胺。

(4) 在铈的催化下令仲胺与烯烃、一氧化碳及氢反应，可获得高收率的叔胺。

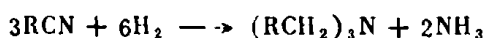
(5) 用碱催化法使脂肪胺与环氧乙烷加成，得到脂肪胺的氧乙基化衍生物，这类叔胺化合物可作为非离子表面活性剂。

关于仲胺与叔胺的制备还可参看第十章有关章节。

13.5.2.1 由脂肪酸腈化路线合成脂肪胺 在有催化剂或无催化剂和0.1~0.7MPa压力下,令脂肪酸与氨在160~310℃进行液相反应,得到酰胺和腈的混合物,将此混合物汽化,送入另一装有脱水催化剂(如 Al_2O_3 或 SiO_2)的反应器,在340~430℃进一步脱水生成腈,收率在90%左右。通过真空闪蒸除去粗制腈中所含聚合物和微量未反应原料。为了防止产物发生氧化而使颜色加深,得到的腈应在氮气保护下储存。在镍催化剂的存在下进行腈的液相加氢或气相加氢,即可制得脂肪胺。



在反应过程中将副产生成部分仲胺和叔胺。



如果条件选择适当,则可使伯胺的收率在98%以上。

在高温及连续排出氨的条件下进行脂肪腈加氢,则得到的主产物是脂肪仲胺。

图13-3是由脂肪酸腈化路线合成脂肪胺的示意流程。

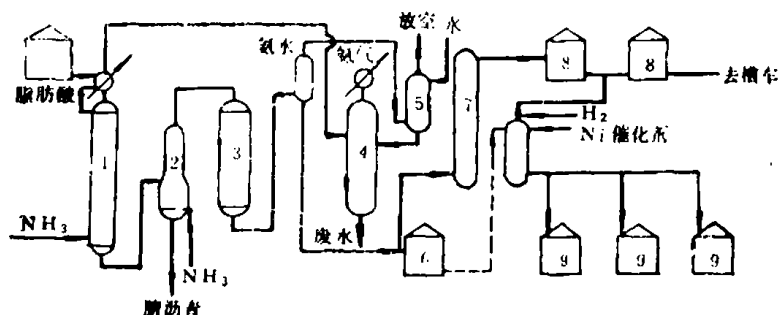


图 13-3 由脂肪酸腈化路线合成脂肪胺

1—氨化塔; 2—汽化器; 3—转化器; 4—蒸氨罐; 5—氨吸收;
6—粗腈贮罐; 7—蒸腈塔; 8—蒸馏腈贮罐; 9—脂肪胺贮罐

上述流程中包括脂肪酸与氨在液相中反应得到酰胺与腈的混合物,接下来再以气相通过脱水催化剂使酰胺转化成腈。在氨化塔的上部加入预热至170℃左右的脂肪酸,与由塔底经过分配盘逆流输入的氨连续混合,利用道生加热系统保持氨化塔温度在300℃左右,维持塔内压力在0.5~0.7MPa,采用铁皂或锌皂作为催化剂。塔底流出的反应物中约含70~90%的腈和少部分酰胺,进入汽化器中汽化后并与氨混合。由汽化器底部排出残渣。已汽化的腈-酰胺混合物进入装有脱水催化剂的气相反应器,反应器内的温度约340℃,压力为0.1MPa。由气相反应器流出的反应物经冷凝后,产物腈流入贮罐,从氨-水的混合蒸汽中回收氨循环再用。得到的脂肪腈在镍催化剂存在下加氢,即制得脂肪胺(参看6.6.2)。

13.5.2.2 由天然脂肪酸以外的路线合成脂肪胺 从动物、植物及鱼类天然资源获得脂肪酸是制取脂肪胺的重要原料来源,然而通过石油制品或其他途径得到脂肪胺,也仍占一定的比重。例如:

(1) 在游离基引发下溴化氢与 α -烯烃加成得到溴代正烷烃,再与低碳二烷基胺反应,可得到高收率的叔胺。

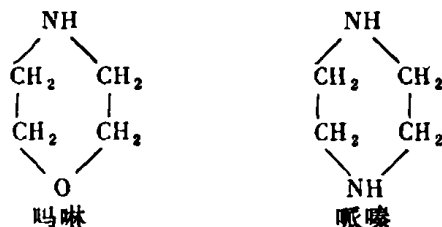
(2) 用硝酸或二氧化氮为硝化剂进行长碳链石蜡的硝化,而后加氢还原得到伯胺。

(3) 由石蜡氧化得到脂肪酸，然后进一步加工成胺。

(4) 由氰化氢对烯烃催化加成，是一条有可能得到发展的制胺路线。

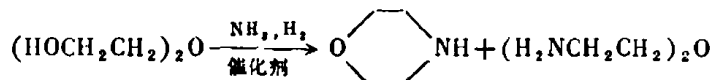
13.5.3 环胺

吗啉与哌嗪是工业上最重要的两个环胺，其结构式如下：

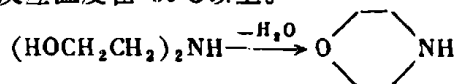


吗啉是一种重要的工业产品，它大量用于生产橡胶化学品。由于它的蒸汽压与水的蒸汽压相似，被广泛用作蒸汽锅炉的缓蚀剂。此外，尚有一些其他重要用途。哌嗪的一个主要用途是制造驱虫药。

由二甘醇与氨在氢和加氢催化剂的存在下在3~40MPa反应，即可制得吗啉^[46]。通过汽提操作从粗制品中除去过量的氨，然后分馏即可得到合格产品。

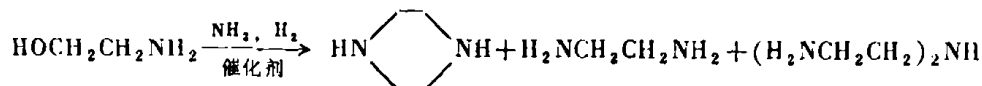


制取吗啉的另一条路线是在强酸（发烟硫酸、浓硫酸或浓盐酸）的存在下使二乙醇胺脱水，酸是过量的，反应温度在150℃以上。



加碱中和酸性反应物，得到吗啉的水溶液，采用有机溶剂萃取，而后蒸馏得到精制吗啉。由于产生大量无机废液，降低了这一合成路线的实际生产意义。

哌嗪的生产常常与联产其他含氮衍生物有关。例如，生产方法之一是氨和二乙醇胺以3.5:1的摩尔比在195℃和13MPa反应条件下连续通过骨架镍催化剂，得到的产品是哌嗪、乙二胺和二乙烯三胺三者的混合物。

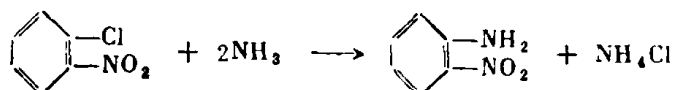


13.5.4 芳胺

苯胺是最简单的芳伯胺。据粗略统计，目前大约有300种化工产品和中间体是经由苯胺制得的，合成聚氨酯和橡胶化学品是它的最大的两种用途。芳胺的工业合成路线主要是硝基化合物还原和卤化物或羟基化合物氨解，只有少部分品种采取其他合成途径。

13.5.4.1 邻和对硝基苯胺 由邻硝基苯胺还原得到的邻苯二胺是合成农药多菌灵与托布津的中间体，邻硝基苯胺与对硝基苯胺也是合成偶氮染料的常用中间体。

邻硝基苯胺是由邻硝基氯苯氨解得到的。



合成工艺有间歇和连续两种，表13-7列出这两种合成方法的主要工艺参数。

由表可见采用高压管道法可以大幅度提高生产能力，而且采用连续法生产便于进行自动控制。图13-4是采用高压管道法生产邻硝基苯胺的工艺流程。用高压计量泵分别将已配好的

浓氨水及熔融的邻硝基氯苯按15:1的摩尔比连续送入反应管道中，反应管道可采用短路电流（以管道本身作为导体，利用电流通过金属材料将电能转化为热能，国内已有工厂采用这种电加热方式并取得成功）或道生油加热。反应物料在管道中呈湍流状态，控制温度在225~

表 13-7 两种生产邻硝基苯胺方法的工艺参数对比

反 应 条 件	高 压 管 道 法	高 压 釜 法
氨水浓度, g/L	300~320	290
邻硝基氯苯:氨, 摩尔比	1:5	1:8
反应温度, ℃	230	170~175
压 力, MPa	15	3.5
时 间, min	15~20	420
收 率, %	93	98
成品熔点, ℃	69~70	69~69.5
设备生产能力, kg/L·h	0.6	0.012

230℃，物料在管道中的停留时间约20min。通过减压阀后已降为常压的反应物料，经脱氢装置回收过量的氨，再经冷却结晶和离心过滤，即得到成品邻硝基苯胺^{〔47〕}。

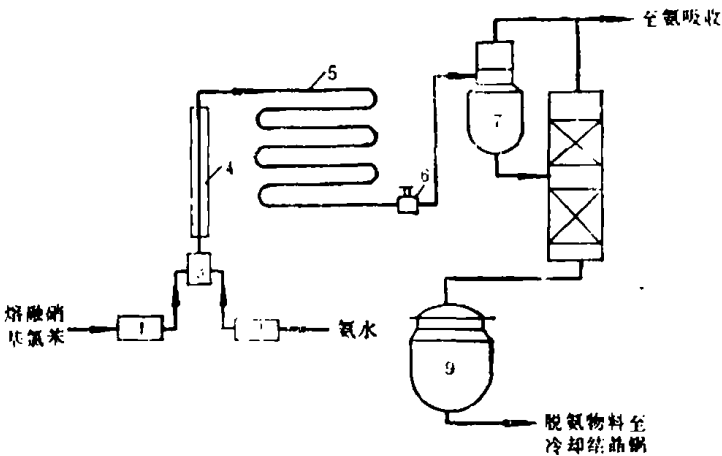


图 13-4 生产邻硝基苯胺的工艺流程

1, 2—高压泵; 3—混合器; 4—蒸汽夹套预热; 5—反应管道;
6—减压阀; 7—平衡蒸发器; 8—脱氨塔; 9—脱氨塔釜

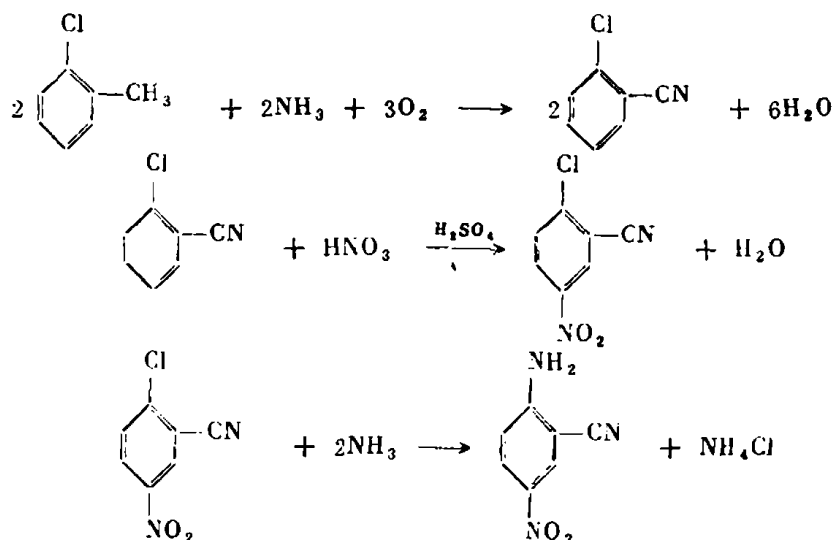
近期专利报道，在高压釜中进行邻硝基氯苯氨解时，加入适量四乙基氯化铵相转移催化剂，在150℃反应10h，邻硝基苯胺的收率可达98.2%，如果不加上述催化剂，则收率仅33%^{〔48〕}。

由对硝基氯苯氨解制对硝基苯胺的方法与由邻硝基氯苯制邻硝基苯胺基本相同，只是反应条件略苛刻一些。合成这两种产品的设备可以通用。间歇法的主要工艺条件是采用28%氨水，氯化物与氨的摩尔比为1:8~15，反应温度180~190℃，压力4~4.5MPa，时间10h，收率95%。连续法的主要工艺条件是反应温度205~240℃，压力8~20MPa，收率95~98%。采用氨与甲酰胺在200~220℃进行对硝基氯苯氨解，可得到好的收率^{〔49〕}。

必须指出，邻或对硝基苯胺都能使血液严重中毒，在生产过程中必须十分注意劳动保护。根据文献记载，国外曾先后发生过三次生产对硝基苯胺高压釜爆炸事故，造成爆炸的主

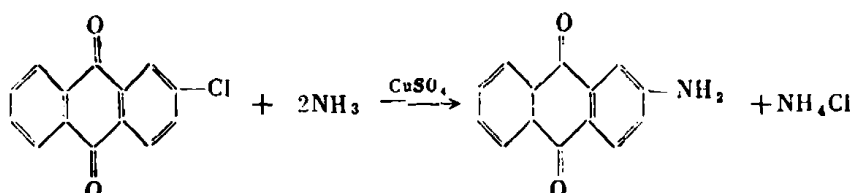
要原因是由于配料错误所致⁽⁵⁰⁾。因此,在采用高压釜进行氨解反应时,必须严格遵守操作规程,并应有相应的安全措施。

13.5.4.2 邻氰基对硝基苯胺 邻氰基对硝基苯胺是生产分散染料的中间体,它是以邻氯甲苯为原料,经氨氧化、硝化、氨解三步反应制得⁽⁵¹⁾。其反应式如下:



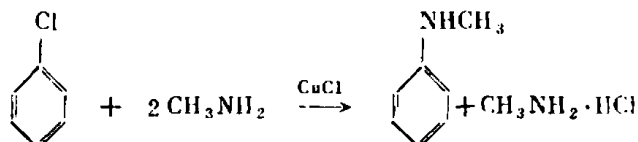
芳烃氨氧化是一个相当复杂的反应过程(参看5.5)。我国有的染料化工厂以邻氯甲苯为原料,选用C₂型催化剂进行氨氧化,以混酸为硝化剂进行硝化,得到邻氰基对硝基氯苯。邻氰基对硝基氯苯的环上存在两个强吸电子基团,因而可在较缓和的条件下进行氨解反应。以甲酰胺为溶剂,氯化物与氨的摩尔比为1:20~30,在95~105℃进行氨解,收率91%。由邻氯甲苯出发,三步的总收率是64.5%。

13.5.4.3 2-氨基蒽醌 2-氨基蒽醌是生产蓝色还原染料的重要中间体,由2-氯蒽醌氨解制成。其反应式如下:



该反应的反应速度较慢,需要加入铜催化剂以加速反应。一般均采用间歇方法生产。氯蒽醌、氨与硫酸铜的摩尔比为1:15~17:0.09,温度215~218℃、压力5~5.5MPa,时间5~10h,收率在88%以上。

13.5.4.4 N-甲基苯胺 N-甲基苯胺是提高航空汽油辛烷值的添加剂,也是制取阳离子染料的中间体。它是由氯苯与甲胺水溶液氨解制得的。



反应在高压釜中进行,温度215℃,压力6~7.5MPa,以60%甲胺水溶液作胺化剂,氯苯与甲胺的摩尔比1:5,氯化亚铜的用量是0.4~0.6摩尔/摩尔氯苯,反应时间0.5h。由于反

应速度快,也可以采用连续法生产。

13.5.4.5 由苯酚制苯胺 将羟基置换成氨基是制取芳胺的一条重要途径,通过气相或液相催化氨解,可以制得包括苯胺在内的一系列芳胺化合物。

(1) 气相催化氨解——赫尔康法制苯胺 世界上普遍采用的苯胺生产路线共有两条,即硝基苯加氢还原与苯酚氨解,图13-5箭头上所列数据是各步阶段收率^[52,53]。

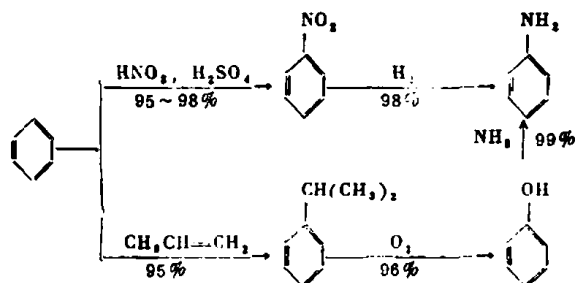


图 13-5 苯胺的两条合成路线

加氢路线已在12.3.1.5中叙述。本节讨论苯酚氨解工艺,即赫尔康合成苯胺法,图13-6是其示意流程。

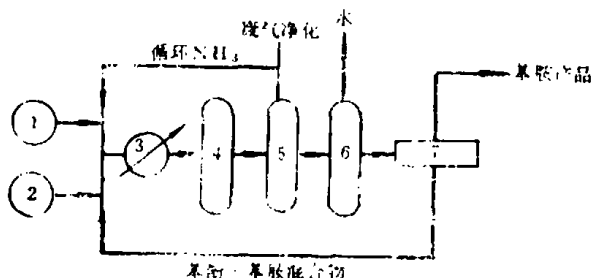


图 13-6 气相氨解法由苯酚制苯胺

1—氨贮槽, 2—苯酚贮槽, 3—热交换器, 4—催化反应器,
5—脱氨塔, 6—干燥塔, 7—净化分离装置

苯酚与氨(包括循环系统)分别在约1.6MPa压力下,苯酚在320℃,而氨在45℃各自蒸发,将二者的蒸汽相混合,在385℃和1.5MPa通过硅酸铝催化剂,即可生成苯胺与水。由反应器4流出的反应物被部分冷凝,再在脱氨塔中脱氨,气态的氨用压缩机送回反应系统,同时排出部分气体,送往废气净化。脱氨后的物料在干燥塔中脱水,再在真空下分离产物,所分出的苯酚-苯胺共沸物则返回加料系统。赫尔康法制苯胺的一个关键是选用高活性、高转化率和高寿命的催化剂。

苯酚的气相氨解也可以采用 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、Y型沸石等其他催化剂。表13-8是不同酚类进行气相氨解时的主要工艺条件和收率数据^[24,54]。

(2) 液相催化氨解 酚类在金属盐或其他催化剂存在下液相氨解,是近年来报道较多的氨解方法。

将酚类加入氨水中,在金属盐或其他催化剂(如 SnCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 CoCl_2 、 H_3PO_4 等)存在下,在高温高压反应数小时,即可制得相应的芳胺,其中 SnCl_2 是最有效的催化剂之一。

苯酚与环己酮的混合物在Pd-C催化剂存在下与氨水反应,可得到苯胺。表13-9是采用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 复合催化剂和24~28% NH_3 对不同酚类进行氨解的数据^[24]。

13.5.4.6 J酸与γ酸 J酸的学名有2-氨基-5-萘酚-7-磺酸,γ酸的学名是2-氨基-8-萘酚-6-磺酸,都是制造染料的常用中间体。

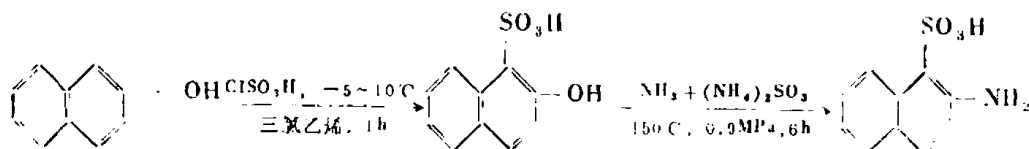
表 13-8 不同酚类的气相催化氢解条件

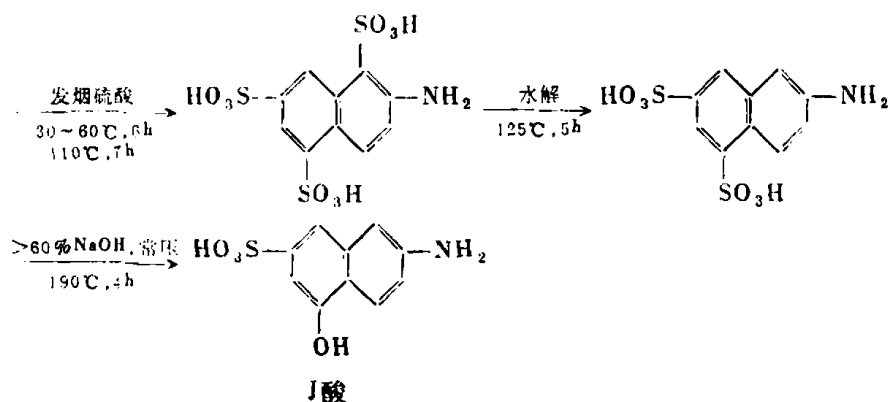
酚 类	催 化 剂	温度, °C	NH ₃ /酚, 摩尔比	转化率, %	生 成 物	选择性, %
苯 酚	TiO ₂ —SiO ₂	450	9	17.7	{ 苯 胺 二苯胺	95.7 4.3
	TiO ₂ —ZrO ₂	450	9	19.6	{ 苯 胺 二苯胺	89.3 2.5
	TiO ₂ —SiO ₂ —Th	450	9	21.7	{ 苯 胺 二苯胺	94.4 3.0
邻甲苯酚	TiO ₂ —SiO ₂	450	15	27	{ 邻甲苯胺 苯 酚 苯酚和二甲基苯酚	34.5 21.7 43.8
间甲苯酚	TiO ₂ —SiO ₂	450	15	93.5	{ 间甲苯胺 苯 胺	96.2 3.8
对甲苯酚	TiO ₂ —SiO ₂	450	15	67	{ 对甲苯胺 苯 胺 苯酚和二甲基苯酚	22.4 50.7 26.9
间苯二酚	TiO ₂ —SiO ₂	450	38	97.5	{ 间氨基苯酚 间苯二胺	24.2 75.8

J酸的合成以2-萘酚为原料，先在1-位引入磺酸基，再在亚硫酸盐存在下氨解得到2-萘胺-1-磺酸，又名吐氏酸。然后用发烟硫酸磺化制成三磺酸，水解脱去1-位上的磺酸基，最后常压碱熔制得J酸成品^[55]。

表 13-9 不同酚类的液相催化氢解

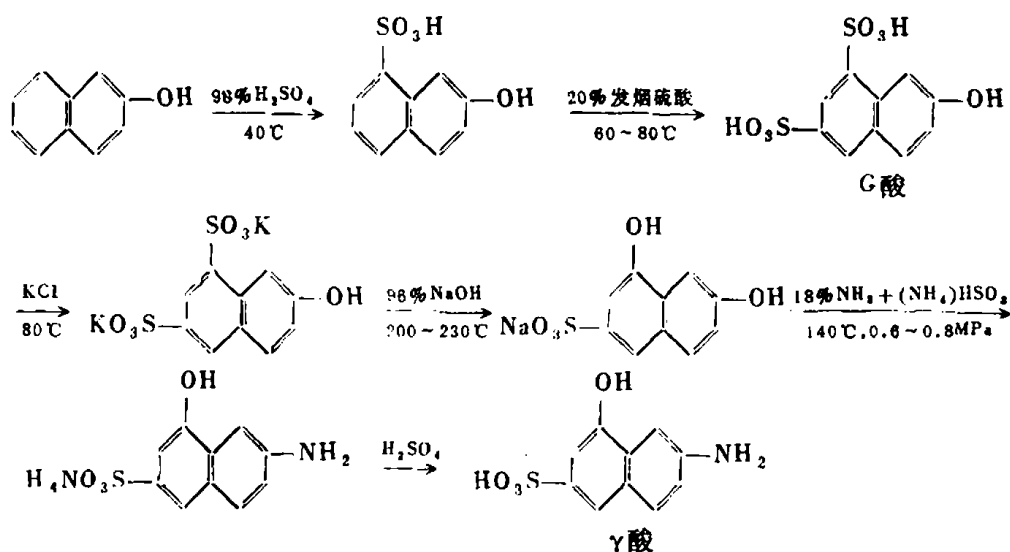
酚 类	温 度, °C	时 间, h	收 率, %
苯 酚	340	4	65.9
邻甲苯酚	320	8	24.6
间甲苯酚	320	8	75.9
对甲苯酚	320	8	50.8
2,4-二甲基苯酚	320	8	24.0
3,5-二甲基苯酚	320	8	92.7
1-萘酚	320	8	100





吐氏酸是合成J酸的必经步骤，如果反应条件不当，产品中将包含较多具有强致癌性的2-萘胺杂质。为了使2-萘胺的含量达到0.1%以下的卫生规定，进行了大量研究工作。其中一种方案是增加氨解时二氧化硫和氨的配比，降低氨水的起始浓度，适当降低反应温度和缩短反应时间。例如，采用20~30% NH_3 ，萘酚磺酸： NH_3 ： SO_2 = 1:8~9:3~5，在120~126℃氨解2h，产品中2-萘胺的含量可降到0.01~0.06%。另一种方案是利用硝基苯萃取磺化产物中的2-萘酚，再用甲苯萃取氨解产物中的2-萘胺，可使产物中2-萘胺的含量降低到13ppm⁽⁵⁶⁾。在七十年代美国已建成采用连续氨解法生产吐氏酸的车间。

以2-萘酚为原料，首先磺化制得2-萘酚-6,8-二磺酸，又名G酸，而后碱熔、氨解及酸析得到γ酸⁽⁵⁷⁾。



13.6 胺类的毒性与防护

许多胺类化合物具有较大的毒性，特别是不含磺酸基或羧基的芳胺，其毒性更大。例如，根据美国职业安全与健康标准条例宣布的十四个致癌品种中就有九个是胺类化合物，它们的名称及结构见表13-6⁽⁵⁸⁾。还有一些是表中未列入的芳胺，如苯胺、对甲苯胺、邻甲苯胺、邻氨基苯甲醚、间苯二胺、二氨基甲苯等也都是有毒物质。这些芳胺的蒸汽可通过皮肤和呼吸道进入人体中，对血液循环系统、肝等会引起中毒。因此，生产胺类的厂房应装有良

表 13-6 具有致癌性质的胺类化合物

名 称	结 构	名 称	结 构
2-乙酰氨基萘		乙撑亚胺	
4-氨基联苯		4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	
联苯胺		1-萘胺	
3,3'-二氯联苯胺		2-萘胺	
4-二甲氨基偶氮苯			

好的通风设备，做到设备密闭，尽可能实现连续化。对生产中排出的含胺废水、废渣必须净化，达到规定标准后才能允许排放。

13.7 分 析 鉴 定

脂肪族伯、仲、叔胺可采用加入亚硝酸 ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) 的方法进行鉴别。伯胺放出氮气；仲胺得到黄色的液体或固体；叔胺不放出气体，通常得到复杂的混合产物。

芳伯胺的定量分析常常采用重氮化法，向芳胺溶液中加入少量溴化钾溶液，可使重氮化反应加速。如果试样中含有几种芳胺时，则还需要采取分离及其他鉴定手段。

纸上层析法被广泛应用于胺类的分析鉴定。为了提高分离效果，有时需要用甲酰胺、二甲基甲酰胺、或 α -溴萘对色层滤纸进行预处理。常用的展开剂有 丁醇:2.5M HCl =4:1；丁醇:醋酸:水=4:1:5；丙醇:5% NaHCO_3 =2:1；环己烷:苯=3:1等（均指体积比）。

某些芳胺展开后的斑点为无色的，需要进行显色处理。最常用的显色剂是对二甲氨基苯甲醛的乙醇溶液，在盐酸气的作用下它与芳胺作用生成席夫碱而显橙色或黄色。也可以纸上重氮化，再向上喷偶合组分使之显色。

薄板层或柱层常可用来分离胺类混合物，对胺类作出定性和定量鉴定。对于无色的胺类则可用荧光硅胶涂板，在紫外灯下观察斑点的位置，或利用薄层扫描仪选用紫外区波长扫描定量。

胺类化合物具有较强的极性和形成氢键的能力，芳胺除可形成氢键外，还存在 π 电子的作用。这些性质被成功地用于气相色谱鉴定多种脂肪胺和芳香胺化合物^[58]。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 2, 272~354 (1978).
- [2] John J. Meketta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 3, 134~196 (1977).

- [3] Л. С. Эфрос, М.В. Горелик, Химия и Технология Промежуточных Продуктов, ГЛ. 7, Издательство «ХИМИЯ», 1980.
- [4] а. 唐培堃主编, 中间体化学及工艺学, 第七章, 化学工业出版社, 1984.
 б. P. H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, 5th ed., chap. 8, McGraw-Hill Book Company, 1958.

一般参考文献

- [5] Н.Н. Ворожцов ил. и др., Жур. Общ. Хим., 8, 1106 (1938).
- [6] Н.Н. Ворожцов ил. и др., Жур. Общ. Хим., 8, 1330 (1938); 9, 1043 (1939).
- [7] K. Venkataramann, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 3, 143~146, Academic Press, 1970.
- [8] J. R. Beck, Tetrahedron, 34, 2057 (1978).
- [9] 郭惠元, 化学通报, (5), 38 (1983).
- [10] J. R. Beck, J. Org. Chem., 43, 2048 (1978).
- [11] A. Baiker and W. Richarz, Tetrahedron Lett., 1937 (1977).
- [12] 日公开特許, 昭51-32552.
- [13] 大连工学院, 上海染化十厂, 医药农药工业设计, (3), 3 (1973).
- [14] BIOS, 1147.
- [15] В. Е. Беркман, Промышленный Синтез Ароматических Нитросоединений и Аминов, 234~236, Издательство «ХИМИЯ», 1964.
- [16] G. Booth, J. Soc. Dye. Color. Rev., Vol. 8 (1977).
- [17] Ger. Offen, 2516316 (1976); C. A., 86, 29470 (1977).
- [18] C. W. Greenhalgh, Endeavour, 35, 134 (1976).
- [19] 日公开特許, 昭50-49267.
- [20] М. В. Штерншис и др., Жур. Орг. Хим., 8, No.1, 173 (1972).
- [21] Т. Н. Курдюмова, Химия Антрахинона/Под Ред. А. И. Королева, 94~104, Издательство «ХИМИЯ», 1969.
- [22] G. Guanti, et al. Tetrahedron Lett. 6, 461 (1976).
- [23] Ч. Сьютер, Химия Органических Соединений Серы, Ч. 2, Пер. с Англ./Под Ред. Н. Н. Мельникова, 247~248, Издательство Иностранной Литературы, 1951.
- [24] 奈良, 科学と工業, 51, No.8, 304 (1977).
- [25] U. S. P., 4031106 (1977); C. A., 87, 134468 (1977).
- [26] J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 478, McGraw Hill Book Company, 1977.
- [27] F. Effenberger, Angew. Chem., Inter. Ed. Eng. 19, 151 (1980).
- [28] 同文献26, 609.
- [29] Horning, Organic Synthesis, Coll. Vol. 3, 664.
- [30] B. P., 1127085 (1968); C. A., 69, 106288 (1973).
- [31] В. И. Новиков и др., Химия Гетероцикл. Соед., 2, 244 (1976).
- [32] J. A. Zolteweiz, et al, J. Org. Chem., 38, No.10, 1947 (1973).
- [33] Eur. P., 4635 (1979); Ger. Offen, 2800963 (1979).
- [34] 君島二郎, 染料と薬品, 22, No.11, 241 (1977).

- [35] Ger. Offen, 2216028; 2216115; 2216117 (1973) .
- [36] T. O. Bamhole, et al, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, No.10, 1317 (1979) .
- [37] Pol. P. 101496 (1979) ; C. A., 91, 192970 (1979) .
- [38] 姚蒙正, 王军宽, 染料工业, (3) , 15 (1984) .
- [39] U. S. S. R., 261392 (1970) ; C. A., 73, 14563 (1970) .
- [40] 日公开特許, 昭54-135728; C. A., 92, 146410 (1980) .
- [41] С. М. Шеин и др., Жур. Орг. Хим., 15, 2426 (1979) .
- [42] Ger. (East) P., 110487 (1974) .
- [43] Ger. P., 1288595 (1969) .
- [44] 日公开特許, 昭49-24905 .
- [45] U. S. P., 3723311 (1973) .
- [46] U. S. P., 2529923 (1950) ; U. S. P., 3151112 (1964) .
- [47] 大连理工大学, 上海染化十厂, 医药农药工业设计, (5) , 1 (1974) .
- [48] Ger. Offen, 2814860 (1979) .
- [49] C. S. Rondestredt, Jr., J. Org. Chem., 42, No.19, 3118 (1977) .
- [50] G. C. Vincet, Chem. Eng. Prog., 67, No.6, 51 (1971) .
- [51] 王庆河等, 染料工业, (2) , 15 (1984) .
- [52] M. Gan, Hydrocarbon Proc., (11) , 145 (1976) .
- [53] M. Becker and J. Russell, Chem. Eng., 80, No.8, 42 (1973) .
- [54] 渡边芳久等, 日本化学会誌, (3) , 540 (1974) .
- [55] 南京化工厂, 染料工业, (1) , 41 (1977) .
- [56] Ger. Offen, 2831956; 2831965; 2831966; 2831992; 2831993; 2831994; 2831995 (1980) .
- [57] Б. Е. Беркман, Сульфирование и Щелочное Плавление В Промышленности Органического Синтеза, 177~181, Госхимиздат, 1960 .
- [58] J. A. Moore, et al, Experimental Methods in Organic Chemistry, 2nd ed., 3, Phila Saunders, 1976 .
- [59] 中国科学院化学研究所, 气相色谱手册, 147~151, 科学出版社, 1977 .

第十四章 羟 基 化

14.1 概 述

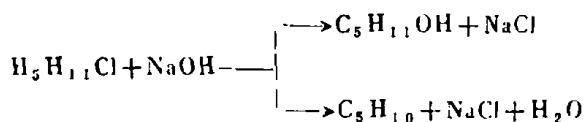
向有机化合物分子中引入羟基的反应总称为羟基化，得到的产物是醇类与酚类化合物。

醇类与酚类化合物具有十分广泛的用途。例如，含6个碳原子以上的脂肪醇，通常称作高级脂肪醇。其中含6~11个碳原子的醇常常是制增塑剂的原料；含12个碳原子以上的醇则用来制表面活性剂、化妆品、润滑剂等。酚类化合物则广泛用于合成树脂、农药、医药、染料、塑料等工业中。此外，通过羟基的置换，还可以制得许多含其他官能团的重要产物。

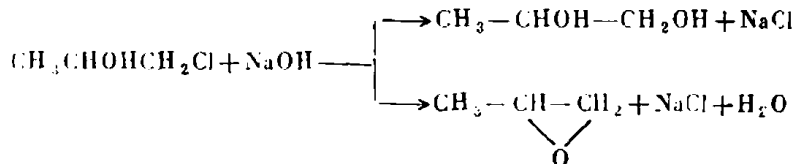
引入羟基的方法很多，其中包括还原、加成、取代、氧化、羰基化、缩合和重排等多种类型化学反应。例如，由脂肪酸或酯或其他含氧化合物（如醛、酮）还原，以及在催化剂存在下芳烃与环氧乙烷缩合，都是工业上合成醇类的重要方法，这方面的内容已在前面的章节中作过介绍。本章将论述通过亲核取代反应合成醇类与酚类的方法，其中包括氯化物的水解、磺酸基被羟基取代、氨基被羟基取代、重氮基被羟基取代以及向芳环上直接引入羟基的方法。此外，对在其他章未曾涉及或涉及较少的制取醇类和酚类的反应，如烃类氧化法和由芳羧酸合成羟基化合物，亦将作适当的讨论。

14.2 氯化物的水解

有机氯化物的制备比较方便，常被用来作为制取醇和酚的中间产物。与烷基相连的氯原子通常是相当活泼的，当与水解试剂作用时，即可水解得到相应的醇类或 α -氧化物。常用的水解试剂是NaOH、Ca(OH)₂或Na₂CO₃水溶液。不过在氯化物碱性水解的同时，也有可能发生碱性脱氯化氢生成烯烃的平行反应。



当氯原子与羟基处在相邻位置的氯代醇类化合物与碱作用时，存在取代和消除两种反应可能性，前者生成二元醇，后者生成 α -氧化物。

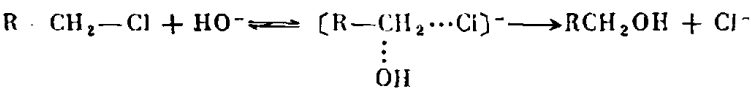


芳香氯化物的水解比氯代烷烃困难得多，向芳环上引入吸电子取代基，可以提高氯原子的活泼性，使水解较易进行。

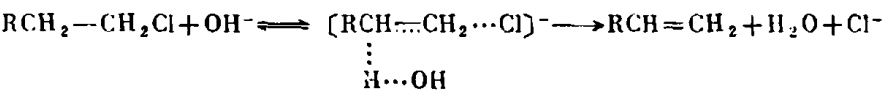
14.2.1 氯化物水解的反应历程与动力学

烃类氯代衍生物的碱性水解和脱氯化氢分别属于亲核取代和消除反应，多数情况下是

S_N2 双分子历程。水解反应的控制阶段是水解试剂向连接氯原子的碳原子发生亲核攻击形成过渡态，接下来是生成新的C—O键，与此同时，原来的键断开。其反应历程如下：

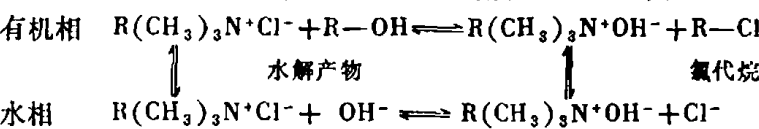


在氯化氢消除反应中， OH^- 的攻击位置指向 β -碳原子上的氢（ $E2$ 历程），脱去质子后形成新的C—C键，与此同时C—Cl键断裂而得到烯烃。



大多数有机氯化物难溶于水，在碱性介质中进行水解时，往往是非均相反应，增强搅拌常常有利于促进反应进行。如果反应产物留在水相中，则水相中的氯烷的浓度 $[RCl]$ 实际是一个常数，取决于 RCl 在水中的溶解度，这时反应速度将仅与水解剂的浓度有关；但是如果反应产物可溶于有机相时，则将导致氯化物的浓度降低，即氯化物在水中的浓度将随着反应的进行而下降，其结果是反应速度逐步减慢。

近年来相转移催化技术被应用到氯化物的水解反应中，采用的催化剂是其中含一个长碳链烷基的季铵盐，以便具备一定的亲油性。在反应过程中 $R(CH_3)_3N^+OH^-$ 被带入有机相与氯化物发生水解反应，生成的 $R(CH_3)_3N^+Cl^-$ 回到水相，与水相中的 OH^- 进行离子交换又重新得到 $R(CH_3)_3N^+OH^-$ 。加入相转移催化剂可以使水解反应加速。图示如下：



向反应体系中加入表面活性剂，由于可产生乳化作用，降低扩散阻力，也可加速反应。例如，当进行2,4-二硝基氯苯水解时，加入含12~18个碳原子的N-烷基吡啶氯化物阳离子表面活性剂，可以使水解反应加速。水解速度常数 k 值随碳链的增长及表面活性剂的浓度增高而增大^[6]。

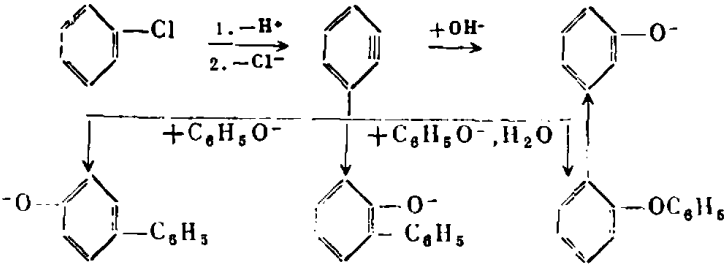
按照上述反应历程，给出不同有机氯化物的水解难易顺序如下：



以上顺序是根据与氯相连的碳原子上所带正电荷的大小作出的。

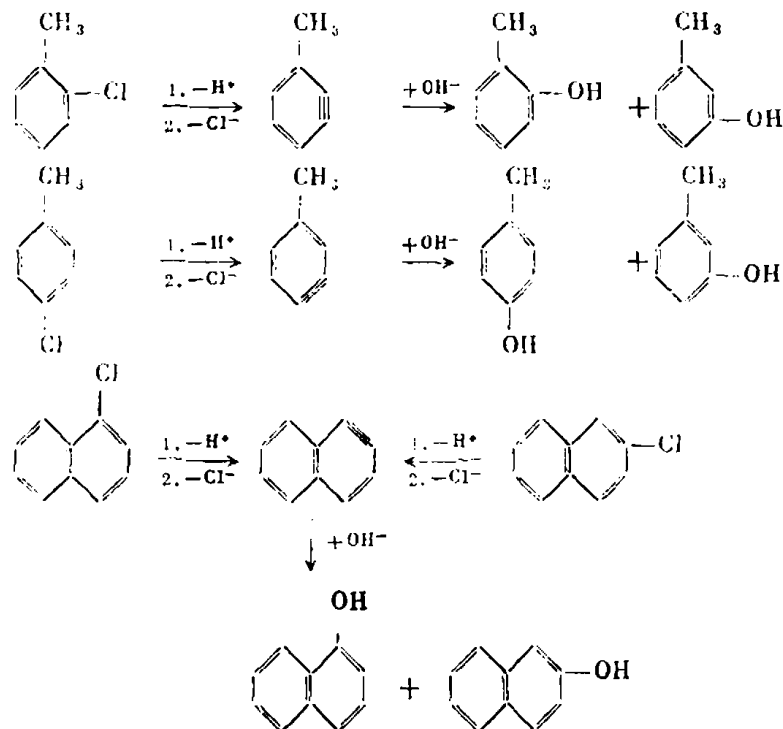
碱性脱氯化氢反应的活泼性随 β 碳上氢原子的酸性增加而增加，因而存在吸电子取代基是有利的。

经采用氯苯-1- ^{14}C 研究证明，氯苯在360~390℃、28MPa用15%NaOH水解时，属于苯炔历程^[7]。即首先脱去质子，而后脱去氯负离子生成苯炔，再与羟基负离子加成得到酚盐。如果是与酚盐负离子作用，则得到二苯醚和2-与4-苯基苯酚负离子副产物。二苯醚可水解生成酚。

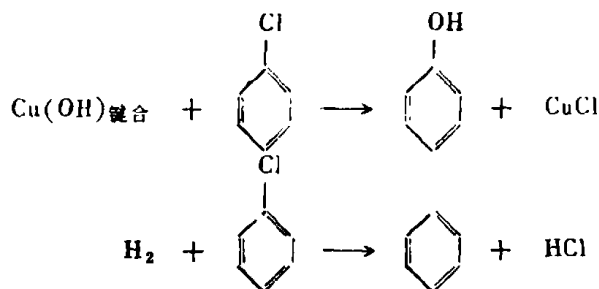


从下列反应产物的组成,也可证实氯原子的水解是通过苯炔历程进行的。由邻氯甲苯出发,得到的是间甲酚与邻甲酚的混合物,如在350℃反应,二者的比例约为6:4;由对氯甲苯出发,得到的是间甲酚与对甲酚的混合物;由1-氯萘或2-氯萘出发,都得到1-萘酚与2-萘酚的混合物^[8]。

当降低温度及降低NaOH浓度时,则按苯炔历程进行反应所占的比例减少,逐步转变为



加成-消除 S_NAr 历程^[2]。例如,氯苯在340℃和14%NaOH中反应,按苯炔历程生成苯酚的量仅占16%;而在300℃和10%NaOH中,则完全按照 S_NAr 历程进行。在铜催化剂存在下,由于加速了卤原子的直接取代,苯炔历程受到抑制。例如,由2-氯萘只得到2-萘酚,由对氯甲苯只得到对氯苯酚。铜系催化剂的作用原理是羟基在催化剂表面与铜原子发生键合,并与表面吸附的氯苯分子发生反应生成苯酚。当催化剂中的铜含量大于0.1%时,则将副产生成少量苯。副产苯是由于在催化剂的活泼位置吸附氢的缘故^[9]。



14.2.2 过程的选择性与控制

如前所述,当氯衍生物与碱作用时,取代与消除都有可能发生,何者为主与许多因素有关,包括温度,介质的性质等,其中对决定反应方向起重要作用的是水解剂的选择。已经清楚,在发生取代反应时,水解剂显示亲核性攻击碳原子;而在发生消除反应时,则水解剂显示碱的性质接近 β 位氢原子。因此,进行取代反应要求采用亲核性相对较高的弱碱作水解剂,

如 Na_2CO_3 ；进行消除反应则要求采用低亲核性的强碱，如 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。水解剂的类型及介质的pH值与反应过程的选择性之间的依赖关系，可以用图14-1表示。

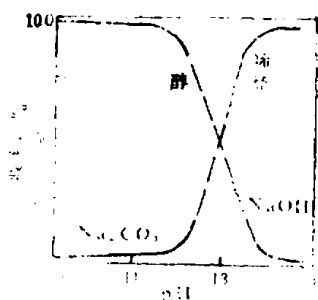
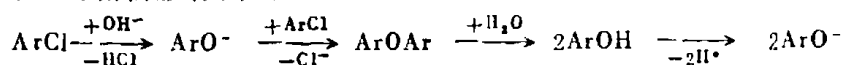


图 14-1 氯戊烷的碱性水解产物组成与pH值的关系

有必要指出，对于芳氯化物的水解，则一般不用 Na_2CO_3 ，而宁愿用 NaOH 作水解剂，这是因为 ArCl 的活泼性低，并且一般不会产生脱氯化氢消除反应，生成醚的副反应也由于在高温下二芳醚可发生水解而影响不大。



芳氯化物水解时需要加入二倍的碱，因此得到的产物不是酚而是酚盐。

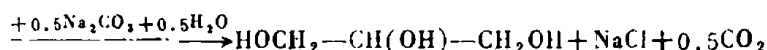
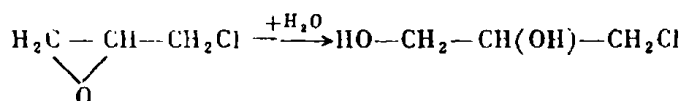
14.2.3 反应实例

如前所述，有机氯化物的水解，常常是用碳酸钠水溶液或苛性钠水溶液作水解剂，为了使反应在液相中进行，往往要求采用压力容器，压力的高低取决于所要求的反应温度及试剂的浓度。

利用氯化物水解路线合成醇类和酚类，过去曾被大量采用，随着科技的进展，相继出现了许多不需要消耗氯气和碱，而且不产生大量废水的更为经济的新合成方法，这条合成路线的重要性已明显下降，不过在实际生产中也仍有一定的应用。

14.2.3.1 由环氧氯丙烷合成甘油 甘油又名丙三醇，是无色带甜味的粘性液体，由它可合成得到甘油醛、甘油酸、丙二醇，用于制造硝化甘油、醇酸树脂；甘油还可用来制作飞机和汽车液体燃料的抗冻剂、玻璃纸的增塑剂，以及化妆品、皮革、烟草的吸湿剂等。

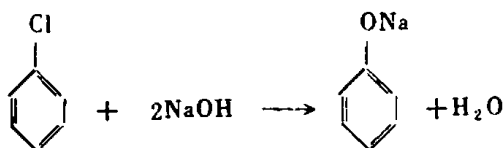
由环氧氯丙烷水解制甘油是合成甘油的工业路线之一，其反应式如下：



将环氧氯丙烷与5~6% Na_2CO_3 用泵一同经过预热器压入列管式反应器中，压力为0.6~1MPa，即可水解生成甘油。产物通过减压阀恢复常压，分出二氧化碳及水蒸气。由于水与甘油的沸点相差很大，可通过蒸发除去大部分水，将浓缩液过滤以分离析出的 NaCl ，在减压下精馏即得到纯度达98%的工业甘油。通常还需加活性炭脱色以制得无色产品。

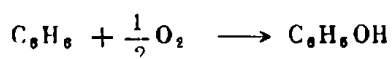
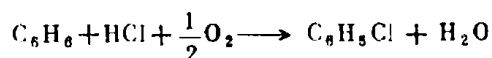
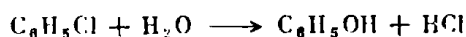
应当指出，目前工业上获得甘油的主要路线是通过脂肪水解（见第十五章），上述方法是制甘油的一条补充途径。

14.2.3.2 由氯苯制苯酚 氯苯的碱性水解曾经是工业上制备苯酚的方法之一，采用10% NaOH 在400℃（约33MPa）在管式反应器中连续生产。



由于需要消耗氯气和碱，只有当生产规模很大时，经济上才合算，世界上多数国家均不选用这条路线生产，美国按这条路线生产的苯酚仅占总量的3%左右。

氧化氯化法是以氯苯为原料，用水蒸气常压催化水解制苯酚。它将副产盐酸氧化为氯气用于苯的氯化，因此这条路线理论上只消耗苯、空气和补充一些盐酸，工业上叫作“再生法”或“雷希法”（Raschig method）。

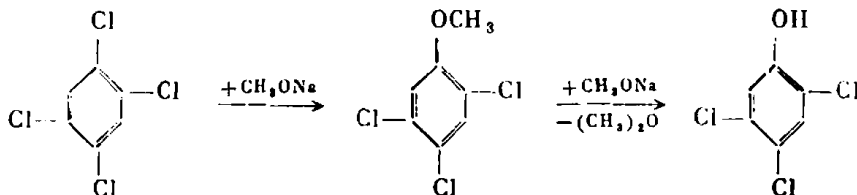


单纯从原料消耗上看，这个方法具有明显的优越性，然而由于对设备的腐蚀性强，分离过程复杂，并且单程转化率不高，因而实际投资费用和操作开支均较大。从1971年起这条路线已被淘汰。

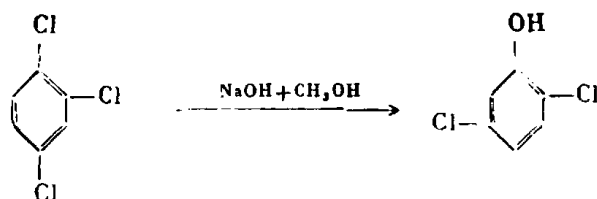
14.2.3.3 由硝基氯苯制硝基苯酚 当苯环上的氯原子的邻位或对位含有硝基时，由于硝基的吸电子作用，苯环上与氯相连的碳原子处的电子云密度显著降低，水解较易进行。例如，邻硝基苯酚的生产方法如下：向耐压钢反应器中加入邻硝基氯苯与10%NaOH，摩尔比1:2.5。向里通空气至压力达0.25~0.3MPa，而后升温至145~150℃（压力达到1MPa）保温8h。反应完成后，向冷却的溶液中加入40% H_2SO_4 酸化至pH=4.5，过滤，水洗，即得到产品，收率72%。在硝基氯苯水解时，通入空气是十分重要的，但尚不能作出理论解释。据专利介绍^[10]，对硝基氯苯与2~4%NaOH在高压釜中在160℃连续通空气下反应，对硝基苯酚的收率接近理论量。

2,4-二硝基氯苯的水解比硝基氯苯容易得多，只需用10%NaOH在90~105℃常压沸腾，即可完成水解反应。2,4-二硝基苯酚是合成硫化氰的中间体，后者是我国目前产量最大的染料品种。

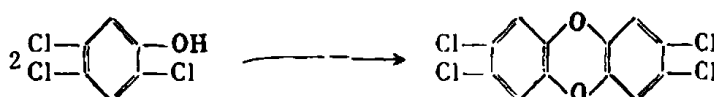
14.2.3.4 由多氯苯制多氯苯酚 采用碱金属氢氧化物与二氯苯及多氯苯制取氯代酚的反应，通常在醇介质中进行。首先是氯原子被烷氧基取代，而后烷氧基负离子攻击脂肪碳原子释出二烷基醚，原来的酚醚裂解得到酚^[8]。例如，由1,2,4,5-四氯苯先得到1-甲氧基-2,4,5-三氯苯，然后生成2,4,5-三氯苯酚。



在醇-碱介质中的反应具有较好的选择性，可在较缓和的条件下将多氯苯中的一个氯原子置换为羟基。例如，与1,2,4-三氯苯与NaOH在甲醇中在130℃反应，可制得2,5-二氯苯酚，收率93%^[11]。

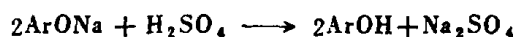
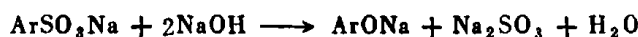


由多氯苯制取多氯酚在工业上常用于制造农用化学品。例如，由1,2,3,4-四氯苯水解制成的2,4,5-三氯苯酚，可进一步加工得到2,4,5-三氯苯氧乙酸，它是一种农业上有用的除草剂和植物生长刺激剂。但有必要指出，在这一生产过程中有一个危险的副反应，即生成2,3,6,7-四氯二苯并-1,4-二氧杂环己烷，它具有非常强的毒性^[12]。防止的办法是小心控制温度和使用大过量的稀碱，摩尔比不少于3.5:1。



14.3 磺酸基被羟基置换

芳磺酸在高温下与碱反应是工业上最早采用的制取酚类的重要方法，目前它的重要性已下降，但仍有较广泛的应用，其通式如下：



这一方法的优点是工艺过程相对比较简单，对设备的要求不高，适用于多种酚类的制备；缺点是需要用大量酸碱，废液多，工艺较落后。因而有一些生产吨位较大的酚类，例如，苯酚，间苯二酚、间甲酚、1-萘酚等，已逐步转向用其他路线生产。然而某些酚类化合物，如H酸、J酸、Y酸等，世界各国均尚离不开磺酸碱熔路线。

14.3.1 磺酸基被羟基置换的反应历程与动力学

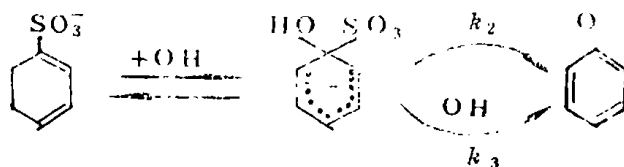
采用含标记原子1-¹⁴C的苯磺酸钠进行碱熔反应时证明，羟基引入到与磺酸基相连接的碳原子上^[13]。对甲苯磺酸碱熔时只生成对甲酚^[14]。这些实验事实表明，磺酸的碱熔属于S_NAr历程。采用富集¹⁸O的NaOH为碱熔剂进行碱熔证明，引入芳环中的氧，来自羟基负离子而不是磺酸基^[13,15]。

当苯系及萘系磺酸采用NaOH水溶液在压力下进行碱熔时，对于大多数磺酸化合物的碱熔是二级反应，而对于苯磺酸和6-羟基与7-羟基-2-萘磺酸则反应级数接近3，即对磺酸是一级，对碱是二级，表现出反应级数与碱的浓度有关。测得的表现速度常数 k 与碱催化反应成线性关系^[16]，即

$$k = k_2 + k_3[\text{B}]$$

式中， k 是表现速度常数， k_2 与 k_3 分别为非催化与催化反应速度常数， $[\text{B}]$ 是碱的浓度。

反应历程的第一步是OH⁻向芳环发生亲核攻击生成σ络合物，而后按催化途径与非催化途径转化成酚盐负离子。



14.3.2 影响因素

14.3.2.1 磷酸的结构 碱熔的难易和反应条件的选择主要取决于磷酸的分子结构。例如，苯磺酸钠的活泼性较低，要求较高的碱熔温度（300~340℃）。1-萘磺酸比2-萘磺酸活泼，前者可在300℃碱熔，而后者需要在320~340℃反应。当多磺酸碱熔时，第一个磺酸基的碱熔比较容易，因而反应的选择性较好。表14-1是某些芳磺酸盐用KOH碱熔时的活化能数据^[17]。

表 14-1 不同芳磺酸盐在用KOH碱熔时的活化能

芳 磺 酸 盐	活 化 能, kJ/mol
苯磺酸盐	169.6
邻苯二磺酸盐	121.4
间苯二磺酸盐	135.2
对苯二磺酸盐	109.7
2-氨基-6, 8-萘二磺酸盐	141.4
2-氨基-5, 7-萘二磺酸盐	130.2

14.3.2.2 温度和时间 高温碱熔（300~340℃）所需的时间较短，一般在向熔融碱中加完磺酸盐以后，只需保持几十分钟即可达到终点。温度过高或时间延长，都会增加副反应，温度太低则会产生凝锅事故。

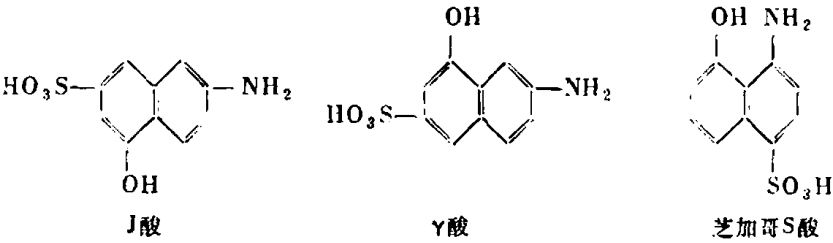
中温碱熔（180~230℃）是在苛性钠溶液中进行的（常压或加压），一般加完磺酸盐后还须保温几小时，甚至10~20小时。加压碱熔时可根据磷酸的结构和磺酸基被置换的数目，选择适宜的温度。

14.3.2.3 碱的浓度和用量 高温碱熔时一般使用90%以上的熔融碱，理论需碱量是2摩尔苛性钠，实际2.5摩尔左右。中温碱熔时的碱过量较多，约为理论量的3~4倍。

14.3.3 碱熔工艺概述

14.3.3.1 用熔融碱的常压碱熔 适用于不活泼磺基的碱熔，重要的产品有苯酚、间苯二酚、1-萘酚和2-萘酚等。一般是向盛有熔融碱的碱熔锅中在高温下分批加入磺酸盐，碱过量25%左右。加完磺酸盐后，再升温反应一段时间，通过测定游离碱含量控制反应终点。为了防止凝锅，应将碱熔物快速放入热水中。产物的分离方法及副产亚硫酸钠的利用，因酚类的性质不同而异。

14.3.3.2 用浓碱的常压碱熔 以70~80% NaOH浓碱为碱熔剂，适用于将多磺酸化合物中的一个磺酸基置换成羟基，重要的产品有J酸、γ酸、芝加哥S酸等。



该法用碱量比熔融法多，通常在所选碱液的沸点温度（180~270℃）下进行反应。

14.3.3.3 用稀碱液的加压碱熔 用20~50% NaOH为碱熔剂在高温及压力下碱熔，可

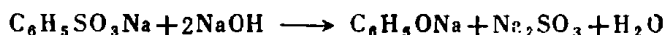
以实现多磺酸中仅置换其中一个磺酸基，而保留其余的磺基和氨基。例如，2,7-萘二磺酸用50%NaOH在200~220℃、约1MPa碱熔，得到2-羟基-7-萘磺酸；1,5-萘二磺酸用21.74%NaOH在230℃、2.4MPa碱熔，得到1-萘酚-5-磺酸^[9]；1-氨基萘-3,6,8-三磺酸用23%NaOH在178~182℃、0.55~0.65MPa碱熔，得到1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸(H酸)。

苯磺酸钠与2-萘磺酸钠也可以用20~30%NaOH在高温高压下实现连续碱熔。

14.3.4 反应实例

14.3.4.1 苯酚 磺化-碱熔方法是最古老的苯酚合成路线，但在工艺过程及生产控制方面，也不断有所革新。

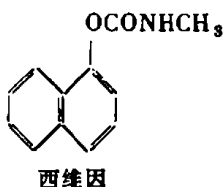
将含量为43~50%的苯磺酸钠溶液(见7.5.1)在300~320℃加往碱熔锅中，摩尔比1:2.5。加料完毕后再在335~340℃反应一段时间，把碱熔物料快速放入适量水中，使酚钠全溶而亚硫酸钠则大部分结晶析出。酸化后得到粗苯酚，在减压下先蒸出酚-水共沸物和液酚，最后蒸出成品苯酚。其反应式如下：



14.3.4.2 2-萘酚 2-萘酚及其磺酸衍生物是合成染料、有机颜料、农用化学品、医药、香料以及表面活性剂的重要中间体，当它暴露在空气中或受到光照时颜色加深。据日本专利报道，将2-萘酚与0.1% (PhO)₃P共熔，由切片机得到的片状产物在60℃保持二周不变色^[10]。

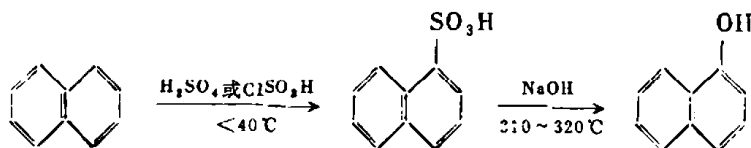
向碱熔锅中加入熔融碱，于285~320℃慢慢加入2-萘磺酸钠湿滤饼(含β-盐70~80%，参看7.5.2)，摩尔比1:2.3；加料完毕后，快速升温至330~340℃，保温30min左右，当碱熔物中的游离碱含量下降到4%以下时为反应终点。碱熔过程的收率可达90~95%。将碱熔物放入热水中使其全溶，然后在60~80℃酸化，静置分层，用热水洗去有机层中的无机盐，在减压下脱水、蒸馏，即得到产品。

14.3.4.3 1-萘酚 1-萘酚是无色晶体，暴露在空气中或受光照颜色将加深。1-萘酚的最重要用途是合成氨基甲酸酯类高效低毒杀虫剂，商品名叫西维因，它是由1-萘酚与甲氨基甲酰氯反应得到。

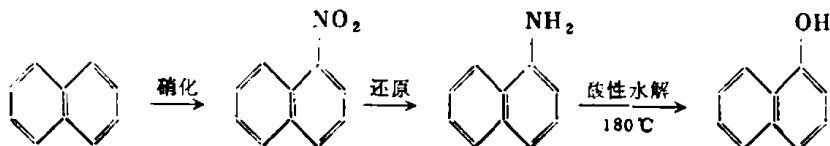


1-萘酚的合成路线较多，可归纳为以下五条。

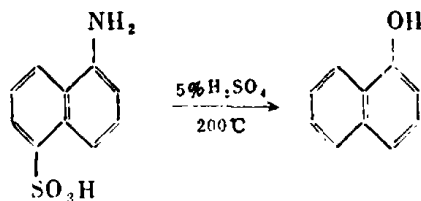
(1) 低温磺化法



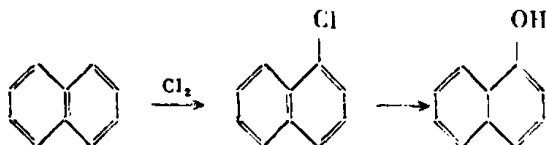
(2) 1-萘胺水解法



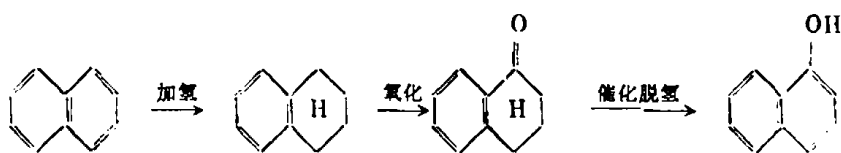
(3) 劳伦酸水解法



(4) 1-氯萘水解法



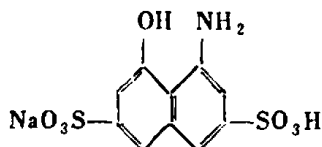
(5) 四氢萘氧化脱氢法



在以上五条路线中最重要的是(1)法与(5)法。本节主要讨论(1)法；(5)法将在14.7.4介绍；(2)法由于存在致癌危险性，趋于淘汰；(3)法只有当劳伦酸作为副产物利用时才有实用意义，但产量不大；(4)法在氯化时伴随生成大量多氯化物，水解过程对设备的要求较高，因而未能工业化。

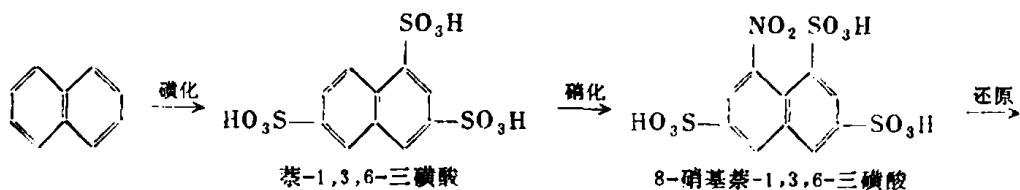
磺化-碱熔法的优点是容易掌握，缺点是2-位异构体较多，废水量较大。近年来相继发表了一些工艺改进方面的专利，说明这条合成路线仍在受到重视。一种方法是以乙酐为溶剂在60℃用100% H_2SO_4 进行萘磺化，而后在180~285℃与KOH碱熔，最后在20~30℃酸化得到成品，收率98%，纯度97.5~99.5%^[20~22]。也有的专利提出以四氯化碳作溶剂用氯磺酸进行萘的磺化，经中和后在250℃碱熔，蒸馏得到的产品中仅含0.1%2-萘酚^[23]。印度专利主张用过量的稀碱溶液在300℃、13.7MPa连续碱熔，停留时间15min^[24]。

14.3.4.4 H酸 H酸是生产偶氮染料的重要中间体，学名是1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐。



H酸的生产是以萘为原料，经磺化、硝化、还原、碱熔四个主要单元反应制成，成品可以是40%膏状物或粉状产品。图14-2是H酸生产工艺流程。

其反应过程如下：



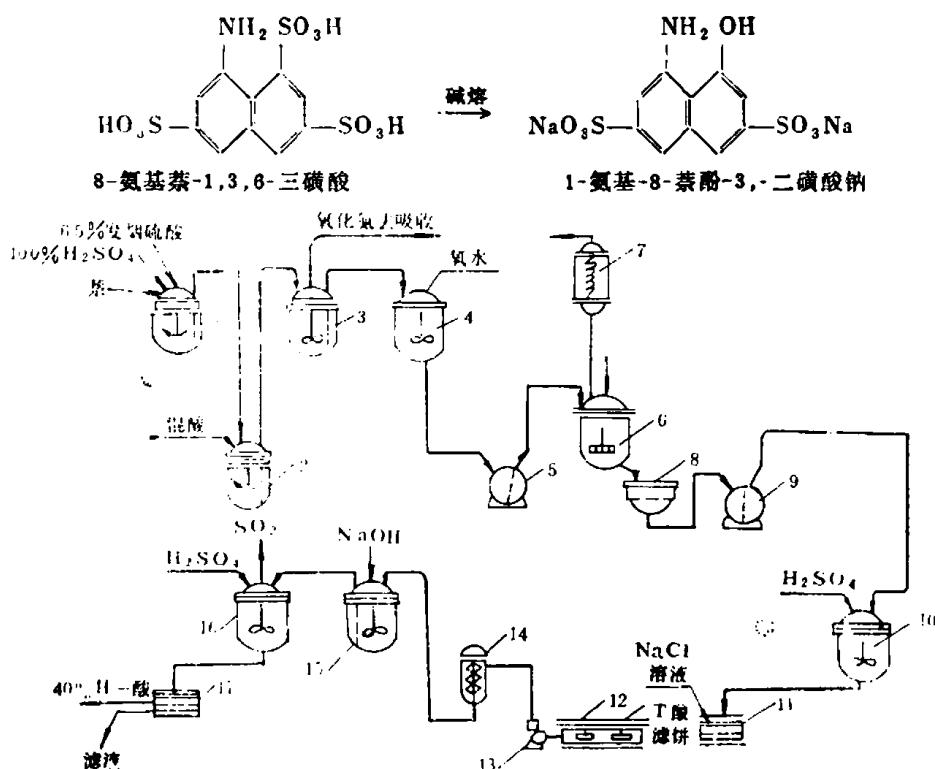


图 14-2 H 酸生产工艺流程图

1—磺化釜；2—硝化釜；3—脱硝釜；4—中和釜；5—中和物贮罐；
6—还原釜；7—冷凝器；8—吸滤器；9—还原物贮槽；10—T 酸离析
釜；11—T 酸吸滤槽；12—T 酸溶解槽；13—泵；14—叶片过滤器；
15—碱熔釜；16—H 酸离析釜

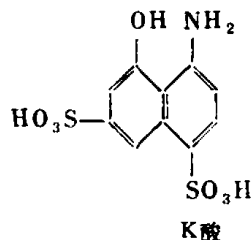
萘在多磺化时有较多异构体生成，增加萘-1,3,6-三磺酸的生成量是提高 H 酸收率的关键因素。当以浓硫酸和发烟硫酸为磺化剂时，萘-1,3,6-三磺酸的收率是 72~77.5%^[25]。近年来出现了从磺化开始，将硝化、还原各步反应改为连续操作的专利报道^[26-29]。

采用硫酸和发烟硫酸为磺化剂的主要缺点是产生大量废酸，有专利报道利用薄膜蒸发器可从萘-1,3,6-三磺酸反应物料中回收过量硫酸^[30]。另一种减少废酸量的方法是改用三氧化硫作磺化剂。萘用吡啶-SO₃（摩尔比 1:1）在 250℃ 反应 2 h，得到 65% 萘-1,3,6-三磺酸^[31]。采用 1:1 摩尔比 SO₃-二噁烷加成物在 120℃ 进行 1-萘磺酸的二磺化，得到萘-1,6-二磺酸，转化率 100%，选择性 98%^[32]。将萘-1,6-二磺酸继续磺化将主要生成萘-1,3,6-三磺酸。将三磺酸的混合物稀释到 76% H₂SO₄，在 50℃ 加入 Na₂SO₄，慢慢冷却到 25℃，可得到萘-1,3,6-三磺酸沉淀，其中含 89.6% 1,3,6-异构体，回收率 85.2%^[33]。在三磺酸硝化时采用自动电位技术控制反应过程，以及改进硝化条件，硝化收率可达 96%^[34,35]。

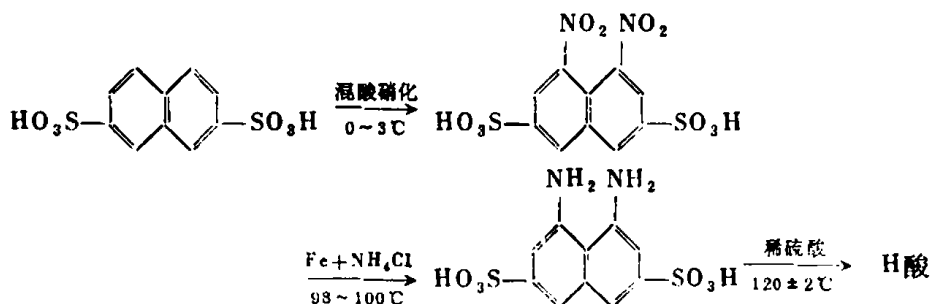
硝基萘三磺酸的还原过去均采用铁屑为还原剂，近期专利报道在用铁屑还原时，同时加入少量亚硫酸钠，可得到高收率还原产物^[36]，也有用不同金属硫化物或骨架镍催化剂加氢还原的报道^[37]。

近年来也陆续发表一些改进碱熔工艺的专利。例如，碱熔时加入甲醇，可得到高收率、高纯度的 H 酸^[38]；在碱熔过程中不断补充 NaOH 使浓度保持在 27%，收率 83%；如果不补 NaOH，则收率仅 73.5%^[39]；碱熔时用混合碱（NaOH+KOH）代替单一碱（NaOH），有利于 H 酸与副产物 K 酸的分离，其收率和纯度都超过单独用一种碱^[40]。K 酸是生产 H 酸时的

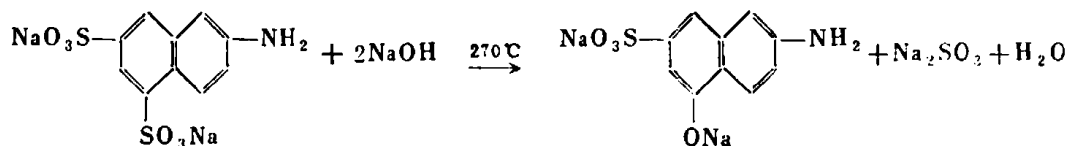
主要副产物，也是一种较常用的中间体，其结构为：



近期日本专利提出一条合成H酸的新路线，由萘-2,7-二磺酸出发，经硝化、还原、酸性水解而制得H酸，收率88.6%〔41〕。



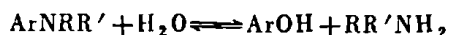
14.3.4.5 J酸 有关J酸的合成路线已见13.5.4.6，本节仅讨论碱熔过程。



美国专利提出以苯酚为助熔剂在氮气保护下碱熔，可提高产品的质量，收率达81%〔42〕。用含水乙醇萃取碱熔物，滤除亚硫酸钠，向滤液中通二氧化碳至饱和，过滤除去碳酸钠，用盐酸酸化以析出产品。采用这种分离方法的优点是可以避免直接酸化碱熔物时释放出有毒的二氧化硫气体〔43〕。

14.4 氨基被羟基置换

氨基被羟基置换的反应可看作是羟基氨解反应的逆过程。

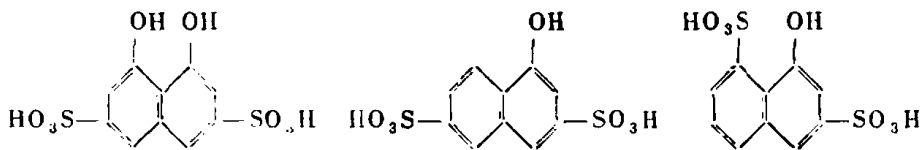


在酸性介质中和亚硫酸盐存在下，胺类的水解反应事实上是酚类转化成胺类的平衡反应向相反方向移动。胺类的水解也可以在碱性介质中进行。

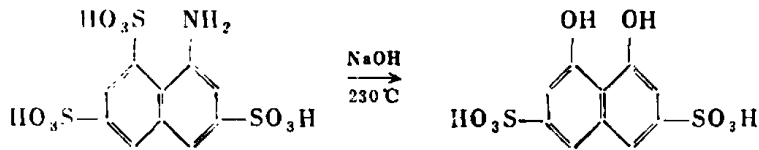
当苯环中不含吸电子取代基时，胺类的酸性水解很难发生。例如，当苯胺在41% H₃PO₄中在280℃加热25h，得到77%苯酚、8%二苯胺和10%未反应苯胺。近十多年来公布了较多由间苯二胺酸性水解制间苯二酚的专利。例如，将间苯二胺放在高压釜中，加入适量36% HCl，在氮气保护下250℃反应3h，即制得间苯二酚，收率93.4%〔44〕。

萘系胺类的水解比苯系容易。例如，1-萘胺在稀硫酸中200℃反应，即制得1-萘酚，收率95%。前已指出，由于萘胺的致癌毒性，本方法已淘汰。以下列出的一些酸性水解反应则具有实用意义，如由H酸水解制1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸（又名变色酸）；由4-氨基萘-2-

7-二磺酸水解制4-羟基萘-2,7-二磺酸：由8-氨基萘-1,6-二磺酸水解制8-羟基萘-1,6-二磺酸。

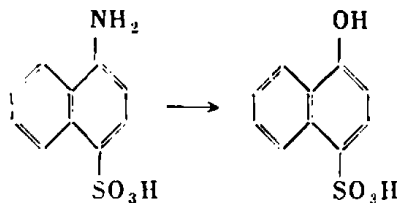


在碱性条件下氨基也能转变为羟基，如8-氨基萘-1,3,6-三磺酸在浓苛性钠溶液中在230℃碱熔，亦将得到变色酸。



1,4-二氨基萘醌与1-氨基-4-羟基萘醌在酸性或碱性介质中，在还原剂存在下都转化为1,4-二羟基萘醌的隐色体，这一水解反应常被用来证明萘醌系化合物的结构。

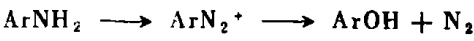
布赫勒反应是使萘系羟基化合物与氨基化合物相互转换的重要反应（参看13.2.2.2），通过这一反应可以制得许多重要的胺类和酚类化合物。制取酚类的一个重要例子是由1,4-氨基萘磺酸钠制1,4-羟基萘磺酸（又名NW酸）。



1,4-氨基萘磺酸与40% NaHSO₃及液体SO₂（摩尔比1:0.85:0.72），一同在95℃加热反应24h后，加入过量石灰乳再在107℃反应12h，用水吸收放出的NH₃，滤除CaSO₄沉淀，水洗，向滤液中加入适量Na₂CO₃，再次过滤除去CaCO₃，即得到1,4-羟基萘磺酸钠盐，收率90%。

14.5 重氮基被羟基置换

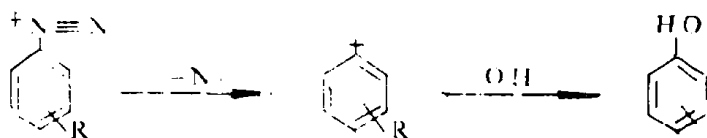
重氮盐在酸性介质中水解是制取酚类的常用方法之一。



14.5.1 重氮基被羟基置换的反应历程

在没有还原剂存在时，重氮基置换为羟基的反应按S_N1历程进行；当加入铜的化合物时，其历程与桑德迈耶反应历程相似^[30]。

在无还原剂条件下，重氮基的水解是一级反应，即反应速度与OH⁻的浓度无关。当以D₂O代替H₂O时，速度常数保持不变，表明它是S_N1历程，即首先脱去分子氮生成芳基正离子是反应速度的控制阶段，而后与OH⁻作用得到水解产物酚。

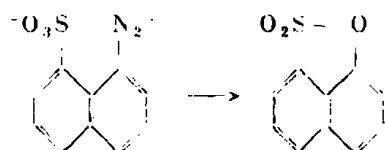


14.5.2 反应实例

由重氮盐分解制取酚类的一般方法是將不含过氧亚硝酸的重氮盐溶液，慢慢加入到沸腾的稀硫酸溶液中，用水蒸气蒸馏蒸出酚或是用有机溶剂萃取。例如，间硝基苯胺重氮盐在上述条件下水解，得到间硝基苯酚、收率81~86%^[46]；由间甲苯胺和对甲苯胺的重氮盐水解，则得到间甲苯酚和对甲苯酚，其收率分别为91%和89%^[47]。

由邻甲氧基苯胺制邻甲氧基苯酚可连续化生产，方法是使邻甲氧基苯胺的重氮盐在硫酸铜存在下分解，而后用邻二氯苯萃取。分解时不应以盐酸作反应介质，否则将副生成芳香氯化物^[48]。

当8-氨基-1-萘磺酸的重氮盐煮沸时，将定量生成萘-1,8-磺酸内酯^[49]。



14.6 氢原子被羟基取代

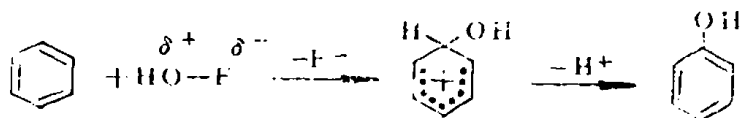
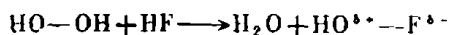
14.6.1 苯的直接羟基化^[50]

苯酚是用途广泛、产量超百万吨级的重要工业原料。以前，由苯合成苯酚的工业路线都是间接的，因此多年来人们一直力图开发一条在温和条件下由苯直接得到苯酚的新路线。

14.6.1.1 反应历程 从理论上分析，要实现由苯直接得到苯酚这一目标是相当困难的，这是因为（1）苯分子在热力学上具有高的稳定性，难以进行加成和氧化；（2）苯环中的碳原子受共轭 π 电子的屏蔽作用，有利于亲电取代，而 OH^- 离子是亲核基团；（3）产物酚比苯活泼，一旦生成酚后容易进一步发生反应。近年来关于苯直接羟基化制苯酚的研究工作较多，但多数属于纯理论研究，如闪光光解-共振荧光技术、高频放电、微波放电等，因而其实用意义不大。从工业化前景来看，其中只有苯的液相直接羟基化研究较为重要。

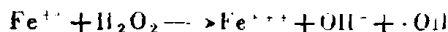
按照反应历程来分，可以将苯的羟基化反应分为三类：（1）亲电取代，即在强负电性离子的作用下，使羟基具有亲电性；（2）游离基取代，即在催化剂作用下产生游离基 $\cdot\text{OH}$ 或 $\cdot\text{OOH}$ ；（3）通过金属-氧络合物将氧原子插入 C-H 键。

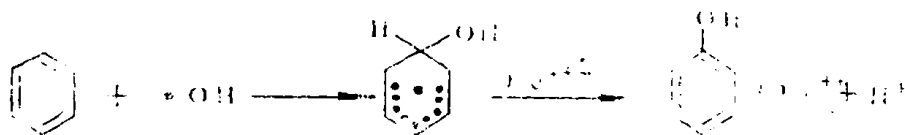
（1）亲电取代 最典型的例子是采用次氯酸钠与苯反应。由 H_2O_2 与 HF 作用生成次氯酸，由于氯原子的强吸电性，使羟基具有亲电性，其反应历程如下：



首先是 $\text{HO}^{\delta+}$ 向芳环进行亲电攻击，生成 σ 络合物，而后脱去质子得到苯酚。

（2）游离基取代 代表性反应可以举芬顿（Fenton）试剂与芳环的作用为例，所谓芬顿试剂是指由过氧化氢和硫酸亚铁所配成的混合溶液。反应历程的要点是在 Fe^{++} 的作用下，使过氧化氢分解放出游离基 $\cdot\text{OH}$ 。





上述历程中第一步是反应速度的控制阶段，与其他游离基反应一样， $\cdot\text{OH}$ 游离基的寿命及其进攻芳环的几率是发生羟基化反应的决定性因素。

(3) 金属-氧络合物 有关用金属-氧络合物催化合成酚类的历程比较复杂，尽管进行了许多研究，有些问题仍未得到解决。

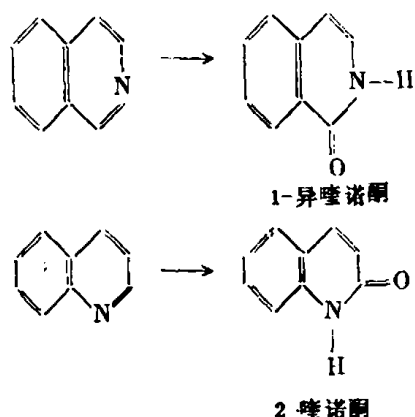
14.6.1.2 反应实例 迄今为止，关于苯的液相直接羟基化反应研究，虽已取得一些进展，离实际应用尚有很大距离，以下是部分实验结果。

当以 H_2O_2 和 HF 为反应剂，在 $-30\sim 50^\circ\text{C}$ 反应，苯酚收率37%^[51]。以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{++}$ 为反应剂在 30°C 反应，收率64%^[52]。最近公布的苏联专利采取在含铁催化剂和相转移催化剂存在下用过氧化氢为氧化剂制取苯酚，所用催化剂是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，相转移催化剂是十六烷基三甲基溴化胺，氧化温度为 $35\sim 50^\circ\text{C}$ ^[53]。

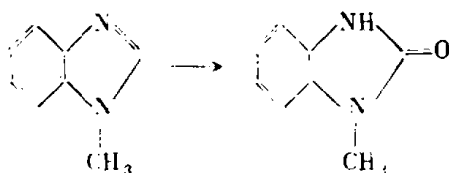
14.6.2 其他芳环或杂环直接羟基化

早在上一世纪便已经证明，当硝基苯与无水苛性钾共热，可得到邻硝基苯酚，同时还原生成氧化偶氮苯。1,3,5-三硝基苯与铁氰化钾的碱性溶液作用，则转化为2,4,6-三硝基苯酚（苦味酸）。

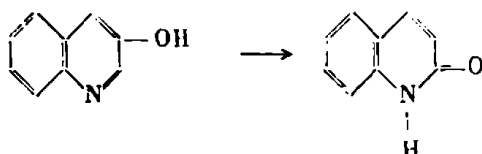
通过羟基负离子亲核攻击直接羟基化的反应应用较少，其重要原因是氢负离子的脱落十分困难。含氮杂环化合物在碱的作用下引入羟基的反应收率较高，具有实用意义。含氮杂环化合物的羟基化要求使用过量很多的碱，在高温熔融下进行反应，反应中释放出氢，可以在吡啶环氮原子的邻位引入羟基。尽管反应条件比较苛刻，收率可达90%或更高。不过要想得到好的结果，必须事先将碱加热到高温或加入 N_2O 以除去其中所含微量水分。当 KOH 与 NaOH 的混合物在 475°C 煅烧以后，加入异喹啉在 290°C 熔融，得到1-异喹诺酮，收率98%；加入喹啉熔融，则得到2-喹诺酮，收率70%^[54]。



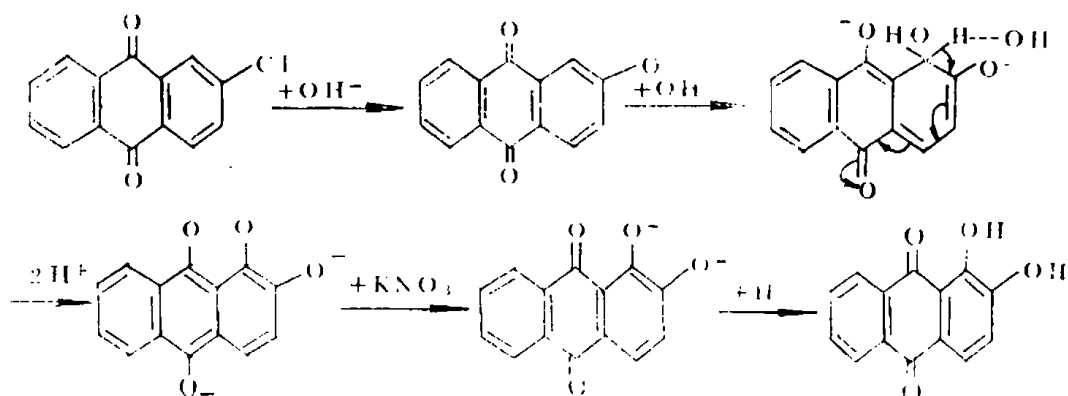
除了吡啶、喹啉、异喹啉、苯并喹啉、菲啉以外，苯并咪唑和吡啶也可发生羟基化反应。例如，1-甲基苯并咪唑酮与 KOH 在 $230\sim 250^\circ\text{C}$ 熔融20min，得到1-甲基-2-苯并咪唑酮，收率90%。



当3-羟基喹啉与40%NaOH在300℃共热，可发生羟基的重排而制得2-喹诺酮，收率88%〔55〕。

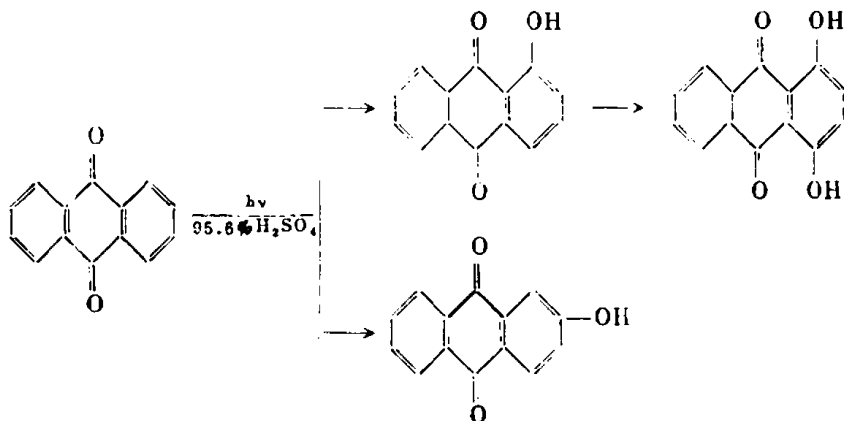


9,10-蒽醌和多环酮有时也可通过直接羟基化反应向环上引入羟基，例如，由2-氯蒽醌或蒽醌-2-磺酸可制得1,2-二羟基蒽醌（茜素）。由2-氯蒽醌制茜素的条件是以KNO₃作氧化剂，在40%NaOH中235℃反应3 h。其反应历程如下：

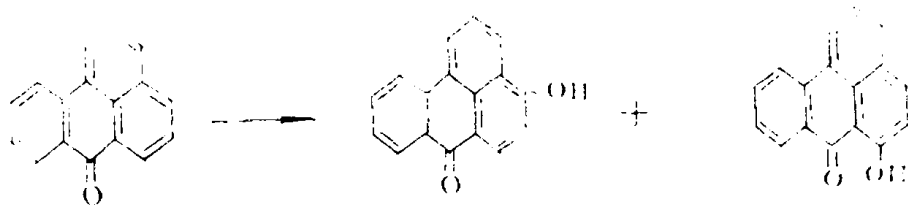


首先是氯原子被置换成羟基，接下来OH⁻在α位发生亲核攻击，转化为茜素隐色体，再经氧化，酸化而得到产品。

当蒽醌在95.6% H₂SO₄中用>300nm光源照射，可同时得到1-羟基与2-羟基蒽醌，二者之生成比为1:9。在长时间光照时将生成少量1,4-二羟基蒽醌〔56〕。



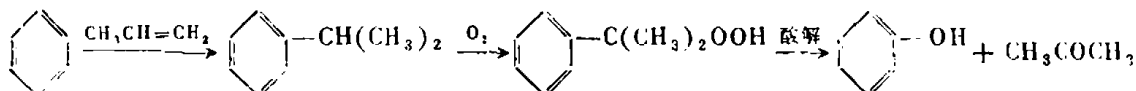
苯绕蒽酮与KOH和KClO₃作用，可得到4-与6-羟基苯绕蒽酮〔57〕。



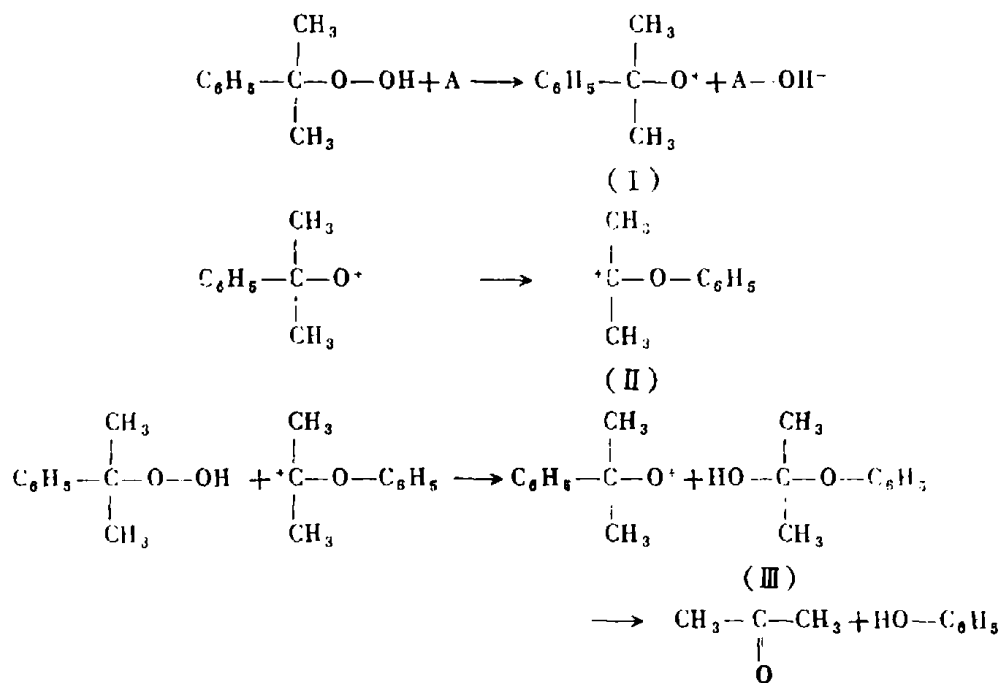
14.7 烃类氧化法制酚

14.7.1 异丙苯法合成苯酚

用异丙苯法合成苯酚是当前世界各国生产苯酚最重要的路线，在我国也已占主要的位置。它是从苯和丙烯为原料，在催化剂存在下首先C-烷化得到异丙苯（详见11.4），而后用空气氧化得到异丙苯过氧化氢（详见5.2.5），最后经酸分解得到苯酚和丙酮。每生产1吨苯酚，将联产0.6吨丙酮。因此，这条路线的发展规模与经济效益，与丙酮的销路和价格密切相关。其基本反应过程如下：



本节将重点讨论酸分解过程，由异丙苯过氧化氢分解为苯酚的反应是在酸催化下完成的，其反应历程如下^{〔58〕}：



A代表强酸，在其作用下使过氧化氢分解为离子化合物（I），通过内分子重排得到离子化合物（II），（II）再夺取未分解异丙苯过氧化氢分子中的羟基生成中间产物（III），由（III）分解得到苯酚和丙酮。

异丙苯过氧化氢的分解可使用各种不同的酸，如硫酸、磷酸、对甲苯磺酸等。近期美国专利提出，当以 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$ 代替 H_2SO_4 进行异丙苯过氧化氢分解时，转化率 $>95\%$ ，选

择性91%，得到的分解产物为浅黄色，而用 H_2SO_4 分解得到的是黑色不透明产物⁽⁵⁰⁾。

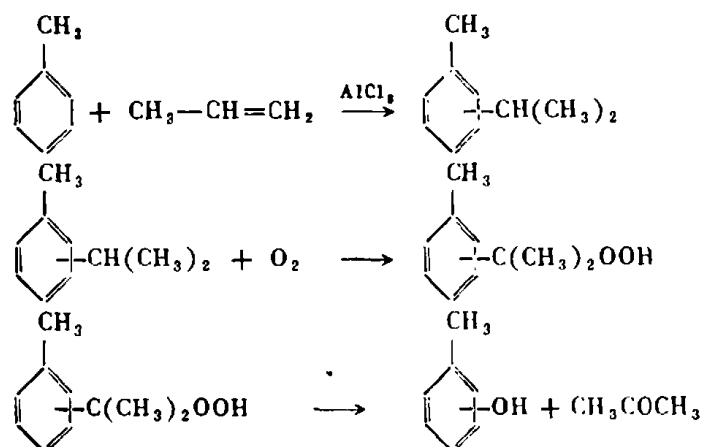
由异丙苯开始合成苯酚的基本过程如下：异丙苯氧化得到浓的异丙苯过氧化氢；异丙苯过氧化氢的分解；分解产物的中和；蒸馏回收丙酮；蒸馏回收苯酚。

在5.2.5中已经提到，异丙苯氧化过程中包括许多副产物，严格控制反应条件以尽量减少副产物生成，在整个过程中起十分重要的作用。减少副产的重要措施之一是控制氧化深度，即控制过氧化氢含量在25~28%。然而为了满足酸解的工艺要求，在氧化反应完成以后，应再蒸发提浓到75~85%(重)。酸解是放热反应，分解温度过高将使副反应增多，甚至会产生爆炸事故，因而必须小心控制酸解温度，一般控制在60~100℃。酸解液中硫酸的含量只需0.1%便具有足够的分解速度。异丙苯过氧化物的浓度越低，则酸解的副反应越少，因此是将异丙苯过氧化氢的提浓液连续加到酸解液中，使酸解反应器中的过氧化物浓度始终保持在0.2%左右。

在酸解反应器中得到的产物组成大致如下：苯酚14%，丙酮8%，异丙苯76%， α -甲基苯乙烯1%，苯乙酮1%，可以用适当的碱或者离子交换树脂中和此溶液，加入适量水以利于除去无机盐，然后通过分离、水洗或通过蒸馏获得产物。按异丙苯计算，苯酚的收率在93%左右。

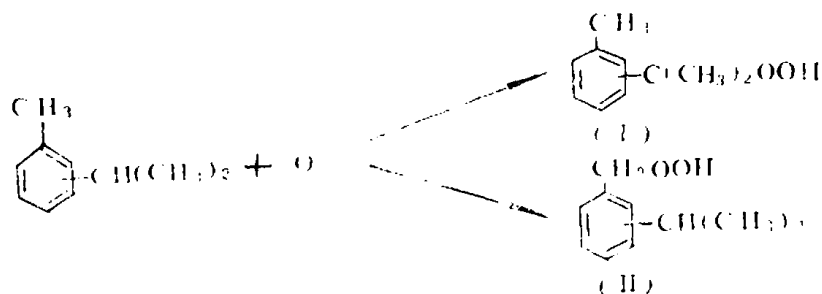
14.7.2 间甲酚

间甲酚是制取高效低毒农药杀螟松和速灭威的重要中间体，杀螟松是有机磷类杀虫剂，速灭威是氨基甲酸酯类杀虫剂，它们用途广泛，使用安全。此外，间甲酚尚有一些其它用途，促进了对其合成路线的研究，其中最重要的合成路线与异丙苯法制苯酚相似。反应式如下：



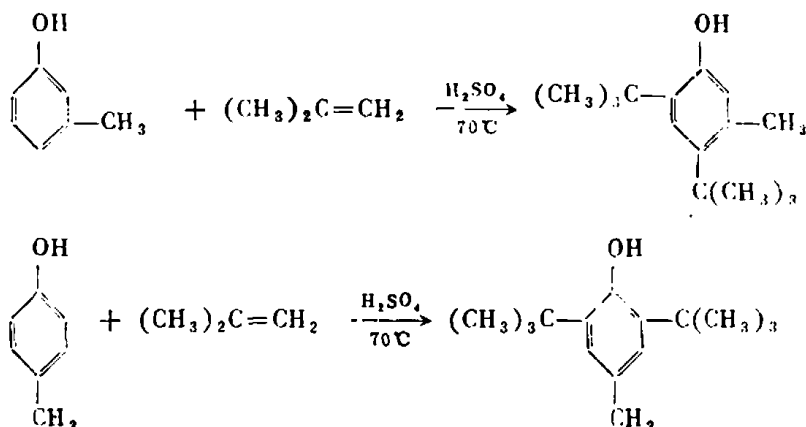
在异丙基化时主要生成间异丙基甲苯（参看11.4.2），一般不经分离可直接进行氧化-酸解。在生产过程中除了可能产生类似异丙苯法制苯酚时的许多副反应外，还涉及到混合甲酚的分离过程，其总的工艺流程比异丙苯法制苯酚复杂得多。

还需要指出，在异丙基甲苯分子中包括异丙基和甲基两种烷基，因此在氧化时可生成二种过氧化氢物。



(I) 是叔过氧化氢物，酸解后生成甲酚和丙酮；(II) 是伯过氧化氢物，酸解后生成异丙基苯酚、甲醛和树脂物。因此，混合甲酚的收率比苯酚低。同时，为了减少副反应，对反应条件的选择和控制也更为重要^[60, 61]。

按上述路线制得的间甲酚和对甲酚的混合物，二者的物理性质十分相近，难以用通常的精馏或结晶方法实现分离，工业上采用的分离手段是先用异丁烯烷化，然后再进行分离。其反应式如下：



分别生成的4,6-二叔丁基间甲酚和2,6-二叔丁基对甲酚，二者的沸点相差较大，可以用一般精馏方法分离。分出的4,6-二叔丁基间甲酚在0.2% H_2SO_4 存在下、140~200℃加热脱去叔丁基得到间甲酚，回收的异丁烯可循环使用。分离得到的2,6-二叔丁基对甲酚是一种抗氧剂。

除了烷化法以外，也可以加入尿素，利用尿素能与间甲酚形成络合物结晶而过滤分出，将此络合物在甲苯中加热到80~90℃，便又分解为间甲酚和尿素。

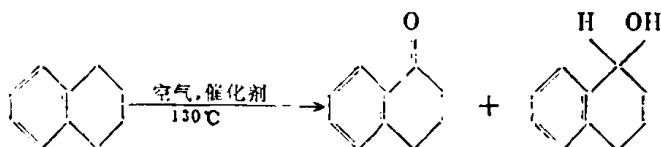
14.7.3 异丙萘法合成2-萘酚

用磺化-碱熔法生产2-萘酚，由于消耗大量酸碱，三废量多，在本世纪七十年代出现了由2-异丙萘氧化-酸解法制2-萘酚的新路线。

在少量2-异丙萘过氧化氢作为引发剂的存在下，并加入一些碱和过渡金属催化剂，在90~110℃通氧或空气进行2-异丙萘的氧化，控制异丙萘过氧化氢的转化率在20~40%。用少量50% H_2SO_4 作为催化剂在60℃进行过氧化物的酸解，得到2-萘酚与丙酮，酸解收率为90%。然而美国在建厂投产数年以后，由于其工艺过程复杂和生产成本偏高，已被迫停产。因此，目前世界各国仍沿用磺化-碱熔路线生产2-萘酚。

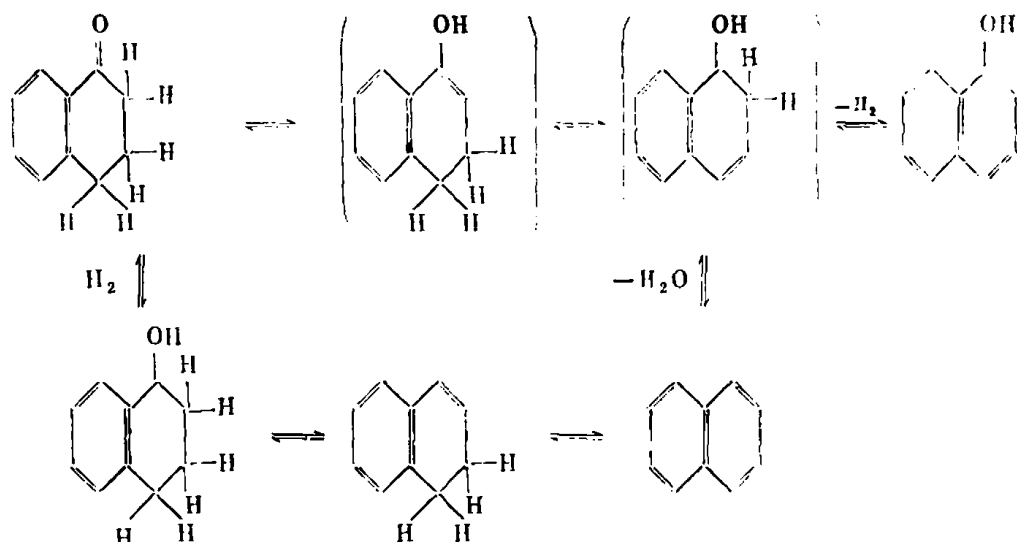
14.7.4 四氢萘氧化脱氢制1-萘酚

在合成1-萘酚的五条合成路线中（参看14.3.4.3.）四氢萘氧化脱氢法是最重要的路线，这是因为它不消耗酸碱，三废量少，产品质量好，成本低，整个过程便于连续化和自动控制，适合大规模生产。方法的要点如下：采用液相空气催化氧化法先由四氢萘氧化得到四氢萘酮，同时生成一部分四氢萘醇。



四氢萘醇在130℃以上脱水生成1,2-二氢萘,后者不仅会阻碍氧化反应,还会降低脱氢制萘酚的收率。为了提高萘/醇比,选用醋酸铬和2-甲基-5-乙基吡啶复合催化剂,控制四氢萘的单程转化率在20%以上,萘/醇比可达20:1。由氧化液中蒸出未反应的四氢萘,再在230℃使四氢萘醇脱水转变为二氢萘并作为中间馏分蒸出,最后蒸出四氢萘酮。按四氢萘计算,氧化与精制的总收率为85.5%。回收的二氢萘馏分加回到加氢制四氢萘系统,回收的四氢萘则回入氧化系统,但其中二氢萘的含量必须低于0.5%,否则会引起氧化催化剂中毒。

由四氢萘酮脱氢制1-萘酚可以在气相或液相进行。使用以KOH助催化负载在 Al_2O_3 上、含0.5%Re和0.2%Pt的复合催化剂,在375℃进行四氢萘酮脱氢制1-萘酚的反应,转化率84%,收率96%。Re/C也是四氢萘酮脱氢制1-萘酚的活泼催化剂,其收率 $\leq 88\%$ 。向催化剂中加入少量KOH,可以提高反应的选择性,但转化率将降低。在以Re/C为催化剂时,生成1-萘酚的同时,还将得到一些萘,脱氢过程可用下式表示^[82]:



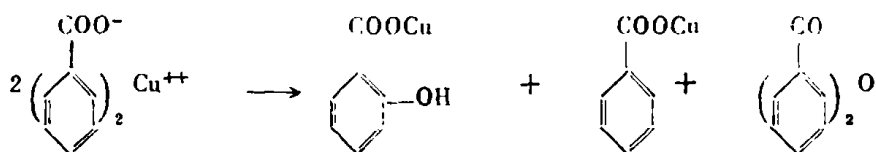
据日本专利报道,采用载有Pt和KOH的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂,通入含0.1% CS_2 (重量比)的氢气预处理,而后在355~365℃时以一定速度连续通入四氢萘酮,即可得到脱氢产物1-萘酚,转化率92%,选择性95%。如果在预处理时不加 CS_2 ,则转化率和选择性分别为89%和90%^[83]。

14.8 由芳羧酸合成羟基化合物

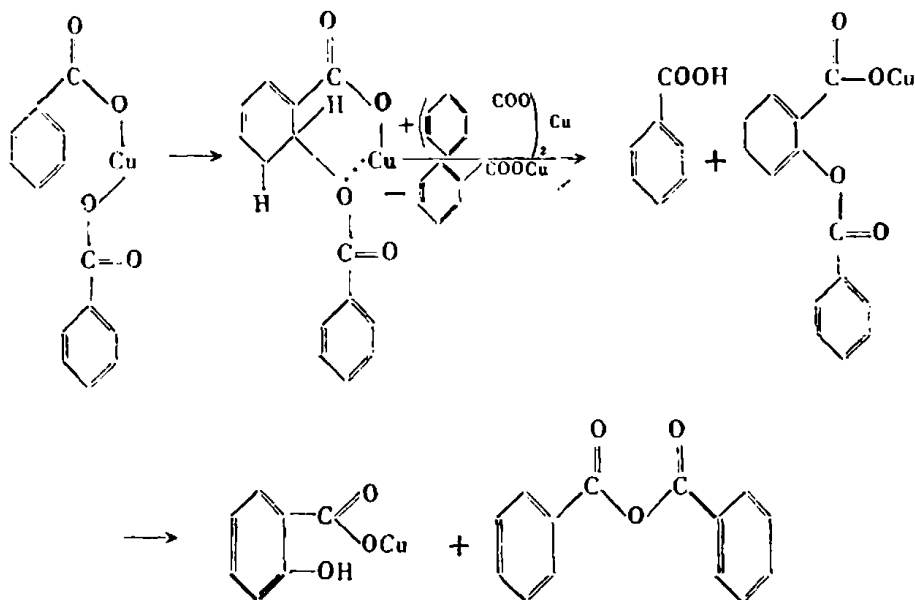
由苯甲酸合成苯酚是一个有发展前途的方法,这是因为石油化学工业可以提供大量廉价的原料甲苯,用空气氧化法即可制得苯甲酸。当采用其他不同的芳羧酸为原料时,则可得到一系列其他结构的羟基化合物。

14.8.1 反应历程^[64]

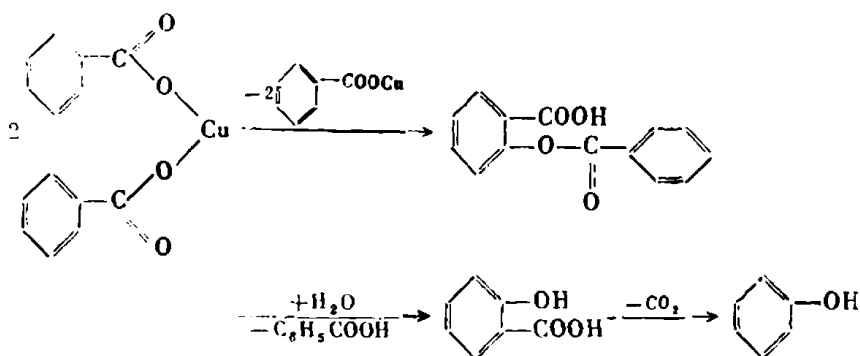
早在四十年代人们便已发现,当加热苯甲酸高铜时得到一种混合物,其中包括苯酚、水杨酸和苯甲酸苯酯。在这以后,又有人进一步研究苯甲酸铜盐的热转化,以搞清其反应历程和寻找合成所希望产物的适宜反应条件。例如,在惰性有机溶剂中在250~260℃加热苯甲酸高铜,高价铜离子将使芳环产生快速氧化反应,并按以下反应式生成水杨酸。



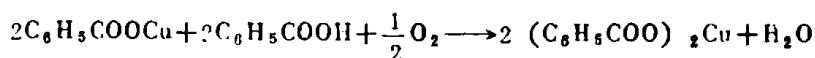
反应分成几步完成，可能是先通过氧原子将一个电子传递给铜原子形成环己二烯游离基，此游离基继续与苯甲酸作用生成邻苯甲酰水杨酸和苯甲酸的亚铜盐，以及游离苯甲酸。由反应混合物中可分离得到邻苯甲酰基水杨酸，从而证明此中间过程的存在。接下来是苯甲酸与苯甲酰水杨酸的亚铜盐反应，生成水杨酸和苯甲酸酐。



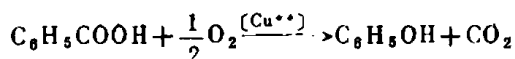
羧酸的高价铜盐在质子传递溶剂中进行分解时，苯酚是其主要产品，甚至几乎是唯一产品。使用在苯环上含标记 ^{14}C 原子的苯甲酸进行试验，证明羟基的进入位置是羧基的邻位。当采用含取代基的苯甲酸进行此反应时，也同样证实羟基进入羧基的邻位。如果采用水作为溶剂，则反应需在 200°C 以上和压力下进行。最有实用意义的溶剂是苯甲酸，在通入空气及水蒸气的条件下， $220\sim 250^\circ\text{C}$ 完成反应。反应按下式进行。



在空气的作用下，亚铜盐和游离苯甲酸将重新生成苯甲酸高铜。



过程的总反应式是：

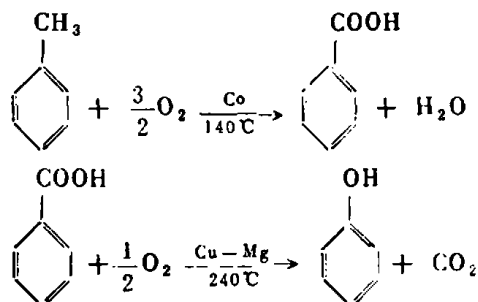


如前所述，反应最先生成环己二烯的游离基，接下来再在过量苯甲酸中转化为苯甲酰基水杨酸，在水的存在下水解得到水杨酸，水杨酸迅速脱羧（其半衰时间仅数秒钟）获得最终产品苯酚。

14.8.2 由苯甲酸制苯酚

1961年首先在加拿大建成由甲苯氧化路线制苯酚的工厂，以后在其他国家又相继建立了一些工厂。

甲苯氧化制苯甲酸和苯甲酸制苯酚通常在同一工厂中生产。甲苯用空气液相氧化制成苯甲酸，在精制以后以熔融态或选用高沸点的溶剂送入氧化脱羧反应器中，通入水蒸气-空气混合物，以及加入铜盐催化剂，在220~250℃进行脱羧反应。甲苯氧化制苯甲酸的选择性约90%，苯甲酸制苯酚的收率在85%左右。反应式如下，



从总的反应式中可以看到，这是一个均相催化反应，在反应过程中铜盐并不消耗，向铜盐中加入镁盐可起助催化剂的作用。由于反应温度高于苯酚沸点，生成的苯酚可随水蒸气一同蒸出。工艺过程是，将混合汽送入分馏塔，向塔中加入甲苯，利用共沸蒸馏去水，而后蒸出产物苯酚。

积聚在氧化器中的焦油送往萃取器中，用水进行萃取，萃取得到的含苯甲酸及铜盐和镁盐的水溶液循环使用，不溶性的焦油则作为废料移除。在氧化器中加入一些抗氧剂可以减少焦油的生成量。

以上方法也可用来由苯甲酸的衍生物合成酚类的衍生物，这时羟基总是进入到羧基的邻位。例如，由对甲基苯甲酸和邻甲基苯甲酸出发，所得到的产品都是间甲酚，而如果以间甲基苯甲酸为原料，则得到的是邻甲酚与对甲酚的混合物，二者之比为40:60^[65]。

甲苯-苯甲酸路线简便易行，原料易得，而且不生成副产物，虽然目前采用这条路线的工厂尚不多，预计有可能成为一条合成苯酚的重要路线。

14.9 烷氧基化与芳氧基化

芳环上的取代基被烷氧基所置换的反应称作烷氧基化反应，被芳氧基所置换的反应称作芳氧基化反应。引入烷氧基与芳氧基的方法常常是以醇和酚的碱金属盐作反应剂，与相应的卤化物或硝基化合物发生反应，少数情况下也可采用这些试剂去置换重氮基、氨基和醚基(OALK、OAr)。

14.9.1 烷氧基化

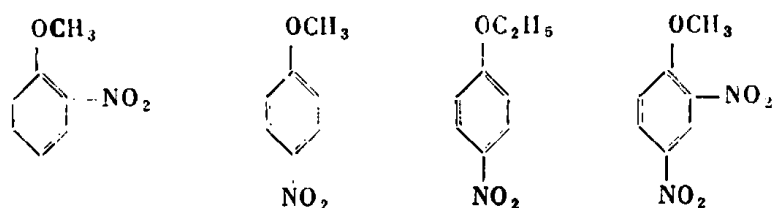
置换卤基的反应可在无催化剂条件下进行，也可以加入铜催化剂以促进反应。当不加

催化剂进行烷氧基化时，所生成的烷氧基化产物能够与过量的醇继续反应，裂解生成二烷基醚和酚（参看14.2.3.4）。当以甲醇钠为试剂时，最容易发生裂解反应；以乙醇钠为试剂较难裂解；以高级醇为试剂则更难裂解生成酚。为了防止发生裂解副反应，要求选用尽可能低的反应温度和避免醇钠过量。例如，当1, 2, 4-三氯苯与等摩尔甲醇钠在二甲基亚砜中在100~110℃反应时，1-甲氧基-2, 5-二氯苯的收率为75%；而如果采用过量甲醇钠，则得到的是2,5-二氯苯酚。

在非质子传递极性溶剂（如二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺）中醇盐负离子的亲核能力要比在质子溶剂中大得多，因而可以在较缓和的条件下进行反应，而且该醇盐负离子可以置换在质子溶剂中不能发生置换的卤原子。例如，当邻二氯苯与微过量甲醇钠在六甲基磷酰胺中90℃反应2h，可制得邻氯苯甲醚，收率78%^[66]。在邻二氯苯介质中进行这一反应时，则必须采用甲醇钾与冠醚构成的复合物作反应剂（参看2.3.3）。采用类似的方法，在六甲基磷酰胺中由间二氯苯可制得间氯苯甲醚，收率87%；由氯苯制得苯甲醚，收率50%；由1-氯萘制得1-萘甲醚，收率54%^[66]。以上反应都没有异构体生成，并且对游离基抑制剂不敏感，因而认为属于S_NAr双分子历程。

当采用比甲氧基负离子更强的碱（如叔丁醇钾）在二甲基亚砜溶剂中进行不活泼卤原子的置换反应时，则属于苯炔历程^[67]。例如，在用叔丁醇钾与叔丁醇的混合物在二甲基亚砜中与1-溴萘与2-溴萘反应时，均得到1-与2-叔丁氧基萘的混合物。

含吸电子取代基的芳香卤化物较易发生烷氧基化反应，因而具有工业生产价值。例如，工业上往往由相应的芳香卤化物制取邻与对硝基苯甲醚，对硝基苯乙醚和2, 4-二硝基苯甲醚。

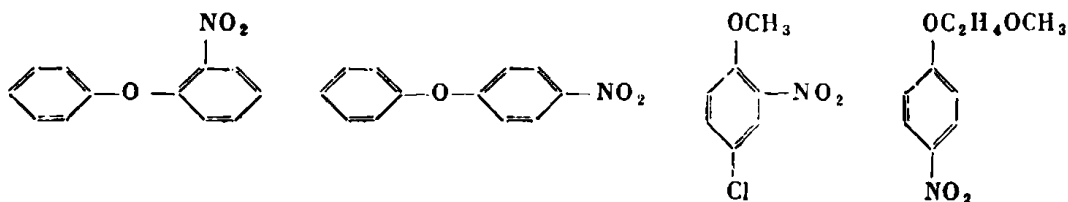


一般是向高压釜中加入相应的醇和浓的苛性碱溶液，在高压釜内反应生成醇钠或醇钾。如邻硝基苯甲醚的生产过程如下：向高压釜中加入邻硝基氯苯、52% NaOH和甲醇，其摩尔比为1:1.18:11.3。通入空气至压力为0.15~0.16MPa，升温至97~99℃，在此温度下搅拌5~7h。冷却后，用30% H₂SO₄中和至余碱量为0.5g/l NaOH。蒸出甲醇，加入适量水，分出有机层，过滤，水洗至不含邻硝基酚钠和NaOH，而后在真空下蒸出产品，真空干燥，产品收率72%。我国对这一反应进行了细致研究，使反应时间缩短一半，转化率>99%，收率>94%^[68]。

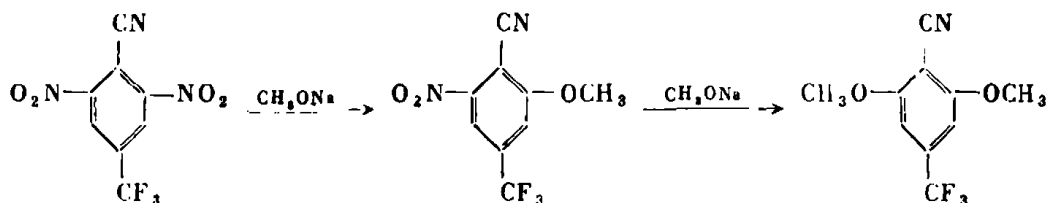
在上述过程中最不利的副反应是在强碱性介质中硝基被醇类还原生成氧化偶氮化合物。为防止此类副反应发生，有效方法是在反应液面上保持一定数量的空气，或加入二氧化锰等弱氧化剂。

相转移催化技术已在烷氧基化反应中得到广泛的重视，它具有操作简便，改加压反应为常压反应、缩短反应时间和提高收率等许多优点。如果进一步降低相转移催化剂生产成本，并解决好回收技术，预计这种方法将逐步取代原有的若干生产方法。国内不少单位对在相转移催化剂存在下的烷氧基化和芳氧基化反应，进行了工艺条件及反应动力学的研究，其中包括由邻、

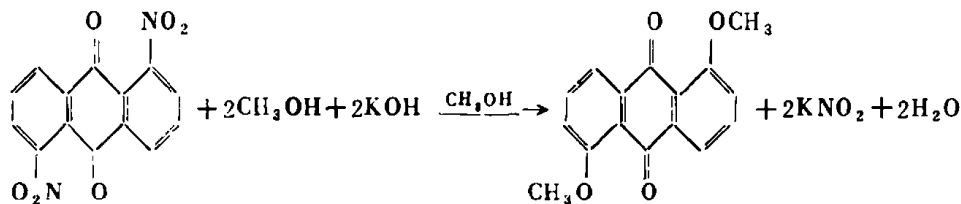
对硝基氯苯和苯酚反应合成邻、对硝基二苯醚；由2,4-二硝基氯苯合成2,4-二硝基苯甲醚；由2-硝基对二氯苯合成2-硝基-4-氯苯甲醚；由对硝基氯苯合成对硝基苯甲醚；以及由对硝基氯苯合成4-硝基苯- β -甲氧乙醚等^[69~71]。它们都是有用的中间体,如硝基二苯醚可用于制备染料,除草剂和杀菌剂。



烷氧基也可以成功地取代芳环上的硝基。由于烷氧基负离子的亲核性大于羟基负离子,因此在非质子传递极性溶剂中烷氧基化反应可在较缓和的条件下完成。例如,4-硝基二苯酮和4,4'-二硝基二苯酮在二甲基甲酰胺、二甲基亚砜或六甲基磷酰胺中20℃与甲醇钠或乙醇钠反应24h,将定量转化成4-烷氧基二苯酮和4,4'-二烷氧基二苯酮。然而对于同一原料,如果改成与苛性钠作用进行羟基化反应,则即使连续搅拌100h,反应仍不能进行完全。当2,2'-二溴-4,4'-二硝基二苯酮与醇钠反应时,烷氧基所置换的是两个硝基(收率90%),而不是溴原子^[72]。当2,6-二硝基-4-三氟甲基苯腈与甲醇钠在六甲基磷酰胺中在0℃反应5min,第一个硝基被甲氧基置换(收率83%);反应30min,则第二个硝基也被置换(收率78%)。



处在蒽醌环上的 α 位硝基十分活泼,因而在制备1,5-二甲氧基蒽醌时,一般都是由甲醇钾盐与1,5-二硝基蒽醌反应制得。



浆状KOH与纯度为97%的1,5-二硝基蒽醌及氨基磺酸在甲醇中、50~53℃反应30h,得到纯度97~98%的1,5-二甲氧基蒽醌。如果不加氨基磺酸,则产物的纯度只有70~80%^[73]。

重氮盐在酸的存在下在醇中分解,可以引入烷氧基;在乙醇介质中反应时,主要是发生还原反应,即重氮基被氢原子所取代,而引入乙氧基仅是副反应;在甲醇介质中反应,则主要生成甲氧基化合物。

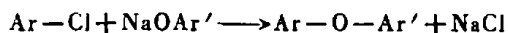
需要指出,有些酚醚化合物不宜采用烷氧基化合成路线制备,而需经由酚羟基烷化的方法制得(详见第十章)。

14.9.2 芳氟基化

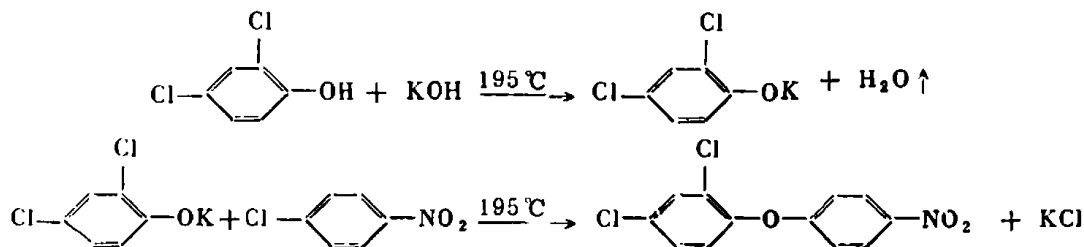
虽然芳氟基化的应用范围不如烷氧基化广泛,但它在精细化工产品合成方面仍有一定的

重要性。

由芳氧基化制得的产物是二芳基醚，一般是由芳香族卤化物与酚钠盐（或酚钾盐）作用制得，其反应通式如下：

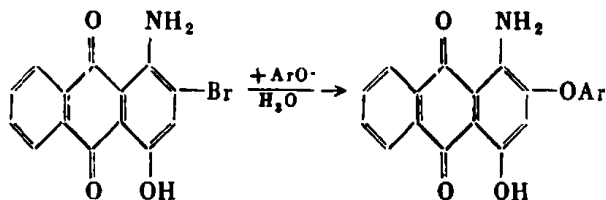


反应常常是在无水介质及较高的温度下进行，例如：

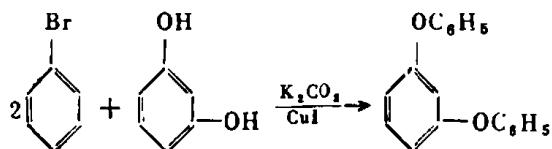


除草醚

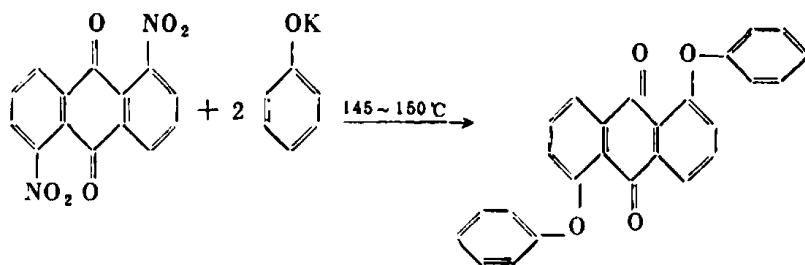
蒽醌环中处于 α 位和 β 位的卤原子可以用芳氧基置换，这一反应常被应用到蒽醌系染料的生产中。例如，由1,5-二氯蒽醌可制得1,5-二苯氧基蒽醌；由1-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌可制得1-氨基-2-芳氧基-4-羟基蒽醌。



大多数情况下合成二芳醚的反应是在铜或铜的化合物存在下完成的。例如，对甲酚钠盐或钾盐与对溴甲苯在铜粉存在下在230~240℃反应，制得4,4'-二甲基二苯醚。间苯二酚、溴苯与 K_2CO_3 在碘化亚铜存在下反应得到1,3-二苯氧基苯，收率84%。



处在蒽醌环上的硝基也可以被酚盐置换。例如，1,5-和1,8-二硝基蒽醌与苯酚钾作用可制得1,5-和1,8-二苯氧基蒽醌，它们是制备蓝色分散染料的中间体。

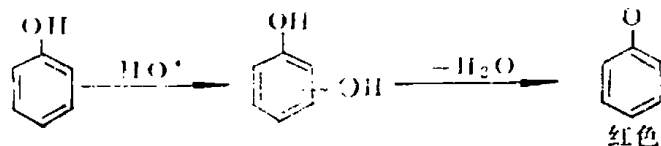


14.10 酚类的变色原因及其防止

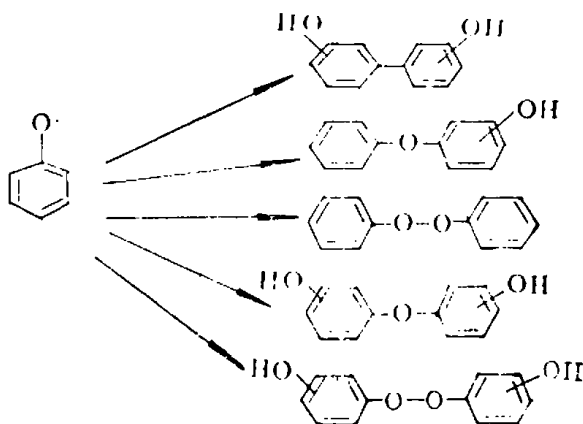
酚类化合物在储存过程中往往会颜色变深，使产品质量下降，因此了解变色原因和寻找简易的防止方法，一直受到人们的重视。

以产量最大的苯酚为例。优质的苯酚其外观为无色或白色结晶，颜色变深后，应用于合成树脂、医药、高分子材料稳定剂以及表面活性剂等方面，将影响到产品质量，因此世界各国都对如何储存苯酚或使已变色的苯酚颜色变浅的研究课题十分重视。

苯酚变色的直接原因是氧化。其变色历程是，在空气中苯酚的羟基失去氢原子，游离出的苯氧自由基呈粉红色，甚至深褐色^[74]。



反应中的 $\text{HO}\cdot$ 来自大气和产品中的微量水，当受到光的辐射时产生解离，酸、碱和 Fe^{+++} 的存在起催化剂的作用，加速苯酚的氧化。由于苯氧基的活泼性，将导致产生一系列杂质。



目前已提出的防止苯酚变色的方法有向储罐的上部空间充氮，严禁成品与铁器接触等，而最广泛又有效的办法是向苯酚中添加微量稳定剂，加入量在0.01~0.1%。常见的稳定剂有磷酸、草酸、水杨酸及 As_2O_3 ，使用多种稳定剂的效果常常比使用单一品种要好。

14.11 分 析 鉴 定

由于合成高碳醇的路线很多，而且是由各种不同的原料出发制得的，因此对醇类的分析要从三个方面考虑，首先是碳链的长度和键的不饱和度，其次是产品的纯度，第三是鉴定存在的杂质，以及是否会影响该产品的应用性能。

气相色谱是测定醇的组成及杂质的最有效方法，它具有迅速、准确和方便的优点。通过选择适当的色谱柱以及操作条件，可以对链长分配、不饱和物含量、支链化情况以及所含的少量酯和烃类化合物，结合色质联用手段作出定性和定量判断。

对于主要用于制增塑剂的 $\text{C}_6\sim\text{C}_{11}$ 醇类的分析手段，除了可通过气相色谱测定其组成和纯度以外，由于某些产品的异构体分布范围较宽，另一种较好的测定方法是通过沸程及羟基值来鉴别。羟基值(HV)是指在1g醇中相当于OH含量的 KOHmg 数，可利用它来求出样品的分子量以及产品的纯度。由羟基值还可以计算出进行下一步化学反应的试剂需要量。

分析酚类的方法很多，主要利用许多酚类能与重氮盐偶合定量生成偶氮染料的原理。种经典分析方法是采用重氮盐标准溶液滴定，以求出酚的含量，不过这种测定方法的手续比较

麻烦,而且不适用于分析混合酚,测定的精确度也不理想,目前已逐渐被仪器分析所取代。某些酚类如苯酚和2-萘酚,由于能定量发生溴化反应或碘化反应,且操作容易,设备简单,常常可以利用溴量法或碘量法来分析样品中酚的含量。

利用纸上层析手段,选择适当的展开剂将试样展开,再喷以重氮盐溶液显色,常可用于各种酚类化合物的定性鉴定。也可以将试样在硅胶薄板上展开,而后利用薄层扫描仪测定出各种异构体的含量。与醇类的测定方法相似,许多酚类也可以利用气相色谱或高效液相色谱进行定性或定量鉴定^[15]。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] N. N. Lebedev, *Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis*, Vol. 1, chapt. 3, Mir Publishers Moscow, 1984.
- [2] Л. С. Эфрос, М. В. Горелик, *Химия Технологя, Промежуточных Продуктов*, гд. 9, Издательство «Химия», 1980.
- [3] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 1, P. 716~753 (1978); Vol. 15, 732~736 (1981).
- [4] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 17, 373~383 (1982).
- [5] 唐培堃主编, *中间体化学及工艺学*, 第十一章, 化学工业出版社, 1984.

一般参考文献

- [6] В. В. Свиридов и др., *Жур. Прикл. Хим.*, 56, No. 5, 1097 (1983).
- [7] A. T. Bottini, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, No. 6, 1458 (1957).
- [8] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 3, 150~152, Academic Press, 1970.
- [9] P. C. L'Argentiere, et al, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 21, No. 3, 305 (1982); *C. A.*, 99, 52720 (1983).
- [10] U. S. P., 3283011 (1966); *C. A.*, 66, 2340 (1967).
- [11] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6, 146~312 (1976).
- [12] A. S. Kende, et al, *J. Org. Chem.*, 39, No. 7, 931 (1974).
- [13] O. S. Furukawa, et al, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, No. 6, 1212 (1966).
- [14] L. R. Buzbee, *J. Org. Chem.*, 31, No. 10, 3289 (1966).
- [15] И. А. Маколкин, *Жур. Общ. Хим.*, 12, No. 7~8, 356 (1942).
- [16] С.М. Шейн и др., *Жур. Орг. Хим.*, II, No. 1, 96 (1975).
- [17] 奈良, 真锅, *工业化学雑誌*, 72, 2282 (1969); 74, 1866 (1971).
- [18] Л. Д. Кудимова, *Жур. Прикл. Хим.*, 53, No. 3, 715 (1980).
- [19] 日公开特許, 昭53-144558 (1978); 53-144559 (1978).
- [20] Ger. Offen, 2918538 (1980); *C. A.*, 94, 65386 (1981).
- [21] U. S. P., 4237323 (1980); *C. A.*, 94, 83841 (1981).
- [22] U. S. S. R., 876634 (1981); *C. A.*, 96, 85280 (1982).
- [23] Czech. P. 185084 (1980); *C. A.*, 95, 24643 (1981).
- [24] Indian P., 144028 (1978); *C. A.*, 92, 76182 (1980).

- [25] Ger. Offen, 2716029 (1978) ; 2718207 (1978) .
- [26] 日公开特許, 昭58-128364; C. A., 100, 68029 (1984) .
- [27] Czech. P. 204080 (1983) ; C. A., 100, 209439 (1984) .
- [28] Ger. Offen, 2837498 (1980) ; C. A., 93, 9571 (1980) .
- [29] 日公开特許, 昭57-102857; C. A., 98, 107011 (1983) .
- [30] Ger. Offen, 2730157 (1978) ; C. A., 88, 152304 (1978) .
- [31] 日公开特許, 昭55-40647 (1980) ; C. A., 94, 3877 (1981) .
- [32] 日公开特許, 昭55-40648 (1980) ; C. A., 94, 3878 (1981) .
- [33] 日公开特許, 昭52-71453 (1977) ; C. A., 87, 201189 (1977) .
- [34] Л. А. Смирнова и др., Хим. Пром., (7), 435 (1980) .
- [35] Ger. Offen, 3020441 (1981) ; C. A., 96, 103899 (1982) .
- [36] 日公开特許, 昭58-140060 (1983) ; C. A., 100, 51266 (1984) .
- [37] Ger. Offen, 2747714 (1979) ; 2757412 (1979) .
- [38] 日公开特許, 昭54-163562 (1979) ; Ger. Offen, 2732291 (1979) .
- [39] 日公开特許, 昭56-131559; C. A., 96, 70444 (1982) .
- [40] Eur. P., 64651 (1982) .
- [41] 日公开特許, 昭59-51253; C. A., 102, 166493 (1985) .
- [42] U. S. P., 4130581 (1978) ; C. A., 90, 123079 (1979) .
- [43] Czech. P., 189320 (1982) ; C. A., 99, 38214 (1983) .
- [44] 日公开特許, 昭53-07630; C. A., 88, 152239 (1978) .
- [45] J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 661, McGraw Hill Book Company, 1977.
- [46] Р. Манске, Синтезы Органических Препаратов, сб. I/Пер. с Англ., 313~315, Государственное Издательство Иностранной Литературы, 1949.
- [47] J. P. Lambooy, J. Am. Chem. Soc., 72, No. 11, 5327 (1950) .
- [48] Ger. P., 1148236 (1963) ; C. A., 59, 11338 (1963) .
- [49] C. M. Silcox, et al, J. Organomet. Chem., 5, No. 5, 483 (1966) .
- [50] 胥勃, 吴越, 吉林石油化工, (3), 28 (1984) .
- [51] J. A. Vesely, et al, J. Org. Chem., 35, 4028 (1970) .
- [52] C. Walling, et al, J. Am. Chem. Soc., 97, No. 6, 1603 (1975) .
- [53] U. S. S. R., 1268562 (1986) ; C. A., 106, 66903 (1987) .
- [54] J. J. M. Wandwalle, et al, Chem. Ber., 108, No. 12, 3898 (1975) .
- [55] К.М. Дюмаев и др., Химия Гетероп, икл. Соед., 6, 859 (1973) .
- [56] а. А. В. Ельцов и др., Жур. Орг. Хим., 12, No. 2, 2483 (1973) . б. U. S. S. R., 569555 (1977); C. A., 88, 62221 (1978) .
- [57] W. Bradley, et al, J. Chem. Soc., 1791 (1937) .
- [58] Б. Д. Кружалов и П. Г. Сергеев, Хим. Наук и Пром., 3, 287 (1956) .
- [59] U.S. P., 4209465 (1980) ; C. A., 93, 239027 (1980) .
- [60] 上海农药研究所等, 上海化工, 3, No. 4, 45 (1974) ; 6, No. 2, 7 (1977) .
- [61] 伊藤等, 有機合成化学協会誌, 30, No. 3, 206 (1972) .
- [62] В. В. Соболев и др., Жур. Прикл. Хим., 52, No. 2, 450 (1979); 52, No. 3, 678 (1979) .
- [63] 日公开特許, 昭57-126437; C. A., 97, 162629 (1982) .
- [64] 同文献8, 155~159.
- [65] W. W. Kaeding, et al, Ind. Eng. Chem., 53, 805 (1961) .

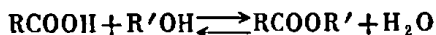
- [66] J. E. Shaw. et al, J. Org. Chem., 41, No.4, 732 (1976) .
- [67] J. S. Bradshaw, et al, J. Org. Chem., 36, No.2, 318 (1971) .
- [68] 张德麟, 染料工业, [6], 24 (1980) .
- [69] 祁国珍, 孙维民, 染料工业, [2], 24 (1987) .
- [70] 祁国珍, 王贤教, 华东化工学院学报, 11, No.3, 317 (1985) .
- [71] 中国专利, 85. 1. 08951.
- [72] J. H. Gorvin, Chem. Ind., 36, 1525 (1967) .
- [73] Ger. Offen, 3011993 (1980) ; C. A., 94, 103069 (1981) .
- [74] В. М. Порожняк и др., Хим. Пром., [1], 17 (1984) .
- [75] 分析化学手册第四分册 (上, 下), 色谱分析, 化学工业出版社, 1984.

第十五章 酯化及水解

15.1 概 述

本章涉及的酯化单元反应是指生成羧酸酯的反应,至于其他生成无机酸酯,如硫酸、硝酸、磷酸酯的反应,则不作为本章讨论的重点。

工业上常用的酯化是将羧酸与醇在催化剂存在下进行反应,过程中释放出水。



式中R、R'为烷基。

正如上述反应式所示,酯化与生成酯的水解是一对处于平衡中的可逆反应,所以本章将酯化及水解合并一起讨论。但必须指出,这里讨论的是指羧酸酯的水解,而广泛的水解包括卤烷水解制醇,卤芳烃水解制酚,环氧乙烷水解制乙二醇等操作,均不列入本章讨论的范围。

除上述的酯化操作外,也可采用一些其他方法制得羧酸酯。例如,用酸酐、酰氯、酰胺、腈、醛、酮等为原料与醇反应,也可采用酯交换操作。

羧酸酯在精细化工产品中有广泛的应用,其中最重要的是溶剂及增塑剂,其他的用途还有树脂、涂料、合成润滑油、香料、化妆品、表面活性剂、医药等。

酯的水解也是一个重要的单元操作,但应用面不如酯化广泛。最常见的反应是由油脂与苛性钠共热制取肥皂,这一操作又称皂化。在此基础上发展起来的压热法油脂裂解工艺,成为近代由油脂制取高质量脂肪酸的重要技术。特别值得提到的是八十年代以来开发成功的酶催化油脂水解制脂肪酸,已建成工业规模的试验装置,是近代生化工程的成就之一。

此外,羧酸酯可与醇发生醇解反应,生成另一种酯。



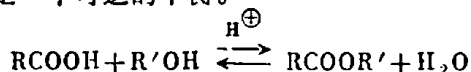
式中R''为烷基。

这一反应有时也称为酯交换。最典型的是用甲醇与天然油脂进行酯交换以制得脂肪酸甲酯,后者是制取脂肪醇及表面活性剂的重要原料。

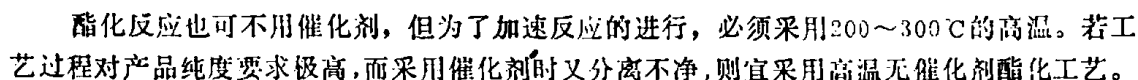
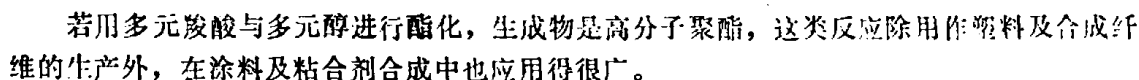
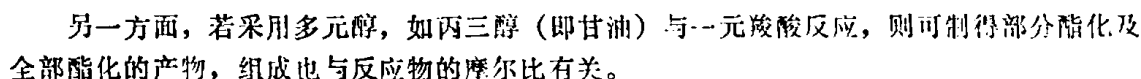
15.2 酯化及水解的理论基础

15.2.1 酯化反应类型

在酯化反应中最简单的是--元羧酸与一元醇在酸催化下的酯化,反应结果得到羧酸酯及水,如15.1中所述,它是一个可逆的平衡。

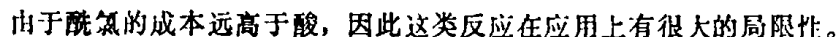
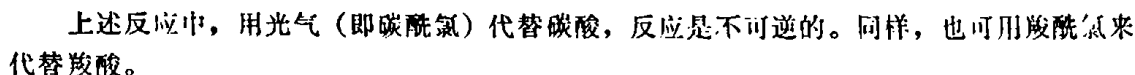


采用二元羧酸为反应剂,则生成二种酯,单酯为酸性酯,双酯为中性酯,其产率取决于反应剂间的摩尔比。

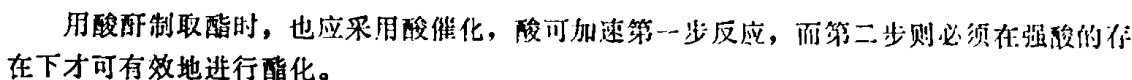
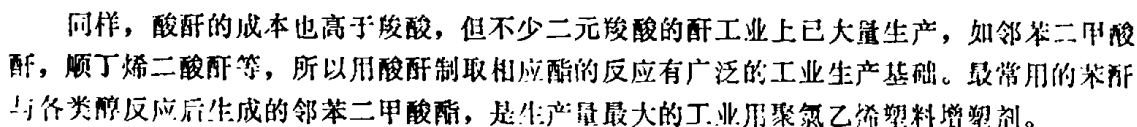


一般常用的酯化催化剂为：硫酸、盐酸、芳磺酸等。采用催化剂后，反应温度在70~150℃左右即可顺利发生酯化。也可采用非均相酸性催化剂，例如活性氧化铝、固体酸等，一般都在气相下进行酯化。

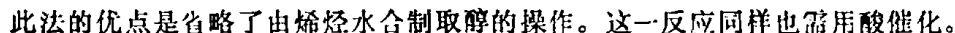
有些情况，如用碳酸或磷酸来制备相应的酯，直接用酸与醇反应可能得到理想的产物，这时可采用酰氯为原料来进行酯化。



也可用酸酐来代替酰氯。当用酸酐反应时分为两个阶段, 第一步生成物为1摩尔酯及1摩尔酸, 第二步则由1摩尔酸再与醇脱水生成酯。前一步反应是不可逆的, 而后者则与一般的羧酸酯化一样, 为可逆反应。当然, 反应的条件需较前一步来得苛刻, 才能保证两个酰基均得到利用。



在上述三类反应中，进行酯化时的反应活泼性次序如下：



羧酸与醇在液相中进行反应时几乎不吸收或放出热，亦即 $\Delta H=0$ 。水解或醇解也有类似的情况。因此，平衡常数与温度无关。但当用酰氯以及用酸酐与醇反应的第一步，都是放热反应。

$$K_c = (\text{RCOOR}')(\text{H}_2\text{O})/(\text{RCOOH})(\text{R}'\text{OH})$$

(1) 含直链的饱和伯醇在液相中用醋酸酯化时, 平衡常数 K_e 为 4~4.5, 亦即在用等摩尔的醇与酸反应, 平衡转化率约为 66~68%, 增加碳链的长度会使平衡常数下降。

(2) 饱和仲醇、烯丙醇及苯甲醇的平衡常数较伯醇低, 约为2~2.5, 平衡转化率约为59~61%。

(3) 叔醇及酚的平衡常数更低, 为 $0.005 \sim 0.01$, 若也用等摩尔的原料反应, 平衡转化率仅为 $6 \sim 10\%$ 。因此, 叔醇及酚类一般不用羧酸直接酯化, 而采用活泼性更强的酰氯或酸酐进行酯化。

(4) 羧酸的结构对平衡常数的影响不如醇显著，发表的数据比较少。总的来说，其影响规律与醇有相反的倾向。通常平衡常数随羧酸分子中碳链的增长或支链度的增加而增加。例如，三取代的乙酸与饱和伯醇在液相中反应时，平衡常数可达8~10。芳羧酸与醇酯化时的平衡常数也比较高。

至于在气相中进行酯化时，反应不同于液相，它是放热反应，平衡常数与温度有一定的关系。如制取乙酸乙酯时，150℃下平衡常数为30，而在300℃下降为9。

如前所述，液相酯化时平衡常数均较低，可采用不同的方法来提高转化率，其中最简单的是从反应体系中把水或酯蒸馏出来。但是这种方法显然不适用于气相酯化，对于气相酯化反应，一般都是采用成本较低的反应物大量过量的方法来提高转化率。

酸催化酯化是双分子反应历程。首先质子加成到羧酸中羧基的氧原子上，然后，醇分子对羰基碳原子发生亲核进攻，这一步是整个反应中速度最慢的阶段。所有的各步反应均处于平衡中。



上述反应可用下列动力学方程来描述:

$$r = k(\text{H}^+) [(\text{RCOOH})(\text{R}'\text{OH}) - \frac{1}{K}(\text{RCOOR}')(\text{H}_2\text{O})]$$

式中 r 为酯化速度, k 为酯化速度常数, K 为平衡常数。

在实际反应中, 若从反应体系中移除挥发性的生成物水或酯, 它们的浓度下降, 则可使反应速度增加, 若不使用催化剂, 由于羧酸本身有高解氢质子的功能, 也会有一定的催化作用。不同的实测数据表明, 酯化反应对羧酸的反应级数为1.5~2。因而, 无催化剂酯化的动力学方程可写作:

$$r = k(\text{RCOOH})^{0.5 \sim 1} [(\text{RCOOH})(\text{R}'\text{OH}) - \frac{1}{K}(\text{RCOOR}')(\text{H}_2\text{O})]$$

在用酸酐对醇进行酯化时, 反应分两步进行, 第一阶段反应动力学方程为:

$$r = k(\text{H}^+) [(\text{RCO})_2\text{O}](\text{R}'\text{OH})$$

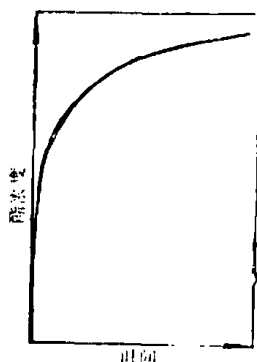
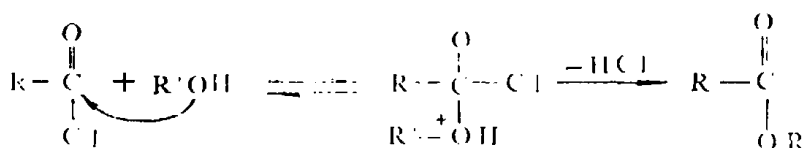


图 15-1 酸酐酯化时生成酯浓度与反应时间的关系

第二阶段就是羧酸的酯化, 这一步较慢, 但也可以用前面提及的羧酸酯化动力学方程加以描述。

图15-1说明用酸酐酯化时在开始阶段反应很快, 后期则显著变慢。这种现象很可能与两步反应的进程有关, 同时也反映了第一步是不可逆的而第二步是平衡反应。用酰氯酯化时可不需酸催化, 由于氯原子的吸电子性, 明显地增加了中心碳原子的正电荷, 对醇来说就很容易发生亲核进攻。



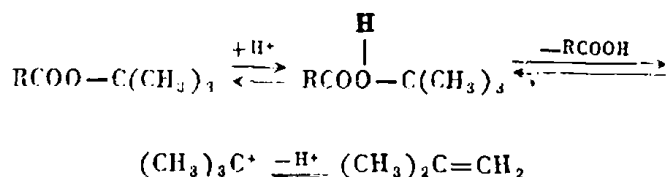
这一反应是典型的双分子反应。

$$r = k(\text{RCOCl})(\text{R}'\text{OH})$$

动力学研究表明, 醇的分子结构对羧酸、酸酐以及酰氯酯化时的反应速度有相同的影响, 其规律与醇结构对平衡常数的影响基本一致, 即增加醇中链的长度及支链度会引起反应速度的下降, 仲醇比伯醇慢6~10倍, 而叔醇或酚类比伯醇要慢100倍左右。

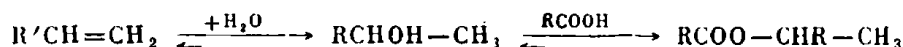
15.2.4 直接由羧酸及烯烃制取酯

已经发现某些叔醇的酯在酸催化下发生一些副反应, 产生相当数量的异构烯烃。



在这个反应中发生了叔烷氧基中碳—氧键的断裂, 而由烯烃制酯就是上述反应的逆反应。这一过程是放热反应, 反应的热力学数据可由烯烃水合成醇, 醇与羧酸脱水成酯的两步

反应求得。



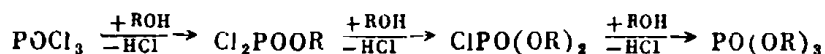
整个反应的平衡常数是烯烃水合及羧酸酯化两步反应平衡常数的乘积。于是,在其他条件都相同的情况下,平衡常数最小的应该是由异构烯烃为原料,生成叔醇酯的反应。另一方面,烯烃进行反应的活泼性与碳正离子中间产物的稳定性有关。其次序为:



乙烯最不活泼,因此以乙烯为原料来制备相应的酯时反应温度很高,这样就不利于工业化生产。由此可见,从实际生产的可能出发,采用异丁烯或丙烯为原料直接与羧酸反应生成酯具有一定的实用价值。

15.2.5 多元酸及其酰氯的酯化

在精细化工合成上最有实用价值的酰氯是磷酸的酰氯,以它为原料进行酯化是合成农药方面必要的单元操作。最常用的原料是氧氯化磷($POCl_3$)。由于各步反应的速度相差很悬殊,因此可采用直接分离的方法把各步中间产物分出来。反应的控制与反应条件及醇与氧氯化磷的摩尔比有直接关系。

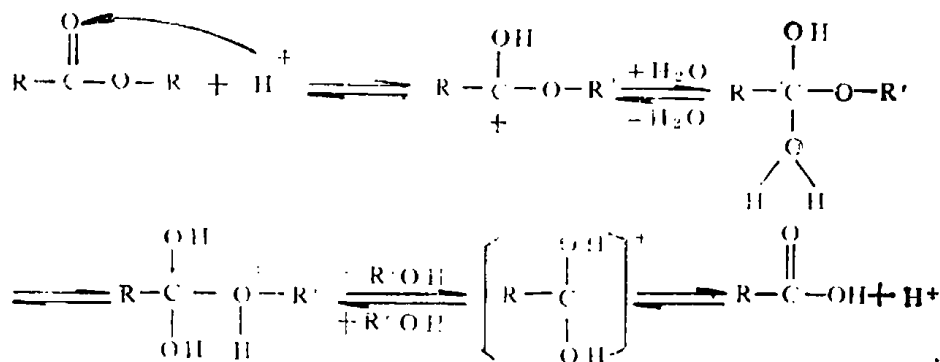


15.2.6 羧酸酯水解

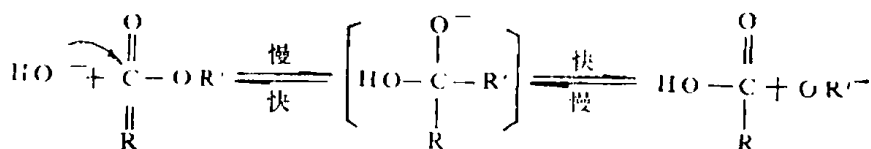
如前所述,酯水解是酯化的逆反应。对低分子量的酯来说,在低温下不加入催化剂,也会缓慢地发生水解。为加速反应进行,一般均需提高反应温度,并加入酸性或碱性催化剂。随酯分子量的增加,水解速度显著变慢,这主要是由于基团体积变大后,阻碍羟基离子的亲核进攻。因此,有些羧酸酯需在极苛刻的条件下才能水解。

有关羧酸酯水解的反应历程很多,最常见的是下列两种,即酸催化历程及碱催化历程^[6,7]。

酸催化历程:



碱催化历程:



上述两种历程可说明酯水解中的一些理论问题。酸催化是完全可逆的;而碱催化,由于

最后一步生成羧基负离子，因此是不可逆的。

从碱催化的历程可清楚地看到，羟基负离子的亲核进攻将发生在羧基的中心碳原子上。增加中心碳原子的正电荷，如在R取代基上引入吸电子基将增加水解速度；或将R基变大，使之对亲核进攻发生空间位阻，将减慢水解速度。

下表的数据说明取代基的极性效应对醋酸甲酯皂化速度的影响。表中的比值是不同酯皂化速度常数与醋酸甲酯皂化速度常数之比。

空间效应的影响则可由改变羧酸中的烷基或酯中的烷基的结构来进行研究。表15-2即列举了这两种不同的情况。皂化速度常数的比值含义与表15-1类似，但以醋酸乙酯为基准。

表 15-1 取代基极性效应对酯皂化的影响

羧 酸 酯	$k_{\text{酯}}/k_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1.0
$(\text{COOCH}_3)_2$	170,000
$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$	780
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.6
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	16,000
$\text{CH}_3\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	10,000

在酸性催化水解中，取代基空间效应的影响基本上与碱性催化时类似，但极性效应对酸性水解的影响却并不显著。

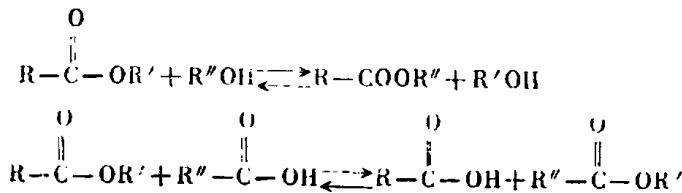
表 15-2 取代基空间效应对酯皂化的影响

羧 酸 酯	$k_{\text{酯}}/k_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.47
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	0.10
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$	0.01
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0.70
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.18
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0.03

15.2.7 酯交换

酯交换，是指在反应过程中原料酯与另一种参加反应的反应剂间发生了烷氧基或烷基的交换，从而生成新的酯的反应。

由此可见，酯交换除原料酯外，参与反应的另一个反应剂可能是醇、酸或另一种酯。反应式如下，





上述这些酯交换反应均是可逆的，通常不涉及到很大的能量变化。

酯交换中最常用的醇解，由于反应处于可逆平衡中，除非将产物中的某一组分从反应区通过汽化或沉淀的方式移除，反应就不会进行完全。至于反应达到平衡时各组分间的浓度则与参与反应的醇或酯的性质有关。可采用使某一反应剂大量过量，或移去某一生成物的方法来改变平衡。影响酯交换反应的因素主要有温度、催化剂以及平衡状态。

(1) 反应温度 在采用碱性催化剂时，醇解反应可在室温或稍高的温度下进行。采用酸性催化剂时，反应温度需提高到100℃左右。若不用催化剂，则反应必须在 $\geq 250^\circ\text{C}$ 时才有足够的反应速度。

(2) 催化剂 在碱性催化剂中，烷氧基碱金属化合物，如甲醇钠、乙醇钠是最常用的催化剂。在某些特殊的情况下，也用碱性较弱的催化剂，例如甲酸钠可用于将聚醋酸乙烯酯转化成聚乙烯醇，并可改善产品的色泽。对某些不饱和酯的醇解，可采用烷氧基铝，其他对反应十分敏感的酯类，也有用有机镁作催化剂的例子。有机锌对 α 卤代脂肪酸乙酯与烯丙醇或甲基烯丙醇进行醇解时有明显的催化作用，并可避免副反应的发生。有机钛也可作为催化剂。

在酸性催化剂中，最常用的有硫酸及盐酸。当用多元醇进行醇解时，硫酸比盐酸更有效，因为后者会生成氯乙醇等副产物。

(3) 平衡常数 在发生醇解时，伯醇的反应活泼性一般均较仲醇为高。这也意味着伯醇可以取代已结合在酯中的仲烷氧基。同样仲醇也可取代叔醇。但必须指出，烷基的碳原子数不同，结构不同，则影响也不一样。有关醇的结构影响，可参考相应的文献[8]。

醇解时的平衡常数求解与酯化相仿。

$$\text{RCOOR}' + \text{R}''\text{OH} \xrightleftharpoons{K_{s1c}} \text{RCOOR}'' + \text{R}'\text{OH}$$

$$K_{s1c} = \frac{(\text{RCOOR}'')(\text{R}'\text{OH})}{(\text{RCOOR}')(\text{R}''\text{OH})}$$

它可由单独的每一反应的酯化平衡常数求得。

$$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \xrightleftharpoons{K_1} \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{RCOOH} + \text{R}''\text{OH} \xrightleftharpoons{K_2} \text{RCOOR}'' + \text{H}_2\text{O}$$

$$K_1 = \frac{(\text{RCOOR}')(\text{H}_2\text{O})}{(\text{RCOOH})(\text{R}'\text{OH})}$$

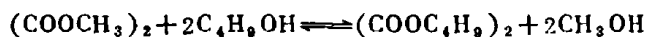
$$K_2 = \frac{(\text{RCOOR}'')(\text{H}_2\text{O})}{(\text{RCOOH})(\text{R}''\text{OH})}$$

将两式相除，即可求得醇解的平衡常数。

$$K_{s1c} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{(\text{RCOOR}'')(\text{R}'\text{OH})}{(\text{RCOOR}')(\text{R}''\text{OH})}$$

由于羧酸结构相同，因此平衡常数将由醇的结构来决定。例如，用叔醇醇解羧酸乙酯，平衡常数小到几乎可以忽略不计。若原料采用相反的方案，用乙醇来醇解羧酸叔醇酯，转化率就可达到几乎全部转化为乙酯的程度。

提高醇解转化率的方法,与酯化基本相似,也可采用把生成的低沸点醇从反应体系中移除的方案。这种方法都适用于用高沸点醇来醇解沸点较低的醇与羧酸生成的酯。



上述反应中甲醇的沸点远低于丁醇,因此可将生成的甲醇直接从反应器中蒸出,以保证醇解反应完全。

15.3 酯 化 工 艺

羧酸酯最重要的用途是作溶剂、香料及增塑剂。低碳链的羧酸酯在涂料工业中是常用的溶剂,如复配清漆等。某些羧酸酯具有特殊的香味,可用作香料。而分子量较高的酯,特别是邻苯二甲酸酯则主要用作增塑剂。本节在讨论过程中,将以这三类产品的典型生产过程为对象。

15.3.1 酯化转化率

酯化与水解是可逆的化学平衡。从工业生产角度来看,采用一些简单的措施就可使转化率接近100%,主要的方法是蒸出水和酯。可以把酯化过程大致分为三种类型。

(1) 产品酯的挥发度很高。例如甲酸甲酯、甲酸乙酯等,这些酯类的沸点均比原料醇的沸点低,它们可直接从反应体系中蒸出。

(2) 产品酯具有中等挥发度。对这些酯可采用蒸出水的方案。属于这类工艺的酯有:甲酸丙酯、丁酯、戊酯;乙酸乙酯、丙酯、丁酯、戊酯;丙酸、丁酸、戊酸的甲酯或乙酯。有时,也会形成醇、酯及生成水的三元共沸混合物,这需要视具体产品的性能来确定。例如,乙酸乙酯可全部蒸出,但混有原料醇及少量的水,而达到平衡的生成水却积聚在反应器内。乙酸丁酯则相反,所有生成的水均可蒸出,但带有少量的酯及醇,而达到平衡的酯则留在反应器中。

(3) 产品酯的挥发度很低。对这类情况有几种不同的方案。若产品为由丁醇或戊醇生成的酯,可采用醇-水二元共沸蒸馏。对低沸点醇的酯,如甲醇、乙醇、丙醇等,可加入第三组分,如苯或甲苯。这样可使生成水蒸出量增加。

上述三种情况,在实际生产中均有一定的应用。这里需要涉及到共沸混合物的性质^[10]。一般来说,三元共沸混合物(醇-酯-水)的沸点最低,但有时各种不同的组成比之间的沸点差别却很小。而酯-水二元共沸混合物的沸点却又与其三元共沸混合物的沸点非常接近,因此就需要有相当高效的分馏装置。醇-水二元共沸混合物蒸馏,可用于高沸点酯生产中生成水的移除。除甲醇外, C_{20} 以下的醇均可与水形成二元共沸混合物。低分子量的醇与水互溶,需用一些辅助的方法回收醇。分子量较大的醇则与水不互溶,可通过分层后回收醇再进行蒸馏提纯。

另外也有一些资料介绍在反应器上加脱水装置,如采用电石、铁矾土等。

15.3.2 催化剂

选用合适的酯化催化剂在保证酯化反应顺利进行方面有决定性的作用^[10]。目前在工业生产中采用的催化剂有三种类型:

(1) 无机酸、有机酸或其酸式盐 传统的无机酸催化剂是硫酸或盐酸。磷酸虽也可作催化剂,但反应速度显著变慢。盐酸则容易发生氯置换醇中的羟基而生成卤烷。此外,无机酸的腐蚀性较强,也容易使产品的色泽变深。有机磺酸,如甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸等

也可作催化剂，它们比无机酸的腐蚀性小一些。硫酸盐、硫酸氢盐也有催化作用，据报道硫酸氢盐具有与硫酸盐相似的催化性能，且能使产品的色泽变浅^[11]。但由于硫酸价格低，来源易得，因此仍是酯化反应最常用的催化剂。

(2) 强酸性离子交换树脂^[12,13] 这类离子交换树脂均含有可被阳离子交换的氢质子，属强酸性。其中最常用的有酚磺酸树脂以及磺化聚苯乙烯树脂。表15-3列举了不同羧酸用磺化聚苯乙烯树脂为催化剂乙二醇酯化的结果，反应中加入甲苯作为共沸脱水剂。

尽管离子交换树脂的价格远较硫酸为高，但它可再生使用，同时可用于固定床反应装置，有利于实现生产连续化。它的催化效率除与树脂性质有关外，还与单位重量反应物中含催化剂的表面积有正比关系。有关离子交换树脂的催化效果可参阅表15-3。

(3) 非酸性催化剂 这类催化剂是近年发展起来的一个新方向，已在邻苯二甲酸酯增塑剂生产中应用。这类催化剂的主要特点是没有腐蚀作用，产品的质量好，色泽浅，副反应少。有下列几种：

表 15-3 离子交换树脂的催化效果^①

羧 酸	乙二醇/羧酸 摩尔比	树脂用量 g/g 羧酸	温 度 (℃)	时 间 (h)	单 酯 (%)	双 酯 (%)
月桂酸	1	7.5	140	18	24	71
月桂酸	4	15.5	130	10	71	21
月桂酸	6	7.5	140	18	88	11
月桂酸	12	15.0	132	18	100	
油 酸	12	10.6	140	18	100	
硬脂酸	12	8.9	150	18	100	
苯甲酸	2	24.6	140	4	75	

①为磺化聚苯乙烯树脂。

①铝化合物，如氧化铝、铝酸钠，含水 Al_2O_3 与氢氧化钠的复合物^[14,15]。

②IV族元素化合物，如二氧化钛^[16,17]、钛酸四丁酯^[18~20]、氧化锆^[21]、氧化亚锡^[22~24]和硅化合物等。

③II族元素化合物，如氧化锌^[25,26]、氧化镁等。

④V族元素化合物，如氧化铋^[27]、羧酸铋^[28]等。

其中最重要的是铝、钛和锡的化合物，它们可单独使用，也可制成复合催化剂。他们的活性稍低，反应温度一般较硫酸催化剂为高，需在180~250℃下进行。

德国赫斯特公司在邻苯二甲酸二辛酯（DOP）增塑剂的连续化生产中采用含水氧化钠氧化铝与氢氧化钠复合催化剂。其活性种是 Al_2O_3 、 $NaO \cdot 4H_2O$ ，催化剂使用时为悬浮状，经过滤分离后催化剂可循环使用。

表15-4列举了上述研究的结果，反应条件是苯酐与2-乙基己醇的摩尔比为1:4，反应温度210℃，催化剂用量以苯酐计为重量的2%，反应时间是转化率达99.6%时的时间。

表 15-4 DOP合成中各种催化剂的对比

催 化 剂	无	含 水 Al ₂ O ₃	含水Al ₂ O ₃ + NaOH	Pb(OH) ₂	Sn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Sb ₂ S ₃	H ₃ SO ₄	H ₃ PO ₄
酯化时间 (h)	45	7	2.5	4.5	7	5 ^①	7 ^②	2.5	2.5
DOP色度	3~4	2	2	2~3	1	2~3	5	7	4

①、② 转化率为99.6%。

15.3.3 酯化反应装置

从15.3.1的讨论中可以看到移除共沸混合物的重要性，不论采用间歇或连续操作方式，设计装置时的原则都是相似的。图15-2中列举了四种不同类型的酯化反应装置。

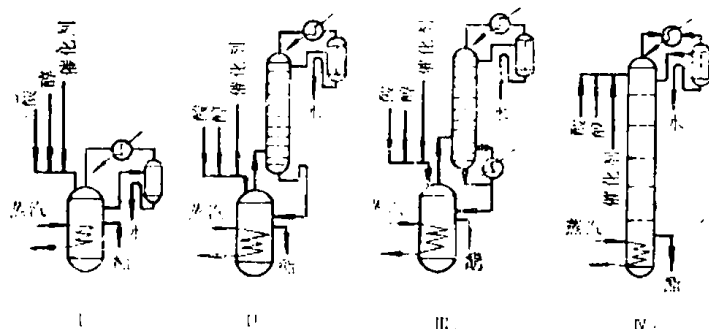


图 15-2 配有蒸出共沸混合物的液相酯化装置

I—带回流冷凝器的酯化装置；II—带蒸馏柱的酯化装置；

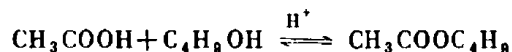
III—带分馏塔的酯化装置；IV—塔盘式酯化装置

前三种类型装置的共同点是酯化器容积较大。采用外夹套或内蛇管加热。酯化器内呈沸腾状态，反应物料连续进入反应器，而共沸物则从反应体系中蒸出。这三类装置的区别仅在于分离系统的效率。第一种只带有回流冷凝器，水可直接由冷凝器底部分出，而与水不互溶的物料回流入反应器中。第二种带有蒸馏柱，可较好地由共沸混合物中分离出生成水。第三种则将酯化器与分馏塔的底部联接，分馏塔本身带有再沸器，这样就有可能加大回流比及提高分离效率。这三种类型的装置适用于共沸点低、中、高的不同情况。有时也可把若干套单元反应装置串联起来，满足高转化率的要求。

最后一种类型为塔盘式反应装置。每一层塔盘可看作一个反应单元，催化剂及高沸点原料（一般都是羧酸），由塔顶送入，另一种原料则严格地按物料的挥发度在尽可能高的塔盘层送入。液体及蒸汽按逆向流动。这种装置特别适用于反应速度较低，以及蒸出物与塔底物料间的挥发度差别不大的体系。

15.3.4 间歇酯化工艺

在生产量不大的情况下，可采取间歇酯化工艺。以醋酸丁酯的生产为例。



由于醋酸丁酯的沸点较低，它将随生成水蒸出，并在分离器中分为两层，下层水可不断放掉，其流程图见15-3。冰醋酸、丁醇及少量比重为1.84的硫酸催化剂均均匀混合后加入到酯化反应釜中。混合物用夹套蒸汽加热数小时使反应达到平衡，然后不断地蒸出生成水以提高收率（当不能再蒸出水时，即认为酯化反应已达到终点）。到达终点时，分馏柱顶部的温度

会升高,同时有少量的醋酸会被带入冷凝液中。向釜内加入氢氧化钠溶液中和残留的少量酸,静置后放去水层,然后用水洗涤,最后蒸出产物醋酸丁酯,其纯度为75~85%,残留的是丁醇。

根据原料及产品的共沸特性,可选用15.3.3中提到的前三种反应装置中的任一种。除生产一元羧酸与一元醇的酯外,也可用于生产二元羧酸与一元醇的酯或一元羧酸与多元醇的酯。例如,甘油三醋酸酯,它用于粘合醋酸纤维。

可将甘油与冰醋酸混合,在带有分馏柱的酯化器中在浓硫酸催化下反应,生成的甘油三醋酸酯在减压下蒸馏即可得到成品。收率可在90%以上。

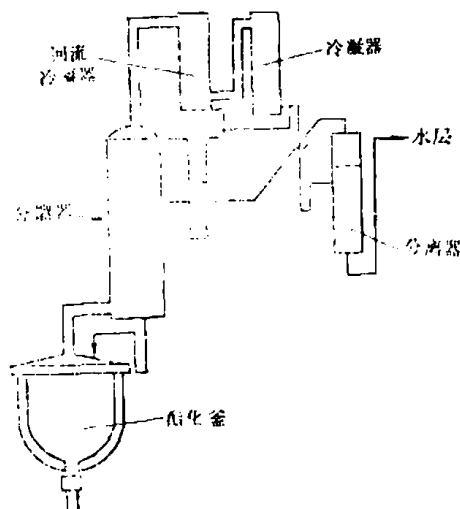
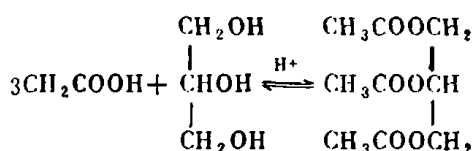


图 15-3 间歇生产醋酸丁酯流程

上述间歇酯化工艺,原则上可适用于以羧酸与醇进行酯化生成羧酸酯的生产过程。羧酸酯用途广泛,对小批量生产来说,间歇酯化有一定的灵活性,其典型的工业部门则是香料工业。

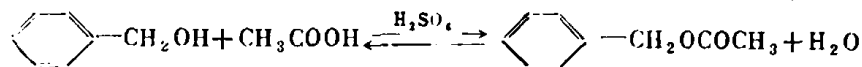
在香料工业中,羧酸酯是最大的一类。酯类香气的类型,强度和特性与它们的结构存在一定的关系。低级羧酸和低级一元醇的酯为挥发性液体,带有花、果、草香。低级羧酸和萜烯醇的酯具有特殊的花香香气。酯的结构中若含有芳基,则它的香气基本上为花香型。由芳羧酸和芳醇制得的酯类,多数不具有强烈香气,但它们的沸点较高,并能使香精成分蒸发均匀,故为定香剂。

羧酸酯在香料工业中广泛用于配制食品工业用的食用香精,可赋予糖果、糕点、软饮料等食品以水果、浆果等的香气。在日用化工中,也用作复配香水、洗涤用品用的加香剂及制备香皂等。由香料配制成香精是一种十分复杂的技术。例如,一种通用洗涤剂的香精配方,需由24种香料复配而成,体现出由人工合成的化学品模仿天然香气的复杂性。以下列举几类常见的羧酸酯型香料品种的结构及其合成方法。

15.3.4.1 脂肪族羧酸酯

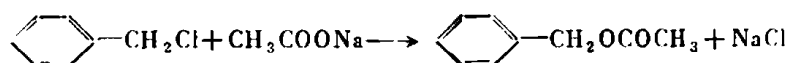
(1) 乙酸苯酯 乙酸苯酯是风信子、茉莉、梔子、依蓝等香精油的主要成分,工业产品的 n_D^{20} 1.501~1.503,含酯量为99~99.5%,用于配制香水香精,皂用香精以及制作食用香精。

乙酸苯酯有不同的合成方法,最常见的是将醋酸在硫酸催化下与苯醇在50℃进行酯化。

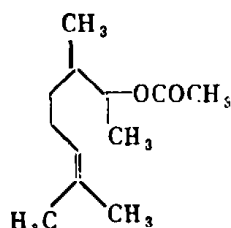


酯化后的粗产物先用水洗去游离酸,然后加入硼酸进行真空精馏。添加硼酸的目的是使未反应的苯醇与硼酸结合而生成硼酸酯,硼酸酯在精馏的条件下不能与主馏分一起蒸出,最后可用水蒸气蒸馏残留物而回收苯醇。

另一种方法是将氯化苄和乙酸钠在吡啶、二甲基苯胺等催化剂存在下反应制得，但此法得到的产品，其香气要比由苯醇制得的乙酸苄酯稍差。

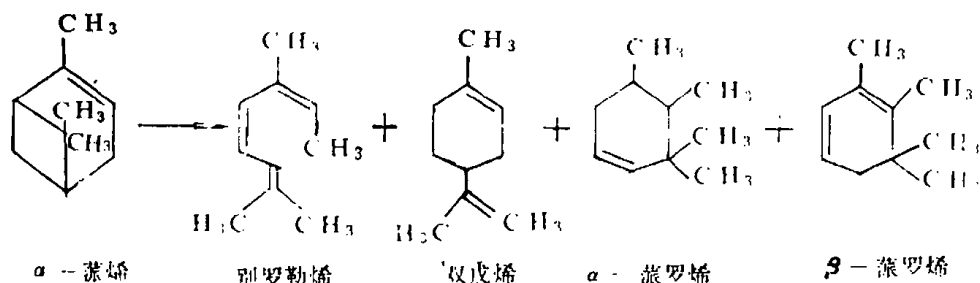


(2) 乙酸艾蓝酯 乙酸艾蓝酯为无色透明液体，具有特殊的花香。

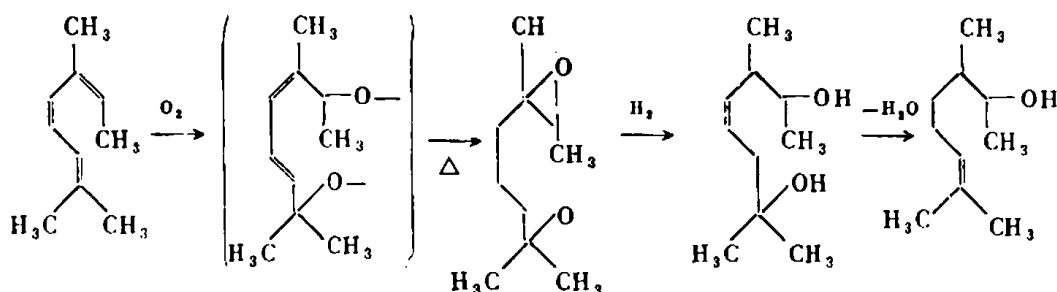


乙酸艾蓝酯的合成关键在于原料艾蓝醇。艾蓝醇本身也是一种香料，工业上生产的艾蓝醇 $n_D^{20} 1.4530 \sim 1.4550$ ，含醇量不低于 95%，可用于配制香水香精及肥皂、化妆品用香精。

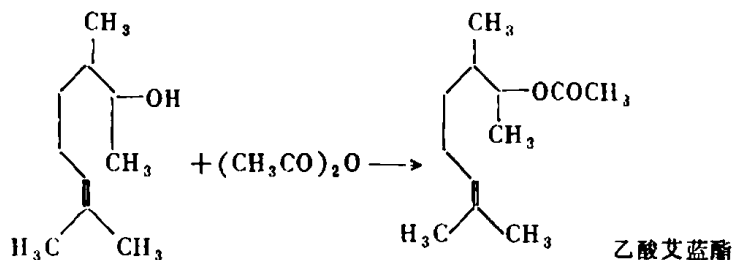
艾蓝醇生产较为复杂。首先在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ 将 α -蒎烯热解，生成别罗勒烯、双戊烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯，并有少量未分解的 α -蒎烯。



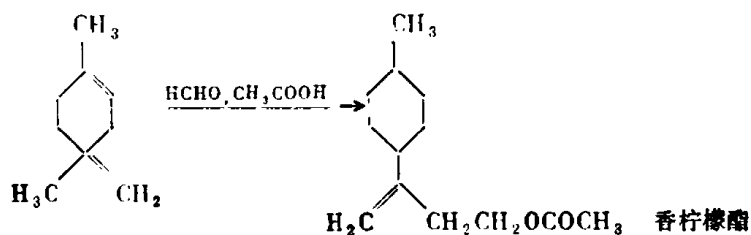
先在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 用空气氧化别罗勒烯成聚过氧化物，在加热到 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 后聚过氧化物即分解为二环氧化物，然后用骨架镍催化加氢得到 3,7-二甲基辛二醇-2,7。最后用磷酸加热脱水得艾蓝醇。



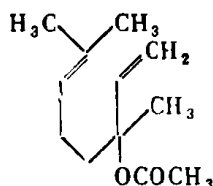
用醋酐在 30°C 、催化剂存在下，将粗制的艾蓝醇进行酯化即可得到乙酸艾蓝酯。



α -蒎烯热解中得到的双戊烯可同甲醇及醋酸共热制得香柠檬酯，后者也是常用的香料。



(3) 乙酸芳樟酯 乙酸芳樟酯 (3,7-二甲基辛二烯-1,6-醇-3的乙酸酯), 为无色液体, 有似铃蓝、香柠檬油的香气, 有右旋、左旋及消旋的旋光型式。



右旋乙酸芳樟酯, 沸点为49℃/0.7kPa, n_D^{20} 1.4498, $[\alpha]_D^{20} +5.45$, 可由芫荽油分离得出的芳樟醇经酯酐酯化制得。

左旋乙酸芳樟酯, 沸点为48℃/0.07kPa, n_D^{20} 1.4497, $[\alpha]_D^{20} -6.75^\circ$, 由香紫苏油或薰衣草油中的芳樟醇经酯酐酯化制得。

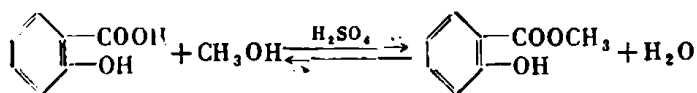
消旋的乙酸芳樟酯, 由异戊二烯和丙酮合成柠檬醛的中间体脱氢芳樟醇先酯化后加氢, 或将脱氢芳樟醇加氢成芳樟醇后酯化制得。

工业上生产的乙酸芳樟酯, n_D^{20} 1.4510~1.4540, 含酯量为94~98%, 广泛用于配制香水香精, 皂用和化妆品用香精。

15.3.4.2 芳香族羧酸酯 芳香族羧酸酯的应用范围远不如脂肪族羧酸酯广泛。原因在于它们的挥发性远低于脂肪族羧酸酯, 多数作为定香剂, 其中最常用的有水杨酸酯类、肉桂酸酯类、邻氨基苯甲酸酯类。下面举出一些实例以介绍这类香料的合成。

(1) 水杨酸甲酯 水杨酸甲酯又名冬青油, 沸点223.3℃, n_D^{20} 1.5388, 有特殊类似冬青油⁴气味的辛香香气。主要用于配制香水香精和皂用香精, 也可通过酯交换合成其他水杨酸酯, 例如水杨酸苯酯。

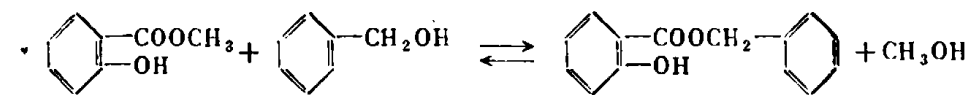
工业上用水杨酸及甲醇在硫酸存在下进行酯化合成水杨酸甲酯。



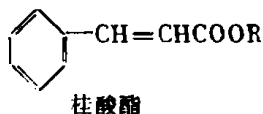
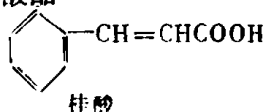
水杨酸甲酯

酯化终点时反应物中仍含4~5%的水杨酸, 可用水稀释分离出酯, 再用水洗去硫酸, 并用甲苯萃取洗涤水中的酯, 然后用碳酸钠溶液处理甲苯萃取液以除去水杨酸。

水杨酸甲酯可在160℃下与苯醇进行酯交换合成水杨酸苯酯。



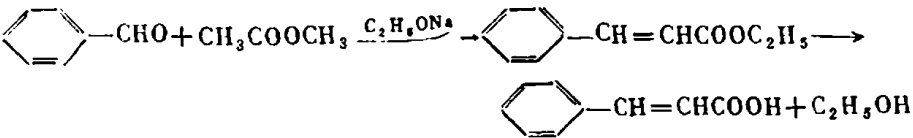
(2) 桂酸酯



桂酸及其酯含在许多种植物油和树脂中，含于秘鲁香膏、吐鲁香膏及苏合香膏里。桂酸的甲酯、乙酯、苯酯等均为常用的香料。

桂酸中由于有不饱和双键，因此有顺、反两种异构体，反式为稳定体。

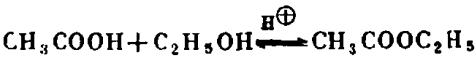
工业上使用苯甲醛同乙酸乙酯缩合制取桂酸，先生成桂酸乙酯，水解后即得桂酸。



桂酸的甲酯及乙酯均可由桂酸与相应的醇作用制得。而桂酸苯酯则用桂酸甲酯与苯醇进行酯交换而制得。

15.3.5 连续酯化工艺

以乙酸乙酯为例，介绍低沸点的连续酯化工艺。反应装置见图15-2(IV)。流程图见图15-4。



原料醋酸、乙醇及浓硫酸由高位槽连续通过流量计控制送入反应装置。物料先经过热交换器2与塔顶逸出的蒸汽热交换，然后送入酯化塔4的最高层塔盘。塔底用蒸汽加热，生成的酯与醇、水形成三元共沸物向塔顶移动，含水的液体物料由顶部流向塔底。选择合适的停留时间及原料配比使塔底釜内的液体仅含少量未反应的醋酸以及硫酸。釜底流出的废水经中和后排出。

塔顶逸出的蒸汽约含70%醇、20%酯及10%水，物料经热交换后通过冷凝器3，部分冷凝液与2中的冷凝液一起回流入塔内，其余部分送入分馏塔5中分离三元共沸混合物中的酯及含水乙醇。塔底为含水乙醇回入塔4再用于酯化。

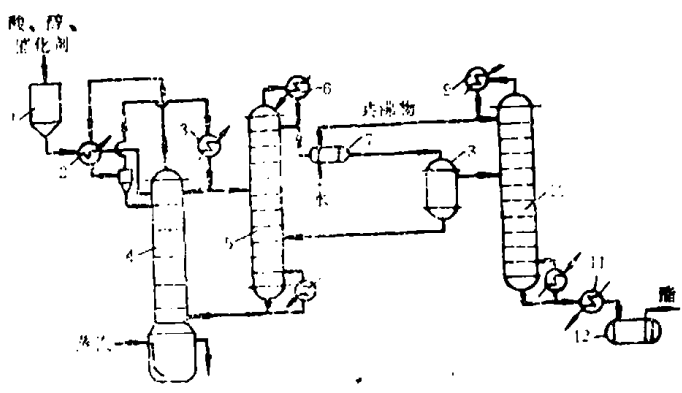


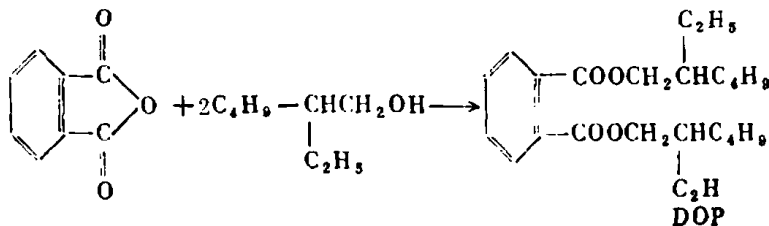
图 15-4 连续酯化生产乙酸乙酯工艺流程

- 1—高位槽；2—热交换器；3—冷凝器；4—酯化塔；5,10—分馏塔；
6,9—分离器；7—混合器；8—分离器；11—冷却器；12—成品贮罐

分馏塔5中逸出的蒸汽冷凝后部分回流，其余部分在混合器7中与等量的水混合，使乙酸乙酯与水分层，以保证在分离器8中得到分离。上层为酯，送入精馏塔10，水层中含乙醇及少量的酯再回到分馏塔5中。精馏塔10顶部逸出的仍为低沸点三元共沸物，除部分回流外，其余的送往混合器5。成品乙酸乙酯由塔底流出，经冷却器11后送往贮罐。

从上述的流程介绍可见，酯化反应中形成共沸混合物的分离，以及原料组分的充分利用，将涉及到大量化学工程技术。

用邻苯二甲酸酐为原料制取邻苯二甲酸酯在精细化工的生产中有重要作用。它们都是聚乙烯塑料用的大吨位增塑剂，约占整个增塑剂市场的80%。其中产量最大的是邻苯二甲酸二辛酯（DOP），国外最大规模的装置可达10万吨/年。



由于DOP的市场需求大，各国竞相研究生产工艺的改进，出现了不少新的技术^[29,30]，工艺流程图见图15-5。

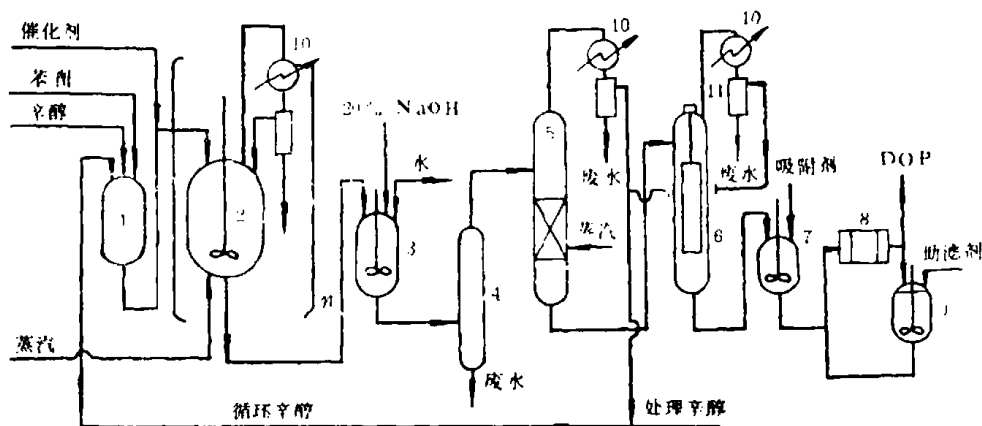


图 15-5 DOP连续生产工艺流程

- 1—单酯反应器；2—阶梯式串联酯化器（ $n=4$ ）；3—中和器；
4—分离器；5—脱醇塔；6—薄膜蒸发器；7—吸附剂槽；
8—叶片过滤器；9—助滤剂槽；10—冷凝器；11—分离器

熔融苯酐和辛醇以一定的摩尔比（1:2.2~2.5）在130~150℃先制成单酯，预热后进入四个串联酯化器的第一级。非酸性催化剂也加入到第一级酯化器中，温度控制不低于180℃。最后一级酯化器的温度为220~230℃。邻苯二甲酸单酯到双酯的转化率为99.8~99.9%。为了防止反应物在高温酯化时色泽变深，以及强化酯化过程，在各级酯化器的底部都通入含氧量<10ppm的高纯氮。

中和，水洗是在带搅拌的中和器3中同时进行的。碱用量为反应物酸值的3~5倍，非酸性催化剂也在中和、水洗工序被洗去。

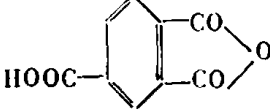
物料经脱醇（0.001~0.002MPa，50~80℃）、干燥（约0.006MPa，50~80℃）后，进入过滤工序，过滤一般不用活性炭脱色，而用特殊的吸附剂及助滤剂。吸附剂成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等，加入 CaO 有重要作用^[31]。通过吸附、脱色可保证DOP产品的色泽及体积电阻率指标。同时，可除去残存的微量催化剂和其他机械杂质。DOP的收率以苯酐或辛醇计均为99.3%。

回收辛醇一部分直接循环使用，另一部分需进行分馏和催化加氢处理。废水经生化处理后排放，废气经水洗涤除臭后排入大气。

邻苯二甲酸酯类增塑剂中除DOP外，其他还有异庚醇、异癸醇和十三醇的双酯。通常碳

原子数增加，对增塑剂性能有一定的改进。作为增塑剂的二元酸酯，除邻苯二甲酸酯外，常用的有己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、富马酸酯等。

值得提到的是，由石油化工C₉馏分中分出的偏三甲苯，氧化后生成偏苯三甲酸酐，是合成耐温性、电气绝缘性都非常好的增塑剂品种的中间体。最常用的是偏苯三甲酸三辛酯。



偏苯三甲酸酐

15.3.6 离子交换树脂催化酯化

用磺酸型离子交换树脂作催化剂进行酯化是非均相反应，主反应器为塔式，由于反应热几乎为零，所以不需传热装置。反应在液相进行，一般原料醇过量以提高转化率。在图15-6流程中，反应器1中装填磺化聚苯乙烯类离子交换树脂，物料通过离子交换塔时即发生酯化，

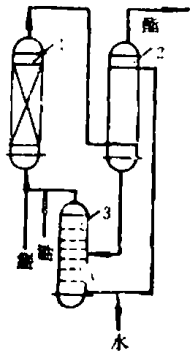


图 15-6 磺酸离子交换树脂催化酯化流程
1—反应器；2—萃取塔；3—醇回收塔

过量的醇在塔2中用水从体系中萃取出来，回收的醇由3中蒸出循环入反应系统中，萃取用的水也在系统中循环。只是有少量的生成水必须放出。从萃取塔顶部逸出的粗酯送入精馏塔进行提纯。

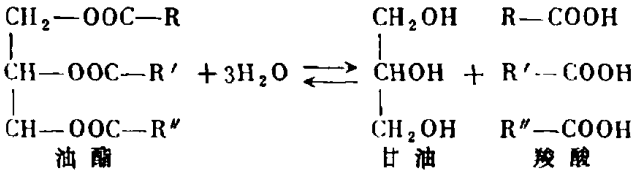
这种工艺也可用于直接由烯烃与羧酸生产酯。例如，由正丁烯与醋酸在110~120℃，压力为1.5~2.5MPa，以磺酸离子交换树脂催化可制得乙酸仲丁酯，选择性可达100%。也可采用固体酸为催化剂，进行气相催化酯化。例如，丙烯与醋酸在0.7~1.2MPa下，120~160℃反应可制得乙酸异丙酯。选择性也可达100%。

15.4 酯水解工艺

工业上酯的水解反应的重要性在于生产肥皂以及高纯度的脂肪酸，后者是精细化工中重要的基本原料之一。从天然油脂水解后制得的各种脂肪酸具有直链偶数碳的特征，因此有一些独特的性能。由天然脂肪酸催化加氢后可制得天然脂肪醇，它是合成洗涤剂及表面活性剂的重要原料，而脂肪酸本身也是表面活性剂的原料。此外，脂肪酸在合成润滑油、石油添加剂、制取脂肪胺等方面也有广泛的用途。由天然油脂制取脂肪酸及其盐的水解主要有四种方法：碱性水解或称皂化；酸性水解；蒸汽裂解以及酶催化水解。前三者属化学水解法，其中酸性水解无工业意义，后者属生化工程工艺，将在后一节中单独介绍。

15.4.1 天然油脂的结构及组成

天然油脂绝大多数是甘油的三羧酸酯，在有水存在下发生水解成为甘油及羧酸。



式中 R、R'、R''为烷基，可以是饱和的或不饱和的，其碳数多少及结构随油脂不同而异。

表15-5及表15-6列举了工业上各种常用油脂中羧酸的平均含量，各种羧酸的分子式及其物性。由表中的数据可见，天然油脂的组成十分复杂，而水解后得到的羧酸或其盐也是一种混合物，若要得到纯的脂肪酸，就需经过特殊精制过程。在工业上，提供以C₁₂~C₁₄为主的天然油脂是椰子油及棕榈仁油。而提供C₁₆为主的天然油脂则是牛油及猪油，其中猪油中不饱和酸的含量较高，因此质量不如牛油。

由于来源不同，对原料油脂必须检测，含水量及杂质应尽可能低。有些情况下，油脂需用0.5~1.5%的浓硫酸（油脂量的重量比）在60~80℃加热进行预精制，以除去一些可树脂化的杂质。

表 15-5 天然油脂中脂肪酸的百分组成

脂 肪 酸	植 物 油						动 物 油	
名 称	蓖麻油	椰子油	橄榄油	棕榈油	棕榈仁油	花生油	猪油	牛油
饱和脂肪酸								
己 酸		0.2~0.8			T~1.6			
辛 酸		6~9			3~10			
癸 酸		6~10			3~14			
月桂酸		44~51			37~52		T	T~0.2
肉豆蔻酸		13~18	0.1~1.1		7~17		0.7~1.1	2~8
棕榈酸	1~2	8~10	7~15		2~9	6~9	26~32	24~33
硬脂酸	1~2	1~3	1~3.3		1~3	3~6	12~18	14~29
花生酸			T ^①		T~0	62~64		0.4~1.3
山萘酸						T~3		
廿四碳酸				T				
不饱和脂肪酸							T~0.3	0.4~0.6
肉豆蔻脑酸								
棕榈油酸		T~0.4			T~0.6	T	2~5	1.9~2.7
油 酸	T~8.5	5.5~7.5	70~86	40~86	11~23	53~71	41~51	39~50
蓖麻醇酸	86~92							
亚油酸 (2)	3~6		4~12	5~11	1~3	13~27	3~14	T~5
亚油酸 (3)		T~2.5					T~1	T~0.5
花生四烯酸							0.4~3	T~0.5
甘油含量	8.8~9.8	13.2~13.5	7.7~10.2	5.5~10	12.2~12.8	8.7~9.9	10.5~10.6	10.2
碘 值	81~91	9.5~10.5	80~88	44~45	14~23	84~100	53~57	40~43
皂化值	177~187	250~184	188~196	195~205	245~255	189~195	190~202	190~199
熔点, ℃	-10~-12	23~26	-3~0	27~50	24~26	-2	33~48	40~48
滴定度		20~24	17~26	40~47	20~28	26~32	32~43	40~47

①T——微量。

表 15-6 纯脂肪酸的性质

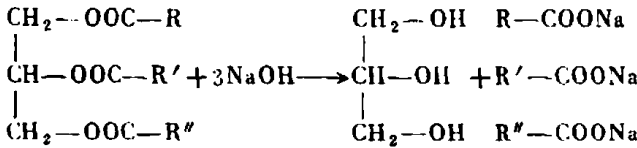
脂 肪 酸 名 称	双 键 数	分 子 式	分 子 量	酸 值	碘 值	熔点, °C
饱和脂肪酸						
己 酸	0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	483.0	0	-3.4
辛 酸	0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	389.0	0	16
癸 酸	0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	325.7	0	31.3
月桂酸	0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.31	260.1	0	43.5
肉豆蔻酸	0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.36	245.7	0	54.4
棕榈酸	0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	218.8	0	62.9
硬脂酸	0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.47	197.2	0	69.6
花生酸	0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.52	179.5	0	75.4
山萘酸	0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.57	164.7	0	79.8
廿四碳酸	0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.62	152.2	0	84.2
不饱和脂肪酸						
月桂烯酸	1	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.3	283	128	
肉豆蔻烯酸	1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.4	248	112	
棕榈油酸	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	254.4	221	100	
油 酸	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.5	199	90	
廿碳烯酸	1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.5	181	82	
芥 酸	1	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	338.6	166	75	
蓖麻醇酸	1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	298.45	183	85	
亚 油 酸 (2)	2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.4	206	181	
亚 油 酸 (3)	3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.4	202	274	
十八碳三烯醇酸	3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	292.4	192	260	
花生四烯酸	4	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304.5	184	334	
鯊 鱼 酸	5	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	330.5	170	384	

15.4.2 油脂的皂化

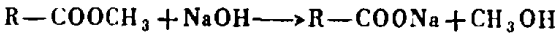
油脂皂化是指油脂在氢氧化钠作用下, 被水解及中和成脂肪酸钠盐的过程, 它是生产肥皂的基础反应, 所以习惯上称为皂化。在精细化工中, 油脂皂化被用于生产一些特殊脂肪酸盐, 例如, 在涂料工业中用此法生产不饱和脂肪酸盐。本节中只介绍皂化工艺的基本特性, 而不着重于肥皂的生产。

广义而言, 油脂的皂化有三种不同的方案。

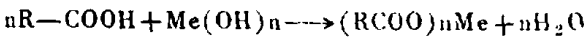
(1) 天然油脂用碱液直接皂化 这是最常用的一种工艺。



(2) 脂肪酸甲酯皂化 此法的特点是油脂经与甲醇醇解后得到脂肪酸甲酯再皂化。由于甲酯的沸点较低可精馏提纯, 这样皂化后得到的皂基质量较高, 但成本偏高, 应用不广泛。



(3) 脂肪酸中和皂化 此法不涉及到水解, 只是将脂肪酸用碱液中和, 在采用不同的碱液时可得到不同的脂肪酸盐。



式中 Me为金属离子；n数视金属离子价而定。

这种方法可用于制备一些特殊的盐，如脂肪酸钙、铅、锌盐等，可用作塑料助剂或润滑油添加剂。

这里只介绍天然油脂直接皂化法。

油脂与碱液（一般均为氢氧化钠溶液）不能互溶。为了加速反应，必须加入乳化剂使之分散。肥皂本身就是乳化剂，可在前一次反应结束后留少量生成皂在反应器内，或在油脂中先加入少量碱液中和油脂中经常存在的游离脂肪酸使之产生肥皂。

用于皂化的碱液必须有一个浓度极限值，超过此极限浓度，溶于碱液中的肥皂会生成絮状沉淀，丧失乳化剂作用。碱液的极限浓度随油脂种类的不同而异。见表15-7。

表 15-7 不同油脂皂化时碱液的极限浓度

油 脂	碱液浓度极限值（%）	
	NaOH	KOH
椰子油	15	16.5
棕榈仁油	14	14
棕榈油	6	4
猪油	5.5	5
牛油	4.5	4
亚麻仁油	6	5
向日葵油	4.5	4
豆油	6	5
棉籽油	5.5	4.5
花生油	5	4.5

油脂在皂化时的反应可分三个阶段。

（1）乳化皂化 是反应的初始阶段，反应速度很慢，随肥皂的生成，反应不断加速。

（2）快速皂化 由于生成了肥皂，进入快速水解阶段，大部分油脂都在此阶段被皂化。

（3）末阶段 这一阶段的特征是皂化速度逐渐下降。为了使残留部分的油脂尽可能皂化，必须与过量的碱液再煮沸一段时间。在此期间皂化物料约含脂肪酸50%左右，在煮沸温度下是一种流动性较好的液体膏状物。要保持这种流体性质，单纯靠过量部分的碱液是不够的，因此需加入一定量的盐溶液，但浓度不宜过高，否则会使生成的肥皂盐析出来与废碱液分层。

其他的化合物，如 α -或 β -萘酚，对油脂的皂化也有催化作用。

工业生产上，采用32~36%的苛性碱溶液，在煮沸的情况下进行皂化。皂化结束后用盐溶液洗涤生成的皂，以回收其中的甘油，最后静置36~48h，进行保温分层，废液中含6~12%甘油，送甘油回收工段。上层的澄清皂层送去制皂基。在皂层与废碱液中有一层中间

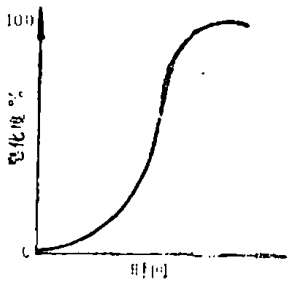


图 15-7 油脂皂化的反应速度曲线

层，色泽很深，即为皂脚，它可以循环入系统中再皂化，或分出制作低品位的肥皂，整个皂化流程如图15-8所示。

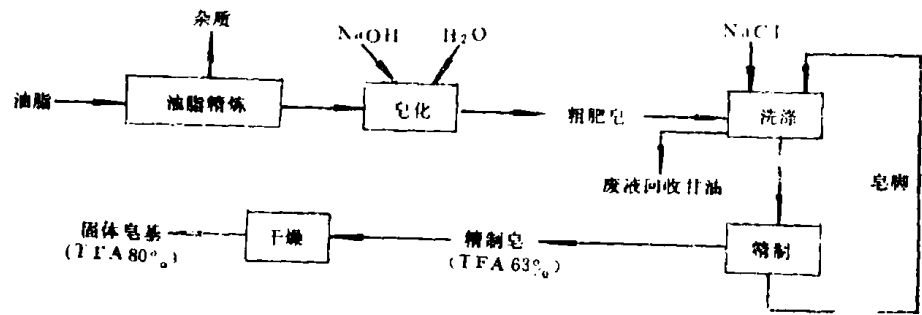


图 15-8 油脂皂化物料流程
(TFA为总游离脂肪酸含量)

皂化工艺不论在化学及设备工程方面都有许多改进。其中最重要的是在0.2MPa压力下120℃的加压皂化法，它可使皂化时间大大缩短，实现连续化生产。

15.4.3 油脂压热裂解^[32,33]

由于脂肪酸的用途并不局限于制肥皂，它还是润滑剂、增塑剂，食品工业、纺织工业等各种工业部门的基本原料。目前广泛使用的工业生产法是不用任何催化剂在5~5.5MPa压力下，250~260℃用水使油脂进行液相裂解，得到粗脂肪酸及含甘油的水（或称甜水）。该法随所用设备不同工艺也不同，如瑞士布斯公司的环流反应器或德国鲁奇公司的单塔或三塔流程。图15-9是塔式逆流裂解工艺。

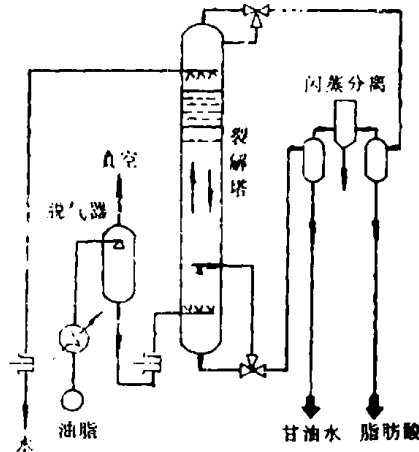


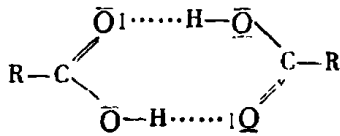
图 15-9 单塔式油脂裂解工艺

该工艺为连续操作，主反应器是一根空管，反应压力5.5MPa，温度260℃。为避免油脂在高温下被溶于油脂中的少量空气氧化，在进入裂解塔前必须在真空下脱气。粗油脂从塔底送入，逆流至塔顶，而比重较油脂及脂肪酸为重的水则由塔顶顺流到塔底，单程裂解率可达99%以上。甘油水（甜水、含甘油10~15%）

由裂解塔底的分离槽中连续流出，经闪蒸分离减压到常压后送到甘油回收工段以回收甘油。裂解后的脂肪酸则从塔顶流出，经减压后送往蒸馏工段。在闪蒸时放出的蒸汽冷凝后得到的水再回入系统中使用。由裂解塔出来的产品脂肪酸与甜水的温度均很高，可通过热交换器与原料油脂及水变换热量达到节能的目的。

15.4.4 脂肪酸的蒸馏^[34]

常压下，碳链数较高的脂肪酸的沸点都很高。例如，棕榈酸的沸点为352℃，硬脂酸的沸点为376℃。脂肪酸是一种二聚体结构，原因主要在于羧酸基中的羰基及羟基上的氢之间形成了强烈的氢键，并且是一种稳定的环状结构。



然而，在 300℃ 时脂肪酸就会有显著的热分解发生，所以脂肪酸的蒸馏必须在高真空中下进行。若采用 133~266Pa 的真空度，上述两种酸的沸点即可相应地降到 167℃ 及 184℃。在这种条件下，蒸出的脂肪酸色泽很浅，并带有一种甜味，属高质量等级。

脂肪酸的工业蒸馏大致可分为下列四步：

(1) 脱气及脱水。目的是脱去空气及水分。空气的除去是保证脂肪酸在蒸馏过程中不发生氧化的重要措施。

(2) 初馏。蒸出 $C_8 \sim C_{10}$ 的前馏分，这部分馏分带入会使高碳脂肪酸有一种难闻的气味。此外，低碳酸，特别是直链癸酸是合成润滑油的重要原料，因此必须回收。

(3) 蒸馏脂肪酸，得到成品。

(4) 分离高沸点残渣。

由于脂肪酸在高温下易分解，蒸发器的设计极为重要。它们有各种不同的型式，下面以强制循环降膜式蒸发器为例（图 15-10），来说明脂肪酸的蒸馏工艺。

强制循环蒸发器的结构类似于一般的热交换器，但管内不充满液体，循环的液体物料由蒸发器顶部送入，均匀地流下形成约 1mm 厚的薄膜。其关键在于分配头的设计。裂解得到的粗脂肪酸先通过预热器 1，进入脱气塔 2，在高真空中脱去约 0.02% 的空气及 1~3% 的水分。初馏塔 4 的作用在于分去 $C_8 \sim C_{10}$ 馏分，回收低碳酸以及提高成品酸的质量。蒸去初馏分后的酸送至薄膜蒸发器，并用循环泵强制循环。蒸出的脂肪酸蒸汽在冷却装置 13 和 8 中冷却后送入成品贮罐 9。不挥发部分用循环泵再打入蒸发器中。部分残渣则送至冷却器 10 进入贮罐 11。

对脂肪酸蒸馏装置的改进，一直是脂肪酸生产中十分活跃的研究领域。最新的综合报道提到从节能、塔结构及加热系统的改进等多方面的研究结果，脂肪酸的质量可达 99%⁽³⁴⁾。

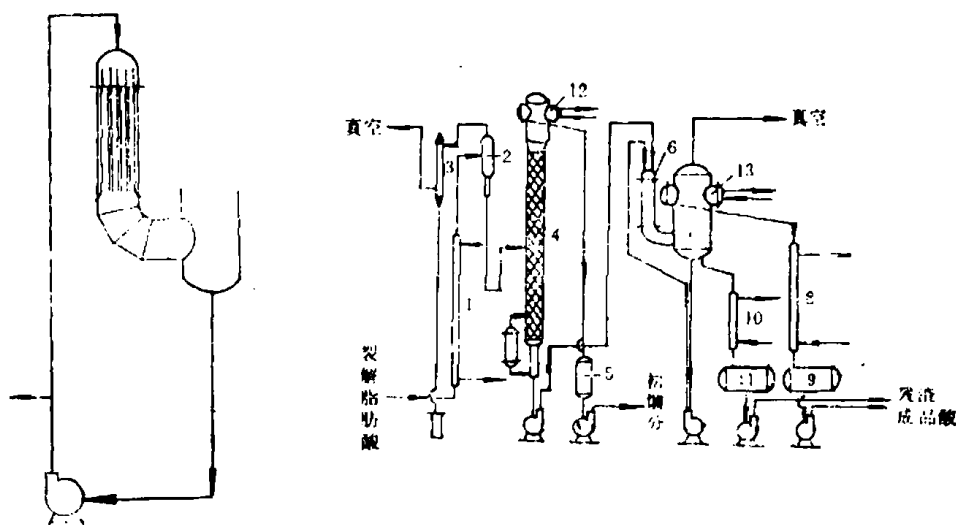


图 15-10 降膜蒸发脂肪酸蒸馏流程

1—预热器；2—脱气塔；3—冷却器；4—初馏塔；5—初馏分受槽；

6—循环降膜蒸发器；7—蒸馏器；8—冷凝器；9—成品贮罐；

10—残渣冷却器；11—残渣贮罐；12, 13—冷却装置

15.5 油脂的酶催化水解

15.5.1 低纯酶催化水解法

近代高技术发展中重要领域之一是生化工程。油脂酶催化水解工艺可认为是这一领域中有近期实现工业化可能的方法。事实上,早在本世纪初,德国化学家们已开始开发这种工艺,并初步实现了工业生产的探索研究。当时采用的酶纯度较低,是由蓖麻籽中分出的蓖麻油脂酶。霍依尔(Hoyer)曾设计及建立了第一个油脂酶催化水解的工业规模装置。

酶催化反应器是铁制的带锥形底圆筒型反应器。器壁衬铅,内部装有加热用的铅制蛇管,以及蒸发或压缩空气导入管。油脂经熔融后加入反应器中与等量的热水充分混合,并吹入大量压缩空气对物料进行搅拌,然后加入油脂重量百分比0.2%的硫酸锰热水溶液,最后加入蓖麻油脂酶乳化液,其组成为:38%蓖麻油醇、4%的白朊及58%的水。这种酶乳化液可由发酵的蓖麻籽中萃取得到,或直接采用研碎的蓖麻籽乳浆。乳化液用量与油脂的性质有关。例如:对椰子油或棕榈仁油,其用量为油脂重量比的8%,而对牛油类油脂,则用量为8~10%。酶催化水解的温度不得超过40℃。由此可见,此法不能适用于高凝固点油脂的水解。

随着水解反应的发生,反应物变成很厚的乳状物,一般在24h内水解率可达80%。而延长到48h,水解率可提高到85~90%。反应结束后,混合物加热到80~100℃,使酶失活,然后静置分层。上层为脂肪酸,中间层是脂肪酸与酶乳化液的混合物,下层是含甘油的水。中间层的产生是用低纯酶水解的一种缺点。由于酶用量大,不可避免地产生这种乳化中间层。当采用研碎的蓖麻籽乳浆作催化剂时,乳化现象就更加严重。可能是由于这种原因,造成很长时间内这一工艺没有在工业上推广。但当时的研究表明,酶催化水解确实是可行的,这就为后继的工作确定了方向。特别当采用高质量的油脂后,这种水解工艺得到的产品色泽很浅,是优质的粗脂肪酸。

15.5.2 高纯酶催化水解法^[35]

近年来,随着酶分离技术的改进,不少可用作催化剂的脂肪酶已经商品化。例如:由皱褶假丝菌(*Candida rugose*),无根白霉菌(*Rhizopus arrhizus*)和黑曲霉菌(*Aspergillus niger*)中分离出的脂肪酶,均可达到高纯度和高活性,因而促进了油脂酶催化水解的研究。目前的工作,主要着重于研究影响反应的因素,以利于寻找最佳工艺条件。

(1) 脂肪酶的性质及活性 已经有专利报道了由皱褶假丝菌制高活性脂肪酶的纯化方法,以及用这种脂肪酶催化水解橄榄油、大豆油和亚麻油^[36,37]。目前已可制得活性为30,000u/g的高活性脂肪酶(由皱褶假丝菌制得)。不同酶的活性可体现在以活性表示的酶用量上。一般以每毫摩尔(mmol)用的酶活性单位(u)来表示。图15-11是一组动力学试验,采用上述酶但变化其用量,用于牛油的水解。由图可见,随酶活性用量的增加,反应速度显著加快^[38]。

酶活性的测定方法也是近年来对脂肪酶催化水解研究的一个重要课题。新的酶活性测定法是测定在室温下使油脂达到24%水解度时所需的酶用量。为了加速反应进行,采用超声波乳化。该法的优点是重复性好,误差一般在1~2.5%^[39]。

(2) 温度及pH值 温度及pH值对酶催化水解是较重要的影响因素。一般温度不超过45℃,否则酶就会失活。通常最佳的温度在37~45℃之间。至于pH值,过强的酸性或碱性都会使酶失活,但碱性增加,失活较酸性增加为严重。在用脂肪酶进行橄榄油水解时,合适

的pH值为4.8~7.2。而用棕榈油水解时pH为7.4时最佳，这可能与实验的方法有关^[40]。

(3) 时间 反应时间对提高酶水解的设备利用率及缩短反应周期有重要作用。在典型的酶水解实验中，把一定pH值的缓冲溶液与定量的酶搅拌，直到酶全溶为止，然后加入定量的油脂。若油脂在反应温度下为固体，则需用溶剂稀释，或将它熔融后加入水溶液中，并在恒温搅拌下进行水解。取出试样后立即加入一定量的乙醇使酶很快失活，在滴定样品，以测得游离脂肪酸的含量。由于大多数油脂中都含有游离脂肪酸，因此必须做空白试验进行校正。将得到数据作图，得出油脂水解百分率与水解时间的关系曲线。

已经发现，水解的百分率与反应时间的对数成正比直线关系。而所用酶活性的对数值也与水解反应百分率成正比直线关系^[41]。

若从实际应用来考虑这一问题，也可固定反应时间，按油脂完全水解（即水解百分率99%）所需最低酶的用量，来比较各种油脂水解的难易程度。

表15-8列举了各种不同油脂完全水解时所需酶的mg数。

(4) 其他影响因素 从表15-8可见，并不是所有的油脂都以同样的速度水解的，橄榄油比牛油或椰子油水解得快。

表 15-8 不同油脂完全水解所需酶的最低量

油 脂	皱褶假丝菌脂肪酶, mg	温 度, °C
牛 油	166	43~46
椰子油	198	23~26
橄榄油	66	23~26

某些油脂如牛油，因凝固点较高，反应时可加入一定量的溶剂（己烷），使之在反应温度下保持液态。但加入量有影响，一般来说，每克油脂加入0.5ml己烷可得到最佳效果，若增加到1ml己烷，水解速度就会大大降低。

添加剂对水解反应的影响也进行过不少研究。铝离子可减缓皱褶假丝菌脂肪酶的催化水解；加入钠离子或清蛋白基本没有影响；加入少量非离子表面活性剂影响不显著，但加入量增大后，水解就会受到抑制。

15.5.3 酶催化水解的工业展望

如前所述，油脂的水解基本上有三种方法，即：常压皂化、压热裂解和酶催化水解。与前者相比，酶水解法具有能耗低、设备简单、操作费用少、条件缓和等优点。此外，酶水解法得到的脂肪酸及甘油的色泽均与原料油脂相仿。若用色泽浅的油脂作原料，得到的脂肪酸可不经蒸馏，甘油水也不必脱色。由此可见，酶水解法对一些目前尚无大规模压热裂解装置的地区来说，是非常有吸引力的一个新方向。当然，目前的高纯酶价格仍然很高，但随着用

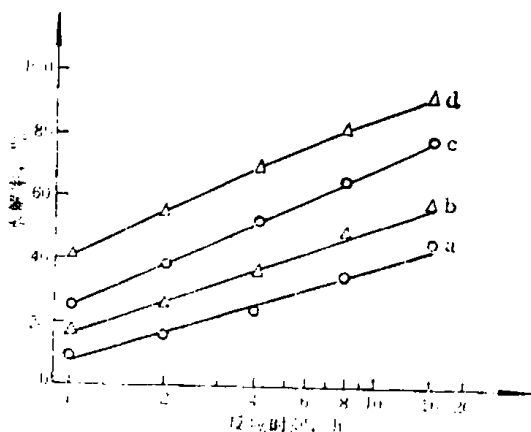


图 15-11 不同酶活性用量对牛油水解的影响
反应条件：脂肪酶（由皱褶假丝菌制得）；温度：40°C；pH：5.4；a—3u/mmol；b—6u/mmol；c—15u/mmol；d—30u/mmol

量的增加，作为催化剂的高活性脂肪酶的价格无疑会逐步下降。

目前在日本已建成油脂酶催化水解的半工业性装置。采用由酵母中分出的100,000~200,000u/g的高纯脂肪酶为催化剂，用量为油脂重量的0.05%。反应温度30~40℃，时间24~28h，水解率为95~98%。其简单工艺物料流程如图15-12所示。

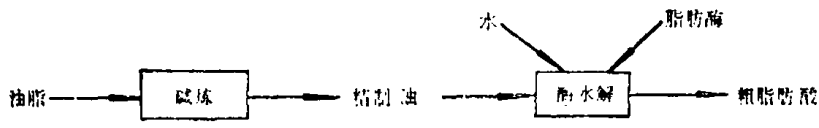
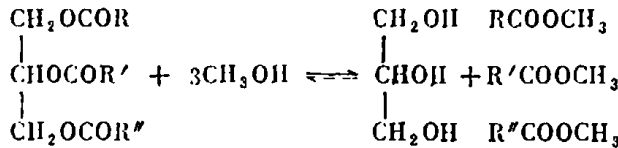


图 15-12 酶催化水解物料流程

为降低成本，30~50%的酶可回收使用。与压热裂解相比，成本约为前者的80%。尽管目前还在中间试验阶段，但从上述数据来看，酶催化水解工艺的优点是非常突出的。

15.6 酯交换工艺

酯交换是一种工业上习惯的名称。最常用的是由油脂与甲醇作用生成脂肪酸甲酯，它实际上是羧酸酯的醇解。



酯交换也与酯化一样是平衡反应，为使反应趋向完全，必须用过量的甲醇或移去甘油。

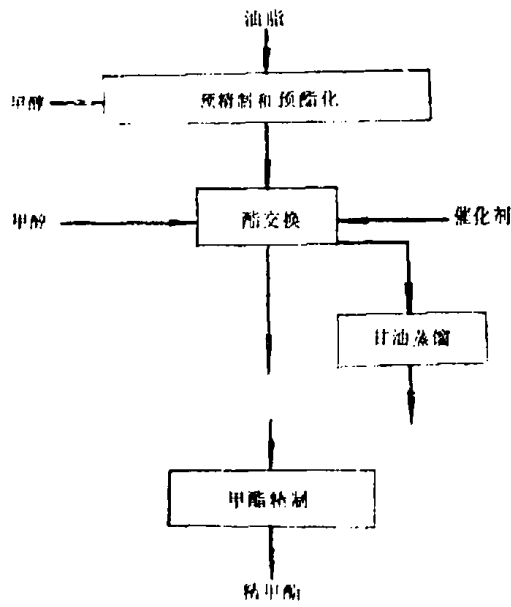


图 15-13 生产脂肪酸甲酯物料流程

在工业上，将天然油脂转化为表面活性剂最简便的路线就是上述油脂与甲醇的酯交换工艺。脂肪酸甲酯可直接加氢得到脂肪醇，它是非离子表面活性剂的起始原料之一。将脂肪酸甲酯磺化可得到α-脂肪酸甲酯磺酸盐，是可以与直链烷基苯磺酸盐竞争的阴离子表面活性剂。将脂肪酸甲酯与二乙醇胺作用，可得到在液体及粉状洗涤剂配方中广泛使用的非离子表面活性剂烷基醇酰胺，由此可见脂肪酸甲酯生产的工业意义。生产脂肪酸甲酯的物料流程如图15-13所示。

15.6.1 影响因素^[41]

(1) 原料处理 进行酯交换前的油脂必须经过预处理。原料油脂先用硫酸脱胶。以牛油为例，硫酸的用量为0.5~1%。过多的硫酸用量会引起磺化副反应。对质量差的牛油，硫酸用量可增加，若原料油的质量差，沉淀物多，则必须把杂质分离后再用白土脱色，然后用碱炼去掉部分游离的脂肪酸，使酸值小于0.4%。或用甲醇进行预酯化，这一操作是指在酯交换前，以硫酸或硫酸酯等作催化剂用甲醇将游离脂肪酸先酯化成甲酯。

另一种原料甲醇必须是无水的，含水量<0.3%。过高的水量会使酯化达不到终点。

(2) 催化剂 经过大量筛选, 认为甲醇钠的催化效果最佳。早期是将固体NaOH或KOH溶于无水甲醇中得到甲醇钠或甲醇钾作为催化剂。苛性碱的用量为甲醇的0.1~0.5%。也可在甲醇中直接加入油脂重量0.3~1.5%的金属钠制成甲醇钠。目前常用的方法是把甲醇钠粉末溶于甲醇中作为原料溶液, 并立即投入使用, 因为存放期稍久, 甲醇钠溶液会迅速吸收空气中的水分及CO₂, 使催化效率降低。

(3) 配比及温度 油脂甲酯化反应条件缓和, 甲醇用量一般为理论量的1.6倍。实践表明, 甲醇用量超过理论量1.75倍时反应并没有显著加快的倾向。温度一般为80℃, 反应进行得很快, 而且甘油会从油醇层中分离出来, 沉降在反应器的底部。

15.6.2 间歇酯交换工艺^[42]

间歇操作时, 将催化剂甲醇溶液及油脂加入到酯交换反应器3中, 在70℃下搅拌反应2h后, 停止搅拌, 在沉降槽4中静置分层, 上层为粗脂肪酸甲酯, 收集在贮罐5, 用泵送到甲醇蒸出系统8, 9中蒸出甲醇, 得到的粗酯可送往后一个工段。分离出的下层粗甘油中含有甲醇、少量的脂肪酸盐(由催化剂分解而成)以及少量的甲酯。它先经过泵送到11, 12系统中蒸

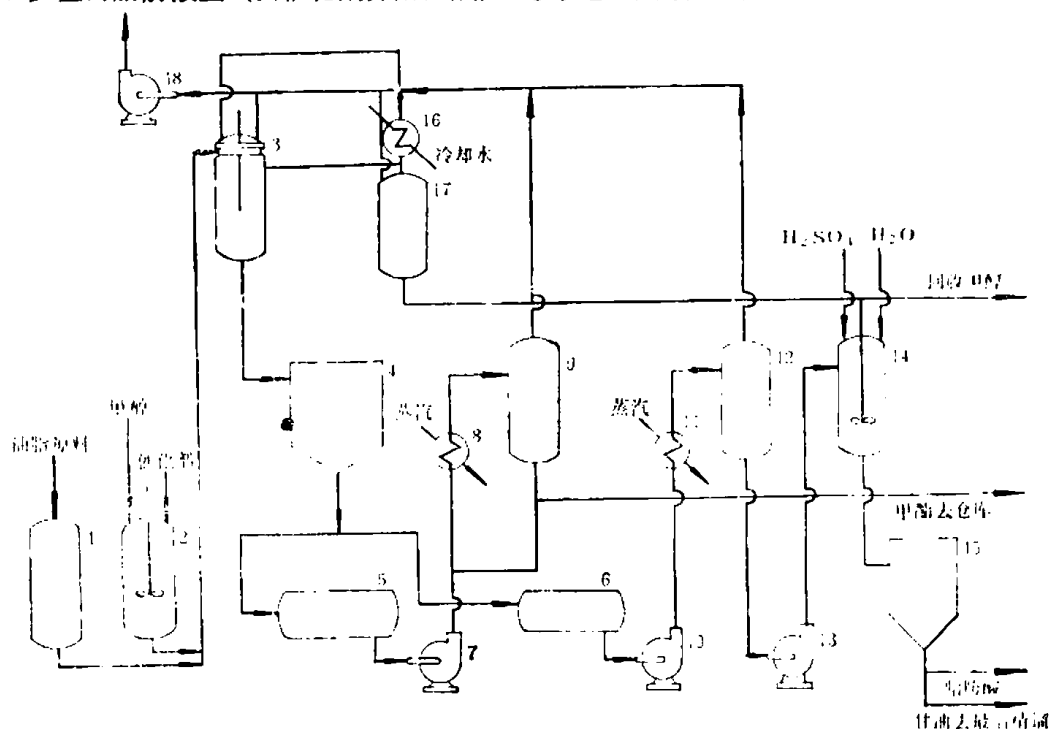


图 15-14 酯交换生产脂肪酸甲酯间歇流程

- 1—油脂贮罐；2—甲醇贮罐；3—酯交换反应器；4—沉降槽；5—甲酯中间贮罐；
6—甘油中间贮罐；7, 10, 13, 18—泵；8, 9—甲醇蒸发器；11, 12—甲醇闪蒸器；
14—肥皂分解器；15—沉降槽；16—甲醇冷凝器；17—甲醇贮罐

出甲醇, 在肥皂分解器14中加入硫酸及水分离出脂肪酸。这样得到的甘油由于浓度很高, 可不经蒸发而直接送往蒸馏系统。

上述条件下, 牛油转化为甲酯的转化率可达到95%, 而椰子油或棕榈仁油则可达97%。

15.6.3 连续酯交换工艺^[43]

尽管间歇酯交换的条件十分缓和, 但对原料油脂却要求很高, 必须严格控制游离脂肪酸含量及要求脱胶处理。若酯交换反应在9MPa及240℃下进行, 就不需要对油脂进行预处理。

在这种条件下，即使用游离脂肪酸含量很高的低品位油脂，由于反应条件高，甲醇可以直接使脂肪酸酯化，图15-5为连续酯交换流程。

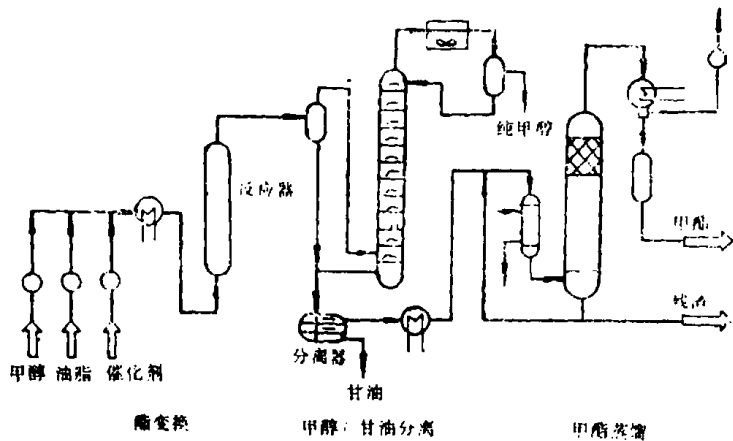


图 15-15 连续酯交换生产脂肪酸甲酯流程

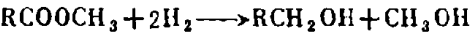
未经精炼的油脂、甲醇及催化剂溶液用高压计量泵通过预热后由塔底送入反应器中。混合物料在240℃发生酯交换反应。从反应器顶逸出的料液首先经闪蒸分离掉绝大多数过量的甲醇，然后进入连续分离器，上层流出的是粗甲酯，下层则是粗甘油。从闪蒸器出来的甲醇气体进入泡罩蒸馏塔以提纯甲醇，回入反应系统循环使用。由蒸馏塔底流出的物料含有甲酯及甘油送到分离器分离。甘油的含量可达到90%以上，直接进入甘油蒸馏系统。而甲酯则进入减压蒸馏系统，按需要切割成若干种特殊的馏分，或简单地先拔头除去C₁₀以下的低沸点馏分后直接收集高碳馏分。

也有一些连续化工艺的操作条件可低于上述工艺。

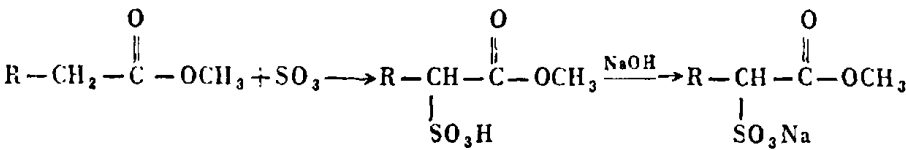
15.6.4 脂肪酸甲酯的应用

脂肪酸甲酯是表面活性剂工业的基础原料之一。最主要的用途有三方面。

(1) 高压氢解制脂肪醇。这是目前天然脂肪醇生产的主要路线。

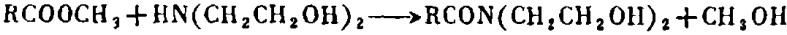


(2) 三氧化硫气相磺化制脂肪酸甲酯磺酸盐。



脂肪酸甲酯磺酸盐具有优良的洗涤性能，大量用于复配各种合成洗涤剂。特别是利用皂脚等下脚料制造甲酯磺酸盐，更有实用价值。

(3) 制烷基醇酰胺



反应在100℃下进行，仍用甲醇钠作催化剂，可进行减压移除生成的甲醇。甲酯与二乙醇胺的摩尔比约为1:1.05~1.1。也可用单乙醇胺代替二乙醇胺。这类烷基醇酰胺的性能远较脂肪酸直接与醇胺反应得到的产品质量高，所以在商业上又称“超级”烷基醇酰胺。

烷基醇酰胺是液体洗涤剂和香波配方中必不可缺的组分，作为增泡剂、泡沫稳定剂和皮肤保护剂。

参 考 文 献

主要参考文献

- [1] N. N. Lebedev, Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Vol. 1, Mir Publishers Moscow, 1984.
- [2] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 9. Esterification, Ester, Organic, 1982.
- [3] Henkel, Fatty Alcohols, Henkel KGaA ZR-Fettchemie, 1982.
- [4] 山西省化工研究所编, 塑料橡胶加工助剂, 化学工业出版社, 1983.
- [5] N. H勃拉图斯著, 刘树文译, 香料化学, 轻工业出版社, 1984.
- [6] R. T. Morrison and R. N. Boyd, Organic Chemistry, 3rd ed., Boston, Allyn and Bacon Inc., 675-684, 1973.
- [7] E. K. Euranto in S. Patai. Ed., The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, New York, Wiley, 1969.

一般参考文献

- [8] G. B. Hatch and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 59, 1694 (1937).
- [9] L. H. Horsley and R. F. Gould, Azeotropic Data-III, Wash., Amer. Chem. Soc., 1973
- [10] L. T. Harrison and S. Harrison, Compendium of Organic Synthetic Methods, Vol. 1 (1971) . Vol. 2 (1974) , Vol. 3, New York, Wiley, 1977.
- [11] 日公开特許, 昭51-41742 (1976)
- [12] C. L. Levesque and A. M. Craig, Ind Eng. Chem., 40, 96 (1948) .
- [13] M. J. Astle, et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 3643 (1955) .
- [14] Advan. in Chem. Ser., No 48 "Plasticization and Plasticizer Processes" 76-86, Amer. Chem. Soc. (1965) .
- [15] 日特許公報, 昭52-3819 (1977) .
- [16] U. S. P., 3, 056, 817 (1962) .
- [17] Ger. P., 1, 173, 473 (1964) .
- [18] Ger. Offen., 2, 042, 402 (1972) .
- [19] 日特許公報, 昭46-6971 (1971) .
- [20] 日特許公報, 昭47-3806 (1972) .
- [21] Ger. P., 1, 273, 531 (1968) ,
- [22] B. P., 999, 947 (1965) .
- [23] 日公开特許, 昭50-69033 (1975) .
- [24] Swiss. P., 481, 044 (1969) .
- [25] B. P., 1, 076, 702 (1967) .
- [26] 日特許公報, 昭47-16805 (1972) .
- [27] Czech., P., 120, 758 (1966) .
- [28] 日特許公報, 昭47-3078 (1972) .
- [29] Ger. Offen., 1, 821, 110 (1970) .
- [30] H. Suter, Chem. Ing. Tech., 41, No. 17, 971 (1969) .

- [31] 日特許公報, 昭45-35045(1970).
- [32] LURGI, Fatty Acid Technology, Lurgi GmbH Presse, 1981.
- [33] Costruzioni Meccaniche Bernardini,
油脂原料洗涤用品国际学术讨论会论文集, 121, 1984(广州).
- [34] H. Stage, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, No. 2, 204(1984).
- [35] W. M. Linfield, 油脂原料洗涤用品国际学术讨论会论文集, 11, 1987(广州).
- [36] 日特許公報, 昭71-16509(1971).
- [37] W. M. Linfield, et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 61, No. 6, 1067(1984).
- [38] W. M. Linfield, et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 62, No. 7, 1152(1985).
- [39] H. T. Khor, et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 63, No. 4, 538(1986).
- [40] W. M. Linfield, et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 61, No. 2, 191(1984).
- [41] A. Davidsohn, et al., 天然原料制洗涤剂和个人保护制品的国际研讨会文集, 95, 1985 (法国
马赛)。
- [42] A. Davidsohn, et al., 油脂原料洗涤用品国际学术讨论会论文集, 69, 1987(广州).
- [43] U. R. Kneutzer, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, No. 2, 343(1984).

[General Information]

书名=精细化工产品合成原理

作者=姚蒙正 程侣柏 王家儒

页数=470

SS号=10126594

出版日期=1992年04月第1版

出版社=中国石化出版社

封面页

书名页

版权页

前言页

目录页

第一章 绪论

1.1 精细化工产品的含义及其特点

1.2 精细化工的范围及其在国民经济中的作用

1.3 精细化工产品的合成路线和发展模式

参考文献

第二章 有机合成的一般原理

2.1 有机反应的基本过程

2.1.1 键的断裂

2.1.2 键的形成

2.1.3 断键与成键同步发生

2.1.4 分子内重排作用

2.1.5 电子传递

2.2 反应的分类

2.2.1 加成

2.2.2 消除

2.2.3 取代

2.2.4 缩合

2.2.5 重排

2.2.6 周环反应

2.2.7 氧化-还原

2.3 化学动力学

2.3.1 反应速率与反应级数

2.3.2 过渡态理论

2.3.3 溶剂效应

2.3.4 动力学控制与热力学控制

2.4 芳香族取代理论

2.4.1 π 络合物与 σ 络合物

2.4.2 亲电取代反应历程

2.4.3 亲电取代定位规律

2.4.4 分速度因数

2.4.5 芳香族亲核取代

2.4.6 哈梅特方程式

2.5 相转移催化

2.6 多相催化

2.7 均相络合催化

2.8 酶催化

参考文献

第三章 齐聚

3.1 概述

3.2 齐聚的反应历程

3.2.1 炔烃的齐聚

3.2.2 烯烃的齐聚

- 3.2.3 二烯烃的齐聚
- 3.3 齐格勒(Ziegler)法生产 α -烯烃
 - 3.3.1 三乙基铝的制备
 - 3.3.2 一步法合成 α -烯烃
 - 3.3.3 二步法合成 α -烯烃
- 3.4 SHOP法生产 α -烯烃
 - 3.4.1 齐聚
 - 3.4.2 异构化与歧化
- 3.6 丙烯的齐聚及其齐聚
 - 3.5.1 丙烯的二聚
 - 3.5.2 丙烯的三聚与四聚
 - 3.5.3 丙烯、丁烯的共齐聚
- 3.6 不饱和脂肪酸的二聚

参考文献

第四章 羰基化

- 4.1 概述
- 4.2 烯烃的氢甲酰基化
 - 4.2.1 氢甲酰基化的催化剂
 - 4.2.2 氢甲酰基化的反应历程和反应动力学
 - 4.2.3 氢甲酰基化的影响因素
 - 4.2.4 氢甲酰基化反应的应用
 - 4.2.5 氢甲酰基化工艺
- 4.3 烯烃的氢羧基化
 - 4.3.1 氢羧基化的催化剂和一般反应条件
 - 4.3.2 反应实例
- 4.4 其他化合物与一氧化碳的反应
- 4.5 烯烃的氢氰基化

参考文献

第五章 氧化

- 5.1 概述
- 5.2 液相催化氧化
 - 5.2.1 反应历程和副反应
 - 5.2.2 液相氧化的他化剂
 - 5.2.3 液相氧化的反应器
 - 5.2.4 直链烷烃的氧化
 - 5.2.5 芳环侧链烷基及环烷烃的液相催化氧化
- 5.3 气相催化氧化
 - 5.3.1 催化剂
 - 5.3.2 气相催化氧化的设备类型
 - 5.3.3 萘或邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐
 - 5.3.4 其他烃类的气相催化氧化
- 5.4 氨氧化法制备腈类
 - 5.4.1 氨氧化反应历程
 - 5.4.2 氨氧化的催化剂
 - 5.4.3 氨氧化反应的影响因素
 - 5.4.4 反应实例
- 5.5 化学试剂氧化

- 5.5.1 常用的化学氧化剂
- 5.5.2 醛的制备
- 5.5.3 羧酸的制备
- 5.5.4 二元酚的制备
- 5.6 电解氧化
 - 5.6.1 直接电解氧化
 - 5.6.2 间接电解氧化

参考文献

第六章 加氢

- 6.1 概述
- 6.2 加氢反应历程及动力学
 - 6.2.1 加氢反应历程
 - 6.2.2 加氢反应动力学
 - 6.2.3 影响加氢反应因素
- 6.3 加氢催化剂
 - 6.3.1 催化剂种类及适用范围
 - 6.3.2 催化剂制备
 - 6.3.3 催化剂用量
 - 6.3.4 使用催化剂的注意事项
- 6.4 不饱和烃的加氢
 - 6.4.1 碳—碳双键加氢
 - 6.4.2 芳烃的加氢
- 6.5 含氧化合物的加氢
 - 6.5.1 脂肪醛、酮的加氢
 - 6.5.2 脂肪酸及酯的加氢
 - 6.5.3 芳香族含氧化合物的加氢
- 6.6 含氮化合物的加氢
 - 6.6.1 羧酸的氢氨解
 - 6.6.2 脂的加氢
 - 6.6.3 硝基化合物的加氢
- 6.7 液相加氢工艺
 - 6.7.1 液相加氢反应器
 - 6.7.2 液相加氢生产程
- 6.8 气相加氢工艺
 - 6.8.1 气相加氢反应器
 - 6.8.2 气相加氢生产过程
- 6.9 均相催化加氢
 - 6.9.1 均相催化加氢历程
 - 6.9.2 烯烃的加氢
 - 6.9.2 芳烃的加氢
 - 6.9.4 不对称加氢

参考文献

第七章 磺化与硫酸盐化

- 7.1 概述
- 7.2 动力学、热力学与反应历程
 - 7.2.1 磺化与硫酸盐化的反应动力学
 - 7.2.2 磺化与硫酸盐化的反应历程

- 7.2.3 磺基的水解和异构化
 - 7.2.4 磺化与硫酸盐化的热效应
- 7.3 影响因素
 - 7.3.1 有机化合物的性质
 - 7.3.2 磺化剂的浓度和用量
 - 7.3.3 温度和时间
 - 7.3.4 添加剂
- 7.4 磺化方法与磺酸的分离
 - 7.4.1 三氧化硫磺化法
 - 7.4.2 过量硫酸磺化法
 - 7.4.3 共沸去水磺化法
 - 7.4.4 氯磺酸磺化法
 - 7.4.5 芳胺的磺化
 - 7.4.6 亚硫酸盐磺化法
 - 7.4.7 磺酸的分离
- 7.5 反应实例
 - 7.5.1 用三氧化硫磺化生产十二烷基苯磺酸钠及其它苯系磺酸衍生物
 - 7.5.2 用三氧化硫磺化生产 α -烯烃磺酸
 - 7.5.3 用氯磺酸或三氧比硫硫酸盐化生产脂肪醇硫酸钠
 - 7.5.4 用共沸去水磺化法生产苯磺酸
 - 7.5.5 萘系磺酸化合物的生产
 - 7.5.6 用氯磺酸磺化生产2-萘酚-1-磺酸
 - 7.5.7 用氯磺酸磺化生产1-氨基, 蒽醌-2-磺酸
- 7.6 磺化过程的控制及产品鉴定

参考文献

第八章 硝化

- 8.1 概述
- 8.2 硝化动力学与反应历程
 - 8.2.1 活泼质点
 - 8.2.2 均相硝化动力学
 - 8.2.3 非均相硝化动力学
 - 8.2.4 硝化反应历程
- 8.3 硝化过程的副反应
- 8.4 影响因素
 - 8.4.1 被硝化物的性质
 - 8.4.2 硝化剂
 - 8.4.3 温度
 - 8.4.4 搅拌
 - 8.4.5 相比与硝酸比
- 8.5 混酸硝化
 - 8.5.1 混酸组成的选择
 - 8.5.2 混酸配制
 - 8.5.3 硝化操作
 - 8.5.4 硝化釜与环形硝化器
 - 8.5.5 硝化产物的分离
 - 8.5.6 废酸处理
 - 8.5.7 在二氯甲烷中硝化

- 8.5.8 绝热硝化
- 8.6 其他硝化方法
 - 8.6.1 硝酸硝化
 - 8.6.2 氮的氧化物硝化
 - 8.6.3 有机硝酸酯硝化
 - 8.6.4 硝酸与磺酸离子交换树脂硝化
- 8.7 硝化异构产物的分离
 - 8.7.1 化学法
 - 8.7.2 物理法
- 8.8 反应实例
 - 8.8.1 苯及其衍生物的硝化
 - 8.8.2 萘及其衍生物的硝化
 - 8.8.3 蒽醌及其衍生物的硝化
 - 8.8.4 石蜡的硝化
- 8.9 分析控制和产品鉴定
 - 8.9.1 硝化过程的控制
 - 8.9.2 产物的分析鉴定
- 8.10 亚硝化
 - 8.10.1 酚类的亚硝化
 - 8.10.2 仲胺及叔胺的亚硝化

参考文献

第九章 卤化

- 9.1 概述
- 9.2 卤化热力学、动力学与反应历程
 - 9.2.1 卤化热力学
 - 9.2.2 卤化动力学
 - 9.2.3 卤化反应历程
- 9.3 取代氯化
 - 9.3.1 脂肪烃的取代氯化
 - 9.3.2 芳烃侧链的取代氯化
 - 9.3.3 芳环上的取代氯化
- 9.4 加成氯化
- 9.5 置换已有取代基的氯化
 - 9.5.1 置换羟基
 - 9.5.2 置换磺酸基
 - 9.5.3 置换硝基
 - 9.5.4 置换重氮基
- 9.6 溴化
 - 9.6.1 溴化方法
 - 9.6.2 溴化物的合成
- 9.7 碘化
 - 9.7.1 碘化方法
 - 9.7.2 碘化物的合成
- 9.8 氟化
 - 9.8.1 氟化反应的特点
 - 9.8.2 氟化方法
 - 9.8.3 氟化物的合成

9.9 工艺概述与反应实例

9.9.1 工艺概述

9.9.2 反应实例

9.10 产品鉴定

参考文献

第十章 烷化与酰化

10.1 概述

10.2 烷化的类型及烷化剂

10.2.1 烷化反应的类型

10.2.2 烷化剂

10.3 取代烷化

10.3.1 用醇或醚进行烷化

10.3.2 用卤烷或酯类进行烷化

10.4 加成烷化

10.4.1 用丙烯酸衍生物进行烷化

10.4.2 用环氧化物进行烷化

10.5 缩合还原烷化

10.6 酰化剂和酰化反应历程

10.6.1 酰化剂

10.6.2 酰化反应历程

10.6.3 酰化剂的活性

10.6.4 被酰化物反应活性

10.7 用羧酸酰化

10.8 用酸酐酰化

10.9 用酰氯酰化

10.10 用其它酰化剂酰化

10.10.1 用三聚氯氰酰化

10.10.2 用光气酰化

10.10.3 用酯或二乙烯酮酰化

10.11 酰化物的水解

参考文献

第十一章 缩合

11.1 概述

11.2 芳烃C-烷化的催化剂和反应历程

11.2.1 烷化剂和催化剂

11.2.2 反应历程

11.2.3 C-烷化的特点

11.3 芳烃的高碳烷化

11.3.1 烷化剂高碳烯烃的制备

11.3.2 烷化工艺

11.4 芳烃的低碳烷化

11.4.1 低碳烷化的影响因素

11.4.2 低碳烷化的工艺过程

11.4.3 酚类的C-烷化

11.4.4 芳胺的C-烷化

11.4.5 用醛和酮进行C-烷化

11.5 芳烃的C-酰化

- 11.5.1 C-酰化的反应历程和特点
- 11.5.2 C-酰化工艺
- 11.6 芳烃的甲酰基化和氯甲基化
 - 11.6.1 用一氧化碳及氯化氢甲酰基化法
 - 11.6.2 氯仿甲酰基化法
 - 11.6.3 用二取代的甲酰胺甲酰基化法
 - 11.6.4 间接引入甲酰基
 - 11.6.5 氯甲基化
- 11.7 酚类的C-羧基化
- 11.8 羧基化合物与含活泼氢化合物的缩合
 - 11.8.1 反应历程与催化剂
 - 11.8.2 醇醛缩合
 - 11.8.3 醛或酮与丙二酸衍生物的缩合
 - 11.8.4 醛或酮与其他含有活泼氢化合物的缩合

参考文献

第十二章 还原

- 12.1 概述
- 12.2 还原反应历程
 - 12.2.1 电子传递还原
 - 12.2.2 传递氢离子的还原
 - 12.2.3 由亲核试剂传递一对电子的还原
 - 12.2.4 加氢还原
- 12.3 硝基化合物的还原
 - 12.3.1 催化加氢还原
 - 12.3.2 在电解质存在下用金属还原
 - 12.3.3 硫化碱还原
 - 12.3.4 其他硝基还原方法
- 12.4 其他含氮化合物的还原
 - 12.4.1 亚硝基化合物与偶氮化合物的还原
 - 12.4.2 重氮化合物的还原
- 12.5 含氧化化合物的还原
 - 12.5.1 醛、酮、酸的还原
 - 12.5.2 醌的还原
- 12.6 含硫化合物的还原

参考文献

第十三章 氨解

- 13.1 概述
- 13.2 氨解动力学与反应历程
 - 13.2.1 脂肪族化合物氨解动力学与反应历程
 - 13.2.2 芳香族化合物氨解动力学与反应历程
- 13.3 影响因素
 - 13.3.1 卤化物的性质
 - 13.3.2 搅拌
 - 13.3.3 氨水浓度与用量
 - 13.3.4 温度
- 13.4 氨解方法
 - 13.4.1 卤代烃氨解

- 13.4.2 醇与酚的氨解
- 13.4.3 硝基氨解
- 13.4.4 磺酸基氨解
- 13.4.5 芳环上的直接氨解
- 13.4.6 通过水解反应制胺
- 13.4.7 通过加成反应制胺
- 13.4.8 通过重排反应制胺
- 13.4.9 芳胺基化
- 13.5 生产实例
 - 13.5.1 低碳脂肪胺
 - 13.5.2 高碳脂肪胺
 - 13.5.3 环胺
 - 13.5.4 芳胺
- 13.6 胺类的毒性与防护
- 13.7 分析鉴定
- 参考文献

第十四章 羟基化

- 14.1 概述
- 14.2 氯化物的水解
 - 14.2.1 氯化物水解的反应历程与动力学
 - 14.2.2 过程的选择性与控制
 - 14.2.3 反应实例
- 14.3 磺酸基被羟基置换
 - 14.3.1 磺酸基被羟基置换的反应历程与动力学
 - 14.3.2 影响因素
 - 14.3.3 碱熔工艺概述
 - 14.3.4 反应实例
- 14.4 氨基被羟基置换
- 14.5 重氮基被羟基置换
 - 14.5.1 重氮基被羟基置换的反应历程
 - 14.5.2 反应实例
- 14.6 氢原子被羟基取代
 - 14.6.1 苯的直接羟基化
 - 14.6.2 其他芳环或杂环直接羟基化
- 14.7 烃类氧化法制酚
 - 14.7.1 异丙苯法合成苯酚
 - 14.7.2 间甲酚
 - 14.7.3 异丙萘法合成2-萘酚
 - 14.7.4 四氢萘氧化脱氢制1-萘酚
- 14.8 由芳羧酸合成羟基化合物
 - 14.8.1 反应历程
 - 14.8.2 由苯甲酸制苯酚
- 14.9 烷氧基化与芳氧基化
 - 14.9.1 烷氧基化
 - 14.9.2 芳氧基化
- 14.10 酚类的变色原因及其防止
- 14.11 分析鉴定

参考文献

第十五章 酯化及水解

15.1 概述

15.2 酯化及水解的理论基础

- 15.2.1 酯化反应类型
- 15.2.2 酯化反应热力学
- 15.2.3 酯化反应历程及动力学
- 15.2.4 直接由羧酸及烯烃制取酯
- 15.2.5 多元酸及其酰氯的酯化
- 15.2.6 羧酸酯水解
- 15.2.7 酯交换

15.3 酯化工艺

- 15.3.1 酯化转化率
- 15.3.2 催化剂
- 15.3.3 酯化反应装置
- 15.3.4 间歇酯化工艺
- 15.3.5 连续酯化工艺
- 15.3.6 离子交换树脂催化酯化

15.4 酯水解工艺

- 15.4.1 天然油脂的结构及组成
- 15.4.2 油脂的皂化
- 15.4.3 油脂压热裂解
- 15.4.4 脂肪酸的蒸馏

15.5 油脂的酶催化水解

- 15.5.1 低纯酶催化水解法
- 15.5.2 高纯酶催化水解法
- 15.5.3 酶催化水解的工业展望

15.6 酯交换工艺

- 15.6.1 影响因素
- 15.6.2 间歇酯交换工艺
- 15.6.3 连续酯交换工艺
- 16.6.4 脂肪酸甲酯的应用

参考文献

附录页