

四川轻化工大学课程实施大纲

|  |
| --- |
| **课程名称：精细化工工艺学** |
| **授课班级：应用化学18级1,2班** |
| **任课教师：邹伟** |
| **工作部门：化学工程学院** |
| **联系方式：13990060721（62217）** |

**四川轻化工大学 制**

**2020年9月**

**《精细化工工艺学》课程实施大纲**

**基本信息**

|  |
| --- |
| 课程代码：16251001-1  课程名称：精细化工工艺学  学 分：3学分  总 学 时：48学时  学 期：第五学期  上课时间：每周2次课  上课地点：NS307,N4309  答疑时间和方式：周三下午3点—5点  （需提前预约）  答疑地点：实验二楼343实验室  授课班级：应化18级1,2班  任课教师：邹伟  学 院：化学工程学院  邮 箱：chzouwei@suse.edu.cn  联系电话：13990060721 |

**目 录**

[**1．教学理念** - 1 -](#_Toc44921439)

[**2．课程介绍** - 2 -](#_Toc44921440)

[2.1课程的性质 - 2 -](#_Toc44921441)

[2.2课程在学科专业结构中的地位和作用 - 2 -](#_Toc44921442)

[2.3 课程的前沿及发展趋势 - 2 -](#_Toc44921443)

[2.4学习本课程的必要性 - 3 -](#_Toc44921444)

[**3．教师简介** - 4 -](#_Toc44921445)

[3.1 教师职称、学历 - 4 -](#_Toc44921446)

[3.2 教育背景 - 4 -](#_Toc44921447)

[3.3 研究兴趣（方向） - 4 -](#_Toc44921448)

[**4．先修课程** - 4 -](#_Toc44921449)

[**5．课程目标** - 4 -](#_Toc44921450)

[5.1知识与技能方面 - 4 -](#_Toc44921451)

[5.2过程与方法方面 - 5 -](#_Toc44921452)

[5.3情感、态度与价值观方面 - 5 -](#_Toc44921453)

[**6．课程内容** - 6 -](#_Toc44921454)

[6.1课程的内容概要 - 6 -](#_Toc44921455)

[6.2教学重点、难点及参考学时 - 6 -](#_Toc44921456)

[**7.课程教学实施** - 8 -](#_Toc44921457)

[**7.1 绪论** - 8 -](#_Toc44921458)

[**7.2 有机反应的一般原理** - 10 -](#_Toc44921459)

[**7.3 卤化反应** - 23 -](#_Toc44921460)

[**7.4 磺化与硫酸盐化** - 29 -](#_Toc44921461)

[**7.5 硝化反应** - 35 -](#_Toc44921462)

[**7.6 还原反应** - 44 -](#_Toc44921463)

[**7.7 氧化反应** - 50 -](#_Toc44921464)

[**7.8 烷化与酰化** - 56 -](#_Toc44921465)

[**8． 课程要求** - 66 -](#_Toc44921466)

[8.1学生自学要求 - 66 -](#_Toc44921467)

[8.2课外阅读要求 - 66 -](#_Toc44921468)

[8.3课堂讨论要求 - 66 -](#_Toc44921469)

[8.4课程实践要求 - 66 -](#_Toc44921470)

[**9．课程考核** - 66 -](#_Toc44921471)

[9.1出勤（迟到、早退等）、作业、报告等的要求 - 66 -](#_Toc44921472)

[9.2成绩的构成与评分规则说明 - 67 -](#_Toc44921473)

[9.3考试形式及说明 - 67 -](#_Toc44921474)

[**10．学术诚信** - 67 -](#_Toc44921475)

[10.1考试违规与作弊 - 67 -](#_Toc44921476)

[**11．课堂规范** - 69 -](#_Toc44921477)

[**12．课程资源** - 69 -](#_Toc44921478)

[12.1教材与参考书 - 70 -](#_Toc44921479)

[12.2专业学术专著 - 70 -](#_Toc44921480)

[12.3专业刊物 - 70 -](#_Toc44921481)

[12.4课外阅读资源 - 70 -](#_Toc44921482)

[**13．教学合约** - 70 -](#_Toc44921483)

[13.1阅读课程实施大纲，理解其内容 - 70 -](#_Toc44921484)

[13.2同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望 - 71 -](#_Toc44921485)

**1．教学理念**

1. 关注学生的全面发展

《精细化工工艺学》是面向应用化学本科专业学生开设的一门专业课程，在教学过程中理论和实践并重，贯侧以学生为本的教学理念，教师协助学生探索自我，发现自我，进而实现自我，提高学生的专业技能，为学生的全面发展奠定基础。

2. 关注教学的有效性

在授课过程中，主要是讲重点、讲难点、讲思路、讲方法、讲应用；采用启发式、研讨式教学方法，将理论联系实际贯穿于教学的全过程，积极调动学生思维，激发学生潜能，促进学生对现象、概念和原理的深入理解，既注重培养学生的专业基础能力，又注重培养学生的创新精神和自主学习的能力。

在教学过程中，注重精讲多练，多以现场练习的方式实时考察学生对关键知识点的掌握情况。鼓励学生参与讨论，注意对学生进行科学思维方法和研究方法的培养，通过典型实例，初步培养学生应用有机化学、物理化学和化工原料的知识，分析并理解精细化工过程中的基本原理。

3. 关注教学的策略

在课堂教学中，教师要善于从学生已经学过的知识点入手，注重新知识与原有知识间的联系。启发学生探究新知识，激发学生求知欲，提高课堂教学效率。同时，准确地把握教材中知识之间的纵横联系，在教学过程中注意知识点的复习和归纳总结，有助于学生理清知识的脉络，使所学知识形成系统化的有机体。另外，创造宽松的教学环境，注重良好的教学互动，注重学生学习情感体验和反馈。

4. 关注教学价值观

在授课过程中，要正确引导与启发学生，注意培养学生积极的人生态度，正确的价值观、人生观和科学的世界观，使学生明确化学工作者的使命，在学习知识的过程中坚定正确的价值选择。逐步具有社会责任感，将自身发展融于祖国的发展和进步。

**2．课程介绍**

2.1课程的性质

《精细化工工艺学》是我校应用化学本科专业的一门专业必修课程，属于考试课程。

2.2课程在学科专业结构中的地位和作用

《精细化工工艺学》是我校应用化学专业方向的主要必修专业课，也是我校应用化学专业的特色课程，该课程以有机化学、物理化学、化工原理、化工机械为主要先修基础课。并作为精细化学品化学，复配技术与原理，表面活性剂制备与应用等课程先导课程。其重点讲授精细化工产品及其中间体的合成的基本原理和精细化工的基本单元反应。课程既有极强的理论性，又需要丰富的实践经验，学生通过学习本课程既能学到有机合成的基本原理，又提高对工业有机合成中认识，同时提高了其认识问题、分析问题及解决问题的能力，为今后的科学研究和工程管理奠定良好的基础。

2.3 课程的前沿及发展趋势

精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域，其产品精细化学品是新材料的重要组成部分。精细化工产品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大，直接服务于国民经济的诸多行业和[高新技术产业](http://baike.so.com/doc/6190221.html)的各个领域，能够为国防、通讯、电子等高新技术发展的提供可靠物质基础。

大力发展精细化工，以及传统化工精细化己成为世界各国调整化学工业结构、提升化学工业产业能级和扩大经济效益的战略重点。但相对与传统化学品其工艺路线长、装备特殊技术要求高，而且涉及化工、机械、自动控制等多个领域，最重要的其生产过程会产生难于处理的污染物。使得精细化工行业存在产业发展与环境保护上的矛盾，为了协调环保与产业发展间的矛盾，精细化工必须开发绿色清洁合成工艺，在确保环境和生态安全的基础上进行跨越式发展。精细化工产业必须加强技术创新，调整和优化精细化工产品结构，重点开发高性能化、专用化、绿色的高附加值化工产品，已成为当前精细化工发展的重要特征，也是今后我国精细化工发展的重点方向。

2.4学习本课程的必要性

通过本课程的学习，使学生不但能够了解精细化工在化工乃至国民生产生活中的重要地位和作用，明确对提升人们生活品质和促进科技发展领域的重要意义。

精细化工的核心是为了满足特点的社会需求，而组织的化工生产过程。其特别强调精细化学品结构与其性能将的关系，并通过对进行化工基本操作单元和精细化学品合成的过程及工艺条件掌握。为该产品的生产制定相应的合成路线，并通过化工生产过程得到产品的过程。本课程的学习，能够让学生明确所学专业对社会的作用，增强对专业的兴趣。

**3．教师简介**

3.1 教师职称、学历

任课教师：邹伟

职 称：讲师

学 历：工学博士

3.2 教育背景

2000.9-2004.7 四川轻化工大学 化学工程与工艺 学士

2006.9-2013.12 大连理工学院 精细化工 博士

3.3 研究兴趣（方向）

有机氟精细化学品设计和应用研究

含氟化学品清洁生产技术研究

有机氟聚合物及其复合材料开发

纳米材料及纳米器件的研究

**4．先修课程**

本课程应在有机化学、物理化学、化工原理等课程修读后开设。

**5．课程目标**

5.1知识与技能方面

本课程的知识系统结构，包括由精细化工产品合成中最常用的十三种单元反应和有机合成的基本原理构成。各种单元反应可通过多种途径完成，了解工艺过程以及工业过程中影响因素，变能利用物理化学、有机化学和化工原理的知识区理解各个单元反应的特点。了解各种操作单元的应用范围，以及操作单元对精细化学品研制的意义。

在能力培养方面，首先要培养学生的自学能力，精细化学品日新月异，只有提高利用已有知识，提高其学习新知识、新理论的能力，才能使其赶上时代飞速发展的步伐。其次，要形成思维有序、有据，会归纳、演绎的逻辑思维方法，提高其对理论和问题的分析能力。只有这样，才能使学生从众多合成路线中，优选出有实际应用价值的合成路线，并在单元操作过程中，有效优化各单元操作过程，使生产效益达到最大化。第三，要学会从正反两方面看问题，并学会从全局出发，并能利用辩证的思维去处理和解决问题，而且要求具备联想与类比的思维能力，能够为产品以构建更高效、绿色的工艺路线。

在技能方面，通过本课程的学习，应使学生能够依据精细化学品的结构特点，优选在生产技术上和经济上最合理的合成路线和合成工艺的能力。

5.2过程与方法方面

使学生强化物质的结构决定性质的科学观点，利用任课教师在精细化学品开发该领域的经验，结合当下科学技术的成果，启迪学生学习能力，让学生学会提出问题、分析问题、设计实验探索问题的科研思路。

5.3情感、态度与价值观方面

通过教学，使学生从宏观上对无机化学、有机化学、物理化学、化工原理的课程的理论知识与精细化工产品的生产实践结合在一起，明确所学专业对国家发展的意义，提升专业自信心，并引发学生对有机合成的兴趣。

**6．课程内容**

6.1课程的内容概要

该课程首先介绍精细化工的内涵以及其对国民生产生活的意义，以及精细化工的基本研究方法和思路。对卤化反应、磺化反应、硝化反应、还原反应、氧化反应、重氮化反应、烷化及酰化反应等精细化工单元反应进行介绍，从反应物结构、反应历程来探讨影响精细有机合成单元反应的各种因素，并阐明基本原理、合成工艺和应用范围，且辅以重要的生产实例。

通过这些基础知识的学习，使学生对精细化工的理论基础有初步的认识，并能结合相关专题的学术文献，了解不同单元反应的应用及相关研究进展，拓展学术视野。

6.2教学重点、难点及参考学时

表1 教学重点和难点

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 章节 | 授课学时 | 教学重点、难点 |
| 第一章  绪论 | 2 | 重点：  精细化学品的内涵、特点和精细化工在国民经济中的地位。 |
| 第二章  有机反应的  一般原理 | 12 | 重点：  （1）有机反应中的电子效应、空间效应  （2）精细有机合成中的溶剂效应。  （3）有机物反应性与结构间定量关系  难点：  理解和掌握有机反应中的诱导效应、共轭效应及空间位阻的含义、强弱和产生的原因。  线性自由能关系、哈密特方程 |
| 第三章  卤化反应 | 5 | 重点：  各类卤化反应所用的卤化剂、卤化反应的反应历程和主要影响因素等 。  难点：  卤化反应的反应历程、热力学和动力学。 |
| 第四章  磺化与硫酸盐化 | 5 | 重点：  各类磺化反应的反应历程、主要影响因素和各种磺化方法的应用 。  难点：  理解磺化反应的反应历程和动力学。 |
| 第五章  硝化反应 | 5 | 重点：  硝化反应的反应历程、硝化反应的主要影响因素、混酸硝化法和有机溶剂中的硝化法及其应用。  难点：  理解硝化反应的反应历程和动力学 。 |
| 第六章  还原反应 | 4 | 重点：  催化氢化反应历程、常用催化氢化催化剂的性能及适用范围、非均相催化氢化过程的主要影响因素、各种化学还原法的特点和适用范围 。  难点：  理解非均相催化氢化和各类化学还原的反应历程 。 |
| 第七章  氧化反应 | 4 | 重点：  空气液相氧化的反应历程和主要影响因素、空气的气-固相接触氧化特点和各类化学氧化法的特点及应用 。  难点：  理解空气液相氧化的反应历程及其主要影响因素。 |
| 第八章  烷化与酰化反应 | 5 | 重点：  1. N-烷化、O-烷化和芳环上C-烷化的反应历程及反应特点、常用的烷化剂和各类烃化反应的应用。  2. 常用酰化剂酰化能力的强弱、N-酰化和芳环上C-酰化的反应历程及反应特点、各类酰化反应的方法和应用 。  难点：  1. 理解各类烃化反应的反应历程 。  2. 理解各类酰化反应的反应历程。 |
| 第九章  重氮化与重氮盐  的转化 | 3 | 重点：  重氮化的反应历程、反应条件和重氮盐的结构及重氮盐的反应和用途 。  难点：  理解重氮化的反应历程和反应条件。 |

**7.课程教学实施**

课程知识的传授以讲授、举例、对比和讨论方法为主，讲授与复习并驾齐驱，力求知识点的融会贯通，调动学生思维。采用多媒体课件教学。

表2 具体教学过程

|  |  |
| --- | --- |
| **7.1 绪论** | |
| **授课时间：第一次课** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  了解精细化学品的含义、特点、范围和精细化工在国民经济中的地位。  **教学内容：**  1.1 精细化学品的含义和分类  1.2 精细化学品的特点  1.3 精细化工在国民生产生活中的意义  **教学重点：**  精细化学品的含义、特点、范围和精细化工在国民经济中的地位  **考核要点：**  掌握精细化学品的含义、特点、范围。 | |
| **教学过程：**  § 1.1 精细化学品的范围（举例法、对比讲授法）   1. 列举生活中的精细化学品的实例引出精细化学品的概念，注意区分精细化学品和通用化学品的概念。  |  |  |  | | --- | --- | --- | |  | 通用化学品 | 精细化学品 | | 原料 | 廉价、易得的天然资源 | 通用化学品 | | 加工 | 一次或数次化学加工 | 步骤繁多，反应复杂 | | 产品特点 | 技术要求很高，产量大，  附加价值低 | 产量小，产值高，纯度高，特定的应用性能 |  1. 从国内和国外两方面讲授精细化学品的分类。   § 1.2 精细化学品的特点（举例法）  从具有典型特点的精细化学品角度，如药品、化妆品等，详细讲授精细化学品的特点，加深学生对精细化学品含义的理解。  1、精细化学品在量和质上的基本特征：小批量、多品种、具有特定功能、专用性质  2、精细化学品生产过程：化学合成 分离提纯 剂型加工 商品化  § 1.3 精细化工在国民经济中的作用及发展模式（讨论法、讲述法）  1. 讲授精细化工在国民经济中的作用，组织学生讨论“日本对韩国制裁中有多少是精细化工产品？”。  2，结合教师的研究方向以含氟特种精细化学品为例，让学生了解精细化工对国家发展的重要意义。  3.讲授精细化工主要的发展模式，引申我国目前的精细化工的发展情况及发展的趋势，激发学生对精细化工专业学习的兴趣。 | |
| **教学方法：**课堂讲授、案例分析、讨论与探究法 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：在航空、航天通讯和电子加工领域精细化工的作用？  课后复习：精细化学品的特点 | |
| **课前准备：**通过网络等媒介了解“什么是精细化工和精细化学品” | |
| **参考资料：** | |
| **备注：**激发学生的兴趣，注意引导。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.2 有机反应的一般原理** | |
| **授课时间：第2-8次课** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 理解有机化学反应的基本过程，以及在反应过程中能力体系的变化。  2. 理解有机反应中的诱导效应、共轭效应及空间位阻的含义、强弱和产生的原因；掌握应用电子效应和空间位阻效应解释实际问题。  3，有机反应工程中结构与性能的间的关系，哈密特方程及线性自由能关系，及其应用。  4 理解并掌握加成反应、消除反应、取代反应、缩合反应和重排反应的概念、反应过程和能进行这些反应的有机化合物的结果特征。  5. 理解和掌握溶剂的类型和溶剂性质对有机反应的影响及在有机反应中溶剂的使用和选择。  **教学内容：**  2.1有机反应的基本过程  2.2 有机反应中的电子效应和空间效应  2.3有机化合物结构与反应性间的关系  2.4有机反应的分类  2.5新型催化技术  2.6溶剂效应  **教学重点：**   有机反应中的电子效应、空间效应和精细有机合成中的溶剂效应。  **教学难点：**  如何理解诱导效应和共轭效应，并将电子效应和空间效应与反应过程中的自由能统一起来。  **考核要点：**  1. 有机反应中的诱导效应、共轭效应及空间位阻的含义、强弱和产生的原因，电子效应和空间效应与反应自由能间的关系。  2. 哈密特方程，以及其中取代基常数和反应常数的意义，已经哈米特方程的应用。  3. 有机反应的分类：加成反应、消除反应、取代反应、缩合反应和重排反应的概念、反应过程和能进行这些反应的有机化合物的结果特征。  4 溶剂的类型和溶剂性质对有机反应的影响及在有机反应中溶剂的使用和选择。 | |
| **教学过程：**  **§ 2.1 有机反应的基本过程（引导法、举例法、对比讲授法）**  **§ 2.1.1 键的断裂与形成**  由有机化学的角度引出化学反应的发生包含两个基本过程—键的断裂和键的形成，采用实例讲授键的断裂和键的形成的不同方式，均裂和异裂  均裂：形成化学键的两个电子分裂形成自由基（利用离婚财产均分类比）  异裂：形成化学键的两个电子归一个原子所有，形成正负电荷（利用离婚净身出户类比）。  **§ 2.1.2 分子内重排与电子传递**  讲授分子从热力学不稳定状态向热力学稳定状态发生基团迁移的三种情况和反应过程中电子传递过程。  基团迁移方式：  1、基团带着一对电子迁移  2、基团带着原来键中的一个电子转移  3、基团迁移时不带原来的键合电子  **§ 2.2 有机反应的电子效应和空间效应（举例法、对比讲授法）**  **§ 2.2.1 电子效应和空间效应**  1. 复习有机化学中的原子的电负性的概念，引申到不同的原子和基团都具有不同的电负性，对中心碳原子的电子云分布会产生影响，进而引出电子效应概念。  诱导效应：在有机分子中相互连接的不同原子间，由于原子各自的电负性不同而引起的连接键内电子云偏移的现象，以及原子或分子受外电场作用而引起的电子云转移的现象，称诱导效应用 I 表示。根据其作用特点，诱导效应 I 又分为动态诱导效应 Id 和静态诱导效应 Is。(利用库伦公式进行类比学习)  2.对比讲授有机反应中的诱导效应的分类、传递方式及强弱。  静态诱导效应：受取代基电负性的影响，中心碳原子上的电子云密度会发生变化，这种变化或影响是可以传递的，这是化合物分子内在固有的性质，被称为静态诱导效应 Is。  **静态诱导效应沿着单键传递，并随着与取代基距离的增加而减弱。（与库伦公式具有相似性）**  1、具有方向性；  2、具有大小且与电荷分离呈正比；  3、作用力随距离迅速衰减。  静态诱导效应的强弱取决于原子或基团的电负性（与电荷间的静电作用）  动态诱导效应：分子在外电场作用下，或者在反应瞬间受到极性试剂的影响，其内部电子云分布发生瞬时变化的现象称动态诱导效应，也叫可极化性。（电场对电荷的库伦公式）  发生动态诱导效应时，外电场的方向将决定键内电子云偏离方向。  动态诱导效应的强弱与施加影响的原子或基团的性质有关，也与受影响的键内电子云可极化性有关。  3.讲授共轭效应的定义、分类、传递方式及强弱。（电子流传输）  利用导电聚合物聚乙炔引出共轭效应（有机分子中自由电子的运行）  共轭效应：共轭体系形成后由于π－电子的流动性以及相邻ｐ轨道的相互交盖，从而使共轭体系内各键的电子云密度趋于平均化，相邻单双键之间的区别部分或全部消失，这种现象称为共轭效应，以C表示，也有用T表示的。  共轭效应沿π键传递，可用弧形箭头表示。从重键开始指向单键或原子；或起始于ｐ轨道的孤电子对，指向单键。  静态共轭效应Cs是共轭体系内在的、永久性的性质；  动态共轭效应Cd是由外电场作用引起，仅在分子进行化学反应时才表现出的一种暂时现象。  通常我们知道电流强于静电相互作用，所以共轭一般强于诱导。  **§ 2.2.2 空间位阻**  讲授空间位阻的定义，通过化学反应产物中的异构体比例帮助学生理解空间位阻对化学反应的影响。  空间效应的来源：组成化合物的原子具有体积，电子外层电子相互排斥。  空间位阻：一般指体积庞大的取代基直接影响化合物反应活性部位的暴露，阻碍试剂对反应中心的有效进攻；也可指进攻试剂的体积影响其有效进入反应位置。  将  进行分解其中含变为化学键与电子效应最为密切，而熵与化合物的体积和空间结构相关其与空间因素最为密切。  **§ 2.3 有机物反应性与结构间的定量关系（引导法、举例法、对比讲授法）**  前面已经明确化合物电子结构和空间结构会影响化合物的定性作用，引出化合物电子和空间结构是否存在定量关系。引出哈米特方程  § 2.3.1 哈米特方程  哈米特方程—通过测量不同取代甲苯甲酸中的pH，发现及其在间位和对位最苯甲酸水解速率和水解平衡常数的影响。这种影响可以过渡给苯乙酸水解和苯丙酸水解与取代基间的相互关系，的扫哈米特方程的取代基常数**哈米特取代基常数---取代基改变苯环侧链反应中心电子云密度的能力的尺度。**  同时分析取代苯乙酸和苯丙酸水解的反应的的斜率引出，哈密特方程常数---**反应对于取代基对于反应产生影响的敏感性尺度.**  § 2.3.2取代基常数和反应常数的意义。  取代基常数表明基团是提高苯环电子云密度还是降低电子云密度。  反应常数与反应类型间的关系：  **ρ＞0 ：**表示取代对反应的影响和对苯甲酸电离的影响是同方向的(反应的速控步有负电荷形成或正电荷消失）  **ρ＜0：**说明给电子基团增加反应速率（反应的速控步出现正电荷或负电荷消失）。  ρ＞1：说明取代基对反应的影响比苯甲酸的电离更敏感。  0＜ ρ ＜1：说明吸电子基团仍然增加速率或平衡常数，但程度较小。  较小的 ρ 值通常表示有自由基中间体或者是一个没有多少电荷分离的环状过渡态。如果一个反应给出两条不同斜率的直线，则表示由于取代的改变使机理或速控步发生了变化。  § 2.3.3 线性自由能关系  为什么哈米特方程会成立？反应过程中熵变与空间因素间的关系。反应性与结构间定量关系的意义，以及如何利用线性自由能关系实现有机物的分离。  § 2.3.4 其他反应方程  了解塔夫特方程，以及塔夫特方程的重要意义，塔夫特确定了反应构成中电子效应和空间效应是完全独立的影响。  **§ 2.4 有机反应的分类（举例法、对比讲授法）**  **§ 2.4.1 加成反应**  以烯烃为例讲授亲电加成反应。  在碳-碳重键上连有供电子基时，将使重键上电子云密度增加，有利于亲电试剂进攻和碳正离子的生成及稳定性的提高，可提高反应速度。  在碳-碳重键上连有吸电子基团时，重键上的电子云密度降低，不利于C+离子的生成和稳定，反应困难。  以羰基化合物为例讲授亲核加成反应。  进攻试剂亲核性越强，羰基C缺电性越高，羰基邻位基团越小，越有利于亲核加成反应。  § 2.4.2 消除反应  采用实例教学的方式讲授两类消除反应—[α-消除](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.2.1.ppt)、[β-消除](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.2.2.ppt)，从电子效应的角度分析了不同结构的烷基发生[β-消除](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.2.2.ppt)有两种反应历程—双分子历程和单分子历程。  α-消除：在同一碳上消除两个原子(基团)的反应称α-消除反应，也叫1,1-消除反应。  β-消除大多数是从两个相邻碳原子上脱去两个基团或原子，形成不饱和化合物的过程。β-消除反应历程可分为双分子历程(E2)和单分子历程(E1).  **在消除反应产物中存在多种异构产物，一般以共轭程度高、体系能量低、稳定性高的产物为主。**  § 2.4.3 脂肪族亲核取代反应  详细讲授脂肪族亲核取代的三种反应历程—[SN2反应历程](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.1.1.ppt)、[SN1反应历程](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.1.2.ppt)、[四面体历程](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.1.3.ppt)。采用举例方式讲授[SN2反应历程](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.1.1.ppt)和[SN1反应历程](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.1.2.ppt)的反应过程、动力学方程和反应的特征。动画展示这两种反应历程。  从底物结构、离去基团、进攻试剂三个方面讲授影响脂肪族亲核取代反应活泼性的因素，并引出亲核试剂的亲核能力的顺序和离去基团的离去能力的顺序。  **※重点强调单分子亲核取代和双分子亲核取代都是模型反应，将其定义为0-100，常规的亲核取代在其间。**  (1)底物结构  ①按SN2历程，当底物的α或β碳上存在支链时，使反应速率下降。其原因是空间位阻增大，导致减少攻击基团靠近中心碳原子的几率。②按SN1历程进行的反应，则当底物α-碳上存在支链时使反应变易，解释是随着支链增多，使异裂所产生的碳正离子稳定性提高。③在底物分子中，当中心碳原子上有给电子基团时，有利于SN1反应；有吸电子基时有利于SN2反应。  (2)攻击试剂  任何含未共享电子对的化合物，无论是中性分子还是带负电荷分子，均可作为亲核试剂。  （3）离去基团  处在饱和C原子上的基团，其离去难易与阴离子离去基团的稳定性有关，越稳定，越易离去。  § 2.4.4 脂肪族亲电取代反应  讲授脂肪族亲电取代反应的历程及影响反应活泼性的因素，同时与有机化学的联系举例常见的脂肪族亲电取代反应，加深学生对知识点的理解。  § 2.4.5 芳香族亲电取代反应  详细讲授芳香族亲电取代反应的历程，引入动力学同位素效应的概念并运用其分析芳香族亲电取代的反应历程和反应的过程。从电子效应的角度分析不同的取代基对苯环的诱导效应和共轭效应的作用力，把取代基分为三类；然后根据三类取代基对苯环不同位置的碳原子的电子云密度的影响，进而分为两类定位基—邻对位定位基和间位定位基，并举例比较两类定位基的定位效应的强弱，这里尤其注意卤素原子的电子效应和定位效应的分析。引申讲授[萘环和蒽醌环的亲电取代定位规律](file:///F:\理工\精细化工产品合成原理\段老师\精细化工产品合成原理\第二章%20有机反应的一般原理\3.3.3.4.ppt)。  亲电试剂进攻芳环时先形成π－络合物，然后进一步作用形成σ－络合物，σ－络合物脱去质子恢复为原芳环结构，从而完成亲电取代反应过程。  ①第一类定位基  具有给电子性的取代基，将使所连苯环上电子云密度增加，尤其在邻、对位上增加得更多，对苯环有活化作用，有利于亲电试剂对这些位置的进攻，所以引入的取代基主要进入原有取代基的邻、对位。具有这种性质的取代基属第一类定位基。  ②第二类定位基  具有吸电子性的取代基将使所连苯环上电子云密度降低，并且在邻、对位处降低得更多，对苯环有致钝作用，不利于亲电试剂的进攻。但相比之下，在间位的电子云密度较高，所以亲电取代基主要进入间位。具有这种性质的取代基属第二类定位基。  ③卤素原子  作为取代基，最终具有吸电性，对苯环有致钝作用。但其可与苯环形成p-π共轭体系，使得它的邻、对位处的电子云密度较间位稍高，所以亲电性进攻基团优先进入卤原子的邻、对位。属第一类定位基。  课堂练习并讨论。  **注：这部分内容在卤化、磺化和硝化中都会涉及到，要重点讲授。**  § 2.4.6 芳香族亲核取代反应  举例讲授芳香族亲核取代反应的三种历程—双分子历程、单分子历程和苯炔历程，并从同位素角度分析苯炔历程。  § 2.5 新型催化技术  § 2.5.1 相转移催化技术  由反应物不能充分接触导致反应效应下降甚至不能发生反应引出新型催化技术—相转移催化技术，以斯塔克斯(Starks)提出以季铵盐为例讲授的相转移催化的原理，比较常用相转移催化剂的优缺点及使用领域，举例说明相转移催化技术在精细有机合成中的应用。  § 2.5.2 多相催化技术  讲授催化反应的三种类型—均相催化、多相催化和酶催化反应，同时以气—固相反应为例讲授多相催化反应的整个过程，并分析多相催化剂的组成及作用。  § 2.5.3 温控相转移催化  温控相转移是为了实现催化剂和反应体系的分离，其主要是利用非离子乳化剂的在不同温度下亲水和亲油性突变的特点。  § 2.6 溶剂效应  § 2.6.1 溶剂的分类  从溶剂能否形成氢键和极性的大小角度对溶剂进行分类，并把常见溶剂进行划分，为后面章节的讲解打下基础。  § 2.6.2 软硬酸碱理论在溶剂效应的应用  过程中要让区分路易斯酸碱与亲电和亲核试剂的异同。  亲电荷亲核：是以碳原子为基础及亲碳正就是亲核，相反亲碳负就是亲电。  路易斯酸酸碱：所有富电子体系，或所有缺电子体系。  总体来看，路易斯酸碱的适用范围更广相反，亲电亲核只能适用于碳中心的有机反应。  讲授软硬酸碱理论及在溶剂中性质的变化情况，分析比较亲核试剂由于溶剂效应的影响在不同溶剂中的活泼性顺序的变化。  ①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+ （软酸）。  ② 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。  ③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。  **让学生理解为什么氢氟酸是弱酸，氟化银溶于水。（用大量实例让学生明确）**  § 2.6.3 正离子缔合作用的影响  举例讲授正离子缔合作用对在弱极性非质子传递溶剂（如丙酮、乙腈）中进行取代反应的影响。  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。  § 2.6.4 休斯-英格尔德规则  讲授休斯-英格尔德提出的溶剂对反应速度影响的规则。同时，组织学生讨论溶剂效应对脂肪族亲核取代反应的反应速率的影响，加深学生对知识点的理解。  休斯-英格尔德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。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法、动画展示 | |
| **课业内容：**  课堂练习：脂肪族亲核取代练习题， 芳香族亲电取代练习题  课堂讨论：提问课堂练习，并展开讨论加深知识的理解。  课后作业：章后练习题1题，总结第二章重点内容。 | |
| **课前准备：**  复习电负性概念 加成有机反应 取代有机反应  徐寿昌，《有机化学》第二版. 高等教育出版社，2005 | |
| **参考资料：**  蒋登高等，《精细有机合成反应及工艺》. 化学工业出版社，2001，有机反应的基本原理 | |
| **备注：**  第二章 有机反应的一般原理的内容在后续章节中会涉及到，因此需要重点讲解，注意举例，增强学生对抽象原理知识的感性认识。  **这部分内容是本课程最重要的部分要督促学生认真学习** | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.3 卤化反应** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1.了解卤化反应的含义及引入卤原子的途径和目的。  2.理解芳环上的取代卤化、芳环侧链a-氢和羰基a-氢的取代卤化、烯键a-氢的取代卤化及加成卤化和置换卤化的卤化反应的反应历程，及其卤化过程热力学和动力学。  3. 掌握各类卤化反应所用的卤化剂、主要影响因素和分析应用实例。  **教学内容：**  3.1概述  3.2取代卤化反应  3.3加成卤化反应  3.4 置换卤化反应  3.5工艺概述和反应实例  **教学重点：**  各类卤化反应所用的卤化剂、卤化反应的反应历程和主要影响因素等。  **教学难点：**  卤化反应的反应历程、热力学和动力学  **考核要点：**  芳环上的取代卤化、羰基a-氢的取代卤化、芳环侧链a-氢和烯键a-氢的取代卤化及加成卤化和置换卤化的卤化反应的反应历程，卤化反应的热力学和动力学。 | |
| **教学过程：**  § 3.1 概述  简述卤化反应的含义，结合实例讲授卤化反应在工业上的价值。  医药中间体，农药，染料（利用氯可以提高染料和颜料的鲜艳度），讲解为什么工业中为什么很少使用碘和氟来取代的原因，引出化工过程中最重要的影响因素成本。（在工科的认识中成本是天，如果成本高了就把天捅破了）  § 3.2 取代卤化反应**（举例法、对比讲授法）**  § 3.2.1 芳烃的取代卤化反应  提问学生第二章内容—芳香族化合物亲电取代反应历程，导出芳烃发生取代卤化的反应历程，分析反应中的活泼质点以及路易斯酸催化剂的作用。结合实例讲授影响芳烃取代卤化反应的影响因素。  芳烃的取代卤化是在催化剂存在下，芳环上的氢原子被卤原子取代的过程。此类反应具有连串反应的特点，即先得到的卤代产物可以继续发生取代卤化反应，生成卤化程度较高的产物。取代卤化通常是以金属卤化物（路易斯酸）作催化剂。  ①芳环上如有给电子基团时有利于形成σ-络合物，卤化容易进行，主要形成邻、对位异构体，但常出现多卤代现象。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；②芳环上有吸电基时，降低了芳环上电子云密度而使卤化反应不易进行，为此需加入催化剂并提高温度。  卤素是最常用的卤化剂，其亲电活性顺序为：Cl2 > BrCl > Br2 > ICl > I2  升高温度有利于多卤代物的生成，如在室温下进行一些苯及衍生物的氯化、溴化反应，单卤代物为主要产物；而升高温度后，芳环上的氢原子逐渐被卤原子取代，从而得到多卤代芳烃。  § 3.2.2 脂肪烃和芳烃侧链的取代卤化反应  结合有机化学讲授脂肪烃和芳烃侧链取代卤化的反应历程—游离基反应，通过实例分析不同因素对这类反应的影响。  脂肪烃和芳烃侧链的取代卤化反应是在光照、加热或引发剂存在下卤原子取代烃链上氢原子的过程。  ①饱和碳上氢的取代氯化速率大于不饱和碳上氢的取代氯化速率。②在高温下氯化，饱和碳上的取代氯化速率大于双键加成速率；低温下氯化，则加成大于取代速率。即高温取代，低温加成。③双键的加成速率大于不饱和碳上的氢的取代氯化速率。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。⑤处在氯的β－位氢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。⑦处在氯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。  § 3.3 加成卤化反应**（举例法、对比讲授法）**  § 3.3.1 卤素与卤化氢与烯烃的加成反应  讲授卤素和卤化氢与烯烃发生亲电加成及游离基加成的反应历程，运用电子效应分析卤化氢在烯烃双键上的加成规律，结合实例分析各种因素对加成反应的影响，另外提醒注意亲电加成中溶剂负离子有可能参与反应。  烯烃与卤素反应时，卤原子与双键的两个相邻碳原子连接；如果是与卤化氢作用，将服从马氏规则，卤原子连接在含最少氢原子的碳上，而氢则加到双键的另一端的碳原子上。  ①当烯烃双键有给电子基团（如HO－，RO－， R－, CH3CONH－，C6H5－等）相连时，其反应性能提高，有利于烯烃的加成卤化；  ②与吸电子基（如－NO2,－COOH,－CN,－COOR，磺酸基－SO3H和－X等）相连时则起相反的作用。  ③烯烃的加成卤化反应活性顺序是：R2C＝CR2＞R2＝ CHR＞R2C＝CH2＞RCH＝CH2＞CH2＝CH2＞CH2＝CHCl  ④对于烯烃双键电子云密度较低的反应物，则可加入少量路易斯酸或叔胺等进行催化，以便加快反应进行。  § 3.3.2 其它卤化物与烯烃的加成  简述次卤酸、N-卤代酰胺和卤代烷对烯烃的加成反应。  § 3.4 置换卤化反应  § 3.4.1概述  指出置换卤化反应的的优点。  § 3.4.2 羟基的置换卤化  结合实例讲授通过置换醇羟基、酚羟基和羧羟基制备脂肪族的卤化物的方法。  氢卤酸的活性与负离子的亲核能力有关，其顺序为：HI ＞ HBr ＞HCl＞HF。醇羟基的活性规律一般是：叔羟基＞仲羟基＞伯羟基。酚羟基的活性较小，常采用较强的卤化剂如PCl5。羧羟基与PCl3、PCl5和SOCl2等卤化剂发生氯化置换反应，可制得相应的酰氯化合物。  § 3.4.3 芳环上取代基的置换卤化  通过实例讲授通过置换硝基、磺酸基和重氮基制备芳香族卤化物的方法。  § 3.4.4 置换氟化反应  简述置换氟化反应的优点、必要性和特点。结合实例讲授三种氟化方法—卤原子交换、氢的置换、间接氟化方法。  § 3.5 工艺概述与反应实例  1.采用比较的方式讲授卤化反应常用的工业方法—液相游离基氯化反应、气相氯化法、离子催化卤化，三种方法的优缺点、适应对象及反应器类型。  2. 以烯丙基氯、苄基氯为例，结合生产实践活动讲授它们的制备原理、工艺流程图及具体工艺过程，并组织学生讨论，以期辅助学生理解和掌握卤化反应的知识，加深对卤化反应的感性认识。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法、对比分析 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：讨论烯丙基氯的生产原理及工艺过程  课后作业：章后2、6、8、21、22题 | |
| **课前准备：**  复习第二章—取代反应 加成反应 | |
| **参考资料：**张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000，卤化反应 | |
| **备注：**  注意与第二章知识点的联系与运用。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.4 磺化与硫酸盐化** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解磺化反应的含义、含有磺酸基化合物的性能及引入磺酸基的目的。  2. 理解各类磺化反应的反应历程和动力学；理解各类磺化剂的性能和应用情况。  3. 掌握各类磺化反应的主要影响因素和磺化方法，并介绍金桐化工现有的磺化工艺。  **教学内容：**  4.1概述  4.2 磺化与硫酸盐化的反应动力学  4.3磺化反应的影响因素  4.4芳香烃的磺化及芳磺酸的分离  4.5 脂肪烃的磺化  4.6 反应实例  **教学重点：**  各类磺化反应的反应历程、主要影响因素和各种磺化方法的应用  **教学难点：**  理解磺化反应的反应历程和动力学  **考核要点：**  1. 各类磺化反应的反应历程和动力学。  2. 各类磺化剂的性能和应用情况。  3. 各类磺化反应的主要影响因素、磺化方法。 | |
| **教学过程：**  § 4.1 概述  § 4.1.1 磺化和硫酸盐化的定义与意义  采用举例的方式引出磺化反应的定义，简述研究磺化反应的意义及磺化产物的用途。  **提出问题：为什么阴离子表面活性剂多使用磺酸基？**  **主要原因其原理硫酸的成本较便宜（工科思维方式降低成本）**  § 4.1.2 磺化剂  分析比较四类磺化剂—三氧化硫（SO3）、硫酸（H2SO4）、发烟硫酸（H2SO4 · SO3 ）和氯磺酸（HCl · SO3）的来源、类型和特点，得出各类磺化剂的优缺点以及适用条件。  § 4.2 磺化与硫酸盐化的反应动力学  § 4.2.1 磺化反应动力学  根据不同磺化剂的离解情况，归纳出磺化反应的活泼质点和动力学方程，并比较不同质点的活泼性和选择性，越活泼的质点选择性越差。  磺化亲电质点实质上是不同溶剂化的SO3分子。在一定H2SO4浓度范围内磺化时存在两种活泼质点：①在较浓的H2SO4中磺化，活泼质点是：H2S2O7(SO3·H2SO4)；②在较稀的H2SO4中磺化，活泼质点是：H3SO4+ (SO3· H3O+)（80％－85％）。  H3SO4+活泼性较低，选择性好；H2S2O7活泼性较高，选择性较差；SO3活泼性最高，选择性最差。  § 4.2.2 硫酸盐化动力学  结合有机化学中的酯化反应讲述硫酸盐化的反应动力学，以硫酸和氯磺酸对醇的硫酸盐化为例讲述反应过程。  § 4.2.3 芳环磺化反应历程  提问学生第二章内容—芳香族化合物亲电取代反应历程，对比讲授各种磺化质点亲电进攻芳环制备芳香族磺化产物的反应历程；讲授由三氧化硫和硫酸进行硫酸盐化的反应历程。  芳香化合物磺化分“两步”：  ①亲电质点向芳环亲电攻击，生成σ-络合物（速度控制步骤）；  ②σ-络合物脱去质子得到芳磺酸。  § 4.2.4 磺化可逆与异构化反应  结合研究磺化反应的意义讲授磺化反应的特殊性是可逆性，因此磺酸基可以发生水解除去，同时对比讲授磺酸基发生异构化反应的两种情况。  芳磺酸在含水酸性介质(较稀的硫酸)中，在一定温度条件下会发生水解反应，使磺酸基脱落，可视为磺化的逆反应，其亲电质点H3O+。  在一定条件下，磺基还可从原来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。  通常认为，在含水的硫酸中芳磺酸的异构化是水解后再磺化的过程；在无水硫酸中才是分子内重排过程。  § 4.3 **磺化反应的影响因素（举例法、对比讲授法）**  利用电子效应、空间位阻及反应动力学分析影响磺化反应的各种因素，组织学生讨论反应条件发生变化对磺化反应速度、产率、纯度、异构体比例等的影响。  芳环上如有给电子基团，则其邻对位电子云密度高，有利于σ－络合物的生成，磺化易进行；芳环上存在吸电子基团，反应速度减慢，较难磺化。  磺酸基体积大，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体积也较大时尤为显著。环上已有取代基体积越大，磺化速度越慢。  § 4.4 芳香烃的磺化  以磺化剂的种类为导向，讲授在工业上应用的芳香烃的磺化方法，比较这六种磺化方法的反应历程、优缺点、适用条件、加料顺序、工艺方法及流程等。  1.过量硫酸磺化法：适用范围广，反应时间长，产生废酸多，生产能力低。  2.共沸去水磺化法适用于低沸点易挥发的苯和甲苯等芳烃的磺化，所用H2SO4浓度不宜过高。  3.烘焙法适用于芳伯胺的磺化，硫酸用量接近理论用量。  4.三氧化硫磺化法磺化反应快速，其用量接近理论量，反应中无水生成，无大量废酸。  § 4.5 芳磺酸的分离  分析芳磺酸的物理化学性质，导出液相磺化工艺中芳磺酸的分离方法，评价这五种分离方法的优缺点，培养学生从工程实际出发考虑问题。  稀释酸析法：某些芳磺酸在50％－80％H2SO4中溶解度很小，而高于或低于此浓度时其溶解度剧增。因此用水稀释磺化液到适宜的H2SO4浓度，产品即可析出。  直接盐析法：将磺化液稀释后，用碱性物质（NaOH、NH3 、Na2SO3、Na2CO3、MgO等）中和，并利用生成的Na2SO4或其他无机盐使磺酸盐沉淀出来。  中和盐析法：将磺化液稀释后，用碱性物质（NaOH、NH3 、Na2SO3、Na2CO、MgO等）中和，并利用生成的Na2SO4或其他无机盐使磺酸盐沉淀出来。  萃取分离法：利用有机溶剂萃取分离芳磺酸异构体。  § 4.6 脂肪烃的磺化  由于脂肪烃比较稳定，只能通过置换和特殊的方法引入磺酸基，简单讲授这部分内容，学生了解即可。  磺氧化反应：二氧化硫和氧气在紫外光照射下，可将石蜡转化成磺酸衍生物，称作磺氧化反应。  磺氯化反应：二氧化硫与氯气的混合物在催化剂存在下，可向脂肪烃分子中引入磺酰氯基，称作磺氯化反应。  § 4.7 反应实例  以直链烷基苯磺酸钠、烯基磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、脂肪酸甲酯磺酸盐、磺基琥珀酸酯为例，讲授磺化反应在工业生产中的应用。简述这类产品的用途和物化性质，结合磺化反应的基础知识分析在生产过程中磺化剂的选择、工艺方法的选择、产品的后处理过程及生产设备的选择等问题，并给出具体产品实例，提高学生对磺化反应历程及工艺的感性认识。  四川金桐化工是国内洗涤剂原料的生产企业，其主要产品的烷基磺酸盐和烷基苯磺酸盐其采用以下工业进行生产：  在四川地区天然气和煤炭中含有大量的硫，在工业生产中会利用脱硫工艺得到大量的硫磺。金桐化工通过将空气冷凝、并吸附后将空气中水分控制带10ppm以下，利用这种空气与硫磺进行燃烧产生二氧化硫，然后将多余的氧气和二氧化硅通过具有五层五氧化二钒的氧化反应装置，将二氧化硅转化为三氧化硫。在过程中氮气作为稀释其直接进行液相磺化，过程中产生的热被利用起来发电，整个厂区清洁现代，自动化程度高。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：利用电子效应和空间效应讨论磺化反应的影响因素  课后作业：章后10、11、12、21、30题 | |
| **课前准备：**  复习第二章—亲电取代反应  复习酯化反应 | |
| **参考资料**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000，磺化反应 | |
| **备注：**注意与第二章知识点的联系与运用。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.5 硝化反应** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解硝化反应的含义、硝化反应类型及向芳环上引入硝基的目的和常用硝化剂。  2. 理解和掌握硝化反应的反应历程和动力学。  3. 掌握硝化反应的主要影响因素和混酸硝化法。  **教学内容：**  5.1 概述  5.2 硝化动力学与反应历程  5.3 影响因素  5.4 芳香烃的硝化  5.5 反应实例  **教学重点：**  硝化反应的反应历程、硝化反应的主要影响因素、混酸硝化法和有机溶剂中的硝化法及其应用。  **教学难点：**  理解硝化反应的反应历程和动力学，硝酸硝化能力和氧化能力的辩证统一。  **考核要点：**  1. 硝化反应类型及向芳环上引入硝基的目的和常用硝化剂。  2. 硝化反应的反应历程和动力学。  3. 硝化反应的主要影响因素和混酸硝化法。 | |
| **教学过程：**  § 5.1 概述  从历史上看，硝化反应式整个精细化工发展的基础，其主要是为了制备含能材料，这也表明这类反应的危险性（容易发生爆炸）。介绍消耗反应对精细工最重要的意义----在有机物中引入氨基。  § 5.1.1 硝化的定义与分类  简述硝化反应的定义，从机理上讲授引入硝基的方法。  1、取代  （1）C-硝化：指硝基与碳原子相连接的反应，得到反应物为硝基化合物。  （2）O-硝化：指硝基与氧原子相连接的反应，得到的产物是硝酸酯，故也可看作是酯化反应。  （3）N-硝化：指硝基与氮原子相连接的反应，得到的产物是硝胺。  2、置换  指用硝基去置换其他原子或基团。  3、加成  通过硝酰氯与烯烃加成，也可制得硝基化合物。  § 5.1.2 芳烃硝化的方法与硝化剂  举例指出研究芳烃硝化的目的与意义，即这章要研究的主要内容；结合有机化学能够提供硝基的常用的硝化剂的种类，分析其使用范围和优缺点，以及目前工业上常用的硝化方法。  工业中常用到的硝化剂是：各种浓度的HNO3、混酸、硝酸盐和过量H2SO4、硝酸和乙酐或乙酸的混合物。  1、稀HNO3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HNO3硝化 这种硝化往往要用过量很多倍的硝酸，过量 的HNO3必须设法利用或回收，因而使它的实际应用受限。  3、浓H2SO4介质的均相硝化 当被硝化物或硝化产物在反应温度下呈固态时常将其溶解于大量浓H2SO44中，然后加入H2SO4和HNO3的混合物进行硝化。这种方法只需使用过量很少的硝酸，一般产率较高，缺点是H2SO4用量过大。  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，常采用非均相混酸硝化的方法，通过强烈搅拌，使有机相被分散到酸相中而完成硝化反应。该法具有许多优点，是目前工业上最常用、最重要的硝化方法，亦是本章重点。）  ※提出问题：为什么要使用浓硫酸？  **浓硫酸具有高脱水性能够有效提高体系硝酰离子浓度，而且硝酰离子反应活性高；其次浓硫酸的价格在1000元以下，硝酸的价格的5000以下；最重要的硫酸根对环境的污染性小于硝酸根。**  5、有机溶剂中硝化 优点：采用不同的溶剂，常可改变所得到硝基异构产物的比例，避免使用大量H2SO4作溶剂，以及使用接近理论量的HNO3 。  § 5.2 硝化动力学与反应历程  § 5.2.1 动力学与活泼质点  分析均相硝化和非均相硝化的动力学过程，引出影响反应速度的动力学控制步骤；根据硝化剂的种类及在水中的离解情况归纳硝化反应中存在的活泼质点及活泼性。  NO2+(硝鎓离子)被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。参加硝化反应的活泼质点除了NO2+和H2NO3+以外，还有其他形式的质点。（利用拉曼光谱发现在92%以下的硝酸中就不能发现硝鎓离子）  § 5.2.2 反应历程  结合第二章有机反应类型讲授在不同硝化剂作用下底物发生硝化的反应历程，以及它的适用条件。  § 5.2.3 硝化反应的副反应及防患措施  根据硝化的反应历程和硝化剂的性质，分析在硝化反应中可能存在的副反应的种类以及可能对硝化反应造成的影响，并结合生产实际讲授避免这些副反应的防患措施。  副反应：  （1）环上氧化 当活泼底物硝化时，较易发生这种氧化副反应。  （2）侧链氧化 连接在芳环上的烷基，在硝化过程中又可能被氧化。  防患措施：  （1）严格控制硝化条件和改进硝化设备（如采用环形硝化器），随时排除产生的NO2，以尽量减少酚的生成；  （2）加强洗涤以确保除去产物中所含的酚盐；  （3）改进蒸馏装置，注意防止乳化液进入蒸馏塔；  §5.3 硝化反应的影响因素  利用电子效应、空间位阻及反应动力学分析混酸硝化过程中各种因素对硝化反应的影响及如何选择反应条件，并组织学生利用所学知识进行讨论，一方面是复习，另一方面是知识的扩展；同时，讲授混酸硝化中用到的物理量—相比和硝酸比的定义，以及它们对硝化反应的影响。  1、相比：在非均相硝化反应中，混酸与被硝化物的质量比。  （1）当相比固定时，强烈搅拌的最佳结果只是被硝化物饱和溶解于酸相中。相比提高后，可使被硝化物在酸相中的溶解总量增大，有利于加速硝化反应。  （2）相比过小，反应初期酸的浓度过高，反应十分激烈，温度难于控制。  （3）相比太大，则降低设备生产能力，废酸量大大增多。  （4）生产中常向硝化反应器中加入适量废酸来调节相比，其优点是反应比较平稳，有利于反应热的传递和分散，而废酸的总量则不增加。  2、硝酸比：指HNO3与被硝化物的摩尔比。  （1）为使硝化反应进行完全，通常在采用混酸作硝化剂时：  ①对于易硝化的底物，HNO3过量1%-5%；  ②对于难硝化的底物和进行多硝化，则要求过量 10%-20%。  （2）在采用溶剂硝化法时，HNO3过量可以少些，有时也可采用理论量的HNO3 。  （3）绝热硝化法其特点之一是采用芳烃过量代替传统硝化法的HNO3过量。其优点是有利于降低多硝基物生成和充分利用HNO3 。  § 5.4 芳香烃的硝化**（举例法、对比讲授法）**  § 5.4.1 混酸硝化法   1. 详细讲授混酸硝化体系的中表示硝化能力的物理量—硫酸脱水值和废酸计算浓度的定义、计算公式、适用体系等，使学生熟练理解和掌握，会运用公式计算混酸浓度。   硫酸脱水值（D.V.S.）：指硝化结束时废酸中H2SO4与水的计算质量之比。  废酸计算浓度(F.N.A .)：指硝化结束时废酸中的硫酸的浓度。  混酸组成的原则：  (1)可充分利用HNO3(HNO3贵于H2SO4)；  (2)尽可能充分发挥H2SO4作用；  (3)在原料酸所能配出的范围内；  (4)尽量减少废酸对设备的腐蚀。   1. 讲授混酸液相硝化、溶剂硝化法和绝热硝化的具体操作方法，分析其优缺点及在工业上的使用条件，另外，展示硝化反应常用的反应器，加强感性认识。   混酸硝化法：①硝化能力强，反应速度快，生产能力高。②一般所用的硝酸比为1.01~1.10，硝酸的用量接近理论量。③浓H2SO4能吸收反应中生成的水，使得HNO3浓度无明显降低，可减少氧化副反应的发生；④多数芳香化合物能溶于H2SO4中，使硝化反应易于进行；⑤H2SO4热容量大，不易出现局部过热现象，容易控制反应温度，使反应能平稳进行；⑥混酸对铁的腐蚀性小，可用普通碳钢或铸钢的硝化反应器。  绝热硝化法优点：(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，可节能90％左右； (2)是在封闭系统和压力下进行，利于环境卫生和降低芳烃的消耗定额。(3)采用过量芳烃和和高含水量的混酸，使二硝基物含量低于500mg/Kg。  **※为了提高学生的学习能力，让学生尝试利用废酸来配制混酸。**  § 5.4.2 其他硝化法  介绍硝酸硝化、硝酸-乙酐和间接硝化法，归纳优缺点、适用条件、注意事项和工业应用的实例。  硝酸硝化法：作为硝化剂直接进行硝化反应，但浓度显著影响其硝化和氧化两种功能。一般，HNO3浓度越低，硝化能力越弱，而氧化作用越强。  硝酸-乙酐法：具有硝化能力强，酸性小和没有氧化副反应的特点，又可在较低的温度下进行快速反应。适合于易与强酸成盐而难硝化的化合物或对强酸不稳定物质的硝化过程。  间接硝化法：芳香族化合物上的－SO3H经HNO3处理后,可被－NO2置换成硝基化合物。  § 5.4.3 硝化副反应  根据硝化反应历程及硝化剂的物化性质分析硝化过程中存在的副反应，以及如何避免这些副反应的发生。  在硝化过程中，某些多羟基、氨基酚和多环芳烃容易被氧化成相应的醌类化合物。氧化副反应的发生很大程度上受HNO3浓度和反应温度的影响。  在硝化反应中，可能发生－NO2置换芳环上的烷基、卤基、烷氧基等副反应。被置换基团处于芳环上活化基团的邻、对位时，此副反应容易发生。  § 5.4.4 硝化产物的分离  讲授利用硝化产物与废液的密度差进行分离，并利用碱洗和水洗方法除去酚类物质。  产物在常温下呈液态或低熔点的固态，则可利用它与废酸具有较大的密度差，在带有蒸汽夹套的分离器中实现分层分离。利用酚盐易溶于水的特点，采用水洗和碱洗的方法除之。缺点是耗碱量大，并产生大量含酚等有机物的废水，需净化处理。  § 5.4.5 硝化异构产物的分离  利用物理法和化学法分离硝化异构产物。让学生了解如何利用反应性来实现硝基化合物的分解。  举例：在生产TNT时，为了出去异构体一般利用取代硝基的反应性，利用亚硫酸氢钠置换硝基使异构体溶解在水中。  § 5.5 反应实例  1. 以苯及其衍生物、萘及其衍生物、酚类、石蜡等为例，讲述硝化反应在工业生产中的应用，结合硝化反应的基础知识分析制备方法、制备流程、注意事项等，理论联系实际，学以致用，激发学生的学习兴趣。  在过程中将任课老师在宜宾红光化工厂交流学习的硝化工艺给大家降解，同时介绍硝化工艺产生污染物的治理的困局，已经改技术的发展状况。  2. 组织学生讨论“对比芳烃环上进行氯化、磺化、硝化的异同点”，把内容和卤化、磺化、硝化整合在一起，分析、比较、归纳、总结所学过的知识，便于学生系统化理解、掌握所学内容。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法、总结与归纳法 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：对比芳烃环上进行氯化、磺化、硝化的异同点  课后作业：章后3、5、10题，总结氯化、磺化和硝化反应的相同点和不同点。  课后复习：复习卤化反应、磺化反应、硝化反应 | |
| **课前准备：**  复习第二章内容—有机反应的分类 | |
| **参考资料：**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000 | |
| **备注：**  注意与第二章知识点的联系与运用。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.6 还原反应** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解催化氢化和化学还原的含义及各自的优缺点。  2. 理解非均相催化氢化的反应特点、反应历程、催化剂的结构特点和常用催化氢化催化剂的性能及适用范围。  3. 掌握非均相催化氢化过程的主要影响因素、各类化学还原方法的反应特点、适用范围。  **教学内容：**  6.1概述  6.2催化氢化  6.3 化学还原  6.4 电解还原  **教学重点：**  不同官能团还原的难易、催化氢化反应历程、常用催化氢化催化剂的性能及适用范围、非均相催化氢化过程的主要影响因素、各种化学还原法的特点和适用范围  **教学难点：**  理解非均相催化氢化和各类化学还原的反应历程  **考核要点：**  1. 非均相催化氢化的反应特点、反应历程、催化剂的结构特点和常用催化氢化催化剂的性能及适用范围。  2. 非均相催化氢化过程的主要影响因素、各类化学还原方法的反应特点、适用范围。 | |
| **教学过程：**  § 6.1 概述  介绍还原反应的定义，常用的还原方法—催化氢化、化学还原和电解还原，以及还原反应的工业意义。  1、加氢还原；  2、化学还原：  (1)用金属和金属盐（Fe、Zn、Sn、SnCl2、TiCl3等）；  (2)硫化物和亚硫酸盐（Na2S、NaHS）；  (3)连二亚硫酸盐；  (4)金属氢化物（NaBH4、LiAlH4）；  (5)肼；  (6)有机化合物（甲酸、葡萄糖、草酸等）  3、电解还原。  § 6.2 还原反应历程  讲授还原反应的四种历程—电子传递历程、传递氢离子的还原、由亲核试剂传递一对电子的还原和加氢还原，并举例说明。  § 6.3 加氢反应  § 6.3.1 反应历程  联系有机化学的烯烃加成反应，讲授非均相加氢反应的反应历程。  非均相加氢还原常常是气－液－固多相反应。  （1）被氢化物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。  § 6.3.2 反应动力学  采用硝基物的加氢还原为例的方式讲授加氢反应速度与反应动力学之间的关系。  § 6.3.3 影响加氢反应的因素  分别讲授选择性、底物结构、催化剂类型、溶剂、反应条件等对加氢反应的速度与还原深度的影响。  1.被氢化物的结构和性质  ①官能团不同，发生化学吸附能力不同。  ②相同官能团，空间位阻效应不同，靠近活性中心能力不同，其氢化反应活性不同。   1. 催化剂   催化剂类型根据被氢化物及反应设备条件等选择。一般在低压氢化时、有毒物质存在时或要求反应速度较大时，催化技用量较大。催化剂的活性随溶剂的极性的增加而增大。  § 6.4 加氢催化剂  § 6.4.1 概述  介绍加氢催化剂的种类及其适用范围。  § 6.4.2 催化剂的制备  讲授典型催化剂的制备方法，及制备条件与催化剂活性之间的关系。  不同金属－活性炭型催化剂对硝基苯加氢的活性顺序是：铂>钯>铑>镍。在贵金属中，钯的价格相对较低，工业上应用较多。特点：可在常压或低压下进行反应。单一贵金属催化剂虽然活性较高，缺点是有时其选择性并不理想，因此可向单一催化剂中加入少量其它组分以改善催化剂的综合性能。  **※为什么加氢的硅金属催化剂多使用活性炭作为载体？**  **核心为：在氧气条件下碳能够完全转变为二氧化碳有助于贵金属的回收。**  § 6.4.3 催化剂的用量  介绍常用催化剂在还原反应中的用量，以及使用催化剂的过程中所学要注意的因素。  一般来说，反应速度随催化剂浓度的增加而增加，但当浓度超过一定界限后，反应速度的增长率逐渐缓慢。  § 6.4.4 加氢工艺  采用举例的方式讲授液相加氢工艺和气相加氢工艺的工艺条件和过程、优缺点及适用范围。  § 6.5 化学还原法  § 6.5.1 概述  介绍化学还原法的定义和优缺点。  § 6.5.2 金属还原  讲授在电解质存在下常用的金属还原剂的种类、反应历程和适用范围，并介绍了克莱门森还原法，提问学生有机化学的知识点，并讨论。  从理论上讲，电动势排在氢以前的金属，在一定条件下都可作为还原剂，如锂、钠、钾、钙、镁、锌、铁等。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：  § 6.5.3 硫化碱还原  讲授常用的硫化碱还原剂物质、反应历程及反应实例。  优点：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：收率一般稍低，废水处理比较麻烦。  § 6.5.4 金属氢化物还原  讲授常用的金属氢化物还原方法、常用的还原剂及适用范围。  选择性好，副产物少，反应速度快，条件温和，并且收率高。最常用的是LiAlH4、NaBH4和KBH4，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。  § 6.6 电解还原  讲授电解还原的定义、方法及优缺点，影响电解还原反应速度的因素。  优点：原料价廉、流程短、选择性好、污染小、反应条件温和。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：讨论有机化学中学到的还原反应的例子，连贯知识点。  课后作业：章后1、5、6、8题 | |
| **课前准备：**  复习有机化学中学到的还原反应 | |
| **参考资料**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000，还原反应 | |
| **备注：**还原反应的部分内容在有机化学已经讲过，这章注重理论知识的学习和知识点的系统化和有机化。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.7 氧化反应** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解空气氧化、化学氧化的含义及各自的优缺点。  2. 理解液相空气氧化的反应历程。  3. 掌握液相催化氧化和气相催化氧化的特点及应用范围、液相催化氧化的主要影响因素。  4. 掌握锰化物、铬化合物、硝酸、过氧化物等化学试剂氧化法的特点和用途。  **教学内容：**  7.1 概述  7.2 催化氧化与催化脱氢  7.3 化学氧化法  7.4 电解氧化  **教学重点：**  空气液相氧化的反应历程和主要影响因素、空气的气-固相接触氧化特点和各类化学氧化法的特点及应用  **教学难点：**  理解空气液相氧化的反应历程及其主要影响因素  **考核要点：**  1. 液相空气氧化的反应历程。  2. 液相催化氧化和气相催化氧化的特点及应用范围、液相催化氧化的主要影响因素。  3. 锰化物、铬化合物、硝酸、过氧化物等化学试剂氧化法的特点和用途。 | |
| **教学过程：**  § 7.1 概述  介绍氧化反应的定义，简述常用的氧化反应类型。  1、在催化剂存在下用空气或O2进行的催化氧化(1)空气能使烃类发生缓慢的氧化，这种现象称为自动氧化，属于游离基历程(自由基历程)。加入催化剂或引发剂能促进氧化发生。(2)特点：加入催化剂后，用空气或O2作氧化剂进行催化氧化，不仅反应速度加快，而且反应选择性提高，由于催化氧化不消耗化学试剂，此外还具有生产能力大，对环境污染小，适用范围广等特点。  2、利用化学试剂进行的化学氧化 (1)优点：选择性较高，多在液相中进行，反应温度低，操作简便易于控制，方法成熟。(2)不足：消耗较贵的化学氧化剂，多为间歇操作，因而设备生产能力低，三废较多，产物分离较困难。  3、在电场作用下，发生在电解池里正极上的电解氧化  § 7.2 催化氧化与催化脱氢  § 7.2.1 催化氧化  讲授液相催化氧化的反应历程，影响反应速度和产品纯度的各种因素，液相催化氧化的适用范围，并举例芳环侧链及环烷烃的液相催化氧化反应。  将空气或O2通入带有催化剂的液态反应物中进行的氧化反应。  特点:反应温度低(一般为100~250℃)，选择性较好，适用范围较广。  § 7.2.2 气相催化氧化  讲授气相催化氧化的反应历程，催化剂的种类及组成，以及气相催化氧化的适用范围。  将空气或O2与反应物蒸气混合后通过固体催化剂来制取氧化产物。  特点：反应介质无腐蚀性（仅用催化剂、空气或O2、反应物），反应速度快，易于实现连续化和自动化生产，特别适合于大规模工业生产。  § 7.2.3 催化脱氢  讲授催化脱氢的定义及在工业上的应用，影响反应速度的因素。  § 7.3 化学氧化  § 7.3.1 概述  介绍化学氧化的定义和常用氧化剂的种类，提问学生有机化学中用到的氧化剂，并讨论。  ①通用氧化剂: 氧化能力强，选择性差，可氧化多种基团，称通用氧化剂。如KMnO4、Na2Cr2O7等。  ②专用氧化剂: 只能氧化某种基团，而对其他基团没影响，反应选择性较高，称之专用氧化剂。如CrO3－吡啶络合物、四乙酸铝、异丙醇铝/丙酮、高碘酸。  化学试剂氧化具有选择性好，过程简单，方便灵活等优点，适于小吨位产品的生产。  § 7.3.2 锰化合物氧化剂  以高锰酸钾和二氧化锰为例，讲授它们在不同条件下的氧化能力及反应历程，并举例说明。  KMnO4是一种很强的化学氧化剂，在碱性、中性和酸性介质中都能起氧化作用。随PH不同其氧化能力也不同：酸性介质最强、碱性介质中次之，中性介质中最弱。  § 7.3.3 铬化合物氧化剂  以重铬酸钠和三氧化铬-吡啶复合物为例，讲授它们在不同条件下的氧化能力、选择性及反应历程，并举例说明。重铬酸钠在各种浓度的硫酸中（即酸性条件下）使用均具有强氧化性。  § 7.3.4 硝酸氧化剂  讲授不同浓度的硝酸氧化剂的氧化能力、选择性及反应历程，并举例说明。  主要用于将芳环或杂环的侧链烷基，脂肪族醛酮、脂环酮和醇等氧化为羧酸。也可用于将酚、氨基酚、蒽、氢醌等氧化成醌。优点：反应液中无残渣，价格低廉，工艺简单，收率高。缺点：反应剧烈，选择性不高，副反应较多（如硝化、酯化和自身分解等），而且腐蚀性很强。  § 7.3.5 次卤化物氧化剂  以次氯酸钠和过碘酸为例，讲授它们的氧化反应的选择性、反应历程及适用范围，并举例说明。  次氯酸钠是用作氧化剂的含卤化合物中常用的一种，其氧化性较弱，通常在碱性溶液中进行氧化反应。  § 7.3.6 过氧化物氧化剂  以过氧化氢和有机过酸为例，讲授它们在选择性、反应历程及适用范围，并举例说明。  有机过酸有利于羰基与其邻位C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。可将烯烃双键氧化成环氧化合物或邻羟基化合物，将胺及含氮杂环化合物氧化成相应的氧化物，将硫醚氧化成亚砜或砜，对芳烃则氧化为酚。  § 7.3.7 其它氧化剂  讲授四乙酸铅、异丙醇铝-丙酮的氧化反应历程、选择性及适用范围，并举例说明。  § 7.4 应用  以醛和酮的制备为例讲授氧化反应的应用，介绍了利用氧化反应制备醛和酮的方法，常用的氧化剂的种类、选择性和适用范围。  § 7.5 电解氧化  § 7.5.1 概述  介绍电解氧化的定义、优缺点及适用范围。  § 7.5.2 影响因素  讲授氧化反应速度的影响因素。  § 7.5.3 氧化方法  讲授直接电解氧化和间接电解氧化的定义、优缺点和适用范围。  (1）直接电解氧化：指在电解质存在下，选择适当的材料为阳极，并配以辅助电极为阴极，化学反应直接在电解槽中发生。设备及工序均较简单，但不易找到合适的氧化条件。  （2）间接电解氧化：指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。化学反应与电解反应不在同一设备中进行。一些直接电解氧化不易解决的问题，可通过这种方法解决。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析、讨论与探究法 | |
| **课业内容：**  课堂讨论：提问有机化学中学到的氧化反应，知识联系。  课后复习：复习还原反应，对比理解知识点。  课后作业：章后1、3、15、16、题。 | |
| **课前准备：**  复习有机化学的氧化反应内容。 | |
| **参考资料**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000 | |
| **备注：**  氧化反应和还原反应是相伴相生的，注意知识点的对比讲解。 | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.8 烷化与酰化** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解N-烷化、O-烷化及芳环C-烷化的含义及用途、常用烷化剂的特性。  2. 理解各类烷化反应的反应历程。  3. 掌握用烯烃、卤烃、醇、环氧烷等为烷化剂的N-烷化、O-烷化以及芳烃C-烷化的反应特点及常用催化剂。  4. 了解C-酰化、N-酰化和O-酰化的含义和用途。  5. 理解常用酰化剂酰化能力的强弱、芳烃C-酰化和N-酰化反应历程、酯化反应的特点和反应历程及动力学。  6. 掌握芳烃C-酰化的主要影响因素和常用催化剂。  **教学时数：**5学时  **教学内容：**  8.1 概述  8.2 烷化反应的类型及烷化剂  8.3 取代烷化  8.4 加成烷化  8.5 缩合还原烷化  8.6 酰化剂及反应历程  8.7 用羧酸的酰化  8.8 用酸酐的酰化  8.9 用酰氯的酰化  8.10 用其他酰化剂的酰化  8.11 酰化剂的水解  **教学重点：**  1. N-烷化、O-烷化和芳环上C-烷化的反应历程及反应特点、常用的烷化剂和各类烃化反应的应用  2. 常用酰化剂酰化能力的强弱、N-酰化和芳环上C-酰化的反应历程及反应特点、各类酰化反应的方法和应用  **教学难点：**  1. 理解各类烃化反应的反应历程  2. 理解各类酰化反应的反应历程  **考核要点：**  1. 理解各类烃化反应的反应历程。  2. 掌握用烯烃、卤烃、醇、环氧烷等为烷化剂的N-烷化、O-烷化以及芳烃C-烷化的反应特点及常用催化剂。  3. 常用酰化剂酰化能力的强弱、芳烃C-酰化和N-酰化反应历程、酯化反应的特点和反应历程及动力学。  4. 芳烃C-酰化的主要影响因素和常用催化剂。 | |
| **教学过程：**  § 8.1 概述  介绍烷化和酰化反应的定义及工业意义。  § 8.2 烷化的类型及烷化剂  简述烷化反应的三种类型—取代型、加成型和缩合-还原型的反应过程，以及它们常用的烷化剂的种类。  1、取代型烷化剂这类烷化剂主要有醇、醚、卤烷和强酸的酯类。  2、加成型烷化剂主要是烯烃衍生物和环氧化物。  3、缩合－还原型烷化剂主要是醛和酮。  § 8.3 取代烷化  § 8.3.1 用醇或醚进行烷化  讲授采用醇或醚作烷化剂的反应历程，以液相烷化反应为例讲述烷化反应的工艺过程、催化剂种类及活性等。  醇的烷化反应能力低，只有在催化剂存在下反应才能顺利进行，而且用醇进行的烷化反应是可逆的。  § 8.3.2 用卤烷或酯进行烷化  讲授胺类用卤烷或酯作烷化剂的发生烷化反应的历程及动力学过程，以及常用烷化剂的种类及适用范围。  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。  卤烷的反应活性顺序是： RI > RBr > RCl 同系物的反应活性随碳链增长而减弱。  § 8.3.3 用卤烷或酯进行羟基和巯基的烷化  讲授用卤烷或酯作烷化剂与羟基和巯基发生烷化反应的历程及常用烷化剂的种类及适用范围。  § 8.4 加成烷化  § 8.4.1 用丙烯酸衍生物进行烷化  讲授以丙烯酸衍生物作烷化剂的反应历程，并举例说明。  丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醛都是乙烯分子中连接一个吸电子基团的化合物，吸电基使双键极化，从而使β-碳原子可参加氨基和羟基的亲电加成。  § 8.4.2 用环氧化物进行烷化  讲授环氧化物的特性及用作烷化剂时的反应历程，并环氧化物对醇、酚、胺及酰胺的烷化为例，讲授了具体的反应过程、产物组成及注意事项。  用环氧化物烷化，可以碱催化或酸催化，有些胺类烷化也可不用催化剂，碱催化剂有氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠和醇钾；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取代；而从环氧化物角度，则属于官能团对环氧化物的亲核取代。  § 8.5缩合还原烷化  以醛和酮为例，讲授缩合还原烷化的反应历程，常用还原剂种类，并举例说明。  § 8.6 酰化剂及反应历程  § 8.6.1 概述  介绍酰化反应的定义及研究酰化反应的目的。  § 8.6.2 酰化剂  介绍常用的酰化剂的种类。  酰化剂用AcZ表示。其中：  (1)酸类，Z=OH，如甲酸、乙酸、2-羟基-3-萘甲酸；  (2)酸酐，如乙酸酐、丙酸酐、邻苯二甲酸酐；  (3)酰氯，Z=Cl，如乙酰氯、苯甲酰氯、对甲苯磺酰氯、光气、三聚氯氰等；  (4)其它：如弱酸的酯类、酰胺类、乙烯酮以及二乙烯酮等。  § 8.6.3 反应历程  讲授酰化反应的反应历程、酰化剂的活性及被酰化物的结构性质对酰化反应的影响。  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，酰基部分正电荷越大。  § 8.7 用羧酸的酰化  讲授用羧酸作酰化剂的优缺点、适用范围及实例说明。  (1)优点：羧酸与羧酸酐和羧酰氯相比，是最便宜最常用的酰化剂。(2)缺点：羧酸的反应能力不如酸酐和酰氯，而且用羧酸酰化是可逆过程。  § 8.8 用酸酐酰化  讲授用酸酐酰化的反应特点，以及酸酐酰化胺类和酚类的产物组成、催化剂等，并举例说明。  酸酐是比酸活性高的酰化剂，但价格要比酸贵，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并在特殊条件下生产。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。  § 8.9 用其它酰化剂酰化  讲授三聚氯氰（三聚氟氰）、光气、弱酸的酯、二乙烯酮和酰胺的酰化反应，反应特点，适用范围及实例。   * 三聚氯氰在合成活性染料的意义？   相对于传统染料，染料与织物多依靠范德华力进行相互作用，利用三聚氯氰开发的活性染料（Reactive dyes）具有高牢度，并具有高的截然率。（三聚氯氰的发明者是大连理工大学的侯毓汾先生，适当展开人物介绍）  § 8.10 酰化物的水解  讲授酰化物在酸性和碱性条件下的水解过程、优缺点及适用范围，并联系生产实际举例说明。  (1)碱性水解  优点：对设备腐蚀性小；  缺点：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。  (2)酸性水解  缺点：稀酸对设备的腐蚀较严重；  优点：产物在酸性条件下较稳定。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析 | |
| **课业内容：**  课前复习：对比复习烷化反应和酰化反应内容。  课后作业：章后烷化6、20题，酰化4题。 | |
| **课前准备：**  复习有机化学中的烷化反应知识。 | |
| **参考资料**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000，烷化反应、酰化反应 | |
| **备注：** | |

|  |  |
| --- | --- |
| **7.9 重氮化** | |
| **授课时间：** | **授课地点：**厚德楼多媒体教室 |
| **教学目标：**  1. 了解重氮化和重氮盐的反应的含义及应用。  2. 理解重氮化的反应历程、反应条件和重氮盐的结构。  3. 掌握各类芳伯胺衍生物的重氮化方法及重氮盐的反应和用途。  **教学内容：**  9.1 概述  9.2 重氮化反应历程  9.3 重氮化过程检测分析  9.3 重氮化合物的性质  9.4 重氮化方法  **教学重点：**  重氮化的反应历程、反应条件和重氮盐的结构及重氮盐的反应和用途  **教学难点：**  理解重氮化的反应历程和反应条件  **考核要点：**  1. 重氮化和重氮盐的反应的应用。  2. 重氮化的反应条件和重氮盐的结构。  3. 各类芳伯胺衍生物的重氮化方法及重氮盐的反应和用途。 | |
| **教学过程：**  § 9.1 概述  介绍重氮化反应的定义及重氮化反应在工业上的应用。  § 9.2 重氮化反应历程  讲授常用的重氮化试剂、常用溶剂以及重氮化反应的历程。  重氮化反应的第一步是在伯胺的氮原子上引入亚硝基，即发生N-亚硝化反应。最常用的重氮化试剂是亚硝酸钠和盐酸（有时是氢溴酸），以及亚硝酸钠和浓硫酸。也有时是在有机溶剂中进行反应，采用亚硝酸烷酯或四氧化二氮作重氮化试剂。  § 9.3如何重氮化过程检测分析  如何确定亚硝酸钠的加入量，利用埃里希试剂对对其中芳胺的分析方法和原理。  § 9.4 重氮化合物的性质  讲授重氮盐的物化和不同因素对重氮盐稳定性的影响。  § 9.5 重氮化方法  § 9.5.1 芳胺的一般重氮化方法  介绍芳胺的重氮化方法的优缺点，芳胺结构对重氮化反应的影响等。  (1)所用原料应纯净且不含异构体，至于颜色稍深则影响不大。  (2)由于重氮化反应是定量进行的，亚硝酸钠用量不足或过量均严重影响产品质量，因此必须事先进行纯度分析。  (3)重氮化是放热反应，强烈搅拌是必需的，以利于传热和传质。  (4)重氮化合物对热和光都极不稳定，因而必须防止受热或避免光照。  环上不含较多强吸电子基团和含供电子基团的芳胺，如苯胺、甲苯胺、氯苯胺、烷氧基苯胺及硝基苯胺等，均可按此法重氮化，  § 9.5.2 重氮化方法  讲授弱碱性胺类、芳二胺、氨基酚类的重氮化方法，并举例说明。 | |
| **教学方法：**  课堂讲授、案例分析 | |
| **课业内容：**  课堂复习：复习重氮化反应知识点  课后作业：章后1、2、3题 | |
| **课前准备：**  课前预习重氮化反应。 | |
| **参考资料：**  张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000，重氮化反应 | |
| **备注：** 重点掌握芳胺的鉴定原理。 | |

1. **课程要求**

8.1学生自学要求

本课程所学的单元反应的基本原理内容比较抽象，要求学生课前按规定复习相关章节的内容，并提前预习要学的章节内容。

8.2课外阅读要求

要求学生阅读参考资料进行对比学习，另外再查找一些精细化工产品的生产实例对照所学知识进行理解。

8.3课堂讨论要求

在安排有讨论环节的课程前，要求学生课前根据题目认真做好准备工作，在讨论课上仔细思考，积极踊跃的发言，发挥自己的主观能动性，能够把知识活学活用，理论联系实际。

8.4课程实践要求

本课程主要讲述精细化工工艺学方面的理论知识，在实验中心会安排精细化工方面的专业实验。

**9．课程考核**

9.1出勤（迟到、早退等）、作业、报告等的要求

本课程通过如下方式对学生的上课情况进行考核：不定期点名（病假或事假必须提供书面的请假条）；严禁迟到和早退（如错过点名则按旷课处理）；课堂提问（不记录成绩）；每章提交一次作业，作业必须做在作业纸上，用钢笔或圆珠笔按一定规格书写，要求字迹清楚，条理清晰，独立思考，不照搬照抄答案。

9.2成绩的构成与评分规则说明

课程的成绩由平时成绩、期中成绩和期末卷面成绩构成。

平时成绩由以下几个方面构成：学生的出勤情况：旷课一次扣5分、迟到或早退一次扣2分；作业的情况：作业不交一次扣5分，作业的质量教师按“A”、“B”、“C”、“D”、“E”五级记分登记作业情况，期末相应按“100”、“90”、“80”、“70”、“60”计算的平均分记作作业成绩。

期中成绩：随堂考试，对第二章的重难点内容进行考核（算入平时成绩）

期末成绩：卷面考试的成绩。

学生考核以期末的开卷笔试和平时成绩进行评定课程成绩。

课程成绩=卷面成绩\*60%+平时成绩\*40%

9.3考试形式及说明

学办统一安排考试时间及地点，考试及补考均采用开卷的方式，卷面满分100分，考试时间120分钟。试题为A、B卷，其中A卷或B卷作为补考试卷。课程总评成绩少于60分为不及格，需参加补考，补考成绩仍然不及格的，需要重修本课程。

**10．学术诚信**

10.1考试违规与作弊

学生必须遵守以下考场纪律：

一、学生必须持身份证或学生证参加考试。凡无证件或证件不齐者不能参加考试。

二、学生必须按时进入考场。迟到30分钟以上者不得入场，该门课程作旷考处理。凡旷考课程，不能参加补考。

三、学生进入考场后，必须在《四川轻化工大学学生考试签到表》上签字。

四、除教师指定必须携带的考试工具和笔墨外，学生不得自带其它学习用具、纸张和书籍进入考场；不得带手机、传呼等通信工具进入考场。

五、考生进入考场后，要按监考教师指定的编号就座，拒不按监考教师安排座位就坐的，取消其考试资格。考生不服从监考人员管理，无理取闹，扰乱考场秩序，威胁监考人员人身安全，取消其考试资格，并根据其情节，给予相应的纪律处分。

六、学生拿到试卷后，必须首先填写自己的姓名、班级及考试课程名称。学生对试题有疑问，可举手发问，并注意保持考场肃静。

七、学生必须严格遵守考试纪律，考场内不得传递任何物品（包括纸、笔、计算器等），不准出现夹带、交头接耳、窥视与考试有关的书籍（含笔记）或他人试卷、互换试卷、传递或互对答案、利用现代通讯工具传递考试或与考试有关的内容及信息、代替他人考试、为他人作弊提供方便及其它舞弊行为。

八、凡考试违纪者，违纪课程成绩以“零”分记载，并给予全院通报批评；凡考试作弊者，该门课程成绩以零分记载，并视情节给予纪律处分，直到开除学籍。对于充当“枪手”替他人考试和雇佣“枪手”替考的作弊者，直接给予开除学籍处分。

九、学生未交卷不得离开考场。中途离开考场者，作交卷处理。

十、提前交卷的学生，不得在考场附近谈话或逗留，妨碍他人考试。考试完毕，必须将试卷交给监考教师，以防试卷丢失。考生将试卷带出考场,或故意撕毁试卷,其学科成绩记以“零” 分记载，并根据其情节，给予相应的纪律处分。

学生严禁考试违纪或考试作弊。考试违纪或作弊者按：四川轻化工大学学生考试违纪和作弊处理办法处理。

**11．课堂规范**

一、学生进入教学楼和教室须着装整洁、得体，不准穿拖鞋、超短裙或其他不庄重的服饰进入教室。

二、学生每堂课需提前5分钟到达上课地点做好上课准备。不得迟到、早退、旷课，请假必须向教师出示请假条。

三、学生上课前要向老师致礼，要遵守课堂纪律，服从教师的课堂管理。

四、学生上课必须关闭手机等通讯工具。上课期间不得接听电话、会客，不得随意离开教室，同时在上课时间不得玩游戏。

五、学生上课要认真听课，不交头接耳，不吃东西，不做与课堂教学无关的事情；要积极参与课堂讨论，积极提问或发言，讨论发言必须使用普通话，配合教师搞好教学，认真完成教师布置的教学任务。

六、旁听生、进修人员应携带教务处发给的听课证进入指定教室听课，并遵守课堂纪律。

**12．课程资源**

12.1教材与参考书

教材：

[1] 唐培堃.《精细有机合成化学及工艺学》. 化学工业出版社. 2006.

参考书：

[1] 姚蒙正，程侣柏，王家儒.《精细化工产品合成原理》.中国石化出版社，2003.

[2] 陈金龙，《精细有机合成原理与工艺》. 中国轻工业出版社，1992

[3] 张铸勇，《精细有机合成单元反应》. 华东理工出版社，2000

[4] 徐寿昌，《有机化学》第二版. 高等教育出版社，2005

[5] 唐培堃，《精细有机合成化学及工艺学学习指南》. 天津大学出版社，2003

[6] 蒋登高等，《精细有机合成反应及工艺》. 化学工业出版社，2001

[7] 王利民、田禾，《精细有机合成新方法》. 化学工业出版社，2004

[8] 王利民、邹刚，《精细有机合成工艺》. 化学工业出版社，2008

12.2专业学术专著

[1杨锦宗，《工业有机合成基础》，中国石化出版社，1998

12.3专业刊物

本课程主要相关的中文专业期刊包括《精细化工》、《精细化工中间体》等。

12.4课外阅读资源

中国知网，美国化学会期刊，英国皇家化学会期刊

**13．教学合约**

13.1阅读课程实施大纲，理解其内容

请同学认真阅读《精细化工工艺学》实施大纲，注重理解课程内容。

13.2同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望

精细化工工艺学是应用化学专业精细化工类专业必修课，主要为了将来学生对精细化工产业的认识。为了达到教学效果，学生应该遵守《精细化工工艺学》课程实施大纲中阐述的标准和期望。