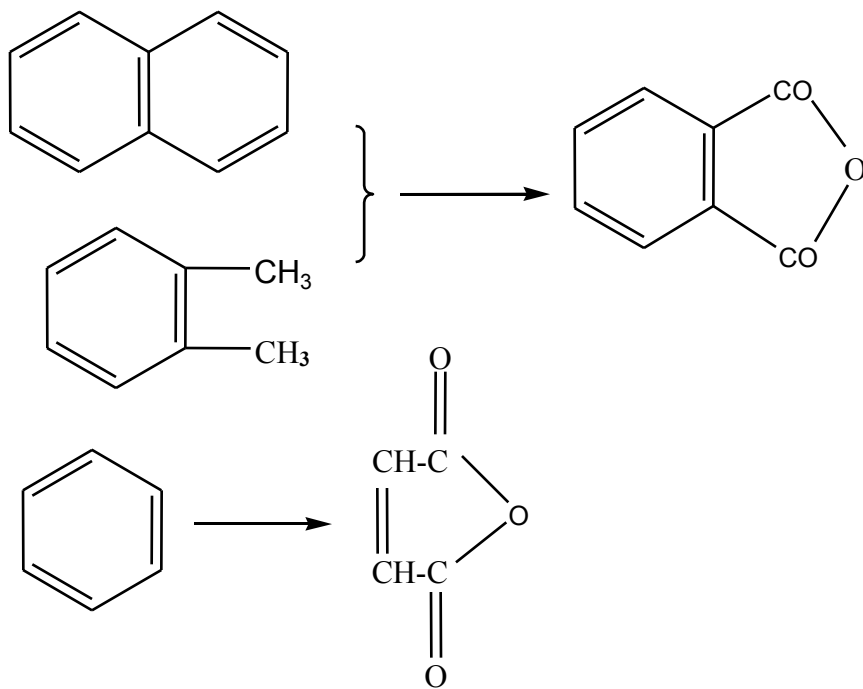
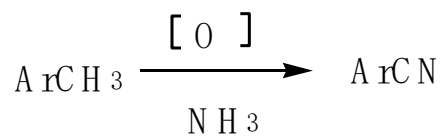
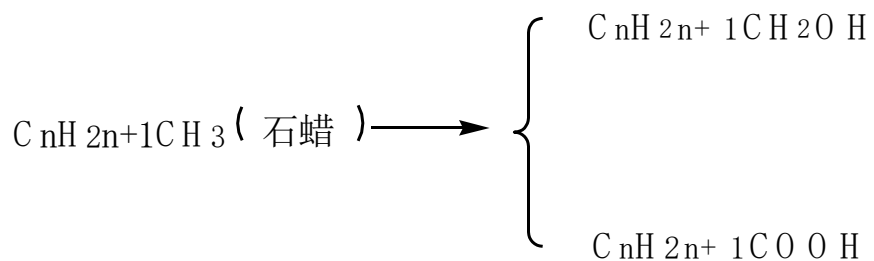
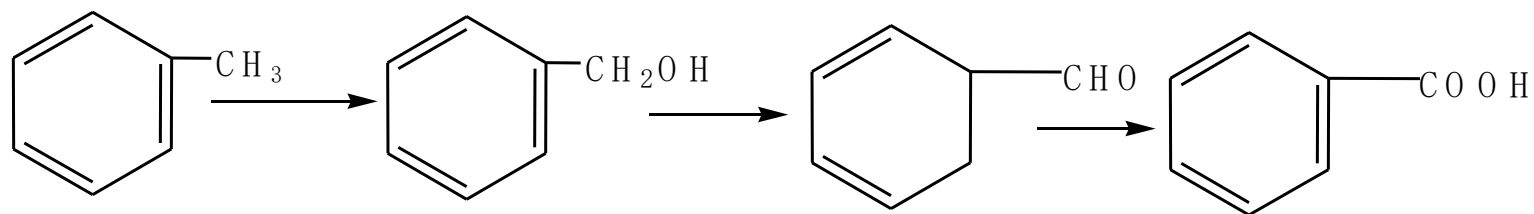
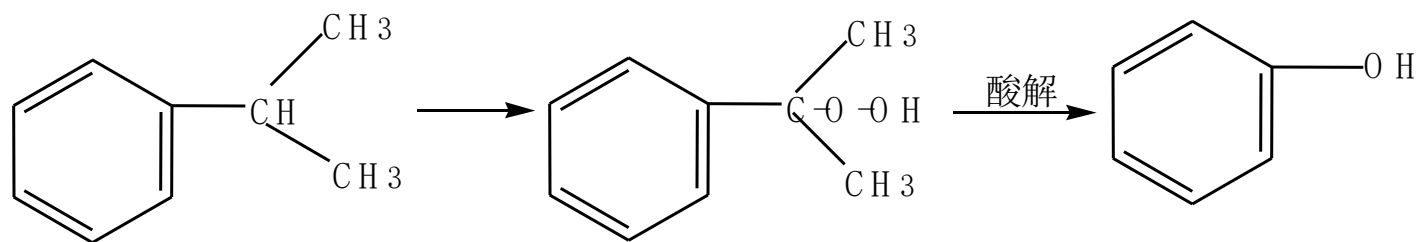
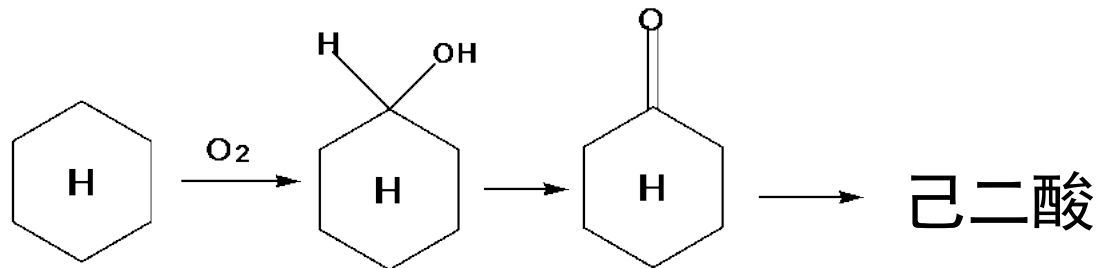


关于精细有机合成 氧化

8.1 概述

氧化反应在有机合成中是常用的一类重要反应，涉及到很多产品的合成。





氧化反应的分类，根据所用氧化剂和氧化工艺主要分三类：

1. **空气催化氧化**：工业上用得最多，尤其是大吨位品种多采用这种方法。该法使用廉价空气作氧化剂，不消耗化学氧化剂，对环境污染小，根据反应温度及反应物聚集状态分为**液相氧化**、**气相氧化**。
2. **化学试剂氧化**：适用面广，特别适用于小吨位产品的生产，常用氧化剂有无机的高价化合物 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaClO_3 、 HNO_3 、 H_2O_2 ；有机过氧化物，硝基化合物，亚硝基化合物等。
3. **电解氧化**：在电能作用下进行的反应，能得到专一选择性产物（控制电压、选择电极）分为直接电解和间接电解氧化两类，目前应用不是很广泛。

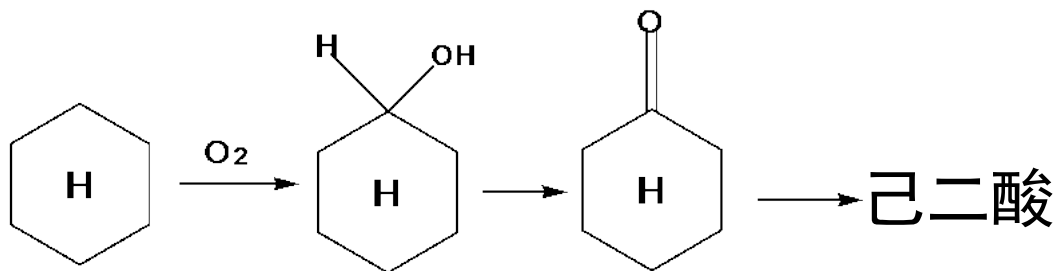
8.2 液相催化氧化

液体有机化合物在催化剂作用下通空气进行的氧化反应。

应用的对象：烷烃(包括直链烷烃、环烷烃)及芳烃侧链的烷基氧化。

烷烃氧化深度不同可得到醇、醛、酮、羧。对直链烷烃来说，低C的采用气相催化氧化，高C烷烃一般采用液相催化氧化制高C脂肪酸或高C脂肪醇。高C醇是表面活性剂的重要原料，高C脂肪酸用于制肥皂、抗冻剂、增塑剂、泥浆和混凝土的添加剂。

环烷烃氧化：



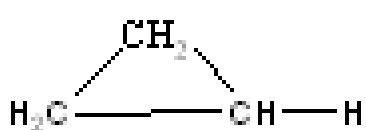
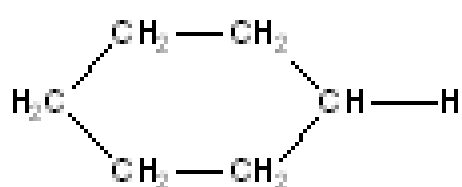
甲苯、异丙苯氧化也属于此类反应。液相催化氧化工艺过程应用广泛。

8.2.1 氧化反应历程

是自由基历程，分为三个阶段，即自由基引发，链的传递，链的终止。**关键是自由基引发**，一旦生成自由基，传递很快。

分子均裂形成自由基的难易用键的离解能来衡量。下表给出键的离解能：

键的离解能 D

键	D kJ/mol	键	D kJ/mol
$\text{O} \equiv \text{O}$	494	$\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	356
$\text{H}-\text{H}$	435	$(\text{C}_4\text{H}_5)_3\text{C}-\text{H}$	314
CH_3-H	435	$\text{Cl}-\text{Cl}$	243
$\text{C}_4\text{H}_5-\text{H}$	435	$\text{Br}-\text{Br}$	193
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H}$	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	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$	335
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	381	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	285
	394	$\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_3$	301
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{H}$	356	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	301

各种C-H的离解能介于 435-314kJ/mol

C-C的离解能介于 368-301kJ/mol

而Cl₂ 是 243kJ/mol 、 O₂是 494kJ/mol

氯化反应是 $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}\cdot$

$\text{RH} + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HCl}$

$\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{RCl} + \text{Cl}\cdot$

而氧化反应是： $\text{RH} \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$

$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO-O}\cdot$

$\text{ROO}\cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{RO-OH} + \text{R}\cdot$

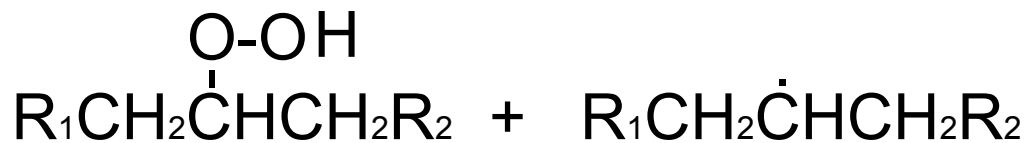
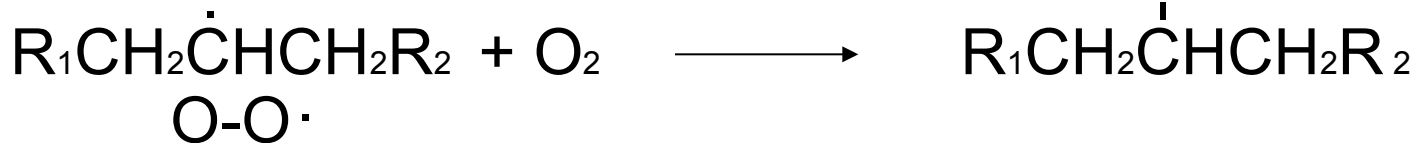
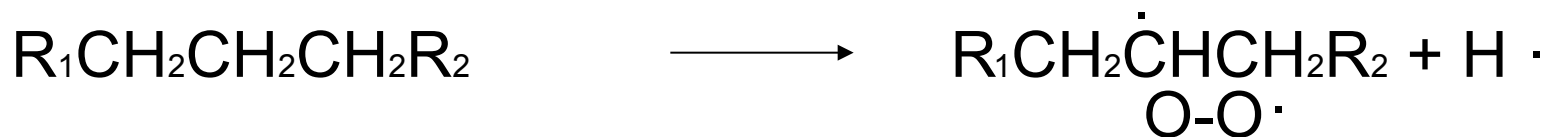
下面具体介绍石蜡氧化的反应历程：

石蜡氧化在各个位置C上的氢都有被取代的可能，但位置不同反应活性不同，仲C>伯C，即非端位C比端位C容易被氧化，而且从上表可见，C-C离解能与C-H离解能差异不是很大，所以还存在C-C断键问题。石蜡氧化是带分支的自由基反应，至今没完全搞清楚，一般认为包括三个阶段：

- 1.烷烃离解形成自由基，进一步转化为过氧化氢物；
- 2.过氧化氢物再离解得烷氧自由基，进一步转化为醇、酮；
- 3.酮被氧化成酸或羰基化合物。

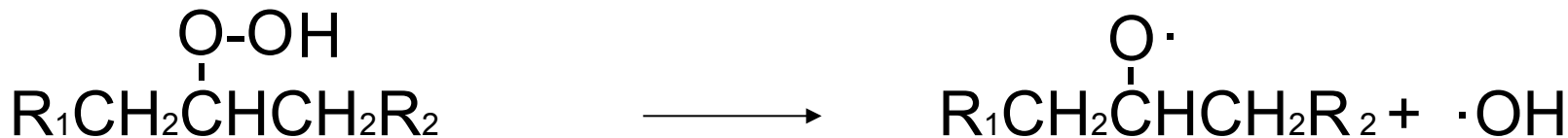
1. 过氧化氢物的生成

由于氧分子离解能较大，所以石蜡氧化的引发过程是烃类脱氢形成烷基自由基：



2. 过氧化氢物离解进一步反应得醇、酮

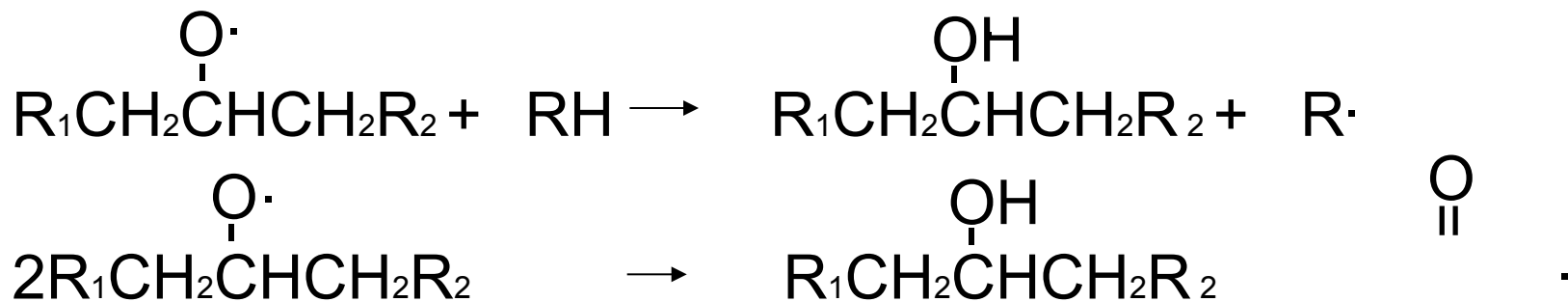
上述生成的过氧化氢物离解能很低(125—168 kJ/mol), 受热很容易离解成两个新自由基：



或催化分解:



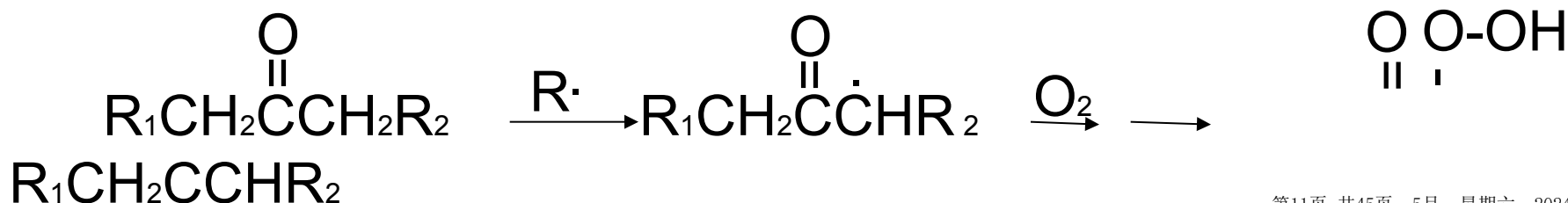
再进一步反应:



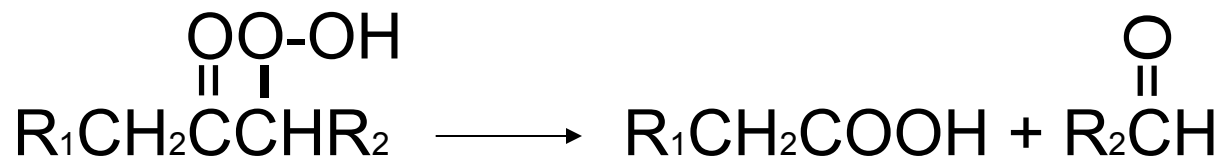
+R₁CH₂CCH₂R₂ 醇又可转化为烷氧基自由基, 然后再转化为酮。

3. 酮进一步氧化为酸

酮通过另一个自由基历程转化为酸, 由于烷基自由基是亲核的, 容易进攻酮分子中羰基邻位的C, 形成新的过氧化物:



然后C-C键断裂生成一分子酸和一分子醛：



4. 生成的酸有可能进一步被氧化成羧基酸、内酯、交酯、酮酸、二元酸等副产。

由此可见，在石蜡氧化液中除主产脂肪酸外，还含有未氧化的石蜡、醇、醛、酮等中间氧化物，以及过氧化副产物等。

8.2.2 石蜡液相氧化催化剂

烃类液相氧化催化剂的作用是引发自由基，一般采用可变价态的过渡金属，目前生产上石蜡氧化普遍采用**锰化合物作催化剂**，此外钴、铬、钼、铁、镍等金属也都可以。还有加入过氧化物，或采用 γ 射线照射引发的。

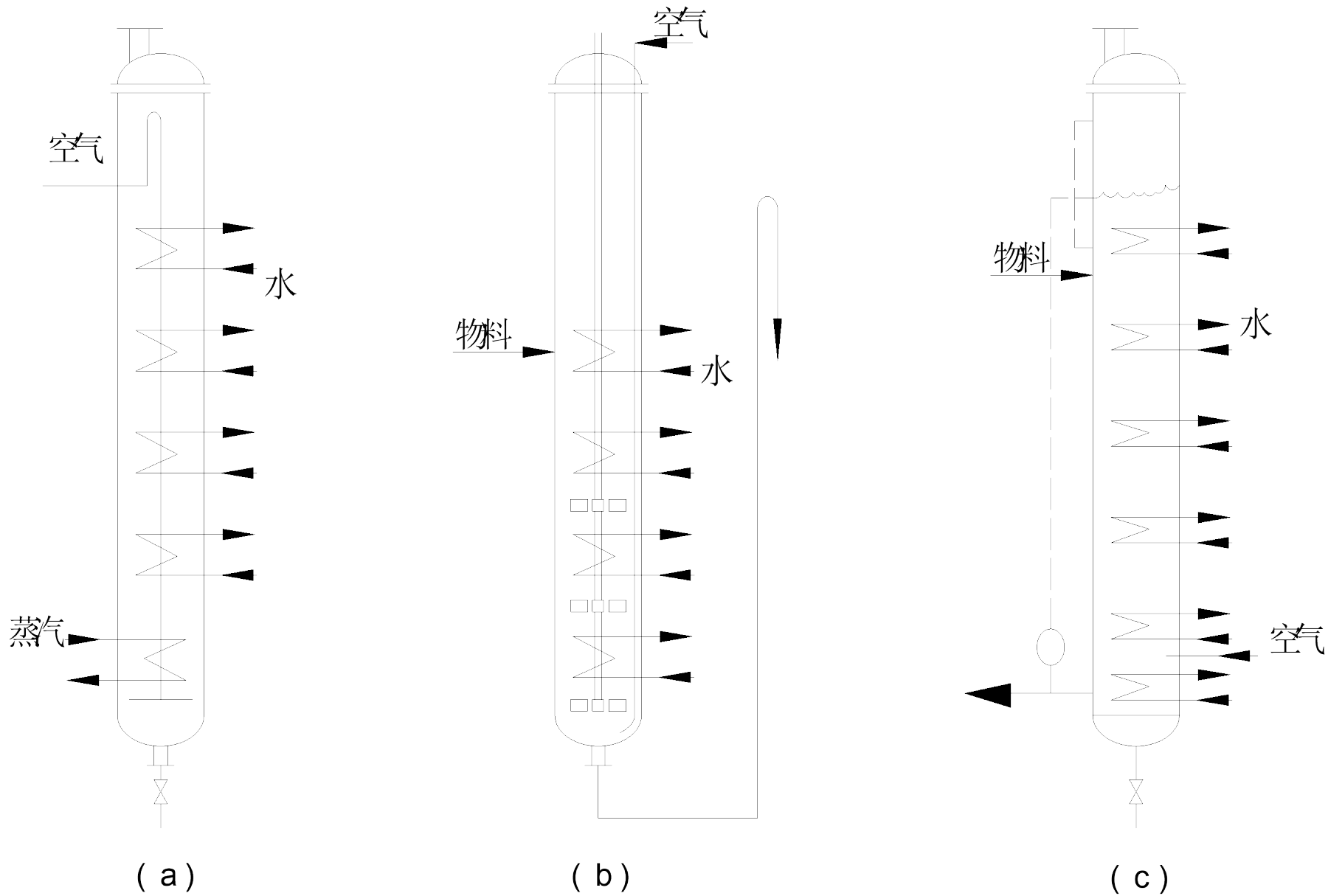
为进一步提高氧化速度，减少副反应发生，用过渡金属催化剂氧化时，还须加助催化剂钾或钠化合物。工业上多用**锰-钠、锰-钾催化剂**。锰的作用是通过电子得失引发烷基自由基生成，促进烷基过氧化物分解为烷氧自由基，在氧化过程中Mn价态发生改变；Na、K助催化剂的作用是加快主反应，抑制过氧化发生。

工业上使用方便，且效果很好的是 KMnO_4 ，但成本较高，现改用工业上回收的 $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnO_2 与 $\text{KOH}(\text{NaOH})$ ，催化剂用量要适中。

用其他过渡金属Co、Cr、Fe、Ni等催化剂研究工作也有人做，但在生产上尚未使用。

8.2.3 石蜡氧化工艺过程

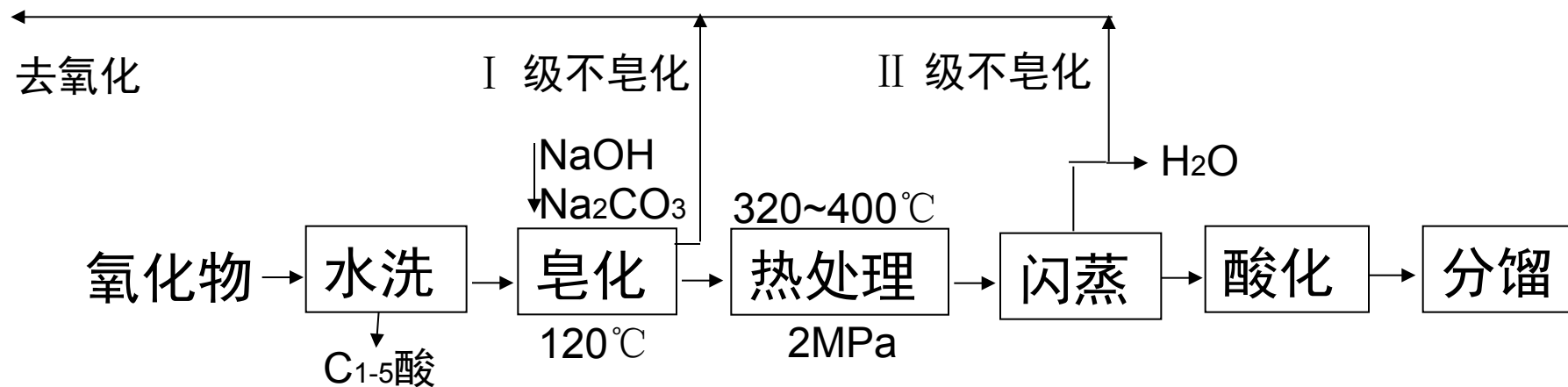
石蜡氧化过程可以采用间歇方法，也可采用连续方法。液相氧化属于非均相反应，反应是气-液或气-液-固多相催化过程，反应发生在相接触面上，必须考虑传质问题。另外，氧化时又有大量反应热放出，必须考虑传热问题，而且在反应初期引发阶段又需要加热，使温度保持在 130°C ，设计反应器应考虑这些要求。氧化器设计为釜式和塔式两种，下图为液相催化氧化反应器示意图，图（c）为塔式反应器，有加热和冷却用的蛇管，没有搅拌，传质通过空气鼓泡实现，在反应器下部有气体分布器，有时为了强化传质，使气-液接触更好，提高反应速度，可将分布器上小孔用喷嘴代替。在连续生产工艺中，反应的液体物料用泵强制循环。



图：液相催化氧化器示意图

石蜡氧化工艺过程中氧化部分并不是很复杂，但是由于氧化产物中副产较多，后处理过程复杂，其分离步骤有：

水洗 → 皂化 → 管式炉热处理 → 节流闪蒸 → 酸化 → 分馏



水洗：分出能溶解于水的C1-5低C脂肪酸，高C脂肪酸尚在有机相中。

皂化：120℃下加Na₂CO₃或NaOH使高C脂肪酸成Na盐溶于水中，部分酯水解为酸的钠盐溶于水中，称粗皂液在下层；水中不溶物在上层（包括未反应的石蜡、醇、醛、酯等，称Ⅰ级不皂化物）返回反应器重新氧化。

热处理：粗皂液中仍含有一部分氧化不完全的不皂化物，将其在压力，高温加热处理。

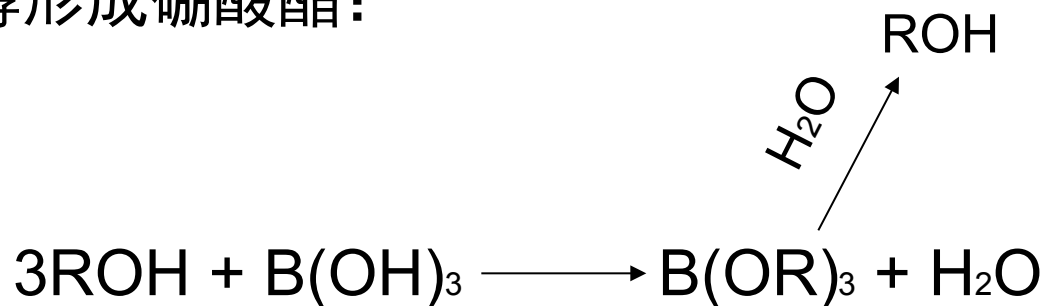
闪蒸：在汽液分离器中进行闪蒸，水和不皂化物被汽化，由分离器上口排出，冷凝为水+II级不皂化物，后者也送去重新氧化。

酸化：分离器下部的脂肪酸钠盐用 H_2O 溶解，再用 H_2SO_4 酸化，得粗脂肪酸，最后进行**蒸馏**分离出不同分子量脂肪酸。

为提高生产效率，采用连续氧化工艺，其优点是节省加料、出料时间，提高生产能力20%，主要问题在于氧化物料容易堵管，须采取适当措施解决。

8.2.4 石蜡氧化制脂肪醇

上面介绍的是石蜡氧化制脂肪酸，如果对氧化过程进行适当控制，可使氧化停留在醇这一步，是制高C脂肪醇的途径之一。由石蜡氧化制高C脂肪醇的条件是：①氧化剂空气量要小，所用空气是含氧3~4.5%（体积百分数）的**贫氧空气**；②使氧化停留在醇这一步，避免进一步氧化发生，需加**4~5%硼酸**，使得到的醇形成**硼酸酯**：



然后水解得醇。这种生产高C醇的方法还没有得到推广，在日、美、前苏联已实现工业化。

生产脂肪醇另有途径：

1.以天然油脂为原料，经酯交换，加氢得到；

2.以石油化工原料，低碳烯烃齐聚得 α -烯烃，羰基化，加氢制醇。

前者醇的质量好，工艺较简单，成本低；后者工艺复杂，定额高，能耗大，成本高，原料来源丰富。

8.2.5 芳环侧链烷基及环烷烃的液相催化氧化

这类氧化也是游离基历程，与直链烷烃氧化的不同之处是，这类氧化副反应较少，其原因在于：直链烷烃C上H的离解能较高，而且各个位置上离解能差异不是太大，都有被氧化的可能，氧化过程中伴随有C-C键断裂。而环烷烃和芳环侧链烷基上H的离解能相对较低，比较容易被氧化，而且分子上各个位置C的活性差异较大，所以这类氧化反应**位置选择性好，副反应较少**。

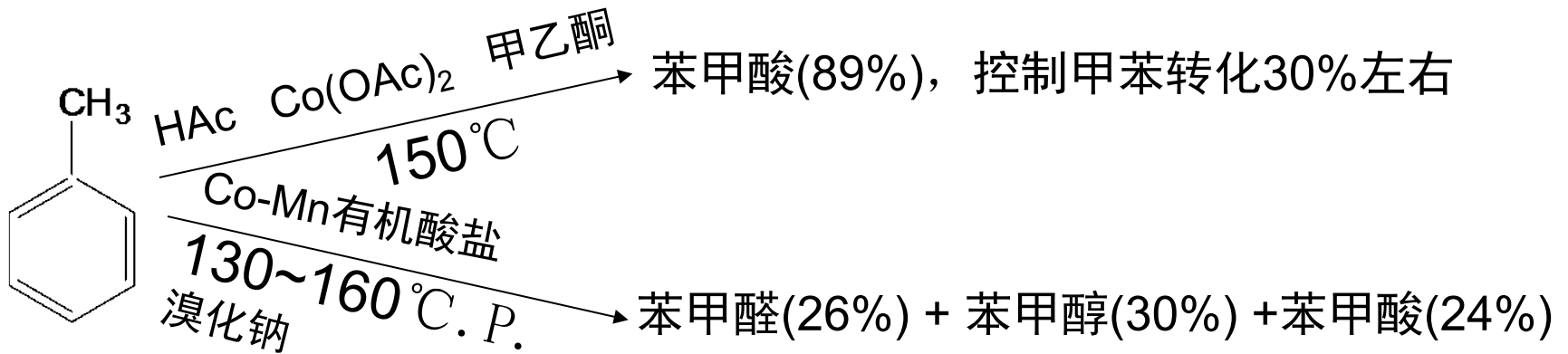
这类氧化用的催化剂以**钴盐**最有效，有油溶性的环烷酸钴、硬脂酸钴、油酸钴、水溶性的醋酸钴。

对于较易氧化的，可以不加催化剂，如异丙苯氧化只要**热引发**即可。

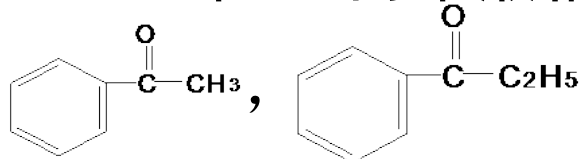
1.烷基苯（甲、乙、丙、多甲苯）的氧化

甲苯液相催化氧化的产物有苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸。

氧化控制在不同的反应条件下，得到的产物不同，如：



乙苯、丙苯液相氧化，反应发生在苯环侧链的 α -C上，



(缓和条件)；若在较高温度下氧化得到的是苯甲酸。

二甲苯氧化:

邻二甲苯大多通过气相催化氧化制邻苯二甲酸酐。

间二甲苯和对二甲苯是采用液相氧化工艺制间苯二甲酸和对苯二甲酸。苯环上二个甲基中当有一个被氧化成羧基后起钝化作用，使第二个甲基氧化活性大大下降，所以二甲苯氧化可以停留在甲基—苯甲酸阶段。工业上采用HAc作溶剂，醋酸钴、醋酸锰及溴化物为催化剂，在170~230℃，2~2.5MPa下反应，一步法制苯二甲酸。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/258076023114007002>