

华东师范大学函授教材

有机化学讲义

(第三册)

华东师范大学化学系
有机化学教研组 編

华东师范大学函授部

华东师范大学函授教材

有机化学讲义

(附学习指导书)

第三册

华东师范大学化学系
有机化学教研组编

江苏工业学院图书馆
藏书章

华东师范大学函授部

目 录

第四单元 煤焦油的主要产物

第十章 煤的干馏..... 1

- 一、煤的干馏方法..... 1
- 二、煤的可能结构..... 2
- 三、煤干馏时的化学变化..... 3
- 四、煤焦油的处理..... 9

第十一章 芳香族烃类.....14

- 一、“芳香”的涵义.....14
- 二、芳香族烃的分类.....15
- 三、芳香环中碳原子位置的标示方法.....16
- 四、芳香烃的结构.....17
- 五、芳香烃的物理性质.....29
- 六、芳香烃的化学性质.....30
- 七、芳香烃的用途.....35
- 八、芳香烃的制法.....35
- 九、取代基的定位规则.....36

第十二章 芳香族烃的取代及氧化衍生物.....47

第一节 芳香族烃的卤素衍生物.....47

- 一、制备.....48
- 二、性质.....51
- 三、用途.....54

第二节 芳香族烃的磺基衍生物——磺酸	54
一、芳香族烃的磺化	56
二、芳香族磺酸的性质	60
第三节 芳香烃的硝基衍生物	65
一、芳烃的硝化	67
二、芳烃取代衍生物的硝化	68
三、硝基化合物的性质	71
四、个别硝基化合物的性质及用途	73
第四节 芳香族烃的烃基衍生物	74
第五节 芳香族烃的酰基衍生物	79
第六节 芳香族烃的氧化衍生物	88
一、苯的氧化	88
二、甲苯的氧化	90
三、萘的氧化	94
四、蒽的氧化	100
第十三章 煤焦油中的酚类化合物	102
一、一元酚的制法	103
二、一元酚的性质	106
三、二元酚	118
四、多元酚	124
第十四章 煤焦油中的醌类化合物及重氮和偶氮化合物	127
第一节 芳香族胺	127
一、芳香族伯胺的制法	128
二、芳香族仲胺及叔胺的制法	133
三、芳香族胺的性质	136
第二节 吡啶醌类化合物	147
一、吡啶及其衍生物	148

二、噻啉与异噻啉	153
第三节 重氮和偶氮化合物	157
一、重氮化合物的制备	159
二、重氮盐的性质	163

第五单元 重要合成有机化合物

第十五章 合成有机染料	181
-------------	-----

一、染料与色素的区别	181
二、染料与颜色的区别	182
三、色与光和分子结构的关系	182
四、染料的分类	186
五、重要的染料	188

第十六章 药物	198
---------	-----

第一节 概論	198
第二节 医药	204
一、退热止痛药物	204
二、麻醉药物	204
三、磺胺药物	214
四、抗癆药物	220
五、含汞、銻、砷的药物	225
六、抗疟药物	235
七、抗癌物质	241
八、抗生素	244
第三节 农药	249
一、杀虫剂	249
二、杀菌剂及种子消毒剂	260
三、植物生长刺激剂及除莠剂	263

四、杀鼠剂	270
-------	-----

第十七章 高分子化合物 273

一、高分子化合物的定义	273
二、高分子化合物的结构及其特性	274
三、重要的有机高分子化合物	279
四、高分子化合物的重要性及其发展方向	321

第六单元 重要元素有机化合物

一、有机镁化合物	329
二、有机硅化合物	334
三、有机铅化合物	341
四、有机铝化合物	342
五、有机锡化合物	345
六、有机硼化合物	347

第四单元 煤焦油的主要产物

第十章 煤的干馏

煤的干馏产物之一的煤焦油，是一种具有恶臭、黑褐色、粘稠状态的液体，所含的产品达到三百种左右，其中部分产品用于制备爆炸药、合成染料、合成香料、合成药物及高分子化合物的原料，其他部分尚未得到合理的充分利用。这些产品都不是原来就游离存在于煤中，而是由构成煤的腐植质和树脂质因受热分解而产生的。

由于煤的种类、炼焦炉的设备和干馏的温度等不同，煤焦油的品质成分也不同。泥煤或褐煤在低温下干馏，生成褐色，比重小，类似石油成分的焦油，称为低温焦油，主要为环己烷和环己烯类所组成。烟煤在高温下干馏，生成黑色比重大的焦油，称为高温焦油，主要成分是芳香族化合物。

为要更清楚地了解低温焦油与高温焦油的品质成分不同的原因，下面所叙述的：煤的干馏方法，煤的可能结构及煤干馏时的化学变化，可供作参考资料。

一、煤的干馏方法

由于利用产品的目的不同，煤的干馏在工业生产中所采用的有两种方法——低温干馏和高温干馏。前者用以炼半焦炭、类似石油的产物和煤气，而后者则用以炼焦炭、芳香族化合物和煤气。加工的程序二者大致相同，所不同的在于炼焦过程中的结束温度。低温炼焦，结束温度在 $550-600^{\circ}\text{C}$ 之间，高温炼焦则在 $1000-1100^{\circ}\text{C}$ 之间结束。

炼焦炉的型式可为圆型也可为方型。现在最普遍应用的是由几十个焦化室和燃烧室相互间隔，用耐火砖或硅砖砌成的长方型炉式。为

要保証煤在焦化室内焦化相当快和透，焦化室室身的构造应当相当长和狭。焦化室的尺寸一般为：长 13 公尺，宽 0.4 公尺，高 4.3 公尺。各室的上面有拱顶，拱顶上有孔，为装煤和排气之用。室的两端有紧闭的炉门，为推焦和出焦之用。

煤自拱顶的装煤孔进入焦化室，經封闭后，从燃烧室内燃烧焦煤气或发生炉煤气以热之。这样，煤在隔绝空气条件下，因受热即开始分解及焦化过程，产生了挥发性和不挥发性物质。挥发性产物可以借泵的作用，由拱顶排气小孔从焦化室抽出，通过冷却器即分开为可凝結的液体与不可凝結的气体。不挥发的半焦炭或焦炭則留在室内，可以借推焦器自出焦门卸出去。

上述的是一般炼焦程序。至于用两种不同的煤和温度而得到不同产品的原因，可从煤的組成及其可能结构先作一般的了解。

二、煤的可能结构

煤的主要成分是腐植质和树脂质。树脂内含有复杂的单元醇和单元酸的酯类、游离醇和游离酸以及二甲基酸和中性化合物。树脂容易氧化，聚合而硬化成为树脂质。腐植质包含腐植酸和腐黑质，系由纤维素、木质素，在隔绝空气下經多年的轉化而形成的。

根据 T. A. 庫哈廉柯及 A. C. 沙維里耶沃的研究，腐植酸是个带有許多羧基($-\text{COOH}$)、酚基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)和甲氧基($-\text{OCH}_3$)作为侧链的多环化合物，其中的环有苯环型。他們建議用下列结构式来表示(图 55)：

在隔绝空气的条件下，腐植酸能够发生两分子或多分子的縮合聚合作用，生成更大的多环化合物，如图 55 所示。在其轉化的生成物中腐植酸失去一部分羧基和甲氧基，但羟基則有显著的增加，这就是泥煤和褐煤的特征。

腐植酸进一步縮合聚合，于是轉变成为一个高分子多环状的腐黑质。在腐黑质的分子内，苯环的数目增加，侧链的数目减少，反应的能力比腐植酸低得多。这是烟煤的特征。

根据这个說法和其他研究事实(如煤用硝酸氧化得到苯六酸)煤的

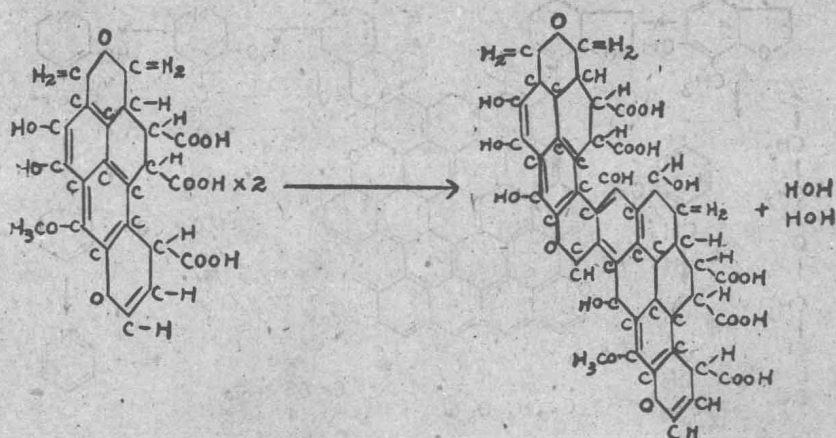


图 55 腐植酸结构转化图

结构，基本上是由多个六边形碳环缩合而成为一个多种多样多环的大分子。大分子是以苯环为基础的，拥有最强固的键和热稳定性。在大分子边缘上的碳原子连结着氢原子、聚合程度不同的烃或其他原子团。除苯环外，煤分子中还含有环己烷及含氮、含硫、含氧的杂环。这些杂环一般都是作为侧链连结在大分子的边缘上。大分子的侧链对热不稳定，因此煤在干馏时，侧链首先断裂下来，作为气体及蒸汽而逸出。煤的加热温度愈高，自大分子核断裂下来的侧链数量就愈多。结果，不拘是褐煤或烟煤都形成无烟煤或类似石墨晶格的焦炭。下图可作为一般煤的可能结构看，并表示出煤受热时侧链断裂下来的地方。

三、煤干馏时的化学变化

煤在隔绝空气时焦化，引起一系列的分解和化学变化。在分解生成物中，能从焦化室逸出的，一部分是煤气，一部分是氨水，另一部分则是煤焦油。这三部分产物是随煤受热程度不同，逐步分解而生成的。初期的分解生成物在升高温度的影响下，可以再次分解成为更小的饱和或不饱和分子。小的不饱和分子，在经过红热的焦炭或与炉壁接触时又引起缩合或聚合作用，也可以成为其他更大的分子。在高温下许多不稳定的化合物可以发生去氢或氢化作用，生成对热较稳定的化合物。

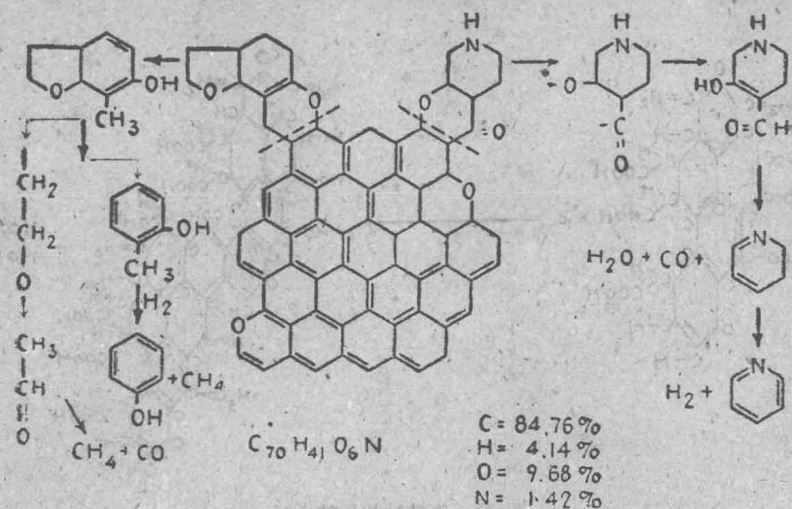


图 56

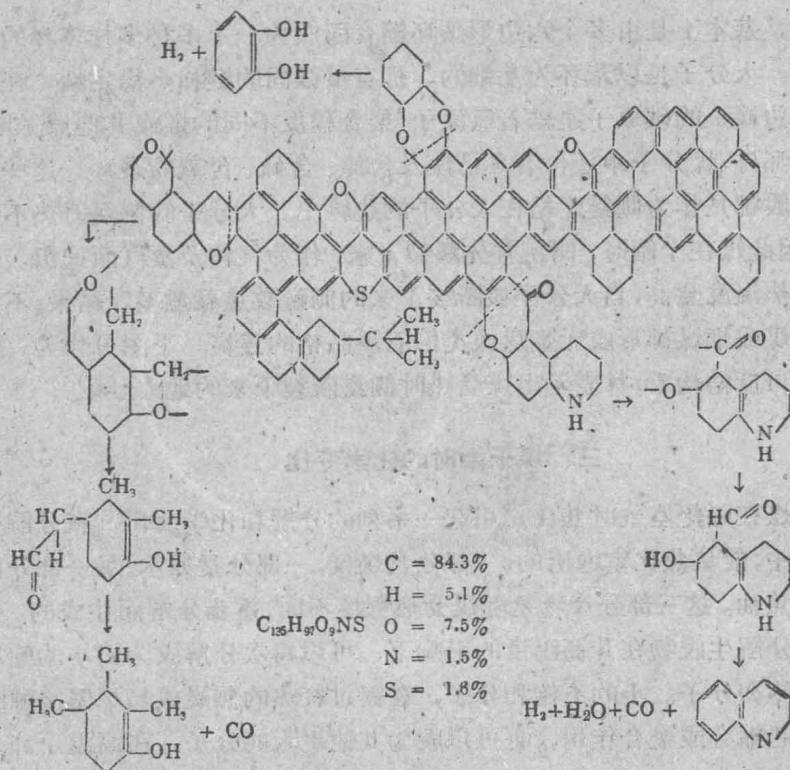


图 57

因此可以说，煤干馏时所发生的化学变化过程是一系列极复杂的化学变化。

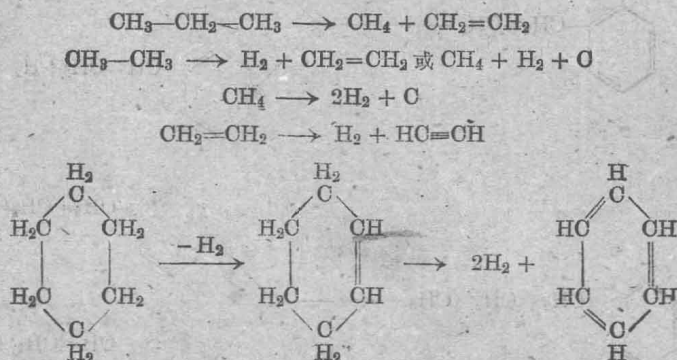
一般认为煤干馏时的化学变化是：首先为煤的分解阶段，生成初期分解产物；其次为初期分解产物的分解和重行结合阶段，生成许多分子比初期分解产物更大更复杂的化合物。这样看法与下列的事实相符合。

温度在 200°C 以下，煤放出它所吸收的水、二氧化碳和甲烷。在 $200-350^{\circ}\text{C}$ 时，煤的组成部分开始分解，放出一氧化碳、二氧化碳和水（分解水）。

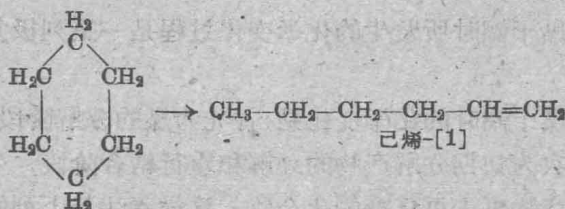
在 $350-450^{\circ}\text{C}$ 时，气体放出的量增加，同时逸出油状的物质。焦油的生成大约在 550°C 左右便告结束；而气体由非挥发性干馏产物中逸出，常在较高的温度下才告结束。

所以由炼半焦炭所得到的焦油，其成分除酚由树脂质分解而来及微量的苯外，大部分是初期分解产物。很少有芳香族化合物（除酚外）。

在高温炼焦时，由于温度的提高，许多来不及逃出而被半焦炭所包围或吸附于内部半焦炭上的初期分解产物开始二次分解并进行更复杂的结合。当温度在 600 与 800°C 之间，不仅长链的烷烃、烯烃或环状的烷烃、烯烃可以热解成为简单的甲烷、乙烯、乙炔、苯、酚以及氢和碳，即具有侧链的芳香族化合物也发生了分解作用而生成苯及苯的同属物。这从下列的热解反应中可以看出：

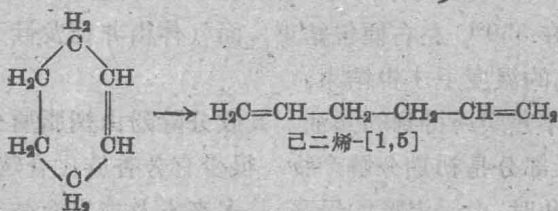


环己烷的环可以被破裂生成链状己烯-[1]：

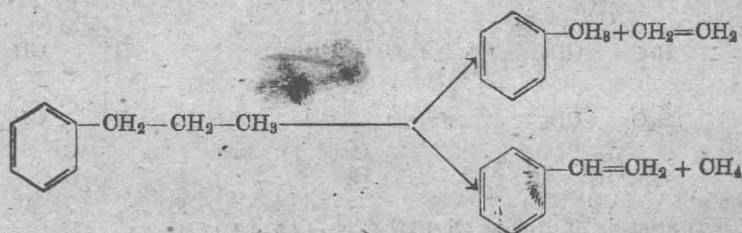
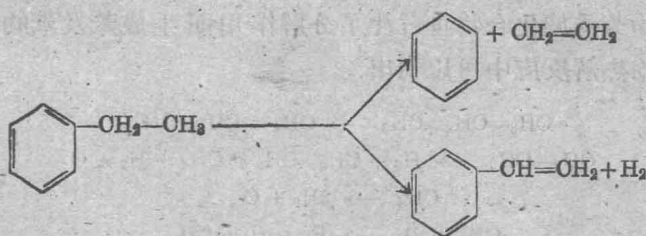


己烯-[1]的分解与烷烃一样，也可以在双键处断裂，顺序生成戊烯、丁烯、丙烯、乙烯等，最后变为不稳定甲烯基($\text{CH}_2^{\cdot}$)。

环己烯的环被破裂时，生成己二烯-[1,5]。温度继续增高，己二烯-[1,5]继续分解为丁二烯-[1,3]和乙炔等。分解同样发生在双键上。



具有乙基或丙基作为侧链的芳香族化合物，在高温下，侧链可以断裂生成苯或甲苯，也可以发生去氢或去甲烷作用生成苯乙烯：

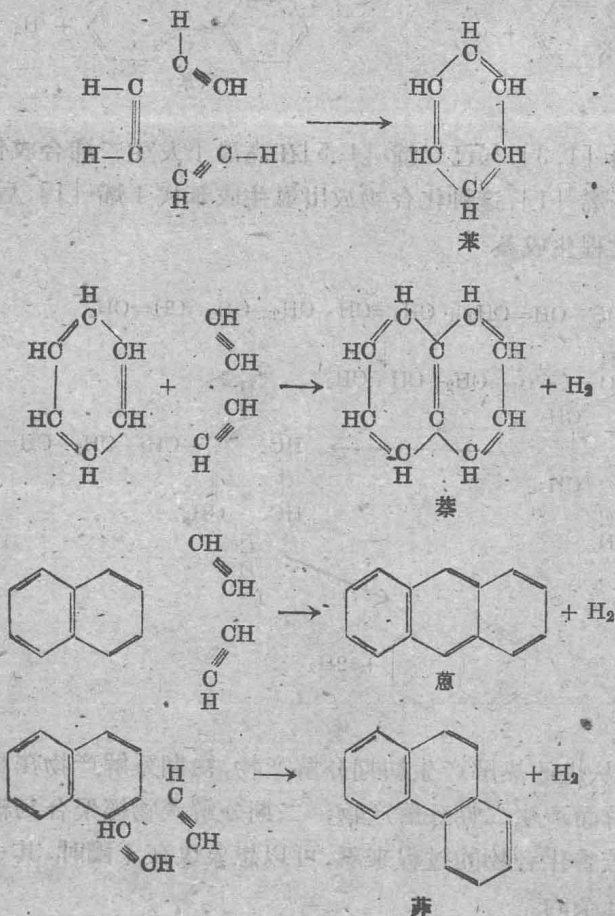


羟基酚可以去掉羟基变成酚，多元酚在氢的作用下可以去掉羟基而变成一元酚，一元酚在更高的温度与氢作用最后变成苯。

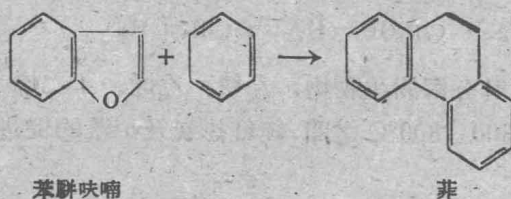


以上在高温时分解的生成物，乙炔、乙烯、丁二烯-[1, 3]及已二烯-[1, 5]等，在 600—800°C 之间，经红热炭及炉壁的促进，都可能转变为芳香烃。

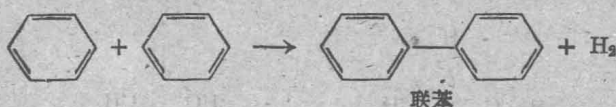
实际上乙炔在 600°C 以上即起聚合作用生成苯：在 700—800°C 时聚合更为激烈，可与苯生成萘，与萘作用生成蒽和菲等化合物：



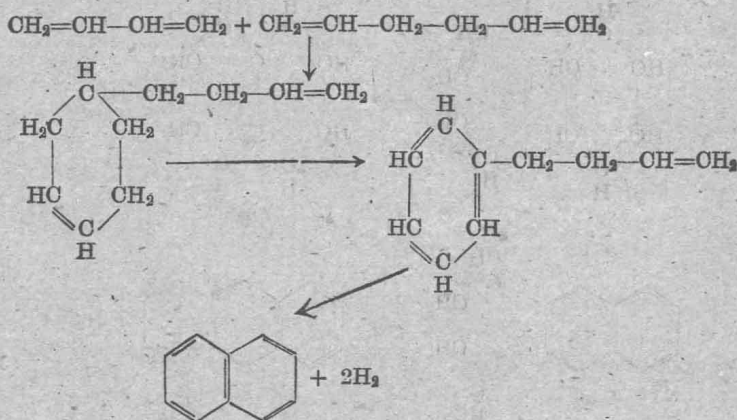
在焦油内有一部分含氧的化合物苯呋喃也可以与苯起聚合作用生成菲：



两分子的苯在高温的影响下也可以发生去氢作用而生成联苯：



丁二烯-[1, 3], 与己二烯-[1, 5]在高温下发生二烯合成作用, 生成四氢苯代丁烯-[1], 这种化合物放出氢生成苯代丁烯-[1], 后者经过环化和去氢过程生成萘：



总之, 从煤的热解产生初期分解产物, 初期分解产物在高温的焦化室内再热解而产生二期分解产物, 二期分解产物经聚合与缩合作用而产生各类芳香化合物的过程来看, 可以想象煤在干馏时, 其一般化学变化是极其复杂的。

四、煤焦油的处理

炼焦油經加热脫氨脫水后,即可送入蒸餾鍋进出蒸餾处理,由于煤焦油系几百种有机化合物的混合液体,有的沸点很相近,因此要把各个化合物从其中单独分离出来,却有許多的困难。

一般混合液体在一定温度下蒸餾时,其中某种成分的蒸气压較大气压为大时就先开始沸騰气化,若某些成分的蒸气压較大气压为小,則其气化程度也較小。后者必須在升高温度时,其蒸气压方逐漸增加,直到与大气压相等时才沸騰餾出。根据这种原理第一阶段的处理可以在几个不同温度限圍内先把煤焦油分餾为几个餾分。第二阶段是将各餾分进一步处理。

1. 煤焦油的分級蒸餾: 第一阶段的加工是按照下列温度的限圍把煤焦油分餾成为下列的餾分:

表 27

分 餾 次 序	餾 分 名 称	温 度 限 圍	餾 分 成 分
I	輕 油	80 至 170°C	苯, 甲苯, 二甲苯、萘、酚、吡啶, 苯胺。
II	中 油	170 至 230°C	萘、酚。
III	重 油	230 至 270°C	甲酚, 二甲酚, 联苯, 喹啉, 异喹啉。
IV	蒽 油	270 至 360°C	蒽、菲、二氢化蒽、吡啶。
V	瀝 青		

2. 煤焦油餾分的加工处理: 煤焦油各种餾分仍是含有許多化合物的混合液体, 因此必須予以适当的加工, 才能得到工业上的个别純品。加工方法可以采用部分蒸餾、部分結晶、以及其他化学方法。

輕油的加工: 加工的程序分两步进行。第一步: 取焦油的輕油与由煤气中收回的輕油合併在一起, 再一次分級蒸餾之。收集在 80°C 前的餾分当作动力苯用或作为环戊二烯之来源, 在 180°C 后的塔底殘液則併入中油或冷却之使萘結晶析出后当作溶剂油用; 中間由 80—180°C

的馏分则依近似下列的温度分为四个馏分收集于个别的承受器中，(1)在 $80-100^{\circ}\text{C}$ 时收集的为粗苯，(2) $100-135^{\circ}\text{C}$ 的为粗甲苯，(3) $135-150^{\circ}\text{C}$ 的为粗二甲苯，(4) $150-180^{\circ}\text{C}$ 的为重溶剂油。

第二步：由于粗苯、粗甲苯、粗二甲苯各馏分中仍含有杂质，这些杂质不能用物理方法清除，因此有必要先用化学方法处理。其法将各馏分先用浓硫酸洗涤以除去所含的吡啶、苯胺、不饱和化合物及树脂质等，分出酸层里的杂质后以水洗之；其次用碱洗涤以除去酚类，分出碱溶液后再以水洗之；最后各馏分可单独进行精馏以取得纯品或再进一步精制以制得化学纯品，下列的流程图可作为上述的图解说明：

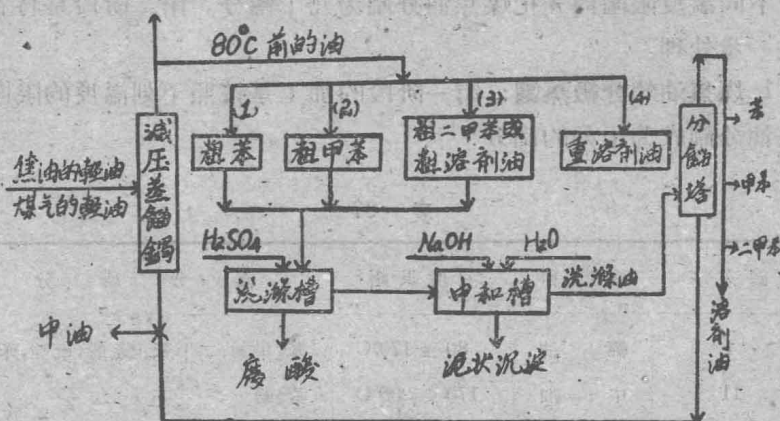


图 58

中油的加工：中油的主要成分是萘和酚，它们的分离是利用二者结晶点差异的原理，萘可比酚先结晶而析出。因此，中油的加工可分作两步进行：第一步自中油中取出萘后进行萘的加工；第二步为酚的加工。

萘的加工处理：中油放置在浅的结晶盘内冷却，使萘缓慢地结晶出来，然后用离心机使粗萘与母液分离，酚留在母液内，萘则留在离心机内，粗萘经用热水洗涤后，自离心机取出当作制备邻苯二甲酸酐的原料。

如果需要纯萘则须经过精制步骤。将粗萘放在蒸馏锅内蒸馏，馏分在承受器内用热的氢氧化钠溶液洗涤以去除酚类，其次用硫酸洗涤

以除去含氮的硷类(如吡啶等),然后用水洗涤以除去硫酸。经过化学处理后的粗萘再经过一次蒸馏或昇华处理即可得精制萘(参阅下列流程图)。

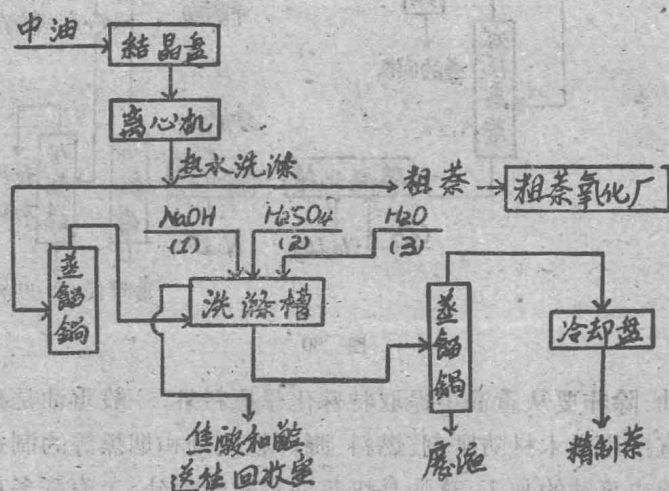


图 59

酚的加工处理:中油除去粗萘后的残油,其中主要的成分是酚和三种甲酚的同分异构体以及残留的萘等。酚类能溶于碱溶液而烃类则不能,因此,残油用氢氧化钠溶液处理使呈硷性时,所有的酚都变为酚钠而溶于碱水溶液层内,萘油、吡啶、喹啉等则浮在上面。经分离后,上层部分并入萘的加工处理,酚钠溶液部分则进行酚的浓缩和精制。

由于酚钠溶液内还夹杂有微量萘等杂质,因此粗酚硷溶液须装在蒸馏锅内先用间接蒸气加热到 100°C ,然后逐渐通入直接蒸气,使萘和中性油全部馏出,经过这样的清除和浓缩手续后,就可以开始通入二氧化碳或用硫酸分解酚钠,使其恢复为酚。

生成的粗酚与碳酸钠或硫酸钠溶液分成两层,澄清分出上层的粗酚(如用 CO_2 粗酚须用 H_2SO_4 再加处理)。最后,进行粗酚的精制手续时,可将馏分分为粗苯酚、粗甲酚及粗二甲酚等。粗苯酚和粗甲酚再进一步精制成为纯苯酚和纯邻-甲苯酚(参阅下列流程图)。