

TRƯỜNG ĐẠI HỌC
DÂN LẬP HÀI PHÒNG

THƯ VIỆN

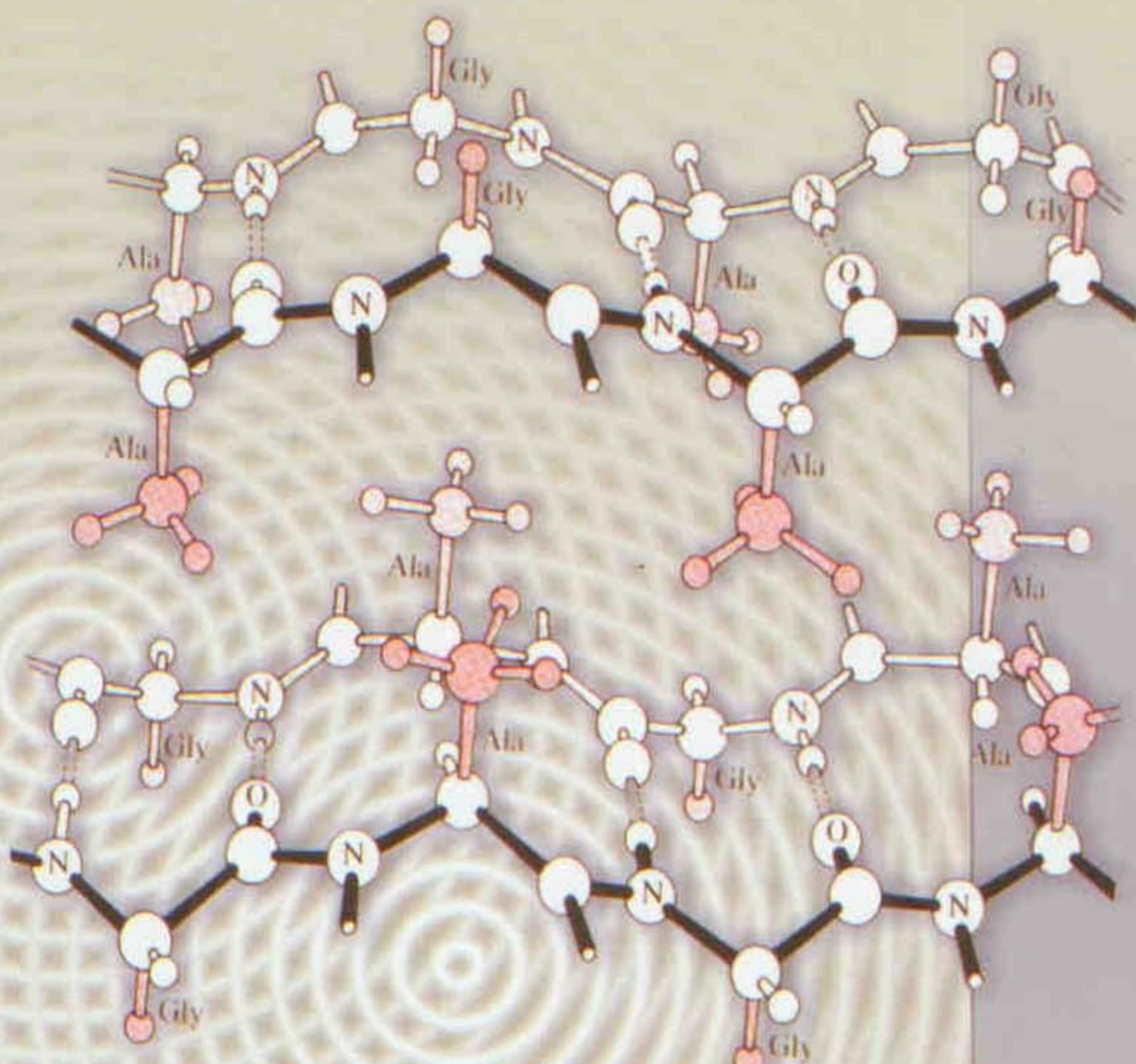
547

TH 103 D

PGS. TS. THÁI DOẢN TÌNH

CƠ SỞ Hoá học hữu cơ

TẬP 3



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



PGS. TS. THÁI DOẢN TÌNH

CƠ SỞ HOÁ HỌC H

87131AD

TẬP 3

THU VIỆN

ĐH. DÂN LẬP - HP

KÝ HIỆU:

SỐ:

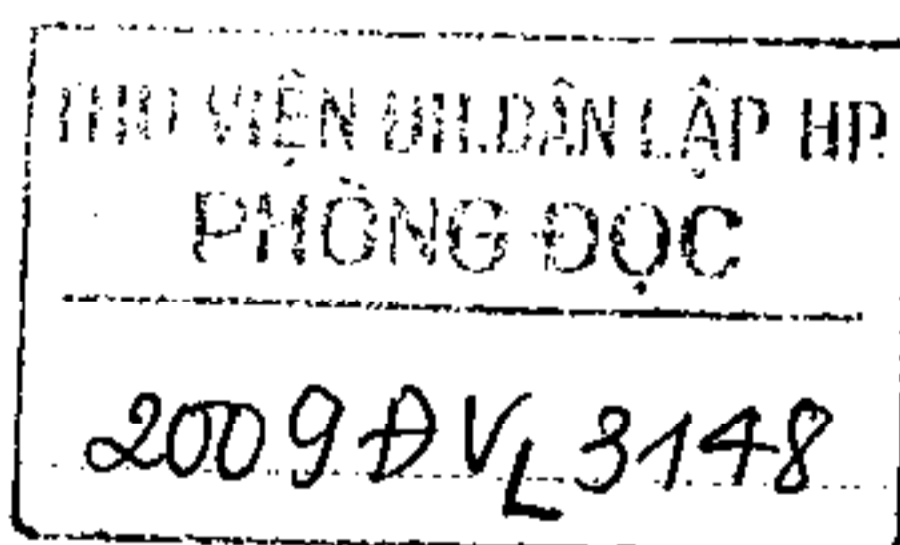
PGS. TS. THÁI DOẢN TỈNH

CƠ SỞ HÓA HỌC HỮU CƠ

TẬP 3

(In lần thứ hai)

(Giáo trình dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành Hóa học, Công nghệ Hóa học, Sinh học, Công nghệ sinh học, Y học, Dược học, Môi trường... thuộc các hệ đào tạo)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Bộ sách "Cơ sở hóa học hữu cơ" được biên soạn theo chương trình đào tạo môn hóa học hữu cơ cơ bản ở hệ đại học và hệ cao học trong nhiều năm giảng dạy ở Đại học Sư phạm (Hà Nội).

Bộ sách trình bày những kiến thức cơ bản về danh pháp, phương pháp tổng hợp, cấu trúc, tính chất vật lý và hóa học của các hợp chất hidrocarbon, các hợp chất đơn chức, các hợp chất đa chức, hợp chất tạp chức, hợp chất thiên nhiên và hợp chất cao phân tử.

Nội dung bộ sách được trình bày trong 18 chương và chia làm ba tập:

- Tập 1: Chương 1 đến Chương 7
- Tập 2: Chương 8 đến Chương 12
- Tập 3: Chương 13 đến Chương 18

Bộ sách có thể làm giáo trình học tập cho sinh viên các trường đại học, cho hệ cao học; làm tài liệu tham khảo cho các giáo viên phổ thông, các học sinh chuyên hóa, các cán bộ giảng dạy ở bậc đại học và các nghiên cứu sinh, các cán bộ nghiên cứu về hóa hữu cơ.

Chắc rằng, bộ sách còn có những chỗ chưa được hài lòng bạn đọc, chúng tôi mong nhận được những đóng góp ý kiến để nội dung sách được hoàn thiện hơn.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
<i>Chương 13. Hợp chất nitơ</i>	
13.1. Hợp chất nitrozo	16
13.1.1. Phương pháp tổng hợp	16
13.1.2. Tính chất	16
13.2. Hợp chất nitro	17
13.2.1. Phương pháp tổng hợp	18
13.2.2. Tính chất	18
13.3. Hợp chất isoxyanat và diisoxyanat	24
13.3.1. Phương pháp tổng hợp	24
13.3.2. Tính chất	24
1. Tác dụng với nước	25
2. Tác dụng với ancol	25
3. Tác dụng với amin	26
13.4. Hợp chất azit	26
13.4.1. Phương pháp tổng hợp	26
13.4.2. Tính chất của azit	27
1. Phản ứng khử azit	27
2. Phản ứng phân hủy các ankylazit	27
3. Phản ứng phân hủy các axylazit	28
13.5. Hợp chất diazo	29
13.5.1. Phương pháp tổng hợp	29
13.5.2. Tính chất của hợp chất diazo	30
1. Tác dụng với axit	30
2. Tác dụng với cloruaaxit hay anhidrit axit	30
3. Tác dụng với xeton	31
4. Phản ứng phân hủy hợp chất diazo	31
5. Tác dụng với anken	31
13.6. Amin	32
13.6.1. Danh pháp	32
13.6.2. Phương pháp tổng hợp	34
1. Ankyli hóa trực tiếp amoniac hay amin	34
2. Phản ứng Gabriel (phản ứng ankyli hóa gián tiếp)	35
3. Phản ứng thoái phân Hofmann	35
4. Phản ứng khử	36
a) Khử hợp chất nitro	36

b) Khử hợp chất nitrin	37
c) Khử oxim	38
d) Khử amit	38
e) Khử imin	39
13.6.3. Tính chất vật lý	41
13.6.4. Cấu trúc của amin	43
13.6.5. Tính chất hóa học	44
1. Tính bazơ	44
2. Sự tạo muối	49
3. Phản ứng của hidro của N-H	50
4. Phản ứng tạo thành isonitrin	51
5. Tác dụng với SOCl_2	51
6. Halogen hóa amin	52
7. Tác dụng với SF_4	52
8. Tác dụng với axit nitơ	52
9. Phản ứng oxi hóa	54
10. Phản ứng thế vào nhân benzen của amin thơm	56
a) Phản ứng halogen hóa	56
b) Phản ứng nitro hóa	57
c) Phản ứng axyl hóa	58
d) Phản ứng Vilsmeier	58
e) Phản ứng sunfo hóa	59
f) Phản ứng sunfoclo hóa	60
11. Phản ứng đặc trưng xác định amin	61
13.7. Hợp chất amoni bậc bốn	62
13.7.1. Phản ứng tách của hợp chất amoni bậc bốn	63
13.7.2. Xúc tác chuyển pha	66
13.8. Muối diazoni	67
13.8.1. Cấu trúc của cation diazoni	68
13.8.2. Cân bằng axit - bazơ của ion diazoni	69
13.8.3. Tính chất của muối diazoni	70
1. Phản ứng tách N_2	70
a) Phản ứng tạo thành phenol	70
b) Phản ứng tạo thành Ar-I	71
c) Phản ứng tạo thành thiophenol Ar-SH	71
d) Phản ứng tạo thành Ar-F (phản ứng Schiemann)	72
e) Phản ứng tạo thành Ar-NO_2 (phản ứng Gatterman)	72
f) Phản ứng Sandmeyer	73
g) Phản ứng thế N_2 bằng H	74
h) Phản ứng aryl hóa (phản ứng Gomberg-Bachmann)	76
2. Phản ứng tiếp vĩ azo	78
a) Phản ứng với anilin	78
b) Phản ứng với phenol và dẫn xuất	81
13.9. Amin không no - enamin và azometyl	81

13.10. Diamin	85
13.10.1. Phương pháp tổng hợp	85
13.10.2. Tính chất	86
13.11. Chất màu	88
13.11.1. Quan niệm và cấu trúc chất màu	88
13.11.2. Chất màu tự nhiên	90
13.11.3. Phẩm nhuộm	92
13.12. Tổng hợp hữu cơ	96
13.12.1. Cấu trúc bộ khung mạch cacbon	96
a) Tầng một cacbon	96
b) Tầng hai cacbon	96
c) Tầng mạch cacbon	97
d) Tầng mạch cacbon chứa nối ba	97
e) Tầng mạch cacbon chứa nối đôi	97
13.12.2. Nhóm chức	97
a) Đưa nhóm chức vào phân tử	97
b) Loại bỏ nhóm chức	97
c) Chuyển hóa nhóm chức	98
13.12.3. Kiểm chứng về hóa học lập thể	98
a) Phản ứng thế S_N^2	98
b) Hidro hóa xúc tác ankyt	98
c) Khử bằng Na trong NH_3	98
d) Oxi hóa anken bằng tetroxit osmi	98
e) Cộng halogen vào anken	98
f) Tách lưỡng phân tử	99
g) Hidro bo hóa	99
h) Epoxy hóa anken	99
i) Mở vòng epoxit	99
k) Cộng cacben	99
13.12.4. Nhóm bảo vệ	99
13.12.5. Lập sơ đồ tổng hợp	100

Chương 14. Hợp chất dị vòng

14.1. Hợp chất dị vòng không thơm	103
14.1.1. Danh pháp	103
14.1.2. Phương pháp tổng hợp	105
14.1.3. Tính chất của dị vòng không thơm	106
14.2. Hợp chất dị vòng thơm	107
14.2.1. Dị vòng năm cạnh	107
1. Phương pháp tổng hợp	108
2. Tính chất vật lý	109
3. Cấu trúc của furan, pyrol và thiophen	110
4. Tính chất hóa học	113
a) Tính axit	113

b) Tính bazơ	114
c) Phản ứng thế electrophin S_E	114
d) Phản ứng khử	118
e) Phản ứng thủy phân	119
f) Phản ứng chuyển hóa giữa các dị tố	119
g) Phản ứng cộng	120
14.2.2. Hợp chất dị vòng năm cạnh ngưng tụ	121
1. Danh pháp và cấu trúc	121
2. Phương pháp tổng hợp	122
3. Tính chất	123
14.2.3. Hợp chất dị vòng năm cạnh hai dị tố - azol	126
1. Phương pháp tổng hợp	126
a) Hợp chất 1,2-oxazol được điều chế từ phản ứng của hidrazin hay hydroxylamin với 1,3-dicarbonyl	126
b) Hợp chất 1,2-oxazol được điều chế từ phản ứng vòng hóa của nitrit với axetylen	127
c) Hợp chất 1,3-azol được tổng hợp bằng cách loại nước của 1,4-dicarbonyl	128
2. Tính chất vật lý	129
3. Cấu trúc của azol	130
4. Tính chất hóa học	131
14.2.4. Hợp chất dị vòng sáu cạnh - pyridin	133
1. Phương pháp tổng hợp	133
2. Tính chất vật lý của pyridin	134
3. Cấu trúc của pyridin	135
4. Tính chất hóa học	136
a) Tính bazơ của pyridin	136
b) Phản ứng thế electrophin	136
c) Phản ứng thế nucleophin	138
d) Phản ứng khử	140
e) Phản ứng oxi hóa	141
f) Phản ứng của gốc ankyl của ankylpyridin	141
14.2.5. Hợp chất dị vòng sáu cạnh ngưng tụ	142
1. Phương pháp tổng hợp	142
a) Phương pháp tổng hợp Skraup	142
b) Phản ứng Dobner - Miller	143
c) Phản ứng Friedlander	143
d) Phản ứng Bischler - Napieralaki	144
2. Tính chất hóa học	144
a) Phản ứng thế electrophin	145
b) Phản ứng thế nucleophin	146
c) Phản ứng khử	146
d) Phản ứng oxi hóa	146

14.2.6. Hợp chất dị vòng sáu cạnh hai dị tố	146
1. Phương pháp tổng hợp	148
2. Tính chất hóa học	149
14.2.7. Tính chất đặc trưng của hợp chất dị vòng	151
14.3. Pyron	152
14.3.1. Phương pháp tổng hợp	152
1. Tổng hợp α -pyron	152
2. Tổng hợp γ -pyron	153
14.3.2. Tính chất của pyron	153
14.4. Ancaloit	156
14.4.1. Ancaloit có dị vòng năm cạnh, một nitơ	156
14.4.2. Dị vòng năm cạnh, hai nitơ	156
14.4.3. Ancaloit dị vòng sáu cạnh, một nitơ	156
14.4.4. Ancaloit dị vòng sáu cạnh, ngưng tụ chung một nitơ	157
14.4.5. Ancaloit dị vòng năm, sáu cạnh ngưng tụ một dị tố nitơ	157
14.4.6. Ancaloit có hai dị vòng một nitơ	158
14.4.7. Ancaloit ba dị vòng ngưng tụ với ba nitơ	158
14.5. Chất kháng sinh	158
14.5.1. Penixylin	159
14.5.2. Tetraxyclin	159
14.5.3. Levomixetin (clomixitin)	159
14.5.4. Streptomixin	160

Chương 15. Hidroxo và hidratcacbon

15.1. Hidroxo	161
15.1.1. Phương pháp tổng hợp hidroxo	161
1. Phản ứng ngưng tụ andol	161
2. Phản ứng ngưng tụ axylol	162
3. Phản ứng ngưng tụ benzoin	163
4. Khử từng phần điandehit hay đixeton hoặc oxi hóa từng phần diol	163
15.1.2. Tính chất hóa học	163
1. Phản ứng loại nước (dehidrat hóa)	163
2. Phản ứng phân cắt mạch	165
3. Phản ứng vòng hóa	165
15.2. Hidratcacbon	167
15.2.1. Monosaccarit	168
1. Cấu hình dạng hở của monosaccarit	168
2. Cấu hình dạng vòng của monosaccarit	174
3. Cấu dạng của monosaccarit	181
4. Sự chuyển hóa anome	185
5. Cấu dạng của furanozơ	189
6. Tính chất hóa học của monosaccarit	190
a) Phản ứng ete hóa	190

b) Phản ứng este hóa	193
c) Phản ứng tạo thành axetal và xetal vòng	194
d) Phản ứng tạo thành phenylhidrazon và ozazon	196
e) Phản ứng oxi hóa	199
f) Phản ứng khử	202
g) Phản ứng tăng mạch cacbon	202
h) Phản ứng rút ngắn mạch	203
15.2.2. Oligosaccarit	204
1. Mantozơ	204
2. Saccarozơ	206
3. Lactozơ	207
4. Xenlobiozơ	209
5. Raffinozơ	209
6. Chất đường photphat	210
7. Phương pháp xác định các hợp chất đường	215
15.2.3. Polysaccarit	215
1. Xenlulozơ	216
2. Tinh bột	221
a) Amylozơ	221
b) Amylopectin	223
c) Xyclodextrin	225
15.3. Quang tổng hợp các chất đường	226
15.4. Quá trình chuyển hóa của gluxit	227

Chương 16. Aminoaxit - protit

16.1. Aminoaxit	231
16.1.1. Danh pháp	231
16.1.2. Phương pháp tổng hợp	234
1. Amin hóa các halogenua axit	234
2. Phương pháp este phtalimidomalonic của Gabriel	235
3. Phương pháp xyanhidrin	237
4. Phương pháp Miscellaneous	237
5. Khử các hợp chất nitro, oxim hay hidrazon của α -andehit axit hay α -xetoaxit	238
6. Tác dụng este axetoaxetic thế với muối phenyldiazoni	238
7. Cộng amoniac vào axit chưa no	239
8. Sự phân giải các hợp chất aminoaxit quang hoạt	239
16.1.3. Cấu trúc của aminoaxit và tính chất vật lý	240
16.1.4. Tính chất hóa học	241
1. Tính axit - bazơ của aminoaxit	241
2. Tính chất của nhóm $-\text{COOH}$	244
3. Tính chất của nhóm amin	245
a) Axyl hóa nhóm amin thành amit trong điều kiện kiềm	245