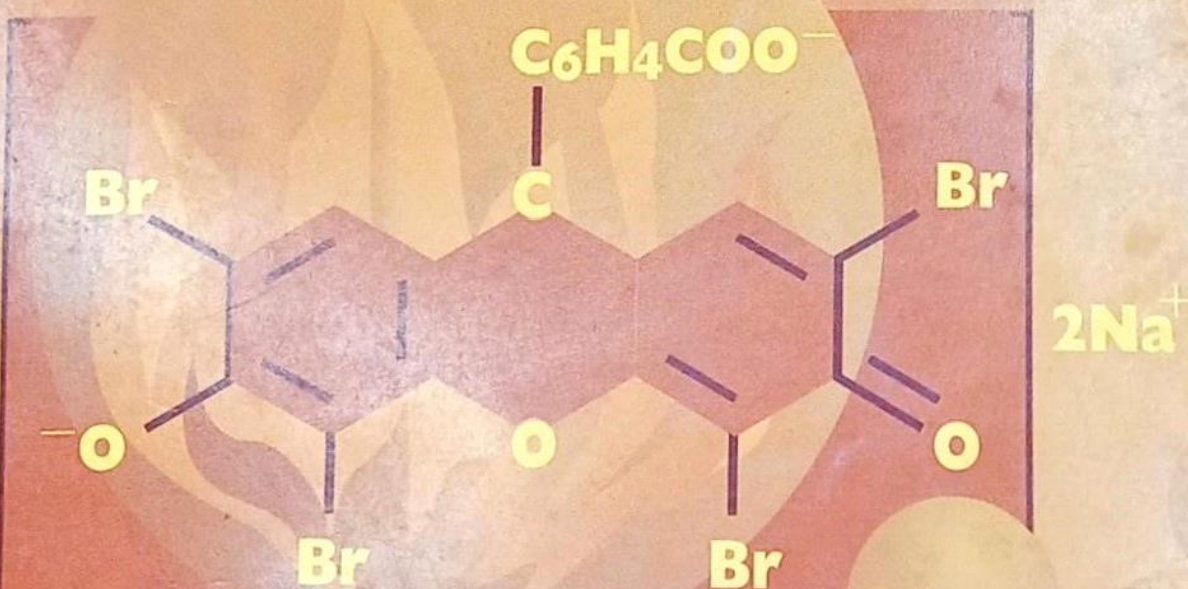


PGS.TSKH. NGUYỄN MINH THẢO

HÓA HỌC

các hợp chất đị vòng

(Dùng cho Sinh viên và Nghiên cứu sinh ngành Hóa học)



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

PGS. TSKH. NGUYỄN MINH THẢO



HÓA HỌC

CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG



(Dùng cho Sinh viên và Nghiên cứu sinh ngành Hóa học)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của hóa học hữu cơ nói chung, từ lâu hóa học các hợp chất dị vòng đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều ngành khoa học, kĩ thuật, cũng như trong đời sống. Nhưng chỉ trong khoảng vài chục năm trở lại đây nó mới được phát triển một cách mạnh mẽ và được nghiên cứu một cách hệ thống, đầy đủ và chi tiết trên cơ sở tri thức khoa học hiện đại. Ngày nay, số các hợp chất dị vòng được tổng hợp và nghiên cứu đã vượt quá xa số các hợp chất không vòng và vòng cacbon. Thực tế hàng năm số công trình về các hợp chất dị vòng đã chiếm hơn nửa tổng số các công trình về hóa hữu cơ nói chung được công bố trong các tạp chí chính thức trên thế giới. Chính vì vậy mà "**Hóa học các hợp chất dị vòng**" đã trở thành một môn học quan trọng, không thể thiếu được đối với các nhà hóa học hữu cơ, đặc biệt đối với những người làm việc trong các lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, hóa dược, sản xuất phẩm nhuộm, hóa thực vật, hóa sinh và nghiên cứu các hợp chất có hoạt tính sinh học.

Để giúp cho nghiên cứu sinh, sinh viên thuộc chuyên ngành hóa học hữu cơ, cũng như tất cả những ai quan tâm có tài liệu học tập, nghiên cứu và tham khảo, chúng tôi biên soạn và cho xuất bản cuốn giáo trình "**Hóa học các hợp chất dị vòng**" này. Trong quá trình biên soạn chúng tôi đã tham khảo chương trình và giáo trình của nhiều nước và nhiều tác giả, cố gắng đưa các thành tựu mới và những hiểu biết mới vào giáo trình nhằm đảm bảo tính khoa học, hiện đại và sát với mục tiêu đào tạo hiện nay. Tuy nhiên, trong lần xuất bản đầu chắc chắn không tránh được các thiếu sót. Tác giả mong nhận được nhiều ý kiến nhận xét, phê bình và đóng góp của các bạn đồng nghiệp và bạn đọc nói chung để lần xuất bản sau hoàn thiện hơn.

TÁC GIẢ

MỤC LỤC

	Trang
Mở đầu	2
Chương một. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG	
I. Định nghĩa, cách gọi tên và đánh số	4
1.1. Định nghĩa	4
1.2. Cách gọi tên	5
1.3. Cách đánh số	7
1.4. Cách gọi tên và đánh số các hệ đa dị vòng ngưng tụ phức tạp	8
II. Phân loại các hợp chất dị vòng	9
III. Phương pháp chung tổng hợp các hợp chất dị vòng	13
3.1. Các phản ứng cộng hợp vòng	13
3.2. Phương pháp đồng phân hóa các liên kết hóa trị	16
3.3. Phương pháp ngưng tụ enamin	17
Chương hai. NHÓM DỊ VÒNG 5 CẠNH 1 DỊ TỐ	21
I. Cấu tạo và đặc tính thơm	21
II. Các phương pháp tổng hợp	23
2.1. Điều chế trong công nghiệp	23
2.2. Tổng hợp Paal- Knorr	25
2.3. Tổng hợp furan theo Feist-Benari và tổng hợp pirol theo Hantzsch	25
2.4. Tổng hợp vòng pirol theo Knorr	26
2.5. Tổng hợp thiophen theo Hinsberg	27
2.6. Tổng hợp từ este của axit axetilen dicarboxylic	28
III. Tính chất	29
3.1. Phản ứng thế electrophin	29
3.2. Phản ứng thế nucleophin và thế gốc	36
3.3. Phản ứng kim loại hóa	39
3.4. Các phản ứng mở vòng và cộng hợp	40
IV. Giới thiệu một vài loại hợp chất riêng biệt	42
4.1. Một số dẫn suất của furan, Pirol, và Thiophen	42
4.2. Một vài dị vòng no 5 cạnh một dị tố tương ứng	44
4.3. Các dị vòng 5 cạnh một dị tố trong thiên nhiên	45
Chương ba. HỆ NGƯNG TỤ CỦA CÁC DỊ VÒNG THƠM 5 CẠNH 1 DỊ TỐ	48
I. Một vài nét về cấu tạo	48
II. Các phương pháp tổng hợp Benzofuran, indol và benzothiophen	50
2.1. Tổng hợp indol theo Fischer	50
2.2. Tổng hợp indol theo Madelung	52
2.3. Tổng hợp indol theo Reiser	52

2.4. Tổng hợp indol theo Nhenhixescu	53
2.5. Tổng hợp indol theo Bisler	54
2.6. Tổng hợp benzofuran và benzothiophen	55
III. Tính chất	56
3.1. Phản ứng thế electrophin	57
3.2. Phản ứng thế nucleophin (S_N) và thế gốc (S_R)	61
3.3. Phản ứng kim loại hóa	62
IV. Giới thiệu một số hợp chất riêng biệt của indol	64
4.1. Một số dẫn xuất của indol	64
4.2. Một số hợp chất thiên nhiên chứa vòng indol có hoạt tính sinh học	68
V. Dibenzofuran, cacbazol và Dibenzothiophen	69
5.1. Các phương pháp tổng hợp	69
5.2. Tính chất	70
Chương bốn. CÁC DỊ VÒNG 5 CẠNH CHỨA 2 HAY NHIỀU DỊ TỔ (CÁC AZOL)	73
I. Vài nét về cấu tạo	74
II. Các phương pháp tổng hợp	76
2.1. Tổng hợp các 1,2-azol	76
2.2. Tổng hợp các 1,3-azol	78
2.3. Tổng hợp benzimidazol và benzoxazol	81
2.4. Tổng hợp các triazol	82
2.5. Tổng hợp 1,3,4-oxadiazol và 1,3,4-thiadiazol	83
2.6. Tổng hợp tetrazol	84
III. Tính chất	85
3.1. Tính chất của 1,2- và 1,3-azol	85
3.2. Tính chất của các triazol	90
3.3. Tính chất của các oxadiazol và thiadiazol	91
3.4. Tính chất của tetrazol	92
IV. Các muối bazơ nitơ bậc bốn của 1,2- và 1,3-azol	94
V. Giới thiệu một số loại dẫn xuất của 1,2- và 1,3-azol	95
VI. Các hợp chất chứa vòng azol trong thiên nhiên và được ứng dụng trong thực tế.	98
Chương năm. PIRIDIN VÀ DẪN XUẤT	103
I. Vài nét về cấu tạo và khả năng phản ứng	103
II. Các phương pháp tổng hợp	105
2.1. Ngưng tụ đóng vòng axetilen với NH_3 hay HCN	105
2.2. Đóng vòng hợp chất 1,5-dicarbonyl với amoniac	106
2.3. Tổng hợp từ etylaxetoaxetat, amoniac và andehit (Tổng hợp Hantzsch)	106
2.4. Tổng hợp từ hợp chất β -dicarbonyl và β -enamincarbonyl hay nitrin	108

2.5. Tổng hợp từ oxazol và dienophin	110
2.6. Một số phương pháp khác	110
III. Tính chất	111
3.1. Tính bazơ và các phản ứng trên dị tố nitơ	111
3.2. Các phản ứng thế electrophin trên nguyên tử cacbon và vòng piridin (S_E)	115
3.3. Phản ứng thế nucleophin (S_N)	120
3.4. Phản ứng thế gốc (S_R)	124
3.5. Phản ứng oxi hóa	125
3.6. Phản ứng khử hóa	126
IV. Giới thiệu một số loại dẫn xuất của piridin	127
4.1. Các ankylpiridin	127
4.2. Hidroxipiridin	128
4.3. Aminopiridin	129
4.4. Dẫn xuất halogen của piridin	130
4.5. Các axit piridin cacboxylic và dẫn xuất	131
4.6. Các N-oxit piridin	132
V. Các hợp chất thiên nhiên chứa vòng piridin và các hợp chất của piridin có ứng dụng trong thực tế.	134
Chương sáu. HỆ VÒNG NGUNG TỤ KIỂU BENZO CỦA PIRIDIN : QUINOLIN, ISOQUINOLIN VÀ ACRIDIN	136
I. Vài nét về cấu tạo của quinolin và isoquinolin	136
II. Các phương pháp tổng hợp quinolin và isoquinolin	137
2.1. Tổng hợp quinolin theo Scaup	137
2.2. Tổng hợp quinolin theo Friedlander và Pfitzinger	139
2.3. Tổng hợp quinolin theo Combes	141
2.4. Tổng hợp quinolin theo Conrad-Limpach và Knorr	141
2.5. Tổng hợp Isoquinolin theo Bischler-Napieralski	141
2.6. Tổng hợp Isoquinolin theo Pictet-Spengler	142
2.7. Tổng hợp Isoquinolin theo Pomerantz-Frich	143
III. Tính chất của Quinolin và Isoquinolin	144
3.1. Vài nét về tính chất phổ	144
3.2. Tính chất vật lí	146
3.3. Phản ứng thế electrophin (S_E)	146
3.4. Phản ứng thế nucleophin (S_N)	147
3.5. Phản ứng oxi hóa	148
3.6. Phản ứng khử hóa	148
IV. Giới thiệu một vài dẫn xuất của Quinolin và Isoquinolin	149
V. Acridin	154
VI. Các hợp chất thiên nhiên và các chất có hoạt tính sinh học chứa vòng quinolin, Isoquinolin và acridin	156

Chương bảy. DIAZIN, TRIAZIN, TETRAZIN, VÀ CÁC DỊ VÒNG CHỨA NHIỀU NITƠ

I. Diazin	158
1.1. Giới thiệu sơ lược	158
1.2. Các phương pháp tổng hợp	159
1.3. Tính chất của các diazin	163
1.4. Phản ứng của các nhóm chức trong diazin	168
1.5. Các diazin trong thiên nhiên và cơ hoạt tính sinh học	170
1.6. Phenazin	172
II. Triazin	173
2.1. Triazin đối xứng	174
2.2. Triazin không đối xứng	177
III. Tetrazin	179
IV. Purin và Pteridin	181

Chương tám. CÁC DỊ VÒNG 6 CẠNH CHỨA DỊ TỐ OXI HOẶC LƯU HUỖNH

I. Piran và Piron	196
II. Cumarin, Cromon và Xanton	202
2.1. Các phương pháp tổng hợp	202
2.2. Tính chất của Cumarin và Cromon	204
2.3. Xanton	209
III. Các dị vòng 6 cạnh chứa 1 dị tố lưu huỳnh	210
IV. Đioxan và Đithian	212
V. Oxazin và thiazin	217
5.1. 1,4-Oxazin	217
5.2. 1,4-Thiazin và 1,3-Thiazin	218
5.3. Đibenzoxazin	219
5.4. Phenothiazin	220
Tài liệu tham khảo	233