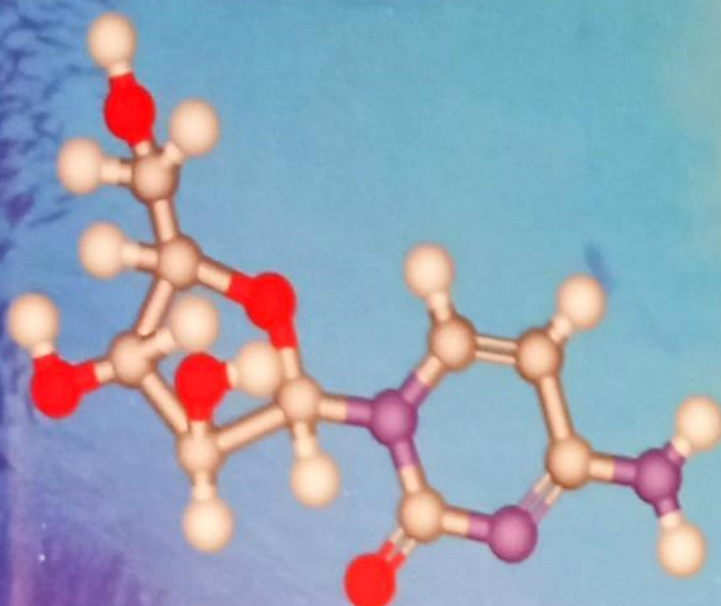


NGUYỄN ĐÌNH THÀNH



HOÁ HỌC HỮU CƠ

TẬP 2

NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



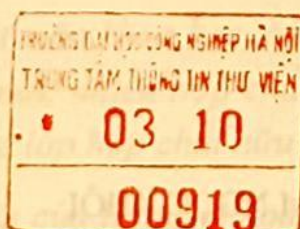
Nguyễn Đình Thành

LỜI NÓI ĐẦU

HOÁ HỌC HỮU CƠ

(Dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh và
học sinh phổ thông chuyên Hoá)

Tập 2



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học hữu cơ đã trở thành một môn khoa học từ những năm đầu của thế kỉ 19. Sự ra đời của môn khoa học này là nhằm cố gắng hiểu hoá học của cuộc sống của các nhà hoá học. Ngày nay, hoá học hữu cơ đã trở thành nền tảng vững chắc cho nhiều ngành công nghiệp đa quốc gia, sản xuất các nguyên vật liệu, thức ăn, vải vóc, thuốc chữa bệnh, các vật, ... Giống như tất cả các ngành khoa học, hoá học có một vị trí trong vốn hiểu biết của chúng ta về tự nhiên. Đó là khoa học của các phân tử. Nhưng hoá học hữu cơ còn có nhiều điều hơn hẳn. Tất nhiên, ta cần nghiên cứu các phân tử của tự nhiên vì ta quan tâm và vì các chức năng quan trọng của chúng đối với cuộc sống của con người. Hoá học hữu cơ thường nghiên cứu cuộc sống bằng cách tạo ra các phân tử mới, cho thông tin không thể có từ các phân tử thực tế có mặt trong cơ thể sống. Việc tạo ra các phân tử mới này cho con người các vật liệu mới như các chất dẻo, các chất màu mới để nhuộm quần áo, các loại nước hoa mới, các loại thuốc chữa bệnh mới, v.v... Để có thể làm được điều này, kể từ khi có vai trò như một môn khoa học, các nhà hoá học hữu cơ đã nghiên cứu và tìm ra nhiều phản ứng mới, nhiều hợp chất mới, luôn luôn làm phong phú vốn hiểu biết về tính chất của các lớp hợp chất hữu cơ.

Những vấn đề cơ bản nhất của lí thuyết hoá học hữu cơ là vốn kiến thức mà sinh viên Khoa Hoá học cần phải nắm bắt và hiểu rõ một cách sâu sắc. Cuốn Hoá học Hữu cơ được biên soạn ra nhằm mục đích trang bị cho sinh viên ngành Hoá học những hiểu biết về các lớp hợp chất hữu cơ, từ tên gọi, nguồn gốc, phương pháp điều chế cho đến các tính chất hoá học của các lớp hợp chất hữu cơ này. Nội dung của cuốn sách đề cập một cách khá chi tiết về các lớp hợp chất hữu cơ. Các tính chất hoá học cơ bản nhất của các lớp hợp chất hữu cơ này đều được nêu ra, cùng với các cơ chế của các phản ứng được mô tả một cách tỉ mỉ, nhằm giúp cho người đọc hiểu một cách sâu sắc về mỗi phản ứng đang được xem xét. Ở trong mỗi phản ứng hoặc cơ chế phản ứng, các liên kết hoặc nguyên tử, nhóm nguyên tử bị thay đổi trong quá trình phản ứng được nhấn mạnh bằng các kí tự in đậm, in đậm-nghiêng hoặc nghiêng. Điều này giúp cho người đọc theo dõi được tiến trình của

mỗi phản ứng. Các phản ứng tổng hợp chính của mỗi lớp hợp chất đều được nêu ra, và đều được nêu bật mối quan hệ với tính chất hoá học của hợp chất và xuất phát tương ứng. Trong mỗi chương đều có các bài tập kèm theo, cùng với hệ thống các bài tập mẫu (trong cuốn sách này được gọi là các Bài tập áp dụng) nhằm giúp cho người đọc tìm hiểu cách giải một bài tập về hoá học hữu cơ, để từ đó có thể tự giải quyết các bài tập khác, được sử dụng trong quá trình học trên lớp và ở nhà.

Cuốn sách được chia thành ba tập, với bố cục như sau:

Tập 1, bao gồm các chương:

- Chương 1. CẤU TRÚC VÀ LIÊN KẾT
- Chương 2. CÁC LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ PHẢN CỰC, ACID VÀ BASE
- Chương 3. ALKAN VÀ HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA CHÚNG
- Chương 4. CYCLOALKAN VÀ HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA CHÚNG
- Chương 5. TỔNG QUAN VỀ PHẢN ỨNG HỮU CƠ
- Chương 6. ALKEN: CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG
- Chương 7. ALKEN: PHẢN ỨNG VÀ TỔNG HỢP
- Chương 8. ALKYN, TỔNG HỢP HỮU CƠ
- Chương 9. HOÁ HỌC LẬP THỂ Ở TRUNG TÂM TỨ DIỆN
- Chương 10. CÁC ALKYL HALIDE
- Chương 11. PHẢN ỨNG CỦA CÁC ALKYL HALIDE: SỰ THÉ VÀ SỰ TÁCH NUCLEOPHIL
- Chương 12. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC: PHỔ KHỐI LƯỢNG VÀ PHỔ HỒNG NGOẠI
- Chương 13. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC: PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ NHÂN
- Chương 14. HỢP CHẤT LIÊN HỢP VÀ PHỔ TỬ NGOẠI

Tập 2, bao gồm các chương:

- Chương 15. BENZEN VÀ TÍNH THƠM
- Chương 16. HOÁ HỌC CỦA BENZEN: PHẢN ỨNG THÉ ELECTROPHIL THƠM
- Chương 17. CÁC HỢP CHẤT CƠ-KIM
- Chương 18. ALCOHOL VÀ PHENOL
- Chương 19. ETHER VÀ EPOXIDE, THIOL VÀ SULFIDE
- Chương 20a. MỞ ĐẦU VỀ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NHÓM CARBONYL
- Chương 20. ALDEHYD VÀ KETON: PHẢN ỨNG CỘNG HỢP NUCLEOPHIL
- Chương 21. ACID CARBOXYLIC VÀ NITRIL
- Chương 22. CÁC DẪN XUẤT ACID CARBOXYLIC: PHẢN ỨNG THÉ ACYL NUCLEOPHIL
- Chương 23. PHẢN ỨNG THÉ α CARBONYL
- Chương 24. CÁC PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ CARBONYL
- Chương 25. AMIN VÀ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NITROGEN

Tập 3, bao gồm các chương:

Chương 26. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: CARBOHYDRATE

Chương 27. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: AMINO ACID, PEPTID VÀ PROTEIN

Chương 28. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: LIPID

Chương 29. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: ACID NUCLEIC

Chương 30. HOÁ HỌC HỮU CƠ CỦA CON ĐƯỜNG TRAO ĐỔI CHẤT

Chương 31. ORBITAL VÀ HOÁ HỌC HỮU CƠ: CÁC PHẢN ỨNG PERICYCLIC

Chương 32. POLYMER TỔNG HỢP

Chương 33. CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG

Chương 34. HOÁ HỌC HỮU CƠ CỦA THUỐC

PHỤ LỤC A - ĐÁP ÁN CÁC BÀI TẬP

PHỤ LỤC B - DANH PHÁP CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐA CHỨC

PHỤ LỤC C - CHỦ GIẢI THUẬT NGŨ

PHỤ LỤC D - SAI SÓT THƯỜNG GẶP KHI VỀ MŨI TÊN CONG TRONG CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

PHỤ LỤC E - CHỈ DẪN VỀ CÁC PHẢN ỨNG THEO CÁC CHƯƠNG

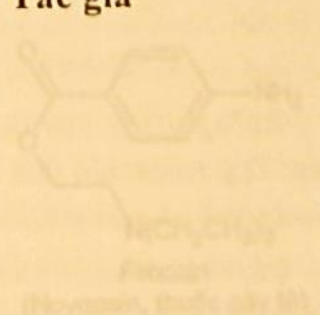
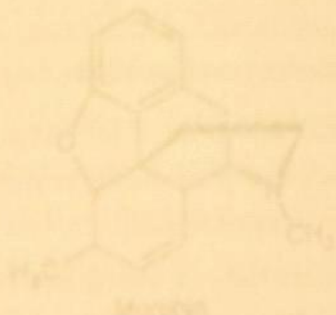
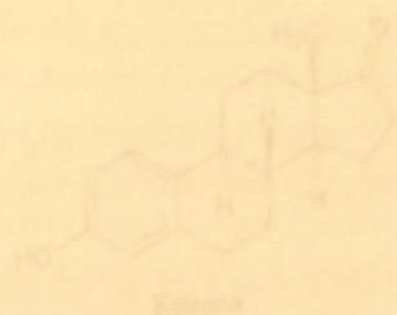
PHỤ LỤC F - HÀNG SỐ ACID-BASE CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

PHỤ LỤC G - CÁC PHẢN ỨNG TẠO THÀNH LIÊN KẾT CARBON-CARBON

PHỤ LỤC H - TỔNG HỢP CÁC NHÓM CHỨC RIÊNG BIỆT NHƯ THẾ NÀO

Cuốn sách này được dùng làm sách giáo khoa về hoá học hữu cơ cho sinh viên Khoa Hoá học trong các trường đại học. Cuốn sách cũng có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho học viên cao học và cũng như cho nghiên cứu sinh chuyên ngành hoá học hữu cơ trong khi học các môn lý thuyết hoá học hữu cơ và cơ chế phản ứng hữu cơ. Các em học sinh phổ thông chuyên Hoá cũng có thể sử dụng cuốn sách này như là một tài liệu tham khảo trong quá trình học tập của mình, để mở mang và nâng cao những hiểu biết về Hoá học hữu cơ. Ngoài ra, những ai quan tâm đến môn Hoá học hữu cơ đều có thể sử dụng cuốn sách này một cách hữu ích.

Tác giả



MỤC LỤC

Tập 2

Chương 15. BENZEN VÀ TÍNH THƠM	7
15.1. NGUỒN VÀ TÊN GỌI CỦA HỢP CHẤT THƠM	8
15.2. CẤU TRÚC VÀ ĐỘ BỀN CỦA BENZEN: LÝ THUYẾT ORBITAL PHẦN TỬ	12
15.3. TÍNH THƠM VÀ QUI TẮC HÜCKEL $4n + 2$	14
15.4. CÁC ION THƠM	16
15.5. CÁC ANNULEN	19
15.6. VỀ QUI TẮC $4n + 2$ VÀ CÁC MỨC NĂNG LƯỢNG ORBITAL	19
15.7. CÁC HỢP CHẤT THƠM ĐA VÒNG	21
15.8. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA CÁC BENZEN THỂ	25
15.9. PHỔ CỦA CÁC HỢP CHẤT THƠM	26
15.9.1. Phổ IR	26
15.9.2. Phổ UV	28
15.9.3. Phổ NMR	29
Chương 16. HOÁ HỌC CỦA BENZEN: PHẢN ỨNG THỂ ELECTROPHIL THƠM	36
16.1. CÁC PHẢN ỨNG THỂ ELECTROPHIL THƠM: BROM HOÁ	36
16.2. CÁC PHẢN ỨNG THỂ ELECTROPHIL THƠM KHÁC	40
16.2.1. Clor hoá và iod hoá nhân thơm	40
16.2.2. Nitro hoá nhân thơm	41
16.2.3. Sulfo hoá vòng thơm	43
16.2.4. Sự hydroxyl hoá thơm	48
16.3. SỰ ALKYL HOÁ VÀ ACYL HOÁ VÒNG THƠM: PHẢN ỨNG FRIEDEL-CRAFTS	50
16.3.1. Alkyl hoá vòng thơm	50
16.3.2. Acyl hoá vòng thơm	59
16.3.3. Một số phản ứng acyl hoá khác	60
16.4. CÁC HIỆU ỨNG NHÓM THỂ TRONG VÒNG BENZEN THỂ	67
16.5. GIẢI THÍCH VỀ CÁC HIỆU ỨNG NHÓM THỂ	72
16.5.1. Sự hoạt hoá và sự phản hoạt hoá của vòng thơm	72
16.5.2. Các nhóm thể hoạt hoá định hướng ortho và para: Các nhóm alkyl	73
16.5.3. Các nhóm thể hoạt hoá định hướng ortho và para: Các nhóm -OH và -NH ₂	73
16.5.4. Các nhóm thể phản hoạt hoá định hướng ortho và para: Các halogen	74
16.5.5. Các nhóm thể phản hoạt hoá định hướng meta	75
16.6. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC NHÓM THỂ ĐẾN pKa	77

16.7. TỈ LỆ ortho-para	78
16.8. BENZEN THỂ TRI: TÍNH CỘNG TÍNH CỦA CÁC HIỆU ỨNG ELECTRON	79
16.9. TỔNG HỢP CÁC BENZEN THỂ TRI	86
16.10. PHẢN ỨNG THỂ NUCLEOPHIL Ở NHÂN THƠM	90
16.11. BENZYN	95
16.12. CÁC PHẢN ỨNG Ở MẠCH NHÁNH ALKYL	98
16.12.1. Oxy hoá mạch nhánh alkyl	98
16.12.2. Halogen hoá mạch nhánh alkylbenzen	101
16.13. KHỬ HOÁ HỢP CHẤT THƠM	102
16.13.1. Hydro hoá xúc tác vòng thơm	102
16.13.2. Khử hoá các alkyl aryl keton	103
16.13.3. Sự khử hoá Birch của các hợp chất thơm	107
16.14. CÁC AREN OXIDE	110
16.15. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA CÁC HYDROCARBON BENZENOID ĐA VÒNG NGUNG TỤ	114
16.15.1. Naphthalen được hoạt hoá đối với sự thể electrophil	115
16.15.2. Các electrophil tấn công chọn lọc vùng vào naphthalen thể	116
16.15.3. Các hydrocarbon đa vòng và bệnh ung thư	117
16.16. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CÁC HỢP CHẤT THƠM	119
16.16.1. DDT	119
16.16.2. Chất nổ nitroaren: TNT và acid picric	119

Chương 17. CÁC HỢP CHẤT CƠ-KIM

128

17.1. TÊN GỌI CỦA HỢP CHẤT CƠ-KIM	128
17.2. CÁC LIÊN KẾT CARBON-KIM LOẠI TRONG CÁC HỢP CHẤT CƠ-KIM	129
17.3. ĐIỀU CHẾ CÁC HỢP CHẤT CƠ-LITHI	130
17.4. ĐIỀU CHẾ CÁC HỢP CHẤT CƠ-KIM: CHẤT PHẢN ỨNG GRIGNARD	131
17.5. CÁC HỢP CHẤT CƠ-LITHI VÀ CƠ-MAGNESI NHƯ LÀ CÁC BASE BRØNSTED	132
17.6. TỔNG HỢP ALCOHOL KHI SỬ DỤNG CHẤT PHẢN ỨNG GRIGNARD	134
17.7. TỔNG HỢP ALCOHOL TỪ CÁC TÁC NHÂN CƠ-LITHI	136
17.8. TỔNG HỢP CÁC ALCOHOL ACETYLENIC	137
17.9. PHÉP PHÂN TÍCH TỔNG HỢP NGƯỢC	139
17.10. ĐIỀU CHẾ CÁC ALCOHOL BẬC BA TỪ ESTER VÀ CHẤT PHẢN ỨNG GRIGNARD	142
17.11. TỔNG HỢP ALKAN KHI SỬ DỤNG CÁC TÁC NHÂN CƠ-ĐỒNG	143
17.12. TÁC NHÂN CƠ-KẼM ĐỂ TỔNG HỢP CYCLOPROPAN	145
17.13. CARBEN VÀ CARBENOID	147
17.14. CÁC HỢP CHẤT CƠ-KIM KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP	149
17.15. SỰ HYDRO HOÁ XÚC TÁC ĐỒNG THỂ	153
17.16. SỰ HOÁN VỊ OLEFIN	156
17.17. CHẤT XÚC TÁC ZIEGLER-NATTA CỦA SỰ POLYMER HOÁ ALKEN	159

17.18. PHẢN ỨNG TẠO THÀNH LIÊN KẾT CARBON-CARBON TRONG TỔNG HỢP HỮU CƠ	162
17.18.1. Các phản ứng tạo thành liên kết carbon-carbon	162
17.18.2. Các hợp chất co-kim và các chất xúc tác	163
17.19. MỘT SỐ PHẢN ỨNG TẠO THÀNH LIÊN KẾT CARBON-CARBON NHỎ CHẤT XÚC TÁC KIM LOẠI CHUYÊN TIẾP	164
17.19.1. Phản ứng Heck	164
17.19.2. Sự alkyl hoá allylic nhờ chất xúc tác	171
17.19.3. Các phản ứng ghép-chéo được xúc tác bằng palladi	175
Chương 18. ALCOHOL VÀ PHENOL	190
18.1. TÊN GỌI CỦA ALCOHOL VÀ PHENOL	191
18.1.1. Phân loại alcohol	191
18.1.2. Tên gọi của alcohol	192
18.1.3. Tên gọi của phenol	194
18.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA ALCOHOL. LIÊN KẾT HYDRO	196
18.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUNG TỔNG HỢP ALCOHOL	198
18.4. ALCOHOL TỪ SỰ KHỬ HOÁ CÁC HỢP CHẤT CARBONYL	202
18.4.1. Khử hoá aldehyd và keton	202
18.4.2. Khử hoá acid carboxylic và ester	204
18.5. ALCOHOL TỪ PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT CARBONYL VỚI CHẤT PHẢN ỨNG GRIGNARD	206
18.6. TÍNH ACID VÀ TÍNH BASE CỦA ALCOHOL	210
18.7. PHẢN ỨNG CỦA ALCOHOL	214
18.7.1. Chuyển hoá alcohol thành alkyl halide	215
18.7.2. Sự chuyển vị carbocation trong phản ứng của alcohol	218
18.7.3. Chuyển hoá alcohol thành sulfonat	223
18.7.4. Dehydrat hoá alcohol thành alken	225
18.7.5. Chuyển hoá alcohol thành ester vô cơ và hữu cơ	229
18.7.6. Chuyển hoá alcohol thành ether: Dehydrat hoá alcohol	234
18.8. SỰ CHUYỂN VỊ PINACOL	236
18.9. SỰ OXY HOÁ ALCOHOL	240
18.9.1. Oxy hoá bằng các tác nhân oxy hoá vô cơ	240
18.9.2. Oxy hoá bằng pyridini clorochromat	243
18.9.3. Sự oxy hoá bằng acid periodic của glycol	245
18.9.4. Sự oxy hoá sinh học của alcohol	246
18.10. BẢO VỆ NHÓM CHỨC ALCOHOL TRONG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC	249
18.11. ĐIỀU CHẾ VÀ SỬ DỤNG PHENOL	252
18.11.1. Nguồn phenol	252
18.11.2. Phenol trong thiên nhiên	257
18.12. CẤU TRÚC CỦA PHENOL	260
18.13. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA PHENOL	260
18.14. TÍNH ACID CỦA PHENOL	261
18.15. CÁC ẢNH HƯỞNG NHÓM THẾ ĐẾN TÍNH ACID CỦA PHENOL	263
18.16. PHẢN ỨNG CỦA PHENOL	265

18.16.1. Phản ứng thế electrophil ở nhân thơm	265
18.16.2. Sự O-acyl hoá phenol	273
18.16.3. Sự oxy hoá phenol: Các quinon	275
18.17. CÁC TÍNH CHẤT SINH LÝ CỦA ALCOHOL, PHENOL, ETHER VÀ CÁC HỢP CHẤT TƯƠNG TỰ CỦA LƯU HUỖNH	279
18.17.1. Methanol	279
18.17.2. Ethanol	280
18.17.3. Etylen glycol	281
18.17.4. Glycerol	281
18.17.5. Các alcohol và ether thiên nhiên	282
18.17.6. Cholesterol	282
18.17.7. Sự kiểm soát khả năng sinh sản: Từ "thuốc chống thụ thai" đến RU-486	283
18.17.8. Tầm quan trọng của liên kết hydro trong các tương tác thuốc-receptor	285
18.17.9. Phép thử phân tích hơi thở	286
18.17.10. Chất độc màu da cam và dioxin	287
18.17.11. Capsaicin: Dành cho những người thích cay bỏng!	288
18.18. PHỔ CỦA ALCOHOL VÀ PHENOL	289
18.18.1. Phổ IR	289
18.18.2. Phổ NMR	290
18.18.3. Phổ MS	291

Chương 19. ETHER VÀ EPOXIDE. THIOL VÀ SULFIDE 299

19.1. TÊN GỌI CỦA ETHER	300
19.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA ETHER	301
19.3. TỔNG HỢP ETHER	303
19.3.1. Tổng hợp ether Williamson	303
19.3.2. Alkoxymercury hoá-demercury hoá alken	305
19.3.3. Các phương pháp khác	306
19.4. PHẢN ỨNG CỦA ETHER: SỰ PHÂN CẮT BẰNG ACID	307
19.5. PHẢN ỨNG CỦA ETHER: SỰ CHUYỂN VỊ CLAISEN	309
19.6. CÁC ETHER VÒNG: CẤU TRÚC, TÊN GỌI VÀ ĐIỀU CHẾ	311
19.6.1. Cấu trúc và tên gọi	311
19.6.2. Điều chế các ether vòng	312
19.6.3. Kích thước vòng kiểm soát tốc độ tạo thành ether vòng	313
19.7. TỔNG HỢP CÁC EPOXIDE	314
19.7.1. Etylen oxide	314
19.7.2. Oxy hoá alken bằng acid peroxycarboxylic	314
19.7.3. Sự thế nucleophil nội phân tử ở các vicinal halohydrin	316
19.7.4. Sự epoxy hoá Sharpless	319
19.8. PHẢN ỨNG CỦA EPOXIDE: SỰ MỞ VÒNG	322
19.8.1. Sự mở vòng được xúc tác bằng acid	323
19.8.2. Sự mở vòng được xúc tác bằng base	326
19.8.3. Sự khử hoá các epoxide	329
19.8.4. Epoxide trong các quá trình sinh học	329
19.9. CÁC CROWN ETHER	331
19.10. THIOL VÀ SULFIDE	334

19.10.1. Thiol	334
19.10.2. Sulfide	337
19.11. TÍNH CHẤT SINH LÝ CỦA ETHER VÀ CÁC CHẤT TƯƠNG TỰ	340
19.11.1. Diethyl ether	340
19.11.2. Ethylen oxide	340
19.11.3. Các thiol và thioether thiên nhiên	340
19.11.4. Các chất tương tự hormone sâu non trong việc chống lại bệnh tật do côn trùng	341
19.11.5. Củ tỏi và lưu huỳnh	342
19.11.6. Các hợp chất polyether có hoạt tính sinh học	343
19.11.7. Sự phát quang hoá học của các 1,2-dioxacyclobutan	344
19.12. PHỔ CỦA ETHER	345
19.12.1. Phổ IR	345
19.12.2. Phổ NMR	345
19.13. PHỔ CỦA THIOL VÀ SULFIDE	346
19.13.1. Phổ IR	346
19.13.2. Phổ MS	347

Chương 20a. MỞ ĐẦU VỀ CÁC HỢP CHẤT CHỨA NHÓM CARBONYL 356

20a.1. CÁC LOẠI HỢP CHẤT CARBONYL	356
20a.2. BẢN CHẤT CỦA NHÓM CARBONYL	358
20a.3. CÁC PHẢN ỨNG CHUNG CỦA CÁC HỢP CHẤT CARBONYL	358
1. Các phản ứng cộng hợp nucleophil của aldehyd và keton (Chương 20)	359
2. Các phản ứng thế acyl nucleophil của các dẫn xuất acid carboxylic (Chương 22)	361
3. Các phản ứng thế α (Chương 23)	361
4. Các phản ứng ngưng tụ carbonyl (Chương 24)	362

Chương 20. ALDEHYD VÀ KETON: PHẢN ỨNG CỘNG HỢP NUCLEOPHIL 364

20.1. TÊN GỌI CỦA ALDEHYD VÀ KETON	365
20.1.1. Tên gọi hệ thống	365
20.1.2. Tên gọi IUPAC của một số aldehyd và keton phức tạp	366
20.1.3. Tên gọi thông thường	367
20.2. TỔNG HỢP ALDEHYD VÀ KETON	369
20.2.1. Tổng hợp aldehyd	369
20.2.2. Tổng hợp keton	377
20.2.3. Một số phản ứng riêng biệt khác	381
20.2.4. Nguồn aldehyd và keton trong thiên nhiên	385
20.2.5. Hoá học xanh	385
20.3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP CHẤT CARBONYL	386

20.3.1. Tính chất vật lí	386
20.3.2. Đặc điểm cấu trúc electron	388
20.3.3. Tính base của aldehyd và keton	388
20.4. SỰ OXY HOÁ ALDEHYD VÀ KETON	389
20.4.1. Oxy hoá bằng tác nhân vô cơ	389
20.4.2. Sự oxy hoá Baeyer-Villiger của các aldehyde và keton	392
20.5. SỰ KHỬ HOÁ ALDEHYD VÀ KETON THÀNH ALCOHOL	395
20.5.1. Sự khử hoá bằng tác nhân hydride	395
20.5.2. Sự khử hoá carbonyl chọn lọc enantiomer bằng tác nhân CBS	397
20.5.3. NADH: Chất tương đương sinh học của tác nhân khử hoá hydride	404
20.6. CÁC PHẢN ỨNG CỘNG HỢP NUCLEOPHIL CỦA ALDEHYD VÀ KETON	406
20.7. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA ALDEHYD VÀ KETON	409
20.8. SỰ CỘNG HỢP OXY NUCLEOPHIL: SỰ CỘNG HỢP NƯỚC, SỰ HYDRAT HOÁ ALDEHYD VÀ KETON	410
20.9. SỰ CỘNG HỢP CARBON NUCLEOPHIL: SỰ CỘNG HỢP HCN, TẠO THÀNH CYANOHYDRIN	416
20.10. SỰ CỘNG HỢP S-NUCLEOPHIL CỦA NATRI BISULFIT	419
20.11. SỰ CỘNG HỢP CỦA CÁC CARBON NUCLEOPHIL: SỰ TẠO THÀNH ALCOHOL	421
20.11.1. Sự cộng hợp của chất phản ứng Grignard	421
20.11.2. Sự cộng hợp của các cơ-lithi	422
20.11.3. Sự cộng hợp anion của alkyn-1	423
20.12. SỰ CỘNG HỢP NITROGEN NUCLEOPHIL: SỰ CỘNG HỢP AMIN, TẠO THÀNH IMIN VÀ ENAMIN	425
20.12.1. Phản ứng của hợp chất carbonyl với amin 1° và 2°	425
20.12.2. Imin trong các chuyển hoá sinh học	432
20.13. SỰ CỘNG HỢP NITROGEN NUCLEOPHIL: SỰ DEOXY HOÁ NHÓM CARBONYL, PHẢN ỨNG WOLFF-KISHNER	434
20.14. SỰ CỘNG HỢP OXY NUCLEOPHIL	438
20.14.1. Sự cộng hợp alcohol, tạo thành acetal (và ketal)	438
20.14.2. Sự polymer hoá các aldehyd	442
20.15. SỰ CỘNG HỢP NUCLEOPHIL CỦA PHOSPHOR YLIDE: PHẢN ỨNG WITTIG	443
20.16. SỰ KHỬ HOÁ SINH HỌC VÀ PHẢN ỨNG CANNIZZARO	450
20.17. SỰ CỘNG HỢP S-NUCLEOPHIL: CỘNG HỢP CÁC THIOL	453
20.18. CÁC HỢP CHẤT CARBONYL, α , β KHÔNG NO	454
20.18.1. Tổng hợp các aldehyd và keton α , β -không no	454
20.18.2. Tính chất của các aldehyd và keton α , β -không no	455
20.18.3. Sự cộng hợp nucleophil liên hợp vào các aldehyd và keton α , β -không no	459
20.18.4. Sự cộng hợp liên hợp của O-, S- và N-nucleophil	463
20.18.5. Sự cộng hợp liên hợp của HCN	465
20.18.6. Sự cộng hợp liên hợp của nhóm alkyl: Phản ứng của hợp chất cơ-đồng, cơ magnesi và cơ-lithi	467
20.18.7. Sự cộng hợp liên hợp của ion hydride	473
20.18.8. Sự cộng hợp liên hợp của nước ở các hệ sinh sinh học	476
20.18.9. Phản ứng của aldehyd không no trong thiên nhiên: Hoá học của sự nhìn	477
20.18.10. Bột ca-ri và bệnh ung thư	478
20.18.11. Cyanohydrin trong thiên nhiên	479
20.19. KETEN	479

20.19.1. Điều chế keten	479
20.19.2. Phản ứng của keten	480
20.20. CÁC HỢP CHẤT POLYCARBONYL	481
20.20.1. Các hợp chất 1,2-dicarbonyl	481
20.20.2. Các hợp chất 1,3-dicarbonyl	483
20.20.3. Các hợp chất 1,4-dicarbonyl	484
20.20.4. Các hợp chất tricarbonyl	485
20.20.5. Các cyclopropanon và cyclopropenon	485
20.21. PHỔ CỦA ALDEHYD VÀ KETON	487
20.21.1. Phổ IR	487
20.21.2. Phổ NMR	488
20.21.3. Phổ MS	490

Chương 21. ACID CARBOXYLIC VÀ NITRIL 499

21.1. TÊN GỌI CỦA ACID CARBOXYLIC VÀ NITRIL	500
21.1.1. Các acid carboxylic	500
21.1.2. Các nitril	504
21.2. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA ACID CARBOXYLIC	504
21.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ACID CARBOXYLIC	508
21.3.1. Oxy hoá các alkylbenzen	508
21.3.2. Oxy hoá alken	509
21.3.3. Oxy hoá alcohol hoặc aldehyd	509
21.3.4. Thủy phân nitril	510
21.3.5. Carboxyl hoá các chất phản ứng Grignard hoặc cơ-lithi	511
21.3.6. Phản ứng haloform của các methyl keton	512
21.3.6. Tổng hợp acid carboxylic trong công nghiệp	513
21.4. TÍNH ACID CỦA ACID CARBOXYLIC	514
21.4.1. Độ âm điện	516
21.4.2. Kích thước của A^-	516
21.4.3. Sự lai hoá	517
21.4.4. Hiệu ứng cảm ứng	517
21.4.5. Sự bền hoá cộng hưởng	519
21.4.6. Sự solvat hoá	520
21.4.7. Lực acid của các acid benzoic thế	520
21.5. CÁC ACID SINH HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH HENDERSON-HASSELBALCH	522
21.6. PHẢN ỨNG CỦA ACID CARBOXYLIC	523
21.6.1. Phản ứng của acid carboxylic với base	524
21.6.2. Chuyển hoá acid carboxylic thành acid chloride	525
21.6.3. Chuyển hoá acid thành acid anhydrid	526
21.6.4. Chuyển hoá acid thành ester	526
21.6.5. Khử hoá acid carboxylic: Sự tạo thành alcohol	530
21.6.6. Decarboxyl hoá acid carboxylic	531
21.6.7. Phản ứng với halogen	536
21.6.8. Các phản ứng của acid α -haloalkanoic	537
21.7. CÁC ACID CARBOXYLIC ĐA CHỨC	539
21.7.1. Tính acid của các diacid	539

21.7.2. Sự tạo thành anhydrid của acid lưỡng chức	540
21.7.3. Decarboxyl hoá β -ketoacid và β -diacid	540
21.8. HOÁ HỌC CỦA NITRIL	541
21.8.1. Điều chế nitril	542
21.8.2. Các phản ứng của nitril	543
21.9. ACID CARBONIC	548
21.10. HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CÁC ACID CARBOXYLIC	550
21.10.1. Các acid béo xuất phát từ sự ghép nối của acid acetic	550
21.10.2. Acid arachidonic và prostaglandin	551
21.10.3. Các acid carboxylic đa vòng	551
21.10.4. Acid docosahexaenoic	552
21.10.5. Độc tính của acid oxalic	553
21.10.6. Các acid béo trans và sức khỏe	553
21.10.7. Xét nghiệm keton trong cơ thể và bệnh đái tháo đường	554
21.10.8. Từ vỏ cây liễu đến aspirin và dược phẩm khác chứa nhóm chức carboxyl	554
21.10.9. Các dẫn xuất cuban với tiềm năng của các vật liệu nổ: Octanitrocuban	556
21.10. PHỔ CỦA CÁC ACID CARBOXYLIC VÀ NITRIL	556
21.10.1. Phổ IR	556
21.10.2. Phổ NMR	557

Chương 22. CÁC DẪN XUẤT ACID CARBOXYLIC: PHẢN ỨNG THỂ ACYL NUCLEOPHIL 564

22.1. TÊN GỌI CỦA CÁC DẪN XUẤT ACID CARBOXYLIC	564
22.1.1. Các acid halide	565
22.1.2. Các acid anhydrid, $\text{RCO}_2\text{COR}'$	565
22.1.3. Các amid, imid và lactam	566
22.1.4. Các ester và lacton	567
22.1.5. Các thioester	568
22.1.6. Các acyl phosphat	568
22.2. TÍNH CHẤT VẬT LÝ	570
22.3. CÁC PHẢN ỨNG THỂ ACYL NUCLEOPHIL	572
22.4. PHẢN ỨNG THỂ ACYL NUCLEOPHIL CỦA ACID CARBOXYLIC	580
22.4.1. Chuyển hoá acid carboxylic thành acid halide ($\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOCl}$)	580
22.4.2. Chuyển hoá acid carboxylic thành acid anhydrid ($\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCO}_2\text{OR}'$)	582
22.4.3. Chuyển hoá acid carboxylic thành ester ($\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOOR}'$)	582
22.4.4. Chuyển hoá acid carboxylic thành amid ($\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCONH}_2$)	585
22.4.5. Chuyển hoá acid carboxylic thành alcohol	587
22.4.6. Các chuyển hoá sinh học của acid carboxylic	589
22.5. HOÁ HỌC CỦA ACID HALIDE	589
22.5.1. Điều chế acid chloride	589
22.5.2. Phản ứng của acid chloride	591
22.6. HOÁ HỌC CỦA ACID ANHYDRID	603
22.6.1. Điều chế các acid anhydrid	603
22.6.2. Phản ứng của acid anhydrid	604
22.7. HOÁ HỌC CỦA ESTER	606
22.7.1. Điều chế các ester	608
22.7.2. Phản ứng của ester	609

22.8. HOÁ HỌC CỦA LACTON	620
22.9. HOÁ HỌC CỦA AMID	621
22.9.1. Điều chế amid	622
22.9.2. Phản ứng của amid	622
22.9.3. Sự tạo thành lactam	629
22.10. PHẢN ỨNG CỦA ACID CARBOXYLIC KHÔNG NO VÀ DẪN XUẤT	630
22.10.1. Sự di chuyển của liên kết đôi	630
22.10.2. Sự hydrat hoá và sự cộng hợp hydro bromide	631
22.10.3. Sự tạo thành lacton	632
22.10.4. Sự cộng hợp Michael	632
22.11. HOÁ HỌC CỦA THIOESTER VÀ ACYL PHOSPHAT: CÁC DẪN XUẤT	636
ACID CARBOXYLIC SINH HỌC	
22.12. ỨNG DỤNG CỦA CÁC DẪN XUẤT ACID CARBOXYLIC	637
22.12.1. Các chất dẻo polyester phân huỷ sinh học	637
22.12.2. Các lựa chọn thay thế cho dầu mỏ: Nhiên liệu từ dầu thực vật	638
22.12.3. Cơ chế tác dụng của các chất kháng sinh β -lactam	639
22.12.4. Cuộc chiến với các lỗi: Chiến tranh thuốc kháng sinh	641
22.12.5. Methyl isocyanat, các thuốc trừ sâu trên cơ sở carbamat, tính an toàn trong công nghiệp hoá chất	643
22.12.6. Từ cocaine đến procaine	644
22.12.7. Từ cỏ ba lá bị nấm mốc đến chất làm loãng máu	645
22.12.8. Sợi thiên nhiên và sợi tổng hợp	646
22.13. PHỔ CỦA CÁC DẪN XUẤT ACID CARBOXYLIC	648
22.13.1. Phổ IR	648
22.13.2. Phổ NMR	650

Chương 23. PHẢN ỨNG THÉ α CARBONYL 657

23.1. HIỆN TƯỢNG TAUTOMER KETO-ENOL	658
23.1.1. Sự enol hoá và hàm lượng enol	658
23.1.2. Sự racemic hoá	664
23.1.3. Sự trao đổi deuteri	664
23.2. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA ENOL: CƠ CHẾ PHẢN ỨNG THÉ Ở VỊ TRÍ α	665
23.3. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA ENOL: α -HALOGEN HOÁ Ở ALDEHYD VÀ KETON ĐƯỢC XÚC TÁC BẰNG ACID	666
23.4. TÍNH ACID CỦA NGUYÊN TỬ HYDRO α : SỰ TẠO THÀNH ION ENOLAT	671
23.4.1. Sự tạo thành ion enolat	671
23.4.2. Enolat của các hợp chất carbonyl không đối xứng	676
23.5. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA ION ENOLAT: SỰ HALOGEN HOÁ ĐƯỢC XÚC TIẾN BẰNG BASE	681
23.6. PHẢN ỨNG CỦA CÁC HỢP CHẤT α -HALO CARBONYL	685
23.7. KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA ION ENOLAT: α -ALKYL HOÁ ION ENOLAT	689
23.7.1. Tổng hợp ester malonic	690
23.7.2. Tổng hợp ester acetoacetic	693
23.7.3. α -Alkyl hoá trực tiếp keton, ester và nitril	695
23.7.4. Sự alkyl hoá sinh học	701
23.7.5. Áp dụng sự alkyl hoá enolat: Tổng hợp tamoxifen	701

23.7.6. Ibuprofen: Cuộc cách mạng trong tổng hợp công nghiệp	702
23.7.7. Các prostaglandin: Sự α,β -dialkyl trong tổng hợp hữu cơ	703
23.7.8. Pyridoxine (Vitamin B6), chất chuyển chở các nhóm amino	704

Chương 24. CÁC PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ CARBONYL 714

24.1. SỰ NGỪNG TỤ CARBONYL: PHẢN ỨNG ALDOL	714
24.2. SỰ NGỪNG TỤ CARBONYL VÀ SỰ THỂ α	719
24.3. SỰ DEHYDRAT HOÁ CÁC SẢN PHẨM ALDOL: TỔNG HỢP ENON	720
24.4. SỬ DỤNG PHẢN ỨNG ALDOL TRONG TỔNG HỢP HỮU CƠ	722
24.5. CÁC PHẢN ỨNG ALDOL HỖN TẠP	724
24.5.1. Các phản ứng aldol hoá chéo	724
24.5.2. Sự aldol hoá trực tiếp	727
24.5.3. Phản ứng Henry nitroaldol	728
24.6. CÁC PHẢN ỨNG ALDOL NỘI PHÂN TỬ	732
24.7. CÁC PHẢN ỨNG LIÊN QUAN VỚI PHẢN ỨNG ALDOL	734
24.8. PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ CLAISEN	735
24.9. SỰ NGỪNG TỤ CLAISEN HỖN TẠP	739
24.10. SỰ NGỪNG TỤ CLAISEN NỘI PHÂN TỬ: SỰ VÒNG HOÁ DIECKMANN	742
24.11. PHẢN ỨNG KNOEVENAGEL	744
24.12. PHẢN ỨNG REFORMATSKY	747
24.13. PHẢN ỨNG PERKIN	749
24.14. SỰ CỘNG HỢP CARBONYL LIÊN HỢP: PHẢN ỨNG MICHAEL	751
24.15. SỰ NGỪNG TỤ CARBONYL VỚI ENAMIN: PHẢN ỨNG STORK	757
24.16. PHẢN ỨNG KẾT VÒNG ROBINSON	761
24.17. MỘT VÀI PHẢN ỨNG NGỪNG TỤ CARBONYL SINH HỌC	765
24.17.1. Phản ứng aldol sinh học	765
24.17.2. Sự ngưng tụ Claisen trong sinh học	766
24.17.2. Enzyme trong tổng hợp hữu cơ: Sự ngưng tụ aldol chéo chọn lọc lập thể	767
24.17.3. Các thuốc làm hạ thấp mức cholesterol huyết tương	767

Chương 25. AMIN VÀ DẪN XUẤT 776

25.1. TÊN GỌI CỦA AMIN	777
25.1.1. Tên gọi IUPAC	778
25.1.2. Tên gọi thông thường	779
25.2. ĐIỀU CHẾ AMIN	780
25.2.1. Bằng phản ứng S_N2 của alkyl halide	781
25.2.2. Khử hoá hợp chất nitro, amid, azide và nitril	783
25.2.3. Amin hoá-khử hoá aldehyd và keton	785
25.3.4. Chuyển vị Hofmann và chuyển vị Curtius	788
25.3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA AMIN	793
25.3.1. Cấu trúc của amin: Tính chiral của amin và các ion amoni bậc bốn	793
25.3.2. Tính chất vật lý của amin	795
25.4. TÍNH BASE CỦA AMIN. PHẢN ỨNG VỚI ACID	796

25.5. TÍNH BASE CỦA ARYLAMIN THÉ	799
25.6. CÁC AMIN SINH HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH HENDERSON-HASSELBALCH	802
25.7. PHẢN ỨNG CỦA AMIN	803
25.7.1. Alkyl hoá và acyl hoá	803
25.7.2. Muối amoni bậc bốn: Sự tách loại Hofmann	804
25.7.3. Oxy hoá amin. Phản ứng tách Cope	806
25.7.4. Sự thay thế nucleophil	808
25.7.5. Phản ứng Mannich: Alkyl hoá các enol bằng ion imini	810
25.7.6. Vai trò nucleophil của amin	812
25.8. PHẢN ỨNG CỦA ARYLMIN	814
25.8.1. Sự thế electrophil ở nhân thơm	814
25.8.2. Phản ứng với acid nitrous	817
25.8.3. Phản ứng của muối diazoni: Phản ứng Sandmeyer và các phản ứng tương tự	824
25.8.4. Phản ứng của muối diazoni: Phản ứng ghép đôi diazo	828
25.8.5. Phản ứng của muối diazoni: Các phản ứng khác	833
25.8.6. Sự chuyển vị của các arenamin N-thế	841
25.9. HOẠT TÍNH CỦA AMIN	843
25.9.1. Hoạt tính sinh lí của các amin và sự kiểm soát trọng lượng	843
25.9.2. Các N-nitrosodialkanamin và bệnh ung thư	846
25.9.3. Amin trong công nghiệp: Nylon	847
25.9.4. Éch có nọc độc ở Nam Mỹ	848
25.9.5. Các thuốc nhuộm liên kết với vải như thế nào?	849
25.9.6. Từ thuốc nhuộm đến các thuốc sulfà	850
25.10. PHỔ CỦA AMIN	852
25.10.1. Phổ IR	852
25.10.2. Phổ NMR	852
25.10.3. Phổ MS	853
25.11. MUỐI TETRAALKYLAMONI VÀ CHẤT XÚC TÁC CHUYỂN PHA	854
25.12. HOÁ HỌC XANH: CHẤT LỎNG ION	855

Tập 1

Chương 1. CẤU TRÚC VÀ LIÊN KẾT
Chương 2. CÁC LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ PHÂN CỰC. ACID VÀ BASE
Chương 3. ALKAN VÀ HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA CHÚNG
Chương 4. CYCLOALKAN VÀ HOÁ HỌC LẬP THỂ CỦA CHÚNG
Chương 5. TỔNG QUAN VỀ PHẢN ỨNG HỮU CƠ
Chương 6. ALKEN: CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG
Chương 7. ALKEN: PHẢN ỨNG VÀ TỔNG HỢP
Chương 8. ALKYN. TỔNG HỢP HỮU CƠ
Chương 9. HOÁ HỌC LẬP THỂ Ở TRUNG TÂM TỬ DIỆN
Chương 10. CÁC ALKYL HALIDE
Chương 11. PHẢN ỨNG CỦA CÁC ALKYL HALIDE: SỰ THẾ VÀ SỰ TÁCH NUCLEOPHIL
Chương 12. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC: PHỔ KHỐI LƯỢNG VÀ PHỔ HỒNG NGOẠI

Chương 13. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC: PHỔ CỘNG HƯỞNG TỬ NHÂN

Chương 14. HỢP CHẤT LIÊN HỢP VÀ PHỔ TỬ NGOẠI

Tập 3

Chương 26. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: CARBOHYDRATE

Chương 27. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: AMINO ACID, PEPTID VÀ PROTEIN

Chương 28. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: LIPID

Chương 29. CÁC PHÂN TỬ SINH HỌC: ACID NUCLEIC

Chương 30. HOÁ HỌC HỮU CƠ CỦA CON ĐƯỜNG TRAO ĐỔI CHẤT

Chương 31. ORBITAL VÀ HOÁ HỌC HỮU CƠ: CÁC PHẢN ỨNG PERICYCLIC

Chương 32. POLYMER TỔNG HỢP

Chương 33. CÁC HỢP CHẤT DỊ VÒNG

Chương 34. HOÁ HỌC HỮU CƠ CỦA THUỐC

PHỤ LỤC A - ĐÁP ÁN CÁC BÀI TẬP

PHỤ LỤC B - DANH PHÁP CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐA CHỨC

PHỤ LỤC C - CHỦ GIẢI THUẬT NGŨ

PHỤ LỤC D - SAI SỐ THƯỜNG GẶP KHI VỀ MŨI TÊN CONG TRONG CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

PHỤ LỤC E - CHỈ DẪN VỀ CÁC PHẢN ỨNG THEO CÁC CHƯƠNG

PHỤ LỤC F - HẰNG SỐ ACID-BASE CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

PHỤ LỤC G - CÁC PHẢN ỨNG TẠO THÀNH LIÊN KẾT CARBON-CARBON

PHỤ LỤC H - TỔNG HỢP CÁC NHÓM CHỨC RIÊNG BIỆT NHƯ THỂ NÀO