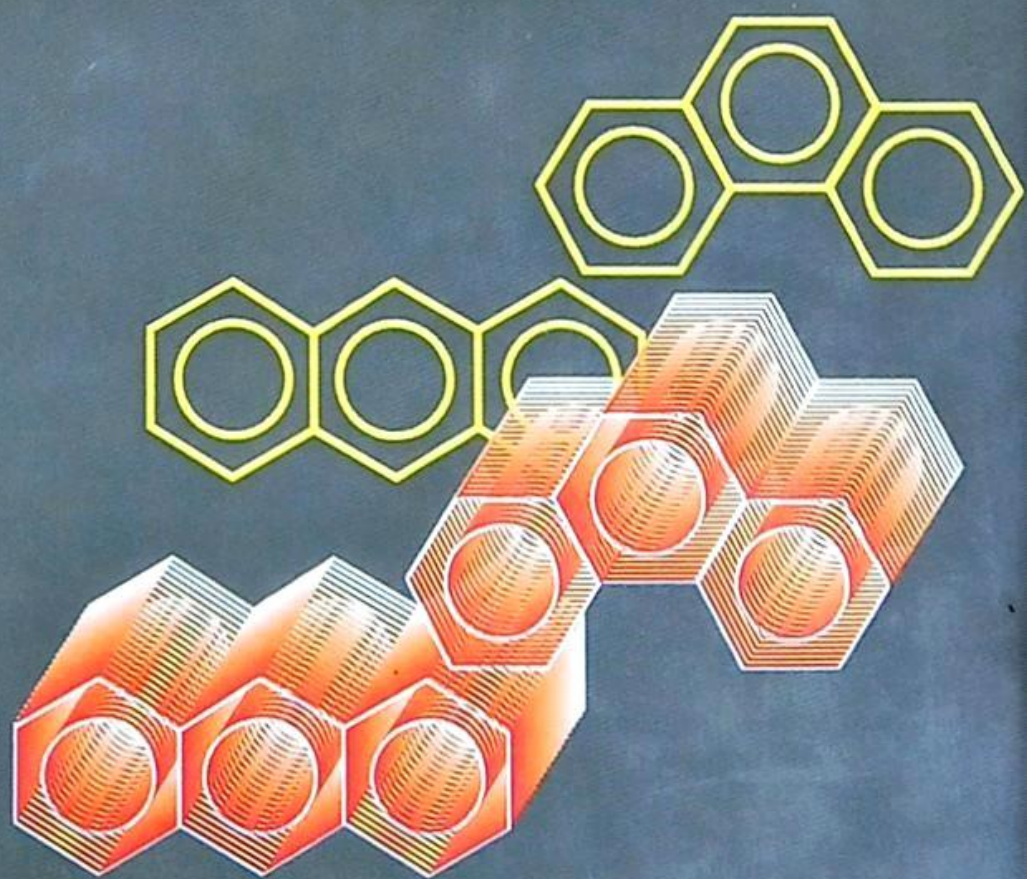


VĂN ĐÌNH ĐỆ TRỊNH THANH ĐOAN
DƯƠNG VĂN TUỆ NGUYỄN THỊ NGUYỆT
NGUYỄN ĐĂNG QUANG NGUYỄN THỊ THANH
HỒ CÔNG XINH HOÀNG TRỌNG YÊM (CHỦ BIÊN)

HOÁ HỌC HỮU CƠ

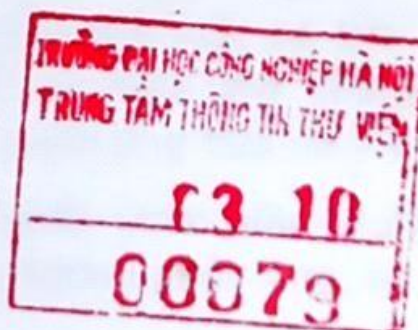
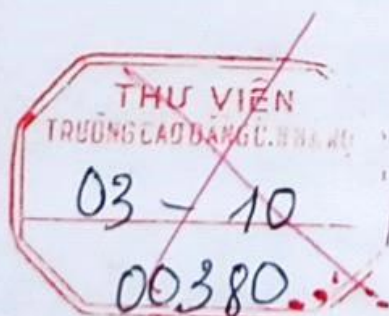


NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

VĂN ĐÌNH ĐỆ - TRỊNH THANH ĐOAN - DƯƠNG VĂN TUỆ
NGUYỄN THỊ NGUYỆT - NGUYỄN ĐĂNG QUANG
NGUYỄN THỊ THANH - HỒ CÔNG XINH
Chủ biên: HOÀNG TRỌNG YÊM

HOÁ HỌC HỮU CƠ

TẬP BA



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI - 2000

LỜI NÓI ĐẦU

Có thể nói, phần lớn các thành quả trong hoá học hữu cơ đều gắn liền với sự phát triển của lý thuyết hoá học nói chung và lý thuyết hoá học hữu cơ nói riêng.

Nếu như trước đây hoá học hữu cơ chỉ là một môn học, một lĩnh vực mang tính tiếp nhận, thì ngày nay cần chuyển môn học này thành một môn học mang tính suy diễn.

Xuất phát từ quan điểm đó, các tác giả của bộ sách này đã đề cập đến những quy luật cơ bản có liên quan đến hoá học hữu cơ, với mong muốn chuyển tải tới bạn đọc lượng kiến thức sâu hơn, gần gũi với thực tế hơn.

Bộ “Hoá Học Hữu Cơ” này gồm 4 tập, với nội dung như sau:

Tập I nêu lên những khái niệm, những quy luật cơ bản của hoá học hữu cơ như lý thuyết về liên kết, các hiệu ứng, khái niệm về lượng tử hữu cơ, tác nhân và các loại phản ứng hữu cơ v.v...

Từ phần lý thuyết này áp dụng vào phần chức hữu cơ để dự đoán loại phản ứng, khả năng phản ứng, hướng phản ứng, cơ chế phản ứng hữu cơ.

Tập II, III trình bày các chức hữu cơ bao gồm các hợp chất hữu cơ mạch hở, các hợp chất hữu cơ mạch vòng (kể cả dị vòng).

Trong hai tập II và III nêu lên phương pháp điều chế, tính chất lý, hoá của các chức, cơ chế của phản ứng hữu cơ, đặc biệt lưu ý đến các phản ứng hữu cơ tạo nên các sản phẩm hoá học (hữu cơ) phục vụ cho nền kinh tế quốc dân.

Các tác giả đã bước đầu áp dụng những khái niệm, những quy

luật cơ bản về lý thuyết hữu cơ để cho người đọc suy luận được hướng phản ứng, sự tương tác giữa các chất trong phản ứng hữu cơ.

Trong tập IV trình bày các phương pháp vật lý để xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ, xác định các chất trong hỗn hợp các hợp chất hữu cơ.

Cuốn "Hoá Học Hữu Cơ" này có thể dùng làm tài liệu học tập, tham khảo cho sinh viên, nghiên cứu sinh ngành hoá, các ngành có liên quan đến hoá học và các cán bộ làm việc trong lĩnh vực hữu cơ cũng như các lĩnh vực hoá học khác.

Chúng tôi mong nhận được và xin chân thành cảm ơn những ý kiến đóng góp của bạn đọc.

Chủ biên

GS. TSKH. HOÀNG TRỌNG YÊM

MỤC LỤC

Chương I. CÁC HỢP CHẤT MẠCH VÒNG

I.1. CÁC HỢP CHẤT MẠCH VÒNG THƯỜNG	17
I.1.1. Khái niệm chung	17
I.1.2. Cách gọi tên	17
I.1.2.1. Hợp chất một vòng	17
I.1.2.2. Hợp chất hai vòng	18
I.1.3. Hoá lập thể của các hợp chất vòng	18
I.1.3.1. Đồng phân hình học và đồng phân quang học của các hợp chất vòng	18
I.1.3.2. Giả thuyết về sức căng vòng của Baeyer	19
I.1.3.3. Cấu dạng của xyclohexan	21
I.1.4. Phương pháp điều chế các hợp chất vòng	22
I.1.4.1. Xử lý dẫn xuất α, ω -dihalogen của parafin với natri hoặc kẽm	22
I.1.4.2. Cát khan muối canxi hay bari của axit dicarboxylic	22
I.1.4.3. Khử hoá benzen hoặc dẫn xuất	22
I.1.4.4. Ngưng tụ dẫn xuất dihalogen của parafin	22
I.1.4.5. Một số xeton vòng có thể được điều chế bằng phản ứng Dieckmann	23
I.1.4.6. Phản ứng Diels - Alder hoặc tổng hợp dien	24
I.1.5. Tính chất vật lý của các hydrocacbon vòng	24
I.1.6. Tính chất hoá học của các hợp chất vòng no	25
I.1.6.1. Phản ứng cộng hợp	25
I.1.6.2. Phản ứng thế	26
I.1.6.3. Phản ứng dehydro hoá	26
I.1.6.4. Phản ứng oxy hoá	27

I.1.6.5. Sự chuyển hoá giữa các hợp chất vòng	27
I.1.7. Tính chất hoá học của các hợp chất vòng không no	28
I.1.8. Giới thiệu một số hợp chất vòng quan trọng	29
I.1.8.1. Xyclohexanol	29
I.1.8.2. Thuốc trừ sâu 666	30
I.2. CÁC HỢP CHẤT IZOPRENOIT (TECPEN VÀ DẪN XUẤT CỦA CHÚNG)	30
I.2.1. Tecpen	30
I.2.1.1. Monotecpen (C_{10})	31
I.2.1.2. Setquitecpen (C_{15})	34
I.2.1.3. Ditecpen (C_{20}) và tetrattecpen (C_{40})	35
I.2.2. Các dẫn xuất chứa oxy của izoprenoit	35
I.2.2.1. Các dẫn xuất chứa oxy của monotecpen thẳng	35
I.2.2.2. Dẫn xuất chứa oxy của tecpen một vòng	37
I.2.2.3. Dẫn xuất chứa oxy của tecpen bixyclic	39
I.2.3. Dẫn xuất chứa oxy của những izoprenoit cao khác	40
I.3. HYDROCACBON THƠM	41
I.3.1. Khái niệm chung	41
I.3.1.1. Khái niệm về hợp chất thơm và tính thơm	41
I.3.1.2. Phân loại hydrocacbon thơm	42
I.3.2. Benzen	43
I.3.2.1. Cấu tạo vòng benzen	43
I.3.2.2. Phản ứng thế electrophyl ở vòng benzen	46
I.3.2.3. Phương trình Hammett	61
I.3.3. Alkyl benzen	68
I.3.3.1. Khái niệm, tên gọi	68
I.3.3.2. Phương pháp điều chế	69
I.3.3.3. Tính chất vật lý	71
I.3.3.4. Tính chất hoá học	72
1- Phản ứng S_E	73
2- Phản ứng cộng	78

3- Phản ứng oxy hoá	79
I.3.4. Giới thiệu một số aren	81
I.3.4.1. Benzen và các alkyl benzen	81
I.3.4.2. Các alkenyl và alkynyl benzen	82

Chương II.

CÁC DẪN XUẤT CỦA HYDROCARBON THƠM

II.1. DẪN XUẤT HALOGEN	83
II.1.1. Cách gọi tên	83
II.1.2. Phương pháp điều chế	84
II.1.2.1. Halogen hoá trực tiếp hydrocacbon thơm	84
II.1.2.2. Điều chế qua hợp chất diazo	86
II.1.3. Tính chất hoá học của dẫn xuất halogen thơm	87
II.1.3.1. Phản ứng thế nucleophyl (S_N)	87
II.1.3.2. Phản ứng thế electrophyl (S_E)	88
II.1.3.3. Phản ứng tạo tác nhân Grignar	90
II.1.3.4. Phản ứng Würtz - Fittig	90
II.1.3.5. Phản ứng Fittig	90
II.1.3.6. Phản ứng khử	90
II.1.4. Hợp chất tiêu biểu	91
II.1.4.1. Clobenzen C_6H_5Cl	91
II.1.4.2. DDT	91
II.1.4.3. Benzyl clorua	91
II.2. DẪN XUẤT NITRO	92
II.2.1. Điều chế	92
II.2.2. Tính chất hoá học	94
II.2.2.1. Phản ứng khử	94
II.2.2.2. Phản ứng thế electrophyl	95
II.2.2.3. Phản ứng thế nucleophyl	95

II.2.3. Các hợp chất tiêu biểu	96
II.2.3.1. Nitrobenzen	96
II.2.3.2. Nitrotoluen	96
II.3. DẪN XUẤT SUNFO	97
II.3.1. Điều chế	97
II.3.2. Tính chất hoá học	97
II.3.2.1. Desunfo hoá	98
II.3.2.2. Thay thế nhóm SO_3H bằng nhóm $-\text{NH}_2$	99
II.3.2.3. Thế $-\text{SO}_3\text{H}$ bằng nhóm $-\text{OH}$	99
II.3.2.4. Thay thế $-\text{SO}_3\text{H}$ bằng nhóm $-\text{CN}$	99
II.3.2.5. Thế $-\text{SO}_3\text{H}$ bằng $-\text{SH}$	99
II.3.2.6. Thế nhóm SO_3H bằng nhóm NO_2	99
II.3.2.7. Nhóm SO_3H dễ dàng bị thay thế bởi halogen	100
II.3.2.8. Phản ứng với PCl_5 tạo hợp chất sunfonyl clorua	100
II.3.2.9. Phản ứng thế S_E ở nhân thơm	102
II.4. PHENOL VÀ ALCOL THƠM	102
II.4.1. Điều chế phenol đơn chức	103
II.4.1.1. Tan chảy kiềm của dẫn xuất sunfo	103
II.4.1.2. Từ clobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bằng phản ứng thuỷ phân	103
II.4.1.3. Từ amin thơm qua hợp chất diazo	103
II.4.1.4. Phương pháp cumen	103
II.4.1.5. Tách từ nhựa than đá, dầu mỏ	104
II.4.2. Tính chất hoá học của phenol	105
II.4.2.1. Tính axit của phenol	105
II.4.2.2. Phản ứng tạo ete	105
II.4.2.3. Axyl hóa nhóm OH tạo este	106
II.4.2.4. Phản ứng Reime - Timan	107
II.4.2.5. Chuyển hoá phenol thành benzen	108
II.4.2.6. Khử hoá thành xyclohexanol	108
II.4.2.7. Oxy hoá	108

II.4.2.8. Phản ứng ngưng tụ	109
II.4.2.9. Phản ứng thế electrophyl ở nhân thơm	109
II.4.3. Phenol đa chức	113
II.4.3.1. Một số hợp chất phenol đa chức tiêu biểu	113
II.4.3.2. Phương pháp điều chế phenol đa chức	113
II.4.3.3. Một số tính chất đặc biệt của các hợp chất di-, tri-phenol	114
II.4.4. Alcol thơm	115
II.4.4.1. Alcol benzylic	115
II.4.4.2. Alcol phenyl etylic	116

Chương III. AMIN THƠM VÀ CÁC DẪN XUẤT CỦA NÓ

III.1. AMIN THƠM	117
III.1.1. Định nghĩa	117
III.1.2. Điều chế	117
III.1.2.1. Khử dẫn xuất nitro	117
III.1.2.2. Amoniac tác dụng với dẫn xuất halogenua thơm	118
III.1.3. Tính chất lý học	118
III.1.4. Tính chất hoá học	118
III.1.4.1. Phản ứng chung cho cả ba loại amin	118
III.1.4.2. Phản ứng chung của amin thơm bậc 1 và 2	120
III.1.4.3. Phản ứng riêng của từng loại amin	120
III.1.4.4. Phản ứng đặc trưng để nhận biết amin bậc 1	122
III.1.4.5. Các phản ứng của nhân thơm	122
III.2. HỢP CHẤT DIAZO	124
III.2.1. Khái quát chung	124
III.2.2. Điều chế	124
III.2.3. Tính chất hoá học	125
III.2.3.1. Các phản ứng thoát nitơ	125

III.2.3.2. Các phản ứng không thoát nitơ	127
III.3. SỰ LIÊN QUAN GIỮA MÀU VÀ CẤU TẠO	129
III.3.1. Khái niệm	129
III.3.2. Trình bày các thuyết về màu sắc	130
III.3.2.1. Thuyết cromopho về các hợp chất hữu cơ có màu	130
III.3.2.2. Sơ lược thuyết quinoit	131
III.3.2.3. Thuyết màu hiện đại	131
III.3.3. Thuốc nhuộm	134
III.3.3.1. Định nghĩa thuốc nhuộm	134
III.3.3.2. Các loại thuốc nhuộm và hoá chất cơ bản trong ngành nhuộm	134

Chương IV. ALDEHIT VÀ XETON THƠM

IV.1. KHÁI NIỆM CHUNG	141
IV.2. ALDEHIT THƠM	142
IV.2.1. Phương pháp điều chế	142
IV.2.1.1. Oxy hoá nhóm metyl	142
IV.2.1.2. Gắn nhóm aldehyt vào nhân thơm	143
IV.2.1.3. Khử các dẫn xuất của axit cacboxylic	145
IV.2.2. Tính chất vật lý	146
IV.2.3. Tính chất hoá học	146
IV.2.3.1. Về phần chức	147
IV.2.3.2. Phản ứng thế vào nhân của aldehyt	154
IV.2.4. Giới thiệu một số aldehyt thông dụng	155
IV.2.4.1. Aldehyt benzoic	155
IV.2.4.2. Aldehyt xinamic	155
IV.2.4.3. Vanilin	156
IV.2.4.4. Aldehyt salixylic	157
IV.3. XETON THƠM	157

IV.3.1. Điều chế	158
IV.3.1.1. Sử dụng phản ứng Friedel - Crafts	158
IV.3.1.2. Sử dụng phương pháp oxy hoá	159
IV.3.1.3. Chung khan các muối canxi của axit cacboxylic	159
IV.3.1.4. Điều chế xeton thơm không no	159
IV.3.1.5. Đi qua con đường hợp chất cơ magiê	160
IV.3.2. Các tính chất của xeton thơm	160
IV.3.2.1. Phản ứng ngưng tụ	160
IV.3.2.2. Phản ứng tạo ra các xetoxim	161
IV.3.2.3. Phản ứng oxy hoá - khử	162
IV.3.2.4. Phản ứng thế H_{α}	163
IV.3.2.5. Phản ứng thế vào nhân	163
IV.3.3. Một số chất tiêu biểu	163
IV.3.3.1. Axetophenon	163
IV.3.3.2. Clo axetophenon	164
IV.3.3.3. Diphenyl xeton	164

Chương V. **AXIT CACBOXYLIC THƠM**

V.1. KHÁI NIỆM CHUNG	165
V.2. AXIT MONOCACBOXYLIC THƠM	166
V.2.1. Cách gọi tên	166
V.2.2. Phương pháp điều chế	166
V.2.2.1. Điều chế từ các hợp chất thiên nhiên	166
V.2.2.2. Oxy hoá các đồng đẳng của benzen	167
V.2.2.3. Thuỷ phân hợp chất nitril	167
V.2.2.4. Tiến hành phản ứng giữa benzen với halogen axit	168
V.2.2.5. Tổng hợp qua con đường hợp chất cơ kim	168
V.2.3. Tính chất vật lý	168
V.2.4. Tính chất hoá học	169
V.2.4.1. Tính axit	169

V.2.4.2. Các phản ứng tạo thành dẫn xuất của axit	169
V.2.4.3. Phản ứng tạo thành benzoyl peroxyt	170
V.2.4.4. Phản ứng thế vào nhân	171
V.2.4.5. Phản ứng decarboxyl hoá	171
V.2.5. Giới thiệu một số chất điển hình	171
V.2.5.1. Axit benzoic	171
V.2.5.2. Anhydrit benzoic	171
V.2.5.3. Benzoyl clorua	172
V.2.5.4. Các dẫn xuất thế vào nhân thơm	172
V.2.5.5. Hydroxy axit và dẫn xuất	173
V.3. AXIT DICARBOXYLIC THƠM	177
V.3.1. Điều chế	177
V.3.1.1. Oxy hoá hydrocacbon thơm	177
V.3.1.2. Nung nóng muối <i>o</i> -kali phthalat trong khí quyển CO_2 có xúc tác là hỗn hợp phthalat	178
V.3.1.3. Nung nóng muối kali benzoat, ở áp suất 300 atm trong sự có mặt của KHCO_3	178
V.3.2. Tính chất	178
V.3.2.1. Axit dicarboxylic thơm	178
V.3.2.2. Anhydrit phthalic	179
V.3.2.3. Axit terephthalic	182
V.3.2.4. Axit xinamic	182

Chương VI. CÁC HỢP CHẤT ĐA NHÂN

VI.1. KHÁI NIỆM CHUNG	183
VI.2. HỢP CHẤT ĐA NHÂN RỜI RẠC	183
VI.2.1. Diphenyl	183
VI.2.2. Diphenyl metan	185
VI.2.2.1. Giới thiệu về diphenyl metan	185
VI.2.2.2. Phương pháp điều chế diphenyl metan	187

VI.2.3. Triphenyl metan	188
VI.2.3.1. Phương pháp điều chế	188
VI.2.3.2. Tính chất hoá học	189
VI.2.3.3. Những thuốc nhuộm của họ chất triphenyl metan	189
VI.2.3.4. Những thuốc nhuộm chứa nhân phenol	193
VI.2.3.5. Những hợp chất chứa cacbon hoá trị ba	197
VI.2.4. Tetraphenyl metan	200
VI.2.5. Hydrocacbon thơm không no	201
VI.2.5.1. Giới thiệu	201
VI.2.5.2. Các chất tiêu biểu	202
VI.3. HỢP CHẤT ĐA NHÂN NGỪNG TỤ	204
VI.3.1. Giới thiệu về naphtalen	204
VI.3.2. Dẫn xuất naphtalen	206
VI.3.2.1. Dẫn xuất halogen	206
VI.3.2.2. Dẫn xuất nitro naphtalen	207
VI.3.2.3. Dẫn xuất naphtalen sunfonic axit	207
VI.3.2.4. Naphtylamin	209
VI.3.2.5. Axenaphten	211
VI.3.2.6. Perilen	212
VI.3.2.7. Antraxen	212
VI.3.2.8. Dẫn xuất antraxen	215
VI.4. HỢP CHẤT ĐA NHÂN HỖN TẠP	219

Chương VII. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

VII.1. KHÁI NIỆM CHUNG	220
VII.2. PHÂN LOẠI	220
VII.2.1. Hợp chất dị vòng 5 cạnh	220
VII.2.1. Hợp chất dị vòng 6 cạnh	221
VII.3. GIỚI THIỆU CÁC CHẤT TIÊU BIỂU	222

VII.3.1. Hợp chất dị vòng 5 cạnh	222
VII.3.1.1. Nhóm furan	222
VII.3.1.2. Nhóm thiofen	227
VII.3.1.3. Nhóm pyrrol	230
VII.3.1.4. Hợp chất dị vòng 5 cạnh chứa hai hay nhiều dị nguyên tố	239
VII.3.2. Hợp chất dị vòng 6 cạnh	244
VII.3.2.1. Hợp chất dị vòng 6 cạnh chứa một dị nguyên tố	244
VII.3.2.2. Hợp chất dị vòng 6 cạnh chứa nhiều dị nguyên tố	254

Chương VIII. CÁC ALCALOID

VIII.1. KHÁI NIỆM CHUNG	257
VIII.2. GIỚI THIỆU CÁC ALCALOID THƯỜNG GẶP	258
VIII.2.1. Alcaloid chứa nitơ ngoài vòng	258
VIII.2.2. Các alcaloid dẫn xuất của pyrrol	259
VIII.2.3. Các alcaloid dẫn xuất của 1-metyl pyrrolizidin	259
VIII.2.4. Alcaloid, dẫn xuất pyridin và piperidin	259
VIII.2.5. Alcaloid chứa vòng 5, 6 cạnh không ngưng tụ	261
VIII.2.6. Các alcaloid chứa vòng 6 cạnh không ngưng tụ	261
VIII.2.7. Các alcaloid chứa vòng 5 cạnh, 6 cạnh có nitơ ngưng tụ	262
VIII.2.8. Morfin, codein và tebain	263
VIII.2.9. Các alcaloid, dẫn xuất của indol	265
VIII.2.10. Các alcaloid chứa vòng indol, vòng pyridin và vòng imidazol	265

VIII.2.11. Các alcaloid chứa nhân purin	268
VIII.2.12. Alcaloid dẫn xuất của quinolin	268
VIII.2.13. Các alcaloid dẫn xuất của <i>iso</i> -quinolin	269
VIII.2.14. Alcaloid chứa vòng piperidin ngưng tụ	271

Chương IX. CÁC STEROIT

IX.1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ CÁC STEROIT	272
IX.2. CÁCH GỌI TÊN CÁC STEROIT	274
IX.3. GIỚI THIỆU VỀ STERIN	276
IX.3.1. Giới thiệu chung	276
IX.3.2. Cholesterin	277
IX.4. ERGOSTERIN	279
IX.5. AXIT MẬT	281
IX.5.1. Giới thiệu chung	281
IX.5.2. Axit cholic	282
IX.5.3. Axit dezoxycholic	284
IX.6. GLUCOZIT	284
IX.6.1. Giới thiệu chung	284
IX.6.2. Độc tố của cóc và những aglucon của hành biển	286
IX.6.3. Saponin steroid	287
IX.7. STEROIT HORMON	289
IX.7.1. Khái niệm chung	289
IX.7.2. Giới thiệu một số steroid hormon	289
IX.7.2.1. Androgen	289
IX.7.2.2. Hormon lutoit	291
IX.7.2.3. Corticosteroid	292
IX.7.2.4. Estrogen	293

Chương X. CÁC VITAMIN

X.1. KHÁI NIỆM CHUNG	297
X.2. NHÓM CÁC VITAMIN HOÀ TAN TRONG CHẤT BÉO	298
X.2.1. Vitamin nhóm A	299
X.2.2. Vitamin D	301
X.2.3. Các vitamin nhóm E, tocopherol	302
X.2.4. Vitamin K	303
X.3. NHÓM CÁC VITAMIN HOÀ TAN TRONG NƯỚC	303
X.3.1. Vitamin C, axit <i>L</i> -ascorbic	304
X.3.2. Vitamin nhóm B	305
X.3.3. Vitamin PP	311
X.3.4. Vitamin H (biotin)	311
X.4. CÁC CHẤT KHÁNG VITAMIN	312
X.5. VITAMIN ĐỐI VỚI NGÀNH NÔNG NGHIỆP	314
X.5.1. Vitamin trong chăn nuôi	314
X.5.2. Vitamin đối với cây trồng	314

Chương XI. CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ SỬ DỤNG TRONG NÔNG NGHIỆP

1. Phân bón hoá học, các chất trừ sâu bệnh, trừ cỏ, trừ loài gặm nhấm	315
2. Các sản phẩm tăng trưởng cho cây trồng	316

HOÁ HỌC HỮU CƠ

TẬP BA

Chịu trách nhiệm xuất bản: **PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI**

Biên tập: **NGUYỄN NGỌC – PHẠM VĂN**

Chế bản: **DƯƠNG VĂN QUYẾN**

Vẽ hĩa: **HƯƠNG LAN**

Mã số: $\frac{5-547}{\text{KHKT-2000}}$ 451-25-2000

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 - Trần Hưng Đạo - Hà Nội

In 1000 cuốn khổ 14,5 × 20,5 cm. Công ty In Hàng không.
Giấy phép xuất bản số **451-25- 29/5/2000**
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2000.