

## CHƯƠNG VI

### AMIN

- ❖ Amin là dẫn xuất của  $\text{NH}_3$  khi thay thế các nguyên tử hidro trong  $\text{NH}_3$  bằng các gốc hydrocarbon
- ❖ Tùy vào số lượng hidro được thay thế, người ta chia amin làm 3 loại :

Amin bậc 1

Amin bậc 2

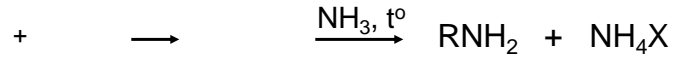
Amin bậc 3

I. Tên gọi : Tự đọc

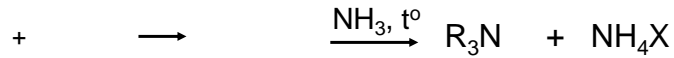
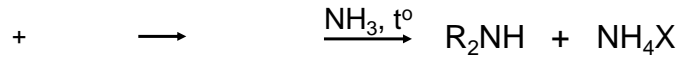
II. Tính chất vật lý : Tự đọc

### III. Điều chế :

#### 1. Ankyli hóa NH<sub>3</sub> và các amin

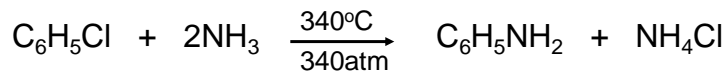


Amin bậc 1 có thể tiếp tục bị ankyli hóa để cho amin bậc 2, bậc 3:

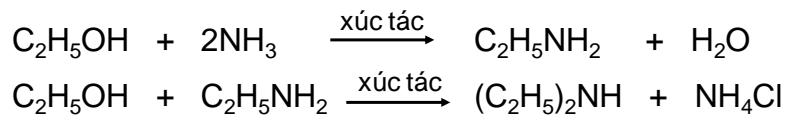


❖ Rất khó dừng ở phản ứng đầu vì càng về sau N càng có hoạt tính cao nên thường thu được hỗn hợp sản phẩm. Muốn thu được sản phẩm đơn ankyli hóa phải dùng dư NH<sub>3</sub>.

❖ Aryl halogenua phản ứng khó khăn, phải thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao, áp suất cao.



❖ Có thể thay halogenua ankyl bằng ancol với xúc tác axit vô cơ hoặc oxit nhôm.

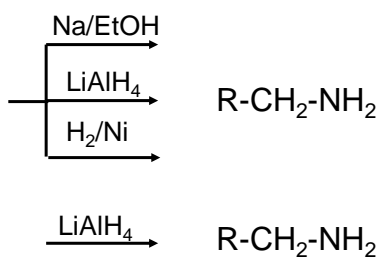


## 2. Khử hợp chất nitro :

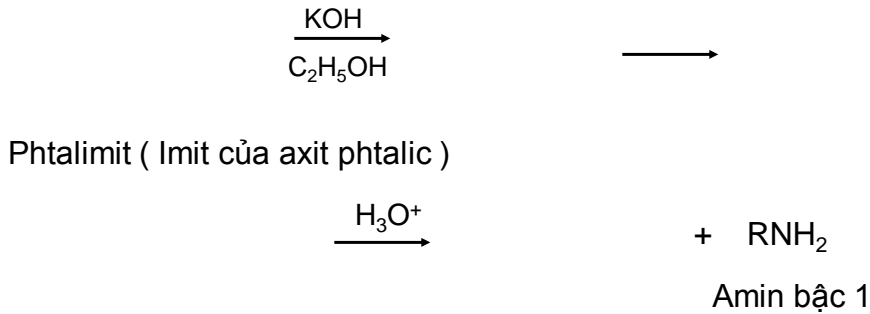
Dùng H đang sinh : Fe/HCl, Sn/HCl, ...



## 3. Khử nitrin, amid :



#### 4. Phản ứng Gabriel :



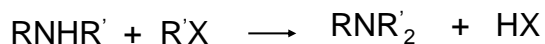
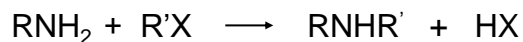
#### IV. Tính chất hóa học :

##### 1. Tính bazơ :

- ❖ Nguyên nhân tính bazơ của các amin là do cặp electron tự do trên nitơ. Các nhóm đẩy electron làm tăng mật độ electron tự do trên nitơ nên làm tăng tính bazơ; ngược lại các nhóm hút làm giảm tính bazơ
- ❖ Như vậy tính bazơ: bậc 2 > bậc 1 > amin thơm. Riêng amin bậc 3 tính bazơ kém bậc 2 do hiệu ứng cản trở không gian.
- ❖ Amin phản ứng với axit cho ra muối amoni tan trong nước. Người ta lợi dụng điều này để tách amin ra khỏi hỗn hợp với những chất khác.



## 2. Phản ứng ankylation (xem lại phần điều chế) :



## 3. Phản ứng axyl hóa :

Khi tác dụng với axit carboxylic, anhidrit axit hoặc clorua axit, một hidro nối với nitơ của amin có thể bị thay thế bởi nhóm axyl RCO-



Axit carboxylic



Clorua axit

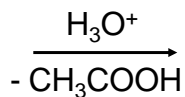


Anhidrit axit

Sản phẩm của phản ứng axyl hóa – các amid có thể thủy phân tái tạo lại amin ban đầu nên phản ứng thường được dùng để bảo vệ nhóm amin.

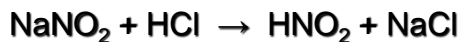


**VÍ DỤ:**



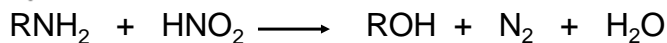
#### 4. Phản ứng với axit nitro $\text{HNO}_2$ :

$\text{HNO}_2$  rất kém bền ở nhiệt độ thường nên phải tạo ra bằng cách cho muối ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ) phản ứng với axit vô cơ mạnh ở nhiệt độ thấp  $0-5^\circ\text{C}$ .

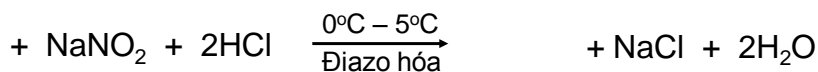


❖ Với amin bậc 1:

☐ Amin no bậc 1 :



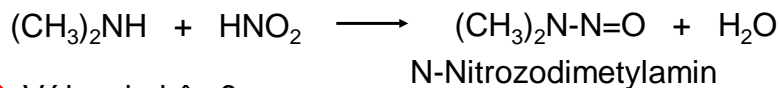
☐ Amin thơm bậc I :



Phenildiazoclorua

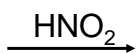
❖ Với amin bậc 2:

**Cả amin no và amin thơm bậc 2 tác dụng với  $\text{HNO}_2$  đều cho hợp chất N-Nitroso:**



❖ Với amin bậc 3:

**Amin no bậc 3 không phản ứng, còn amin thơm cho hợp chất C-Nitroso:**

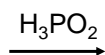
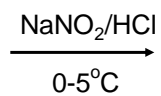
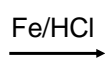
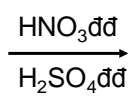


p-Nitroso-N,N-dimetylanilin

Muối diazo là một trung gian quan trọng để điều chế nhiều hợp chất khác:



**VÍ DỤ:** Điều chế 1,3,5-tribrombenzen từ benzen



1,3,5-tribrombenzen