

TRUY CẬP GROUP

<https://www.facebook.com/groups/kythithptqg/>

Đề nhận tài liệu ôn thi THPTQG miễn phí

CHƯƠNG I: AMIN VÀ MUỐI DIAZONI

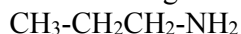
Bài: AMIN

I. KHÁI NIỆM

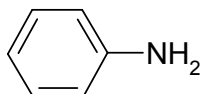
1. Định nghĩa

Amin là dẫn xuất thế H của NH_3 , bằng các gốc hydrocarbon béo hay thơm.

Amin loại béo: gốc hydrocarbon là gốc ankyl hay xicloankyl



Amin thơm, gốc hydrocarbon là nhân thơm:

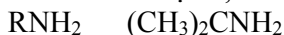


2. Bậc amin:

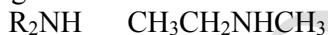
Amin bậc 1, có nhóm chức amin $-\text{NH}_2$ đính với 1 gốc hydrocarbon

Amin bậc 2, có nhóm chức amin $-\text{NH}$ đính với hai gốc hydrocarbon

Amin bậc 3, N đính với 3 gốc hydrocarbon



amin bậc nhất



amin bậc hai

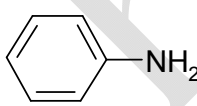
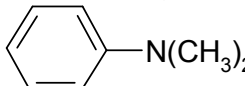
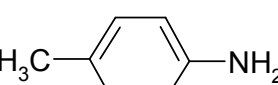


amin bậc ba

II. DANH PHÁP

Amin thường được gọi theo tên thông thường hơn là IUPAC

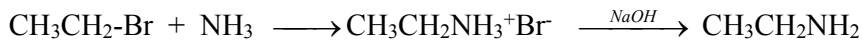
Tên gốc hydrocarbon+amin (viết liền 1 chữ)	X-amino + tên hydrocarbon
---	---------------------------

	Tên thông thường	Tên IUPAC
CH_3NH_2	metylamin	aminometan
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	đimetylamin	N-metylaminometan
$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	tri-n-propylamin	N,N-đipropylaminopropan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$	sec-butylamin	Amino-2-butan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_3$	metyletyl-sec-butylamin	N, N-etylmetylamin-2-butan
	phenylamin, anilin	aminobenzen(benzenamin)
	đimetylphenylamin đimetylanilin	N, N-đimetylbenzenamin N, N-đimetylanilin
	p-toluidin	p-aminotoluen

III. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP

1. Ankyl hóa trực tiếp amoniac hay amin

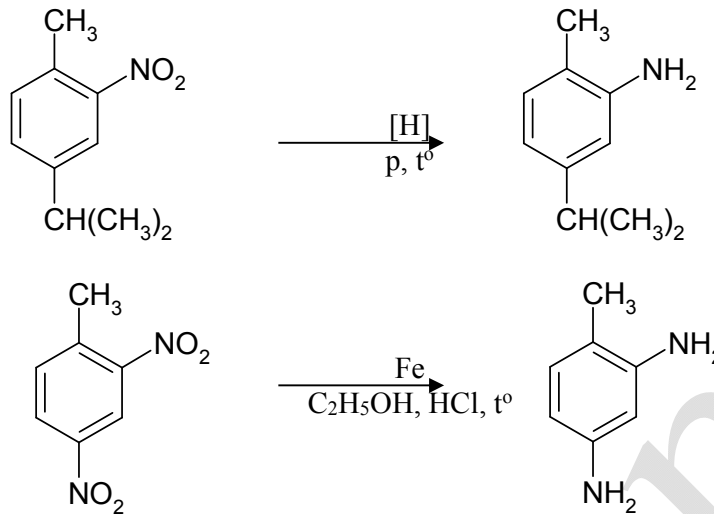
NH_3 tác dụng với RX tạo thành muối:



2. Phản ứng khử

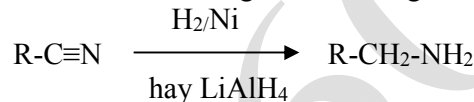
a, Khử hợp chất nitro

Nhóm nitro bị khử thành amin bậc nhất. Phản ứng chủ yếu dùng để điều chế amin thơm. Tác nhân khử có thể là hydro hóa xúc tác hay tác nhân khử hóa học trong dung dịch.



b, Khử hợp chất nitrin

Nitrin bị khử bằng hydro trên xúc tác hoặc bằng LiAlH_4 trong dung dịch để tạo thành amin bậc nhất:



IV. CẤU TRÚC

Amin là sản phẩm thế của NH_3 , nên nói chung có cấu trúc giống cấu trúc của NH_3 :



V. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính bazơ

Amin là bazơ Lewis do amin có cặp electron n không liên kết ở N tương tự như ancol, etc. Khi xét một amin có tính bazơ, cần so sánh tính ổn định của amin so với muối amoni. Nếu ion amoni ổn định hơn amin thì amin đó có tính bazơ. Khi so sánh tính bazơ của amin béo, cần chú ý hai nhân tố: **nhân tố phân cực và nhân tố solvat hóa**.

Nếu xét theo nhân tố phân cực, khi tăng gốc R sẽ làm tăng mật độ electron ở N, vừa làm tăng khả năng kết hợp proton, vừa làm tăng tính ổn định của ion amoni. Do đó tính bazơ giảm theo thứ tự:



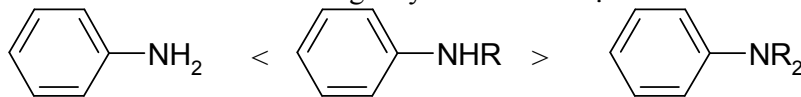
Nếu xét theo nhân tố solvat hóa của ion amoni, số lượng proton ở ion amoni càng nhiều thì khả năng solvat hóa của ion đó càng lớn, do đó, tính bazơ thay đổi theo thứ tự:



Tổng hợp cả hai nhân tố trên, sự thay đổi tính bazơ của các amin có bậc khác nhau như sau:

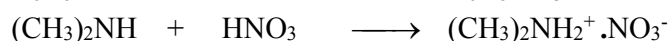


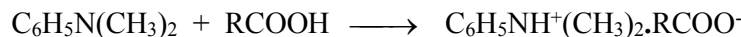
Tính bazơ của các amin thơm –béo cũng thay đổi theo thứ tự như trên:



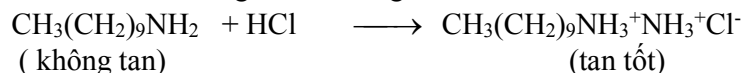
2. Sự tạo muối

Do có tính bazơ, amin có khả năng tạo muối với axit:





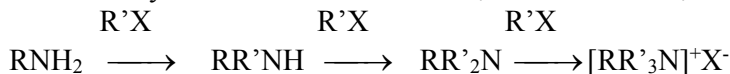
Các ion amoni có khả năng tan tốt trong nước hơn là amin:



3. Phản ứng của hiđrô của N-H

3.1. Phản ứng ankylation

Hiđro đính với N có thể bị thế bởi gốc hiđrocacbon khi amin tương tác với halogenua ankylation bậc 1, 2, 3 hay thơm. Nếu ankylation hóa hoàn toàn thì thu được muối amoni bậc 4:

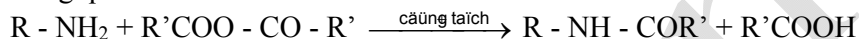
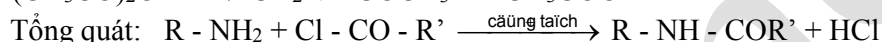
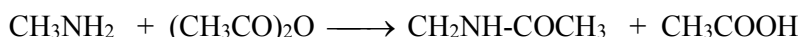
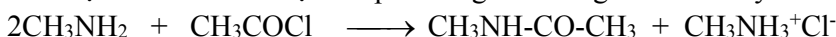


Muối amoni bậc 4 là hợp chất ionic, có nhiệt độ nóng chảy cao và dễ tan trong nước...

Chú ý: Các dẫn xuất thơm chỉ tham gia phản ứng khi có nhóm hút electron ở vị trí ortho và para, thí dụ như 2, 4-(NO₂)C₆H₃F

3.2. Phản ứng acylation

Amin bậc nhất và amin bậc hai phản ứng với halogenua axit hay anhydrit axit tạo thành amit:

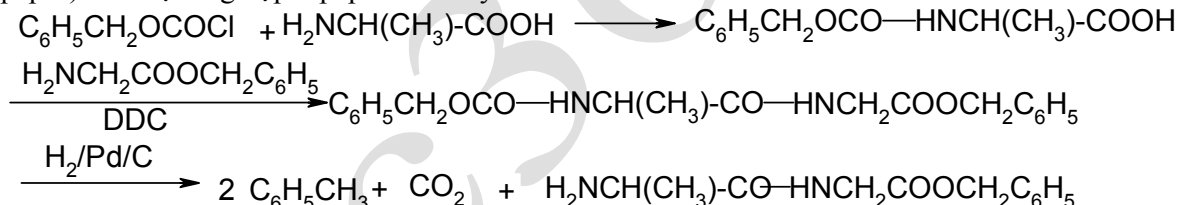


Nếu dùng clorua axit thì cần 1 lượng tương đương để trung hòa axit clohidric tạo thành.

Ứng dụng: Để bảo vệ nhóm -NH₂ trong tổng hợp hữu cơ

Nhờ phản ứng acetyl hoá (dùng acetyl clorua hoặc anhydrit axetic người ta bảo vệ nhóm amino trong tổng hợp hữu cơ).

Để bảo vệ nhóm amino của aminoaxit và peptit trong quá trình tổng hợp peptit, không dùng phản ứng acetyl hoá được, vì khi muốn giải phóng nhóm -NH₂ ra khỏi -NHCOCH₃ phải thủy phân, do đó làm đứt luôn cả liên kết peptit -CO-NH-. Tốt hơn hết nên dùng C₆H₅CH₂OCOCl (benzyl oxycarbonyl clorua) vì khi cần giải phóng nhóm -NH₂ có thể dùng phản ứng khử bằng H₂/Pd (không ảnh hưởng tới liên kết peptit). Thí dụ tổng hợp dipeptit Ala-Gly theo sơ đồ:

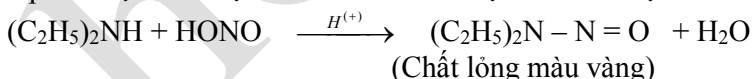


(DCC: dicyclohexylcarbodiimide).

3.3. Phản ứng với axit nitro:

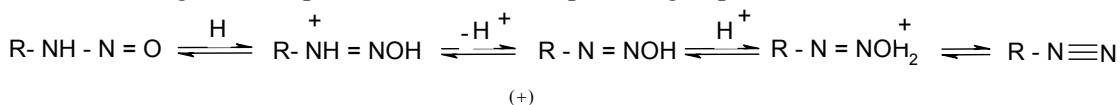
Axit nitơ HONO gần như không tác dụng với amin bậc 3, trừ phản ứng nitroso hoá nhân thơm.

Axit nitơ tác dụng với amin bậc hai sinh ra nitrosoamin (N-nitrosoamin) có màu vàng, nhờ vậy có thể phân biệt amin bậc hai với amin các bậc khác. Thí dụ:

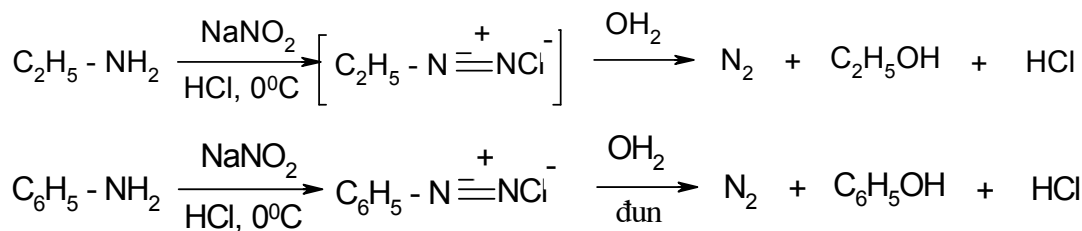


Amin bậc một tác dụng HONO sinh ra muối diazoni $\text{RN}^+ \equiv \text{NX}^{(-)}$ (từ RNH₂) hoặc

$\text{ArN}^+ \equiv \text{NX}^{(-)}$ (từ ArNH₂). Cơ chế phản ứng của amin bậc một tương tự trường hợp amin bậc hai ở chỗ lúc đầu cũng tạo ra hợp chất nitroso, sau đó phản ứng tiếp như sau:



Đáng chú ý là muối diazoni dãy béo RN⁺ không bền nên chuyển hoá ngay thành ancol giải phóng khí nitơ. Trong khi ấy, muối diazoni dãy thơm lại bền ở nhiệt độ thấp và chỉ phân huỷ thành phenol đồng thời giải phóng N₂ khi đun nóng. Thí dụ:



Muối diazoni thơm $\text{ArN}_2^{(+)}\text{X}^{(-)}$ được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ.

3.4. Phản ứng thế ở nhân thơm:

Các nhóm $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ và $-\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{ankyl}$) đều hoạt hoá nhân thơm và định hướng ortho - para.

a, Halogen hoá

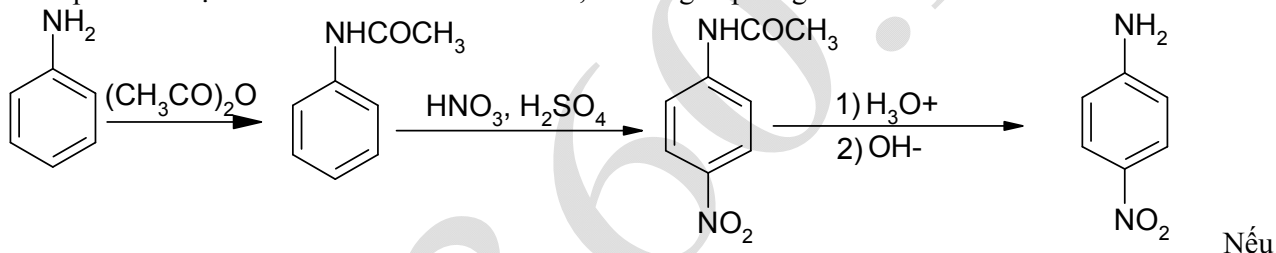
Nước brom dễ dàng phản ứng với anilin cho 2, 4, 6 - tribromoanilin (kết tủa trắng), với p - toluidin p - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ cho 2,6 - đibrom - 4 - metylanilin.

Brom lỏng tác dụng vào vị trí para của N - axetylanilin (hay axetanilit) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{COCH}_3$; thủy phân sản phẩm sinh ra sẽ được p - bromanilin.

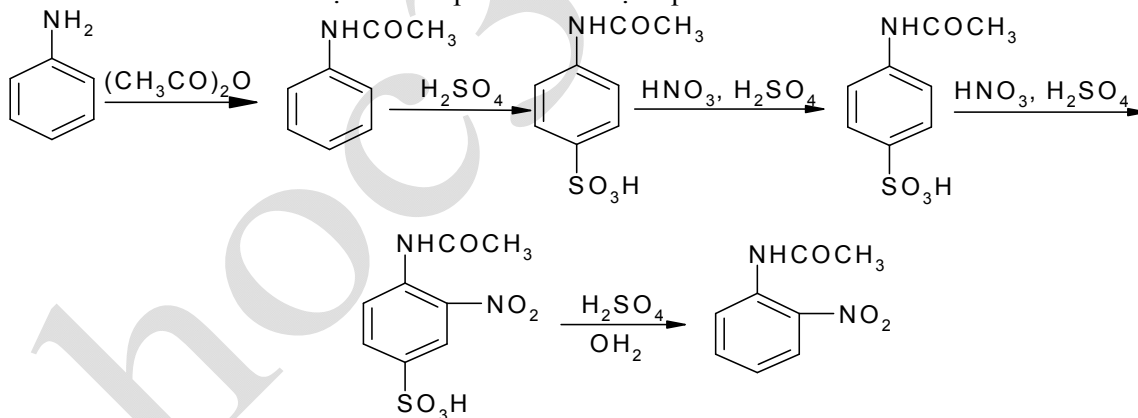
Iot trong hỗn hợp với NaHCO_3 (để trung hoà HI sinh ra trong phản ứng) tác dụng với anilin cho ta p - Iotanilin.

b, Nitro hoá

Không thể trực tiếp nitro hoá anilin bằng HNO_3 , vì khi ấy amin bị proton hoá trở thành muối amoni; nhóm $-\text{NH}_3^{(+)}$ sinh ra sẽ phản hoạt hoá rất mạnh và định hướng thế vào vị trí meta, muốn mononitro hoá anilin phải bảo vệ nhóm $-\text{NH}_2$ rồi mới nitro hoá, sau đó giải phóng $-\text{NH}_2$.



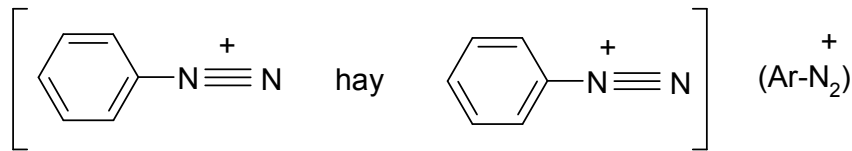
muốn đưa nhóm nitro vào vị trí ortho phải “khóa” vị trí para rồi mới nitro hoá:



Bài: MUỐI DIAZONI

I. CẤU TRÚC CỦA CATION DIAZONI

Ion diazoni có nhóm N_2 hay $\text{N} \equiv \text{N}$ mang điện tích dương phân bố trên cả hai nitơ nhưng tập trung ở N đính với phân tử benzen nhiều hơn:



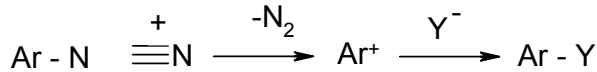
trong hệ liên hợp, một liên kết π liên hợp được với hệ của nhân benzen còn một liên kết π nằm thẳng góc với mặt phẳng này

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

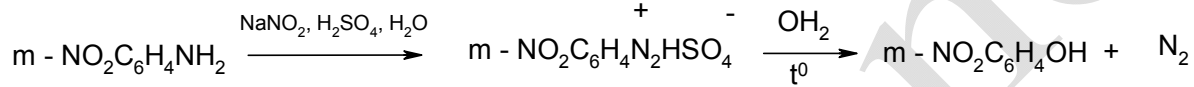
Muối diazoni thơm $\text{ArN}_2^{(+)}\text{X}^{(-)}$ có thể đóng vai trò là chất phản ứng trong các phản ứng thay thế nhóm $-\text{N}_2^{(+)}$, mặt khác có thể là tác nhân electrophin tham gia phản ứng thế electrophin ở nhân thơm, đó là phản ứng ghép.

1. Phản ứng thế nhóm $-\text{N}_2^{(+)}$

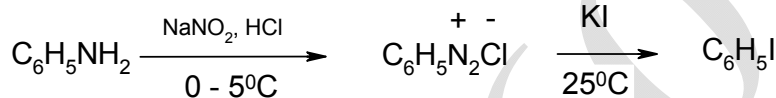
1.1. Thế $-\text{N}_2^{(+)}$ bằng $-\text{OH}$ và bằng $-\text{I}$



Khi đun nóng dung dịch $\text{ArN}_2^{(+)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4^{(-)}$ trong nước sẽ sinh ra ArOH theo cơ chế nêu trên ($\text{H}_2\text{SO}_4^{(-)}$ có tính nucleophin kém H_2O). Phản ứng này được dùng để tổng hợp phenol từ amin thơm. Thí dụ:

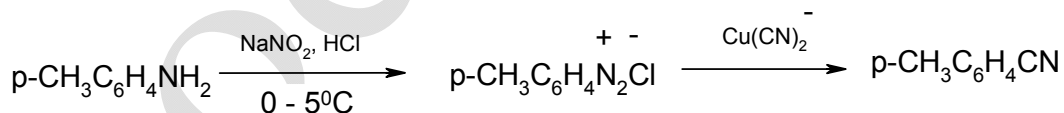
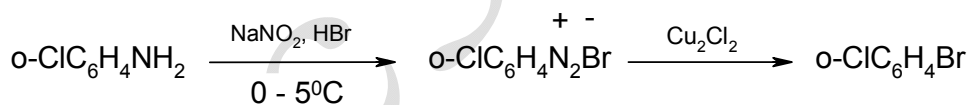
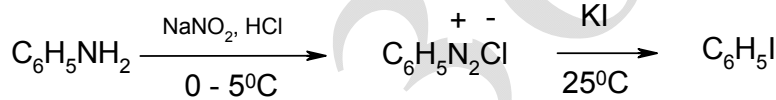


Khác với $\text{H}_2\text{SO}_4^{(-)}$ có tính nucleophin kém nước, anion $\text{I}^{(-)}$ óc tính nucleophin cao hơn nước nhiều, nên dễ tác dụng với muối diazoni sinh ra ArI . Thí dụ:



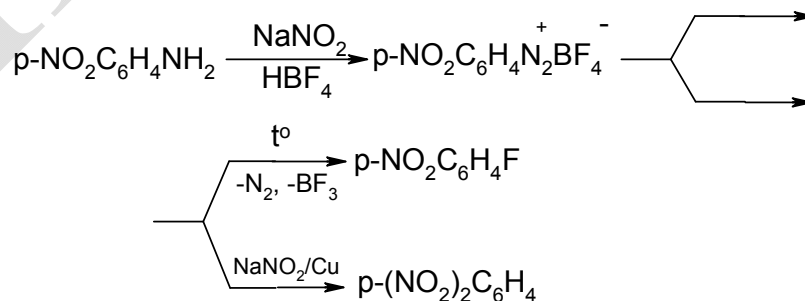
1.2. Thế $-\text{N}_2^{(+)}$ bằng $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ và $-\text{CN}$ (phản ứng Sandmeyer)

Nhỏ từng giọt huyền phù của Cu_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ hoặc CN) vào dung dịch $\text{ArN}_2^{(+)}\text{X}^{(-)}$ ở lạnh sẽ xảy ra phản ứng thế $-\text{N}_2^{(+)}$ bằng $-\text{X}$. Thí dụ:



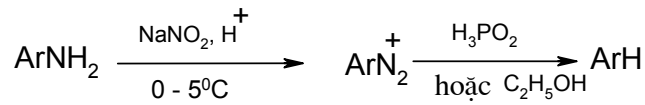
1.3. Thế $-\text{N}_2^{(+)}$ bằng $-\text{F}$ và $-\text{NO}_2$

Sau khi điều chế muối diazoni tetrafluoroborat $\text{ArN}_2^{(+)}\text{BF}_4^{(-)}$ đem nhiệt phân sẽ được ArF hoặc cho tác dụng với NaNO_2/Cu sẽ được ArNO_2 . Thí dụ:

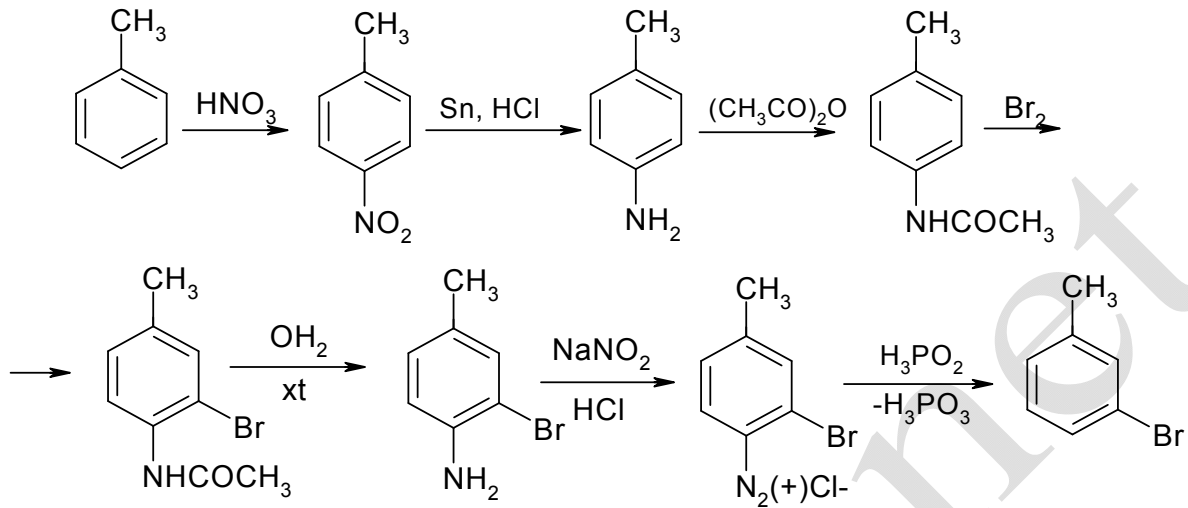


1.4. Thế $-\text{N}_2^{(+)}$ bằng $-\text{H}$. Phản ứng khử:

Dùng axit hipophosphoro (H_3PO_2) hoặc etanol có thể khử được muối diazoni $\text{ArN}_2^{(+)}$ thành ArH :



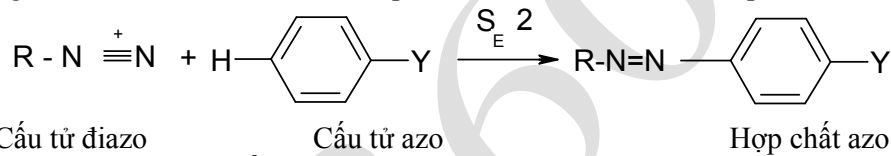
Nhờ phản ứng này người ta có thể loại bỏ nhóm amino trong vòng thơm và do đó tổng hợp được những dẫn xuất thế không thể điều chế bằng phản ứng thế trực tiếp. Thí dụ từ toluen tổng hợp m - bromotoluen:



2.

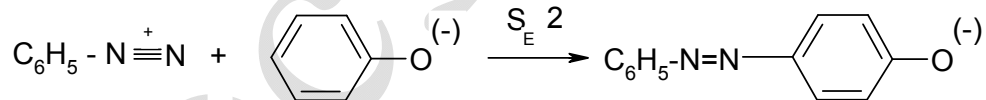
Phản ứng ghép:

Ion arenđiazoni $\text{ArN}_2^{(+)}$ là những tác nhân electrophin không mạnh, thường chỉ tác dụng với những chất thơm giàu mật độ electron như amin, phenol,...theo cơ chế electrophin:



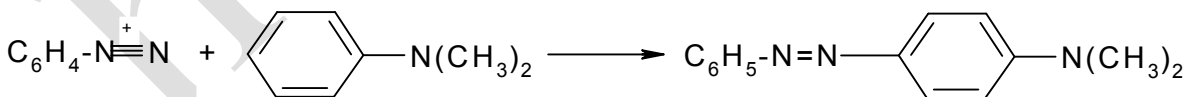
2.1. Phenol và dẫn xuất

Nếu cấu tử azo là phenol, phản ứng ghép xảy ra ở vị trí para và ở pH tối ưu là 9 - 10 để chuyển -OH thành $-\text{O}^{(-)}$ có hiệu ứng +C mạnh hơn. Ở pH cao hơn $\text{ArN} \equiv \text{N}^{(+)}$ sẽ chuyển thành $\text{ArN} = \text{NOH}$ và $\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{O}^{(-)}$ không còn tính electrophin. Thí dụ:

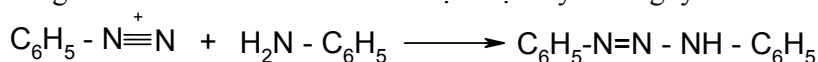


2.2. Amin thơm

Nếu cấu tử azo là amin thơm bậc 3 như $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NR}_2$ thuận lợi là 5-9, phản ứng cũng xảy ra ở vị trí para. Thí dụ:



Phản ứng muối điazoni với amin thơm bậc một xảy ra ở nguyên tử nitơ. Thí dụ:



Đối với amin thơm bậc hai như $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ phản ứng xảy ra cả ở nitơ lẫn vị trí para của vòng thơm. Thí dụ: