

# Bài 11

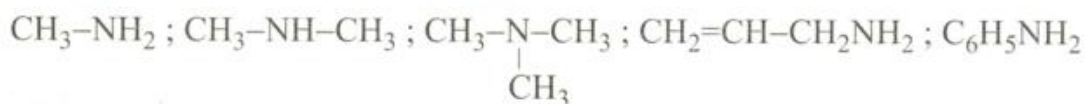
## AMIN

- Biết các loại amin, danh pháp của amin.
- Hiểu cấu tạo phân tử, tính chất, ứng dụng và điều chế amin.

### I – KHÁI NIỆM, PHÂN LOẠI, DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHẦN

#### 1. Khái niệm

Khi thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro trong phân tử  $\text{NH}_3$  bằng một hay nhiều gốc hydrocacbon ta được amin. *Thí dụ :*



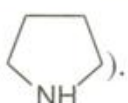
Như vậy, trong phân tử amin, nguyên tử nitơ có thể liên kết với 1 hoặc 2 hoặc 3 gốc hydrocacbon.

#### 2. Phân loại

Amin được phân loại theo hai cách thông dụng nhất :

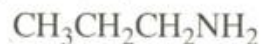
##### a) Theo đặc điểm cấu tạo của gốc hydrocacbon

Amin thơm (*thí dụ :* anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), amin không thơm (*thí dụ :* etylamin

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), amin dị vòng (*thí dụ :* pirolidin ).

##### b) Theo bậc của amin

Bậc của amin được tính bằng số nguyên tử hydro trong phân tử amoniac bị thay thế bởi gốc hydrocacbon. Theo đó, các amin được phân loại thành : amin bậc một, bậc hai, bậc ba. *Thí dụ :*



amin bậc một



amin bậc hai



amin bậc ba

#### 3. Danh pháp

Tên của các amin được gọi theo danh pháp gốc – chức và danh pháp thay thế. Ngoài ra, một số amin được gọi theo tên thường (tên riêng) như ở bảng 3.1. Nhóm  $\text{NH}_2$  khi đóng vai trò nhóm thế thì gọi là nhóm **amino**, khi đóng vai trò nhóm chức thì gọi là nhóm **amin**

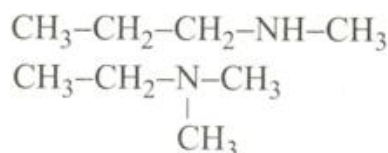
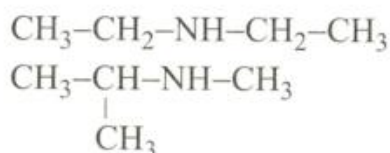
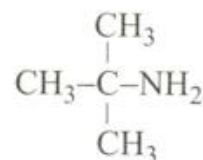
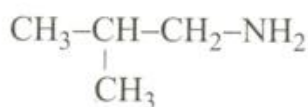
Bảng 3.1. Tên gọi của một số amin

Hợp chất	Tên gốc – chức	Tên thay thế	Tên thường
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Metylamin	Metanamin	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Etylamin	Etanamin	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propylamin	Propan-1-amin	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	Isopropylamin	Propan-2-amin	
$\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_6\text{NH}_2$	Hexametylenđiamin	Hexan-1,6-điamin	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Phenylamin	Benzenamin	Anilin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	Metylphenylamin	N-Metylbenzenamin	N-Metylanilin
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$	Etylmetylamin	N-Metyletanamin	

#### 4. Đồng phân

Khi viết công thức các đồng phân cấu tạo của amin, cần viết đồng phân mạch C và đồng phân vị trí nhóm chức cho từng loại : amin bậc I, amin bậc II, amin bậc III.

Thí dụ, với  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ , ta viết được các amin đồng phân sau :



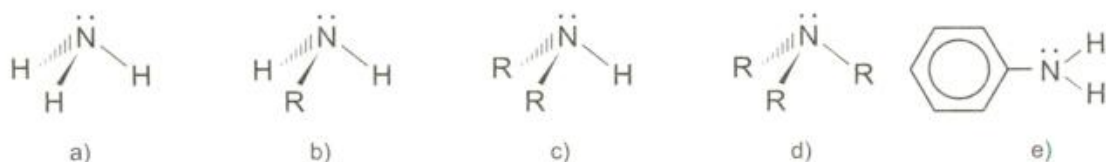
## II – TÍNH CHẤT VẬT LÝ

Metyl-, dimetyl-, trimetyl- và etylamin là những chất khí, mùi khai khó chịu, độc, dễ tan trong nước. Các amin đồng đẳng cao hơn là những chất lỏng hoặc rắn, độ tan trong nước giảm dần theo chiều tăng của phân tử khối.

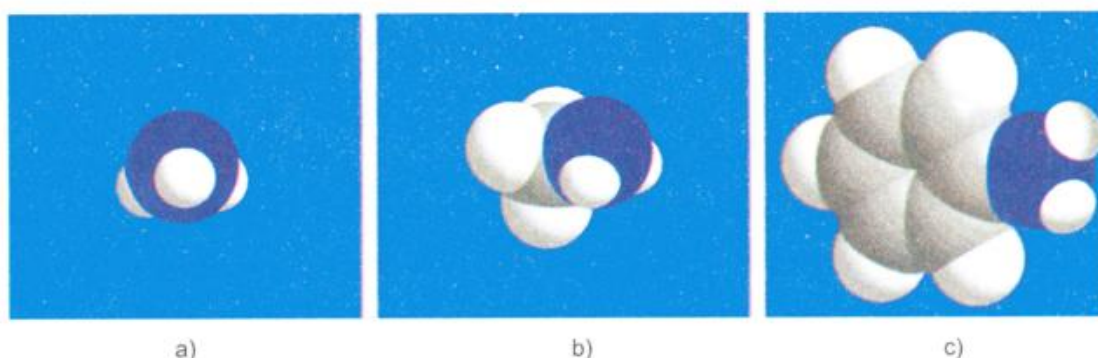
Anilin là chất lỏng, sôi ở  $184^\circ\text{C}$ , không màu, rất độc, ít tan trong nước, tan trong etanol, benzen. Để lâu trong không khí, anilin chuyển sang màu nâu đen vì bị oxi hoá bởi oxi không khí.

### III – CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Sự tương đồng về cấu tạo giữa amoniac, amin các bậc và anilin được thấy ở hình 3.1. Mô hình của một vài phân tử được trình bày ở hình 3.2.



**Hình 3.1.** Cấu trúc phân tử  
a) amoniac ; b, c, d) amin bậc I, II, III ; e) anilin.



**Hình 3.2.** Mô hình đặc : a) amoniac, b) metylamin, c) anilin

Do phân tử **amin có nguyên tử nitơ còn đôi electron chưa liên kết** (tương tự như trong phân tử amoniac) nên amin thể **hiện tính chất bazơ**. Ngoài ra, nguyên tử nitơ trong phân tử amin có số oxi hoá  $-3$  như trong amoniac nên amin thường dễ bị oxi hoá. Các amin thơm, *thí dụ* như anilin, còn dễ dàng tham gia phản ứng thế vào nhân thơm do ảnh hưởng của đôi electron chưa liên kết ở nguyên tử nitơ.

#### 1. Tính chất của chức amin

##### a) Tính bazơ

*Thực nghiệm 1:* Nhúng mẫu giấy quỳ tím vào ống nghiệm đựng dung dịch propylamin.

*Hiện tượng :* Mẫu giấy quỳ chuyển sang màu xanh.

*Giải thích :* Propylamin và nhiều amin khác khi tan trong nước tác dụng với nước cho ion OH<sup>-</sup>:



*Thực nghiệm 2 :* Đưa đũa thuỷ tinh vừa nhúng vào dung dịch HCl đậm đặc lên miệng lọ đựng dung dịch CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> đậm đặc.

*Hiện tượng* : Xung quanh đĩa thủy tinh bay lên một làn khói trắng.

*Giải thích* : Khí metylamin bay lên gặp hơi axit HCl đã xảy ra phản ứng tạo ra muối :



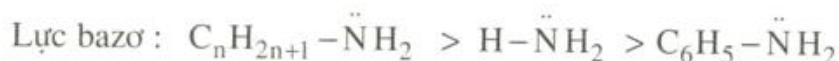
*Thực nghiệm 3* : Nhỏ mấy giọt anilin vào nước, lắc kĩ. Anilin hầu như không tan, nó tạo vẩn đục rồi lắng xuống đáy. Nhúng mẫu giấy quỳ tím vào dung dịch anilin. Màu quỳ tím không đổi. Nhỏ dung dịch HCl đặc vào ống nghiệm, anilin tan dần do đã xảy ra phản ứng



*Nhận xét* : Dung dịch metylamin và nhiều đồng đẳng của nó có khả năng làm xanh giấy quỳ tím hoặc làm hồng phenolphthalein do kết hợp với proton mạnh hơn amoniac.

Anilin và các amin thơm rất ít tan trong nước. Dung dịch của chúng không làm đổi màu quỳ tím và phenolphthalein.

Như vậy, nhóm ankyl có ảnh hưởng làm tăng mật độ electron ở nguyên tử nitơ do đó làm tăng lực bazơ ; nhóm phenyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) làm giảm mật độ electron ở nguyên tử nitơ do đó làm giảm lực bazơ.

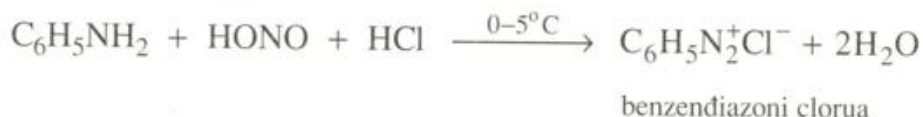


#### b) Phản ứng với axit nitơ

Amin bậc một tác dụng với axit nitơ ở nhiệt độ thường cho ancol hoặc phenol và giải phóng nitơ. *Thí dụ* :



Anilin và các amin thơm bậc một tác dụng với axit nitơ ở nhiệt độ thấp ( $0 - 5^\circ\text{C}$ ) cho muối diazoni :



Muối diazoni có vai trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là tổng hợp phẩm nhuộm azo.

### c) Phản ứng ankyl hoá

Khi cho amin bậc một hoặc bậc hai tác dụng với ankyl halogenua, nguyên tử H của nhóm amin có thể bị thay thế bởi gốc ankyl. *Thí dụ :*



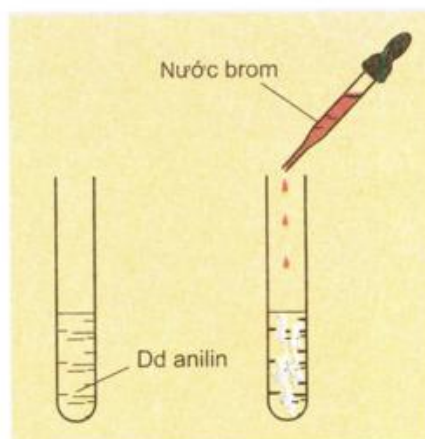
Phản ứng này được gọi là phản ứng ankyl hoá amin.

## 2. Phản ứng thế ở nhân thơm của anilin

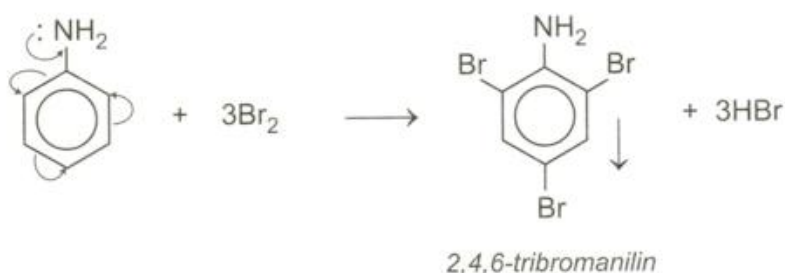
*Thí nghiệm :* Nhỏ vài giọt nước brom vào ống nghiệm đựng sẵn 1 ml dung dịch anilin.

*Hiện tượng :* Xuất hiện kết tủa trắng (hình 3.3).

*Giải thích :* Do ảnh hưởng của nhóm  $\text{NH}_2$ , (tương tự nhóm OH ở phenol), ba nguyên tử H ở các vị trí *ortho* và *para* so với nhóm  $\text{NH}_2$  trong nhân thơm của anilin đã bị thay thế bởi ba nguyên tử brom :



**Hình 3.3.** Thí nghiệm anilin tác dụng với brom



Phản ứng này dùng để nhận biết anilin.

## IV – ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ

### 1. Ứng dụng

Các ankylamin được dùng trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là các diamin được dùng để tổng hợp polime.

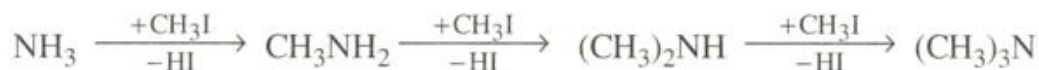
Anilin là nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp phẩm nhuộm (phẩm azo, đen anilin,...), polime (nhựa anilin–fomanđehit,...), dược phẩm (streptoxit, sunfaguanidin,...).

## 2. Điều chế

Amin có thể được điều chế bằng nhiều cách. *Thí dụ :*

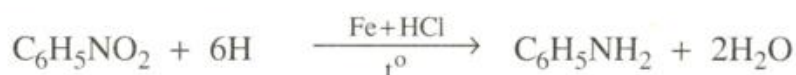
### a) Thay thế nguyên tử H của phân tử amoniac

Các ankylamin được điều chế từ amoniac và ankyl halogenua. *Thí dụ :*



### b) Khử hợp chất nitro

Anilin và các amin thơm thường được điều chế bằng cách khử nitrobenzen (hoặc dẫn xuất nitro tương ứng) bởi hiđro mới sinh nhờ tác dụng của kim loại (như Fe, Zn) với axit HCl. *Thí dụ :*



Ngoài ra, các amin còn có thể được điều chế bằng nhiều cách khác.

## BÀI TẬP

- Sự sắp xếp nào theo trật tự tăng dần lực bazơ của các hợp chất sau đây đúng ?
  - $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < \text{NH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
  - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < \text{NH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
  - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
  - $\text{NH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- Đốt cháy hoàn toàn 5,9 gam một hợp chất hữu cơ đơn chức X thu được 6,72 lit  $\text{CO}_2$ , 1,12 lit  $\text{N}_2$  (các thể tích khí ở đktc) và 8,1 gam  $\text{H}_2\text{O}$ . Công thức của X là
  - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
  - $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$
  - $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$
  - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
- Khái niệm "bậc" của amin khác với khái niệm "bậc" của ancol và dẫn xuất halogen như thế nào ? Viết công thức cấu tạo và gọi tên các đồng phân, chỉ rõ bậc của các amin có cùng công thức phân tử sau :
  - $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ .
  - $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ .
  - $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  (amin thơm).

4. a) Vì sao amin dễ tan trong nước hơn so với dẫn xuất halogen có cùng số nguyên tử C trong phân tử ?  
 b) Vì sao benzylamin ( $C_6H_5CH_2NH_2$ ) tan vô hạn trong nước và làm xanh quỳ tím còn anilin thì tan kém (3,4 gam trong 100 gam nước) và không làm đổi màu quỳ tím ?
5. Trình bày cách để tách riêng mỗi chất khỏi hỗn hợp sau đây :  
 a) Hỗn hợp khí :  $CH_4$  và  $CH_3NH_2$ .  
 b) Hỗn hợp lỏng :  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5OH$  và  $C_6H_5NH_2$ .
6. Trình bày phương pháp hoá học phân biệt các dung dịch của các chất trong từng dãy sau :  
 a)  $C_2H_5NH_2$ ,  $C_6H_5NH_2$ ,  $CH_2OH[CHOH]_4CHO$ ,  $CH_2OHCHOHCH_2OH$   
 b)  $CH_3NH_2$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3CHO$
7. Hãy tìm phương pháp hoá học để giải quyết hai vấn đề sau :  
 a) Rửa lọ đựng anilin.  
 b) Khử mùi tanh của cá trước khi nấu. Biết rằng mùi tanh của cá (đặc biệt cá mè) là của hỗn hợp các amin (nhiều nhất là trimetylamin) và một số chất khác.
8. Khi chưng cất nhựa than đá, người ta thu được một phân đoạn chứa phenol và anilin hoà tan trong ankybenzen (dung dịch A). Sục khí hiđro clorua vào 100 ml dung dịch A thì thu được 1,295 gam kết tủa. Nhỏ từ từ nước brom vào 100 ml dung dịch A và lắc kĩ cho đến khi ngừng tạo kết tủa trắng thì hết 300 gam nước brom 3,2%. Tính nồng độ mol của anilin và phenol trong dung dịch A.



## CHẤT MÀU AZO

Từ anilin (phenylamin) và các arylamin khác, người ta tổng hợp được một loạt (hàng trăm nghìn) chất màu azo làm phẩm nhuộm khác nhau có công thức chung là :  $Ar - N = N - Ar$ .

Tùy theo cấu trúc của các gốc aryl (phenyl, naphtyl,...) nối với nhóm azo  $-N=N-$  mà có được các chất màu azo có màu sắc đỏ, xanh, tím hay vàng khác nhau,... đẹp, bền. Để tổng hợp chất màu azo, người ta cho một arylamin phản ứng với  $HNO_2/HCl$  ở  $0 - 5^\circ C$  thành arenđiazoni halogenua, rồi phản ứng tiếp với một aren hoạt động (aren có nhóm thế loại một). Ngoài hợp chất màu monoazo (có một nhóm azo) còn có thể tổng hợp các chất màu diazo (có hai nhóm azo), triazo (có ba nhóm azo),...