GT.0000027562

PGS. TS. ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - PGS. TS. LÊ THỊ ANH ĐÀO
ThS. NGUYỄN MẠNH HÀ - TS. NGUYỄN THỊ THANH PHONG

Hoá học Hữu cơ

3

UYỂN
IỆU

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

PGS. TS. ĐỖ ĐÌNH RẮNG (Chủ biên)
PGS. TS. ĐẶNG ĐÌNH BẠCH - PGS. TS. LÊ THỊ ANH ĐÀO
ThS. NGUYỄN MẠNH HÀ - TS. NGUYỄN THỊ THANH PHONG

HOÁ HỌC HỮU CƠ

3

(Tái bản lần thứ tám)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Chương XIII
HỢP CHẤT CHỨA NITƠ

Hợp chất chứa nitơ bao gồm nhiều loại khác nhau.

*) Loại hợp chất chứa một nguyên tử nitơ, như :

– Hợp chất nitro (RNO_2 hoặc $ArNO_2$) : là dẫn xuất thế nhóm –OH của axit nitric $HO-NO_2$.

– Hợp chất nitrozo (RNO) : là dẫn xuất thế nhóm –OH của axit nitrơ HO–NO.

– Hợp chất ankyl hoặc arylhiđroxylamin (RNHOH, ArNHOH) : là dẫn xuất thế hiđrc của hiđroxylamin NH_2–OH.

– Hợp chất amin : là dẫn xuất thế hiđro của amoniac, như RNH_2, R_2NH, R_3N.

– Hợp chất có các chức khác nhau như oxim, amit, nitrin đã được nghiên cứu ở chương các hợp chất cacbonyl và axit cacboxylic.

*) Loại hợp chất chứa hai nguyên tử nitơ trở lên, như :

– Hợp chất muối điazoni : $[Ar-N\overset{+}{\equiv}N]X^-$

– Hợp chất hiđrazo, *thí dụ* : Ar–NH–NH–C_6H_5.

– Hợp chất azoxi : $Ar-N=\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}-Ar$

– Hợp chất azo : Ar–N=N–Ar.

– Hợp chất điamin, thí dụ : $R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}H-CH_2-NH_2$ ....

Loại hợp chất dị vòng chứa một nitơ được xem xét ở chương Hợp chất dị vòng, loại hợp chất amino axit được xem xét ở chương Amino axit. Ở đây, ta chỉ xét một số hợp chất tiêu biểu như amin, muối amoni, muối điazo, chất màu azo và điamin.

§1. AMIN

Amin là dẫn xuất của amoniac, trong đó nguyên tử hiđro được thay thế bằng gốc hiđrocacbon (no, không no, thơm). Tuỳ theo số gốc hiđrocacbon liên kết với nguyên tử nitơ mà có các loại amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, muối amoni bậc 4.

RNH_2	R_2NH	R_3N	$R_4\overset{+}{N}X^-$
Amin bậc 1	Amin bậc 2	Amin bậc 3	Amoni bậc 4

Tuỳ thuộc vào đặc điểm của gốc hiđrocacbon mà ta có các loại amin tương ứng như amin thơm, amin mạch hở béo, v.v...

I. DANH PHÁP

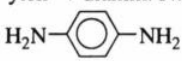
Tên của amin được gọi theo danh pháp gốc chức, danh pháp thay thế và danh pháp thường.

1. Danh pháp gốc – chức

a) Tên của amin hợp bởi *tên gốc hiđrocacbon* và đuôi *amin* hoặc *azan*, nếu các gốc giống nhau thì thêm tiền tố đi-, tri- ..., nếu các gốc khác nhau mà có 3 gốc thì gọi (viết) tên các gốc theo vần a, b, c... và gốc ở giữa để trong ngoặc. *Thí dụ* :

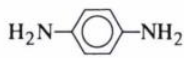
$CH_3CH_2–NH_2$	$CH_3NH–CH_3$	$C_6H_5–N<^{CH_3}_{C_2H_5}$
Etylamin	Đimetylamin	Etyl(metyl)phenylamin
Etylazan	Đimetylazan	Etyl(metyl)phenylazan

b) Các điamin có tên gốc đa hoá trị kiểu "ylen" + điamin. *Thí dụ* :

$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2–NH_2$	
Tetrametylenđiamin	*p*-Phenylenđiamin

2. Danh pháp thay thế

a) Tên của các amin hợp bởi *tên hiđrocacbon* và đuôi *amin* hoặc *đi-*, *triamin* (với các đi-, triamin) kèm theo "locant". *Thí dụ* :

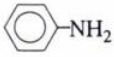
$CH_3CH_2–NH_2$	$CH_3\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{C}HCH_3$	$NH_2–CH_2CH_2CH_2–NH_2$	
Metanamin	Propan-2-amin	Propan-1,3-điamin	Benzen-1,4-điamin

b) Tên của các amin bậc hai, bậc ba là tên của amin bậc một có các nhóm thế N-ankyl. *Thí dụ* :

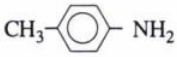
CH_3–NH–CH_3	CH_3CH_2–NH–CH_3	$CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_2$
N-Metylmetanamin	N-Metyletanamin	N,N-Đimetylpropan-1-amin

3. Danh pháp thường (tên riêng)

Một số amin có tên riêng được IUPAC lưu dùng. *Thí dụ* :



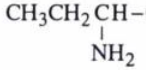
Anilin



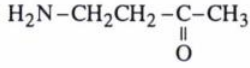
p-Toluiđin

4,4'-Benziđin

4. Trong nhiều hợp chất tạp chức có chứa amin thì nhóm -NH_2 được coi là nhóm thế và có tên là amino. *Thí dụ* :

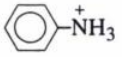


Axit 2-aminobutiric

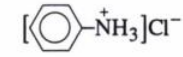


4-Aminobutan-2-on

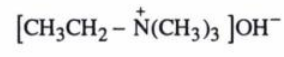
5. Khi nhóm –NH_2 bị proton hoá thành nhóm –$\overset{+}{N}H_3$ gọi là nhóm amoni và tên của hợp chất "amoni" này được gọi theo danh pháp gốc – chức hoặc danh pháp thay thế. *Thí dụ* :



Phenylamoni
Benzenamoni
(Anilini)



Phenylamoni clorua
Benzenamoniclorua
(Aniliniclorua)



Etyltrimetylamoni hiđroxit
N,N,N-Trimetyletanamoni hiđroxit

6. Các amin là các hợp chất dị vòng được gọi tên theo hợp chất dị vòng (xem chương 13).

II. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

1. Ankyl hoá amoniac và ankylamin của nó

a) *Ankyl hoá bằng ankyl halogenua RX* (phương pháp Hoffman, 1850)

Khi ankyl hoá amoniac và amin các bậc bằng ankyl halogenua, người ta sẽ thu được một hỗn hợp amin các bậc khác nhau và cả muối amoni bậc 4 tuỳ thuộc vào tỉ lệ

mol của các chất tham gia phản ứng. Để điều chế amin có bậc nào đó cần phải cho muối amoni tạo ra tác dụng với kiềm :

$$:NH_3 + R-X \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} \xrightarrow[-NaX-H_2O]{+NaOH} RNH_2 \qquad (1)$$

Amoniac — Amin bậc 1

$$R-\ddot{N}H_2 + R-X \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H_2X^- \xrightarrow[-NaX-H_2O]{+NaOH} R_2NH \qquad (2)$$

Amin bậc 1 — Amin bậc 2

$$R_2NH + R-X \longrightarrow R_3\overset{+}{N}HX^- \xrightarrow[-NaX-H_2O]{NaOH} R_3N \qquad (3)$$

Amin bậc 2 — Amin bậc 3

$$R_3N + R-X \longrightarrow R_4\overset{+}{N}X^-$$

Amin bậc 3 — Muối amoni bậc 4

$$CH_3[CH_2]_6CH_2Br \xrightarrow{+\ddot{N}H_3} CH_3[CH_2]_7NH_2 + (CH_3[CH_2]_7)_2NH$$

$$+ (CH_3[CH_2]_7)_3N\ (\text{vết}) + (CH_3[CH_2]_7)_4\overset{+}{N}Br^-\ (\text{vết})$$

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-HI]{+CH_3I} C_6H_5NHCH_3$$

Phản ứng trên xảy ra theo cơ chế S_N2 vì amoniac và các amin là những tác nhân nucleophin rất tốt khi phản ứng với ankyl halogenua. Các amin bậc 3 phản ứng rất nhanh với ankyl halogenúa để tạo ra muối amoni bậc 4. Các ankyl halogenua bậc 3 khi phản ứng với amoniac hoặc amin bậc 1 thường có xu hướng tách loại HX để tạo ra anken (chiếm ưu thế hơn phản ứng thế). *Thí dụ* :

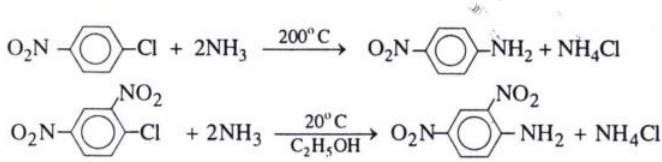
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br + NH_3 \xrightarrow{S_N2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Br} \text{ : Sự thế}$$

$$(CH_3)_3C-Br + NH_3 \xrightarrow{E} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + NH_4Br \qquad \text{: Sự tách}$$

Khi aryl hoá amoniac bằng các arylhalogenua thường phải thực hiện phản ứng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao :

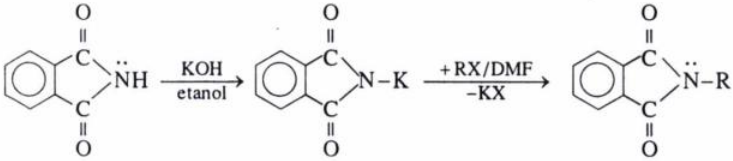
$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[340\,atm]{340^oC} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

Nhưng nếu trong phân tử aryl halogenua có các nhóm thế hút electron (–I, –C) ở vị trí ortho hoặc para thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn :

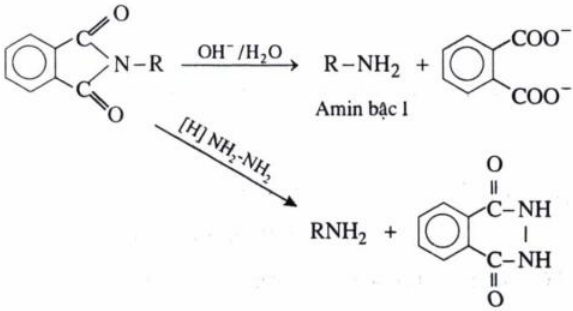


2,4-Đinitroanilin

* Phương pháp tốt nhất để điều chế amin bậc một không lẫn amin các bậc là ankyl hoá kali phtalimit bằng dẫn xuất ankyl halogenua (phương pháp tổng hợp Gabriel).

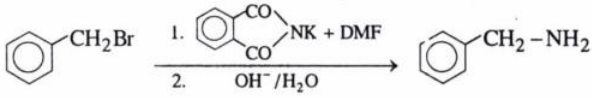


Phtalimit Kali phtalimit Ankyl phtalimit



Amin bậc 1

Thí dụ :



Benzyl bromua Benzylamin (82%)

Trong phtalimit có nhóm imin $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ tương tự như trong etyl axetoaxetat. Nhóm –NH– có hai nhóm cacbonyl hút electron mạnh nên nguyên tử hiđro của >N–H rất linh động, dễ phản ứng với KOH để tạo anion $>\bar{N}-$ phản ứng nhanh với ankyl halogenua tạo ankyl phtalimit. Liên kết imit >N–R trong ankyl phtalimit dễ bị đứt khi thuỷ phân với kiềm để tạo amin bậc 1.

b) Ankyl hoá bằng ancol

Khi có mặt xúc tác là thori oxit Th_2O_3 hoặc nhôm oxit Al_2O_3 (hoặc đồng cromat) ở nhiệt độ 300°C thì NH_3 hoặc amin 1, bậc 2 có thể được ankyl hoá bằng ancol :

$$ROH + NH_3 \xrightarrow[\text{hoặc } Th_2O_3,\ 300^oC]{Al_2O_3} RNH_2 + H_2O$$

Đây là phương pháp trong công nghiệp để điều chế amin.

$$C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow[300^oC]{Al_2O_3} C_2H_5NH_2 + H_2O$$

Etylamin

$$CH_3CH_2NH_2 + C_2H_5OH \xrightarrow{xt} (CH_3CH_2)_2NH + H_2O$$

Đietylamin

$$(CH_3CH_2)_2NH + C_2H_5OH \xrightarrow{xt} (CH_3CH_2)_3N + H_2O$$

Trietylamin

Các amin thơm cũng được điều chế tương tự.

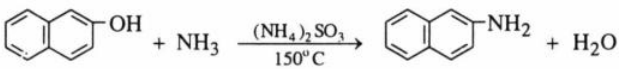
$$C_6H_5NH_2.HCl + C_2H_5OH \xrightarrow[300^oC]{Th_2O_3} C_6H_5NHC_2H_5.HCl + H_2O$$

Anilin clohiđrat — N-Etylanilin clohiđrat

$$C_6H_5NHC_2H_5.HCl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5N(C_2H_5)_2.HCl + H_2O$$

N,N-Đietylanilin clohiđrat

Người ta có thể điều chế β-naphtylamin từ β-naphtol nhưng xúc tác là amoni sunfit, ở nhiệt độ 150°C.



β-Naphtol — β-Naphtylamin

2. Khử các hợp chất chứa nitơ

a) Khử hợp chất nitro, nitrozo

Phương pháp khử các hợp chất nitro, nitrozo cho phép điều chế các amin bậc 1 béo và amin thơm. Chất khử thường là hiđro mới sinh với platin, platin đioxit PtO_2, paladi hoặc niken làm xúc tác ; hoặc có thể là kim loại Fe, Zn, Sn trong môi trường axit. Ngoài ra, có thể dùng $(NH_4)_2S$, natri hiposunfit. Thông thường và kinh tế nhất là dùng Fe trong HCl :