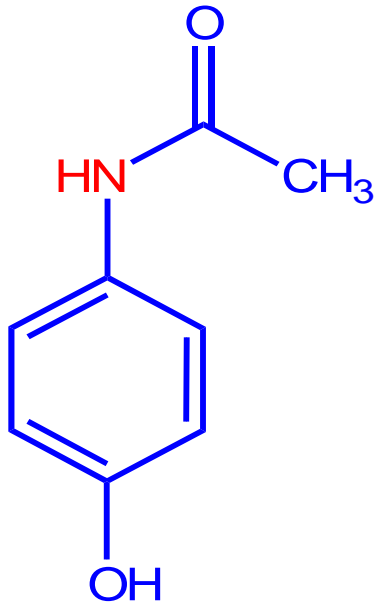
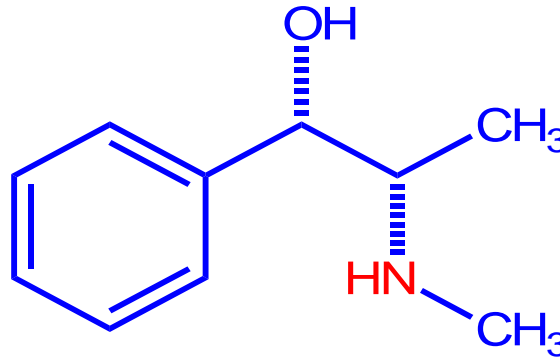


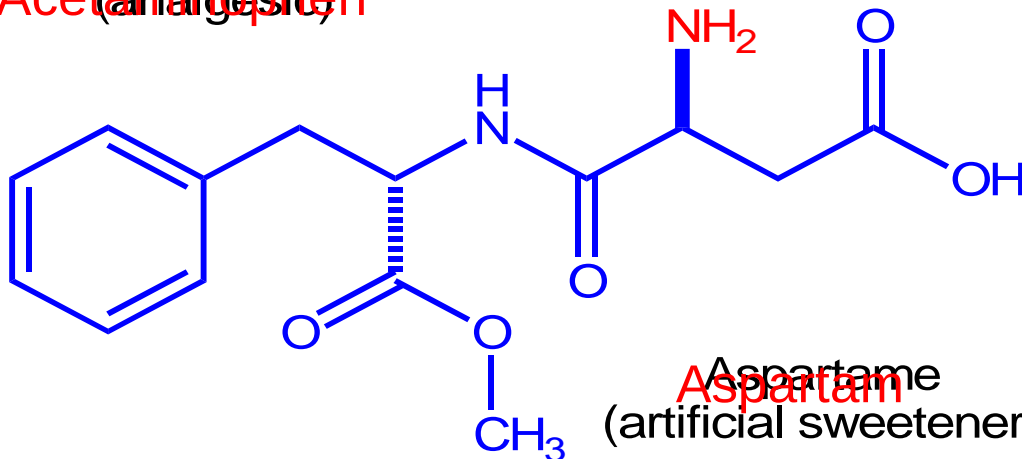
Một số amin dùng làm thuốc



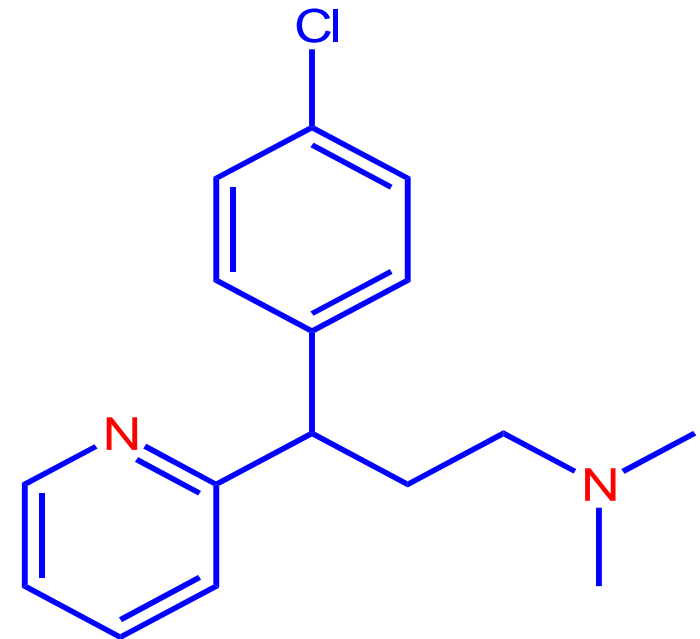
Acetaminophen
(analgesic)



Pseudoephedrine
(decongestant)



Aspartame
(artificial sweetener)



Chlorpheniramine
(blocks the effect of histamine)

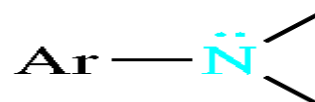
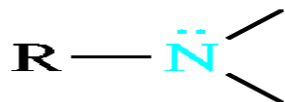
MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Trình bày được định nghĩa, cấu tạo, phân loại, danh pháp của amin đơn chức
- Trình bày được các phương pháp điều chế chính của amin đơn chức
- Trình bày được các hoá tính chính của amin đơn chức
- Trình bày được cấu tạo, danh pháp, và các phản ứng đặc trưng của diamine, aminoalcol và aminophenol.

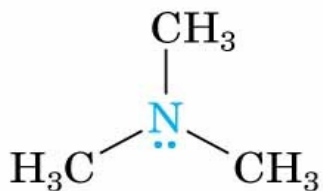
ĐẠI CƯƠNG

1. Định nghĩa

Dẫn chất hữu cơ của NH_3

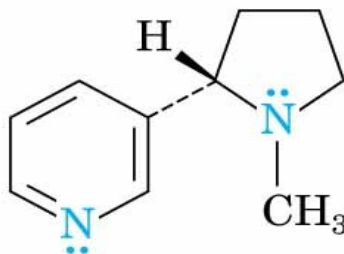


Tồn tại trong tự nhiên

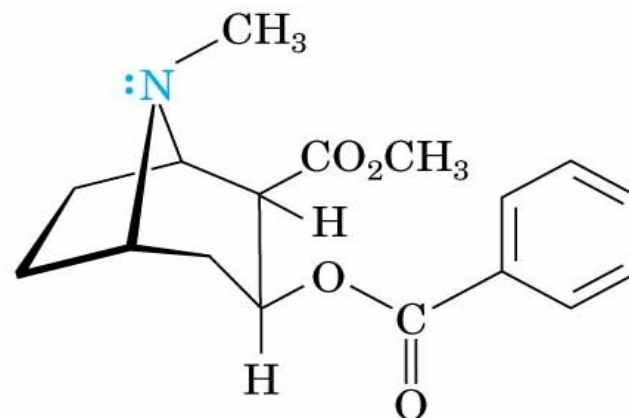


Trimethylamine

© 2004 Thomson/Brooks Cole

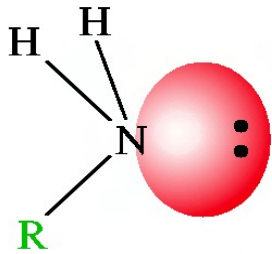


Nicotine

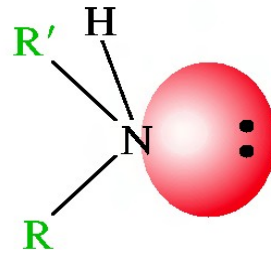


Cocaine

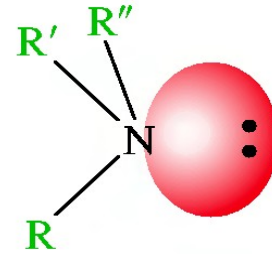
Phân loại



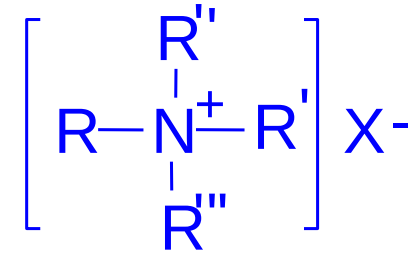
amin bậc 1



amin bậc 2



amin bậc 3



muối amoni bậc 4

2. Danh pháp

Amin bậc 1

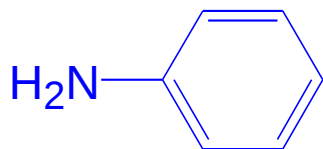
Tên gốc hydrocarbon + amin

Tên hydrocarbon + amin

Ví dụ

Amin thơm bậc 1

Tên hydrocarbon + amin



Anilin → Dẫn chất của anilin

Ví dụ:

Amin bậc 2 và bậc 3

+ Amin đối xứng

Tiền tố di (tri) + tên gốc alkyl + amin

Ví dụ

+ Amin không đối xứng

* Dẫn chất thế vào N của amin bậc 1

* Gốc alkyl lớn nhất là mạch chính, các gốc alkyl khác là nhóm thế vào vị trí N

Ví dụ

Hợp chất diamin

Tên hydrocarbon + diamin

Tên gốc hydrocarbon đa hoá trị + diamin

Ví dụ

Khi amin là nhóm thế: -amino

Ví dụ

Hợp chất amoni bậc 4

N: mang điện tích dương → **amoni** X: tên muối

Tên các gốc hydrocarbon + amoni + tên X

Ví dụ

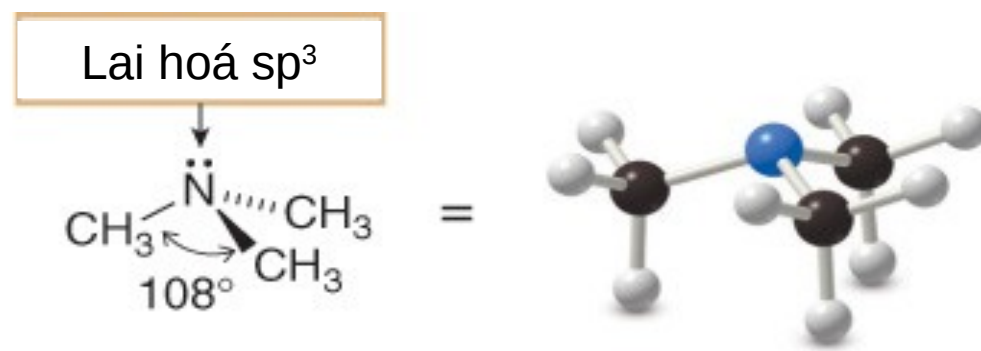
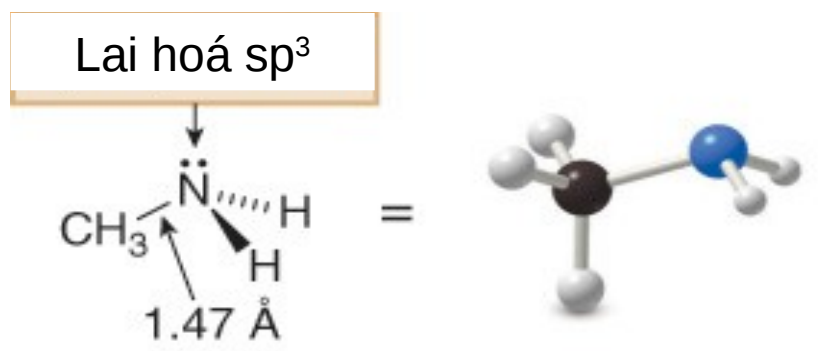
Bài tập

Tên thông thường

- Alkylamin không có tên thông thường.
- Một số arylamin đơn giản có tên thông thường

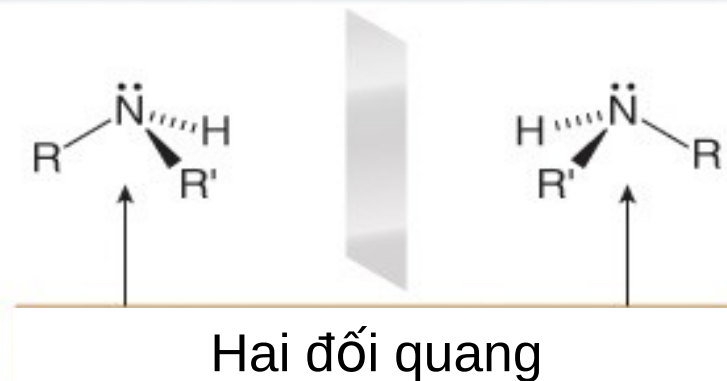
2. Cấu trúc

- Liên kết với N: tương tự như trong phân tử NH_3
- Góc liên kết C-N-C: xấp xỉ 109°

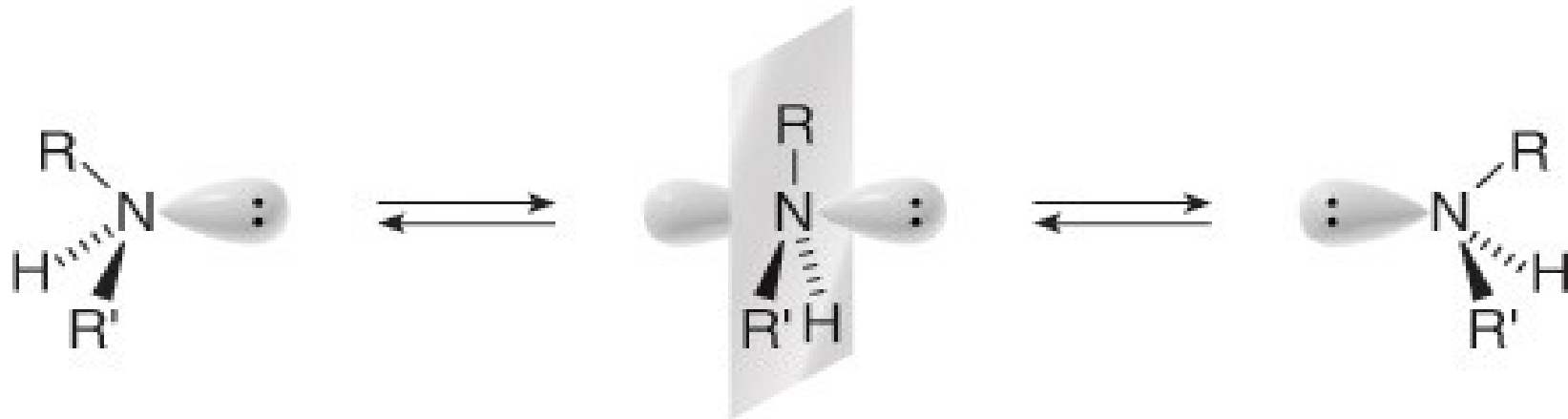


Amin có 3 nhóm thế khác nhau và 1 đôi điện tử tự do

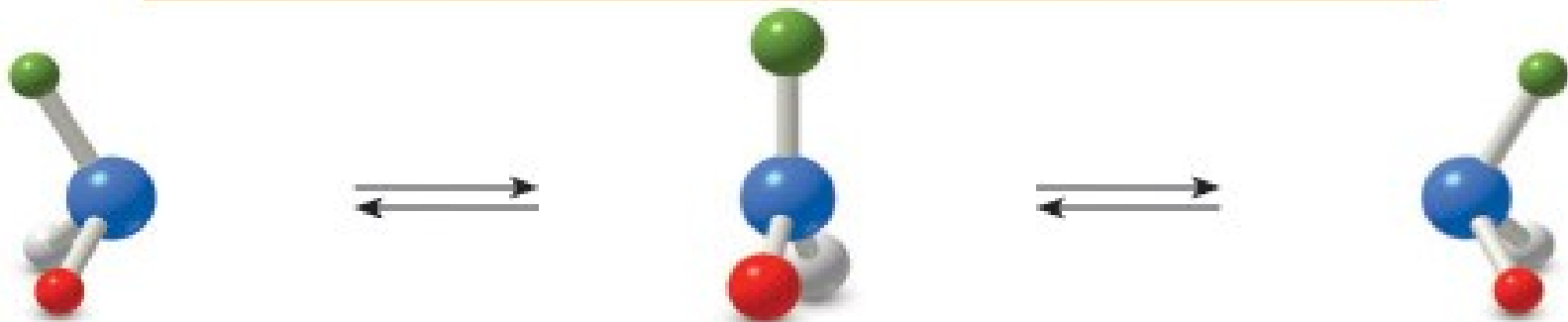
Tính không trùng vật ảnh: Amin có 3 nhóm thế khác nhau theo nguyên tắc có tính không trùng vật ảnh



Tuy nhiên: 2 đồng phân này có thể chuyển đổi cho nhau qua dạng trung gian → không có đồng phân quang học



Hai đồng phân này có thể chuyển đổi cho nhau



Trạng thái trung gian

Muối amoni bậc 4: có đồng phân quang học

Cặp đối quang
của muối amoni
bậc 4

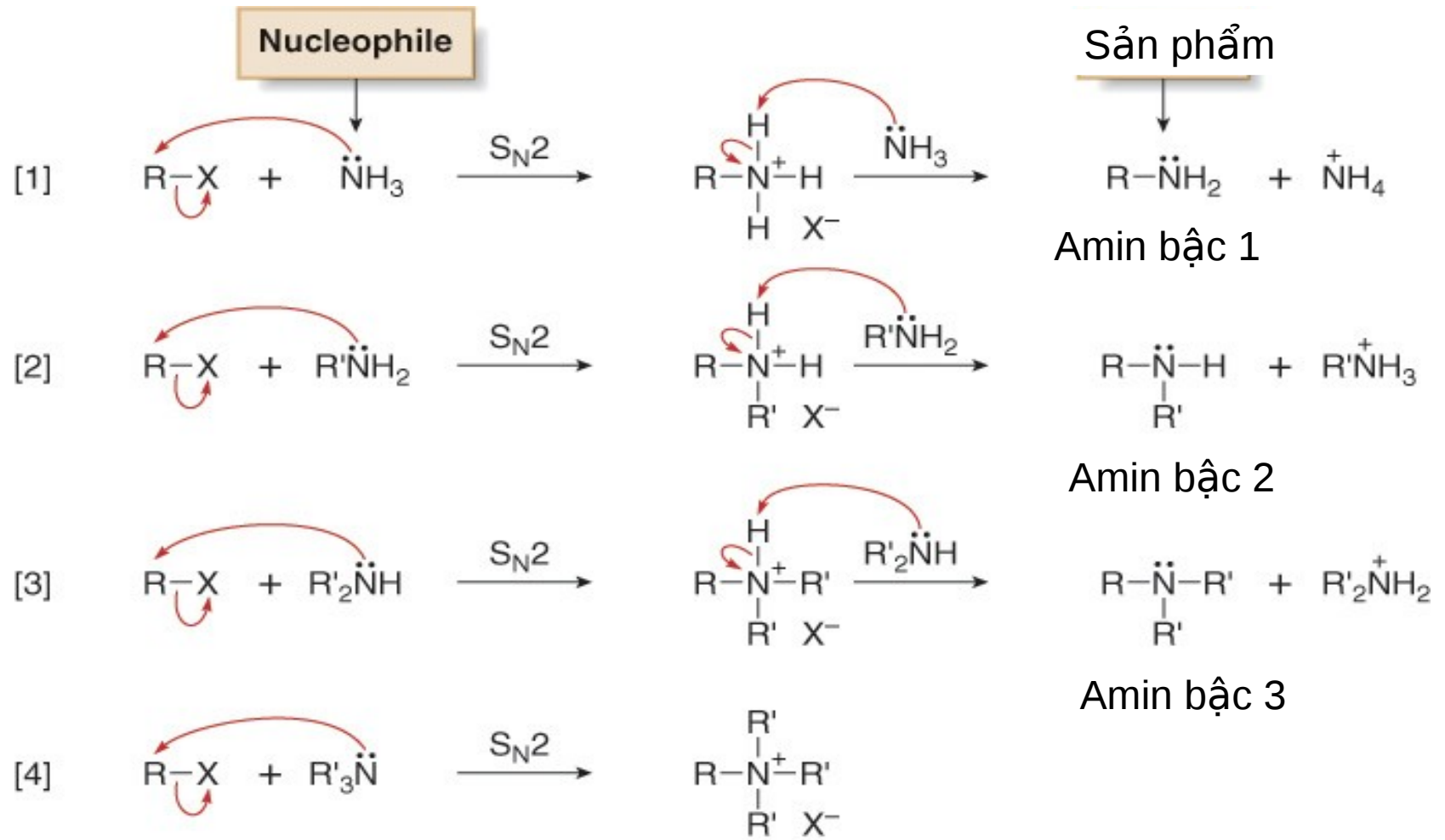


Nguyên tử N của muối amoni bậc 4 có tính không trùng vật ảnh khi N gắn với 4 nhóm thế khác nhau.

MONOAMIN

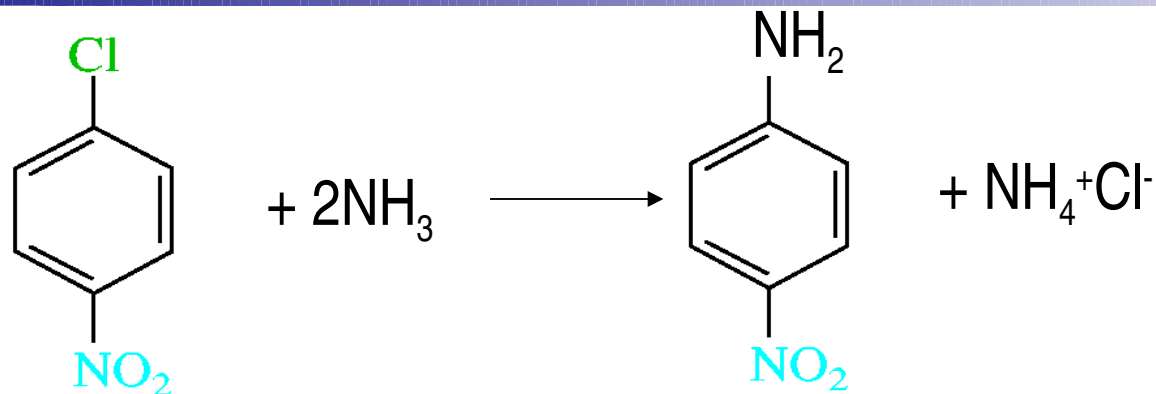
1. Điều chế

1.1. Alkyl hoá NH_3



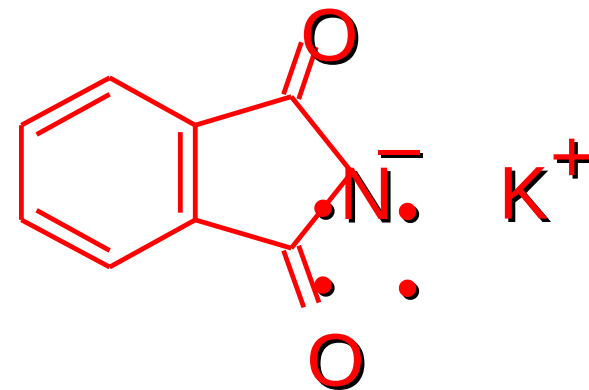
R = CH_3 or 1° alkyl

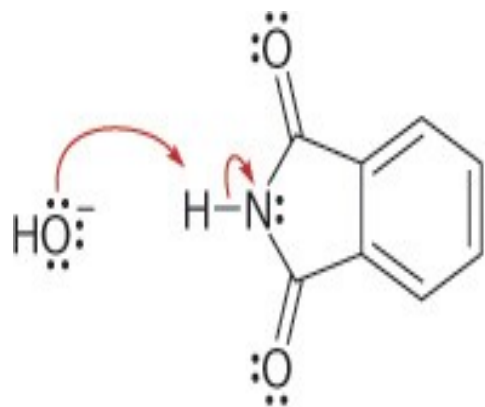
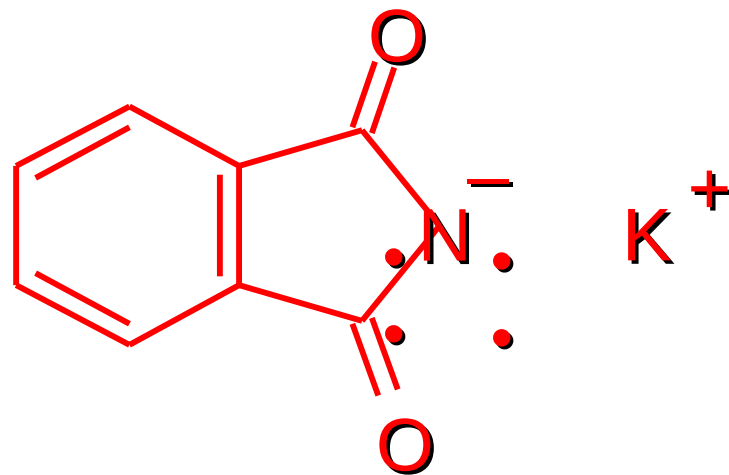
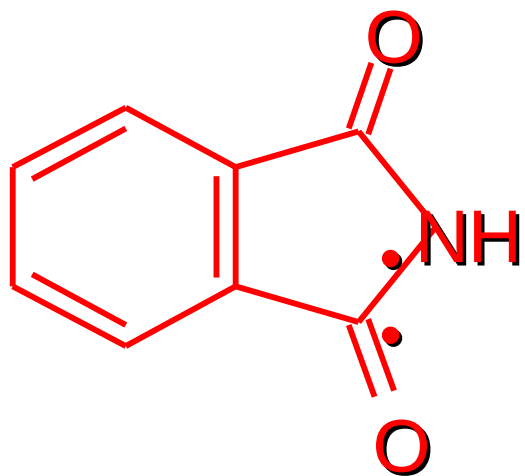
Muối amoni bậc 4



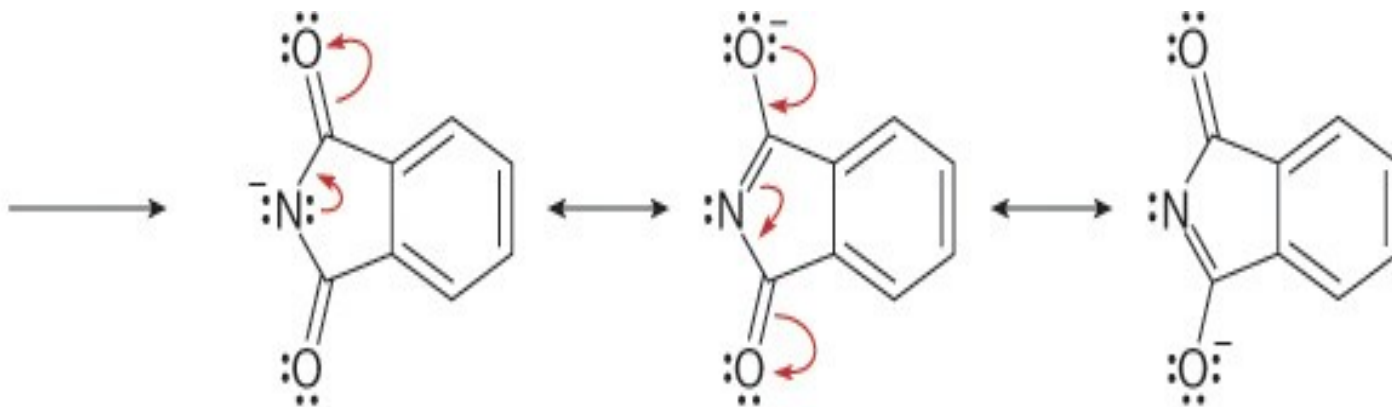
Phương pháp Gabriel (đi từ phtalimid)

- Điều chế amin bậc 1 mà không tạo thành sản phẩm amin thế bậc 2, bậc 3
- Sử dụng phản ứng thế S_N2 với dẫn chất alkyl halogenid để tạo thành liên kết C-N
- Tác nhân ái nhân chứa N là N-kaliphtalimid

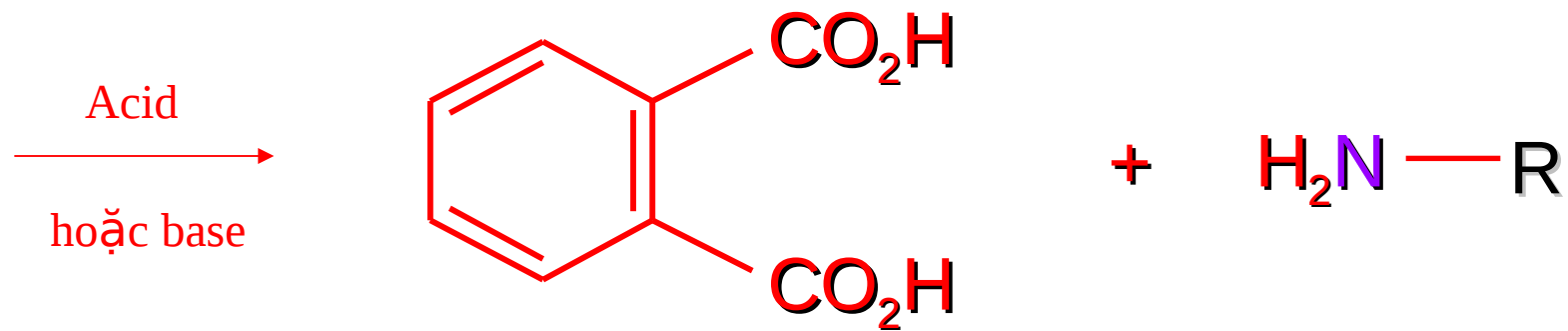
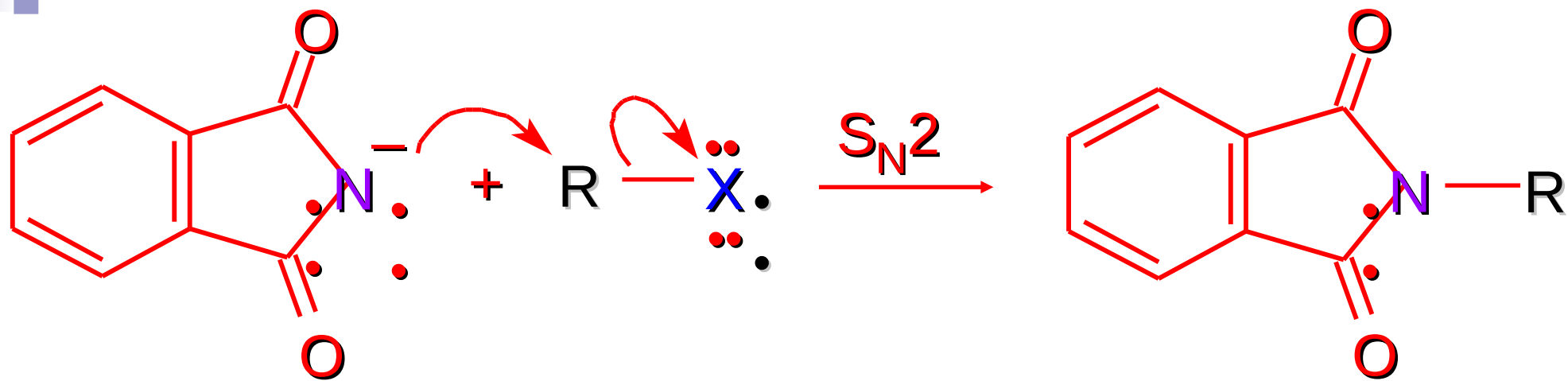




phthalimide
 $pK_a = 10$

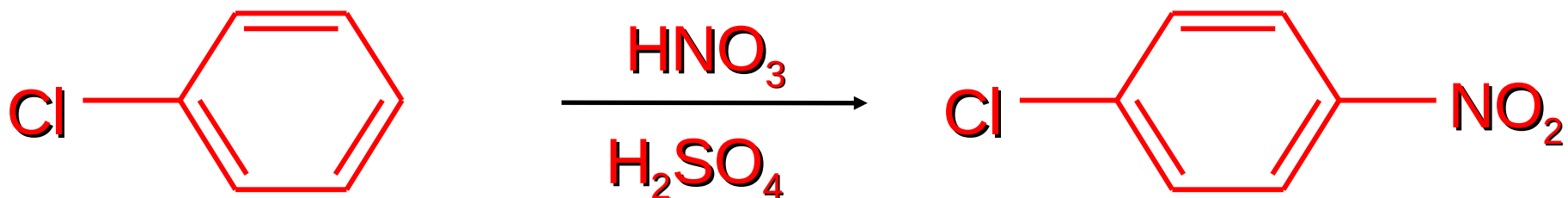


Các dạng cộng hưởng



1.2. Khử hoá hợp chất chứa Nitơ

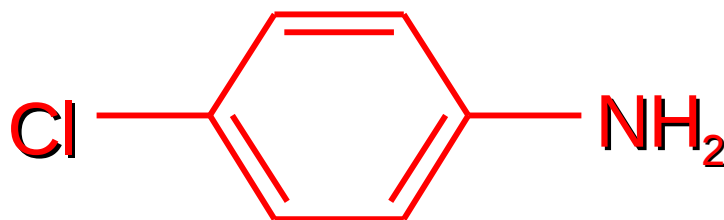
1.2.1. Khử hoá hợp chất nitro



(88-95%)

Tác nhân khử khác:
 H_2/Ni , Sn/HCl

1. Fe , HCl
2. NaOH



(95%)

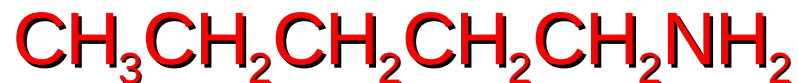
1.2.1. Khử hoá hợp chất nitril



Tác nhân khử khác: LiAlH_4

(69%)

H_2 (100 atm), Ni

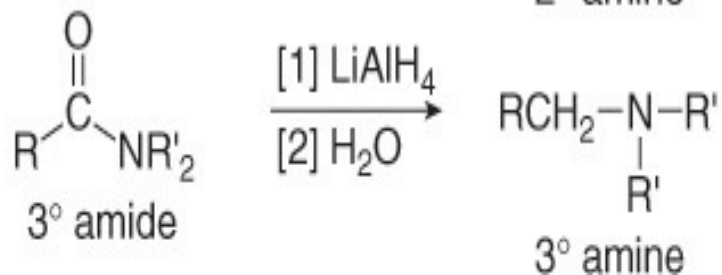
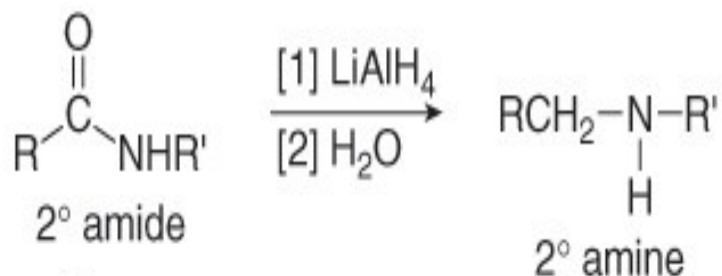
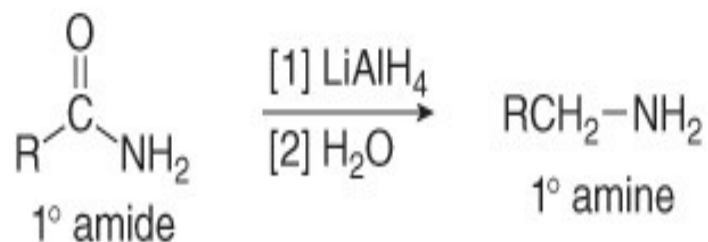


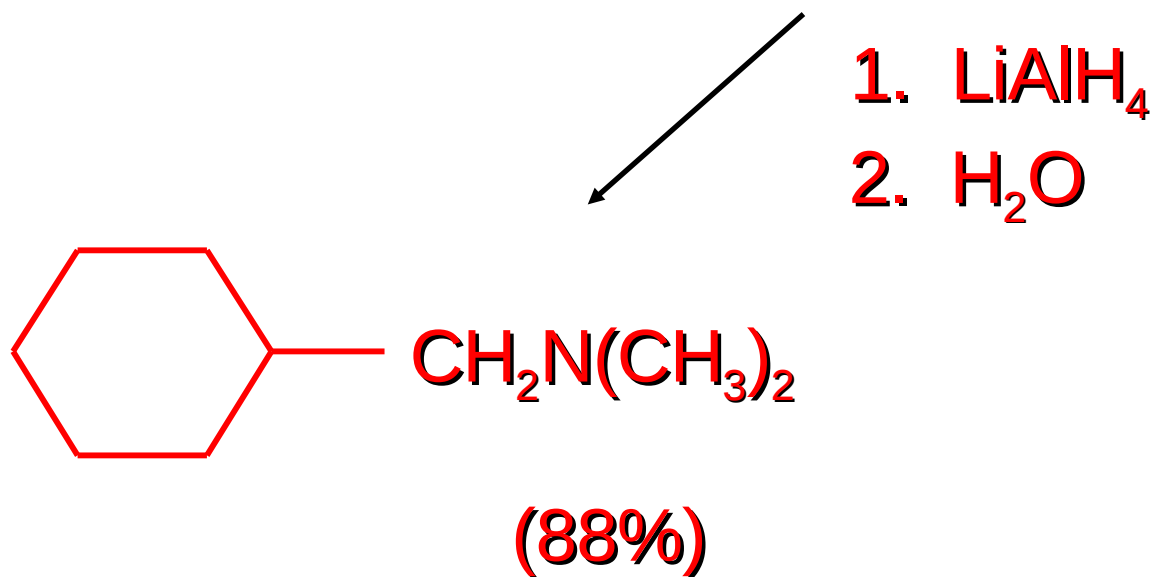
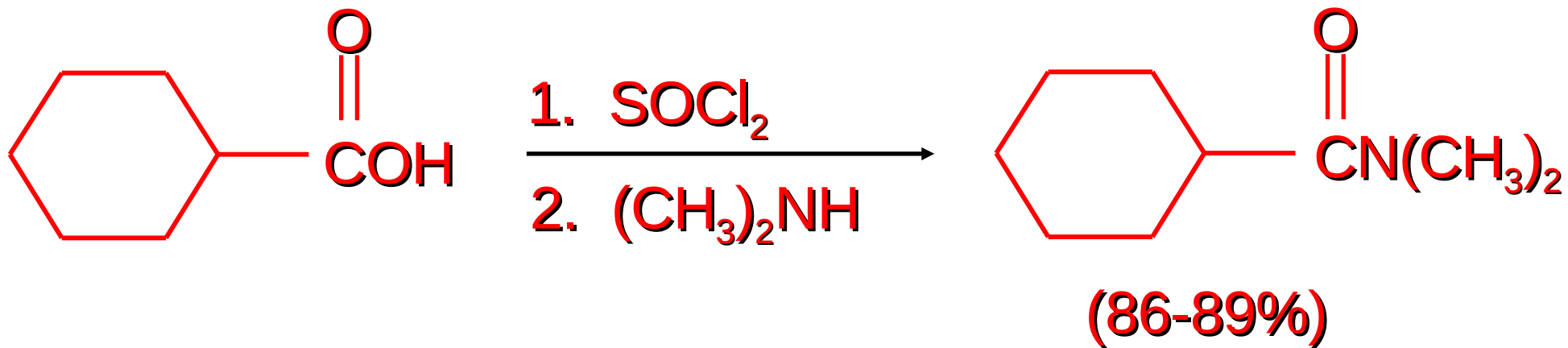
(56%)

1.2.2. Khử hoá hợp chất amid

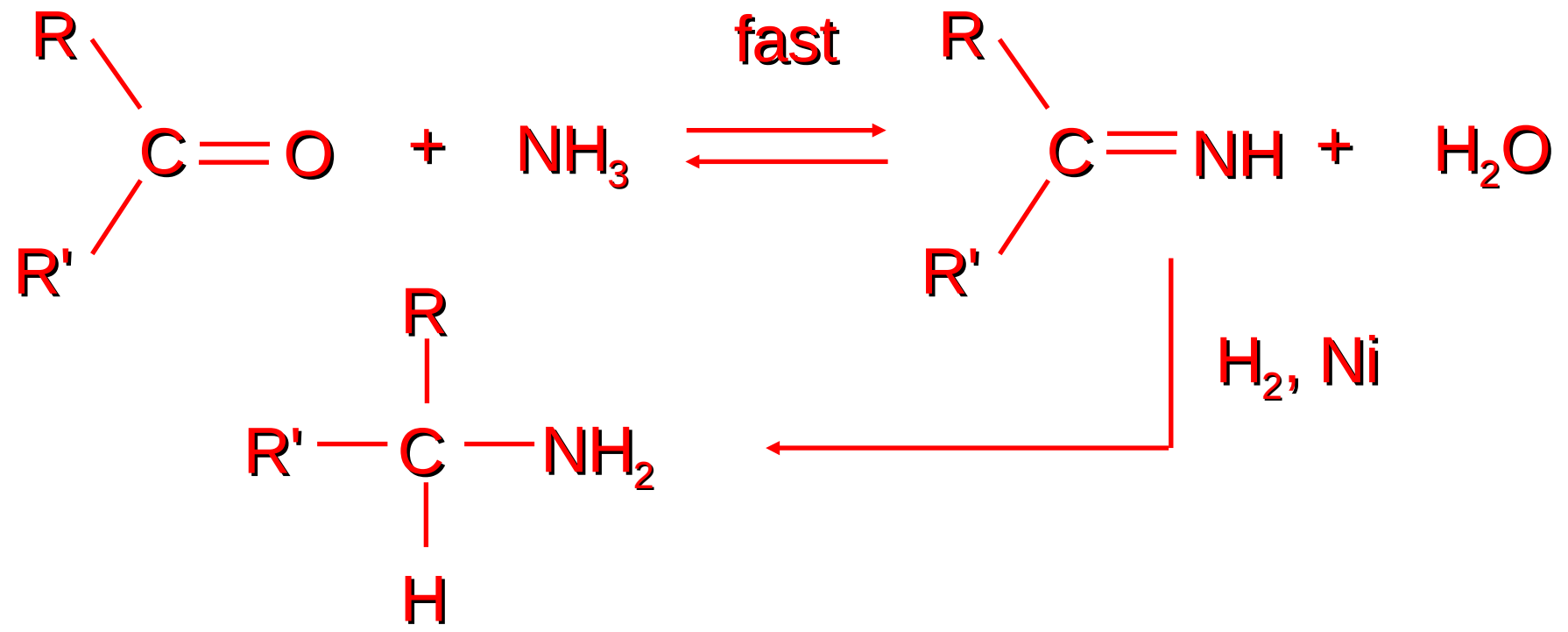
Sử dụng tác nhân khử: LiAlH_4

Khử amid bậc 1, bậc 2, bậc 3 về amin bậc 1, bậc 2, bậc 3 tương ứng.



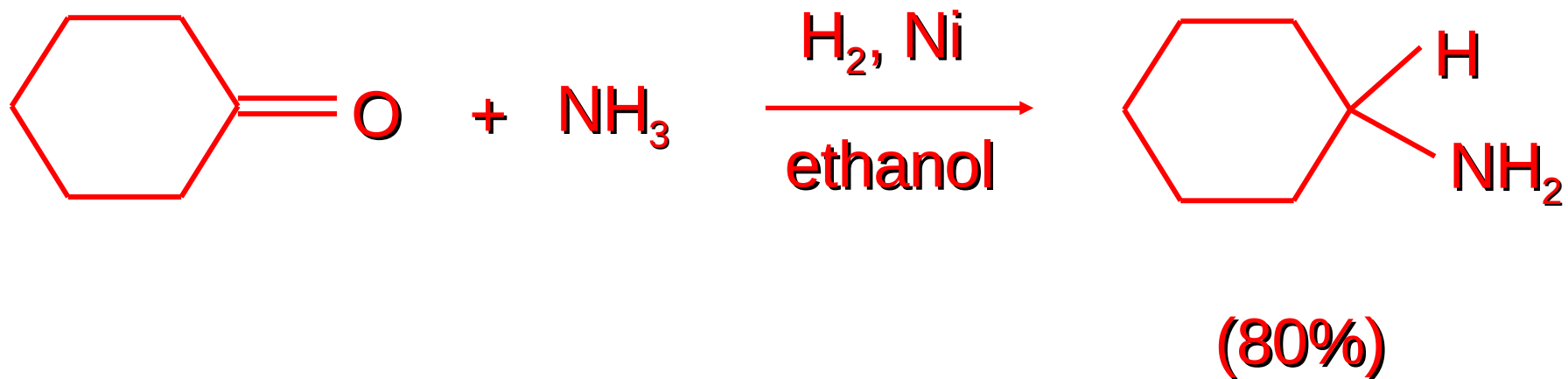


1.3. Khử hoá hợp chất carbonyl (amin hoá khử)

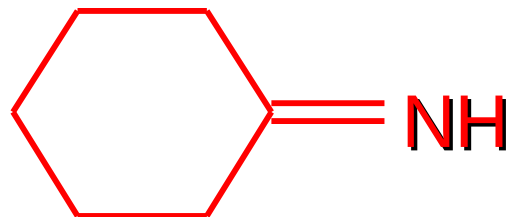


Cơ chế phản ứng

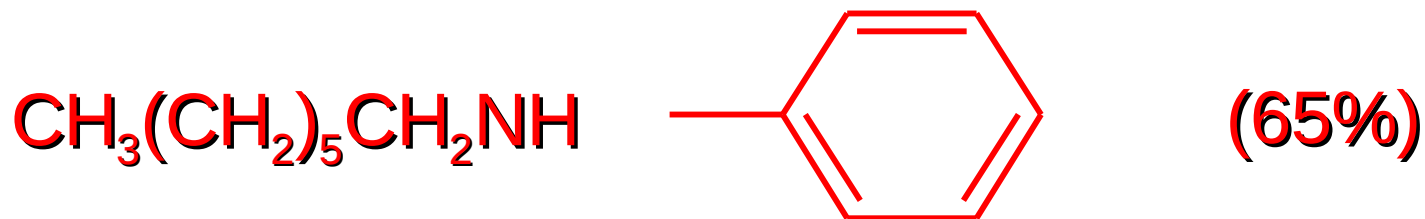
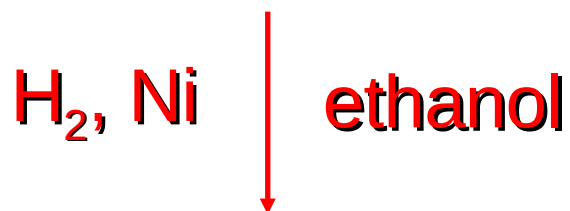
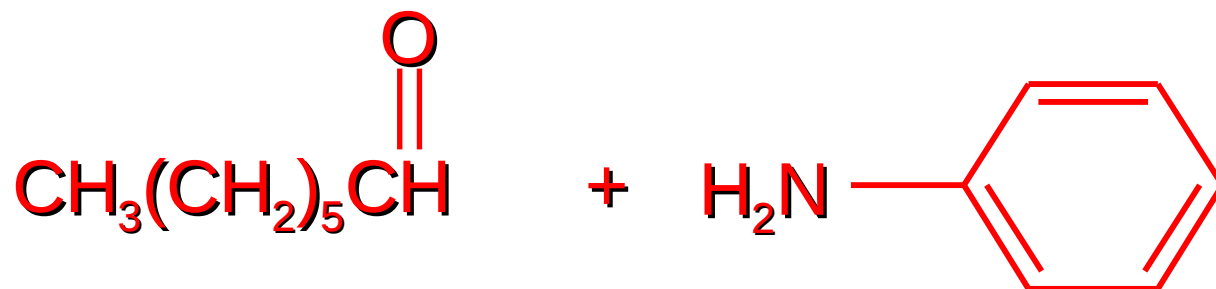
Ví dụ: NH_3 tạo amin bậc 1



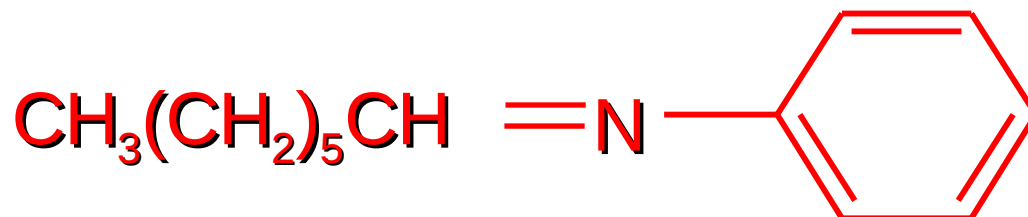
Qua trung gian



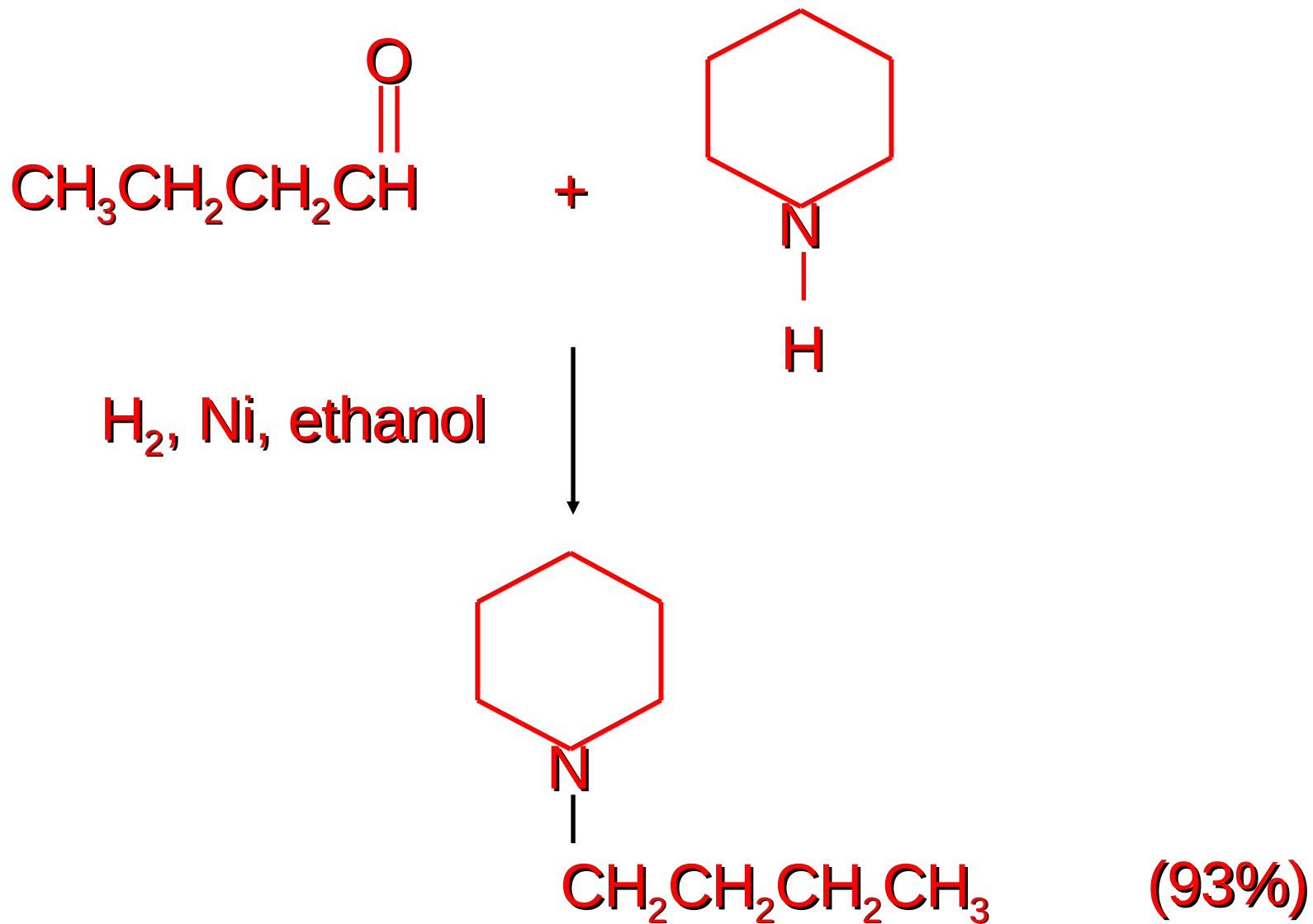
Ví dụ: amin bậc 1 tạo amin bậc 2



Qua trung gian



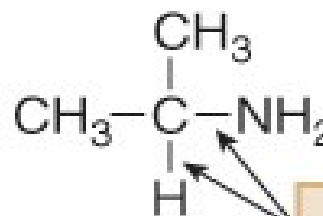
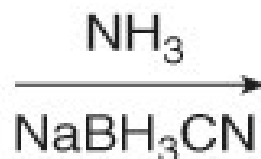
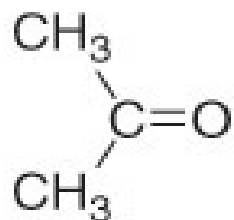
Ví dụ: amin bậc 2 tạo amin bậc 3



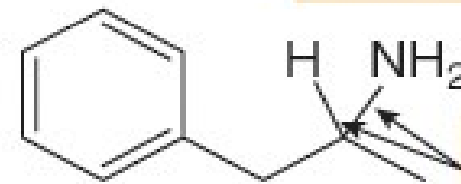
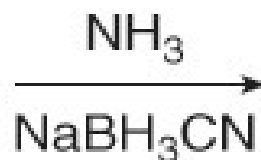
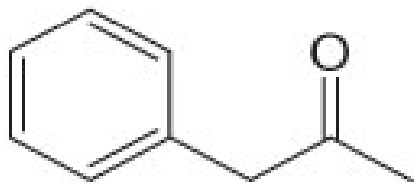
Tác nhân khử hay sử dụng: natri cyanobohydrid



Examples



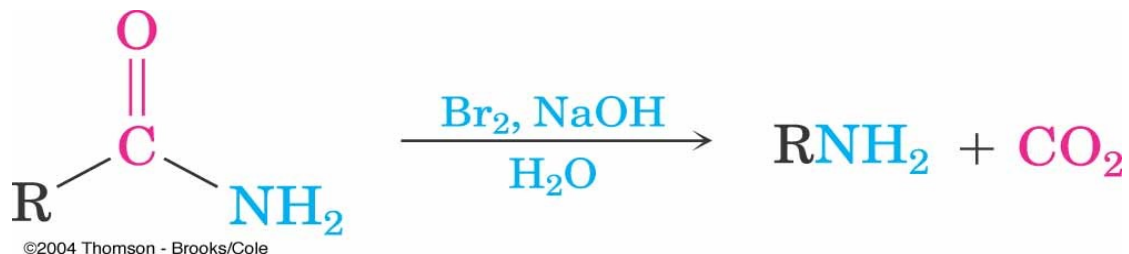
new bonds



new bonds

amphetamine
a powerful stimulant

1.3. Phản ứng thoái phân Hoffman



Cơ chế phản ứng

2. Tính chất vật lý

- Amin có ít hơn 5C: tan trong nước
- Có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao hơn alkan nhưng thấp hơn alcol



Propane

$\mu = 0 \text{ D}$

bp -42°C



Ethylamine

$\mu = 1.2 \text{ D}$

bp 17°C

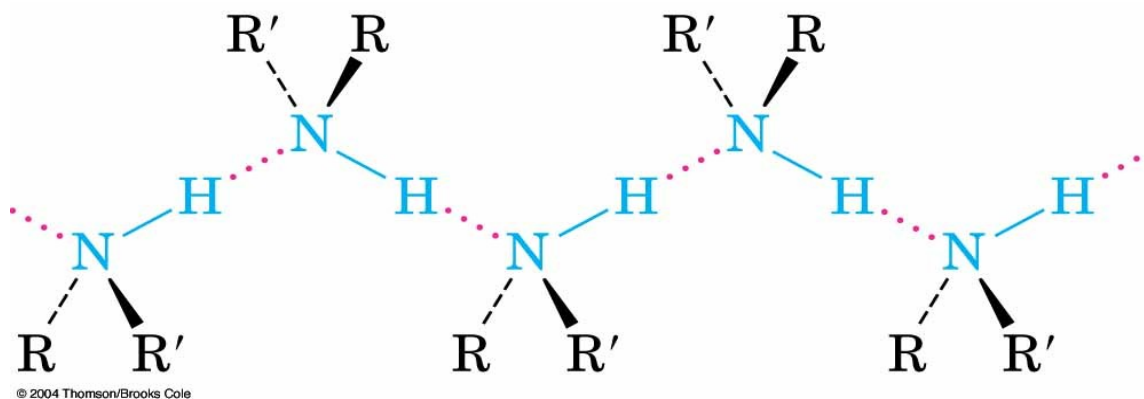


Ethanol

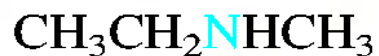
$\mu = 1.7 \text{ D}$

bp 78°C

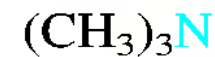
- Amin bậc 1 và amin bậc 2: tạo liên kết hydro làm tăng nhiệt độ sôi



$T_{s\ll i} : 50^{\circ}\text{C}$



$T_{s\ll i} : 34^{\circ}\text{C}$



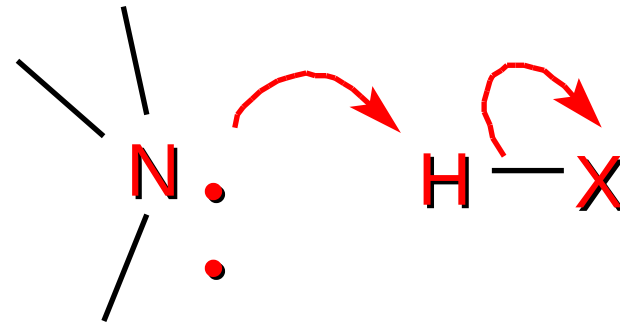
$T_{s\ll i} : 3^{\circ}\text{C}$

3. Tính chất hoá học

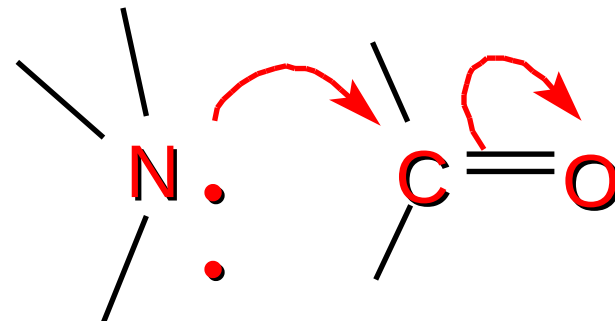
3.1. Tính chất chung

- Cặp điện tử tự do trên nitơ làm amin có tính base và có tính ái nhân

Tính base:



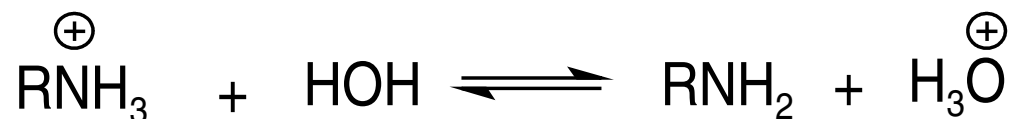
Tính ái nhân



3.1.1. Tính base



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^{\oplus}] [\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{RNH}_2]}$$



$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]}{[\text{RNH}_3^{\oplus}]}$$

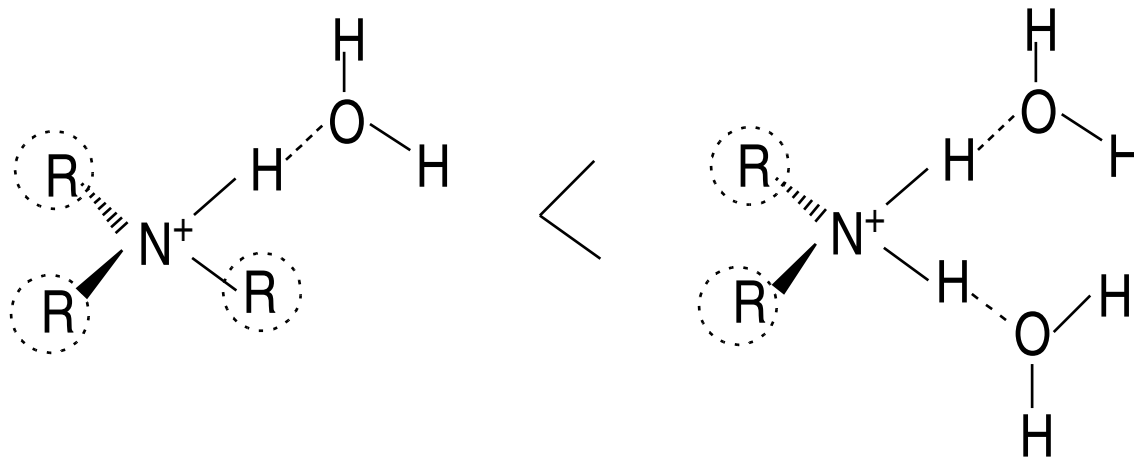
$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}, \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

Ví dụ: $\text{p}K_a$ của acid liên hợp của một số amin

- Amin có tính base mạnh hơn alcol, ether, nước.

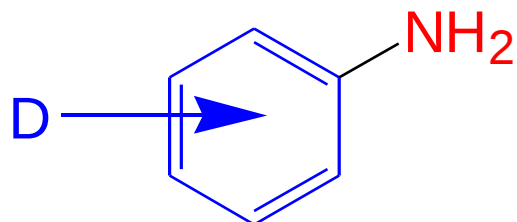
- Ảnh hưởng của nhóm thế đến tính base
 - + Nhóm thế đẩy điện tử làm tăng tính base
 - + Nhóm thế hút điện tử làm giảm tính base

Tuy nhiên: dialkylamin có tính base mạnh hơn trialkylamin



- Arylamin có tính base yếu hơn alkylamin

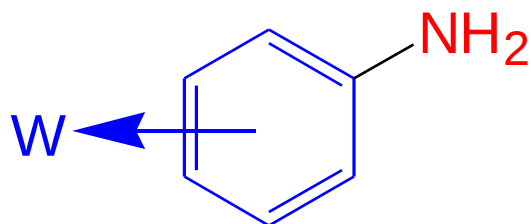
- Nhóm thế cho điện tử gắn vào vòng benzen làm tăng tính base của các arylamin so với anilin



D:Nhóm cho
điện tử

NH₂
OH
OR
NHCOR
R

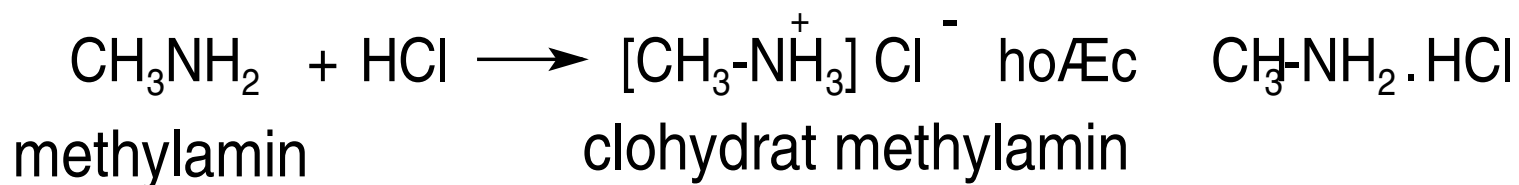
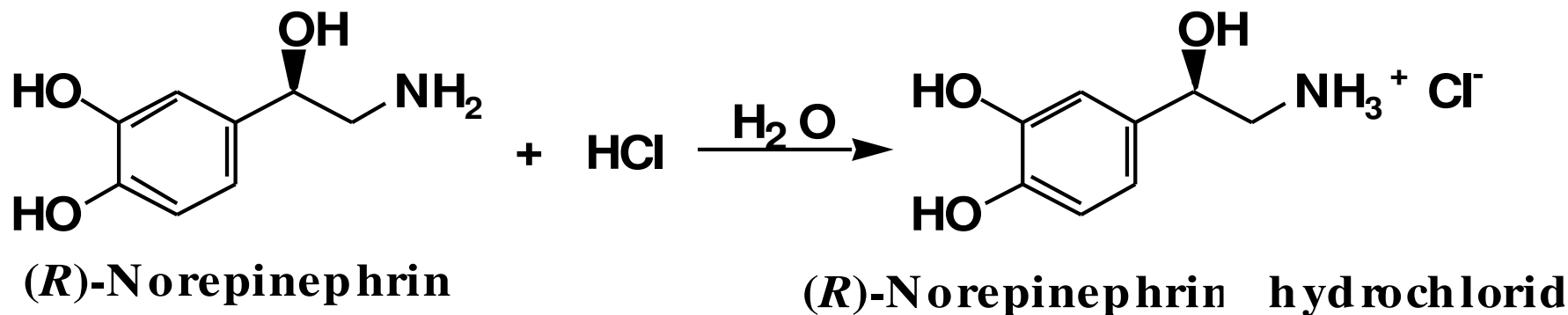
- Nhóm thế hút điện tử gắn vào vòng benzen làm giảm tính base của các arylamin so với anilin



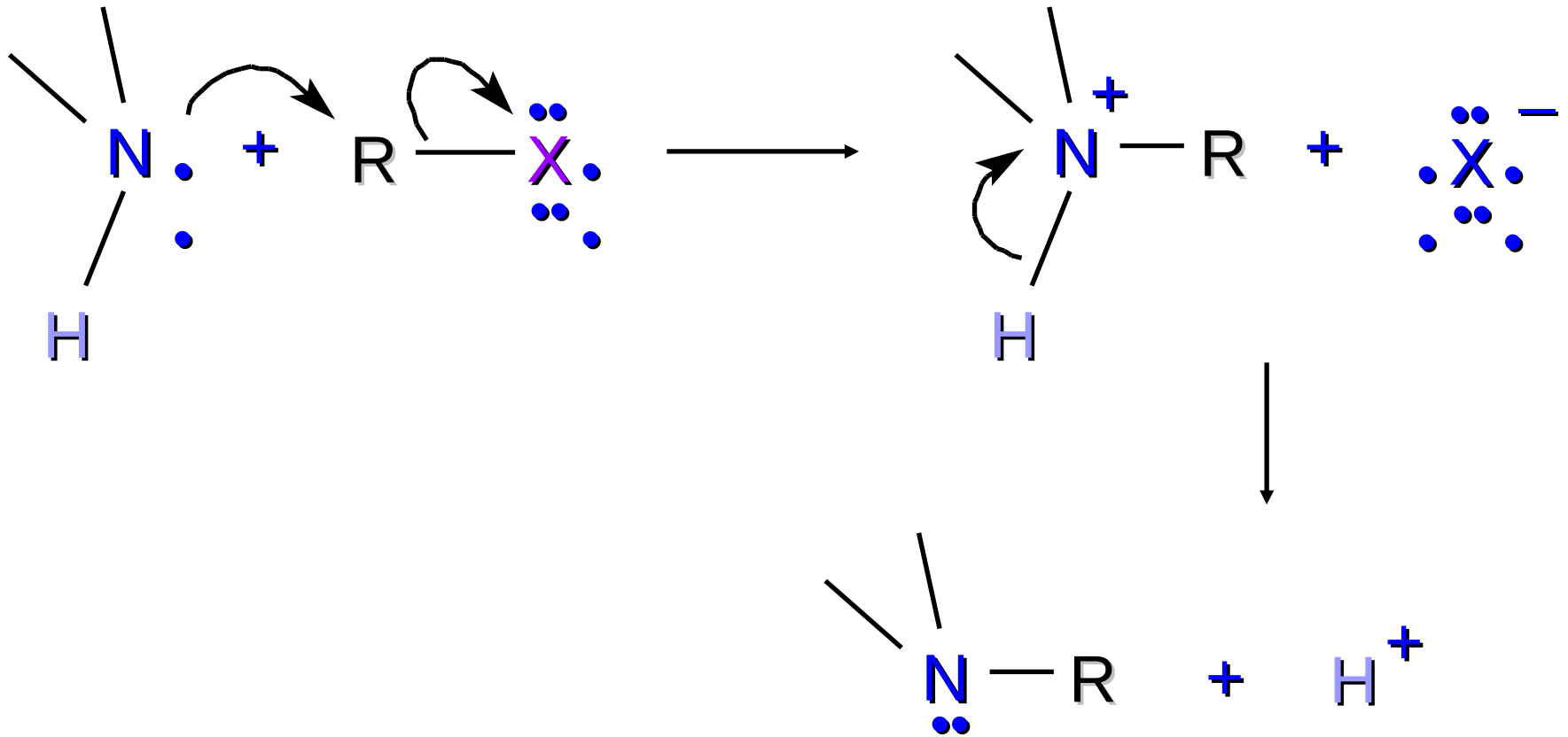
W:Nhóm hút
điện tử

-X **-CN**
-CHO **-SO₃H**
-COR **-NO₂**
-COOR **-NR₃⁺**
-COOH

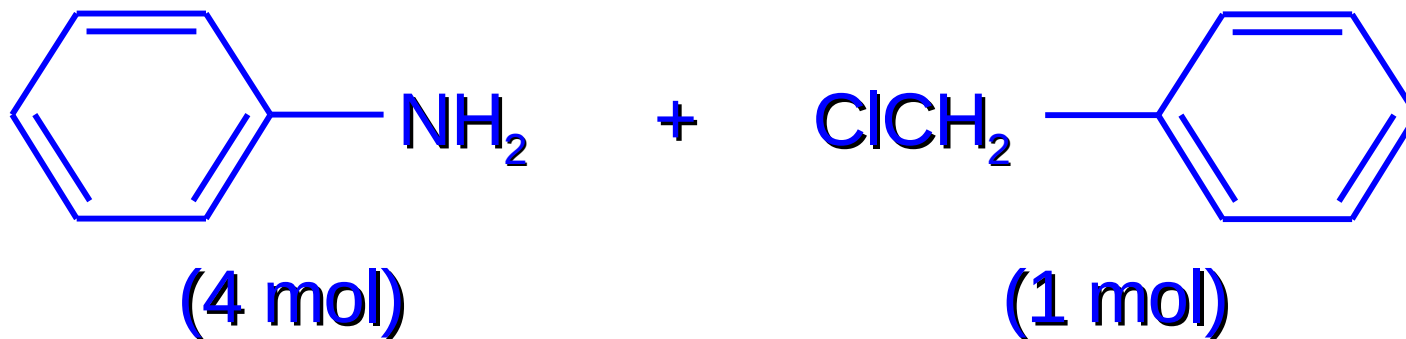
- Tất cả các amin đều phản ứng với acid mạnh tạo thành muối tan trong nước



3.1.2. Phản ứng alkyl hoá



Ví dụ: Amin dư

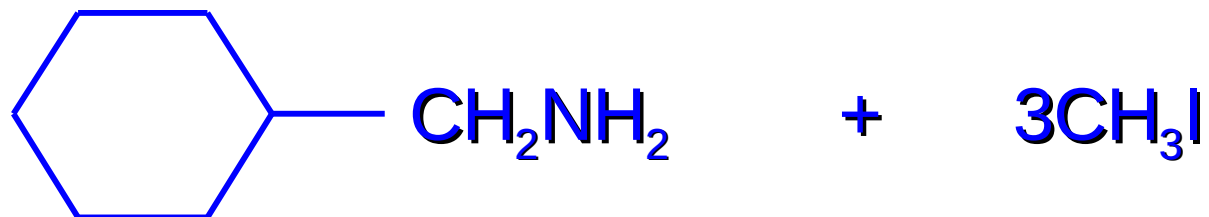


NaHCO_3 90°C

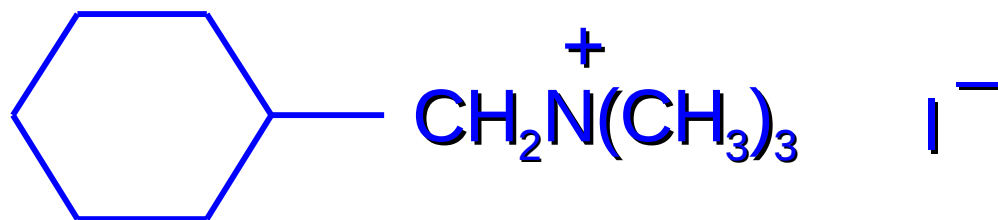


(85-87%)

Ví dụ: Dẫn chất halogen dư

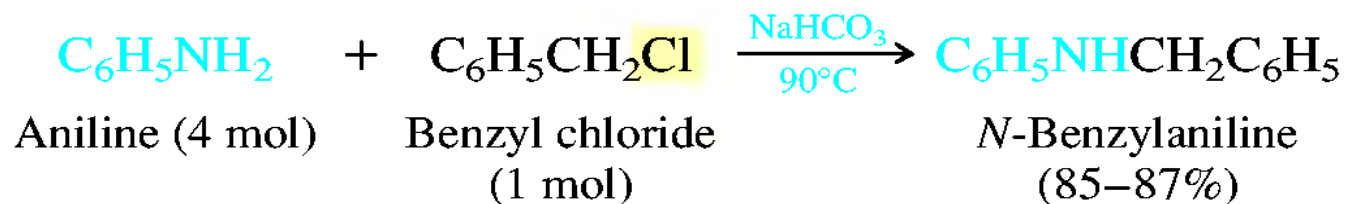


methanol \downarrow t^0

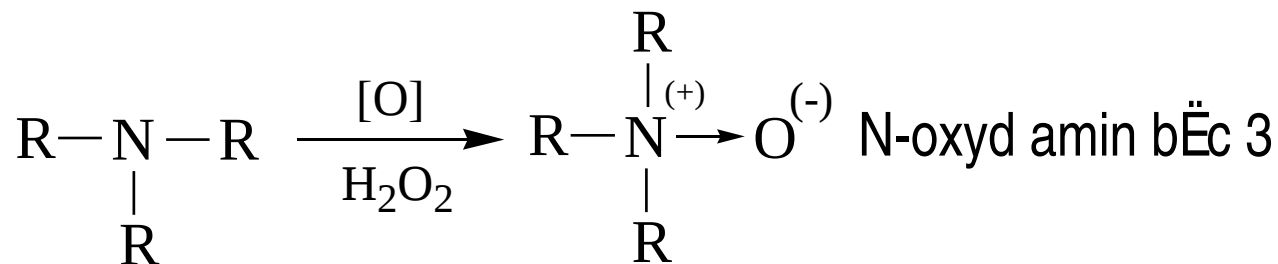
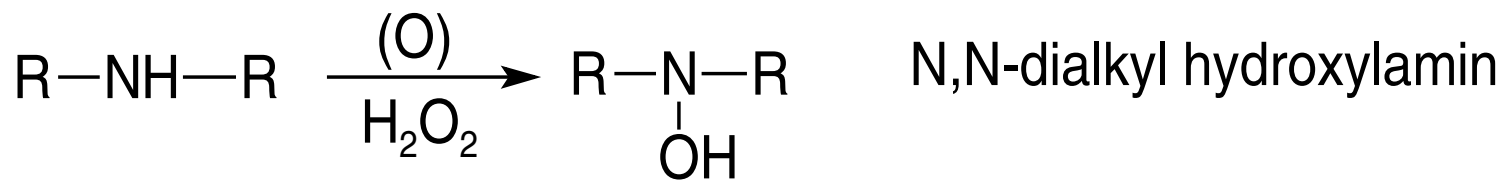
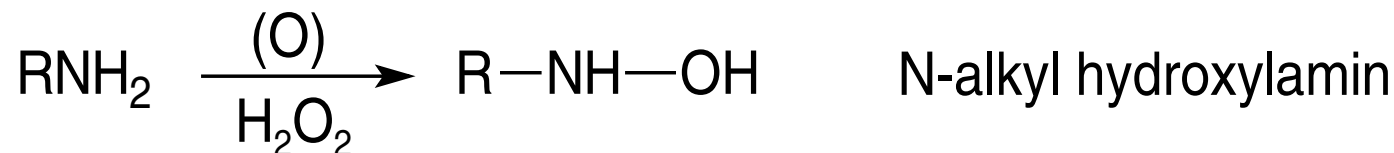


(99%)

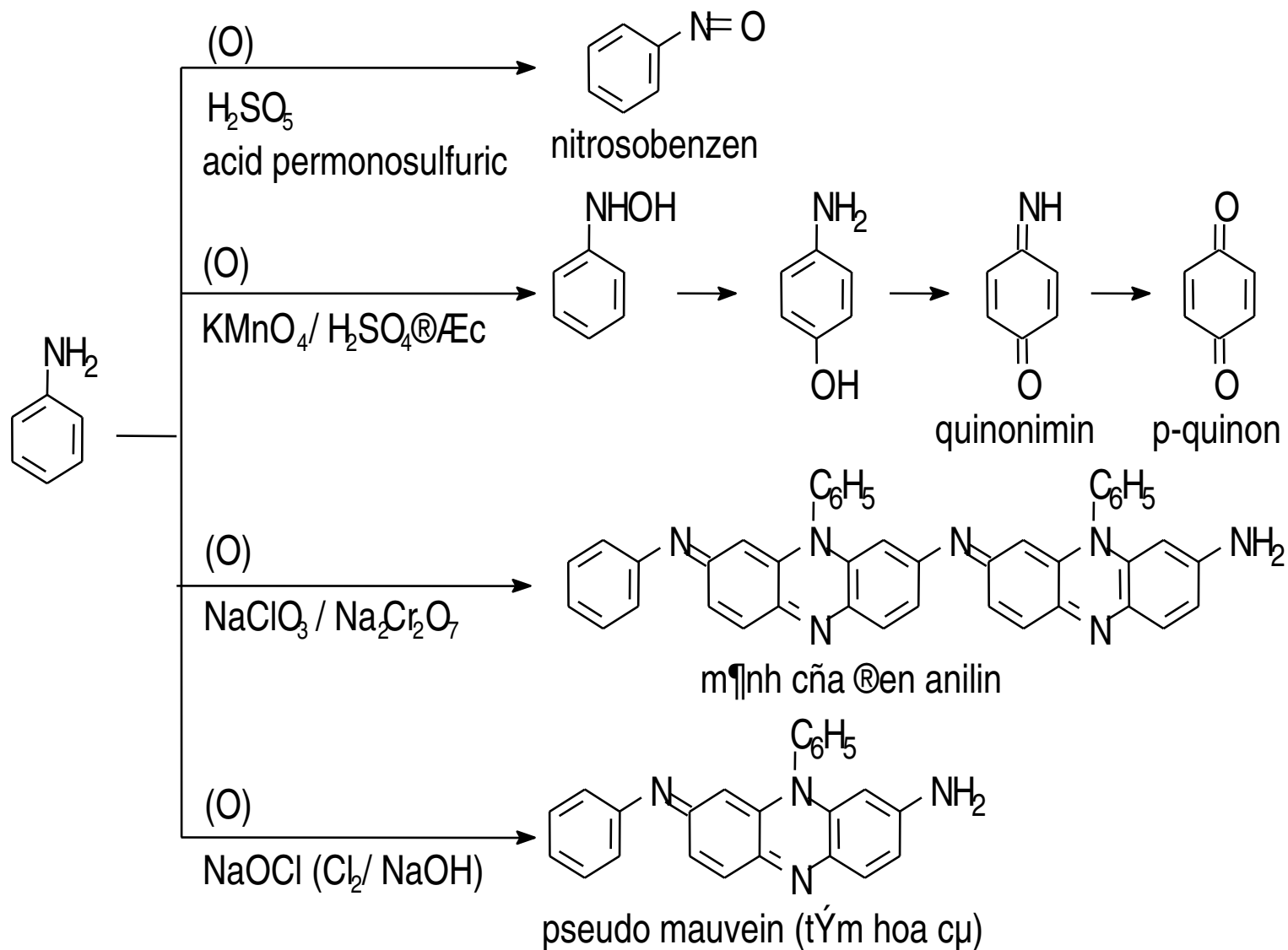
Ví dụ



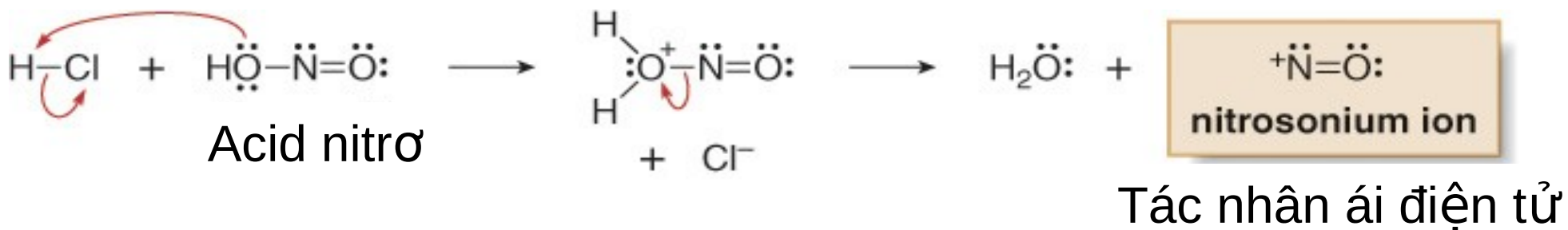
3.1.3. Phản ứng oxy hoá



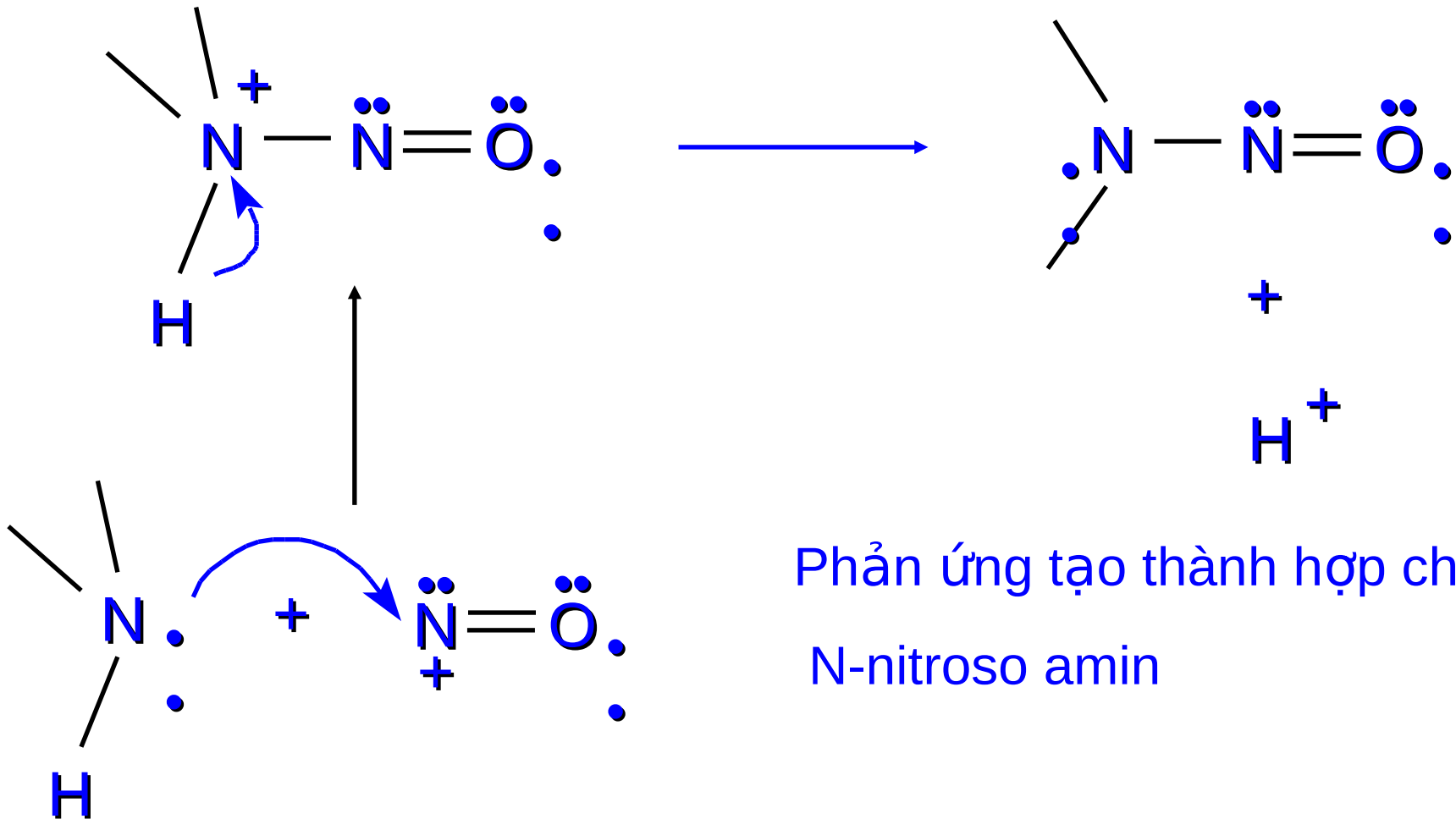
Amin thơm



3.1.4. Phản ứng với HNO₂

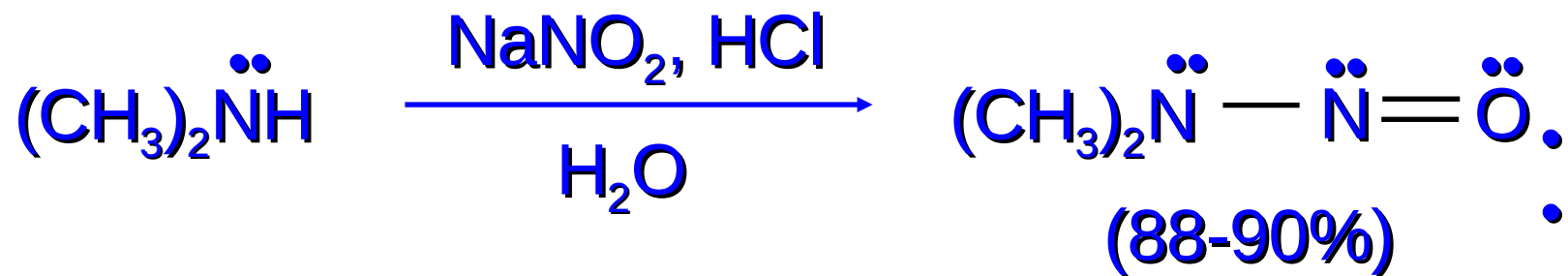


Phản ứng của amin bậc 2

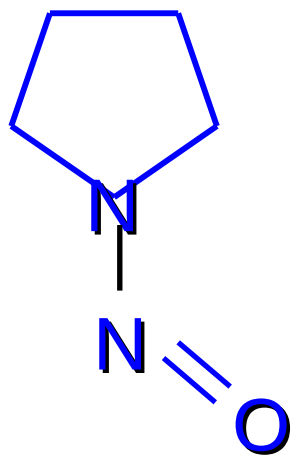


Phản ứng tạo thành hợp chất
N-nitroso amin

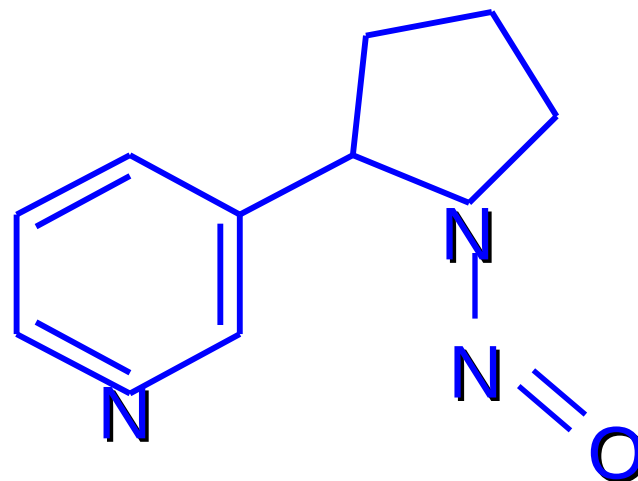
Ví dụ:



$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} - \text{N} = \text{O}$ *N*-nitrosodimethylamin

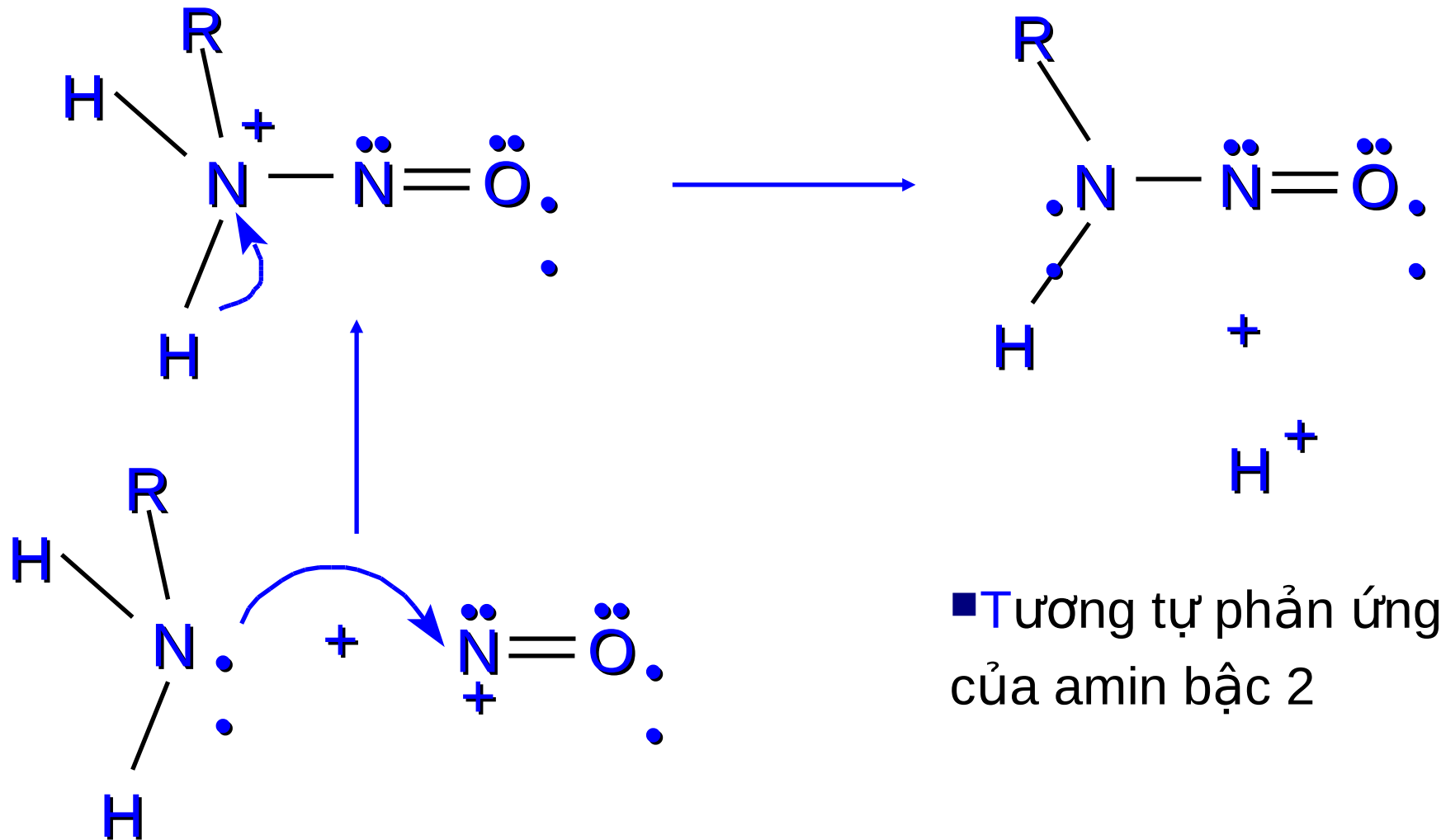


N-nitrosopyrrolidin



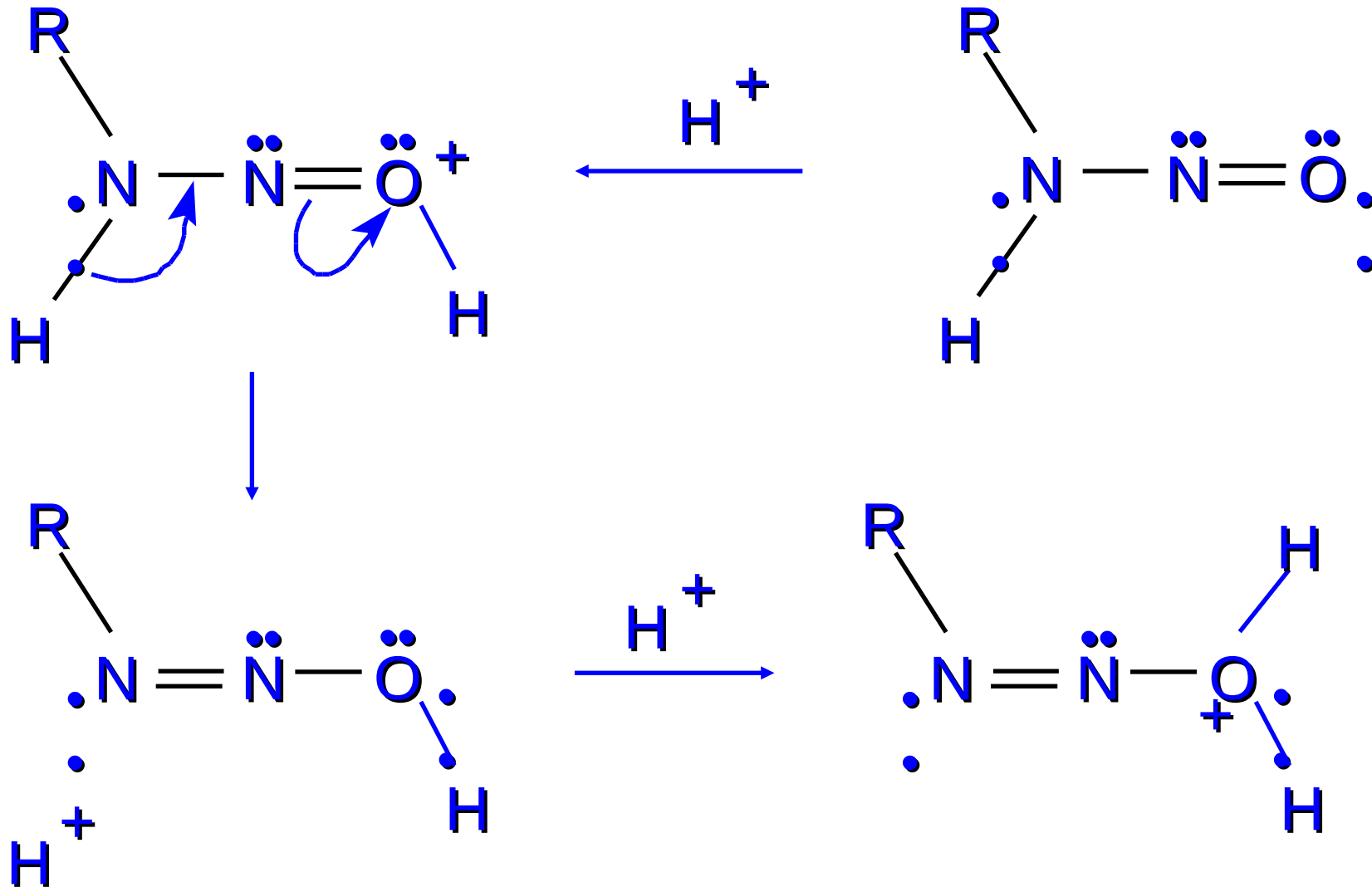
N-nitrosornicotin

Phản ứng của amin bậc 1

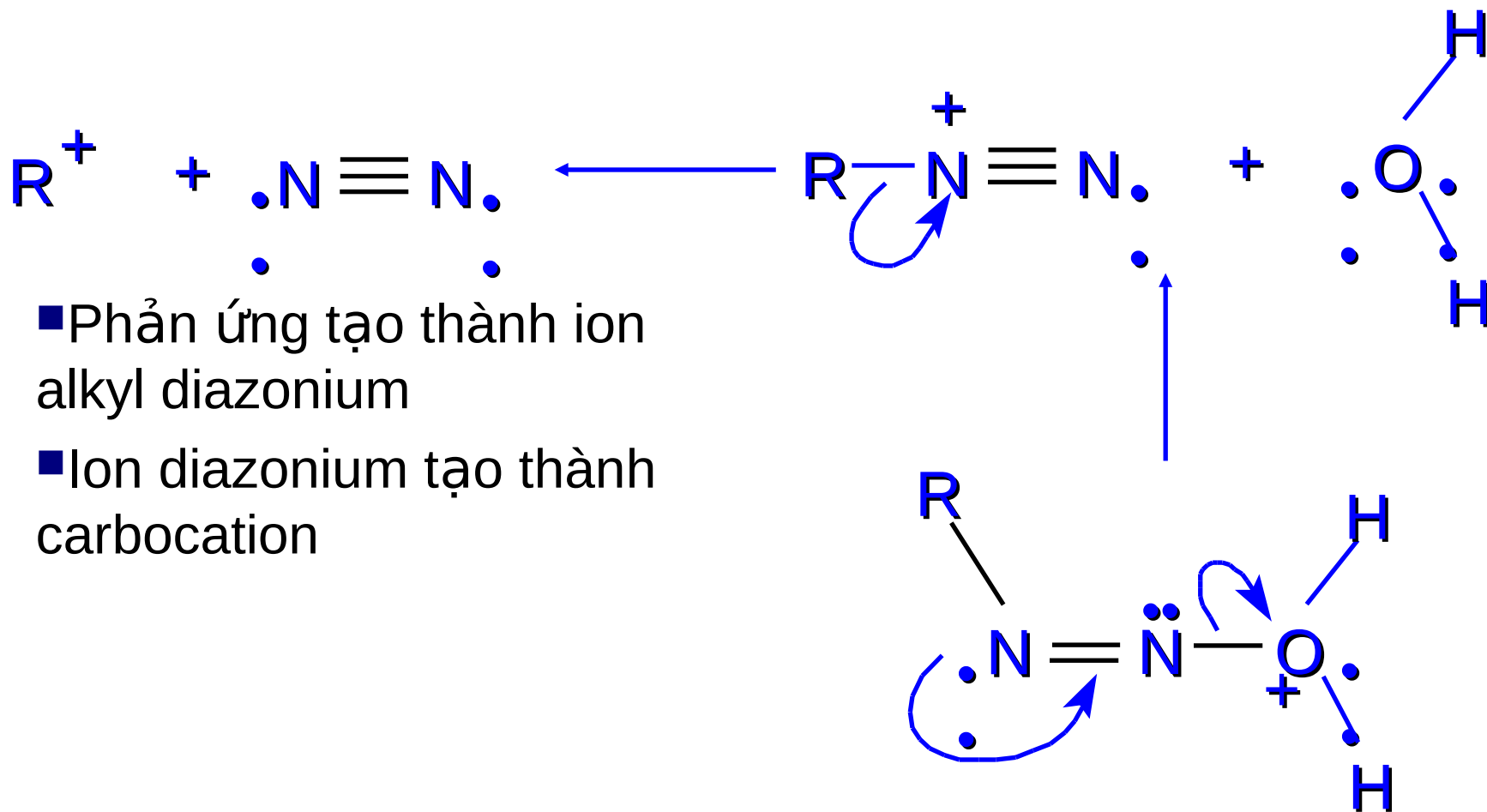


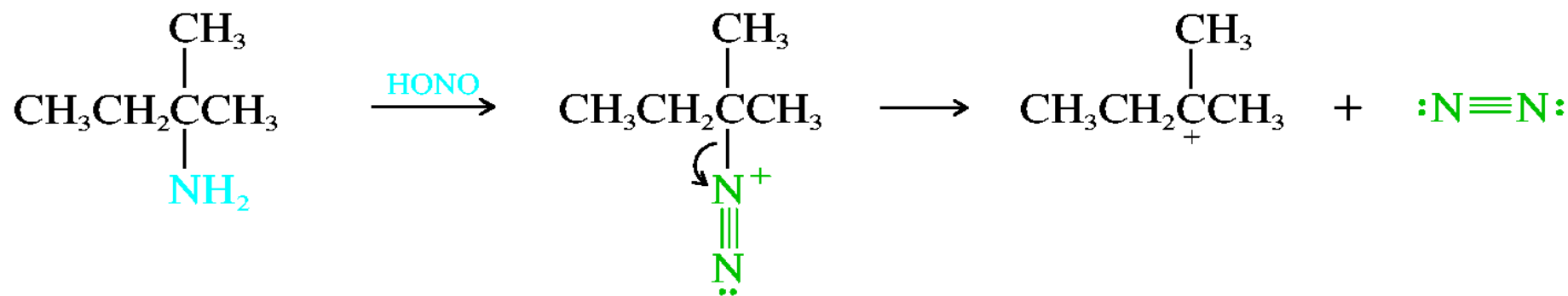
■ Tương tự phản ứng của amin bậc 2

Phản ứng của amin bậc 1



Phản ứng của amin bậc 1



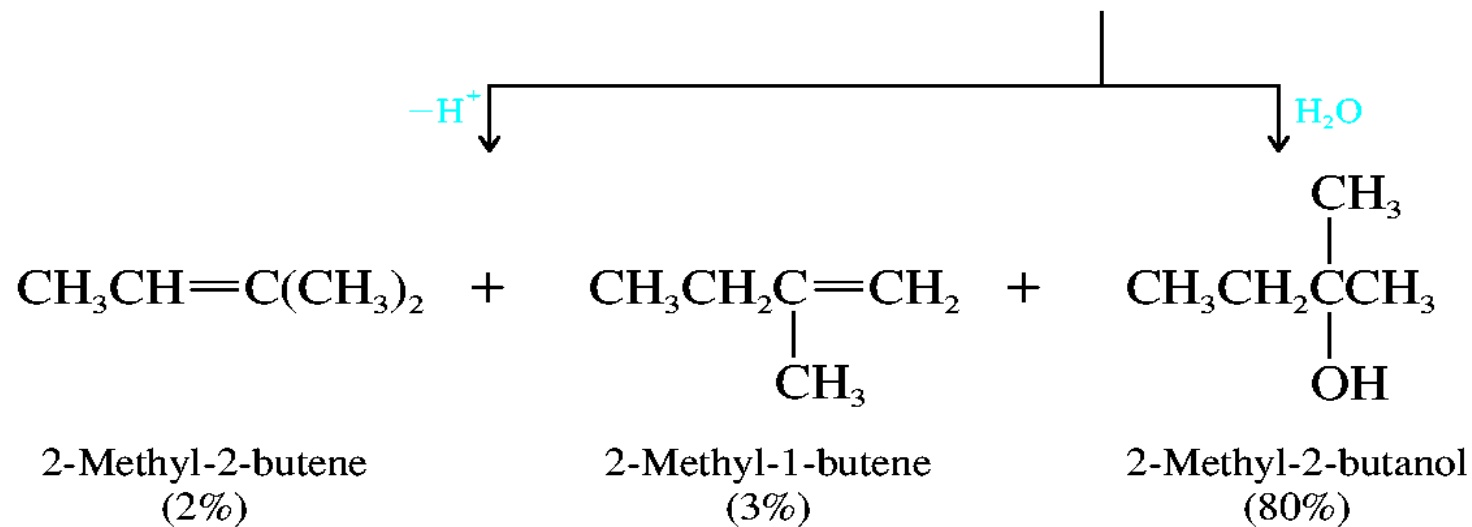


1,1-Dimethylpropylamine

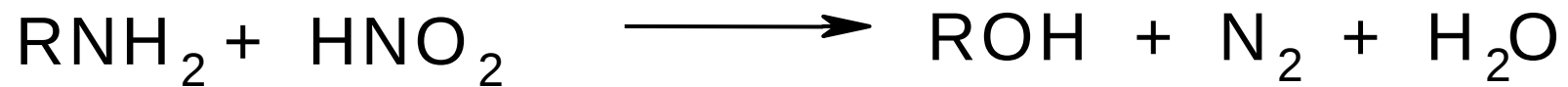
1,1-Dimethylpropyl
diazonium ion

1,1-Dimethylpropyl
cation

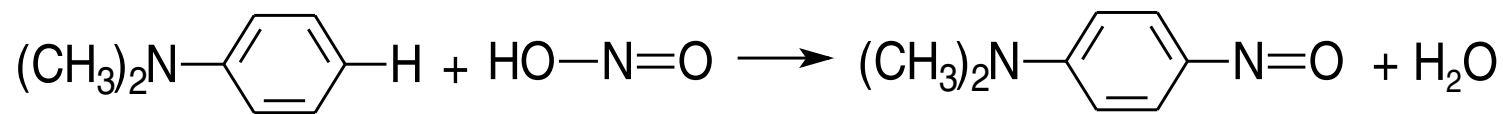
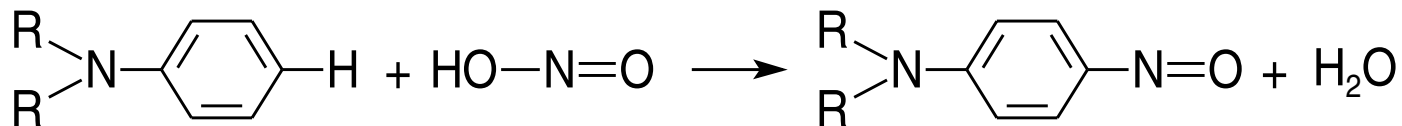
Nitrogen



Tóm lại

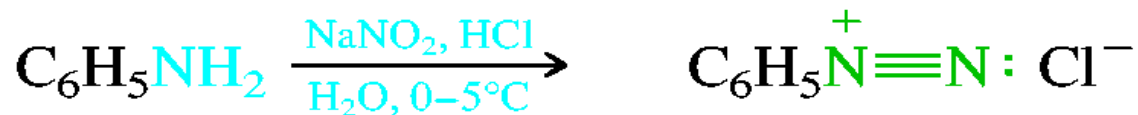
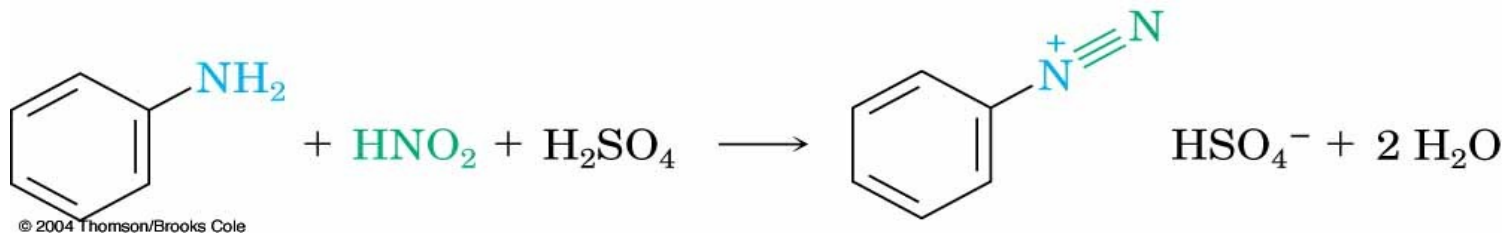


+ Amin bậc 3



p-nitroso N,N-dimethyl anilin

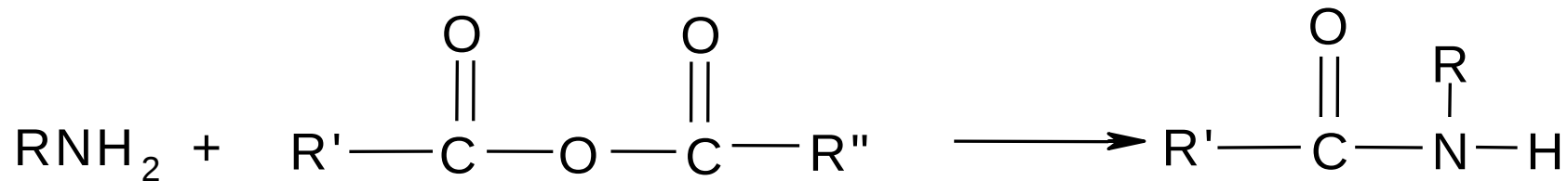
+ Amin thơm



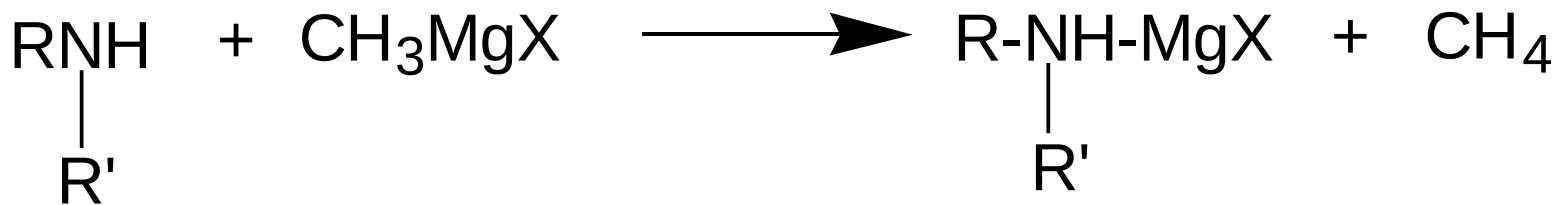
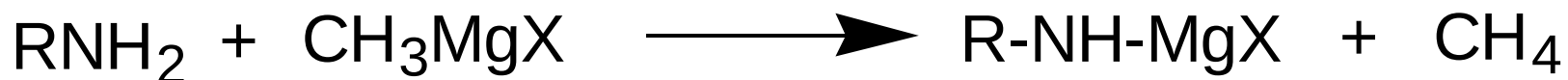
3.2. Một số phản ứng của amin bậc 1, bậc 2

3.2.1. Phản ứng acyl hoá

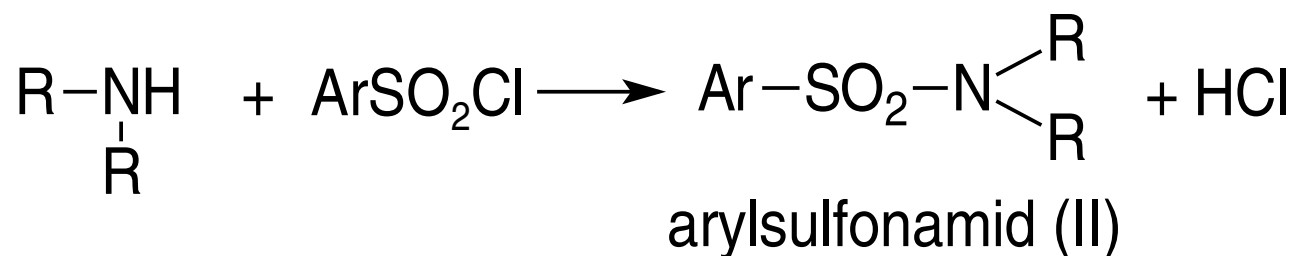
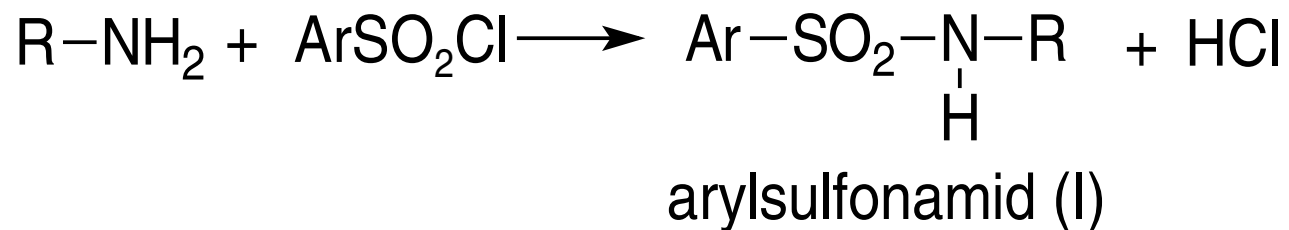




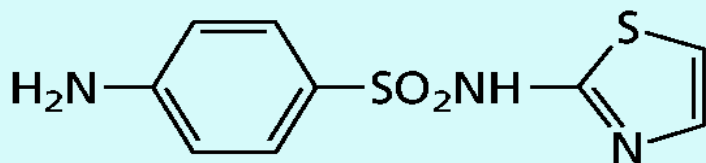
3.2.2. Phản ứng với hợp chất cơ kim



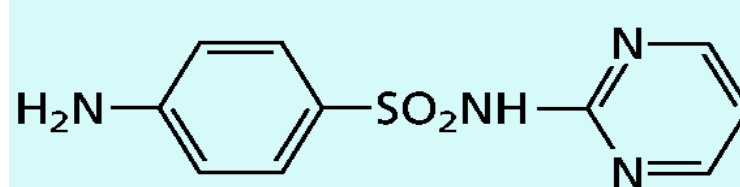
3.2.3. Phản ứng với sulfonylchlorid



Một số sulfamid dùng trong ngành Dược

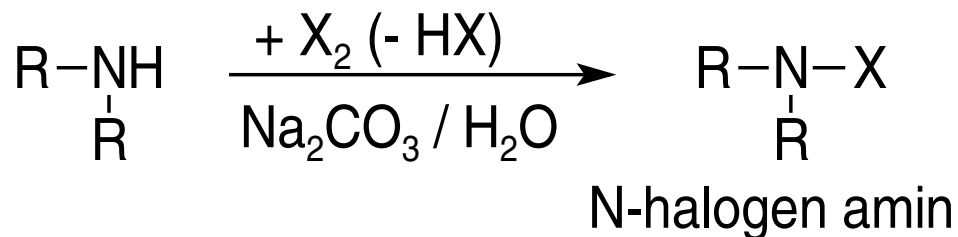
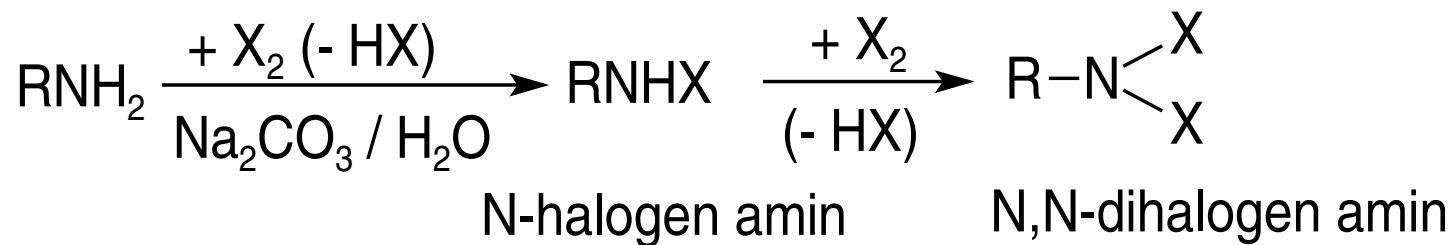


Sulfathiazole



Sulfadiazine

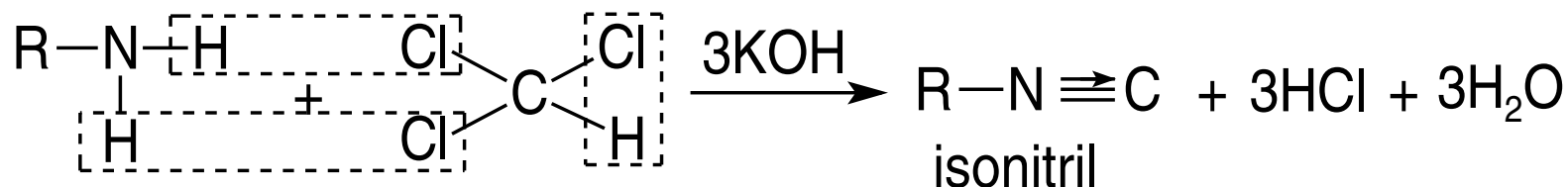
3.2.4. Phản ứng với halogen



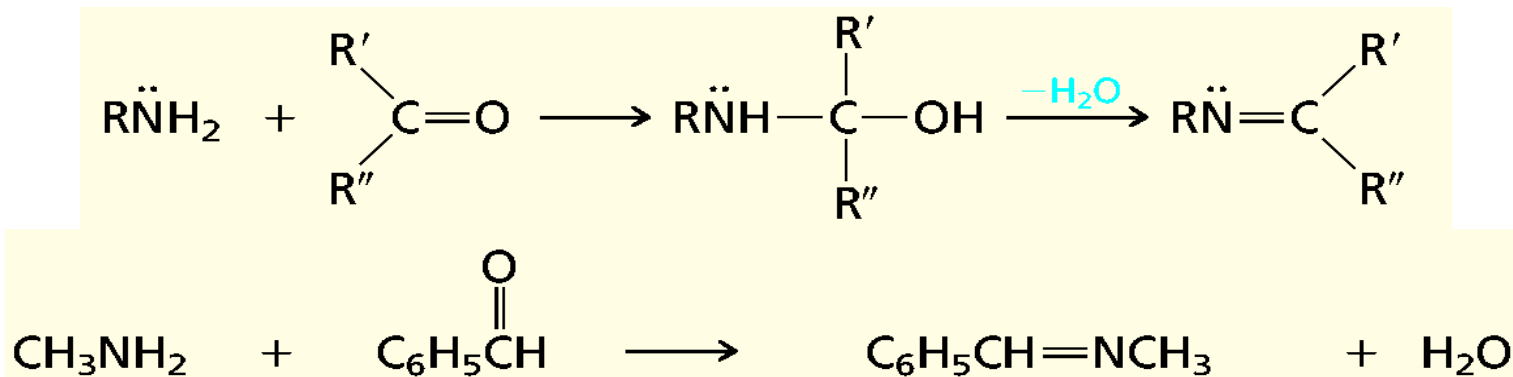
3.2. Tính chất riêng

3.2.1. Amin bậc 1

+ Tạo isonitrit

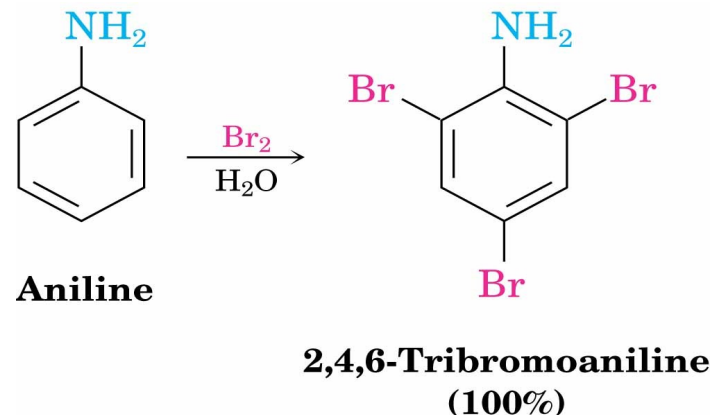


+ Tạo imin



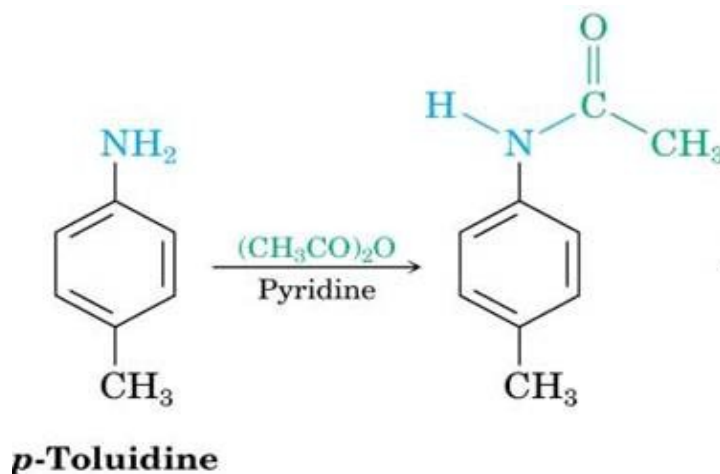
3.2.1. Amin thơm

- Nhóm amin hoạt hoá nhân thơm mạnh, phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm xảy ra ở tất cả vị trí ortho và para.



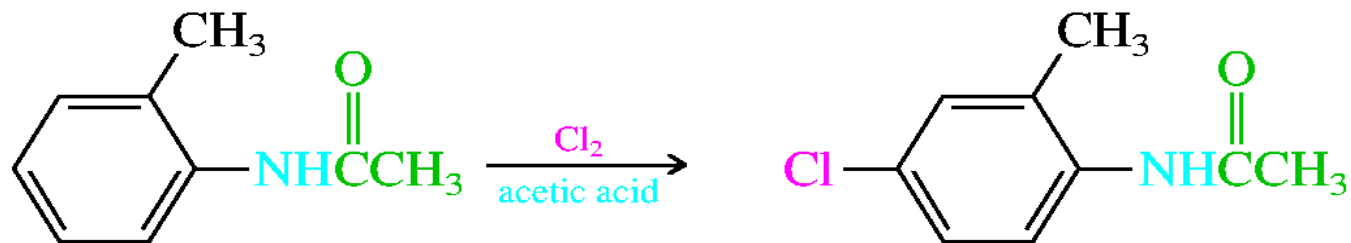
© 2004 Thomson/Brooks Cole

- Khoá nhóm amin, phản ứng thế ái điện tử xảy ra 1 lần

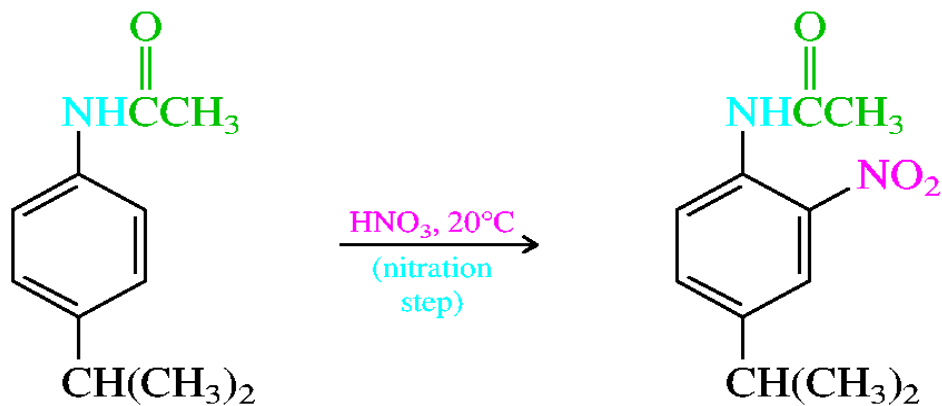


© 2004 Thomson/Brooks Cole

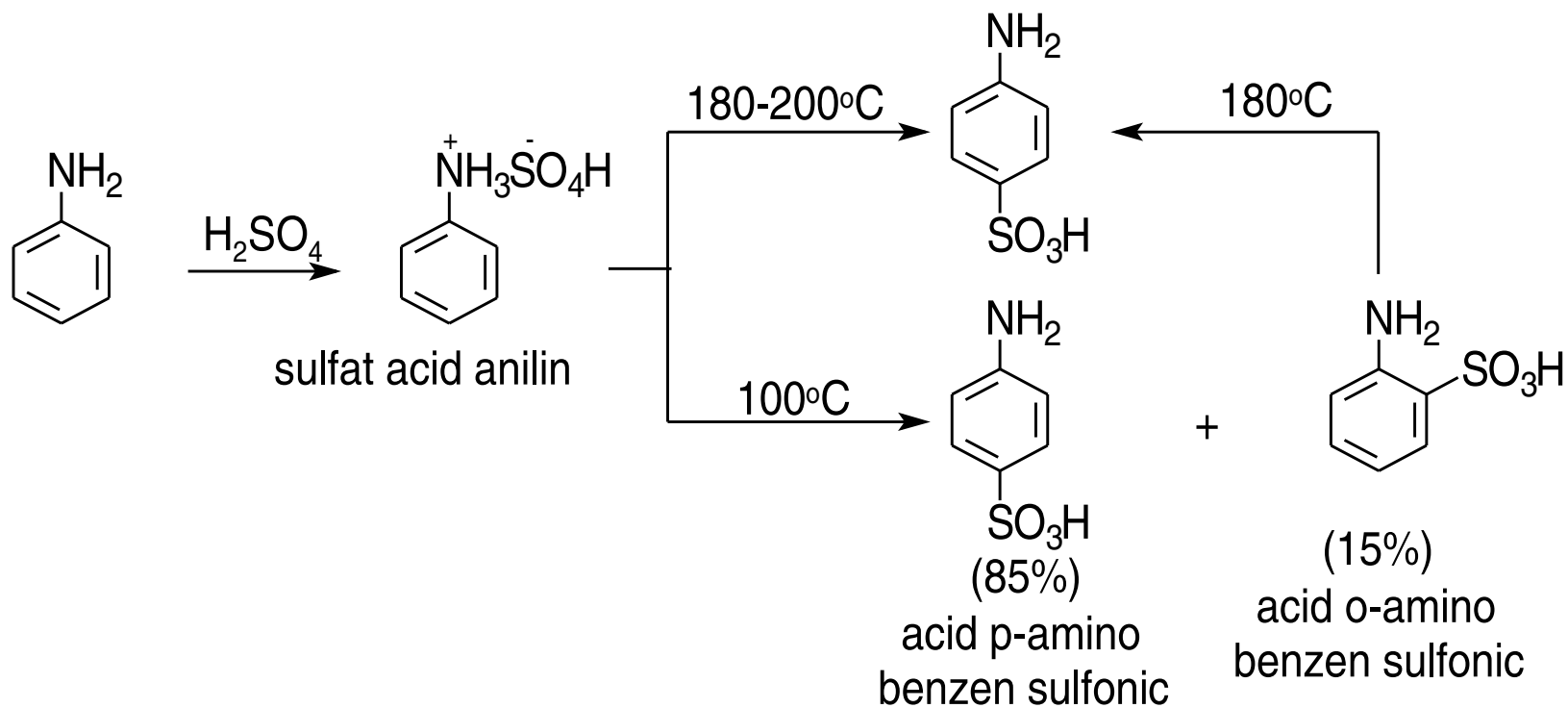
-Phản Ứng halogen hoá



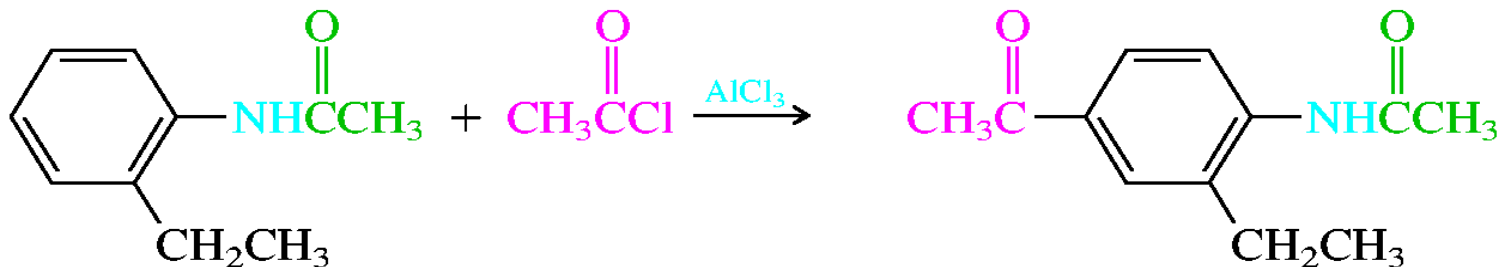
- Phản Ứng nitro hoá



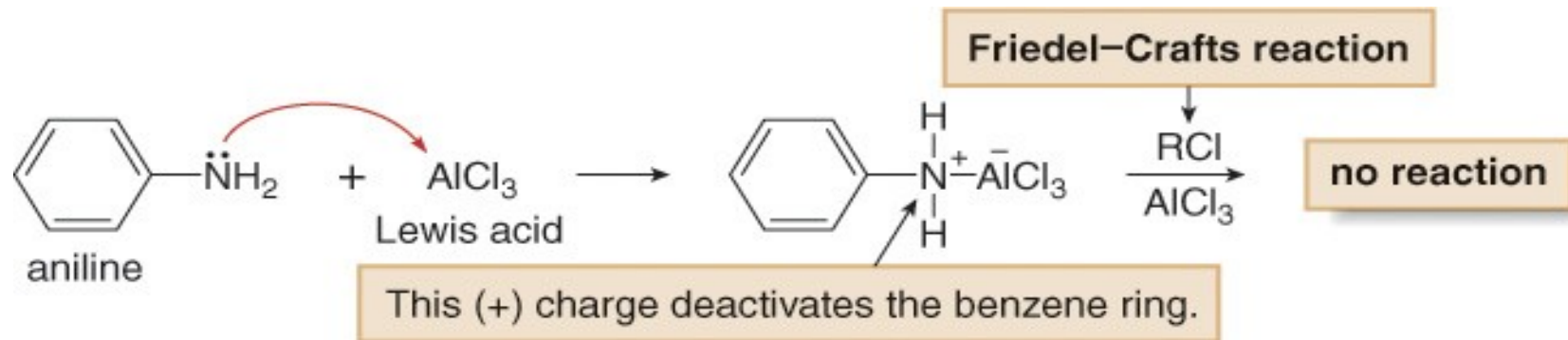
- Phản Ứng sulfon hoá



- Phản ứng acyl hoá



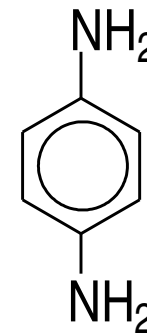
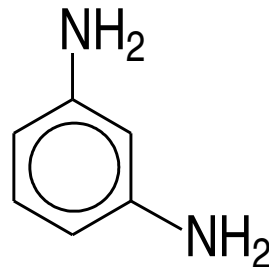
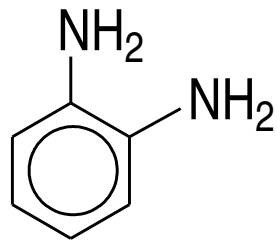
Phản ứng này có ý nghĩa trong tổng hợp dẫn chất thế của anilin



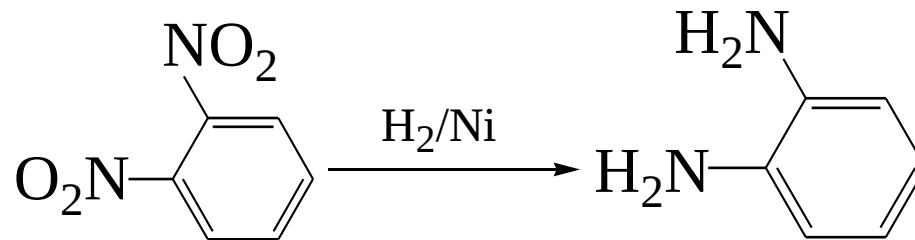
Chất điển hình

Một số alkaloid

DIAMIN



1. Điều chế



Các phương pháp điều chế: phân đạm cương

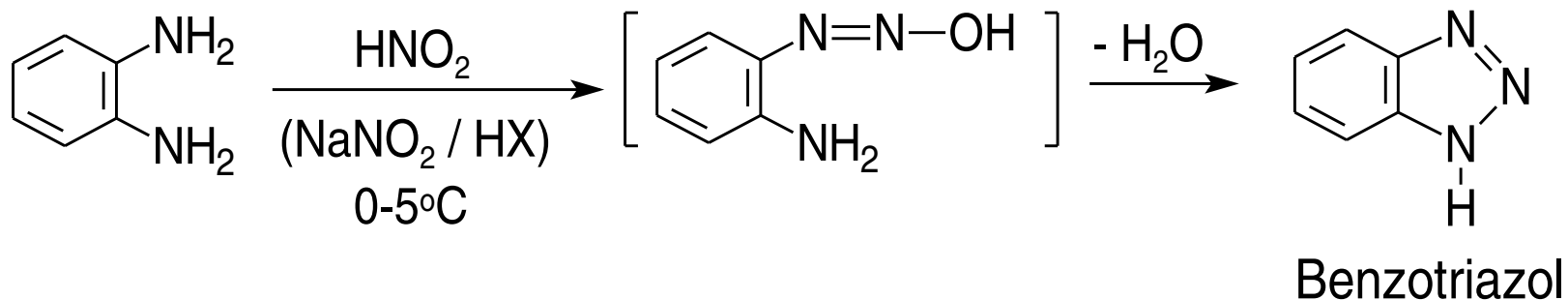
2. Tính chất

2.1. Tính chất chung

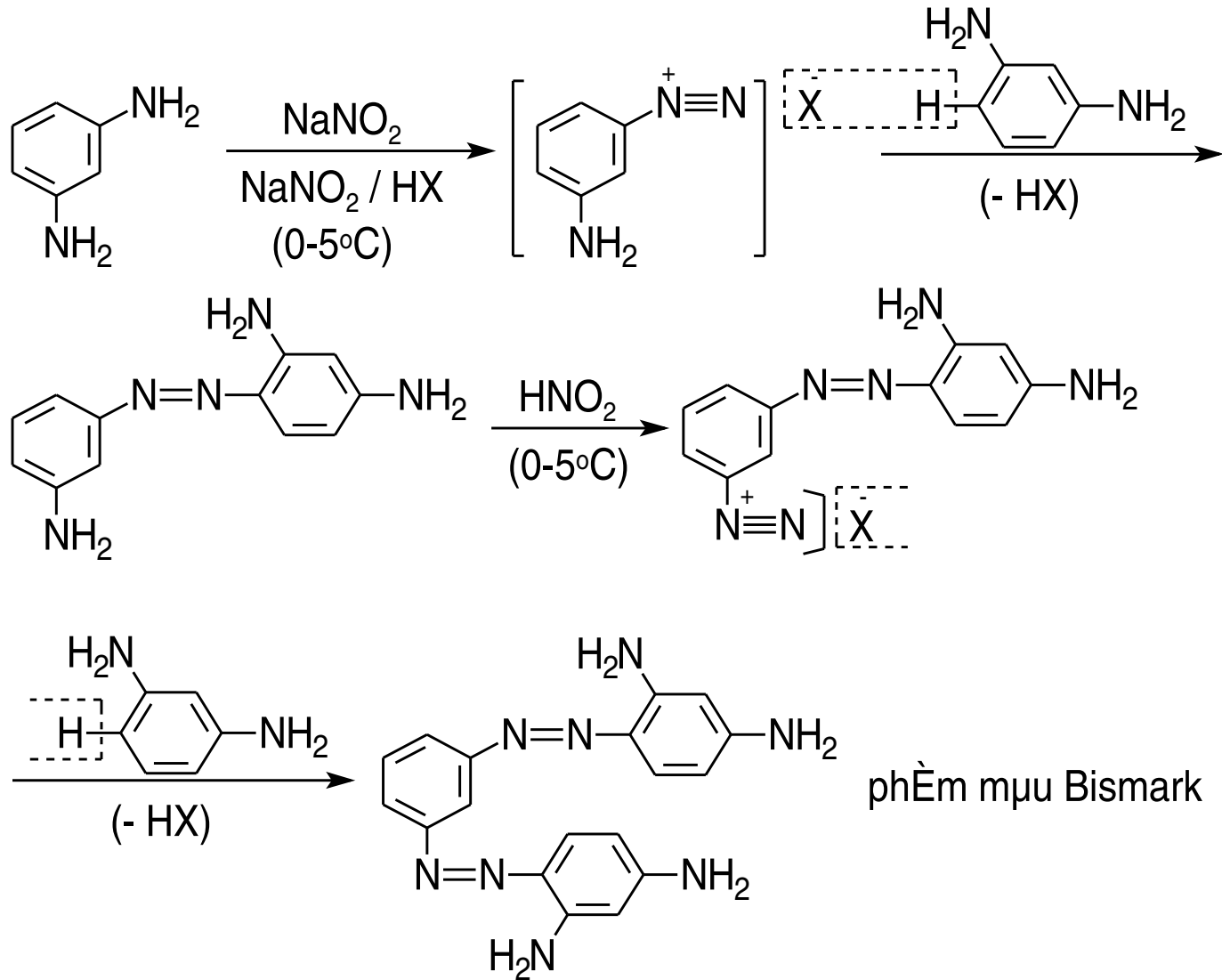
2.2. Tính chất khác

2.2.1. Phản ứng với HNO_2

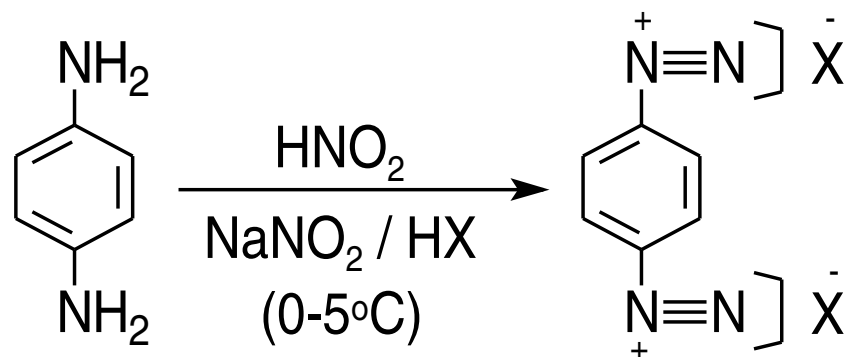
- Tạo dị vòng chứa nitơ



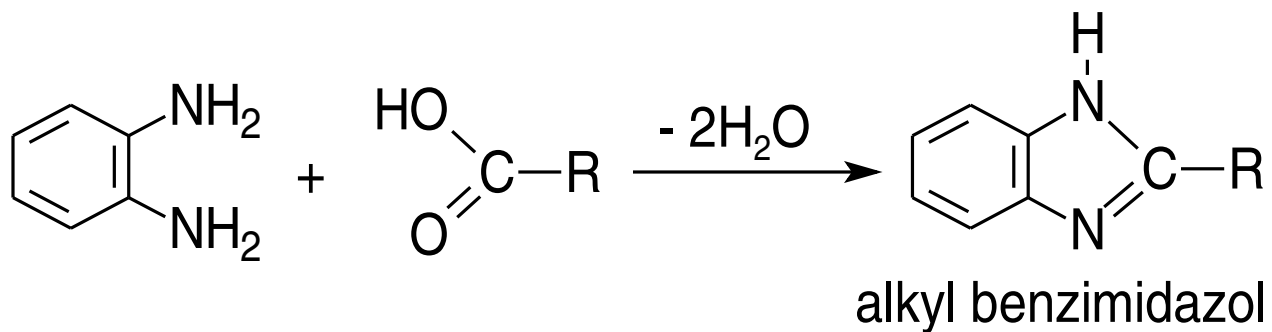
- Tạo phẩm màu Bismark

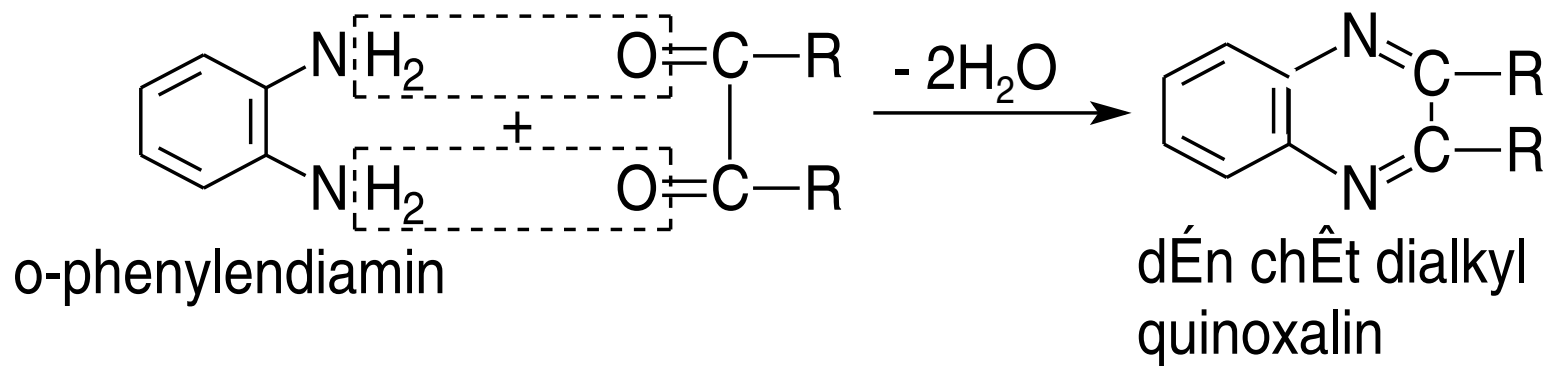


- Tạo muối diazoni



2.2.1. Phản ứng đóng vòng

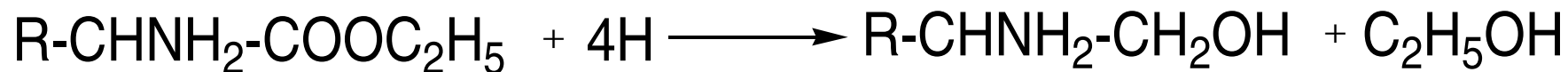




Chất điển hình

AMINOALCOL

1. Điều chế



2. Tính chất

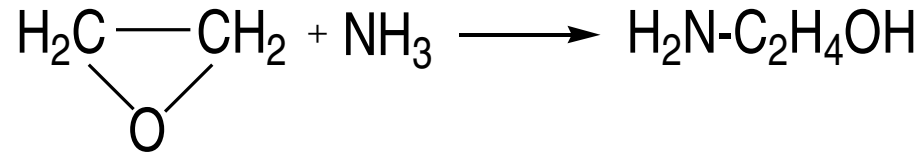
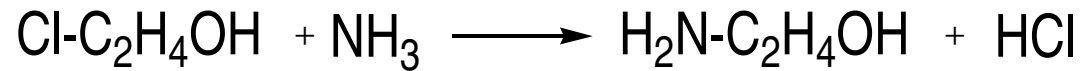
- Tính base:
- Tính chất hoá học của 2 nhóm chức
 - + Amino
 - + Hydroxyl

3. Chất điển hình

3.1. Cholin

Công thức: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Điều chế



Tính chất hoá học

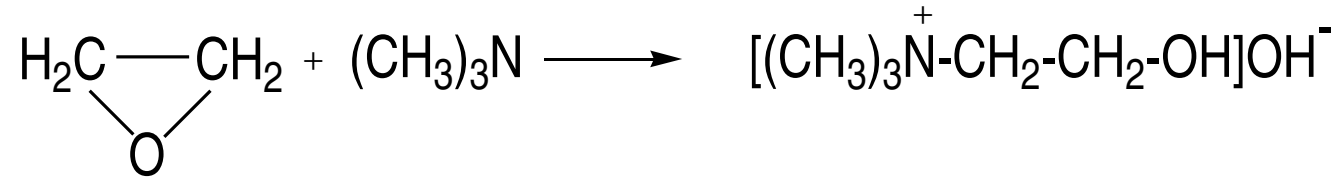
Tính chất sinh học

Có trong thành phần phospholipid: Cephalin

3.2. Cholin

Công thức: $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}]\text{OH}^-$

Điều chế



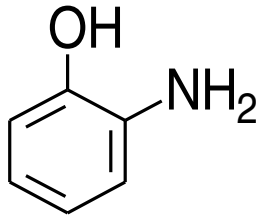
Tính chất hoá học

Tính chất sinh học

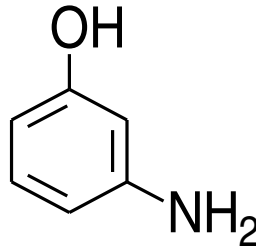
Hạ huyết áp, điều hoà chuyển hoá chất béo

Chất dẫn truyền xung động thần kinh

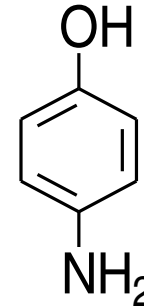
AMINOPHENOL



o-amino phenol



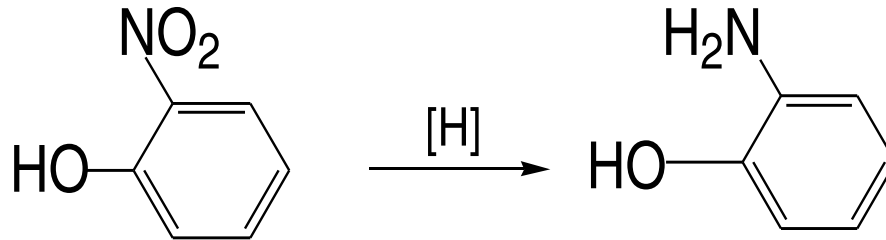
m-amino phenol



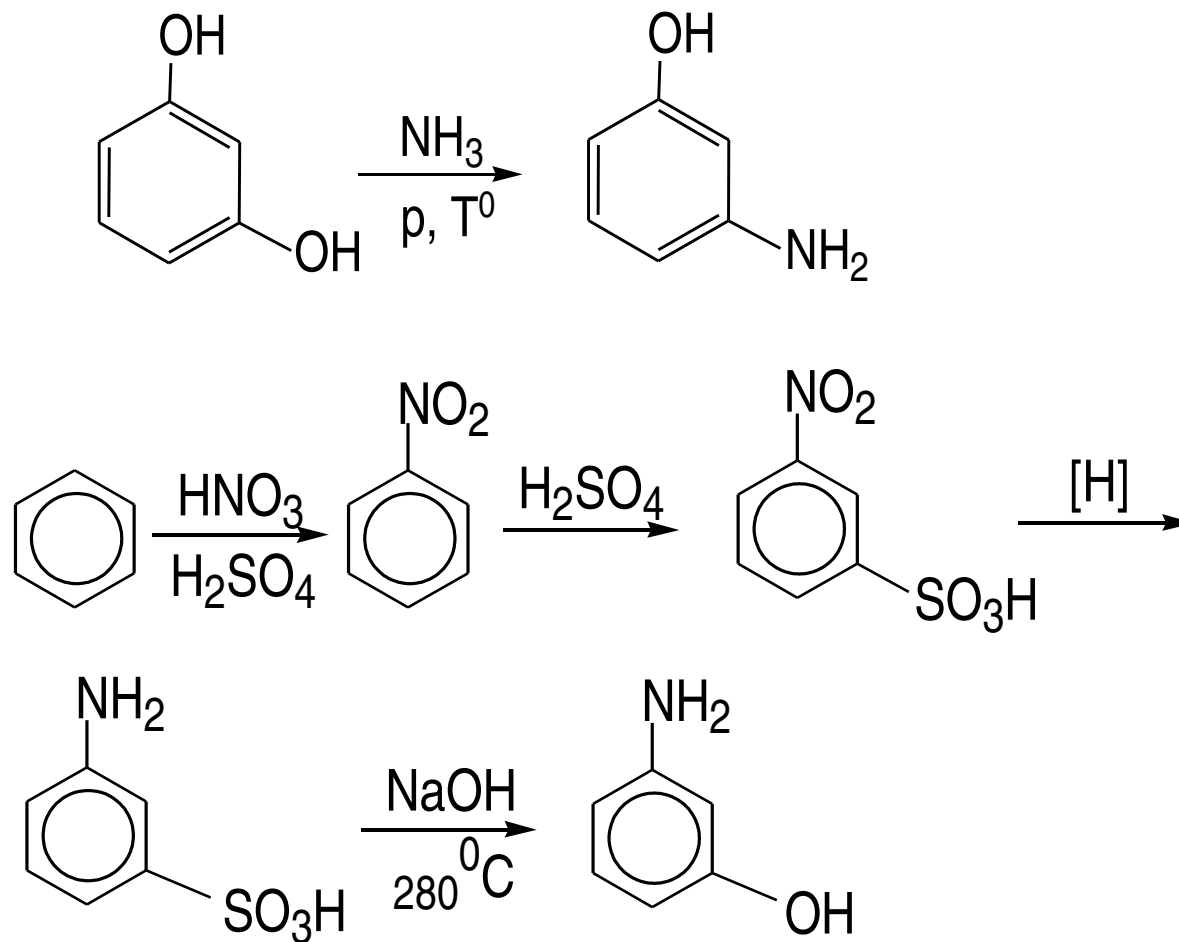
p-amino phenol

1. Điều chế

- o-aminophenol

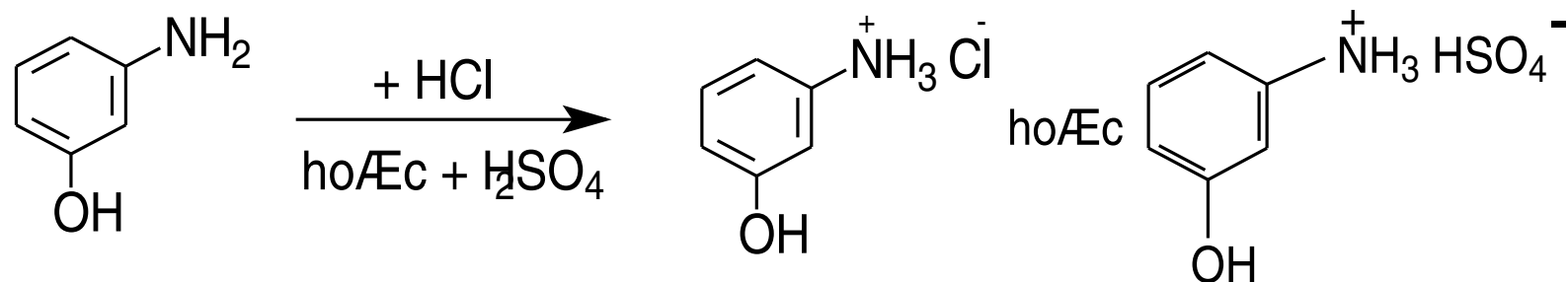


- m-aminophenol

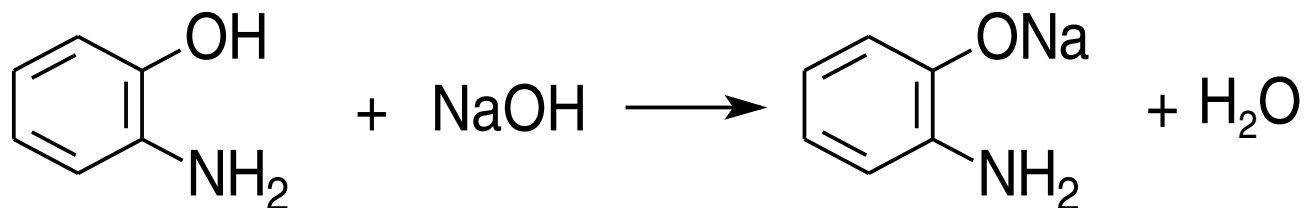


2. Tính chất

- Tính chất của nhóm $-NH_2$

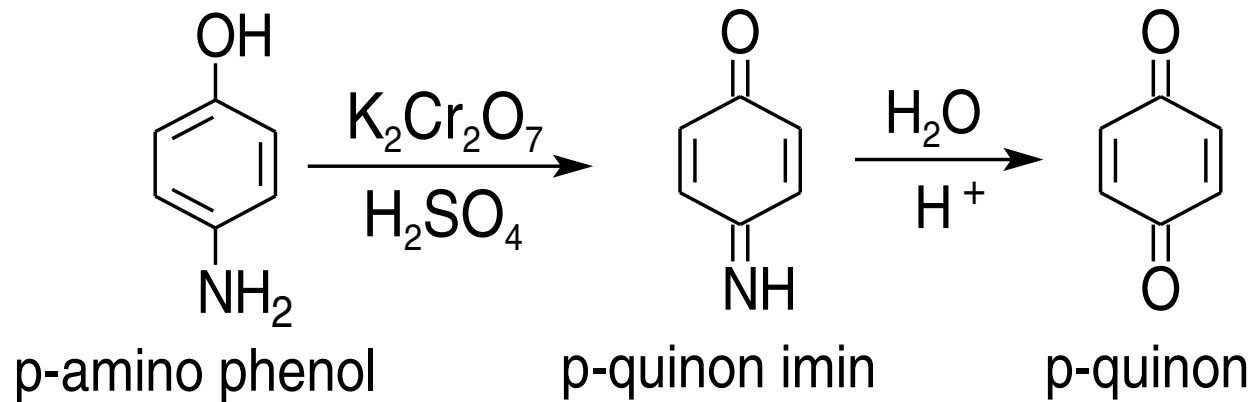


- Tính chất của nhóm $-OH$

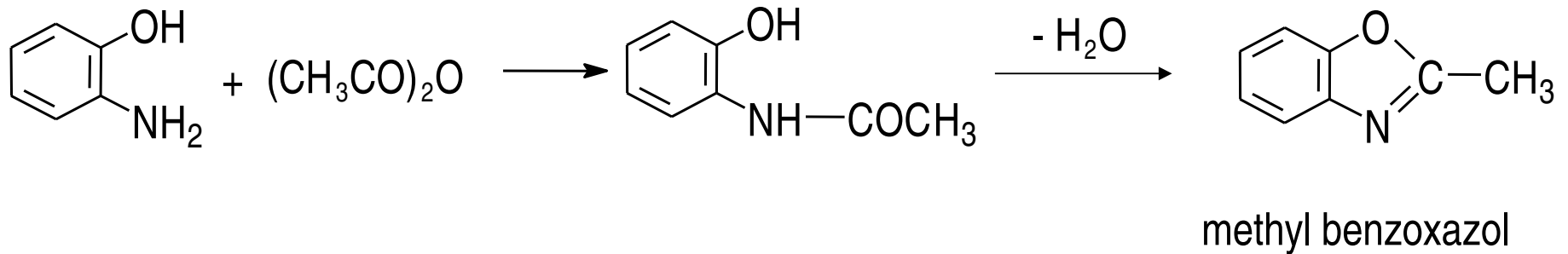


- Tính chất riêng

+ Dễ bị oxy hoá



+ Phản ứng đóng vòng



+ Tác dụng với CO₂

